

한반도 배경지역 (안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성

Acidity and Chemical Composition of Precipitation at Background Area of the Korean Peninsula (Anmyeon, Uljin, Gosan)

김상백* · 최병철 · 오숙영 · 김 산¹⁾ · 강공언²⁾
기상연구소 지구대기감시관측소
¹⁾신성대학 환경연구소, ²⁾원광보건대학 환경과학과
(2005년 11월 21일 접수, 2005년 12월 26일 채택)

Sang-Baek Kim*, Byoung-Cheol Choi, Suk-Yeong Oh,
San Kim¹⁾ and Gong-Unn Kang²⁾
Korea Global Atmosphere Watch Observatory / METRI / KMA,
¹⁾*Environment Research Institute / Shinsung University*
²⁾*Department Of Environmental Industry, Wonkwang Health Science College*
(Received 21 November 2005, accepted 26 December 2005)

Abstract

Precipitation samples were collected at Anmyeon (1997~2004), Uljin, and Gosan (1998~2004), the background area of the Korean Peninsula. These samples were analyzed for the concentration of 9 major ionic components (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) with including a pH and an electric conductivity. Data quality for these samples was verified by ion balance and conductivity balance which are based on GAW manual for precipitation chemistry and the number of valid data at Anmyeon, Uljin, and Gosan is 249, 173, and 188, respectively.

During the study period, the precipitation-weighted average pH at Anmyeon, Uljin, and Gosan was found to be 4.81, 4.87 and 4.89, respectively and each annual average pH was showed below pH 5.6 for every site. From the frequency survey on the precipitation acidity, the occurrence rate of acid rain below pH 5.6 is greater than 80% for every site. Particularly, the highest occurrence rate for strong acid rain below pH 4.5 was found at Anmyeon, 32.1%, compared with other sites (10.4% at Uljin, 15.4% at Gosan). That's because acidifying species ($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^-) are remarkably high concentration at Anmyeon.

Key words : Precipitation, Acidity, Ionic components, pH, Electric conductivity

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)41-674-6420, E-mail : sbkim1971@kma.go.kr

1. 서 론

동아시아 지역은 세계 인구의 30% 이상이 밀집되어 있는 지역이면서 최근의 급속한 경제 발전상황과 맞물려 산성비와 이와 관련된 대기질 악화에 관한 위기감으로 관심이 집중되고 있는 지역이다. 실제 이 지역에서의 대기오염물질 배출량은 1980년대부터 급격한 증가를 보이면서 현재는 전 지구배출량의 3분의 1 수준에 도달하였으며, 그 증가 추세도 세계적 추세에 비하여 월등히 빠른 속도로 진행되고 있다. 동아시아 지역의 연간 SO₂ 배출량은 1990년 이후 북미와 유럽연합의 수준을 이미 넘어섰고, NO_x의 경우는 이들 국가와 비슷한 수준에 도달하고 있는 것으로 알려져 있다(Higashino *et al.*, 1997).

이와 같이 동아시아 지역의 대기질 악화에 관한 환경문제가 대두되면서 1990년대 이 지역의 산성우에 관한 연구가 집중 보고되었고(Grant *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1996; Dawei *et al.*, 1994; Yamaguchi *et al.*, 1991; Hara *et al.*, 1990), 그 결과 1993년 일본에서 동아시아 지역 산성우 전문가들이 참석한 국제회의가 최초로 개최되었다. 이후 수차례의 지속적인 국제협의를 통하여 동아시아 지역의 국제 공동 산성우 모니터링의 필요성에 대해서 동의하였고, 마침내 2001년 한국, 중국, 일본 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성우 모니터링 네트워크(EANET)가 본격 가동되기 시작하여 이 지역의 산성우 모니터링 결과가 보고되고 있다(EANET Report, 2004, 2003, 2002).

산성비의 피해는 문화재나 건물의 부식(Camuffo, 1992), 토양이나 호수의 산성화(Melack *et al.*, 1985), 산림의 파괴(Casado *et al.*, 1989) 등 그 피해 사례가 다양하고 광역적으로 발생하므로 측정망을 중심으로 한 공간적인 연구(Lynch *et al.*, 1995; CRIEPI Report, 1994; Hedin *et al.*, 1994)가 활발히 진행되어 왔다. 국내에서도 1978년에 서울, 울산지역 강수에 대한 pH 측정을 기점으로 1980년부터 환경부에서 서울에 20개 지점, 1983년부터 전국 49개 지점에 산성우 채취기를 설치하고 강수의 산성도를 측정하고 있다(국립환경연구원, 1983). 이러한 산성비 측정망의 광범위한 확충과 아울러 보고된 연구결과에 의하면, 대기오염물질 발생원이 집중된 대도시나 공단지역에서의 강수 산성도와 그 특성이 구체적으로 제시되고(김지

영 등, 2000; 오길영 등, 1999; 나춘기와 정재일, 1997; 강공언 등, 1996; 강공언 등, 1992), 비오염지역으로 인식되어 온 농촌이나 해안 및 섬지역에서도 산성비 발생빈도가 증가한다는 연구결과가 보고된 바 있다(이근준과 정용승, 1996; 강공언 등, 1995; 최재천 등, 1994; 송기형 등, 1992).

이와 같이 산성비에 대한 다수의 구체적 연구에도 불구하고 기존연구는 대부분 1년이나 2년 정도의 단기간의 연구기간을 통한 한정적 연구와 특정 피해사례에 대한 사례연구가 대부분이었다. 그러나, 최근 문제가 되고있는 대기오염물질의 장거리 수송에 관한 국가적 분쟁과 마찰에 대비한 국가차원의 적절한 대책과 정책수립을 위해서는 우리나라 산성비에 대한 장기적 변화 경향에 대한 연구가 절실히 요구된다. 물론, 과거에도 서울과 같은 대도시에서의 산성비 특성에 대한 장기 변화에 관한 연구(강공언 등, 1997)가 있었지만 1990년 중반 이후 최근까지의 산성비 변화 경향에 대한 연구는 매우 미비한 상황이다.

따라서, 본 연구는 기상청에서 운영하는 안면도(1997년~2004년), 울진(1998년~2004년), 고산(1997년~2004년)의 장기 강수분석 자료를 활용하여 강수 산성도의 장기적 특성 분석과 그 원인이 되는 강수 중 수용성 이온성분의 특성을 함께 고찰하였다. 또한 이들 지점은 주변에 인위적인 오염원이 없는 청정지역에 위치하는 관계로 한반도 배경지역 강수의 화학적 특성을 대표할 수 있는 장점을 지니고 있고, 이 중 안면도는 중국에서 배출된 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 영향을 직접적으로 받는 서해안 해안지역에 위치하므로 다른 배경지역 관측망과의 비교를 통하여 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향도 파악할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 자료 및 분석방법

2.1 강수 시료의 채취지점 및 채취기간

본 연구에 사용된 강수시료의 채취지점인 안면도, 울진, 고산은 기상청에서 운영하는 산성비 관측망으로 그림 1과 표 1에 샘플링 지점의 지리적 정보와 샘플링 기간을 나타내었다. 이들 지점은 모두 주위 오염원이 없고 도시의 영향을 받지 않는 한반도 청정지역에 위치하는 지리적 조건으로 인하여 한반도

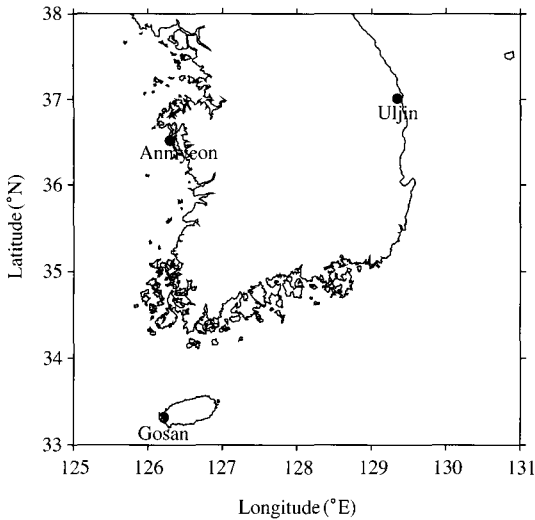


Fig. 1. Locations of sampling sites for this study.

Table 1. Sampling sites and period.

	Anmyeon	Uljin	Gosan
Sampling period	1997~2004	1998~2004	1998~2004
Latitude (°N)	36° 32'	36° 59'	33° 17'
Longitude (°E)	126° 19'	129° 25'	126° 10'
Sea level altitude (m)	45.7	49.4	71.2

배경지역 강수의 화학적 특성에 관한 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다. 특히, 안면도 강수시료 채취 지점인 지구대기감시관측소는 최근 관심이 높은 중국으로부터의 대기오염물질 장거리 수송의 영향을 직접적으로 받는 서해안에 위치하고 있으면서, 산성비 관측 뿐만 아니라 한반도의 온실가스 변화, SO_x, NO_x, 오존 등의 대기질 변화 및 유해자외선 (UV-B) 변화를 실시간으로 모니터링 하는 등 한반도 배경대기 특성을 연구하는 관측지점으로 폭 넓게 이용되고 있다(송병형 등, 2005; Cha *et al.*, 2003).

강수시료 채취는 강수 개시시점부터 종료시점까지 전량 채취를 원칙으로 하였고, 강수가 24시간 이상 지속되는 경우는 당일 09시부터 익일 09시까지를 당일 시료로 하였다. 대기로부터 강수시료에 유입될 수 있는 건성침적에 의한 영향을 제거하기 위하여 자동 강수채취기를 이용하여 강수시료를 채취하였고, 시료가 미량인 경우 발생할 수 있는 분석상의 오류를 최

소화하기 위하여 강수량이 5 mm 이상인 시료만을 유효시료로 하였다.

채취된 시료의 pH와 전기전도도는 시간이 경과함에 따라 변하기 쉬우므로 시료채취 후 즉시 pH 미터 (Orion사, Model 720)와 전기전도도 미터 (HACH사, Model 150)를 사용하여 측정하고, 이온성분 분석을 위하여 안면도의 산성비 관측망인 지구대기감시관측소로 송부된다. 지구대기감시관측소에서는 울진, 고산의 시료를 수령한 후 즉시 각 관측망과 동일한 pH 미터와 전기전도도 미터를 사용하여 pH와 전기전도도를 측정하고, 이 값을 비교함으로써 시료 우송 시 발생할 수 있는 시료의 변질 여부를 판단한다. 시료의 변질이 확인되지 않은 유효시료는 안면도의 강수시료와 함께 4°C 냉암소에 보관 후 가급적 빠른 시간 내에 이온크로마토그래프 (Dionex사, DX-500)를 사용하여 총 9개 주요이온성분 (양이온: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺; 음이온: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)에 대하여 분석하였다.

2.2 분석자료의 검증

분석자료의 신뢰도 검증과정은 자료해석에 앞서 확인해야 할 필수 사항이다. 향후, 분석자료의 상호비교와 자료공유를 통한 활발한 국내 및 국제 공동연구를 위해서는 일관성있고 표준화된 자료의 신뢰성 검토(QA/QC: quality assurance/quality control) 과정이 요구된다. 현재 산성우 분석자료의 신뢰도는 이온밸런스 (ion balance)와 전기전도도 밸런스 (conductivity balance)를 확인하여 검토하는 것이 일반적이거나 이온 밸런스와 전기전도도 밸런스에 대한 정량화된 기준이 없는 것이 문제점으로 지적된 바 있다(강공연 등, 1996). 한편, 세계기상기구 (WMO) 산하의 지구대기감시 (GAW) 프로그램의 일환으로 수행되고 있는 강수화학 성분변화의 감시업무 운영에서 분석절차의 표준화와 자료공유를 목적으로, WDCPC (World Data Centre Precipitation Chemistry)에서 강수화학자료 QA/QC 지침을 제시하였다(WMO/GAW, 2004).

본 연구에서는 WMO/GAW의 강수화학 지침에서 제시된 이온 밸런스와 전기전도도 밸런스의 정량화된 기준치를 사용하여 분석결과의 검증을 실시하였으며 분석결과의 신뢰성을 평가하였다. 이온 밸런스 법은 분석된 총 양이온의 당량농도(CE: cation equiv-

Table 2. The required criteria for the ion balance.

CE+AE ($\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$)	Acceptable ion difference (AID, %)
$(\text{CE}+\text{AE}) \leq 50$	$\text{ID} \leq \pm 60$
$50 < (\text{CE}+\text{AE}) \leq 100$	$\text{ID} \leq \pm 30$
$100 < (\text{CE}+\text{AE}) \leq 500$	$\text{ID} \leq \pm 15$
$500 < (\text{CE}+\text{AE})$	$\text{ID} \leq \pm 10$

(based on by WMO GAW Guideline No. 160, 2004)

alents)와 총 음이온의 당량농도(AE: anion equivalents)는 서로 같아야 한다는 이론적 배경을 바탕으로 한다. 식(1)과 식(2)를 사용하여 양이온과 음이온의 당량농도를 각각 구한 후, 식(3)으로부터 이온차(ID: ion difference)를 구하였다. 표 2에 제시된 총 이온농도(CE+AE)의 범위에 따른 이온차의 허용범위(AID: acceptable ion difference)를 조사한 후 이온 밸런스의 타당성을 평가하였다.

$$\text{CE} = \sum \text{C}_{\text{Ci}} + [\text{H}^+] \quad (1)$$

$$\text{AE} = \sum \text{C}_{\text{Ai}} + [\text{HCO}_3^-] \quad (2)$$

$$\text{Ion Difference (\%)} = \frac{(\text{CE} - \text{AE})}{(\text{CE} + \text{AE})} \times 100 \quad (3)$$

여기서, $\sum \text{C}_{\text{Ci}}$ 와 $\sum \text{C}_{\text{Ai}}$ 는 각각 분석된 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})과 음이온(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 총당량농도($\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$)를 의미하고, []은 해당이온의 당량농도값을 나타낸다. H^+ 이온의 당량농도 $[\text{H}^+]$ 는 측정된 pH값으로부터 산출되었으며($= 10^{(6-\text{pH})}$, $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), HCO_3^- 이온의 당량농도 $[\text{HCO}_3^-]$ 는 측정된 pH의 값의 범위에 따라 식(4)에 의해 산출되었다(WMO/GAW, 2004).

$$[\text{HCO}_3^-], \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1} = \begin{cases} 0 & \text{pH} \leq 5.0 \\ \frac{5.1}{10^{(6-\text{pH})}} & \text{PH} > 5.0 \end{cases} \quad (4)$$

전기전도도 밸런스는 측정된 전기전도도(EC_{mea})와 각 이온의 농도값으로부터 식(5)에 의해 산출된 전기전도도(EC_{cal})를 비교하는 방법이다. 측정된 전기전도도와 산출된 전기전도도로부터 전기전도도차(CD: conductivity difference)를 구한 후(식(6)), 전기전도도차의 허용범위(ACD: acceptable conductivity difference)를 표 3의 제시기준으로 평가한 후 타당

Table 3. The required criteria for the conductivity balance.

Measured conductivity ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Acceptable conductivity difference (ACD, %)
Measured conductivity ≤ 5	$\text{CD} \leq \pm 50$
$5 < \text{Measured conductivity} \leq 30$	$\text{CD} \leq \pm 30$
$30 < \text{Measured conductivity}$	$\text{CD} \leq \pm 20$

(based on by WMO GAW Guideline No. 160, 2004)

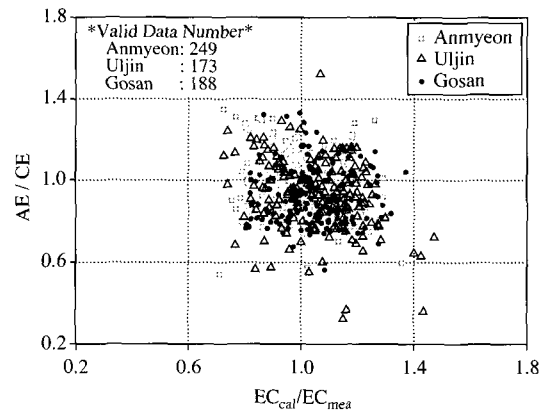


Fig. 2. Ion balance (AE/CE) and conductivity balance ($\text{EC}_{\text{cal}}/\text{EC}_{\text{mea}}$) of the measured data.

성 여부를 판단하였다.

$$\text{EC}_{\text{cal}} = \left\{ \begin{array}{l} 55.4[\text{F}^-] + 76.3[\text{Cl}^-] + 71.4[\text{NO}_3^-] \\ + 80.0[\text{SO}_4^{2-}] + 44.5[\text{HCO}_3^-] \\ + 50.1[\text{Na}^+] + 73.5[\text{NH}_4^+] + 73.5[\text{K}^+] \\ + 53.0[\text{Mg}^{2+}] + 59.5[\text{Ca}^{2+}] + 349.7[\text{H}^+] \end{array} \right\} \times 10^{-3} \quad (5)$$

$$\text{Conductivity Difference (\%)} = \frac{(\text{EC}_{\text{cal}} - \text{EC}_{\text{mea}})}{\text{EC}_{\text{mea}}} \times 100 \quad (6)$$

그림 2는 안면도(1997~2004년), 울진(1998~2004년), 고산(1998~2004년)의 강수 분석자료에서 이온 밸런스와 전기전도도 밸런스를 동시에 만족하는 유효 데이터를 나타낸 것이다. 총 이온농도와 전기전도도의 크기에 따라 유효 데이터의 허용기준에 차등을 두므로 이온 밸런스 비(AE/CE)와 전기전도도 밸런스 비($\text{EC}_{\text{cal}}/\text{EC}_{\text{mea}}$)의 값이 0.6~1.4의 범위를 벗어난 유효 데이터도 일부 볼 수 있으나, 대부분의 유효 데이터는 AE/CE와 $\text{EC}_{\text{cal}}/\text{EC}_{\text{mea}}$ 의 값이 1.0 부근에 집중되어 있다. 결과적으로 안면도, 울진, 고산 강

Table 4. Summary of the measured data for precipitation at three sampling sites.

Site	Year	N	pH	$(\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1})$									
				F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Anmyeon	1997	20	4.76	5.2	51.0	16.8	41.0	62.7	28.0	3.4	7.4	11.9	
	1998	39	5.00	2.5	60.1	18.0	49.5	52.7	29.8	3.5	13.5	15.1	
	1999	47	5.04	0.9	61.3	16.6	30.6	60.1	17.4	2.8	13.1	16.4	
	2000	21	4.56	0.5	54.8	33.8	66.2	54.4	34.0	3.8	16.1	31.1	
	2001	22	4.72	1.0	32.2	21.7	49.3	35.4	35.8	2.2	7.6	16.0	
	2002	19	4.76	0.5	24.4	21.9	34.3	31.5	29.6	1.7	6.0	11.4	
	2003	29	4.43	4.6	29.9	32.4	58.2	29.4	39.7	2.1	9.1	19.0	
	2004	52	4.74	0.9	27.1	22.5	41.1	27.2	23.9	1.8	7.4	12.8	
	AVG			4.81	1.9	46.4	20.4	42.3	46.6	26.5	2.7	10.4	15.2
	STD			0.15	1.3	14.6	3.6	7.5	13.4	5.3	0.6	3.1	2.4
Uljin	1998	21	5.08	0.4	73.3	7.8	24.3	68.6	8.2	4.0	15.9	8.1	
	1999	27	4.86	0.2	58.3	12.1	31.5	54.3	5.2	1.7	12.5	14.0	
	2000	7	4.96	0.0	41.4	20.7	40.6	46.2	26.0	4.0	8.7	23.4	
	2001	19	4.98	1.0	38.0	9.3	26.9	38.3	9.1	1.3	10.6	11.4	
	2002	24	4.96	0.0	138.4	18.0	39.8	136.5	169	5.4	31.7	24.1	
	2003	36	4.88	1.0	55.9	15.7	36.6	51.5	16.2	2.9	12.1	19.6	
	2004	39	4.71	0.6	61.0	19.1	42.0	52.8	16.7	2.5	13.8	16.3	
	AVG			4.87	0.5	70.2	15.0	35.4	66.0	13.6	3.0	15.8	16.6
	STD			0.10	0.3	21.9	3.7	5.5	22.5	4.5	1.0	4.9	4.0
Gosan	1998	6	5.46	0.3	66.9	15.3	34.0	53.5	18.4	2.9	14.7	14.9	
	1999	40	5.35	0.6	152.8	15.1	37.9	170.4	12.4	5.7	29.4	20.5	
	2000	20	4.70	0.3	55.6	23.9	45.8	55.5	16.2	3.4	18.9	18.6	
	2001	21	4.89	0.1	36.7	11.1	27.6	35.1	16.3	1.9	6.5	5.2	
	2002	26	4.77	0.0	78.6	21.5	43.6	92.3	17.6	3.2	21.0	15.8	
	2003	34	4.61	2.6	94.3	24.7	58.8	91.2	31.0	3.7	24.8	17.3	
	2004	41	4.81	0.6	95.0	15.1	34.5	84.2	10.6	4.0	20.6	11.9	
	AVG			4.89	0.7	98.6	17.1	39.4	100.7	15.9	4.0	21.6	15.2
	STD			0.24	0.5	29.5	3.7	6.6	37.9	4.7	0.9	5.0	3.9

수 분석자료의 유효 데이터수는 각각 249, 173, 188 개였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강수 산성도

표 4는 분석자료의 신뢰성 검토결과 얻은 안면도 (1997~2004), 울진과 고산(1998~2004) 강수의 pH, 전기전도도 및 수용성 이온성분농도에 대한 평균치를 나타낸 것이다. 이때, 각 분석항목의 평균치는 강수량을 가중한 산술평균치 (volume-weighted arithmetic mean; VWM)이고, pH의 평균치는 pH값을 수소이온농도로 변환하여 강수량 가중 산술평균을 실시한 후 다시 pH로 환원하는 방식으로 산출하였다

(김현진 등, 1999).

각 지점에서의 평균 pH는 안면도, 울진, 고산이 pH 4.81, 4.87, 4.89를 각각 기록하여, 지점별 뚜렷한 차이없이 한반도 배경지역의 평균 pH는 4.8로 나타났다. 이러한 결과는 1996년부터 1998년까지 한반도의 도심지와 배경지역을 포함한 9개 지점의 강수 자료로부터 한반도 평균 pH가 4.6~4.8의 범위에 존재한다는 연구결과(Lee *et al.*, 2000)와 유사한 결과를 보였다. 한편, pH의 년변화를 살펴보면(그림 3), 안면도, 울진, 고산의 강수 pH는 2000년 이후 큰 변화없이 pH 4.8 정도로 일정한 수준을 유지하고 있는 것으로 나타났다. 한반도 주변국인 일본, 중국의 배경지역 관측소와 비교하여 보면(EANET Report, 2002, 2003, 2004), 중국 내륙지방에 위치한 시안(Xian)의 경우는 pH 6.2로 한반도보다 pH가 높게 나타났으나, 이 지

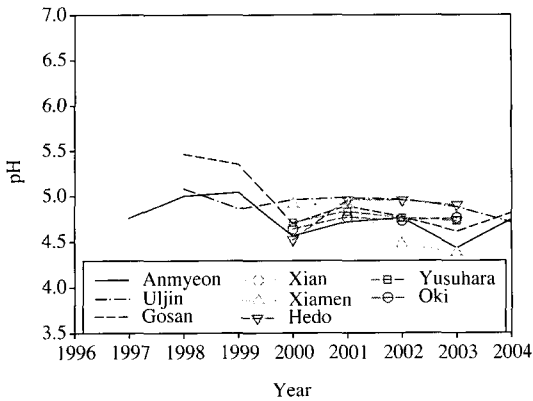


Fig. 3. Annual variation of pH for precipitation at background sites in Korea (Anmyeon, Uljin, Gosan), China (Xian, Xiamen) and Japan (Hedo, Yusuhabara, Oki).

역은 해발고도 1,800 m의 고산지역에 위치하고 있고, 주변환경이 사막과 같은 토양입자가 다량 비산하는 지역환경이 작용한 것으로 판단된다. 이 지역을 제외한 중국 동쪽의 황해에 인접한 지점인 시아멘(Xiamen)과 일본의 배경지역 관측소인 헤도(Hedo), 유스하라(Yusuhabara), 오키(Oki)의 평균 pH는 한반도 배경지역과 거의 비슷한 수준에 있는 것으로 나타났다.

표 5는 안면도, 울진, 고산 강수의 pH 범위별 발생 빈도를 나타낸 것이다. pH 범위별 빈도분포로부터 한반도 배경대기지역의 강수는 pH 4.5~5.0의 범위에 집중적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다(안면도 37.8%, 울진 49.1%, 고산 42.0%). 안면도, 울진, 고산, 울릉도의 pH 발생빈도 최빈값(Mode)은 각각 pH 4.55, 4.86, 4.84을 나타내어 다른 지점에 비해 안면도에서 산성도가 높은 강수가 빈번히 발생하는 것으로 나타났다. pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도는 모든 지점에서 80% 이상(안면도 92.8%, 울진 96.0%, 고산 85.6%)의 발생빈도를 보였다. 한편, pH 4.5 이하의 강산성우 발생빈도는 안면도에서 32.1%(울진 10.4%, 고산 15.4%)로 가장 높게 나타났다. 이러한 원인에 대해서는 강수 중 수용성 이온성분 농도에 대한 고찰에서 언급하겠다.

3.2 수용성 이온성분

강수 중 포함되어 있는 수용성 이온성분을 분석한

Table 5. Frequency of pH for precipitation at three sampling sites.

pH range	Anmyeon		Uljin		Gosan	
	N	Freq. (%)	N	Freq. (%)	N	Freq. (%)
pH < 3.5	0	0.0	0	0.0	0	0.0
3.5 ≤ pH < 4.0	12	4.8	0	0.0	1	0.5
4.0 ≤ pH < 4.5	68	27.3	18	10.4	28	14.9
4.5 ≤ pH < 5.0	94	37.8	85	49.1	79	42.0
5.0 ≤ pH < 5.5	53	21.3	59	34.1	50	26.6
5.5 ≤ pH < 6.0	22	8.8	8	4.6	21	11.2
6.0 ≤ pH < 6.5	0	0.0	3	1.7	9	4.8
6.5 ≤ pH	0	0.0	0	0.0	0	0.0

결과(표 4), 기상청 산성비 관측망 4지점은 모두 해안가에 위치하는 관계로 해염(seasalt : ss)기원 이온 성분인 Na⁺, Cl⁻이온이 가장 높은 농도로 존재하고 있다. 이들 이온을 제외하면 양이온 중에서는 지점별로 차이는 있지만 전반적으로 NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺이온이 고농도로 존재하고 있고, 음이온 중에서는 SO₄²⁻와 NO₃⁻이온이 고농도로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

표 6는 해수와 각 지점의 강수 중 Na⁺이온에 대한 주요이온성분(Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)의 당량농도비를 나타내었다. 강수 중의 Na⁺이온이 모두 해염에서 기원된 것으로 가정하면, 해수와 강수에서 Na⁺이온에 대한 주요이온성분의 당량농도비를 비교함으로써 각 이온의 해염기원의 비율을 판단할 수 있다. 먼저, 안면도, 울진, 고산 강수에서 Na⁺이온에 대한 Cl⁻이온의 당량농도비는 각각 1.21, 1.12, 0.94로 해수에서의 당량농도비 1.18(酸性雨調研究會, 1996)과 아주 근사한 값을 나타내어 강수 중 Cl⁻이온의 대부분은 해염에서 기원된 것으로 판단된다. 강수 중 Na⁺이온에 대한 K⁺, Mg²⁺이온의 당량농도비도 각각 0.03과 0.21~0.24의 범위의 값을 보여 해수에서의 이들 이온의 당량농도비인 0.02, 0.23과 비교하면 이들 이온도 대부분이 해염에서 기원된 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 안면도, 울진, 고산이 모두 해안에 인접한 곳에 위치하는 지리적 특성이 반영된 결과로 사료된다. 한편, SO₄²⁻, Ca²⁺이온에 대해서는 해수에서의 당량농도비(SO₄²⁻: 0.12, Ca²⁺: 0.04)에 비해 각 지점의 강수에서 더 높은 비(SO₄²⁻: 0.18~0.29, Ca²⁺: 0.07~0.14)로 존재하므로 해염기

Table 6. Concentration ratio of major ions (Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) to Na^+ for seawater and precipitation at three sampling sites.

	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$
Seawater	1.18	0.12	0.02	0.23	0.04
Anmyeon	1.21	0.25	0.03	0.24	0.14
Uljin	1.12	0.18	0.03	0.23	0.07
Gosan	0.94	0.29	0.03	0.21	0.14

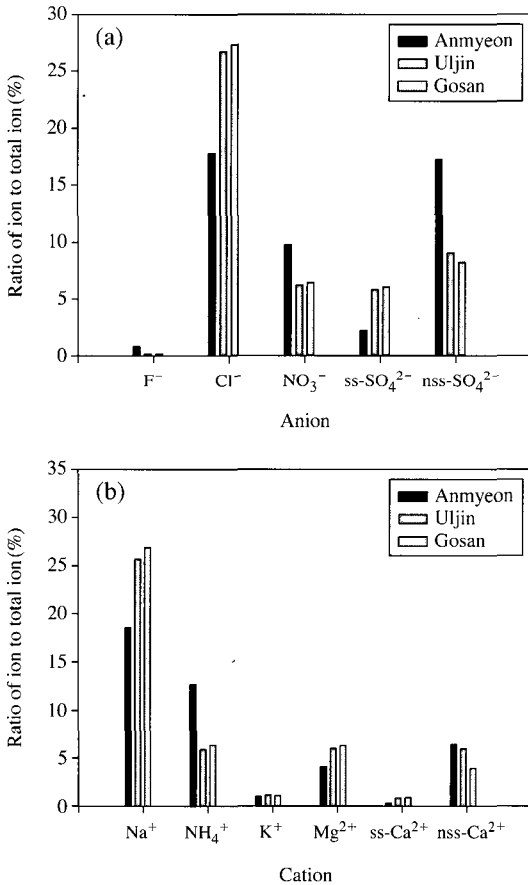


Fig. 4. Concentration of ion components for precipitation at three sampling sites.

원 이외에 다른 발생원, 즉 비해염기원 (non-seasalt; nss)에 의한 기여도가 상대적으로 높은 것을 알 수 있다.

수용성 이온성분 중에서 SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온을 해염기원과 비해염기원으로 구별하고, NO_3^- ,

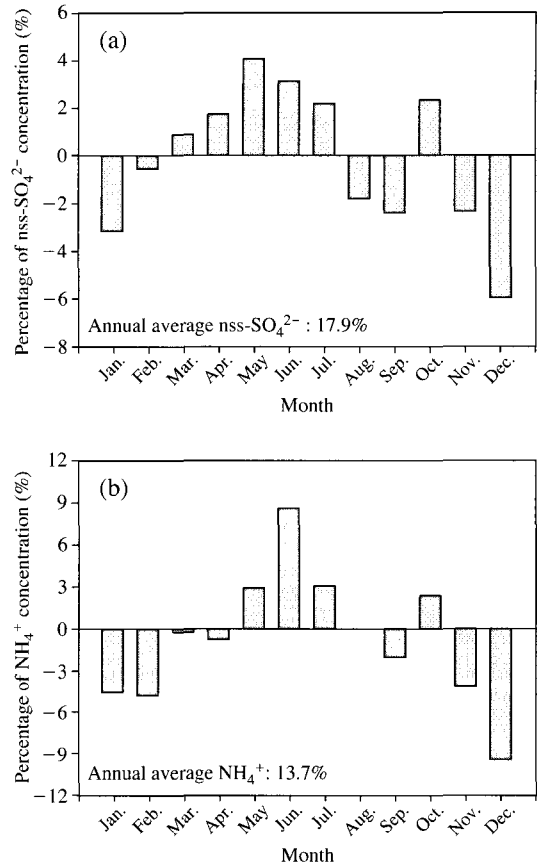


Fig. 5. Monthly average concentration of (a) nss-SO_4^{2-} and (b) NH_4^+ for precipitation at Anmyeon.

NH_4^+ 이온을 비해염기원 이온에 포함시켜 강수의 수용성 이온성분 중 비해염기원 이온비율을 지점별로 조사하였다. 그 결과, 안면도, 울진, 고산이 각각 58.9, 36.9, 34.6%를 나타내어 안면도가 다른 지점에 비하여 강수 중 비해염기원 이온성분이 높은 비율로 포함되어 있고, 이 중에서 높은 비율로 포함되어 있는 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ 이온인 것으로 나타났다. 한편, 또 다른 대표적 비해염기원 이온인 nss-Ca^{2+} 이온에 대해서는 다른 지점과 비슷한 수준으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다(그림 4).

그림 5는 안면도 강수 중 높은 비율로 존재하는 nss-SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 이온의 월평균 이온성분 비율을 나타낸 것이다. 강수의 수용성 이온성분 중에서 nss-SO_4^{2-} 이온의 비율은 년평균 17.9% 존재하며 3월에

서 7월에 걸쳐 년평균치에 비해 증가경향(+1.7~+4.0%)을 보이는 반면, 겨울(11월에서 1월)에는 감소경향(-2.4~-6.0%)을 보인다. 안면도의 nss-SO₄²⁻이온의 대표적인 발생원으로는 선박, 겨울철 난방의 영향, 중국으로부터의 수송과 여름철 광합성 반응에 의한 활성화 등 다양한 원인이 작용하므로 단정적으로 이러한 결과의 원인을 언급하기에는 아직 무리가 있을 것으로 사료된다. 향후 이러한 원인 규명을 위한 보다 상세한 고찰과 연구가 필요할 것으로 판단된다. 강수의 수용성 이온성분 중에서 NH₄⁺이온의 비율은 년평균 13.7% 존재하며 5월에서 7월에 크게 증가하는 경향(+2.9~+8.6%)을 보여 미생물 활동에 의한 영향으로 판단된다. 한편 NO₃⁻이온의 월평균 변화는 뚜렷한 특징이 나타나지 않았지만

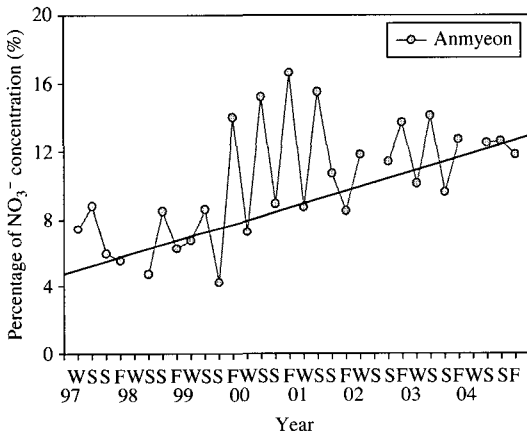


Fig. 6. Seasonal variation of NO₃⁻ for precipitation at Anmyeon.

NO₃⁻이온의 변화 추세를 살펴보면(그림 6), 1998년 4.2%에서 2004년 12.3%까지 꾸준한 증가 추세를 보이는 것을 확인할 수 있다.

3.3 강수산성도와 수용성 이온성분의 관계

일반적으로 강수의 산성우 원인 물질로 생각할 수 있는 이온은 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻이지만, 앞에서 언급하였듯이 안면도, 울진, 고산은 해안에 인접해 있고 강수 중의 Na⁺, Cl⁻이온이 해수와 유사한 비율로 존재하므로 Cl⁻이온이 강수 pH에 미치는 영향은 무시할 수 있는 것으로 판단된다. 따라서, 강수의 대표적 산성원인물질은 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻이온으로 추정할 수 있고, 같은 방법으로 강수의 대표적 산성중화물질은 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺이온으로 추정할 수 있다. 최종적인 강수의 pH는 산성원인물질(NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)과 산성중화물질(NH₄⁺, nss-Ca²⁺)의 상대적인 양에 의해 결정될 수 있으므로(강공언 등, 1997), 강수 pH 변화에 따른 pH 결정 주요이온의 변화를 고찰할 필요가 있다(표 7). 강 산성우 발생율이 가장 높은 안면도 강수의 pH 결정 주요이온의 변화를 살펴보면, 산성원인물질인 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻이온의 증감에 따라 강수 pH도 함께 변화하고 있는 것을 확인할 수 있다. 반면에 산성중화물질인 NH₄⁺, nss-Ca²⁺이온은 전반적으로 pH 범위에 관계없이 일정한 비율로 존재하고 있다. 즉, 안면도 강수의 pH는 산성중화물질 보다는 산성원인물질의 변화에 크게 의존한다고 볼 수 있다. 고산의 강수도 산성원인물질의 영향력에 있어서 안면도와 다소 차이가 있지만, 안면도와 마찬가지로 산성원인물질이 pH 결정에 주요 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 반면, 울진의 경우는 pH 5.5 이하의

Table 7. Concentraion of major ions (NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺) classified with pH at three sampling sites.

(unit: %)

	Anmyeon				Uljin				Gosan			
	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺
pH < 3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.5 ≤ pH < 4.0	23.5	13.6	13.8	5.9	-	-	-	-	10.9	5.1	3.3	3.0
4.0 ≤ pH < 4.5	18.1	10.1	12.4	6.9	16.3	10.2	8.2	3.4	11.5	8.6	7.3	3.1
4.5 ≤ pH < 5.0	18.3	9.5	11.9	5.4	9.5	6.6	5.7	5.4	8.4	6.4	6.3	3.4
5.0 ≤ pH < 5.5	15.0	8.5	13.3	7.1	3.7	3.5	4.0	4.9	2.8	3.7	3.2	2.7
5.5 ≤ pH < 6.0	7.4	5.1	6.6	5.9	6.4	8.6	7.7	16.2	2.6	3.7	3.6	6.0
6.0 ≤ pH < 6.5	-	-	-	-	22.6	10.6	7.0	17.4	3.0	4.8	4.2	5.1
6.5 ≤ pH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

pH가 낮은 강수에 대해서는 산성원인물질이 주요 역할을 하지만, pH 5.5 이상의 범위에서는 산성원인 물질의 감소뿐만 아니라 산성중화물질 중 $nss-Ca^{2+}$ 이온의 증가가 pH를 높이는 주요 역할을 하고 있는 것으로 나타났다. 따라서, 각 지점별 pH 결정 주요 이온의 발생원에 대한 구체적 연구가 향후 추진 될 필요가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

주위에 인위적 오염원이 없는 한반도 배경지역에 위치한 안면도(1997~2004), 울진과 고산(1998~2004)의 강수 분석자료를 활용하여 한반도 배경지역 강수의 산성도 변화와 화학적 특성을 고찰하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 한반도 배경지역인 안면도, 울진, 고산의 평균 강수 pH는 지점별 큰 차이없이 pH 4.8로 나타났다(안면도 pH 4.81, 울진 pH 4.87, 고산 pH 4.89). 변화 추세는 전반적으로 2000년 이후 큰 변화없이 pH 4.8 정도의 일정 수준을 유지하는 것으로 나타났고, 이러한 추세는 한반도 주변국인 일본, 중국의 배경지역값과 비슷한 수준을 보이는 것으로 나타났다.

(2) 주위 오염원이 없는 한반도 배경지역인 이들 지점에서 pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도는 80% 이상(안면도 92.8%, 울진 96.0%, 고산 85.6%)을 기록하였고, pH 4.5~5.0 범위의 강수가 가장 높은 빈도(안면도 37.8%, 울진 49.1%, 고산 42.0%)로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 지점별 비교에서는 안면도의 강수 산성도가 가장 높게 나타났고, pH 4.5이하의 강산성우 발생빈도도 32.1%(울진 10.4%, 고산 15.4%)로 가장 높은 강산성우 발생율을 보였다.

(3) 지리적으로 바다에 인접한 위치에 있는 안면도, 울진, 고산 강수의 수용성 이온성분 분석결과, 해염기원 이온성분인 Na^+ 와 Cl^- 이온이 가장 높은 비율로 존재하고 있다. 강수 pH 결정에 있어서 이온성분간의 상대적 비율의 중요성을 고려하면, 각 지점의 강수 pH는 해염기원 이외에 추가적으로 발생된 비해염기원 이온의 비율이 중요하게 작용한다. 안면도, 울진, 고산 강수의 수용성 이온성분 중 비해염기원 이온이 차지하는 비율은 각각 58.9, 36.9, 34.6%을 보여, 안면도 강수에 비해염기원 이온이 많은 비율로

포함되어 있고 이에 주요 역할을 하는 대표적 비해염기원 이온은 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 이온으로 나타났다. 이들 이온의 기원에 대해서는 향후 보다 구체적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

(4) 강수 중 수용성 이온성분 농도비율 분석으로부터, 안면도, 울진, 고산 강수의 pH 결정 주요이온은 산성원인물질로는 NO_3^- 와 $nss-SO_4^{2-}$ 이고, 산성중화물질로는 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 인 것으로 나타났다. 각 지점별로 이들 이온의 농도비율 변화와 강수 pH 변화를 비교한 결과, 안면도의 강수는 산성원인물질의 증감에 따라 강수 pH 변화가 결정되는 것으로 나타났고, 고산도 산성원인물질의 영향력에 있어서 그 크기가 다소 약하지만, 안면도와 마찬가지로 산성원인물질에 대한 의존성이 큰 것을 볼 수 있었다. 반면에 울진의 경우는 pH가 낮은 강수에서는 산성원인물질의 의존성이 크지만, pH가 증가할수록 산성원인물질의 감소 뿐만아니라 산성중화물질 중 $nss-Ca^{2+}$ 이온의 증가가 큰 역할을 하는것으로 나타났다. 따라서, 각 지점별 pH 결정 주요이온의 파악과 함께 이들 이온의 발생원에 대한 연구가 절실히 요구된다.

감사의 글

본 연구는 기상청/기상연구소/지구대기감시관측소의 기본 사업비로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

국립환경연구원(1983) 酸性雨現象에 關한 考察. 國立環境研究所 大氣研究部, 10.
 강공언, 강병욱, 김희강(1992) 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.
 강공언, 강병욱, 김희강(1995) 江華地域 降水의 汚染度 評價에 關한 研究, 한국대기보전학회지, 11(1), 57-68.
 강공언, 이주희, 김희강(1996) 서울地域 降水中 이온成分 分析資料의 解析, 한국대기보전학회지, 12(3), 323-332.
 강공언, 임재현, 김희강(1997) 서울지역 강수 산성도의 장기적인 경향분석, 한국대기보전학회지, 13(1), 9-18.
 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김산(2000) 도시지

- 역과 농촌지역에 내린 강수의 중화 특성, 한국기상학회지, 36(1), 15-24.
- 김현진, 김용표, 김진영, 조하만, 전영신 (1999) 1997년까지의 강수 산성도 자료 보정에 대하여, 한국대기환경학회지, 15(5), 697-700.
- 나훈기, 정재일 (1997) 전주시에서 채수된 강수의 화학적 조성, 한국대기보전학회지, 13(5), 371-381.
- 酸性雨調査法研究會 (1996) 酸性雨調査法. pp. 341-343.
- 송기형, 박용남, 정용승, 박국태 (1992) 충청북도 농촌 지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 38-44.
- 송병현, 홍기만, 최병철, 조희구 (2005) 지구대기감시관측소에 서의 최근 EUV-B 관측 결과, 한국기상학회지, 41(3), 461-471.
- 오길영, 양수인, 이완진 (1999) 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 15(4), 385-392.
- 이근준, 정용승 (1996) 충남 웅천에서 관측된 강수의 산성도 연구, 한국대기보전학회지, 12(2), 179-188.
- 최재천, 이민영, 이선기 (1994) 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64-72.
- Camuffo, D. (1992) Acid rain and deterioration of monuments: How old is the phenomenon, *Atmos. Envir.*, 26, 241-247.
- Casado, H., A. Ezcurra, N. Durans, J.L. Albala, C. Garcia, I. Ureta, J.P. Lacaux, and P. Van Dinh (1989) Chemical composition of acid rain in the north Spain: The EPOCA program, *Atmos. Res.*, 22, 297-307.
- Cha, J.W., J.C. Choi, and B.C. Choi (2003) The relationships between sulfur dioxide and nitrogen oxides in Korea Global Atmosphere Watch Observatory, *Korean J. of Atmos. Sci.*, 6(2), 85-96.
- CRIEPI Report (1994) Acidic Deposition in East Asia-International Workshop on Acidic Deposition in East Asia, Central Research Institute of Electric Power Industry.
- Dawei, Z., H.M. Seip, Z. Dianwu, and Z. Donbao (1994) Pattern and caus of acid deposition in the Chongqing region, Sichuan Province, China. *Water Air Soil Pollut.*, 77, 27-48.
- EANET report (2002) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001.
- EANET report (2003) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2002.
- EANET report (2004) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003.
- Grant, L., K. Suksomsankh, S. Simachaya, M. Tabucanon, and H. Rodhe (1996) Regional background acidity and chemical composition of precipitation in Thailand, *Atmos. Envir.*, 30, 1589-1596.
- Hara, H., E. Eto, T. Katou, Y. Kitamura, T. Komeiji, M. Oohara, T. Okita, K. Sekiguchi, K. Taguchi, M. Tamaki, Y. Yamanaka, and K. Yoshimura (1990) Analysis of two-year results of acid precipitation survey within Japan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2691-2697.
- Hedin, L.O., L. Granat, G.E. Likens, T.A. Buishnd, J.N. Galloway, T.J. Butler, and H. Rodhe (1994) Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America, *Nature*, 367, 351-354.
- Higashino, H., Y. Tonooka, Y. Yanagisawa, and Y. Ikeda (1997) Emission inventory of SO₂ and NO_x in East Asia with grid data system, *Proceedings of the International Workshop on Unification of Monitoring Protocol of Acid Deposition and Standardization of Emission Inventory*, Tsukuba Japan, pp. 124-144.
- 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, *Atmos. Envir.*, 34, 563-575.
- Lynch, J.A., J.W. Grimm, and V.C. Bowersox (1995) Trends in precipitation chemistry in the United States: A national perspective, 1980-1992. *Atmos. Envir.*, 29(11), 1231-1246.
- Melack, J.M., J.L. Stoddard, and C.A. Ochs (1985) Major ion chemistry and sensitivity to acid precipitation of Sierra Nevada lakes, *Wat. Resour. Res.*, 21, 27-32.
- Wang, W. and T. Wang (1996) On acid rain formation in China, *Atmos. Envir.*, 30, 4091-4093.
- WMO/GAW (2004) Manual for the GAW precipitation chemistry programme-Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, WMO GAW Precipitation Chemistry Science Advisory Group, No. 160, 37-40.
- Yamaguchi, K., T. Tatano, F. Tanaka, M. Nakano, and Mo Gomyoda (1991) An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan. *Atmos. Envir.*, 25, 285-291.