

## PE5) 청정지역 대기경계층 강수의 오염 특성

### Pollution Characteristics of Precipitation in Atmospheric Boundary Layer of Clean-Air Area

고희철 · 강창희 · 김원형 · 신찬성 · 고선영

제주대학교 화학과

#### 1. 서 론

최근 동아시아 지역은 높은 인구 밀도와 급격한 에너지 소비 증가로 다량의 대기오염물질들을 방출하고 있다. 특히 우리나라와 인접한 중국은 급속한 공업화로 많은 양의 대기오염물질을 방출하는 것으로 알려지고 있고, 중국의 동부 공업지대에서 발생된 다량의 아황산 가스는 편서풍을 타고 장거리 이동되어 한반도 지역 강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상된다. 이러한 주변 국가의 오염 영향을 파악하기 위해서는 자체 오염원이 없는 청정지역에서 그 농도를 측정해야 한다. 제주 지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 국내에서는 가장 청정도가 높은 것으로 평가되고 있다. 특히 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있고 주변에 자체 오염원이 없어서 대기 배경농도 측정은 물론 대기 경계층 상층부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 비교적 수월하게 관찰할 수 있는 지역이다(강창희 등, 1999). 본 연구는 이러한 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 강수시료를 지속적으로 채취하여 각종 성분들을 분석하고, 강수 성분의 오염 특성을 규명한 결과이다.

#### 2. 연구 방법

강수 시료는 자동강우채취기(신일상사 Model SL-4-001)를 사용하여, 한라산 1100 고지(북위 33° 2' , 동경 126° 27')와 제주시 지역에서 동시에 채취하였다. 1100 고지 강수 시료는 1997년 3월부터 1999년 12월까지는 1주일 단위로, 2001년에는 매 강우별로 총 144개 시료를 채취하였다. 그리고 제주시 강수는 제주대학교에서 1997년 1월부터 2001년 12월까지 매 강우별로 총 251개의 시료를 채취하였다. 강수 시료는 먼저 pH와 전기전도도 측정하고, 나머지 시료는 이동분하여 주요 이온성분 분석용 시료는 4 °C 냉장실에, 또 유기산 및 MSA 분석용 시료는 chloroform 한 방울을 가한 후 -20 °C의 냉동고에 보관하였다. 강수 주요 성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>은 AAS, ICP 및 IC로 분석하였다. 또한 빗물 중에 극미량으로 용해되어 있는 F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sup>3</sup>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분 역시 IC를 이용하여 분석하였다(Jaffrezo et al., 1998).

#### 3. 결과 및 고찰

##### 3.1. 강수시료 분석결과

한라산 1100 고지에서 채취한 총 144개, 제주시 지역에서 채취한 총 251개의 강수 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고 주요 성분들을 분석하였다. 측정된 강수의 부피가중평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.84 ~ 5.00과 4.70 ~ 5.00의 범위를 보여 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 1100 고지와 제주시 지역이 각각 8.8 ~ 16.1 μS/cm, 13.4 ~ 28.6 μS/cm로 제주시 지역이 다소 높은 값을 나타내었다. 또한 이 지역 강우의 주요 이온성분들의 당량농도는 1100 고지에서 Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > H<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 제주시 지역에서 Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > H<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 순으로 두 지역이 비슷한 경향을 보였다. 그러나 절대 농도는 제주시 지역에 비해 1100 고지가 더 낮게 나타났으며, 특히 해염 성분인 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분의 경우 그 차이가 두드러져 제주시 지역이 해양 영향을 훨씬 많이 받는 것으로 조사되었다.

### 3.2. 강수의 오염 특성

강수의 산성화 요인을 알아보기 위하여 산성 음이온 6종의 상대적인 조성비를 조사해 본 결과 무기 산 음이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 1100 고지에서 각각 62%와 29%로 총 91%, 제주시에서 각각 59%, 35%로 총 94%이었고, 주로  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 가 강수의 산성화에 기여하는 것으로 조사되었다. 반면에 유기산 이온인  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 농도분석 결과로부터  $\text{HCOOH}$ 와  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 산성화 기여도를 조사해 본 결과 1100 고지에서 두 성분이 모두 4% 정도, 제주시 지역에서 두 성분이 각각 3%와 2% 정도로 나타났다. 그리고 이러한 유기산의 산성화 기여율은 대략 8~5% 정도로 비교적 그 영향은 크지 않은 것으로 확인되었다. 또한 이들 산성 물질의 중화 요인을 중화인자(neutralization factor)를 구하여 조사해 본 결과  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율은 1100 고지, 제주시 두 지점에서 각각 22%, 39% 정도이고,  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화는 두 지점에서 각각 16%, 22%로  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화효과가 큰 것으로 나타났다. 또 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 자유산성도(free acidity)는 두 지점에서 각각 38%와 28%의 값을 보였다.

한편 인자분석(factor analysis)을 실시하여 오염원의 영향을 조사해 본 결과 3개의 인자를 추출했을 때 전체 인자 중 1100 고지는 79.6%, 제주시는 70.0%의 설명력을 보였다(Lee et al., 2000; Seto et al., 2000). 1100 고지의 경우 첫 번째 인자는 50.6%의 설명력을 보였고  $\text{H}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분이 높은 인자 적재치를 나타내었다. 또 두 번째는 인자는 19.6%의 설명력을 보였고  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 이 높은 적재치를 보였으며, 세 번째는 9.4%의 설명력을 보였고  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 가 높은 인자 적재치를 나타내었다. 반면에 제주시 지역 강수의 경우 첫 번째 인자는 39.8%의 설명력을 보였고  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 이 높은 적재치를 나타내었다. 또한 두 번째는 인자는 17.7%의 설명력을 보였고  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분이 높은 적재치를 보였으며, 세 번째는 12.4%의 설명력을 보였고  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 가 높은 인자 적재치를 나타내었다. 이상과 같은 결과로 보아 1100 고지의 강수는 인위적 오염 영향을 가장 크게 받고, 다음으로 해양 영향, 그 다음으로 식물과 토양 영향을 많이 받는 것으로 해석된다(Chebbi et al., 1996). 그러나 제주시 지역 강수의 경우 1100 고지와는 달리 해양 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 오염 영향, 그 다음으로 식물과 토양 영향이 큰 것으로 추정된다.

### 참 고 문 헌

- 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정지역 강우의 분석: 1997-1998년 한라산 1100 고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
- Chebbi A., and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, Atmospheric Environment, 30(24), 4233-4249.
- Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, Atmospheric Environment, 32(14/15), 2705-2708.
- Lee B. K., S. H. Hong, and D. S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, 34, 563-575.
- Seto S., M. Oohara, and Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, Atmospheric Environment, 34, 621-628.