

Seasonal Deposition Characteristics of Precipitation

김문연, 신대윤, 김희경**

원광보건전문대학 환경공업과, * 조선대학교 환경공학과 ** 건국대학교 환경공학과

I. 서론

대기오염물질이 대기중에 배출되게 되면 그 일부는 오염발생원의 인접한 지표면에 건성침착하여 제거되지만 그 대부분은 장거리 이동하면서 2차 오염물질로 변환되어 건성침착 (dry deposition)하거나 강수시 습성침착 (wet deposition)에 의해 지표면으로 제거된다 (原 宏, 1991; Legge and Krupa, 1990). 건성침착량과 습성침착량의 상대적인 크기는 대상지역의 대기질이나 기상조건 등이 다르기 때문에 지역이나 계절에 따라 다른 것으로 나타났다 (U.S. NAPAP, 1987; Pruppacher *et al.*, 1983). 산성강하물의 심각한 피해예상지역으로 새롭게 대두되고 있는 동북아시아 지역에서 그 침착특성을 파악하기 위하여 비교적 이에 대한 자료가 잘 확보되어 있는 일본의 경우를 살펴보면 습성침착량이 건성침착량에 비해 약 10배 많은 것으로 나타났다. 여기에서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 습성침착량이 각각 약 10.9배와 7.4배가 많은 것으로 밝혀졌다(全國公害研協議會, 1996). 동북아시아에 위치한 우리나라 또한 산성강하물의 침착특성중 강수형태의 습성침착이 상대적으로 중요한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 환경기준 대기오염물질의 농도가 낮아 비교적 청정한 대기질을 갖는 것으로 알려진 전북 익산지역의 강수의 산성도 현황과 계절별 습성침착특성을 파악하고자 강수를 측정하였다.

II. 실험방법

시료채취는 한반도 중서부 내륙지역 (경도 $126^\circ 57' 20''$, 위도 $35^\circ 57' 58''$)에 위치하고 있는 익산지역의 원광보건전문대학 제 1학술관 건물의 옥상 (지상 약 20m)에서 하였다. 이곳은 익산시의 북쪽에 위치하고 있으며 그 위쪽으로는 30여호의 민가가 산재해 있고 주위는 눈으로 이루어져 있다. 또한 남쪽으로는 원광대학이 그리고 서쪽으로는 원불교 중앙총회가 위치하고 있다. 시료는 조선대학교와 건국대학교 대기연구실에서 공동 개발한 자동강수채취장치를 사용하여 (한국과학재단, 1995) 습성인물방석 (wet-only sampling method)으로 비와 눈 등의 강수만 포집하였다. 시료채취기간은 1995년 3월부터 1997년 2월까지 24개월로 하였으며, 이때 강수시료는 강수시 비가 내리는 처음부터 비가 그치는 순간까지 전량채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였다(酸性雨調査法研究會, 1993).

채취된 강수시료는 실험실로 운반하여 바로 pH (692 pH/Ion Meter, Metrohm Inc.)와 전도도도 (Model SC 82, Yokogawa Electric Corp.)를 측정하고 공극이 $0.45 \mu\text{m}$ 인 밀리포아필터 (HAWP 04700)로 여과하여 분석시까지 4°C 의 냉장고에서 보관하였다. 수용성 음이온 성분 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- 및 F)의 농도는 PCI-201S 음이온 분석칼럼과 ICA-3030 전도도 검출기가 장착된 이온크로마토그래프 (ion chromatograph; TOA Inc.)를 사용하여 분석하였다. 또한 양이온 성분은 CG 12와 CS 12 칼럼이 장착된 이온크로마토그래프를 사용하여 그 성분농도를 측정하였으며, NH_4^+ 는 흡광광도계 (UV-240, Shimadzu Inc.)를 사용하여 인도페놀법 (indophenol blue method)으로 각각 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

시료채취기간 동안에 0.5 mm 이상의 강수가 발생한 경우는 121회였으나 이중 소량으로 측정이 곤란하거나 (24회) 자료의 신뢰성에 문제가 있는 것으로 추정된 5개 시료를 제외한 92개 시료만을 분석자료로 사용하였다.

측정기간 동안 강수의 년평균 pH는 4.8로 나타나 매우 심각한 수준임을 알 수 있었으며, 계절별로 강수기온과 부에 약 4.5로 낮게 나타났다. 표 1은 강수의 계절별 침착특성을 파악하기 위하여 이 지역 강수

이 기질 다량으로 존재하는 이온성분의 농도와 pAi, N/A 비 및 S/N 비를 계절별로 나타낸 것이다. 여기서 pAi와 N/A 비는 내상지역 강수의 산성화 및 중화 정도를 반영하게 된다. 강수의 잠재적인 산성도를 나타내는 pAi는 여름 > 겨울 > 봄, 가을 순으로 나타났는데, 이는 이 지역 강수의 잠재적인 산성화 가능성이 여름에 비해 봄과 가을에 큼을 의미한다. 그러나, 강수의 실측 pH는 가을에 비해 상대적으로 봄에 높게 나타났는데, 이것은 봄에 강수의 중화능을 나타내는 N/A 비가 높은 것으로 보아 강수중 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 산성원인물질이 다량의 NH₄⁺와 Ca²⁺에 의해 상대적으로 많이 중화되기 때문인 것으로 판단된다. 특히, 이 기간 동안에는 nss-Ca²⁺가 고농도로 나타나 중화원인물질중 중국 대륙으로부터 장거리 이동한 토양 기원의 CaCO₃의 기여가 큰 것으로 나타났다. 그러나 가을에 강수의 산성화가 심각한 것은 고농도의 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 의한 강수의 잠재적인 산성도가 가장 높을 뿐만 아니라 다른 계절에 비해 강수의 중화능이 상대적으로 약하기 때문으로 판단된다.

강수중 비해염기원의 산성원인물질인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 연평균 습성침착량은 70 meq/m²와 22 meq/m²으로 nss-SO₄²⁻가 3.2배 높게 나타났다. 계절별로는 두 성분 모두 강수량이 많은 여름철에 가장 높은 침착량을 나타내었으나 봄과 가을의 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 겨울철의 경우 다른 계절의 25% 수준으로 최저치를 기록하였다.

Table 1. Seasonal comparison of analytical parameters in precipitation.

	pH	Rainfall	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻	pAi ^{a)}	N/A ^{b)}	S/N ^{c)}	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
		mm	μ eq/L							meq/m ²	
Spring	4.71	176.0	85.1	102.1	29.8	128.8	3.80	1.18	4.32	5.3	22.7
Summer	4.97	645.0	35.0	9.2	12.0	36.0	4.32	0.92	3.00	7.7	23.2
Fall	4.50	146.9	97.5	50.1	45.7	131.4	3.75	0.83	2.88	6.7	19.3
Winter	4.48	63.5	74.3	38.4	31.9	70.8	3.96	1.04	2.41	2.0	4.9
Mean ^{d)}	4.78	1031.4	54.9	32.7	21.1	67.9	4.05	0.67	3.22	21.7	70.0

^{a)} pAi = - log (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻)

^{b)} N/A = (NH₄⁺ + nss-Ca²⁺) / (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻)

^{c)} S/N = (nss-SO₄²⁻) / (NO₃⁻)

^{d)} Annual mean during the sampling period

참고문헌

한국과학재단 (1995) 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성강하물의 침착특성에 관한 연구

酸性雨調査法研究會 (1993) 酸性雨調査法研究會, 179-259.

全國公害研協議會 (1996) 第2次酸性雨全國調査報報告書, 全國公害研會誌, 21(4), 179-221.

Pruppaxher, H.R., R.G. Semonin, and W.G. Slinn (1983) Precipitation scavenging, dry deposition, and resuspension, New York, Elsevier Science Publishing Co. Vol. 1, pp. 729.

U.S. NAPAP (1987) Refer to Volumes 1 through 4, Interim Assessment Report.

TOA사의 Model CM-11P 및 TOA Model CVP-101P 전극을 사용하여 측정하였다. 이 때 전도도 측정기는 1.0×10^{-3} M KCl 용액과 1.0×10^{-4} M KCl 용액을 사용하여 미리 보정하였다. 빗물의 이온성분 분석은 -20°C 로 냉동시킨 시료를 분석시 실온에서 녹인 후 소량 분취하여 사용하였으며 $0.45 \mu\text{m}$ membrane filter로 여과하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였으며, IC Dionex사의 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하였고, 이들 음이온의 분리조건은 flow rate = 1.5 mL/min, sample volume = 100 μL , eluent = 2.4 mM Na_2CO_3 /2.25 mM NaHCO_3 이며, IonPac AG4A-SC guard column과 IonPac AS4A-SC separator column을 사용하였다. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 수용성 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, 이 때 Ca^{2+} 은 5cm slot burner head와 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ 를 사용하여 422.7nm에서 분석하였고, 나머지 이온은 10cm slot burner head와 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ 를 사용하여 각각 589.0, 766.5, 585.2nm 파장에서 분석하였다. 또한 NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였으며, 발색 시료의 흡광도는 자외-가시선분광광도계(KONTRON 사, Model UVIKON 860 UV-Visible Spectrophotometer)를 사용하여 측정하였고 흡수파장은 640nm이다.

III. 결과

1. 분석 결과

pH 측정 결과 pH 4.06~6.94의 범위를 보였으며, 가중평균 pH는 5.12로 전체적으로는 약한 산성비가 내리는 것으로 확인되었다. 전기전도도는 3.1~85.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보이고 있으며, 단순평균 및 가중평균은 각각 23.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 14.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 보였다.

빗물중에 용해된 수용성 양이온과 음이온 분석 결과 농도는 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 SO_4^{2-} 가 가장 높은 농도를 나타냈으며, 다음으로는 Cl^- , NO_3^- , Na^+ 이 비교적 높은 값을 보였다. 이 중 SO_4^{2-} 의 농도는 0.29~8.78 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위를 보였고 단순평균농도 2.44 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 가중평균농도 1.57 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었으며, NO_3^- 은 0.11~5.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도 범위와 단순평균농도 1.44 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 가중평균농도가 0.85 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 수준을 나타내었다.

2. 분석 데이터의 신뢰도 조사

분석 데이터의 신뢰도는 세 가지 방법 즉 양이온과 음이온의 이온 수지 측정, 측정전도도와 이온분석 결과에 의한 계산전도도의 비교, pH와 전도도를 이용하여 계산한 산분율과 이온분석 결과를 이용하여 계산한 산분율 비교 등의 방법으로 조사하였다.

- 1) 이온수지 비교 : 양이온과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구한 결과 $r^2 = 0.9379$ 을 보여 상관성이 크게 나타났으며, 데이터의 분산도를 조사한 결과 역시 비교적 양호한 결과를 얻었다 (figure 1).
- 2) 전도도 비교 : 측정전도도와 계산전도도를 비교한 결과 두 전도도간에는 $r^2 = 0.9864$ 의 아주 양호한 상관성을 보였고, 또한 계산전도도와 측정전도도의 차를 측정전도도에 대한 백분율로 나타냈을 때 대부분의 데이터들이 25% 범위를 충족시켰다 (figure 2).
- 3) 산분율 비교 : 다르식에 의해 pH와 분석 결과로부터 구한 산분율과 pH와 전기전도도를 이용하여 계산한 산분율과의 상관계수는 $r^2 = 0.9355$ 로 양호한 상관성을 보였고, 분석 결과들은 대체적으로 높은 신뢰도를 나타내었다 (figure 3).

$$AF = \frac{[H^+]}{[Ca^{2+}] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[Am^+]}, \quad AF = \frac{\bar{\lambda}_{eq,cr} + \bar{\lambda}_{eq,cr}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) \cdot \lambda_{eq,cr} + \bar{\lambda}_{eq,cr}}$$