

PA11) 1993-1999년 제주도 고산 지역 강우의 산성화 및 중화 요인 분석

Study for Acidification and Neutralization of Rainwater in Kosan Area of Cheju during 1993-1999

김창희 · 김원형 · 변경희 · 허철구¹⁾ · 심상규²⁾

제주대학교 화학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾한국과학기술연구원 지구환경센터

1. 서 론

강우의 산성화는 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안되는 기간에 인위적 요인에 의해 급진전되고 있으며, 최근 고도의 산업화와 함께 급격히 심화되고 있다. 동아시아 지역은 높은 인구 밀도와 최근의 급격한 에너지 소비 증가로 다량의 대기오염물질들을 방출하고 있다. 특히 우리 나라와 인접한 중국은 급속한 공업화로 가장 많은 대기오염물질을 방출하는 것으로 알려지고 있고, SO₂ 배출량이 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 정도 더 증가할 것으로 예측(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997)되고 있다. 강우의 산성화는 화산, DMS 산화, 낙뢰, 유기물 분해 등 자연적 요인에 의해 일어날 수도 있지만 이보다는 화석연료의 사용과 더 큰 관련성을 갖고 있다. 일반적으로 SO₂가 가장 큰 요인으로 작용하고 있고, 다음으로는 질소산화물(NO_x), 그리고 유기산, MSA 등이 빗물의 산성화에 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다. 제주 지역은 국내에서 청정도가 가장 높은 지역으로 알려져 있으나 최근 중국의 오염 영향을 크게 받고 있는 것으로 추정(Chen *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 1998a, b)되고 있다. 따라서 제주 지역에서의 강우 성분 분석 결과는 제주 지역의 대기오염 관리는 물론 갈수록 심각해지는 중국 오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다. 본 연구는 제주도 고산측정소에 자동강우채취기를 설치하여 강우 시료를 채취하고 주요 이온 성분을 지속적으로 분석하여 고산 지역 빗물 성분의 산성화 및 중화 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취

강우 시료는 제주도 고산측정소(33° 17' N, 126° 10' E)에서 1993년부터 1999년까지 일주단위(일부는 매 강우별)로 총 211개의 시료를 채취하였다. 강우채취기는 빗물센서가 부착된 자동채취기로 1993년부터 1996년까지는 KIST에서 자체적으로 설계한 채취기(채수구 내경 337 mm)를, 그리고 1997년부터 1999년까지는 신일사이언스(모델 SL-4-001, 채수구 내경 253 mm)의 채취기를 사용하였다. 채취된 강우는 실험실로 옮긴 후 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 먼저 측정하고 일부는 밀봉하여 4℃ 냉장 보관한 상태에서 주요 이온 분석에 사용하였고, 또 일부는 분취하여 -20℃ 냉동고에 보관하고 필요시 냉장고에서 녹여 유기산 및 MSA 분석용 시료로 이용하였다.

2.2 시료 분석

pH 및 전기전도도는 시료를 항온조에서 대략 25℃로 조절한 후 pH meter와 conductivity meter를 사용하여 측정하였다. SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였고, 이들 음이온의 분석조건은 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 50 μL, 용리액 2.4 mM Na₂CO₃/2.25 mM NaHCO₃이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC과 ASRS를 사용하였다. F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻ 성분 역시 IC로 분석하였다(Jaffrezou *et al.*, 1998). 분석 조건은 유속 2.5 mL/min, 시료주입량 25 μL, 용리액 0.25 mM NaOH/5 mM NaOH이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG11 및 IonPac AS11과 ASRS이다. 또한 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였고, NH₄⁺는 인도페놀법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석 데이터의 신뢰도 조사

강우시료의 분석 데이터는 이온수지비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분을 비교법의 세 가지 방법으로 신뢰도를 조사하였다. 결과 표 1과 같이 각각의 상관계수(r)가 모두 0.953 이상으로 우수한 상관성을 나타내었고, 양호한 신뢰도를 보였다.

Table 1. Data quality control parameters

3.2 강우 이온 분석 결과

제주도 고산 지역에서 채취한 총 211개 강우 시료들에 대해 pH, 전기전도도, 그리고 주요 성분들의 분석 결과를 표 2에 수록하였다. 측정된 강우의 부피가중평균 pH는 4.71 ~ 5.07로 측정 기간동안 비교적 약산성의 비가 주로 내린 것으로 조사되었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 19.1 ~ 46.9 μ S/cm로 다소 높은 값을 나타내었으며, 이는 측정소 위치가 해변가에 인접해 있어서 해염의 영향을 많이 받은 때문인 것으로 보인다. 또한 주요 이온성분들의 부피가중 평균당량농도는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 해염성분과 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 등이 높은 농도를 나타내었다. 또 강우 이온의 조성은 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 함량이 각각 32%, 32%, 7%로 전체의 71%를 차지했고, 다음으로 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 이 각각 9%, 7%, 4%, 4%인 것으로 조사되었다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방에서는 NH_4^+ , Ca^{2+} 등이 가장 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되고 있으나 고산 지역의 경우 이와는 다소 다른 경향을 보였다.

Parameter	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
No. of point	59	38	26	15	20	23	30
Ion Balance(r)	0.953	0.983	0.969	0.982	0.957	0.982	0.985
Conductivity(r)	0.953	0.973	0.972	0.985	0.976	0.981	0.996
Acid Fraction(r)	0.985	0.996	0.992	0.988	0.999	0.984	0.990

3.3 강우의 산성화 및 중화 특성

강우의 산성 음이온 농도와 염기성 양이온 농도의 합을 비교해 본 결과 음이온 농도의 합이 85.5 μ eq/L이고, 양이온 농도의 합이 73.1 μ eq/L로 음이온이 조금 더 큰 값을 보였다. 이는 pH 측정이나 염기성 양이온 분석에 의한 오차이거나 아니면 일부 다른 성분들이 중화반응에 기여하고 있음을 의미한다. 또 산성 음이온들의 상대적인 조성비를 조사해 본 결과 무기산 이온인 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 함량이 13%로 주로 H_2SO_4 , HNO_3 가 강우의 산성화에 기여하는 것으로 조사되었다. 반면에 유기산인 HCOOH 와 CH_3COOH 의 산성화 기여도는 그리 높지 않은 것으로 확인되었다. 또한 주요 염기성 인자인 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 의 중화인자를 구하여 중화율을 비교해 본 결과 NH_3 에 의한 중화율은 49.7% 정도이나 CaCO_3 에 의한 중화는 25.3%로 조사되었다. 그리고 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 자유산성도(free acidity)는 평균 22.8% 정도인 것으로 나타났다.

Table 2. The pH, conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$) and volume-weighted mean concentrations($\mu\text{eq}/\text{L}$) of rainwater ions.

Components	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
pH	5.07	4.98	4.95	5.02	5.04	4.71	5.06
Conductivity	25.7	27.5	41.9	46.9	31.4	35.3	19.1
H ⁺	8.4	10.4	11.2	9.5	9.1	19.6	8.7
NH ₄ ⁺	27.3	18.8	25.6	63.4	19.2	20.7	24.4
Na ⁺	91.3	113.1	159.4	197.9	135.7	126.8	75.3
K ⁺	6.4	4.9	8.8	17.0	11.9	8.8	5.2
nss-Ca ²⁺	11.8	10.4	22.9	31.9	15.2	5.4	8.1
Mg ²⁺	16.7	22.2	37.5	42.6	29.3	27.4	21.0
nss-SO ₄ ²⁻	36.9	30.1	48.9	49.1	34.5	38.4	16.5
NO ₃ ⁻	17.0	13.3	24.7	29.5	15.7	17.9	8.2
Cl ⁻	78.1	110.0	150.4	193.3	151.1	133.7	84.5
HCO ₃ ⁻	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	0.3	0.6
F ⁻	-	-	-	-	2.4	0.4	0.4
HCOO ⁻	-	-	-	-	0.3	3.2	1.6
CH ₃ COO ⁻	-	-	-	-	0.2	0.6	0.4
CH ₃ SO ₃ ⁻	-	-	-	-	0.04	0.02	0.00

참 고 문 헌

- Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationship in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
- Carmichael et al. (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
- Chen Li-Ling et al. (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
- Kim Young Pyo, Jong Hoon Lee, Nam Jun Baik, Jin Young Kim, Shang Gyoo Shim, and Chang Hee Kang (1998a) Summertime Characteristics of Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905-3915.
- Kim Y. P., S. G. Shim, K. C. Moon, C. G. Hu, C. H. Kang, and K. Y. Park (1998b) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *J. Applied Meteorology*, 37(10), 1117-1126.
- Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.