D-1

한반도 강우의 화학조성

Chemical Composition of Precipitations in Korea

이보경*, 최성중, 이용근, 이동수

연세대학교 이과대학 화학과

I 서론

최근들어 산성비가 동북아 지역의 주요 환경문제로 대두되면서 국내의 산성비감시활동도 정부의 관련기관을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 현재 약 130여곳에서 정기적인 산성비관측이 이루어 지고 있으며 여기서 얻어진 결과는 도시와 산림지역의 산성비 현황파악과 대책수립에 기초자료로 활용되고 있다.

한편 산성비의 장거리 이동경로와 근원지 추적에 필요한 도서, 해안등 원거리지역 산성비 관측은 매우 제한되어 있으며 또 산성비화학의 이해와 산성비모델검증에 필요한 주요이온성분자료도 매우 제한적으로 얻어지고 있다. 본 연구실은 최근에 위의 공간을 채울 목적으로도서지역과 해안지역으로 구성된 배경산성비 감시망(Korean Monitoring of Acid Precipitation, KoMAP)을 운영하고 있는데 지금까지의 결과를 발표한다.

II 연구방법

강수는 1994년 5월 부터 서해의 소청도 소청등대, 군산의 군산대학, 동해의 울릉도 울릉등대, 그리고 내륙에서는 서울시내와 강원도 춘천군등에서 반자동강수채취기로 24시간 단위로 채취하였다. 서울을 제외한 모든 지점들은 지역오염원으로부터 떨어져 있고 인가가 3~4채 정도되는 곳에 위치하고 있다.

자체적으로 제작한 반자동 강수채취기는 비가 올때만 뚜껑이 열리는 wet-only sampler 이며 서울에서는 1993년 2월부터 바켓을 사용한 bulk sampling도 병행하였다. bulk시료는 비가올때까지 노출하다가 비가 오면 다음날 오전에 포집하고, 연일 비가 오는 경우 24시간 단위로 수거하였다. 포집시료는 냉장고에 보관하고 2~3주에 1회씩 실험실로 옮겨와 pH와 전기전도도를 측정하고 여과한후, 다시 냉장고에서 이온성분을 분석할때까지 보관 하였다. 이온분석은 통상 시료채집후 8주내에 이루어 졌다.

pH와 전기전도도는 각각 Orion model 501 pH meter와 Dionex사 전도도검출기로 측정하였고 이온성분은 Dionex DX500 이온크로마토그래프로 정량하였다.

III. 결과및 고찰

각 지점에서의 pH와 이온성분의 평균값은 Table 1과 같다. 모든 측정치에 대한 양이온총량과 음이온총량간의 상관성과 실측전도도와 계산전도도간의 상관성이 r^2값이 0.96, 0.92로 (그림 1, 2) 화학분석자료의 신뢰도는 높다.

조사기간중 pH의 단순 평균값은 4.8~5.5로 지금까지 보고된 값과 유사하고중량 평균값(Volume-weighted average)은 4.7~5.1로 이웃 일본보다는 다소 높다(Hara et al., 1990). 각 지점별로 살펴보면 춘천이 4.7로 가장낮고, 서울이 4.7~4.8, 소청도와 군산이 5.1로 동에서 서로 갈수록 pH가 높아지는 경향을 보였다. 서울의 경우 bulk 시료의 pH는 wet-only 시료보다 약간 높게 관측되었는데 이는 건성침적물의 완충작용때문으로 여겨진다. 서울 Bulk시료 pH의 계절변동은 그림 3에 나타내었다. 사계절중 최대값과 최소값이 모두 나타난 봄철에 pH변동이 가장 큰데 이는 산과 염기의 배출량이 이 계절에 집중된데에 한 원인이 있는 것으로 본다. 특히 pH 7이상인 염기성 강우는 탄산칼슘을 다량 함유한 황사의 영향으로 해석된다.

Table 1. Annual mean of pH and chemical composition of rain.

Site	pH		Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss-SO_4^{2-}
	arithmatic average	volume weighted average					μeq/l					
Seoul (bulk)	5.1	4.8	16.0	33.2	95.7	14.9	12.2	95.6	3.85	8.29	58.9	94.2
Seoul (wet)	5.0	4.7	11.1	18.3	94.1	19.2	6.97	66.0	2.09	3.63	15.0	63.3
Soch'ŏng	5.5	5.1	56.5	8.21	36.2	1.27	53.3	38.2	4.46	22.8	16.6	29.8
Ch'unch'ŏn	4.9	4.7	9.07	13.8	36.1	19.1	5.82	44.3	2.19	2.38	10.7	35.4
Kunsan	5.2	5.1	24.6	5.10	35.4	8.77	22.8	16.4	4.40	5.90	18.7	6.32
Kwanaksan	4.8	4.8	17.7	14.9	57.4	14.4	12.8	39.5	4.12	6.44	20.6	55.9

빗물중의 주요 음이온은 염소이온(Cl^-), 질산이온(NO_3^-) 및 황산이온(SO_4^{2-})이며 이중 SO_4^{2-}가 40~70%로 주성분을 이루며 NO_3^-와 Cl^-가 각각 10~25%, 15~50%를 차지하여 일본과 유사한 조성을 보이고 있다(Hara et al., 1990). NO_3^-와 SO_4^{2-}의 당량비(N/S ratio)는 약 0.19~0.31로 일본보다는 다소 낮은 값을 보이며(Hara et al., 1990; Hara, 1993), 겨울에 낮고 여름에 높은 일본과 유사한 계적적 변동은 SO_x배출의 겨울철 편중과 기상요인으로 해석된다.

양이온 NH_4^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, H^+, K^+중 NH_4^+는 40~80%의 높은 비중을 차지하며 절대농도도 북미의 3배 (Munger and Eisenreich, 1983; Kawaja and Jusain, 1990), 일본의 약 2배(Hara et al, 1990; Zaho et al, 1988)정도로 높다. NH_4^+의 농도는 다른 이온에 비해 서울과 다른지역가느이 차이가 심한 것으로 나타났다.
지역에 비해 서울은 기여를 하는 것으로 나타났으며, 이보다 2년전에 국립환경연구원이 서울의 불광동에서 관측한 값(국립환경연구원, 1991)과는 비슷하다. 서울에서 대표적 산중화물질인 NH_4^+의 농도가 높은 것은 이 지역에 집중된 인구나 산업활동 때문으로 사료된다. 역시 또다른 염기인 Ca^{2+}도12~14%로 높아서 H+의 상대적인 기여도는 북미의경우(40%)보다 적게 나타 났다. 내륙의 청정지역인 춘천의 경우에는 H^+가 23%로 서울보다는 상대적으로 산 중화물질이 적어 H^+의 비중이 크게 나타났다.

IV. 결론

1) 한반도 강수의 주된 산유도물질은 SO_4^{2-}이고 그 농도는 산성화가 많이된 북미나 유럽 강수와 유사할정도로 높다. 그러나 산중화물질인 NH_4^+, Ca^{2+}등의 농도는 이들지역보다 훨씬높아 강수의 pH는 낮지 않다.

2) 관측기간중 강우의 화학조성은 지역배출물의 지배를 주로 받는 것으로 보이며, 입기성 물질보다는 산성물질이 더 멀리 이동하여 도시보다는 도쪽에 위치한 근교의 강우가 더욱 산성화되는 것으로 보인다.

참고문헌

1. Hara, H., Ito, E., Katon, T., Kitamuka, Y., Komeiji, T., Oohara, M., Okita, T., Sekiguchi, K., Daguchi, K., Damak, M., Yamanata, Y. and Yoshimura, K., 1990, Analysis of Two-year Results of acid Precipitation Survey whith in Japan, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63, 2691-2697.
2.Hunger, J. W. and Eisenreich S. J., 1983, Continental-scale Variations in Precipitation Chemistry, *Environ. Sci, Technol.*, 17(1), 32A-42A.
3. NAPAP, Summary Report of the U. S. National Acid Precipitation Assessment Program, Vol. 1, Report 6.
4. 한상훈, 여인학, 이상열, 김인양, 1980, 서울지역에 있어서의 산성강우 현상에 관한 연구, 서울시 보건 환경 연구소, 22, 261-292.
5. 심상규, 강창희, 김용표, 1994, 제주도에서의 빗물이온농도 분석, 대기보존학회지, 10,(2),98-104.
6.기상연구소, 산성비에 관한연구 II,1993 ,연구보고서

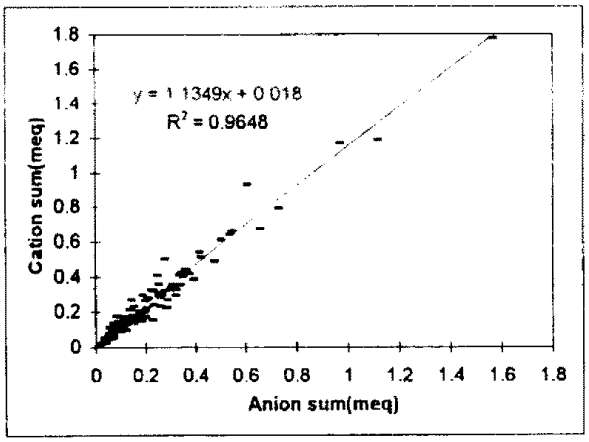

Fig. 1 Ion balance of the sample

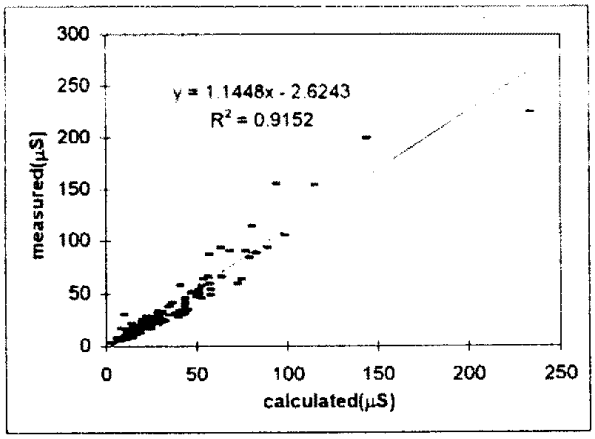

Fig. 2 Correalation between calculated and measured conductivity

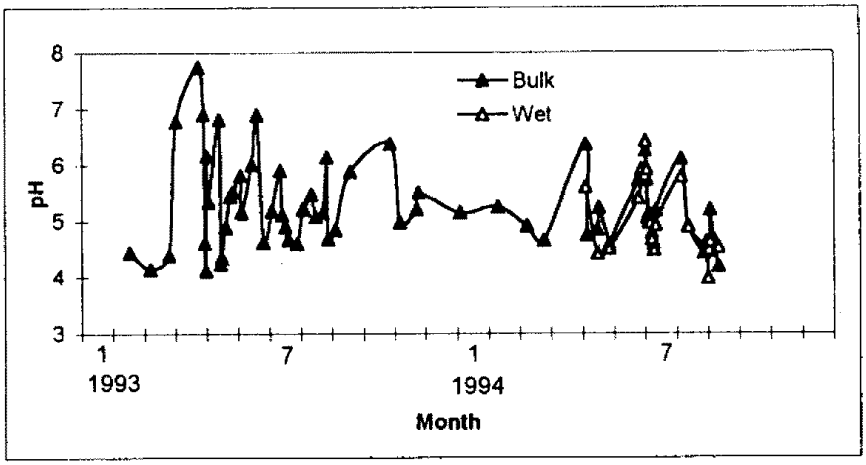

Fig. 3 Time variation of pH of Seoul rain