

서울시 산성비의 원인물질에 관한 연구

Investigation on Source Strength to Acid Rain in the Seoul Area

신 응 배* 이 상 권* 안 규 흥*
Eung-Bai Shin, Sang-Kwun Lee, Kyu-Hong Ahn

Abstract

Rain samples were collected at 10 sites in the Seoul area during the period of August through November, 1985. The concentrations of the major cations (H^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+) and the major anions (SO_4^- , NO_3^- , Cl^-) were measured to characterize the main sources of chemical ions in rainwater. Correlating concentrations of ions to pH, calculated coefficients ranged from 0.1485 to 0.4296. Sulfate shows the largest coefficient indicating that sulfate is more closely associated with hydrogen ion than other ions. This may suggest that sulfuric acid contributes more to the acidity of rainwater in Seoul.

It appears that the major chemicals measured in rainwater are from the anthropogenic sources of air pollution. Predominant chemicals are acidic at the Guro-, the Sinseol-, the Yangnam-, and the Ssangmun-dong with sulfate being the most predominant. It also indicates that alkaline substances resulting from soil and dust have a significant effect on pH values of rainwater by neutralizing actions.

According to Granat-model analysis, it is estimated that the relative contributions to the rainwater acidity in Seoul are 84% from sulfuric acid, 8% from nitric acid and 8% from hydrochloric acid.

1. 서 론

청정한 대기중에는 CO_2 가 315 ppm 정도 존재하며, 대기중의 물방울과 반응하여 탄산(carbonic acid)이 되며, 순수한 우수(雨水)는 pH 5.65 를 나타낸다.^{1,3,20)} 그러나, 산업이 발달하고, 인구가 증가함에 따라 SO_x , NO_x , 기타 대기오염물질 등이 대기중으로 다량 방출되었고, 이러한 대기오염물질은 대기중에서 화학

반응에 의해 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl 등의 강산으로 변하여, 우수의 pH가 5.65 이하로 떨어지는 산성비가 내리게 된다.^{1,3,17,20,24)}

오늘날 유럽을 비롯하여, 미국의 북동부지역 및 각국의 대도시에서는 pH가 5.0 이하인 산성비가 내리고 있어^{1,2,18,19)} 호수 및 저수지의 어류, 동·식물의 생육, 인체 등에 심각한 악영향을 끼치는 물론 섬유제품의 퇴색, 금속의 부식, 삼림의 황폐화, 구조물 훼손 등 자연 및 생활환경을

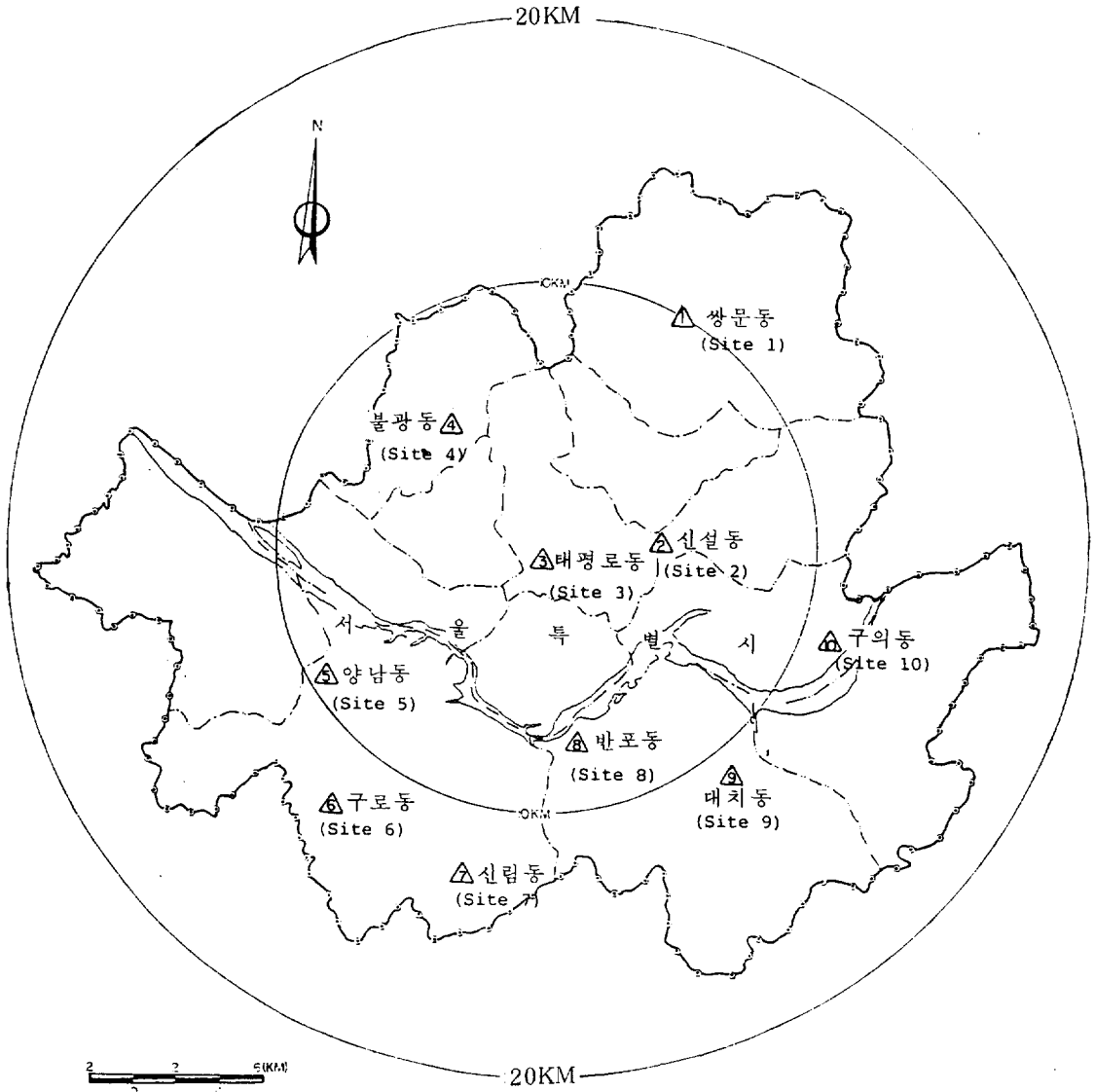
* 한국과학기술원 Korea Adv. Inst. of Sci. and Tech.

위험하고 있다.^{1,2,3,6)} 우리나라의 경우도 서울시 및 공업단지에서, 우수의 pH가 5.6 이하로 측정된 경우도 있으며,^{35,36,37,38,39,42)} 1982년 서울의 종로에서는 pH가 2.5까지 낮아지는 사례가 발표되었다.⁴⁰⁾

이러한 산성비에 대한 연구는 1872년 영국의 화학자 Robert Angus Smith가 Acid Rain이란 용어를 처음으로 사용함으로써 시작되어 왔고,⁴⁾ 1970년대에 와서 산성비의 심각한 악영향

이 나타나면서 산성비에 대한 연구가 본격적으로 진행되어 왔다.^{4,7)} 최근에 와서는 산성비의 연구 범위가 매우 넓어졌으며 특히 산성비의 정성적인 원인이 밝혀짐에 따라 source-receptor의 정량적인 관계를 집중, 조사하고 있다.^{1,4,7,8)}

본 연구는 서울시 전역에 10개 측정 지점을 선정, 강수 때마다 시료를 채취, 우수의 주요성분인 H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ 를 분석하여 서울시에서 내리는 산성비



E. E. L/KAIST

Fig.2-1 Sampling sites in Seoul

의 화학적 특성을 살펴보고 우수의 산성화에 관계하는 원인물질의 기여정도를 조사하였다.

2. 시료채취 및 측정

2.1 측정 지점

서울시 우수의 pH 및 주요성분을 조사하기 위한 우수 시료채취 지점은 대기질 농도를 측정하고 있는 자동 측정소의 위치에 10개 지점을 선정하였다. 이러한 10개 측정 지점은 서울시를 주거지역, 공업지역, 상업지역, 녹지대의 4지역으로 크게 구분하고, 각 지역별 특성을 고려, 주거지역에 쌍문동, 불광동, 반포동, 대치동의 4개 지점, 공업지역에 양남동, 구로동의 2개 지점, 상업지역에 신설동, 덕수궁의 2개 지점, 녹지대에 서울대, 구의수원지의 2개 지점으로 결정하였으며, 측정 지점을 그림 2-1에 도시하였다.

2.2 측정 기간

우수 시료채취 기간은 1985년 8월 31일부터 1985년 11월 27일까지 15회에 걸쳐 시료를 채취, 분석하였다.

2.3 우수 시료채취기(Rain Sampler)

우수 시료채취기는 그림 2-2에서 보는 바와 같이 본 연구의 목적이 산성도(acidity)의 wet deposition을 조사하는 것이므로 강수가 시작되면 자동으로 뚜껑이 열려 우수를 채취할 수 있는 반자동식 우수 시료채취기가 사용되었다. 그림 2-2에서 시료채취기는 직경 25cm인 2개의 funnel과 5개의 시료병으로 이루어졌으며, 강수가 시작되면 funnel의 뚜껑은 AC전원에 연결된 우수 감지기(rain sensor)에 의해 자동으로 열리게 되어 있고, 평소에는 먼지 등이 들어가지 않도록 닫혀 있다. 그리고 funnel, tube, 시료병의 재질을 polyethylene으로 사용, 제작함으로써 우수내의 무기이온 흡착에 따른 측정치의 오차 발생을 적게 하였다.^{9,10,11,14,30,31)}

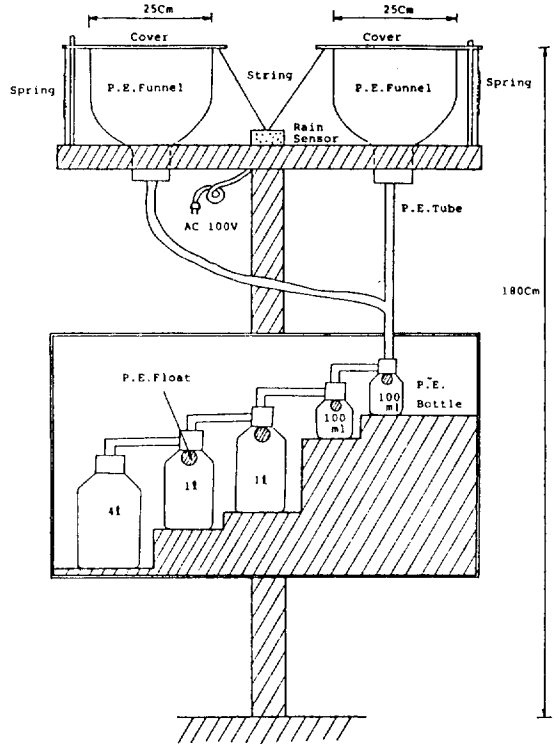


Fig.2-2 Rain sampler

2.4 측정 항목 및 분석 방법

본 연구는 다음과 같은 우수 주요 성분^{12,13)}을 측정하였으며, 분석 방법 및 그 과정의 개요를 표 2-1에 정리하였다.^{9,13,14,15,16,41)}

측정항목

- i) 음이온 : SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-
- ii) 양이온 : H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , NH_4^+
- iii) 기 타 : 강수량, conductivity

3. 결과 및 고찰

3.1 pH와 우수 성분과의 상관관계

Granat (1972년)와 Cogbill (1974년)은 우수내 주요성분과의 화학적 관계를 그림 3-1과 같이 도시하였고, 우수의 산성도(acidity)는 H_2SO_4 , HNO_3 에 기인한다고 발표하였다.^{5,29)} 그림 3-1에서 보는 바와 같이, 우수내 주요성분을 해수로부터 자연적으로 방출되어 우수속에 존재하는 이온(sea-salt ions)과 인간 활동에

Table 2-1. Description of analytical methods and procedures

Item	Method	Procedure	Instrument	Ref.
pH	Electrode	pH meter	Horiba F-7	(13)
Conductivity	Electrode	Conductivity meter	Yanaco 3005	(13)
SO ₄ ⁻	Thorin	Sample → SO ₄ ⁻ + Ba(ClO ₄) ₂ → Thorin $\xrightarrow{10\text{min}}$ Spectrophotometer ($\lambda = 520 \text{ nm}$)	Beckman DU-7	(9) (14)
NO ₃ ⁻	UV Spectrophotometer screening	Sample → UV Spectrophotometer ($\lambda = 220 \text{ nm}, 275 \text{ nm}$)	Beckman DU-7	(13)
Cl ⁻	Mercuric thiocyanate	Sample → Cl ⁻ + Hg(SCN) ₂ → SCN ⁻ + Fe ⁺⁺ → Fe(SCN) ₃ color → spectrophotometer ($\lambda = 460 \text{ nm}$)	Beckman DU-7	(13) (14)
NH ₄ ⁺	Indophenol	Sample → NH ₄ ⁺ + phenol, sodium nitroprussid + sodium hypochlorite → water bath at 30°C $\xrightarrow{1 \text{ hr}}$ spectrophotometer ($\lambda = 640 \text{ nm}$)	Beckman DU-7	(14) (15)
Na ⁺	Atomic emission	Sample $\xrightarrow{\text{filter}}$ filtrate → air-acetylene → atomic emission spectrophotometer ($\lambda = 589.0 \text{ nm}$)	Perkin-Elmer 2280	(13) (16)
K ⁺	Atomic emission	Sample $\xrightarrow{\text{filter}}$ filtrate → air-acetylene → atomic emission spectrophotometer ($\lambda = 766.5 \text{ nm}$)	Perkin-Elmer 2280	(13) (16)
Ca ⁺⁺	Atomic absorption	Sample $\xrightarrow{\text{filter}}$ filtrate → air-acetylene → atomic absorption spectrophotometer ($\lambda = 422.7 \text{ nm}$)	Perkin-Elmer 2280	(13) (16)
Mg ⁺⁺	Atomic absorption	Sample $\xrightarrow{\text{filter}}$ filtrate → air-acetylene → atomic absorption spectrophotometer ($\lambda = 285.2 \text{ nm}$)	Perkin-Elmer 2280	(13) (16)
강수량	Direct	Rain gauge		(9)
Volume	Direct	Mass cylinder		(13)

의해 인위적으로 방출되어 우수속에 존재하는 이온(excess ions)으로 구분하고, 이때 우수의 산성도(acidity)를 증가시키는 것은 인위적으로 다량 방출된 excess ions의 일부가 토양 혹은 먼지속에서 유래된 알칼리성 물질에 의해 중화되고(neutralized ions) 남은 음이온(SO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 당량만큼 수소이온(H⁺)이 존재하여 우수의 pH가 결정되며, 우수의 pH를 5.65 이하로 떨어지게 하는 주요 이온을 SO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻(acid forming ions)들로 간주하였다.^{5,21,29,32)}

본 연구는 이러한 Granat, Cogbill의 주요 성분간 화학적 관계 모델에 기초하여 우수내 주

요 성분간의 상관관계를 살펴보았다. 표 3-1은 우수내 주요 이온간의 상관 계수를 나타낸 것으로, 수소이온과 우수내 다른 주요 이온간의 상관 계수는 대단히 낮으나, H⁺과 SO₄⁻간의 상관계수는 0.50으로 가장 높아 H₂SO₄이 우수의 산성도(acidity)를 증가시키는 주요 원인물질임을 예상할 수 있다. 가장 높은 상관관계를 보이는 것은 Mg⁺⁺과 Cl⁻로 상관계수가 0.95를 나타냈다. 그밖에 상관관계가 높은 이온은, SO₄⁻와 NH₄⁺(r = 0.72), NO₃⁻와 NH₄⁺(r = 0.74), NO₃⁻와 Ca⁺⁺(r = 0.85), NO₃⁻와 Mg⁺⁺(r = 0.86), NO₃⁻와 Na⁺(r = 0.73), NO₃⁻와 K⁺(r

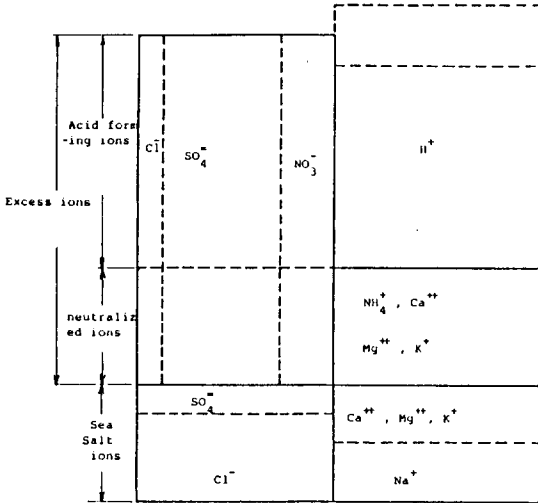


Fig.3-1 Theoretical relationship between major chemical ions in rainwater

Table 3-1. Correlation coefficient(R)* for major chemical components in rainwater for the period of Aug.-Nov., 1985.

Ions	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
H ⁺	1.00	0.49	0.23	0.31	0.32	0.33	0.28	0.15	0.24
SO ₄ ²⁻		1.00	0.39	0.30	0.72	0.43	0.37	0.29	0.34
NO ₃ ⁻			1.00	0.84	0.74	0.92	0.86	0.73	0.93
Cl ⁻				1.00	0.63	0.89	0.95	0.87	0.92
NH ₄ ⁺					1.00	0.72	0.64	0.50	0.67
Ca ²⁺						1.00	0.91	0.76	0.93
Mg ²⁺							1.00	0.89	0.94
Na ⁺								1.00	0.87
K ⁺									1.00

$$* R = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\left\{ \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

여기서, X_i = 변수 X의 i번째 측정값
 Y_i = 변수 Y의 i번째 측정값
 N = 측정회수
 $\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$ = 변수 X의 평균값
 $\bar{Y} = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{n}$ = 변수 Y의 평균값

= 0.93), Cl⁻ 과 Ca²⁺ (r=0.89), Cl⁻ 와 Na⁺ (r=0.87), Cl⁻ 과 K⁺ (r=0.93)으로 나타났다.

지역별로 H⁺ 과 SO₄²⁻의 상관관계를 살펴본 결과, 구의동(r=0.95), 불광동(r=0.88), 대치동(r=0.84), 구로동(r=0.58), 양남동(r=0.59)에서 높은 상관계수를 나타내 보였

으며, pH가 가장 낮은 쌍문동(그림 3-4 참조)은 H⁺ 과 SO₄²⁻의 상관계수가 0.16으로 가장 낮다. 쌍문동에서 상관계수가 낮은 것은 이 지역이 SO₄²⁻에 의해 pH가 낮아지는 것보다 알칼리성 물질의 상대적인 중화 정도에 따라 pH가 변화하기 때문인 것으로 사료되며, 반면에 알칼리성 물질의 영향을 많이 받으면서도 H⁺ 과 SO₄²⁻의 상관계수가 다소 높은 구로동, 양남동에서는 H₂SO₄이 pH를 떨어뜨리는 주 영향인자로서 작용하고 있음을 예상할 수 있다. 그림 3-2는 Granat, Cogbill의 화학적 모델에 기초하여,

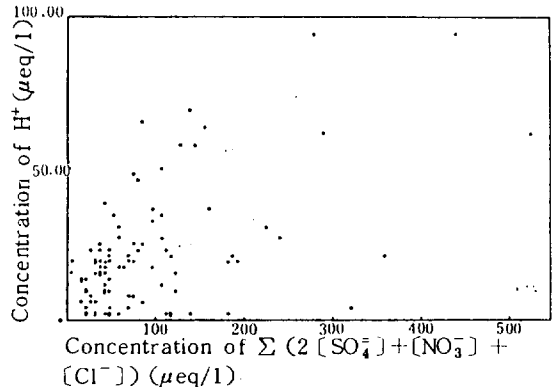


Fig.3-2. Scattergram of H⁺ vs acid forming ions.

[H⁺]이 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 영향을 많이 받을 것으로 예상하고 수소이온 농도(μeq/l)와 acid forming ions (2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]+[Cl⁻])의 농도(μeq/l)와의 관계를 살펴본 것이다. 그러나 그림 3-2에서 보는 바와 같이 수소이온과 인위적으로 배출된 음이온과의 상관계수는 다소 높아졌으나(r=0.53), 분산정도는 매우 크게 나타났다. 이것은 Granat, Cogbill의 화학적 모델에서 고려한 주요성분은 pH가 5.0 이하의 강산에서 우세하고, 실제로 pH가 5.0~6.0에서는 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 등의 영향이 크므로 주요이온이외의 다른 이온의 영향이 많고 또한 기상조건 및 지형조건, 기타 대기질 농도 등에 따라 크게 변화하는 알칼리성 물질에 의해 중화되는 정도가 [H⁺]농도에 큰 영향을 끼치기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 서울시 산성비의 원인물질

전절에서 수소이온과 우수내 주요 성분과의 상

관관계는 매우 적었으며, 수소이온과 음이온($\Sigma(2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-])$)과도 상관계수가 다소 낮았다. 이것은 우수의 pH 및 우수성분 농도가 washout, rainout에 따라 변화가 크며, 특히 washout에 의한 알칼리성 물질의 중화가 pH변화에 큰 영향을 주고 Granat, Cogbill이 가정한 주요성분 이외의 이온들(HCO_3^- , CO_3^{2-} 등)에 의한 영향 등을 고려할 때 높은 상관계수는 기대하기 어려운 것으로 사료된다. 결과적으로 우수내 성분의 변화에 따른 pH변화의 어떤 경향은 뚜렷하지가 않았고, pH변화를 일으키는 주요 인자의 영향 정도를 정량하는 것은 매우 어려운 것으로 판단된다. 본 연구는 서울시에 평균 pH가 5.0이하인 산성비가 내리는 점을 고려 Granat, Cogbill의 화학적 모델^{5,21}에 기초하여 서울시 우수의 산성화를 유발시키는 이온들의 주요 배출원을 살펴보았다. 즉 그림 3-1에 있는 우수내 주요 성분의 배출원을 표 3-2와 같이 크게 4개로 구분하고,^{12,20,21,22,33}이

Table 3-2. Ionic composition classified into four major sources

Major source	Ionic composition
Sea salt	Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Cl^-
Soil dust	K^+ , Mg^{++} , Ca^{++}
Unidentified ammonia source	NH_4^+
Anthropogenic acid source	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-

들 배출원이 지역별로 우수 산성도에 어느 정도 기여하는가를 조사하여 그림 3-4에 도시하였다.

이러한 화학적 모델은 우수내 주요 성분들이 해수로부터 방출되어 우수속에 존재하는 sea-salt 이온¹²과 먼지, 토양 등에서 유래하는 알칼리성 물질,^{5,20} 배출원이 정확하지 않은 NH_4^+ ,²⁰ 그리고 인간 활동에 의해 인위적으로 배출되는 산성물질로 구분하여 우수의 pH변화에 대한 이들 배출원의 기여 정도를 살펴볼 수가 있다.

여기서 sea-salt 이온 농도를 산정하기 위해 Junge 등이 조사한 해수 성분의 일정비를 적용시켰으며,^{12,23,33} 본 연구에서는 Na^+ 를 기준하였

다. 그림 3-3은 본 연구에서 측정한 Na^+ 와 Cl^- 의 상관관계를 도시한 것으로 상관계수가 $r = 0.91$ 로 상당히 높고, $[\text{Na}^+] = 0.7729[\text{Cl}^-] + 2.2892$ 의 관계로써 일정비를 이루며, Junge 등이 제시한 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 의 비값인 0.86(equ / 1 base)^{12,23,32}과 거의 일치하며 Cl^- 이 어느 정도 이상에서는 계속 증가하더라도 Na^+ 가 거의 일정한 농도를 나타내는 것은 이러한 가정의 합리성을 뒷받침하고 있다.

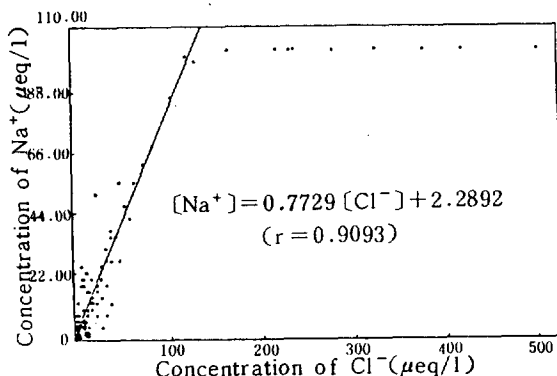


Fig.3-3 Scattergram of Na^+ vs Cl^- in rainwater throughout Seoul (Aug. ~ Nov., 1985)

그림 3-4에서 나타난 서울시 우수의 pH에 대한 각 배출원의 기여 정도를 살펴보면, 상업지역인 신설동(site 2), 태평로(site 3), 공업지역인 구로동(site 6), 양남동(site 5) 등에서 인위적 배출에 의한 산성물질의 이온 농도가 대체로 높고 주거지역(site 1,4,8,9), 녹지대(site 7,10)에서는 산성물질의 농도는 낮다. 특히 이러한 산성물질중 SO_4^{2-} 가 대부분을 차지하는데 이것은 이지역의 SO_2 농도와 상당한 관계가 있을 것으로 사료된다. 또한 서울시 전역에 토양, 먼지 등에서 유래하는 Ca^{++} 이온의 농도도 매우 높는데 이것은 서울시의 산성비 pH 및 주요 성분 농도변화에 서울시의 먼지 발생량이 상당한 영향을 주고 있음을 나타내고 있다. 서울시의 산성비는 이러한 산성물질과 알칼리성 물질에 의해 pH가 변화하며 산성물질의 농도가 높은 신설동, 구로동에 비해 산성물질의 농도가 낮은 불광동, 대치동, 신림동과의 pH차이가 뚜렷하지 않은데 이들 지역에서는 먼지, 토양 등에서 유래된 알칼리성 물질의 영향이 적기 때문에 pH가 다소 낮

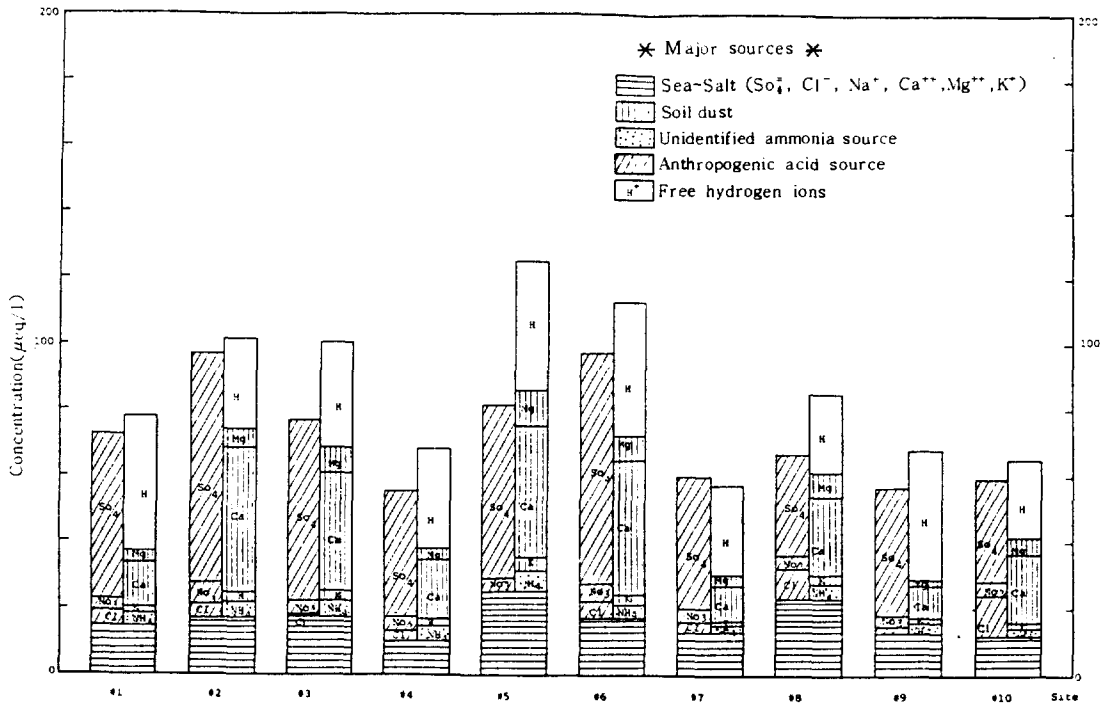


Fig.3-4 Source strength to rain acidity in the Seoul area (Aug. ~ Nov., 1985)

아진 것으로 판단된다. 그리고 신설동에서 상대적으로 NO_3^- 의 영향이 높는데 이것은 이들 지역에서 차량 통행으로 인해 NO_x 가 다량 방출되어 다른 지역에 비해 NO_3^- 의 기여도가 높아진 것으로 사료된다.

전체적으로 그림 3-3에 나타난 서울시에서의 산성비 주요 원인물질은 대기오염물질이 인위적으로 배출되어 생성되는 H_2SO_4 이다. 미국 북동부의 경우 H_2SO_4 이 65%, HNO_3 이 30%, HCl 을 포함한 기타 산성물질이 5% 기여하는 것에 비해,^{1,17,32,34)} 서울시는 H_2SO_4 이 84%, HNO_3 은 8%, HCl 이 8% 기여하고 있어, 서울시의 산성비 대책을 위해서는 SO_2 저감이 가장 우선적인 과제임을 판단할 수 있다.

4. 결론

1. 우수 pH와 각 주요 성분간의 상관계수는 매우 낮았으나, $[\text{H}^+]$ 과 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 와의 상관계수는 $r = 0.49$ 으로, 다른 성분과의 상관계수에 비해 가장 높게 관찰되었다. 이것은 서울시의 산성

비가 어떤 다른 산성물질 보다도 H_2SO_4 에 크게 좌우됨을 판단할 수가 있다.

2. 서울시 우수 성분과 배출원과의 관계에서, 구로동, 신설동, 양남동, 쌍문동 등지에서는 인위적으로 배출된 산성물질의 영향을 많이 받는 것으로 관찰되었으며, 특히 산성물질중 H_2SO_4 의 영향이 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 서울시 전역이 토양, 먼지 등에서 유래되는 알칼리성 물질의 영향을 많이 받고 있으며, 이것은 서울시 대기의 부유분진 오염으로 인한 것으로 사료된다.

3. 서울시가 인위적으로 배출된 산성물질의 영향을 많이 받으며, 이러한 산성물질의 기여도는 H_2SO_4 이 84%, HNO_3 이 8%, HCl 이 8%로 나타났다. 이것은 미국 북동부의 H_2SO_4 65%, HNO_3 30%, HCl 과 기타 산성물질 5%에 비교할 때 서울시의 산성비는 H_2SO_4 의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다. 이와같은 사실에서 서울시의 산성비 대책으로써 SO_2 의 저감이 가장 우선적인 과제라 판단된다.

(原稿接受 '86. 7. 8)

1. U.S. EPA, (1980), EPA-600/9-79036, Acid Rain.
2. Evans, L.S., et al., (1981), Acidic Precipitation; Considerations for an air quality standard, Water, Air and Soil pollution, Vol. 16.
3. WMO, EPA and NOAA, (1982), US GPO 1982-0-377-082/1146, National Acid Precipitation Assessment Plan.
4. Cowling, E.B., (1982), Acid Precipitation in Historical Perspective, Environ. Sci. Technol., Vol. 16, No. 2
5. Coggill, C.V. and Likens, G.E., (1974), Acid Precipitation in the Northeastern United States, Water Resources Research, Vol. 10, No. 6.
6. Glass, N.R., et al., (1982), Effects of Acid Precipitation, Environ. Sci. Technol., Vol. 16, No. 3.
7. Lefohn, A.S. and Brocksen, R.W., (1984), Acid Rain Effects Research-A Status Report, JAPCA, Vol. 34, No. 10.
8. McNaughton, D.F., (1981), Relationships between Sulfate and Nitrate Ion Concentrations and Rainfall pH for Use in Modeling Applications, Atmospheric Environment, Vol. 15, No. 6.
9. WMO, (1974), WMO-No. 299, Operations Manual for Sampling and Analysis Techniques for Chemical Constituents in Air and Precipitation, WMO Pub.
10. Galloway, J.N. and Likens, G.E., (1978), The Collection of Precipitation for Chemical Analysis, Tellus, 30
11. Galloway, J.N. and Likens, G.E., (1976), Calibration of Collection Procedures for the Determination of Precipitation Chemistry, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 6.
12. Junge, C.E., (1963), Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press INC.
13. Standard Methods, (1981), 15th ed. APHA, Washington, D.C.
14. Toshiichi Okita, Methods of Sampling and Analysis of Precipitation Water Adapted on the Survey, Japan Environment Agency.
15. 衛生試験法 注解, (1980), 日本藥學會編.
16. Perkin-Elmer, (1982), Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry
17. Vermeulen, A.J., (1978), Environ. Sci. Technol., Vol. 12, No. 9.
18. Likens, G.E. and Butler T.J., (1981), Recent Acidification of Precipitation in North America, Atmospheric Environment, Vol. 15, No. 7.
19. Kallend, A.S., et al., (1983), Acidity of Rain in Europe, Atmospheric Environment, Vol. 17, No. 1.
20. Liljestrand, H.M. and Morgan, J.J., (1979), Error Analysis Applied to Indirect Methods for Precipitation Acidity, Tellus, Vol. 31, No. 5.
21. Liljestrand, H.M., (1981), Atmospheric Transport of Acidity in Southern California by Wet and Dry Mechanism, Ph.D. Thesis, California Inst. of Tech.
22. Stumm W. and Morgan, J.J., (1970), Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience.
23. Junge, C.E. and Werby, R.T., (1958), The Concentration of Chloride, Sodium, Potassium, Calcium, and Sulfate in Rain Water over the United States, Journal of Meteorology, Vol. 15, No. 5.
24. Cooper, H.B.H., et al., (1976), Chemical Composition of Acid Precipitation in Central Texas, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 6.
25. Oppenheimer, M., (1983), The Relationship of Sulfur Emissions to Sulfate in Precipitation-II Gas Phase Process, Atmospheric Environment, Vol. 7, No. 8, 1489-1495.
26. 關口恭一 外, (1983), 前橋市に降つたPH 2.86 の雨について, 大氣汚染學會誌, Vol. 18, No. 1.
27. U.S.EPA, (1983), EPA910/9-83-105, Measurements of the Chemical Composition of Western Washington Rainwater, 1982-1983.
28. Munger, J.W., (1982), Chemistry of Atmospheric Precipitation in the North-Central United States, Atmospheric Environment, Vol. 16, No. 7.

29. Granat, L., (1972), On the Relation between pH and the Chemical Composition in Atmospheric Precipitation, *Tellus*, 24, 550-560.
- 30) Seymour, M.D. and Stout, T., (1983), Observations on the Chemical Composition of Rain Using Short Sampling Times During A Single Event, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 8.
31. Hansen, D.A. and Hidy, G.M., (1982), Review of Questions Regarding Rain Acidity Data, *Atmospheric Environment*, Vol. 16, No. 9.
32. U.S. EPA, (1983), EPA-600/3-83-004, Acidity, Nutrients, and Minerals in Atmospheric Precipitation over Florida: Deposition Patterns, Mechanisms, and Ecological Effects.
33. Feeley, J.A. and Liljestrand, H.M., (1983), Source Contributions to Acid Precipitation in Texas, *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 4, 807-814.
34. Liljestrand, H.M. and Morgan J.J., (1978), Chemical Composition of Acid Precipitation in Pasadena, Calif., *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 12, No. 12.
35. 박봉규, (1982), 서울에 있어서 산성강우에 관한 연구, 이화여대논문집.
36. 허철규, (1984), 사상공단 주변지역의 산성강우현상에 관한 연구, 석사논문.
37. 김준호, (1985), 자연보존, 한국자연보존협회.
38. 손동헌 외, (1985), 서울시의 산성물질강하현상에 관한 연구, 대기보전학회.
39. 최덕일 외, (1980), 강수물 성분변화에 의한 대기오염도의 간접측정 및 평가에 관한 연구, 국립환경연구소.
40. 중앙일보, 1982.11. 2.
41. Weast, R.C., et al., (1965), *Handbook of Chemistry and Physics*, 46th ed., The Chemical Rubber Co.
42. 동아일보, 1982.11. 8.