

忠南 西海岸地域 降水 中 水溶性 이온 成分의 變化特性

정진도·이천호*

호서대학교 환경공학과 · 호서대학교 대학원 환경공학과
(2003년 10월 15일 접수; 2003년 12월 11일 채택)

Water Soluble Ionic Components in Precipitation at ChungNam West-Coast Area

Jin-Do Chung and Choun-Ho Lee*

Department of Environmental Eng., Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Department of Environmental Eng., Graduate School, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Manuscript received 15 October, 2003; accepted 11 December, 2003)

This study was compared each ingredient's local/seasonal change characteristics by analyzing anions and cations, watersoluble ionic components, from the precipitation of Dangjin and Anmyeon-do areas.

The samples were collected for 8 months from both spots between the period of April 1, 2002 to November 31, 2002. The precipitation samples were collected continuously through the entire duration of precipitation by using the wet-only automatic samplers. When rain continues to fall over 24 hours or occasionally, we considered those collected from 9 o'clock in the morning for 24 hours as the day's samples.

As a method to verify for the reliability of the analyzed data is concerned, we use the ion balance method and the electricity conductance method, was used widely as a way of watching the atmosphere by the WMO (World Meteorological Organization)/GAW (Global Atmosphere Watch). Also, Dangjin and Anmyun-do area confirmed that contains artificial pollutants by analysis of ion concentration data.

Key words : Ionic components, Ion balance method, Electricity conductance method, Ion concentration

1. 서론

산성비 문제는 국가간 또는 대륙간 규모의 대기 오염 중 하나로 이산화탄소의 증가로 인한 지구 온난화, 성층권 오존층 파괴문제와 더불어 전 지구 규모의 환경파괴 주요 요인으로 알려져 있다. 산성비는 인류 문명발달에 의한 부산물인 화석연료 사용에 의한 것으로 풍향과 풍속에 따라 차이는 있으나 수 백 km를 이동하여 주변국가에도 피해를 주고 있으므로 각국은 이에 따라 산성비 피해에 공동으로 대처하고 있는 실정이다.¹⁾ 이와 같이 국경을 초월한 산성비의 피해는 호수 및 하천 등의 육상, 수생 생태계 및 동식물의 생육, 인체 등에 심각한 악영향

을 끼치며, 금속의 부식, 산림의 황폐화, 구조물의 훼손 등 자연 및 생활환경에 여러 가지 피해를 야기하고 있다.^{2~4)}

현재 우리나라의 산성비 연구 실태는 강우의 pH 측정을 중심으로 한 연구에서 화학적 조성 중심의 연구로 발전하였으며 또한, 통계적 해석 등으로 발전하고 있다.^{6,10)}

최근 아시아에서도 급속도로 산업화가 진전됨에 따라 다량의 인위적 대기오염물질들의 배출량이 급격히 증가하고 있는 것으로 조사된 중국과, 자국의 환경문제에 대한 관심이 고조되어 있는 일본의 중간에 위치 한 우리나라는 지리적 여건으로 인해서 대기오염물질의 장거리 이동현상중 하나인 산성비에 대한 연구는 그 어느 때보다도 절실하다고 하겠다.^{7,11)} 우리나라의 경우, 1983년 이래 환경부에서 강수에 대한 산도를 측정 한 결과 연평균 pH는 5.0 ~ 5.4로 조사된바 있다. 그러나 pH 4.5이하의 산성비

Corresponding Author : Jin-Do Chung, Department of Environmental Eng., Hoseo University, Asan 336-795, Korea
Phone : +82-41-540-5743
E-mail : jdchung@office.hoseo.ac.kr

Table 1. Ion chromatography system used for chemical analysis

	Anion	Cation
Eluent	1.8 mM Na ₂ CO ₃ + 1.7 mM NaHCO ₃	20 mM MSA (Methane Sulfonic Acid)
Flow rate	2.0 ml/min	1.0 ml/min
Column	AG4A-SC Guard Column AS4A-SC Separated Column	CG12 Guard Column CG12 Separated Column
Suppressor	ASRS(Anion Self Regeneration Suppressor)	CSRS(Cation Self Regeneration Suppressor)
Detector	Conductivity Cell Detector	Conductivity Cell Detector
Output range	10 μ s	10 μ s

도 자주 측정되고 있다. 서울의 경우, 1991년 2월 pH 최저값이 3.0을 기록하였는가 하면, 1982년에는 서울의 종로에서 pH값이 2.5로 측정된 사례까지 발표되었다.⁸⁾ 특히, 우리나라의 경우, 봄철에 중국에서 불어오는 편서풍과 황사 등의 영향으로 SO₂나 입자상 오염물질 등이 많은 영향을 미칠 것으로 보고된 바 있다.^{9,12)}

대류권에서의 빗물의 생성과 반응기작은 일반적으로 rainout과 washout으로 구분된다. rainout은 대기 중의 입자상, 가스상 오염물질이 구름 속에서 응결 핵으로 작용되면서 제거되는 것으로서 장거리 이동과 관련이 깊으며, washout은 빗방울이 지표면으로 내리는 동안 대기에 존재하는 오염물질을 흡수 및 흡착시켜 제거하며 이는 국지적인 요인에 영향을 많이 받는다. 대기 중에서 상승하는 공기가 단열 냉각되어 과포화 되면 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등을 포함한 용액 핵을 중심으로 한 적운이 생긴다. 적운 생성과 동시에 HNO₃, NH₃ 등의 수용성 가스도 운적 중에 흡착된다. 그러므로 강우의 산도를 결정하는 것은 대기중의 수용성이온(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)의 양이라 할 수 있으며, 이 수용성이온의 변화특성을 통하여 산성 강하물의 화학 성분분석을 수행함으로써 산성비의 영향을 분석할 수 있다.

편서풍 지역에 위치한 충남 서해안 지역은 황사와 같은 자연 대기입자와 인위적 오염 이동에 따른 영향을 크게 받고 있어, 이에 대한 정확한 예측과 그 영향에 대한 피해를 최소화 할 필요가 있고, 산성 강하물의 서해 경유 유입량을 산정하여 장애 발생될 수 있는 국가간의 환경 분쟁에 대비한 기초자료 생산이 절실한 실정이다. 따라서 본 연구에서 당진 및 안면도 지역의 강수 중 수용성 이온성분인 음이온, 양이온을 분석하여 각 성분에 대한 지역적/계절적 변화 특성을 비교하였다.

2. 실험 및 분석 방법

2.1. 시약 및 기기

수거된 강수 시료는 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography : DIONEX, DX 300)를 사용하여 F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 9개 이온을 분석하고, 이때 용리액 및 표준 용액 제조에 18 M Ω 의 탈 이온수를 사용하였다. 음이온의 분석을 위한 용리액은 1.8 mM Na₂CO₃ + 1.7 mM NaHCO₃ 혼합용액, 컬럼은 AS4A-SC, 양이온의 분석을 위한 용리액은 20 mM MSA(Fluka)를 각각 사용하였다. 또한 분석에 사용된 표준용액은 Accus사의 표준용액(1,000 ppm)을 이용하여 ppb~ppm 단위의 여러 개의 표준 용액을 제조하여 사용하였으며, 분석 조건은 Table 1과 같다.

2.2. 시료채취지점

시료 채취지점은 Fig. 1과 같이 우리나라 서해안에 위치하고 있는 당진과 안면도 지역으로 국지적인 오염발생원(도로변, 공단지대 등)에 의한 영향을 비교적 적게 받는 지역으로 선정하였다. 시료 채취는 충청남도 당진군 소재 S대학 공학 1관(4층) 옥상(해발고도 : 50 m)이며, 이곳은 해안가로부터 약 15 km 떨어져 있다. 안면도 지역의 시료채취는 충남 태안군 안면읍 소재 기상청 산하 지구대기 감시 관측소(해발고도 : 40 m)로서 서해안으로부터 약 100 m 떨어져 있다.

2.3. 시료 채취 및 보관 방법

시료채취기간은 2002년 4월 1일부터 2002년 11월 31일까지로 약 8개월 간 이다. 강수 시료는 자동 강수 채수기(wet-only automatic sampler)를 이용하여 비가 내리는 전 과정에 걸쳐 지속적으로 채수하였으며, 24시간 이상 지속 또는 단속적으로 비가 내릴 경우에는 당일 09시부터 익일 09시까지를 당일 시료로 취급하였다. 또한, 현장에서의 오염을 방지하기 위하여 매 강수 예보가 있을 때마다 원통형 채

수기에 비닐백을 교체하여 강수를 받고 비닐백 채로 수거하여 시료의 오염을 최소화하도록 하였으며 이 시료 채취방법은 절차가 간단하여 시료의 오염 없이 채취가 가능함이 검증되었다.¹⁴⁾ 수거된 비닐의 밑 부분을 가위로 자른 다음 시료의 일부(약 100 ml)를 버린 후 미리 세척 후 건조시킨 폴리에틸렌 병(Nalgene, HDPE 60 ml 또는 125 ml) 2개에 넣은 후 4°C 냉암소에 보관한 후 하나는 pH와 전기전도도를 측정하고 나머지 시료는 0.45 μm 셀룰로오즈 필터를 이용하여 입자상 물질을 제거한 후 수용성 이온 성분들을 분석하였다.

강수 시료를 위의 각각의 병에 옮기는 과정을 'bottling' 이라 하며, 이 과정을 수행할 때에는 비닐장갑을 착용하여 시료의 오염이 없도록 하였으며 각각의 시료 병은 비닐에 봉한 후 분석 전까지 4°C 이하로 냉장 보관하였다. 그리고 강수시료의 용기로 사용된 폴리에틸렌 병은 다른 재질의 것에 비해 강수 중 무기이온성분들에 대해 안정한 것으로 알려져 있다.

당전에서 사용된 강수채취 방식은 자동채수기에 의한 방식으로서 인위적으로 강수시 마다 덮개를 열어줘야 하는 종래의 수동식 채수기에 비하여 불확실성을 줄일 수 있다. 토양입자나 해염입자 등의 유입, 또는 건조침착(dry deposition)의 영향을 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 높이가 104 cm로 지표면으로부터 오염을 최소화하도록 설치하여

감지능력은 0.03~0.05 mm/h로 빗물강도에 최소감지능력을 가지고 있다. 이렇게 강우센서의 강도를 높게 한 이유는 초기 강우에 대기로부터 세정된 오염물질이 농축되어 있어 초기강우를 수거하지 못하면 전체 강하량 산정에 중요한 영향을 미치기 때문에 센서의 감지능력을 향상시켜 초기강우를 수거하기 위함이다.

2.4. pH 및 전도도 측정

강수의 pH와 전도도는 시료를 수거한 후 가능한 빠른 시일 내에 측정하도록 하였으며 4°C 냉장 보관하였던 시료에 대해서는 상온(20~23 °C)으로 유지시킨 후 측정하도록 하였다. pH 측정 전에는 pH = 4.0 과 pH = 7.0의 두 표준 완충용액을 사용하여 pH meter를 보정하고 그 때 얻어지는 slope가 95% 이상 나오도록 보정한 후 사용하였다. pH와 전도도 측정 시 매 시료 측정마다 Electrode를 충분히 증류수로 닦아 이전 시료에 대한 영향을 없애고 시료가 충분히 평형에 도달하도록 한 후 그 때의 값을 기록하였다.

2.5. 계산 방법

2.5.1. 강수량을 고려한 가중평균농도

월별 및 계절별 당량 농도값(μeq/l)은 단위 강수량을 고려한 가중 평균값(volume weighted mean : VWM)으로 계산식은 다음과 같다.

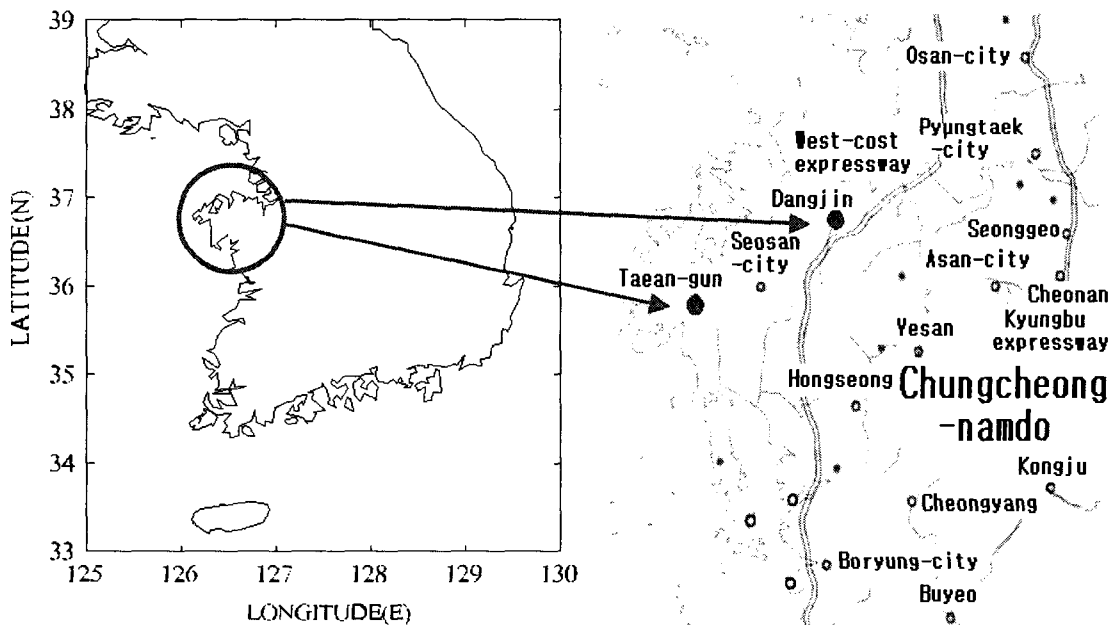


Fig. 1. The sampling site.

$$VWM = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i C_i)}{\sum_{i=1}^n P_i}$$

여기서, P_i 는 i 번째 빗물의 양이고, C_i 는 i 번째의 농도 값이다. 또한, 연구대상 지점이 해안가에 인접하여 있으므로 바다에서 유입되는 수용성 이온 성분을 제거하여야 한다.

2.5.2. 해염 및 비해염 입자 기원

인위적 기원에 의한 침착량 파악에는 해염입자 기여 분(해양유래 성분)을 확실히 추정하고, 이것으로부터 비해양 유래성분의 양을 산출할 필요가 있다. 이것을 nss-(non sea salt)로 표시하며, 현재는 Na^+ 기준에 의해 값을 산출하고 있다. 강우 중에 함유된 Na^+ 양은 고층 대기중에 부유하고 있고 시료채취 지점이 해안가에 근접하고 있으므로 모두 해양기원으로 하고, 해양유래의 성분농도 비율은 해양-대기-(구름)-강우 중으로 변화하지 않는다고 가정해서 산출한 것이다. 이 결과는 방소영²⁴⁾ 등의 결과와도 일치하는 경향을 보인다.

Table 2는 해수 1 kg중 이온량을 나타낸 것이다. Table 2의 자료를 분석해보면 해수 1 kg 중 Cl^-/Na^+ 는 1.797로¹⁶⁾ 약 1.8의 비율로 되어 있으며, 해양기원은 ss-로 표시한다. 위의 표를 기준으로,

$$\begin{aligned} ss-[SO_4^{2-}] &= SO_4^{2-}/Na^+ \times \text{강우 중 } [Na^+] \\ &= 2.65/10.56 \times \text{강우 중 } [Na^+] \\ &= 0.251 \times \text{강우 중 } [Na^+] \\ ss-[Cl^-] &= 1.797 \times \text{강우 중 } [Na^+] \\ ss-[Ca^{2+}] &= 0.038 \times \text{강우 중 } [Na^+] \\ ss-[Mg^{2+}] &= 0.12 \times \text{강우 중 } [Na^+] \text{ 로 나타난다.} \end{aligned}$$

비해양기원은 nss-로 표시되며,

$$\begin{aligned} nss-[SO_4^{2-}] &= \text{강우 중 } [SO_4^{2-}] - ss-[SO_4^{2-}] \\ nss-[Cl^-] &= \text{강우 중 } [Cl^-] - ss-[Cl^-] \\ nss-[Ca^{2+}] &= \text{강우 중 } [Ca^{2+}] - ss-[Ca^{2+}] \\ nss-[Mg^{2+}] &= \text{강우 중 } [Mg^{2+}] - ss-[Mg^{2+}] \end{aligned}$$

로 계산되어 진다.⁶⁾

Table 2. Ion composition per sea-water of 1 kg (when salt element is 34.5g)

Ion	g	m mol	Ion	g	m mol
Na^+	10.56	455.0	Cl^-	18.98	535.1
K^+	0.38	9.2	Br^-	0.065	0.81
Mg^{2+}	1.27	52.5	SO_4^{2-}	2.65	27.6
Ca^{2+}	0.40	10.2	HCO_3^-	0.14	2.35
Sr^{2+}	0.013	0.15	BO_3^-	0.026	0.44

(Japan Acid Rain Measurement)¹⁶⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 강수 시료 분석결과

2002년 4월 1일부터 2002년 11월 30일 까지 당진과 안면도 지역에서 채취한 강수중의 pH, 전기전도도($\mu S/cm$), 수용성 음이온($F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$) 및 양이온($Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$)의 강수량가중평균농도(VWM)를 각각 Table 3과 Table 4에 나타내었다. 수용성이온 Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} 등과 같은 이온들은 대기중에 존재하다가 이러한 이온을 중심으로 한 적운이 생긴다. 적은 생성과 동시에 HNO_3, NH_3 등의 수용성 가스도 운적 중에 포함되게 된다. 이러한 과정에서 수용성이온에 의한 산성도의 증가가 나타나며 Na^+, K^+ 등의 이온에 의해 운적의 알카리도의 증가가 일어난다. 그러므로 강수시료의 이온 분석은 강수의 산도를 분석하는데 중요한 인자가 되며 또한 기초적인 자료가 되는 것이다.

이전의 연구²⁴⁾에서 강수의 화학성분을 요인분석(factor analysis)한 결과를 크게 3가지로 구분하여 오염물질의 기원을 설명하였다. 첫째 해양기원의 지표물질은 Na^+ 로서 Cl^-, Mg^{2+} 와 상관성이 높으며, 둘째 토양과 도로먼지의 지표물질은 Ca^{2+} 로서 K^+, NH_4^+, NO_3^- 와 상관성이 높으며 특히 NH_4^+ 와 NO_3^- 는 동물의 배설물이나 비료성분의 지표물질이기도 하다. 셋째, 산업 배출기원의 지표물질은 H^+ 로서 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 와 상관성이 높은 것으로 보고된 바가 있다.

당진지역과 안면도 지역의 이온성분 및 pH, 전기전도도의 강수량 가중평균농도(VWM)는 Fig. 2와 같이 나타났다. 당진지역의 경우 SO_4^{2-} 30.2 $\mu eq/l$, NH_4^+ 27.9 $\mu eq/l$, Cl^- 20.6 $\mu eq/l$ 순으로 나타났고, K^+ 는 2.1 $\mu eq/l$ 로 가장 낮게 분석되었다. 안면도 지역은 SO_4^{2-} 100.42 $\mu eq/l$, Na^+ 96.4 $\mu eq/l$, Cl^- 90.5 $\mu eq/l$ 순으로 나타났으며 F가 1.3 $\mu eq/l$ 로 가장 낮게 분석되었다.

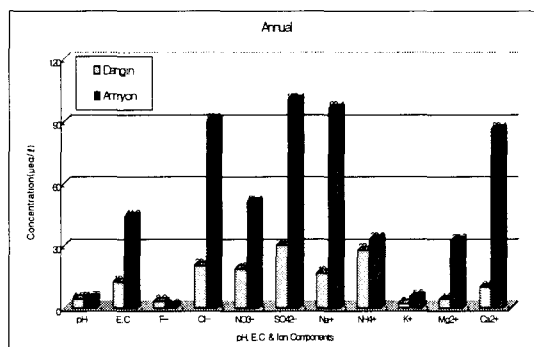


Fig. 2. Volume-weighted mean concentration for pH, E.C and water soluble ionic components at Dangjin and Anmyon-do.

忠南 西海岸地域 降水 中 水溶性 이온 成分의 變化特性

Table 3. pH and major chemical components in precipitation at Dangjin

Month	Preci (mm)	pH	E.C (μS/cm)	Anion(μeq/ℓ)				Cation(μeq/ℓ)				
				F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁻	NH ₄ ⁻	K ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺
2002/4	88.5	5.2	13.4	7.9	21.2	13.3	28.9	18.7	47.5	8.3	2.1	10.8
5	114.5	6.0	11.7	7.8	10.8	16.3	17.4	9.5	45.8	2.2	0.9	10.6
6	55.0	6.3	23.0	14.5	12.2	23.1	57.3	12.6	91.3	3.0	1.5	7.7
7	386.6	5.0	8.2	2.0	7.1	14.7	22.0	7.5	24.1	0.7	2.0	4.1
8	707.7	4.7	7.3	1.4	23.6	12.7	14.1	16.5	8.1	1.0	4.1	3.9
9	45.1	4.4	27.7	7.7	31.4	40.4	75.2	29.3	65.9	4.6	6.9	31.4
10	104.8	3.8	46.0	3.8	36.2	65.7	135.7	32.7	75.9	6.3	12.3	50.1
11	17.2	4.6	60.6	4.2	168.0	68.3	116.1	156.6	93.2	9.8	49.2	7.6
Spring	203.0	5.4	13.4	7.9	21.2	13.3	25.9	18.7	47.5	8.3	2.1	10.8
Summer	1149.3	4.8	8.4	2.2	17.5	13.8	18.8	13.3	17.8	1.0	3.3	4.1
Fall	167.1	3.9	42.5	4.9	48.5	59.2	117.3	44.5	75.0	6.2	14.6	47.7
Annual	1519.4	4.6	12.7	3.3	20.6	19.0	30.2	16.8	27.9	2.1	4.3	9.8

Table 4. pH and major chemical components in precipitation at Anmyon-do

Month	Preci (mm)	pH	E.C (μS/cm)	Anion(μeq/ℓ)				Cation(μeq/ℓ)				
				F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁻	NH ₄ ⁻	K ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺
2002/4	52.5	4.2	243.1	7.0	224.0	173.0	724.6	324.0	103.0	29.0	102.0	703.0
5	174.0	5.0	15.7	0.3	28.5	26.1	31.2	23.5	27.6	4.5	8.7	27.4
6	45.0	4.5	23.6	1.9	38.1	32.0	64.6	48.1	62.0	5.7	7.1	9.7
7	149.0	5.0	8.7	0.4	8.7	15.9	24.1	15.8	30.4	0.2	0.4	2.7
8	362.0	4.9	46.7	1.3	143.0	64.8	78.8	142.0	22.7	5.0	55.1	69.2
9	14.0	4.9	21.5	0.0	21.7	33.7	43.7	21.9	45.3	1.8	7.9	42.9
10	68.0	4.6	10.9	0.3	10.7	19.4	27.6	9.4	21.9	1.5	4.5	10.6
11	20.0	4.4	30.4	0.3	55.8	33.4	79.0	60.7	45.5	6.6	13.9	20.0
Spring	257.0	4.7	76.4	2.0	100.0	67.4	205.2	118.0	46.0	11.0	34.7	200.0
Summer	556.0	4.9	34.6	1.1	98.7	49.0	63.0	100.0	27.9	3.8	36.5	46.5
Fall	102.0	4.6	16.2	0.3	21.0	24.1	39.9	21.2	29.7	2.5	6.8	16.9
Annual	915.0	4.8	44.3	1.3	90.5	51.4	100.4	96.4	33.2	5.5	32.7	86.4

안면도 지역이 당진 지역보다 이온농도가 상당히 높지만 pH는 두 지점이 비슷하게 측정되었다. 즉 안면도 지역은 이온성분을 많이 함유하고 있어도 산성물질과 중화물질이 비슷한 농도로 존재한다. 또한 Na⁺, Cl⁻ 이온에서 보듯이 해양과 가까이 위치해 있을수록 해양기원물질의 영향을 많이 받는 것으로 볼 수 있다.

3.2. 강수분석 자료의 신뢰성 검토결과

현재 강수중에 함유된 이온성분의 신뢰성을 평가하는 방법에는 세계기상기구(WMO)/지구대기감시(GAW) 프로그램에서 추천하고 있는 이온수지법(ion balance method)과 전기전도도법(elective conductivity method)이 있다. 이온수지법은 분석된 시료 중에서 함유된 음이온의 당량농도 총합

(F⁻ + Cl⁻ + NO₃⁻ + SO₄²⁻, μeq/ℓ)과 양이온 당량농도의 총합(Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Mg²⁺ + Ca²⁺, μeq/ℓ)의 비로 확인하는 것이다. 또한 전기전도도법은 실측치와 HCO₃⁻를 고려한 예측치의 비로 검토하는 것으로 WMO/GAW에 자세히 제시되어 있다. 따라서 이 연구에서도 전세계적인 Network으로 운영되고 있는 WMO/GAW 프로그램에서 권장하고 있는 이온수지법과 전기전도도법을 이용하여 분석 자료의 신뢰성을 검증하였다.

3.2.1. 이온 수지법

당진지역과 안면도지역의 이온 수지법에 의하여 분석 자료의 신뢰성을 검토해 본 결과 총 양이온의 농도와 총 음이온의 농도를 이용해서 상관성(r²)을 구하면 Fig. 3 과 같이 r² = 0.9429, r² = 0.9620

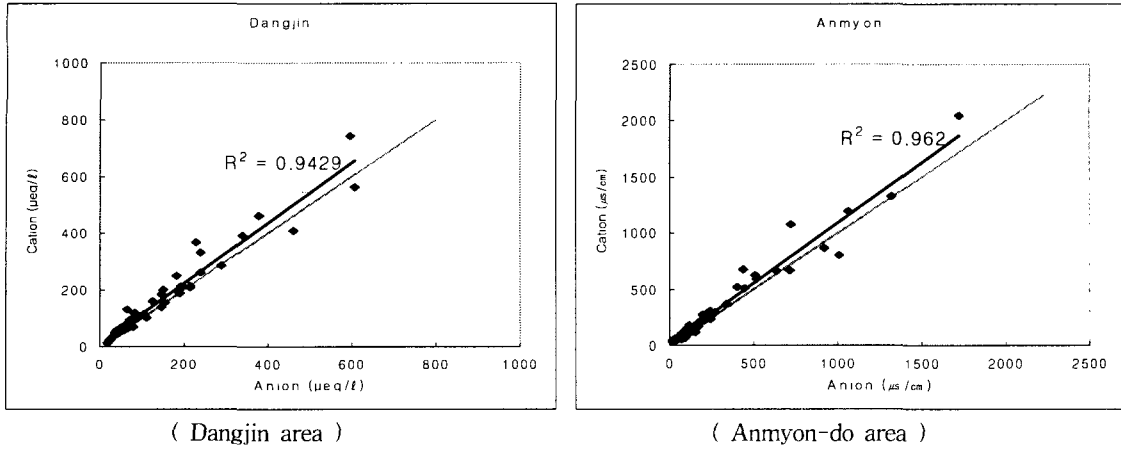


Fig. 3. The correlation between anion and cation sums.

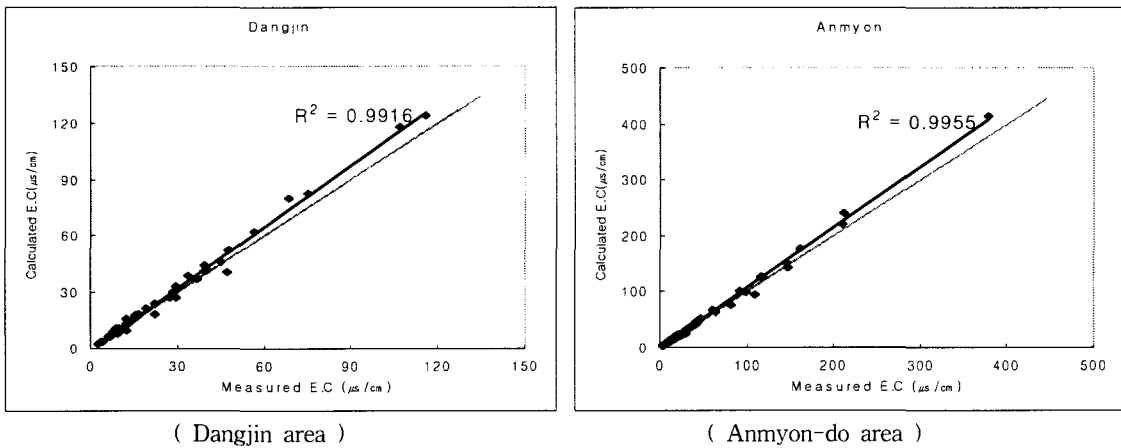


Fig. 4. The correlation between measured and calculated conductivity values.

으로 WMO/GAW에서 허용하는 오차범위 이내의 결과를 얻어 신뢰성을 확보할 수 있다.

이론적으로는 총 양이온의 농도와 총 음이온의 농도가 항상 정확하게 일치해야 하나, 실제적으로는 차이가 나는 경우가 있다. 이는 분석의 오차가 있거나, 측정되지 않은 주요 이온성분이 있을 경우에 일치하지 않게 된다.

3.2.2. 전기전도도법

당진과 안면도 지역의 전기 전도도법에 의하여 구한 계산된 전기전도도 값과 실측된 전기전도도 값을 이용해서 상관성($r^2=0.9916$, $r^2=0.9955$)을 검토해 본 결과 각각 Fig. 4 와 같은 결과를 얻어 신뢰성을 확보할 수 있다. 이때 계산식에 의해서 구한 전기전도도의 값은 $[H^+]$ 의 중요성이 크기 때문에 pH의 측정정도가 E.C._{cal}값에 크게 영향을 미치는 것을 염두에 두지 않으면 안 된다. 이온 수지는 잘 일치하나 측정된 전기 전도도와 계산된 전기전도도

차이가 큰 경우에는 전기전도도 측정이 잘못되었거나 양이온, 음이온농도 측정값이 동시에 크거나 작은 경우일 수 있다. 특히 유기산과 같은 산기여 성분이 강수 중에 있을 경우에는 이온 수지를 계산할 때 고려해 주어야 한다. 또한 강수의 이온농도측정은 보통 시료채취부터 분석 시까지 어느 정도의 시간이 걸리므로 그 동안에 강수 중 이온농도 변화가 있을 수 있다.

3.3. 강수량과 pH와의 관계

pH값은 일반적으로 강수의 산도(acidity)를 나타내는 것으로 알려져 있어 산성비 연구의 초기 단계에서는 단지 이 값을 중요시하였으나 점차 강수를 구성하고 있는 이온성분들에 대해서 그 중요성이 증가하고 있다. 본 연구기간 동안 측정된 당진지역 강수의 평균 pH 값은 4.6, 안면도 지역 강수의 평균 pH 값은 4.8로 당진지역과 안면도 지역이 비슷하게 나타났다. 이 값들은 강수 중 모든 이온성분

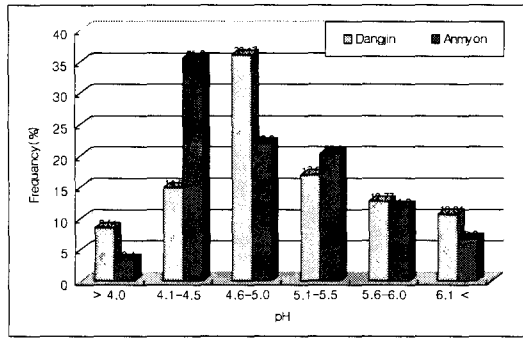


Fig. 5. Histograms for pH measurement of individual precipitation in study at Dangjin and Anmyon-do.

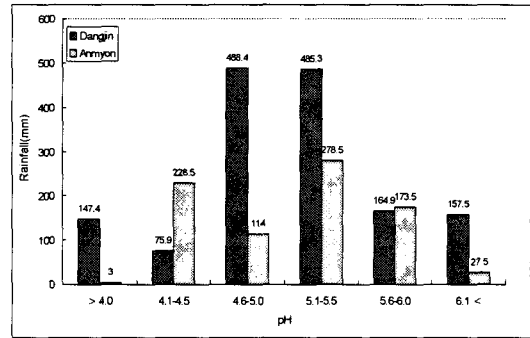


Fig. 6. Relationship between rainfall and pH at Dangjin and Anmyon-do.

의 평균농도 계산에서의 마찬가지로 강수량을 고려하여 얻은 강수량 가중평균 pH이다. 오염의 우려가 없는 원거리 지역 강수의 pH가 5.0 근처임을 고려할 때, 당진 지역과 안면도 지역 강수의 산성화 진척도는 심한 것으로 보인다.

당진지역 강수의 pH 4.6은 일본 4.76보다 낮으며, 중국의 4.66~5.84에 비해서는 비슷하거나 약 1.2정도 낮고, 산성비 강하가 심한 북미의 4.3~4.7이나 동유럽의 4.2~5.0과 비슷하게 나타났다.

Fig. 5는 당진지역과 안면도 지역 강수의 pH 범위별 발생빈도를 나타낸 것으로 pH 범위대별 발생빈도를 보면 당진지역은 4.6 ~ 5.0사이의 범위가 38.3%로 최고의 빈도를 나타내었고, pH 4.0이하는 8.5%, pH 6.1이상은 10.6% 이었으며, 산성비 기준인 pH 5.6이하의 총 발생빈도는 약 76.8%로 나타났고, 안면도 지역은 4.1 ~ 4.5사이의 범위가 35.6%로 최고의 빈도를 나타내었고, pH 4.0이하는 8.5%로 당진 지역 보다 3배 정도 높고, 산성비 기준인 pH 5.6 이하의 총 발생빈도는 약 81.4%로 나타났는데 이것은 당진과 안면도 지역에 산성비가 그만큼 내렸다는 것과 같고, 또한 pH의 저하요인인 음이온이 상대적으로 많이 포함되어 있음을 추측할 수 있다.

Fig. 6은 측정기간 중의 강수량(mm)과 pH 범위대별 측정치를 나타낸 것으로 당진 지역의 경우 전체 강수량 1519.4 mm 중 여름철인 7, 8월에 약 64%(973.7 mm)로써 pH 4.6 ~ 5.5 사이이다. 이는 여름철의 장마로 인한 대기 중의 세정효과로 볼 수 있다. 반면 봄이나 가을철에는 강수량 200 mm 미만이며, pH 4.5 이하이거나 pH 5.6 이상이다. 강수량이 적을 때는 대기 중 세정효과가 적어 산성물질이 많거나 중화물질이 많은 경우이다.

안면도 지역은 pH 4.1 ~ 6.0 사이로 당진 지역과 다른 양상을 나타낸다.

4. 요약

당진지역과 안면도 지역의 강수특성을 비교해 보기 위하여 수용성 이온성분 및 pH, 전기전도도 등을 2002년 4월 1일부터 2002년 11월 30일까지 당진 지역 총 47개의 시료와 안면도 지역 총 59개의 시료를 측정 분석해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 강수의 신뢰성 검토에는 WMO에서 사용하고 있는 이온수지법과 전기전도도법에 의한 방법 두 가지를 사용하였는데, 당진 지역의 강수는 이온수지법($r^2 = 0.9429$), 전기전도도법($r^2 = 0.9916$)의 값을 나타냈으며, 안면도 지역의 강수는 이온수지법($r^2 = 0.9620$), 전기전도도법($r^2 = 0.9955$)의 값을 보임으로써 WMO에서 권고하는 분석 자료에 대한 신뢰성을 확인 할 수 있었다.
- 2) 당진과 안면도 지역의 pH 분포는 당진 지역이 년평균 pH 4.6, 안면도 지역이 년평균 pH 4.8로 산성비 기준인 5.6보다 산성을 나타내었다. 산성비 기준인 pH 5.6이하의 총 발생빈도는 당진이 약 76.8%, 안면도 지역이 81.4%로 나타났는데 이것은 두 지역에서 산성비가 그만큼 내렸다는 것과 같고, 또한 pH의 저하요인인 음이온이 상대적으로 많이 포함되어 있음을 추측할 수 있다.
- 3) 강수량과 pH와의 관계를 살펴보면 당진 지역과 안면도 지역 모두 여름철인 7, 8월에 강수량이 집중되었고 pH 또한 4.1 ~ 5.5 사이로 봄철이나 가을철에 비해 pH가 높게 나타났다. 이는 여름철의 장마로 인한 대기 중의 세정효과로 볼 수 있다.

참고 문헌

- 1) Tamaki, M. and I. Koyama, 1991, The Acid Rain Observed on Ground Level in Japan A Review of Mayor Recent Issues and problems, J. Japan Soc. Air Pollut., 26(1), 1-22.

- 2) Howells, G., 1990, Acid Rain and Acid Waters, Ellis Horwood, 9-62/134-165pp.
- 3) Legge, A. H and S. V. Krupa, 1990, Acid Deposition : Sulphur and Nitrogen Oxides, Lewis Publishers, 1-6pp.
- 4) Knotkova, D. and K. Barton, 1992, Effects of Acid Deposition on Corrosion of Metals, Atmospheric Environment, 26A(17), 3169-3177.
- 5) Kupchella, C. E. and M. C. Hyland, 1989, Environmental Science, Allyn and Bacon, 329-340pp.
- 6) 황성욱, 2000, 부산지역 산성강우의 화학적 성상과 pH 영향인자의 해석에 관한 연구, 동아대학교 대학원 석사학위논문, 1-10pp.
- 7) 한국과학재단, 1994, 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성강하물의 침착에 관한 연구, 한국과학재단, 20-32pp.
- 8) 중앙일보, 1982, 빗물의 산성도 매년 심해져, 1982년 11월 2일자 6면.
- 9) Dianwu, Z., 1988, Acid Rain in Southwestern China, Atmos. Environ., 22(2), 349-359.
- 10) 조석주, 최금숙, 김홍주, 김정영, 김광래, 김광진, 1999, 서울지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 서울시 보건환경연구원보, 246-256pp.
- 11) 최무운, 1990, 지구과학, 자유출판사, 17-53pp.
- 12) 환경부, 1999, 산성비 감시 및 예측기술 개발, 5-20pp.
- 13) 권우택, 김선태, 나춘기, 박기학, 이남훈, 이주삼, 홍지형, 황갑성, 1996, 산성우조사법, 동화기술, 333-358pp.
- 14) 홍승희, 1998, 한반도 도시, 도서 및 산림지역 강수의 화학적 특성에 관한 연구, 연세대학교 대학원 석사학위논문, 22-30pp.
- 15) H. Hiroshi, M. Kitamura, A. Mori, I. Noguchi, T. Chizumi, S. Seto, T. Takeuch and T. Deguchi, 1995, Water and Soil Pollution, 85, 2307.
- 16) 酸性雨調査法研究會, 1996, 酸性雨の調査法, 酸性雨調査法研究會の日本環境大氣科.
- 17) 오길영, 양수인, 이원진, 1999, 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 15(4), 385-392.
- 18) 이강웅, 강성현, 오재룡, 김경렬, 1998, 해양기원 DMS의 대기중 황화합물 기여도 연구, 한국대기보존학회 춘계학술대회요약집, 195pp.
- 19) 박종수, 1999, 인천지역 강우의 산성도 및 화학적 특성에 관한 연구, 서울시립대학교 대학원 석사학위논문, 12-25pp.
- 20) Gary, J. S., 1992, Acid Rain, Encyclopedia of Environmental 1, Science and Engineering, Gordon and Breach Science Publishers, 1-10pp.
- 21) 김희강, 김신도, 나진균, 김동술, 정일래, 문길주, 이종범, 홍민선, 1995, 대기오염개론, 동화출판사, 59-80pp.
- 22) John, H. S., 1986, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, 695-719pp.
- 23) WMO/GAW, 1996, Report of the workshop precipitation chemistry laboratory techniques, WMO/GAW, 102, 14-16.
- 24) 방소영, 최재천, 박상순, 조경숙, 오성남, 2002, 한반도 배경지역 강수 중 수용성 이온성분의 화학적 특성 분석, 한국기상학회지, 39(1), 29-41.