

## 부산지역 강우의 화학적 특성

### I. pH 및 주요이온의 시·공간적 변화

전은주·양한섭·옥곤·김영섭  
부경대 해양학과·부경대 지구환경과학부  
(1998년 4월 8일 접수)

## Chemical Characteristics of Precipitation in Pusan

### I. Temporal and spatial variation of pH and major ions

Eun-Joo Jun, Han-Soeb Yang, Gon Ok, and Young-Seup Kim\*

*Division of Ocean Science and Earth Environmental Sciences,*

*Pukyong National University, Pusan, 608-737, Korea*

*(Manuscript received 8 April 1998)*

The chemical characteristics of precipitation was investigated in Pusan area. Samples were collected from January to November in 1996 at 4 sites, and analyzed pH, major soluble ionic components( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

The order of anion and cation concentrations for the initial precipitation were  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ , and  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ , respectively. At coastal sites(P1 and P2)  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  of maritime sources (seasalt) were high, but at inland sites(P3 and P4)  $\text{nss-Ca}^{2+}$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  were high. Calcium ion for the initial precipitation showed high value of enrichment factor(EF) relative to seawater composition. The contribution of seasalt to the composition of precipitation was higher at site P1 (53.5%) than those of the other sites. Throughout the year the concentrations of major ions for the initial precipitation were low in the heavy rain season. The mean pH for the initial precipitation was 5.4 and showed the negative relationship with the precipitation amount. The  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  do not play an important role in rain acidification due to the high(97%) neutralizing effect of ammonia and calcium species.

Key words : precipitation, pH, major soluble ionic components, sea salt, neutralizing effect.

#### 1. 서론

인류는 과학기술의 발전을 지속적으로 추진해 오므로서 지금과 같은 문화와 문명을 영위하게 된 반면에 산업혁명 이후 산업화와 지속적인 인구증가 및 도시집중화, 연료의 사용증가 등으로 인하여 대기는 점차 오염되어 가고 있다. 특히, 대기 오염현상의 한 형태인 산성우(acid rain) 문제는 국경을 초월하여 세계적으로 관심이 집중되고 있으며(Bridgman, 1992; Copper, 1976; EPA, 1980; Samara, 1988), 이에 관한 연구가 지난 20여년 동안 북유럽, 미국, 캐나다 등의 여러국가에서 많이 이루어져 왔다(Oden, 1968; Liljestrang and Morgan, 1978; Hansen and Hidy, 1982; Chan et al., 1985; Zeng and Hopke, 1989; Samara et al., 1992). 그중 그리스 Thessaloniki는 1960년 이후 급속한 산업화로 대기오염이 상당히 심각한 문제로 대두되어 최근 다년간 산성우에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다(Samara et al., 1988; Samara et al., 1992).

이들의 연구결과에 따르면 강우시료의 약 25%가 강산성우(pH 4.5-5.1)인 것으로 보고 되고 있다.

한편, 국내의 경우에도 마찬가지로 대도시를 중심으로 산성우에 대한 연구가 많이 보고 되어 있다. 손동현과 양성철(1985)에 의하면 서울에서 산성우의 출현빈도가 동계와 춘계에 높고 늦봄부터는 점차 회복되어 가을까지 대체적으로 정상우인 것으로 설명하고 있으며, pH와 음이온은 서로 상관 관계가 없는 것으로 보고 하고 있다. 그리고, 강공연 외(1992)는 해안과 도시지역 강우의 화학적 특성을 비교한 결과 해안근처인 강화도에서는 주요이온 중 해염기원인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 구성비가 높고, 대도시인 서울에서는 인위적인 오염원에서 기원되는  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$  농도가 높은 것으로 보고한 바 있다. 이밖에도 대전지역에서는 pH 5.0 이하인 강산성우가 24%로 나타났고,  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$  두 이온이 pH변화에 크게 기여한다고 보고 되었다(구자공과 박경렬, 1993). 특히, 최근 부산지역연구에서는 강우의 산도에  $\text{Ca}^{2+}$ 과

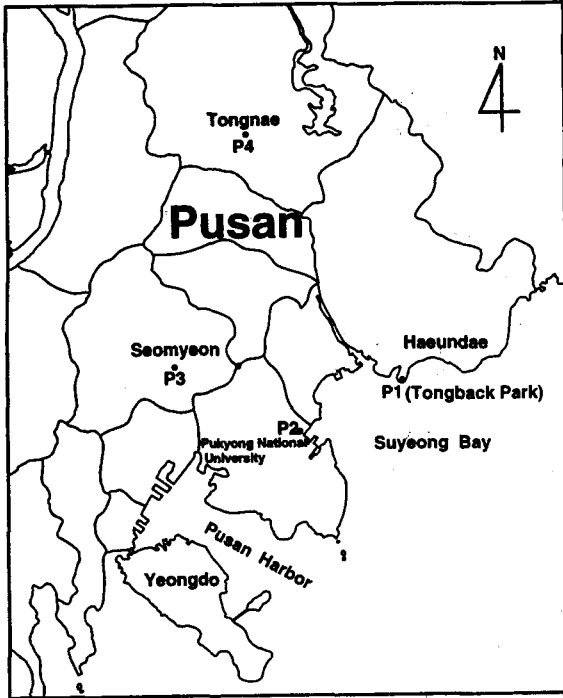


Fig. 1. A Map showing the sites collected precipitation in Pusan.

$\text{NH}_4^+$ 의 영향에 의한 중화효과가 큰 것으로 알려지고 있다(육곤 외, 1996).

일반적으로 산성우에 대한 기준을 pH 5.6 이하로 정의하여 평가되고 있으나 미국의 NAPAP(National Acid Precipitation Assessment Program)에서는 pH 5.0 이하를 기준으로 하여 평가하는 경우도 있다. 특히, 강우의 특성을 파악하기 위하여 강우의 시작에서 강우가 종료된 전 강우를 중심으로 평가되고 있는 것이 일반적인 방법이지만, 본 연구에서는 1 mm내외의 초기 강우를 대상으로 실시되었으며 pH 5.6 이하를 산성우 기준으로 평가하였다.

이상에서의 연구결과들을 토대로 본 연구에서는 부산 지역 강우중 pH 및 주요이온농도의 시기별·지점별 농도변화 특성 및 강우중  $\text{H}^+$ 과 주요이온의 관련성을 파악하고 초기강우의 pH변화에 영향을 미치는 원인물질에 대하여 고찰하고자 한다.

## 2. 시료채취 및 분석방법

### 2.1 시료채취

강우시료는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 부산지역의 4개 지점, 즉 해안에 바로 인접한 해운대 동백섬 지점(P1)과 해안에서 약 300 m 떨어진 대연동 부경대학교 지점(P2), 그리고 보다 내륙지역이며 해안에서 약 5 km 떨어진 서면 지점(P3)과, 약 8 km 떨어진 동래 지점(P4)에서 채취하였다. 강우시료 채취장치는 Fig. 2에 나타내었다. 이 장치는 강우시 깔때기 위에 덮은 뚜껑이 자동적으로 열릴 수 있도록 제작되어 있으며, 직경 25

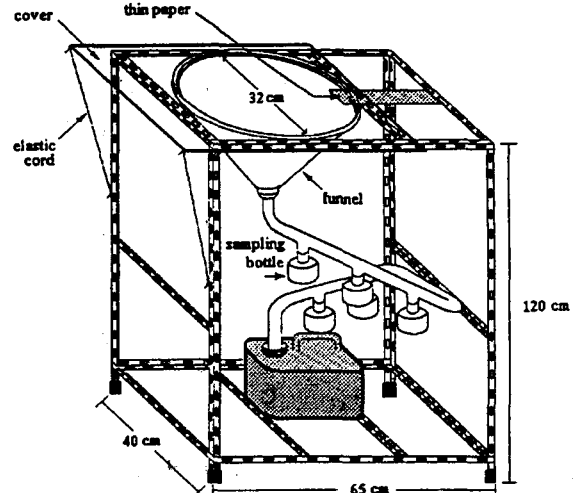


Fig. 2. A Sampling apparatus of precipitation.

cm의 폴리에틸렌 깔때기와 100 ml 용량의 시료병 5개가 다단계로 구성되었다. 그리고 100 ml 용량의 시료병에는 뜨개공이 장치되어 있어 강우시료가 100 ml 이상이 되면 over flow형식으로 다음 병에 채워되었다.

### 2.2 분석 방법

강우시료는 실험실로 옮긴 후 즉시 pH를 측정된 후 폴리에틸렌 용기에 담아 냉동 보관하여 분석하였다. pH는 pH meter (METTER TOLEDO 340)로 pH 4.0과 pH 7.0의 완충용액을 사용하여 2~3회 반복 보정한 후 측정하였다. 주요이온 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) 측정용 시료는 분석 전에 0.45  $\mu\text{m}$ 의 membrane filter로 여과한 후 그 여액을 ion chromatography(Suppressor type : Dionex DX-100, 양이온: CS12 column, self regenerating, 음이온: AS 4A-SC column, micromembrane)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 강우의 화학적 조성

#### 3.1.1 강우중 주요이온 농도의 분포특성

부산지역 4개 지점에서 1996년 1월부터 11월까지 채취한 초기 강우중 pH 및 주요이온의 당량농도 평균 측정치를 Table 1에 나타내었다. 먼저 총 이온의 농도경향을 살펴보면, 총 양이온 함량이 총 음이온 함량보다 높게 나타났으며 총 이온의 함량농도가 겨울과 봄이 높고 여름과 가을에 낮게 나타났다. 그리고 본 연구기간중에서 채취된 강우의 음이온중  $\text{Cl}^-$ 의 당량농도의 범위는 35.1~459.9  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 로 평균농도는 196.4  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 를 나타내었으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 68.9~349.6  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 의 평균농도는 189.4  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 24.0~106.7  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 의 평균농도가 58.7  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 를 나타내었다. 또한, 양이온 중  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도범위는 48.5~412.3  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 로 평균농도는 232.2  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 을 나타내었으며,  $\text{Na}^+$ 은 59.0~448.1  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 의 평균농도는 218.1  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 은 37.5~436.9  $\mu\text{eq}/\text{l}$ 의 평균농도는 175.1  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 은 12.

부산지역 강우의 화학적 특성, I

Table 1. Mean values of pH and ion concentration( $\mu\text{eq}/l$ ) from initial precipitation for 4 sites in Pusan

Month(n)	pH	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Anion	Cation	Precipitation (mm)
Jan(1)	4.2	456.9	138.9	75.8	291.9	93.3	15.1	76.5	115.0	671.6	591.8	34.0
Feb(2)	4.6	168.7	303.4	63.2	448.1	169.5	34.5	36.5	412.3	535.3	1100.9	6.5
Mar(16)	5.0	305.7	349.6	106.7	313.0	199.4	25.1	90.5	304.3	762.1	932.3	170.8
Apr(7)	5.6	368.8	244.2	55.8	264.1	103.4	25.6	175.4	379.2	668.8	947.6	113.1
May(2)	5.5	265.1	246.7	98.7	212.6	156.5	24.6	86.5	263.3	610.5	743.4	43.9
Jun(6)	6.0	35.1	84.8	36.5	59.0	37.5	9.1	46.4	162.8	156.4	314.7	314.6
Jul(4)	5.6	101.5	68.9	24.0	106.5	83.8	11.1	59.0	166.8	194.5	427.1	284.8
Aug(4)	5.7	80.3	228.7	60.5	201.1	436.9	29.5	81.4	381.1	369.4	1130.0	139.5
Sep(4)	5.7	70.9	102.0	28.2	199.2	334.5	35.1	30.3	88.9	201.1	687.8	26.4
Nov(4)	5.4	111.3	127.3	38.1	86.0	136.0	4.7	12.8	48.5	276.6	287.9	52.8
Average	5.4	196.4	189.4	58.7	218.1	175.1	21.4	69.5	232.2	444.6	716.3	118.6
Winter	4.4	312.8	221.2	69.5	370.0	131.4	24.8	56.5	263.7	603.5	846.4	20.3
Spring	5.4	313.2	280.2	87.0	263.2	153.1	25.1	117.5	315.6	680.4	874.4	109.3
Summer	5.8	72.3	127.5	40.3	122.2	186.1	16.5	62.3	236.9	240.1	623.9	246.3
Fall	5.6	91.1	114.6	33.1	142.6	235.2	19.8	21.5	68.7	238.8	487.8	39.6

(n): sample number

Table 2. Enrichment factors for each major ion in Pusan rainwater

Ion Site	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
P1	1.5	3.0	58	5.1	5.2
P2	1.9	5.5	130	5.4	7.1
P3	2.3	7.5	224	4.0	12.4
P4	2.5	7.5	199	7.4	9.7

8~175.4  $\mu\text{eq}/l$ 의 평균농도는 69.5  $\mu\text{eq}/l$ , K<sup>+</sup>은 4.7~34.5  $\mu\text{eq}/l$ 의 평균농도 21.4  $\mu\text{eq}/l$ 의 순으로 나타났다.

이들 주요음이온중 Cl<sup>-</sup>의 경우 시기적으로 1월에 456.9  $\mu\text{eq}/l$ 로 가장 높은 농도를 나타내었고, 겨울과 봄에 년 평균농도의 1.6 배를 나타내었다. 한편, 음이온중 산성도에 영향을 크게 미칠 수 있는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우는 3월에 가장 높은 농도를 나타내었고 겨울과 봄동안에 년 평균농도의 1.3 배를 나타내었으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>도 3월에 가장 높았고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 마찬가지로 겨울과 봄에 년 평균농도보다 1.3 배 높은 것으로 나타났다. 그리고 양이온의 경우에 있어서는 Ca<sup>2+</sup>이 2월에 가장 높게 나타나, 겨울과 봄동안에 년 평균농도보다 1.4 배 높은 농도를 나타내었고, Na<sup>+</sup>의 경우에서도 2월에 가장 높았고 겨울과 봄에 년 평균농도의 2.9 배를 나타내었다. 또한, 이들 이외의 양이온의 경우에서도 유사한 결과를 보임으로써, 년간 강우중 이온성분의 농도가 여름과 가을에 비하여 겨울과 봄동안에 높은 결과를 나타내었다. 이러한 결과의 원인중의 하나는 겨울과 봄에 비해 하절기에는 장마에 의하여 대기중 이온성분의 대기중 체류시간이 짧아짐으로써 농도의 축적성이 낮아지게 되는 세정에 의한 영향이 큰 것으로 판단할 수 있으며, 또한 동절기에

비교해 하절기에 연료사용 및 연소 등에 의한 오염물질의 발생량도 적은 것에 기인한다고 사료된다.

한편, 본 연구에서와 마찬가지로 해양의 영향을 많이 받을 수 있는 제주지역의 이기호와 허철구(1996)의 연구결과에서는 음이온의 경우 Cl<sup>-</sup>, 양이온의 경우 Na<sup>+</sup>이 가장 높은 농도인 것으로 보고 되고 있지만, 해양의 영향을 적게 받을 수 있는 내륙지역중의 하나라고 생각할 수 있는 대전지역에서의 구자공과 박경렬(1993)의 연구결과에서는 제주도에서의 연구결과와는 달리 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 가장 높은 농도를 나타낸 것으로 보고 하고 있다. 그러나 해양의 영향을 많이 받고 있는 제주지역과 내륙의 영향이 지배적인 대전지역에서의 연구결과와는 달리, 본 연구가 수행된 부산지역에서의 전체 강우중 이온성분의 평균적인 분포특성은 해양과 내륙이 명확히 구분된 형태를 나타내고 있지는 않았다.

Fig. 3과 4에서 알 수 있듯이, 본 연구가 수행된 강우의 채취 지점에 따라 이온 성분의 특성을 달리하고 있는 것을 알 수 있으며, 해양에 가장 인접한 지점 P1인 동백섬에서는 음이온중 Cl<sup>-</sup>이 양이온중 Na<sup>+</sup>이 가장 높게 나타났다, Cl<sup>-</sup>이 전체 음이온중 55 %를 차지하고 있었으며, 지점 P2에서는 42 %를 차지하였다. 반면 해양으로부터 다소 떨어진 지점 P2와 P4에서는 Cl<sup>-</sup>이 차지하는 비율이 지점 P1과 P2에 비해 감소한 것으로 나타났다. 양이온중 Na<sup>+</sup>도 Cl<sup>-</sup>과 마찬가지로 지점 P1에서 38 %, 지점 P2에서 30 %, 지점 P3에서 24 %, 지점 P4에서 23 %로 해양인접지역과 해양으로부터 다소 떨어진 지역과 차이가 있는 것으로 나타났다. 그러나 음이온중 pH에 영향을 가장 많이 미칠 수 있는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우에는 Cl<sup>-</sup>과는 달리 지점 P1에서 각각 37 %, 9 %, 지점 P2에서 44 %, 14 %, 지점 P3에서 35 %, 33 %,

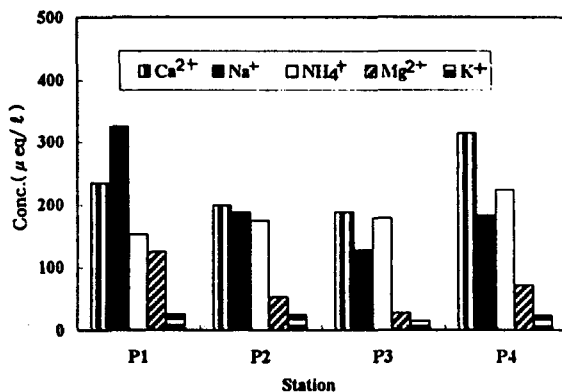
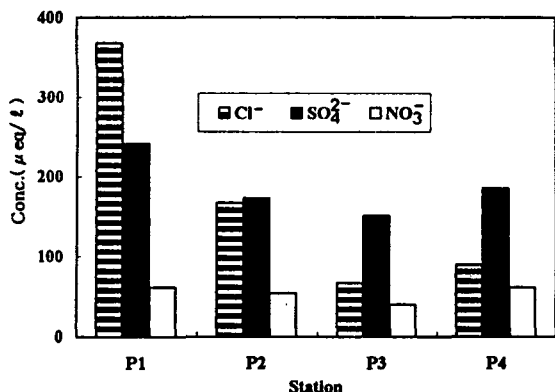


Fig. 3. Annual mean concentrations of major ion in precipitation from 4 sites in Pusan.

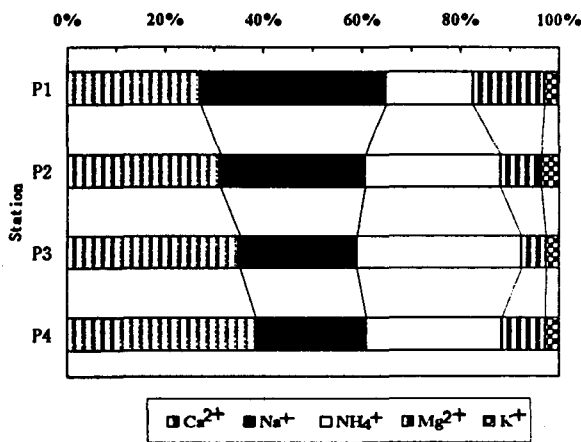
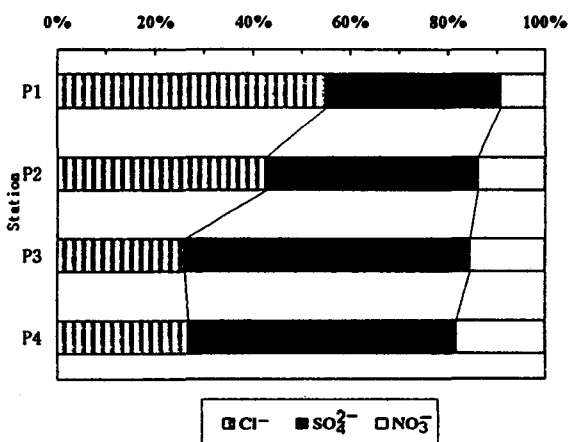


Fig. 4. Ion composition in precipitation for each site in Pusan.

지점 P4에서 39%, 27%로 강우중 함유율이 지점별로 차이를 나타내고 있었다. 이렇게 강우중 이온성분의 조성이 지점별로 차이가 나타내는 것에 대하여, 이온성분의 기원을 추적하여 평가하고 있으며, 특히 본 연구가 수행된 부산지역은 도시의 형상이 해양특성만을 나타내는 것으로만 볼 수 없기 때문에 강우중 용존성분을 해염기원과 비해염기원으로 구분하여 그 기원에 대한 영향을 고찰하여 강우의 특성을 파악해 보았다. 이에 대하여 Arimoto et al.(1987)는 해수중 가장 높은 농도를 차지하고 있는 Cl<sup>-</sup>을 기준으로하여 각 이온의 농축률(Enrichment Factor)을 계산하여 이온들의 기원을 추정하고 있으며, 본 연구에서도 Arimoto et al.(1987)의 평가방법에 의해 우선 고찰해 보았다.

$$EF = \frac{\left(\frac{E}{Cl^-}\right)_{sample}}{\left(\frac{E}{Cl^-}\right)_{seawater}}$$

여기서  $(E/Cl^-)_{sample}$ 는 강우중 Cl<sup>-</sup>의 농도에 대한 임의의 이온농도 비율이며,  $(E/Cl^-)_{seawater}$ 는 Goldberg(1963)의 자료를 바탕으로 구한 해수중 Cl<sup>-</sup>의 농도에 대한 임의의 이온농도 비율이다. 이러한 결과 농축률이 1에 가까우면 해염기원으로 추정되며, 농축률이 클수록 비해염기원의 영향을 많이 받은 이온으로 추정되고 있다

(Arimoto et al., 1987). 또한, 中川(1991)은 NO<sub>3</sub>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 모두 인위적인 비해염기원으로 간주하고 있다. 따라서, 부산지역 강우중 각 이온의 농축률은 이온의 평균농도를 이용하여 그 결과를 Table 2에 지점별로 나타내었다. 지점 P1을 제외한 지점에서 강우중 주요이온의 농축률은 Ca<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> 순으로 나타났으며, 지점 P1에서는 Ca<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> 순으로 나타나 Mg<sup>2+</sup>이 K<sup>+</sup>보다 다소 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 전 지점에서 Ca<sup>2+</sup>는 비해염기원에 의한 기여도가 가장 큰 이온성분으로 나타났으며, Na<sup>+</sup>는 해염기원의 기여도가 큰 것으로 나타났다. 본 연구결과와 마찬가지로 Junge and Werby(1958)가 미국 내륙의 53개 지점에서 측정한 연구결과에서도 강우중 주요이온의 농축률이 Ca<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> 순으로, Ca<sup>2+</sup>의 농축률이 222로 상당히 높은 것으로 보고 하고 있다.

그리고 부산지역 초기 강우시료에 존재하고 있는 이온성분의 농도를 Cl<sup>-</sup>를 기준으로 하여 해염기원과 비해염기원으로 나누어 살펴본 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구기간동안 부산지역 전체 강우시료중 비해염 이온성분의 비율은 각각 Ca<sup>2+</sup>: 97%, K<sup>+</sup>: 81%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 63%, Mg<sup>2+</sup>: 41%, Na<sup>+</sup>: 24%로 나타났고, 해염기원 이온성분의 당량농도의 합을 양이온과 음이온 전체 이온성분의 당량농도의 합으로 나누어 계산한 결과 해염의 기

부산지역 강우의 화학적 특성, I

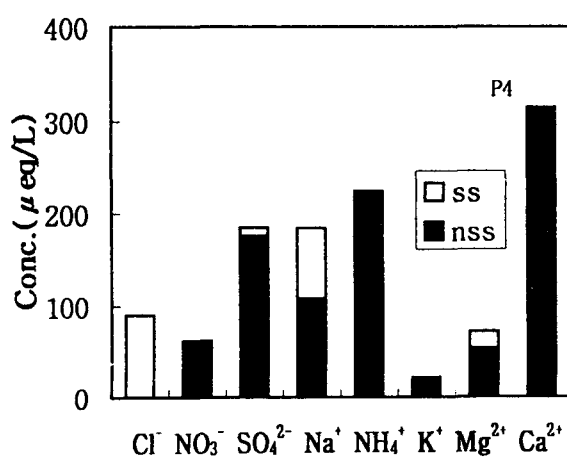
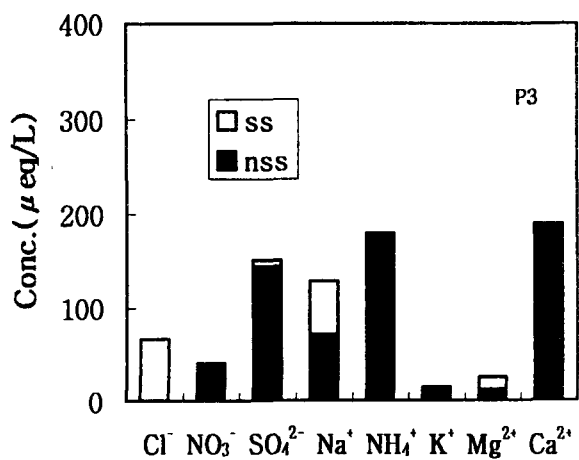
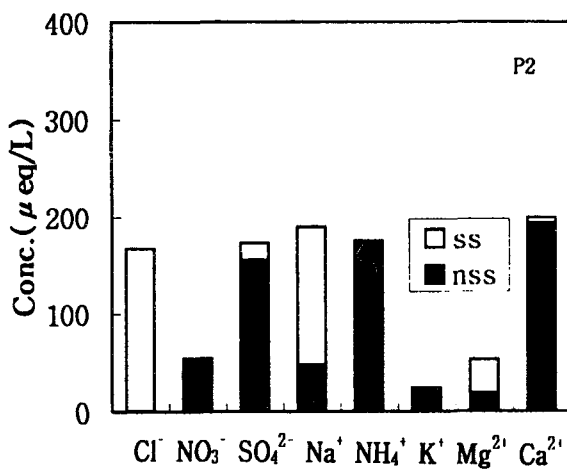
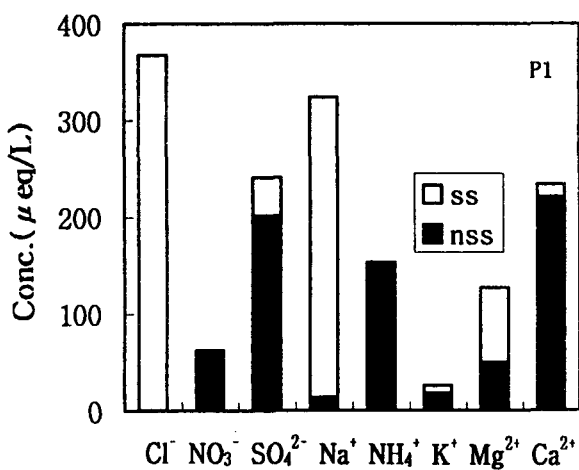
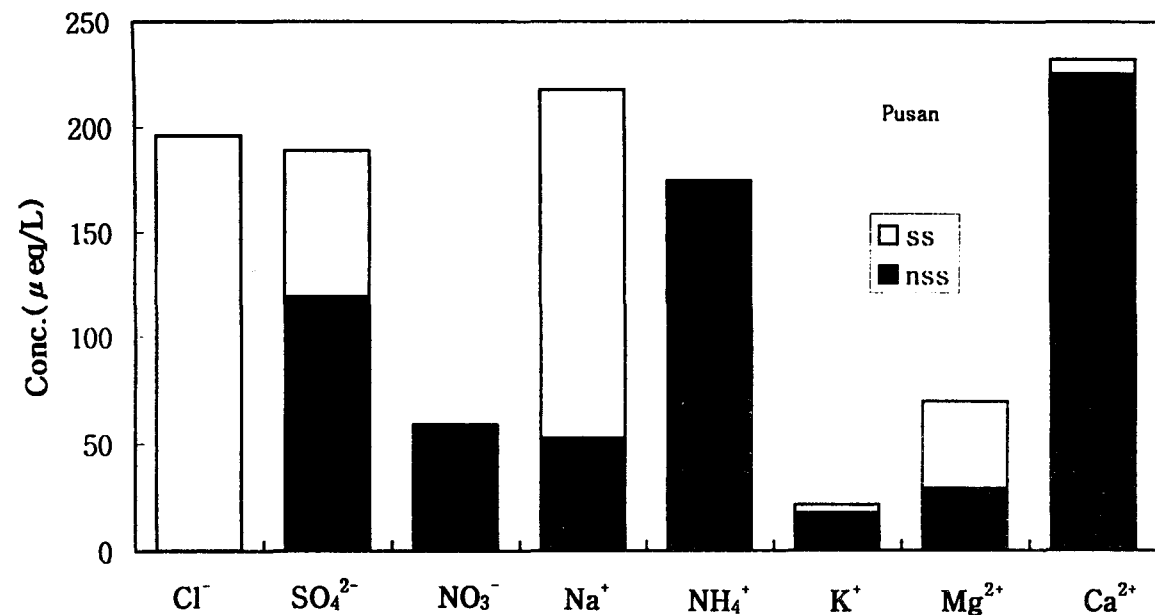


Fig. 5. Annual mean concentrations of each ion in precipitation from 4 sites in Pusan.

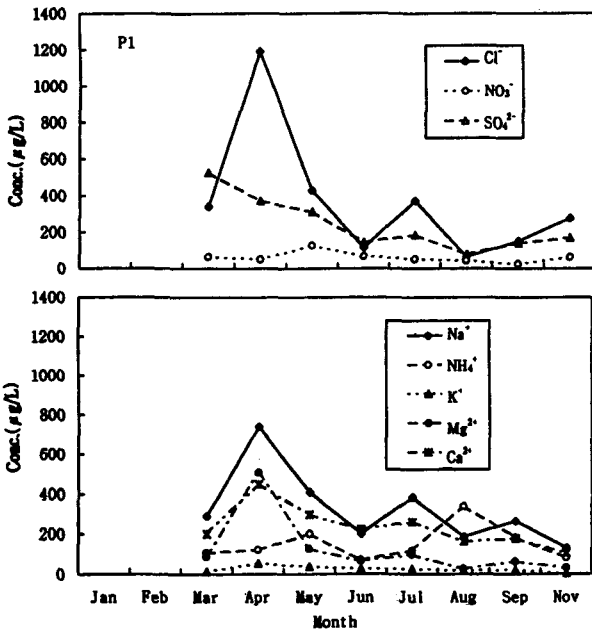


Fig. 6. Monthly variation of each ion concentration in precipitation at site P1.

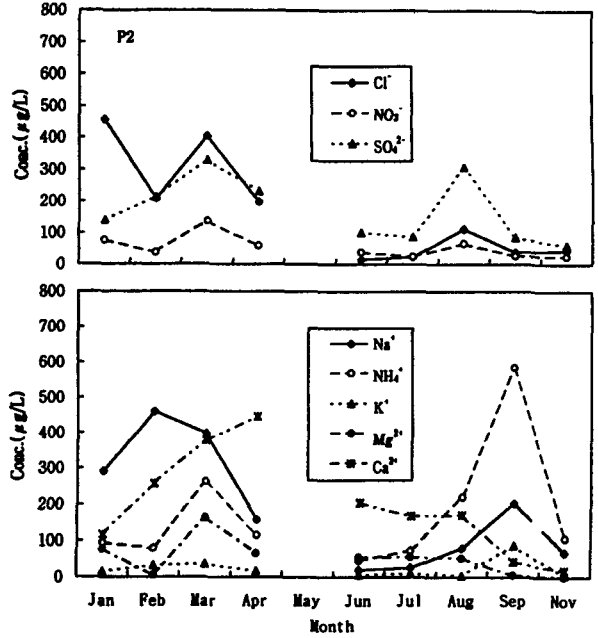


Fig. 7. Monthly variation of each ion concentration in precipitation at site P2.

여율은 약 41.7%를 차지하였다. 이는 강공언 외(1992)의 강화지역에서 측정된 해염의 기여율 34.1%보다도 다소 높은 결과로 나타났다.

또한, 각 지점별로 비해염성분의 영향정도를 검토해 보면 전 지점에서  $\text{NO}_3^-$ 는 비해염의 결과로 판단할 수 있으며, 그 농도수준도 지점별로 차이를 보이고 있으며  $\text{NO}_3^-$ 와 마찬가지로 pH의 산성화를 초래하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우는 해염에 인접한 지점 P1에서 다른 지점과 비해염 기원의 영향이 가장 큰 것으로 나타나고 있으나, 강우중 비해염에 의한 영향은 해염의 영향에 비해 5배 정도로 월등하게 높게 나타났다. 그리고, 다른 지점에서도  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원은 비해염이 해염에 의한 영향보다 훨씬 큰 것으로 나타났고, 해양에서 멀어질수록 해염의 기여도는 감소하는 결과를 나타내었다. 한편, 지점 P1에서 다른 지점과 비교해  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 다소 높게 나타난 원인은 관광이동에 의한 차량의 영향도 무시할 수는 없으리라 판단되지만 해염에 의한 기여가 17%로 지점 P2의 10%, 지점 P3의 5%, 지점 P4의 3% 정도에 비해 높았으며, 풍향이 남서풍계열이 주풍인 것을 고려할 때 지점 P1의 맞은편 1 km 부근에 위치한 제강소로부터 고정배출원에 대한 영향이 더욱 큰 것으로 판단된다. 이러한 결과에 따라 오염발생원에 대한 기여는 이동발생원의 영향도 크지만 고정발생원에 대한 영향이 중요한 원인이 되는 것으로 판단된다. 양이온의 경우에서도 마찬가지로  $\text{Na}^+$ 은 지점 P1에서 해염의 영향을 가장 많이 받고 있었으며, 해양에서 멀어질수록 토양등에 의한 비해염 기원의 영향이 증가함을 알 수 있었다. 또한,  $\text{Ca}^{2+}$ 과 마찬가지로 pH에 영향이 큰  $\text{NH}_4^+$ 의 경우에는 해염의 영향이 아닌 비해염에 의한 것으로 나타났으며, 해양에서 멀어질수록 농도의 증가를 보였다. 그리고 지점별로

$\text{NH}_4^+$ 의 농도수준을 고찰해보면, 내륙으로 갈수록 농도 증가를 보였으며 특히 지점 P4에서 다소 높은 농도수준을 나타내고 있다. 이는 지점 P4 부근에 하천이 형성되어 있으며, 하천에서의 유기물 분해에 의해 대기중으로 방출된  $\text{NH}_4^+$ 의 영향이 큰 것으로 판단된다. 한편,  $\text{Ca}^{2+}$ 은 비해염성분의 비율이 97%로 다른 이온들에 비해 가장 높은 결과를 나타내었으며 지역적으로는 지점 P4에서 월등히 높은 농도수준을 나타내었다. 그리고 해양에서 멀어질수록 해염의 영향이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 옥곤 외(1996)의 연구에서도 유사한 결과를 보고 하고 있으며, 대부분의  $\text{Ca}^{2+}$ 의 기원이 토양에서 대기중으로 비산되어 강우에 의해 세정제거되는 것으로 설명하고 있다. 또한,  $\text{K}^+$   $\text{Mg}^{2+}$ 도 내륙으로 갈수록 해염의 기여가 감소하는 경향을 나타내고 있었으며, 강우중 측정된 전 주요이온성분에 대한 해염기원의 기여율은 가장 해안에 인접한 지점 P1에서 53.5%를 차지하였으며, 가장 내륙지점 P4에서는 17.4%가 해염에 기원한 것으로 나타났다. 이처럼 부산지역 내에서도 지점에 따라 해염의 기여도가 상당히 큰 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있다.

한편, Figs. 6~9에 각 지점에서 주요이온의 시기별 농도변화 양상을 나타낸 것에서 알 수 있듯이, 지점 P1에서는 대부분의 이온이 4월에 높은 농도를 보였으나,  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 3월에  $\text{NH}_4^+$ 은 8월에 가장 높은 농도를 나타내었다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 3월  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 은 0.93으로 나타나 이 시기에 연소등의 인위적 공급의 영향이 큰 것을 판단할 수 있었으며, 특히 지점 P1의 1 km 부근에 위치한 제강소의 고정배출원이 주풍향인 남서풍에 의해 지점 P1의  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 대한 비해염 기원의 증가를 초래하고 있는 것으로 판단된다. 또한, 강우현상이 적었던 1월과 2월동

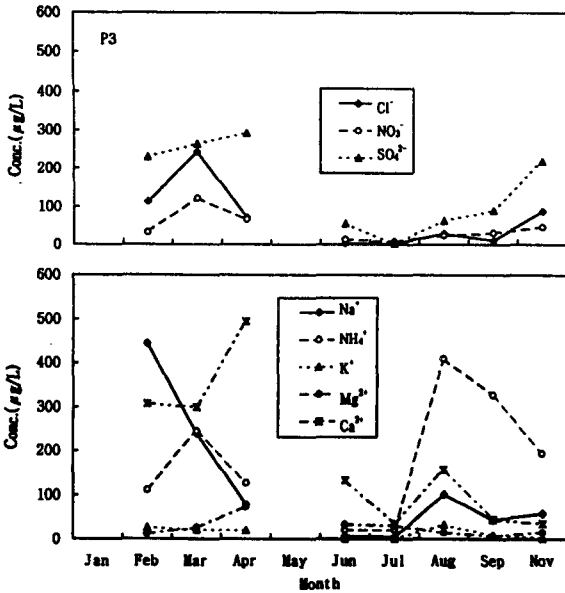


Fig. 8. Monthly variation of each ion concentration in precipitation at site P3.

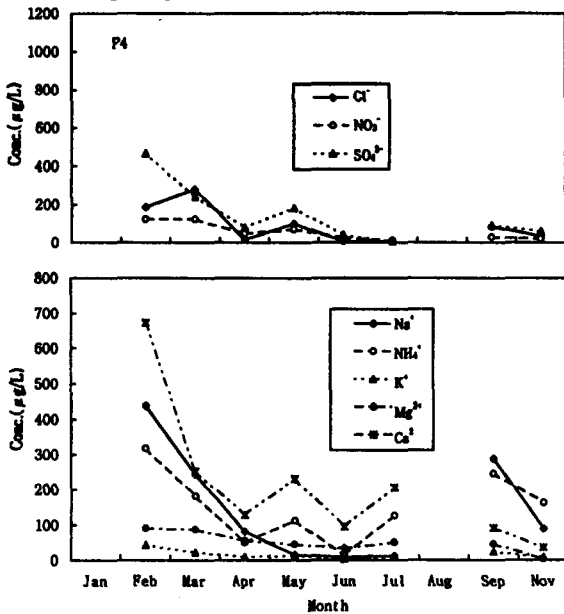


Fig. 9. Monthly variation of each ion concentration in precipitation at site P4.

안 대기중으로 방출된 해염과 비해염의  $\text{SO}_4^{2-}$ 기원이 대기중에 존재하면서 강우에 의해 제거됨으로서 나타난 농도증가도 원인중의 하나로 판단 할 수 있다. 지점 P2에서는 음이온이 3월에 높은 농도를 보였고,  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 8월에 상당히 높게 나타났다. 그리고 양이온 중  $\text{Na}^+$ 은 2월에  $\text{Ca}^{2+}$ 은 4월에 그의 양이온들은 3월에 높은 농도를 나타내었다. 반면,  $\text{NH}_4^+$ 은 9월에 가장 높은 농도를 나타내었다. 지점 P3에서의 시기별 변화양상은 지점 P2와 비교적 유사하나, 그중  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 성분이 8월이

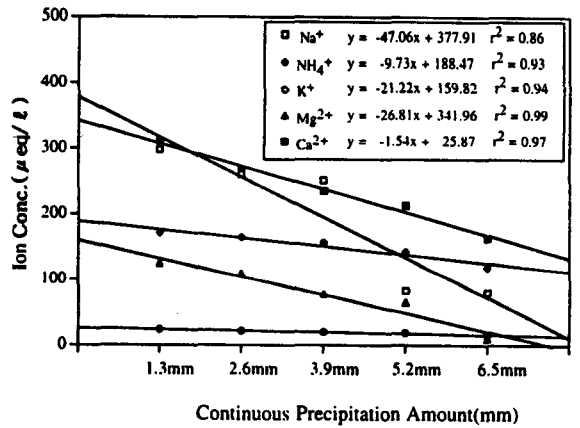
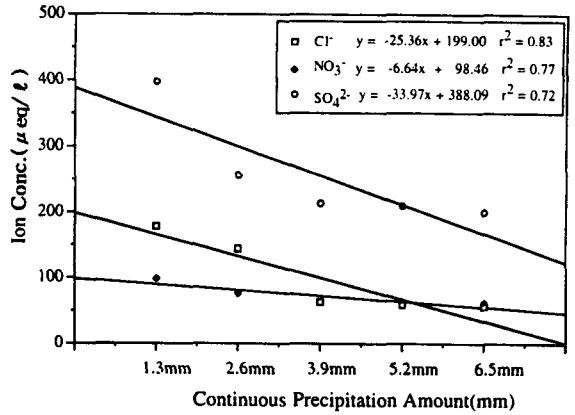


Fig. 10. Plot of each ion contents versus continuous precipitation amount.

후부터 농도증가경향이 보여 다른 지점과 다른 양상을 나타내었는데 이는 지역적으로 지점 P3가 도심의 중앙에 위치하여 상가 등 사무실이 밀집되어 있으므로 냉/난방으로 인한 연료연소 등의 영향이 원인중의 하나라고 사료된다. 한편, 지점 P4에서는 8월에 주요이온의 농도증가가 월등하고, 그중  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ 은 다른 지점에 비해 높은 결과를 보이고 있었다. 이러한 강우의 시기별 농도변화를 나타내는 주요이온중 특히  $\text{NH}_4^+$ 은 기온의 증가와 더불어 유기물 분해가 활발한 8월에 농도증가가 확인되었으며, 이는 토양으로부터의 공급에 의한 영향이 크게 작용하여 농도가 높아진 것으로 판단된다. 본 연구결과와 마찬가지로 강공인 외(1992)도 하절기에  $\text{NH}_4^+$ 가 높은 농도를 나타낸 것을 토양으로부터의 유기물분해에 의한 공급으로 설명하고 있다. 이처럼 각 지점에서 이온들의 시기별 농도변화 양상이 다르게 나타난 것은 각 지점마다 이온들의 공급원이 다를뿐만 아니라, 시기별로 지역특성에 따라 발생원에서의 인위적 활동의 영향에 의해 달라질 수 있는 것으로 사료된다. 그리고 4개 지점에서 공통적으로 장마기간인 6월과 7월에 주요이온의 농도가 대체적으로 상당히 낮게 나타나고 있으며, 이는 Table 1에서 나타난 부산지역 월평균

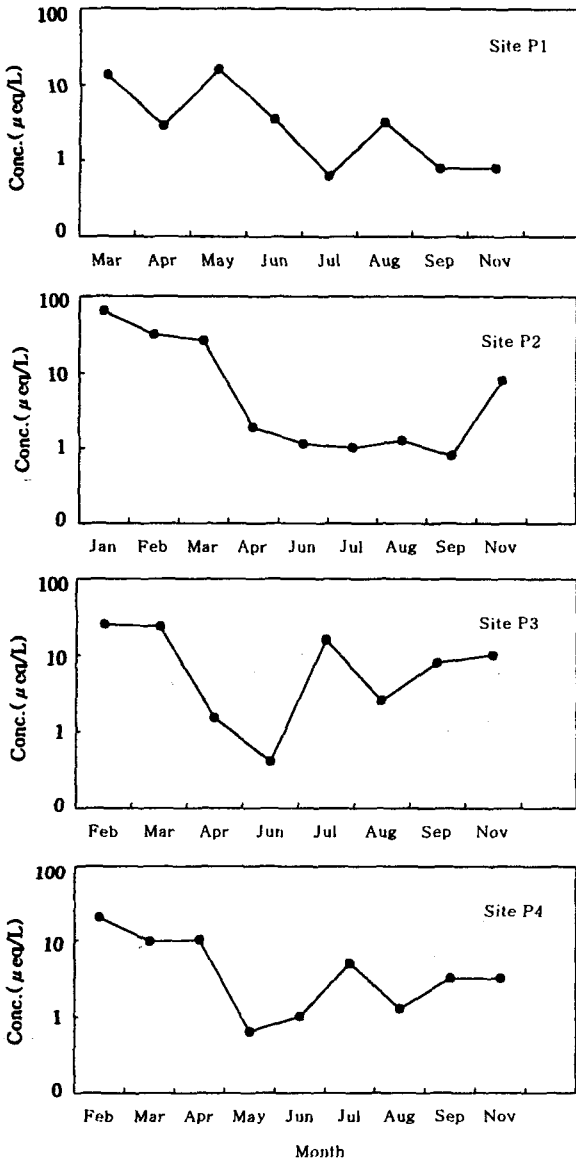


Fig. 11. Monthly variation of H<sup>+</sup> concentration in precipitation at sites.

강우량을 검토해보면 강우량이 적었던 시기에 이온성분의 농도증가를 나타내므로 6월과 7월에 오염 물질이 강우에 의한 세정효과가 컸던 것으로 판단된다.

한편 강우 지속에 따른 대기중 분진 및 가스상의 오염 물질들이 세정효과에 의해 제거되므로, 강우중 이온성분의 강우량에 따른 변화양상을 강우량이 많았던 시기에 채취된 5단계의 강우량 별 시료들을 분석하여 주요 이온의 농도변화를 Fig. 10에 나타내었다. 모든 이온성분들이 초기 강우에서 고농도를 보이다가 5번째의 후기 강우로 갈수록 저농도의 이온 함유량을 나타내었다. 이는 대기중의 주요이온이 초기강우에 의해 많이 세정되어 초기에 고농도를 보이다가 강우가 지속될수록 강우에 의한 세정 및 회석효과로 농도가 낮아지는 것으로 판

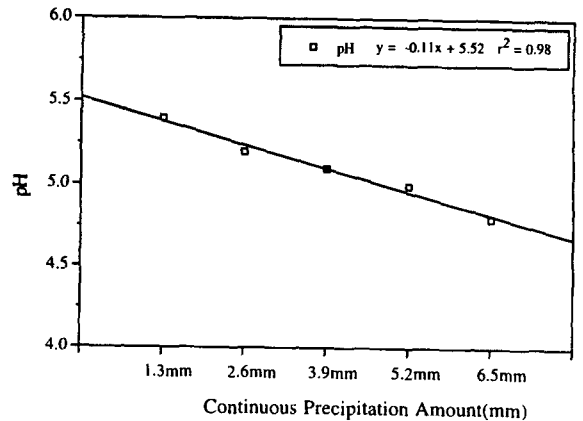


Fig. 12. A relation between pH and continuous precipitation amount.

단된다. 특히 주요이온 중에서도 농도 감소변화가 큰 이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 Na<sup>+</sup>으로 나타났으며, 이들 성분들이 초기 강우시 다른 이온들에 비해 제거 속도에 대한 차이가 큰 것으로 나타났다. 이러한 현상에 대하여 육곤 외(1996)는 오염물질이 강우에 흡수될 때, 가스상 뿐만아니라 입자상의 형태로 강우중에 흡수되어 양이온과 음이온의 형태로 용해되는 정도의 차이와 대기중 농도수준과 반응속도의 관계로 설명하고 있으며, 본 연구결과에서도 농도수준이 높은 성분에 대해서는 상관성이 높게 나타났다.

### 3.1.2 강우의 산성도와 주요이온과의 상관성

부산지역 4개 지점에서 1996년 1월부터 11월까지 채취한 초기 강우의 평균 pH값은 Table 1에서 알 수 있듯이 약 5.4로서, H<sup>+</sup>로 환산한 값은 13.20 µeq/l 이었다. 그리고 4개 지점에서 pH의 평균값은 5.2~5.6범위였으며, 지점 P1에서 5.6으로 가장 높았다. 부산지역 강우의 pH의 시기별 변화양상을 살펴보면, 1월과 2월동안에는 4.2~4.6으로 산성이 강하게 나타났으며, 4월부터 점차 회복되어 여름에 정상우를 보이다가 늦가을 11월에 접어들면서 다시 산성우경향을 나타내었다. 이러한 결과를 나타낸 원인중의 하나는 강우량에 따른 대기중 세정효과와 더불어 친수성 이온성분의 용해도에 따른 회석과도 관련이 있다고 볼 수 있으며, 발생기원의 기여도를 검토해보면 부산지역 4개 지점에서 측정된 강우의 산성도에 대한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 HNO<sub>3</sub>의 기여도는 각각 75~79%와 20~25%정도로 추정되었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 약 3배이상 산성도에 더 많은 기여를 하고 있는 것을 알 수 있었다. 특히, 1월과 2월의 동절기 경우에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 각각 0.63과 0.94로 나타났으며, 이는 화석연료의 사용에 따른 연소등에 의한 인위적기원으로부터 비해염의 영향이 큰 것으로 판단된다.

또한, 최근 강우에서의 산성은 기체상 및 입자상 알칼리 화학종인 암모니아와 칼슘에 의해 중화된다고 보고되고 있으며, 암모니아와 칼슘 화학종들에 의한 중화를 평가하기 위한 지수로서 강우중 [H<sup>+</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]비를 이용하여, 이 비가 1 이하이면 이들 염기성 물질에



의해서 중화되는 것으로 평가하고 있다(Bridgman, 1992). 이런 근거에 의해 부산지역의 강우를 검토한 결과  $[H^+]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 비는 0.07로 나타났으며, 강우 중  $NH_4^+$ 과  $Ca^{2+}$ 의 중화능력을 계산하기 위해 비혜염기 원의 이온밸런스  $[H^++NH_4^++nss-Ca^{2+}]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 를 구한 결과 약 2.3으로 나타났다. 따라서,  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 오염농도가 낮기 때문이 아니라 앞에서 설명한 바와 같이 알칼리 화합물 특히 암모니아와 칼슘에 의한 약 97% 정도의 중화능력 때문에  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 이 산성화작용에 큰 역할을 하지 못하는 것으로 나타났다.

그리고 각 지점에서 pH의 시기별 변화양상을  $H^+$ 농도로 환산하여 Fig. 11에 나타내었다. 지점 P1에서는 3월, 5월, 8월에 농도가 높았으며, 지점 P2에서는 1월에서 3월까지 높았다. 그리고 4월부터 8월까지  $H^+$ 농도가 2.51  $\mu eq/l$  (pH : 5.6) 이하로 낮은 농도를 보이다가, 11월에 다시 높아졌다. 반면에, 지점 P1과 P2보다는 보다 내륙지역인 지점 P3의 경우 4월, 6월, 8월을 제외하고는  $H^+$ 농도가 2.51  $\mu eq/l$  (pH: 5.6) 이상으로 높게 나타났고, 지점 P4에서도 지점 P3와 유사하게, 5월, 6월, 8월을 제외하고 2.51  $\mu eq/l$  (pH: 5.6) 이상이였다. 한편, 각 지점별로  $H^+$ 농도의 시기별 변화양상이 다른 것인 앞에서 언급한 바와같이 강우중  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 의 강우중화작용으로 pH의 변화에 많은 영향을 미치는 것으로 보고 되어 있다(옥곤 외, 1996; Hiroshihara, 1990). 따라서,  $[H^++NH_4^++nss-Ca^{2+}]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 와  $[H^+]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 비를 이용하여 부산지역 4개 지점에서  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 의 중화도(%)를 시기별로 계산한 결과 전 지점에서  $H^+$ 농도가 높았던 시기에  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 의 중화도가 다른 시기에 비해 5~15% 정도가 낮게 나타났다.

또한, 주요이온과 마찬가지로 강우지속에 따른 평균 pH의 변화양상을 살펴보면, Fig. 12과 같이 강우지속에 따라 평균 pH가 감소하는 경향을 보였으며, 강우량 증가와 pH변화의 회귀분석결과는 다음과 같다.

$$pH = -0.11 \times \text{Precipitation Ammount(mm)} + 5.52$$

이는 강우초기에 산성물질이  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 등에 의해 중화되고 이 중화물질들이 초기강우에 의해 세정됨으로써 인해 발생하는 현상으로 사료된다. 결국 실제 산성우 현상은 강우의 산도 측면에서 후속강우로 갈수록 증가함으로 산성우피해도 커진다는 것을 유추할 수 있으며, 이는 옥곤 외(1996)의 연구결과와도 유사하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 해안에 인접해 있는 부산지역의 특성을 고려하여 해안지역인 해운대(P1)와, 대연동 지점(P2) 그리고 보다 내륙지역인 서면(P3)과, 동래지점(P4)에서 1996년 1~11월까지의 기간동안 강우를 채취하여 pH와 주요이온의 시기별·지점별 농도변화를 측정하였다.

부산지역 초기 강우중 음이온 평균농도는  $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 의 순이었고, 양이온의 경우는  $Ca^{2+} > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$ 의 순으로 나타났다. 지점별로 이온의 조성비를 살펴보면 해안부근 지점인 P1과 P2에서는 해염기원인  $Cl^-$ 과  $Na^+$ 가 높은 농도를 나타내었고, 보다 내

륙지점인 P3와 P4에서는  $nss-Ca^{2+}$ 과  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도가 높게 나타났다. 부산지역 강우중  $Ca^{2+}$ 은 해수농도에 비해 농축률(Enrichment factor)이 매우 높은 결과를 나타내었다. 그리고, 다른 지점에 비해 지점 P1에서 해염의 기여율이 53.5%로 상당히 높게 나타났다. 또한, 부산지역 4개 지점에서 공통적으로 하계 6월과 7월에 주요이온의 농도가 대체적으로 상당히 낮게 나타났으며 이러한 결과는 이 시기에 강우현상의 빈도와 강우량의 증가에 따른 세정 효과때문으로 판단된다.

본 연구기간중 부산지역 초기 강우의 pH 평균값은 약 5.4로 나타났고, 강우의 지속에 따라 pH가 감소하는 경향을 보여 중화에 영향을 미치는 이온성분이 초기강우에 의한 제거가 큰 것으로 나타났다.

또한,  $[H^+]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 비 뿐만아니라 중화능력에 대한  $[H^++NH_4^++nss-Ca^{2+}]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 와  $[H^+]/[nss-SO_4^{2-}+NO_3^-]$ 비 등에 대한 검토결과에서  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 이 오염농도가 낮기 때문이 아니라,  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 의 약 97% 정도의 중화능력 때문에  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 이 강우의 산성화에 큰 역할을 하지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 강우의 산성화평가와 문제해결을 위해서는 pH와 이온성분농도만의 평가가 아닌 각 이온성분들의 기원추정에 따른 기여를 명확히 파악하고, 또한 그에 따른 발생원 대책을 강구할 필요가 있다.

#### 참 고 문 헌

- 강공연, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도시지역 강우의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191~197.
- 구자공, 박경렬, 1993, 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 대기보전학회지, 9(2), 147~153.
- 박성배 외 5, 1989, 서울지역 산성강우 현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 42~54.
- 손동현, 양성철, 1985, 서울시의 산성물질 강하현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 1(1), 33~41.
- 이기호, 허철구, 1996, 제주도 강우의 화학적 조성 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 5(6), 739~748.
- 玉坤, 金琅敬, 韓英鎬, 1996, 韓國釜山地域의降雨의化學的イオン特性, 安全工學, 35(5), 337~342.
- 中川良三, 1991, 神奈川縣 三浦半島における酸性降雨物, 安全工學, 30(1), 40~45.
- Arimoto, R., R. A. Duce, B. J. Ray, A. D. Hewitt and J. Williams, 1987, Trace elements in the atmosphere of American Samoa, J. of Geophy. Res., 92(D7), 8465~8479.
- Azhari, F. M. A. and R. P. Singh, 1990, Chemistry of Atmospheric Precipitation at the Western Arabian Gulf Coast, Atmos. Environ., 24A(12), 2927~2934.
- Bridgman, H. A., 1992, Evaluating rainwater contamination and sources in southeast Australia using factor analysis, Atmos, Environ., 26A, 1009~1022.
- Chan, W. H., D. B. Orr, W. S. Bardswick and R. J.

- Vet, 1985, Acidic precipitation in ontario study, Ontario Ministry of the Environment, APIOS 024/85, 025/85.
- Copper, H. H. & J. A. Lopez, 1976, Chemical Composition of Acid Precipitation in Central Texas, WASP, 6.
- EPA-600 / 9-79036, 1980, Acid Rain.
- Hansen, D. A. and G. M. Hidy, 1982, Review of questions regarding rain acidity data, Atmos. Environ., 16, 2107~2126.
- Hiroshihara et al., 1990, Analysis of Tow-Year Results of Acid Precipitation Survey within Japan, Bulle. Chem. Soc. Japan., 63(9), 2691~2697.
- Junge, C. E. and R. T. Werby, 1958, J. Met., 15, 417.
- Liljestrand, H. M. and J. J. Morgan, 1978, Chemical composition of acid precipitation in Pasadena, Calif. Envir. Sci. Technol., 15, 333~338.
- Oden, S., 1968, Swedish Nat. Sci. Res. Council., Ecology Committee Bull, 1, 68.
- Samara, C., Ch. Balafoutis and Th. Kouimtzi, 1988, Acid rain in Northern Greece, Tox. Envir. Chem., 16, 111~118.
- Samara, C., R. Tsitouridou and Ch. Balafouti, 1992, Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions, Atmos. Environ., 26B(3), 359~367.
- Zeng, Y. and P. K. Hopke, 1989, A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, Atmos. Environ., 23(7), 1499~1509.