

SL6(GE)

한반도 산성비 강하실태와 향후전망

Acid Rain in Korea : Present Status and Compositional Variation Trend

이 동 수 · 이 보 경 · 홍 승 희

연세대학교 화학과

1. 서 론

지난 20여년전부터의 급속한 산업화에 따른 SO₂, NO_x 등의 오염물배출 증가로 야기된 산성비 강하문제는 동북아시아지역의 주요 환경문제로 대두되고 있다. 이 지역오염문제에 대한 아시아국가들의 지대한 관심은 최근에 일본을 중심으로 구성된 아시아국가들간의 동북아 산성비 감시 네트워크 구성과 운영에 대한 합의와 4년마다 열리는 국제산성비 학술대회, Acid Rain 2000 일본개최 사실에서도 볼 수 있다.

80년초부터 보인 산성비 강하에 대한 국내의 관심도 매우 높아 환경부, 학계, 연구소등에서 그간 많은 관련 연구를 수행하여 왔다. 80년대에 수행된 산성비 초기연구들은 지역적으로는 도시에, 관측성분측면에서는 pH에 연구내용이 제한되었으나 90년대들어서는 배경지역에서 모든 주요이온성분을 관측하는 체계적인 연구가 다수 수행되어 비교적 많은 관측자료가 축적되었다. 본 발표에서는 우리 연구실에서 93년부터 6년간 관측한 화학성분자료에 나타난 한반도의 산성비 강하실태를 소개하고 아울러 과거의 국내 관측자료와의 비교를 통해 지금까지의 산성비관련 화학성분변동양상을 소개하며 아울러 산업구조변동에 따라 예상되는 향후 산성비 조성변화 가능성을 제시한다.

2. 방 법

1993년 서울에서 일괄채취방법(Bulk sampling)으로 강수를 채취하기 시작한 이후, 점차적으로 감시지역을 확대하여 전국 9개 지점에서 습성 채취기(Wet-only sampler)를 사용하여 일단위(Daily base) 강수를 채취하였다. 특히 서울을 제외한 8개 지점은 도서, 산림 등의 지역에 위치하고 전국에 고르게 분포되어 있다. 채취한 시료는 냉장보관하다가 화학 분석을 위해 한달에 한번 서울 소재 실험실로 운반하여 화학분석을 수행하였다.

운반된 시료는 도착 즉시 pH와 전기 전도도를 측정하고, 남은 시료는 HDPE 용기에 옮겨 담아 이온성분 분석시까지 다시 냉장보관 하였는데 화학 분석은 통상 2주 이내에 수행 하였다. 강수의 pH는 pH meter로, 전기 전도도는 이온크로마토그래프의 전도도 검출기를 사용하여 측정하였고, 주요 음이온과 양이온은 모두 이온크로마토그래프로 분석 하였다. 미국NIST사의 강수분석용 표준기준물질 SRM-2694a를 분석하여, 9가지 항목 모두 10% 이내에서 일치하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강수의 평균 화학 조성

96년 1월부터 98년 11월까지 3년여 동안 관측한 화학 성분 자료의 지점별 및 총 부피가중 평균값은 표 1과 같다. 표 하단에 표기한 한국 평균값에는 도시의 영향을 배제하기 위하여 서울 자료가 제외되었다.

3년간 지점별 평균 pH는 4.7~4.9의 약산성으로, 국내의 다른 연구 결과와 일치한다(강공연등 1997; 정용승등, 1991; 정순화등, 1995). 이 수치는 주변국인 일본의 4.8(JEA, 1995)이나 중국의 남부 지역의 4.7(Wang and Wang, 1996)과는 유사하고 중국의 북부 지역의 평균값 5.8보다는 낮은 값이나 미국 북동 지역의 4.2~4.4(Kawaja and Husain, 1990)나 중부 유럽의 4.4~4.5(EMEP, 1995)보다는 높다.

nss-SO₄²⁻ 농도 평균 42 μeq/L는 과거관측결과와 20%이내에서 일치하는 값으로 1989~93년 일본 전체의 평균 38.4 μeq/L(JEA, 1995)나, 1975~1987년 미국 동부 지역의 평균값 43~65(Buttler and Linkens, 1991)와 유사하고 중국의 100~300 μeq/L에 비하면 낮은 값이다. Cl⁻은 40.8 μeq/L로 nss-SO₄²⁻ 다음으로 높은 값이나 이는 9개 감시지점 중 5지점이 해안이나 도서에 위치하여 대부분 해염에 기인한 것으로

산·염기 화학에 영향을 미치지 못하는 성분이다. NO_3^- 의 농도는 $18.9 \mu\text{eq/L}$ 로 일본의 $14.1 \mu\text{eq/L}$ 보다 약간 높고 1980년대 미국 동부의 $21 \sim 30 \mu\text{eq/L}$ 이나 유럽의 $36 \mu\text{eq/L}$ 에 비하면 낮은 수준이다. N/S비는 0.43으로 유럽의 경우 이 값이 1.0보다 크게 관측됨을 고려하면, 아직은 유럽보다는 황산화물이 강수 산성화에 크게 기여하고 있는 것으로 보여지나, 1980년대 미국이나 최근의 일본과는 그 상대적 기여도가 크게 다르지 않다. 한편 중국 강수의 N/S비는 0.2 내외로 우리나라의 절반 이하이다.

양이온중 농도가 높은 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 이온은 각각 $32.3, 24.9 \mu\text{eq/L}$ 로 H^+ 보다 높다. 이 값은 북미보다 2~4배 높은 값으로 이는 한반도 강수조성의 한 특징에 속한다. 즉 알칼리성 물질의 유입이 상대적으로 높아 강수의 산도를 조절하는 주요인자로 작용한다.

3.2 강수 조성의 지역 분포

한반도 강수의 지역간 조성 변동폭은 그다지 크지 않다. 단 해염 기원의 이온들 즉, $\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{Mg}^{2+}$ 등은 도서나 해안 지방에서 높게 그리고 내륙에서 낮게 나타났고, 해안지역간에는 풍속이 강한 동해연안 이 서해보다 높게 관측 된다.

SO_4^{2-} 의 농도변동범위는 서울과 소청도 지점을 제외하면 $30 \sim 40 \mu\text{eq/L}$ 로 변동폭이 미미하다. 단, 서울과 소청도의 평균은 각각 $55, 73 \mu\text{eq/L}$ 로 다른 지역보다 약 2배 높다. NO_3^- 는 SO_4^{2-} 보다도 더 적은 지역간 변동을 보여, 소청도와 서울을 제외하면 $17 \pm 3 \mu\text{eq/L}$ 로 매우 유사하다. 서울의 평균값 $23 \mu\text{eq/L}$ 는 다른 지역에 비해 20% 정도 높은 수치이다. 양이온 중에서 NH_4^+ 의 농도는 춘천, 안면, 무안 등 남서 지역에서 $31 \sim 36 \mu\text{eq/L}$ 로 높게, 연곡, 울릉도, 창원 등 동쪽 지역에서는 $22 \sim 29 \mu\text{eq/L}$ 로 낮게 관측되었다. 반면 Ca^{2+} 은 소청도에서 $39 \mu\text{eq/L}$, 연곡이 $32 \mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고, 울릉도, 창원에서 $25 \mu\text{eq/L}$ 정도로 내륙이나 서쪽 지역보다는 다소 높다. 이러한 지역간 편차는 지형적인 영향으로 평야인 남서 지역은 농축산업이 활발하여 암모니아의 배출이 상대적으로 많고, 연곡은 근처의 석회암 지역의 영향이 작용하여 다른 지역보다 Ca^{2+} 의 농도가 높게 관측된 것으로 보인다. pH의 경우에는 그 차이가 더 미미하여 전국이 4.7~4.9로 거의 비슷한 값을 보였다. 석회암지역인 연곡과 알칼리성 모암이 많은 울릉도, 그리고 암모니아의 양이 다른 성분에 비해 많은 무안이 4.9로 다소 높은 경향을 보였고, 나머지 지역은 4.7~4.8의 변동을 보였다. 이상과 같은 변동폭은 400 - 700%의 변동폭은 보이는 영국에 비하면 매우 작은 값들이다.

한반도에서의 적은 지역변동은 우선 높은 바탕 농도에 기인된 것으로 생각된다. 특히 영국과 비교할 경우(UK Review Group, 1998) 영국의 서안은 대서양을 거치는 과정에서 정화된 대기의 영향을 받는 관계로 배경지역과 유사한 강수조성을 갖게되고 동부로 이동되면서 지역에서 배출되는 오염물질에 의해 이온농도가 급속히 증가하는데 반해 한반도에서는 서해안에 도달하는 대기에는 많은 오염물질이 포함되어 있어 지역배출오염물이 강수의 농도변화에 높게 기여할수 없게된다.

3.3 계절 및 장기 변동

수소이온을 제외한 모든 이온은 겨울에 높고 여름에 낮은 계절 변동을 보이며 그 변동폭은 10여배에 달한다. 이러한 계절 변동의 주요인은 여름에 집중된 강수패턴에 따른 것으로 사료된다(그림 1). 즉 여름강수의 경우 상대적으로 많은 강수량으로 인한 이온의 희석효과와 오염물의 농도가 적은 북태평양기단의 영향을 많이 받기 때문이다.

장기적 변동을 살펴보면, 관측기간이 긴 서울의 경우 총 염의 농도가 시간에 따라 감소한다($r^2=0.1 \sim 0.2, p<0.01$). 춘천이나 다른 지역도 총염의 농도가 약간 감소하였다고 보여지나, 관측기간이 상대적으로 짧고, 대도시 서울보다는 대기질의 변화가 적어 통계적으로 유의한 수준은 아니다. 주요이온농도의 시간 변화는 그리 크지 않았으나, 음이온조성 특히 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 의 비는 전 지역에서 매우 빠르게 변화하였다. Figure 2는 94년부터 98년 동안 개별 강수의 N/S비와 그 월 평균값을 도시한 것이다. 여기에 나타난 두 가지 특징은 첫째로, N/S비가 지난 5년 동안 약 0.2 정도 급격히 증가한 것과 둘째로, 계절 변동이 사라진 점이다. 관측 초기인 94년에는 여름에 증가하고 겨울에 낮아지는 계절 변동을 발견할 수 있었다. N/S비가 급격히 증가한 이유는 국내 SO_2 배출은 90년 이후 서서히 줄어드는 반면 자동차의 증

가로 인한 NO_x의 배출은 여전히 증가하는 점과 일치한다. 환경부의 대기 오염물질 관측 자료에서도 대기중 SO₂의 농도는 최근 급격히 줄어든 반면 NO_x(NO₂ 농도로 환산한)의 농도는 변화가 거의 없는 것으로 나타나 대기중의 N/S비 역시 급격한 증가를 보였다.

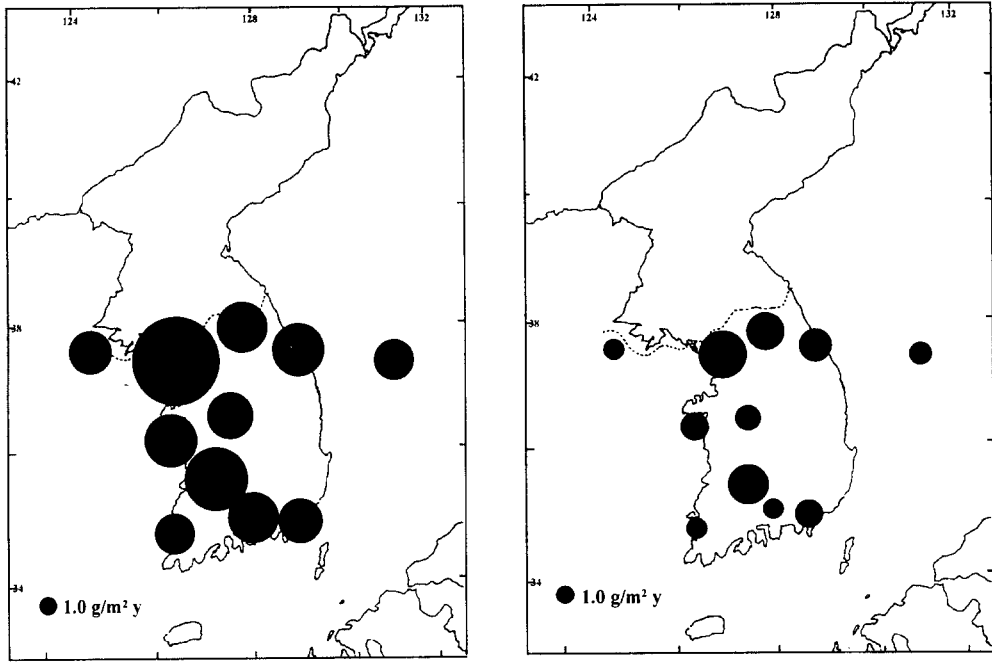
3.4 주요 성분의 습성 강하량

nss-SO₄²⁻의 연간 습성 침적량을 Figure 3에 나타내었다. 서울을 제외한 지역에서는 2.2-2.9g/m²·y로 미국 북동 지역의 2.4 g/m²·y이상, 일본의 0.8-3.0g/m²·y와 크게 다르지 않았고, 서울은 4.2g/m²·y 다른 비교 지역보다 높다. NO₃의 침적량은 대도시 서울을 제외하면 1.1-1.8g/m²·y로 1985-87년 미국 북동 지역의 1.5g/m²·y이상, 1989-92년 일본의 1.0-3.0g/m²·y와 유사한 수준이며, 서울에서는 2.3g/m²·y으로 비교적 높았다.

NH₄⁺의 양은 0.43~0.84g/m²·y로 미국 북동 지역의 0.3~0.5 g/m²·y의 4배 정도되고, 일본의 0.5-2.0g/m²·y와는 비슷하다. Ca²⁺의 경우에는 0.3-1.0g/m²·y로 북미의 0.20~0.30g/m²·y보다는 3~5 배 정도 높게, 일본의 0.1-1.5보다는 다소 높다. 한편 수소이온의 침적량은 한반도 전 지역에서 0.011~0.028 g/m²·y로, 이는 1985~1987년 사이 북미에서 오염이 심한 북동 지역의 0.30g/m²·y(NAPAP, 1991)의 1/10 미만이고, 일본의 1989-92년의 H⁺ 0.02-0.04 (JEPA, 1993)와는 유사한 수준이며, 강수에 의한 직접적인 산성화를 염려할 수준은 아닌 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Chung, Y. S. and Kim, T. K. (1991) On the sources of acid rain observed in the West Coast of Korea. *Journal of Korea Air Pollution Research Association* 7, 203-207.
- Galloway, J. N. (1995) Acid deposition : Perspectives in time and space. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 15-23.
- Kang, K. U., Lim, J. H. and Kim, H. K. (1997) An analysis of long-term trends in precipitation acidity of Seoul, Korea. *Journal of the Korea Air Pollution Research Association* 13, 9-18.
- Jung, S. H., Nam, J. C., Lee, S. K. and Choi, J. C. (1995) Distribution pattern and chemical properties of acid precipitation in central region of Korean peninsula. *Journal of Korea Meteorology Society* 31, 117-128.
- Japan Environment Agency (1995) Report of PHASE III, pp36
- Higashino, H., Tonooka, Y., Yanagisawa, Y. and Ikeda, Y. (1997) Emission inventory of SO₂ and NO_x in East Asia with grid data system. in *Proc. Of the International Workshop on Unification of Monitoring Protocol of Acid Deposition and Standardization of Emission Inventory*, ed. K. Murano, Tsukuba, Japan, 124-144.
- Khawaja, H. A. and Husain, L. (1990) Chemical characterisation of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment* 24A, 1869-1882.
- UK Review Group on Acid Rain (1997) Acid deposition in the United Kingdom 1992-1994. AEA technology plc., London, pp. 153-156.
- Wang, W. and Wang, T. (1996) On acid rain formation in China. *Atmospheric Environment* 30, 4091-4093.



(a) (b)
 Fig. 1. Wet deposition of (a) nss-SO₄²⁻, (b) NO₃⁻ in Korean peninsula.

Table 1. Volume-weighted Mean Concentrations of Major Ions and pH at Various Sites, from 1996 to 1998.

Site	Presipitation (%) mm/year	pH	ueq/L									
			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻
Seoul	1585	4.8	12.6	23.3	55.6	17.4	7.0	47.9	2.2	4.3	24.2	54.8
Sochong	586	4.7	77.9	31.4	83.0	18.3	71.4	53.6	5.6	23.0	42.6	72.7
Ullung	881	4.8	92.9	18.3	50.2	14.1	79.7	27.1	9.8	24.9	28.9	40.5
Chunchon	1488	4.8	9.3	19.4	36.6	15.5	5.1	31.4	3.4	3.3	16.0	36.0
Changwon	1363	4.8	15.4	17.4	41.5	16.1	10.9	22.5	2.7	4.3	25.8	39.4
Anmyon	1001	4.7	35.8	17.3	45.4	21.2	25.8	36.2	3.2	9.2	22.8	42.2
Yongok	1459	4.9	55.2	17.0	41.2	14.0	46.8	29.3	3.3	14.8	34.3	35.5
Chinyang	1210	4.7	14.6	16.7	41.7	18.7	11.7	26.4	1.9	4.6	17.9	40.4
Muan	1434	4.9	24.9	14.0	34.5	11.5	24.7	32.4	1.9	6.5	10.9	31.5
Korea	1178	4.8	40.8	18.9	46.8	16.2	34.5	32.3	4.0	11.3	24.9	42.3