

제주도에서의 빗물 이온 농도 분석

Analysis of Rainwater Samples in Cheju

심 상 규 · 강 창 회¹⁾ · 김 용 표

한국과학기술연구원 환경연구센터

¹⁾제주대학교 화학과

(원고접수; 1994. 1. 17)

Shang-gyoo Shim, Chang-Hee Kang¹⁾ and Yong-pyo Kim

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾Department of Chemistry, Cheju National University

(Received 17 January 1994)

Abstract

Precipitation samples were collected at Kosan, Cheju Island over a period of 6 months. An automatic rain sampler was manufactured domestically and installed at Kosan station. All samples were collected on a weekly basis. Samples were analyzed for SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , and pH and specific conductivity.

The quality analysis of rain sample data were performed based on ion balance and specific conductivity. The pH of rain samples ranged between 4.6 to 6.6. Bicarbonate ion concentration were included in ion balance and specific conductivity calculations.

The sum of cation concentrations were slightly greater than the sum of anion concentrations. Calculated specific conductivity was greater than measured specific conductivity. The most probable explanations for this discrepancy is "an anion too low or anion missing."

Two criteria were used to identify outliers. They are 1) the difference between the sum of anion concentrations and cation concentration is more than $50 \mu\text{eq./l}$ and 2) the difference between calculated and measured specific conductivity is more than 25%. Chemical analysis from several samples did not satisfy these quality control criteria.

Volume weighted average concentrations were calculated. Dominant free acids in rain samples were Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ions in order of abundance. Non-seasalt sulfate comprises 76% of total sulfate.

1. 서 론

본 연구는 청정지역의 강우에 함유된 이온물질의 화학적 조성을 분석하기 위한 연구로 제주도내에서도 가장 청정도가 높은 제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(북위 $33^\circ 17'$, 동경 $126^\circ 10'$)에 빗물 채취기를 설치하고, 이 지역 강우의 pH, 전기

전도도 및 음이온, 양이온 성분을 분석하였다. 제주도는 동지나해 북쪽에 위치하고 있으며 중국, 한국, 일본으로부터의 대기오염 물질 장거리 이동 현상을 연구하는데 매우 적합한 위치에 있다. 고산 측정소는 배경농도 측정에 매우 적합한 조건을 구비하고 있는데 그 장점은 세 가지를 들 수 있다. 즉, 지역 오염원이 거의 없는 지역에 위치하고 있다는 점과

기상청의 고층 레이더 기상대에 자리 잡고 있으므로 고층 기상 자료를 사용할 수 있어서 대기오염 물질의 근원을 추적하는 연구를 하기에 용이하다는 점, 또한 다른 대기오염 물질의 농도 측정 데이터를 구할 수 있다는 점이다. 이미 1992년 봄부터 SO₂, NO_x, O₃의 농도를 1년간 측정하여 데이터가 축적되어 있으며 1993년 봄부터는 SO₂의 관측이 계속되고 있다.

이 연구의 목적은 빗물 시료의 신뢰성 검토를 위한 기준을 제시하고 측정 기간 동안의 제주 고산 지역에서의 강우의 특성을 평가하는데 있다.

2. 시료의 채취 및 분석 방법

본 연구에 사용한 빗물 채취기는 국내에서 제작된 제품으로 인쇄 회로 기판(printed circuit board)을 이용한 빗물감지기(rain sensor)가 부착되어 있어서 강우시 자동으로 덮개가 열리면서 시료가 채취되고, 비가 그치면 다시 덮개가 닫히도록 시스템을 자동화했다. 자동 빗물 채취기는 인위적으로 강우시마다 덮개를 열어줘야 하는 종래의 수동식 채취기에 비해 불확실성을 줄일 수 있으며, 토양입자나 해염입자 등의 유입, 또한 건조 침적(dry deposition)의 영향을 최소화 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

1993년 6월부터 약 6개월 동안 고산 측정소에서 빗물을 자동 채집하여 이온 성분 및 pH, 전기전도도를 측정하였다. 이 기간 동안 빗물 시료는 58개가 수집 되었다. 시료는 1주일 주기로 채취하였으며 채수병은 500ml 용량의 채수병 4개와 2.5l 용량의 채수병 1개를 동시에 사용하였다. 500ml 채수병 4개에는 funnel과 float가 설치되어 있어서 채수량이 500ml 이상이 되면 단계적으로 다른 병에 채수가 되도록 구성되어 있다. 빗물채취기의 채수부는 내경 337mm의 polyethylene 원통으로 되어 있어서 채수량 500ml마다 5.6mm의 강수량에 상당하는 빗물을 채취할 수 있다. 채취한 시료는 실험실로 옮긴 후 우선 일부를 분취하여 25°C에서 pH 및 전기 전도도를 측정하였다. pH 측정은 pH meter (Hach Co., Model 43800)을 사용하여 pH 4.01, 7의 완충 용액을 사용하여 보정한 후 측정 하였으며, 전기전도도는 Conductivity Meter (TOA Electronics, Model CM-11P 및 YSI Scientific, Model 34)를 사용하여 1.0×10⁻³M KCl 용액 (전기전도도 146.8 S/cm)과 5.0×10⁻⁴M KCl 용액 (전기전도도 73.8 S/cm)을 사용하여 검정 과정을 거친 후 측정하였다.

나머지 시료는 냉장실에서 보관한 후 분석 직전 Green filter (녹십자의료공업, A25G, 0.45μm)를

사용하여 여과 후 음이온과 양이온을 분석하였다. 빗물의 이온 분석은 이온크로마토그래프 법(Dionex, DX-100)과 원자흡광분광광도법(Philips Scientific and Analytical Equipment, Model SP9-800)을 이용하였으며, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺은 IC법, Ca²⁺, Mg²⁺ 이온은 AA법을 사용하였으며, NH₄⁺는 인도페놀(Indophenol)법을 사용하였다. 그 과정은 그림 1의 flow diagram와 같다.

빗물의 pH가 6 이상이 되면 대기중 이산화탄소와 평형관계에 있는 HCO₃⁻(bicarbonate ion)의 농도가, 빗물의 pH가 8.0 이상이면 CO₃²⁻(carbonate ion)의 농도가 중요하게 된다. 제주도에서의 빗물 시료의 pH가 6 이상으로 측정된 경우도 가끔 있었으므로 HCO₃⁻의 농도도 고려하였다. 측정된 pH 범위를 고려해 보면 CO₃²⁻의 농도는 무시해도 무방한 것으로 판단되었다.

이산화탄소와 평형 관계에 있는 개방 시스템(open system)에 대해서 다음과 같은 식을 적용할 수 있는데 이 식을 이산화탄소와 평형을 이루고 있는 빗물의 [HCO₃⁻] 농도를 추정하는데 적용할 수 있다(Snoeyink와 Jenkins, 1980).

$$[HCO_3^-] = 10^{(pH - 11.3)}$$

3. 측정 결과 및 정확도 점검 기준

빗물의 농도 측정치는 사용하기에 앞서 정확도를 점검하는 것이 매우 중요하다. 빗물 시료에 대한 이온 분석의 정확도 확인은 이온 수지식을 이용하는 방법과 전기전도도를 이용하는 방법이 있다. 전기전도도의 경우 이온이 많을수록 전기전도도가 높아지는 경향을 보이며, 측정된 이온 농도에 근거하여 전기전도도를 계산해보고 그 값을 측정치와 비교해보면 이온 농도, 전기전도도 측정의 오차를 미리 발견할 수 있다. 두 가지 방법을 겸용하면 분석 결과의 계통적 에러와 어떤 항목의 분석에 문제가 있는지를 알아낼 수 있다.

이온 수지식은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$T, \text{ anion} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i$$

$$T, \text{ cation} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

여기서 C_i는 이온 i의 농도(μg/ml), Z_i는 이온 i의 당량수, W_i는 이온 i의 분자량이다. 고산에서의 빗물 분석의 경우 m은 4이며 음이온으로는 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻가 해당되며 n은 10이며 양이온인 NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺이 해당된다.

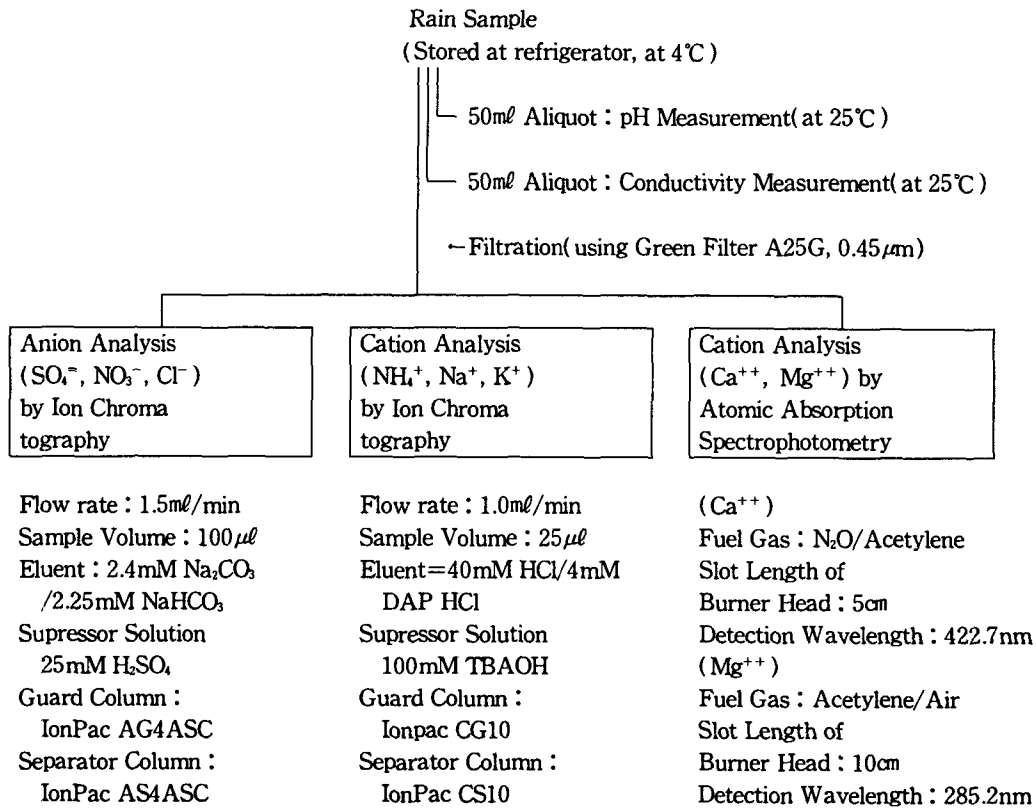


Fig. 1. Flow diagram for analysis of rain samples.

이론적으로 T_{anion}과 T_{cation}은 항상 정확히 일치하여야하나 실제적으로는 차이가 나는 경우가 많다. 즉 분석의 오차가 있거나 측정되지 않은 주요 이온이 있을 경우에는 일치하지 않게 된다. 그림 2는 58개의 시료에 대해서 음, 양이온 합계를 횡, 종축으로 하여 그린 것이다. 양이온이 음이온보다 많은 경우가 많았으며 전체적으로 양이온의 합이 크게 나타났다. 일본 환경청(1989)에 의하면 T_{cation} > T_{anion}인 경우 (T_{anion}- T_{cation})/T_{cation}의 값, 그렇지 않은 경우 (T_{anion}- T_{cation})/T_{anion}의 값이 1보다 크면 측정 오차가 주원인이라고 보고한 바 있다. 본 논문에서는 취급되는 숫자의 부호를 항상 0보다 크게 하기 위하여 T_{cation} > T_{anion}인 경우 (T_{cation}- T_{anion})/T_{cation} 식을 이용하였다.

그림 3은 T_{cation} < T_{anion} 경우 횡축을 T_{anion}, 종축을 (T_{anion}- T_{cation})/T_{anion}으로 하여 그린 것인데 1개의 시료의 경우 이 값이 0.5보다 커서 이온 분석의 신뢰도가 낮다고 추정할 수 있으며, 음이온의 농도가 높음에도 불구하고 값이 0.24

부근인 시료의 신뢰도도 의심이 된다. 양이온의 농도가 낮을 때는 위의 값이 높으나 양이온의 농도가 높을 때는 값이 낮은 경향을 보이는데 이는

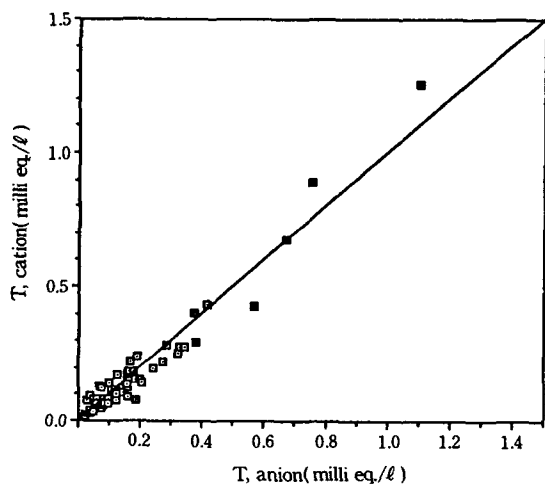


Fig. 2. Scattergram of T_{caion} versus T_{anion}.

측정의 한계성 때문에 불가피한 결과이므로 이온농도가 낮을 때에는 완화된 기준을 사용하여야 한다. 나머지 시료는 비교적 신뢰도가 높다고 결론 내릴 수 있다.

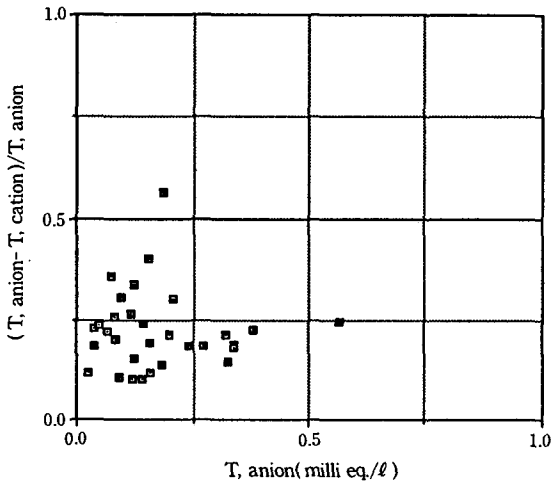


Fig. 3. Scattergram of $(T, \text{anion} - T, \text{cation}) / T, \text{anion}$.

그림 4는 $T, \text{cation} > T, \text{anion}$ 인 경우 횡축을 T, cation , 종축을 $(T, \text{cation} - T, \text{anion}) / T, \text{cation}$ 으로 하여 그린 것이다. 2개의 시료의 경우 이 값이 0.5보다 커서 이온 분석의 신뢰도가 낮다고 추정할 수 있으며 음이온의 농도가 높음에도 불구하고 값이 0.2 부근인 2개 시료의 신뢰도가 의심이 된다.

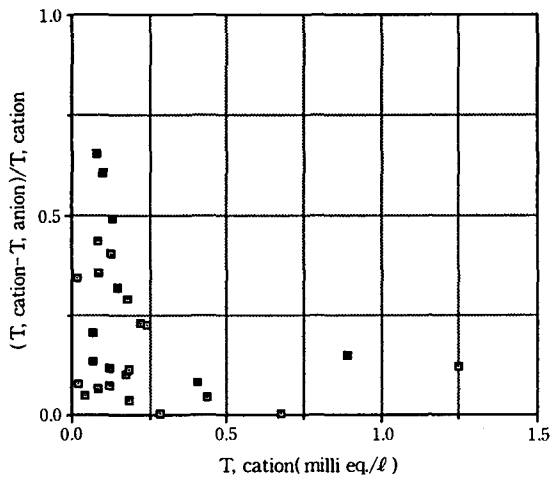


Fig. 4. Scattergram of $(T, \text{cation} - T, \text{anion}) / T, \text{cation}$.

전기전도도는 다음과 같이 이온의 당량에 각 이

온의 당량 전도도를 곱한 값을 합하여 계산할 수 있다.

$$Kc = \sum_{i=1}^n C_i Z_i \lambda_i / W_i$$

여기서 λ_i 는 i 이온의 당량 전기전도도이다.

사용된 각 이온의 전도도 값은 (Miles와 Yost, 1982)는 표 1과 같다.

Table 1. Equivalent ionic conductance for selected ions (μS).

H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	HCO_3^-
349.8	80.0	71.5	76.4	73.6	50.1	73.5	59.5	53.1	44.5

그림 5는 계산으로 구한 전기 전도도와 측정된 전기 전도도의 상관 관계를 나타낸다. 전반적으로 측정 전기 전도도는 계산 전도도보다 크게 나타났다. 이온 수지와 전기 전도도를 동시에 고려하여 빗물의 이온 분석의 정확도를 확인하기 위하여 그림 6을 그려 볼 필요가 있다. 횡축은 $T, \text{anion} - T, \text{cation}$, 종축은 측정 전도도(K_m)와 이론 전도도(K_c)의 차이를 K_m 으로 나눈 것의 %를 그린 것이다. 원점 (0,0)에서 멀수록 정확성이 의심이 된다. 여기서 잠정적으로 정한 기준인 이온 당량 차이가 $50 \mu eq./\ell$ 이내, 전도도의 차이가 25%이내를 만족시키는 시료는 신뢰성이 높다고 볼 수 있으며, 이 기준을 만족하지 못하는 시료는 신중히 검토할 필요가 있다. 이온 수지는 잘 일치하나 전도도의 차이가 큰 경우에는 전도도 측정이 잘못 되었거나 양이온, 음이온 농도 측정치가 동시에 크거나 또는 작은 경우일 수 있다.

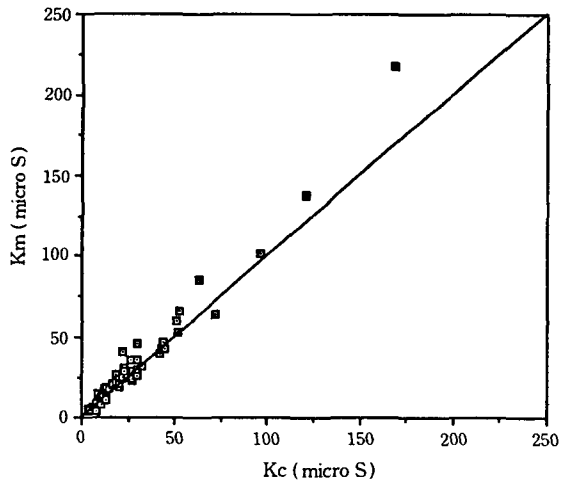


Fig. 5. Scattergram of calculated conductivity versus measured conductivity.

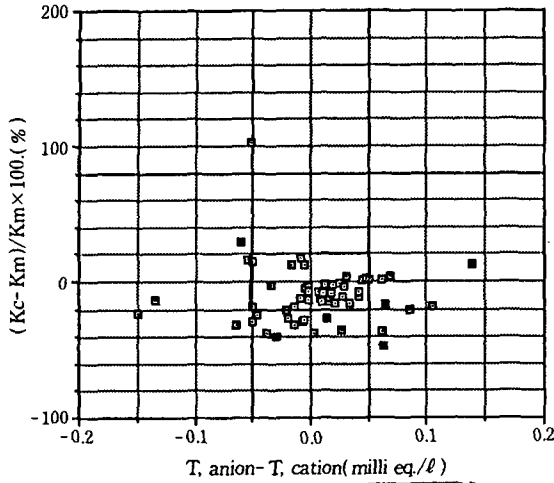


Fig. 6. Scattergram of (T, anion - T, cation) versus conductivity difference (%).

빗물 시료에는 바다로부터 발생한 Na^+ , Cl^- , Mg^{++} , $\text{SO}_4^{=}$ 이 포함되게 되므로 해염의 영향을 고려하여 비해염 (Non-Sea-Salt) 농도를 구하는 것이 보통이다. 바다로부터 유래된 이온과 인간의 활동에 의한 이온을 구별하는 방법이 제안되어 있다. 빗물에 포함된 Na^+ (또는 연구자에 따라서는 Mg^{++})은 모두 바다로부터 발생하였다는 가정을 도입하여 바다로부터 발생하여 빗물에 포함된 $\text{SO}_4^{=}$ 의 양을 계산할 수 있게 된다. 빗물에 포함된 바다물의 농도는 Goldberg (1963)의 추정치를 사용하였다. (표 2) 바다물의 조성으로부터 $\text{SO}_4^{=}/\text{Na}^+$ 은 0.12, Cl/Na^+ 은 1.17 (당량 기준)를 사용하였다.

채취된 빗물 시료의 강우량 가중 평균치는 정확도에 의심이 가는 13개 시료를 제외하고 나머지 시료에 대해서 계산하였으며 계산 결과는 표 3에 나타났다.

고산에서의 빗물 시료중 가장 풍부한 이온을 순서대로 열거하면 Na^+ , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NH_4^+ 이온 순서이다. 고산 지역은 바로 바닷가의 절벽 위에 위치하고 있어서 이 지역의 강우에 해염이 많이 혼입되어 있음을 보여준다. $\text{SO}_4^{=}$ 의 경우 약 23%가 해염으로부터 온 것으로 추정되었다.

4. 검토 및 추천

위와 같은 점점 기준을 적용하여 빗물의 이온 농도 측정시 실험실에서 전기전도도와 이온 수지식을 계산해 보면 결과가 의심이 되는 시료를 발견하여 즉시 재분석하는 기준으로 사용할 수 있다. 빗물 시료의 이온 분석 결과는 일부 시료를 제외하고는 상당히 신뢰도가 있는 것으로 판단된다.

Table 2. Major constituents of seawater(E.D.Goldberg, 1963).

Constituent	Composition	
	mg/kg (ppm)	Eq. ratio
Sodium(Na^+)	10,500	1.000
Magnesium(Mg^{++})	1,350	0.121
Calcium(Ca^{++})	400	0.022
Potassium(K^+)	380	0.021
Chloride(Cl^-)	19,000	1.172
Sulfate($\text{SO}_4^{=}$)	2,700	0.061
Bicarbonate(HCO_3^-)	142	—
Bromide(Br^-)	65	—
Other solids	34	—
Total dissolved solids	34,500	—
Water(balance)	965,517	—

*Eq : Equivalence

Table 3. Volume-weighted means of ion concentrations of rain events collected at Kosan.

	Volume-weighted mean ($\mu\text{eq}/1$)	Volume-weighted mean ($\mu\text{eq}/1$)	
Anions		Cations	
$\text{SO}_4^{=}$ *	27.3	NH_4^+	26.7
NO_3^-	14.2	Na^+	68.6
Cl^-	59.1	K^+	4.9
HCO_3^-	0.07	Ca^{++}	8.8
($\text{SO}_4^{=}$ 35.8)		Mg^{++}	13.1
		H^+	8.1

*Non-Sea-Salt sulfate

음이온이 양이온보다 약간 작으며, 또한 계산으로 구한 전기 전도도가 측정된 전기전도도보다 작은 경우를 가장 잘 설명할 수 있는 가능성으로는 측정된 하나 이상의 음이온의 농도가 너무 작거나 농도를 무시할 수 없는 중요한 음이온이 측정되지 않았을 경우를 생각할 수 있다. 빗물의 이온 농도 측정은 보통 시료 채취로부터 이온 분석시까지 어느 정도의 시간이 걸리는 것이 보통이므로 그 동안 시료의 이온 농도 변화가 있을 수 있다. 우선 생각할 수 있는 것은 시료가 미생물에 의해서 오염되는 경우이다. 미생물은 암모늄 (NH_4^+) 이온을 분해하고 암모늄 이온이 제거됨에 따라 pH 값이 낮아지게 된다. pH값이 낮아지게 되면 실험적 (Clegg과 Brimblecombe, 1988a, 1988b)으로나 이론적으로 (Stelson과 Seinfeld, 1982) 밝혀진 것처럼 HNO_3 와 HCl 의 포화 증기압이 증가하게 되어 NO_3^- 나 Cl^- 들이 기체상으로 이동하여 액상에 존재하는 이온의 농도가 줄게 된다(Kim et al., 1993). 이러한 미생

물에 의한 오염을 막는 방법으로는 빗물이 채집병에 들어가기 전에 filter를 설치하여 오염 가능성을 줄이는 것과 빗물 시료에 미생물을 죽이는 약품을 넣는 방법이 있다. 일본에서는 이러한 이유에서 filter를 부착하는 것이 표준화 되어 있다.

미생물을 죽일 수 있는 약품으로는 클로로포름(chloroform)이나 다른 약품을 사용하고 있다. Keene과 Galloway(1984)에 의하면 클로로포름을 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때의 이온 농도는 차이를 보이는 것을 보고 하였다. 즉 시료를 냉각고에 62일간 보관한 후 측정하였더니 약품 처리를 한 시료는 거의 농도 변화가 없었으나 약품 처리를 하지 않은 시료의 경우 유기산은 거의 전부 소멸되었고 다른 이온들도 농도가 5-10% 감소 하였다. 고산에서 채취한 시료가 미생물에 감염 되었는지 또는 감염 되었다면 얼마나 영향을 받았는지는 평가하는 것은 불가능하나 향후 고산에서 채취하는 시료에 대해서는 약품의 사용을 고려하고 있다.

다른 가능성은 HCOO^- , CH_3COO^- 와 같은 유기산의 존재이다. 베네주엘라의 사바나에서 측정된 결과(Sanhueza와 Elbert,1989)에 의하면 유기산은 전체 산성에 60% 기여하였으며 보통 오염이 있는 지역의 산성에 기여하는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 40% 정도 기여한 것을 보고 하였다. 또한 버뮤다에서 측정(Galloway와 Keene, 1989)한 바에 의하면 유기산의 농도는 해염성분이나 SO_4^{2-} 이외의 다른 이온 농도와 비슷한 수준이 검출 되었으며, 미국 버지니아주에서 측정(Keene과 Galloway, 1984)한 바에 의하면 유기산의 농도는 평균 $10 \mu\text{eq}/\ell$ 정도로 관측 되었다. 고산 지역에서는 빗물의 이온 농도가 상당히 묽으므로 유기산의 농도는 중요한 음이온 성분으로 분석이 필요하게 된다.

5. 결론 및 제언

빗물 채집기를 국내에서 제작하여 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉에 설치 운영하였다. 빗물 채집기는 93년 6월부터 정상 운전되어 1주일마다 시료를 채취하였다. 빗물 시료 측정 항목은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 수용성 음이온과 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 의 수용성 양이온 성분과 전기전도도, pH이었다.

빗물 시료 분석의 정확도 점검은 이온 수지와 전기 전도도를 이용한 방법을 사용하였다. 시료의 pH는 4.6에서 6.6까지 관측되었다. HCO_3^- 이온은 빗물 시료의 pH가 6 이상이 되면 중요하게 된다. HCO_3^- 도 이온 수지 계산과 전기 전도도 계산에 포

함 시켰다. HCO_3^- 농도는 전반적으로 보면 높지 않았으나, 시료에 따라 전체 이온 농도의 10% 이상을 차지 하는 경우도 있으므로 대기중 먼지에 의해서 빗물이 중화되는 경우가 많은 우리나라에서는 HCO_3^- 이온 농도를 반드시 고려해 주어야 할 것으로 판단된다.

빗물 시료중의 이온 분석 방법은 수차에 걸친 연구로 개선되어 최적 분석 조건을 정립 시키는 성과를 거둔 것으로 평가 되었다. 두 가지 기준을 사용하여 측정의 정확도를 점검하였다. 즉 1) 음이온, 양이온 농도의 각각의 합이 차이가 $50 \mu\text{eq}/\ell$ 이상인 시료, 2) 계산된 전기 전도도와 측정된 전기전도도의 차이가 25% 이상인 시료는 정확도가 낮은 시료라고 볼 수 있다. 이온 수지와 전기전도도를 점검한 결과 음이온의 농도가 양이온의 농도보다 약간 작으며, 계산된 전기 전도도가 측정된 전기 전도도보다 작은 경향을 보이고 있어서 음이온중 실제보다 낮은 값으로 분석되는 이온이 있거나 또는 측정되지 않지만 농도를 무시할 수 없는 이온이 있을 가능성이 있다.

빗물 부피를 가장 평균한 농도를 계산하였는데 농도가 높은 이온은 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 순이었다. 고산 측정소에서 채집된 빗물에 포함된 SO_4^{2-} 중 77%는 비해염에 의한 것이고 나머지는 해염에서 유래된 것으로 추정할 수 있었다. 고산에서 채취된 빗물의 이온 총농도는 약 $240 \mu\text{eq}/\ell$ 정도로서 이상 용액에 가까우며, 희석된 바닷물에 약간의 해염에서 기원되지 않은 SO_4^{2-} 이 용해되어 있는 것이라고 볼 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 출연연구사업으로 수행된 것으로 연구비를 지원해 주신 관계 당국에 감사드립니다. 또한 측정소 설치와 운영에 많은 노력을 하시고 본 연구에 지원을 해 주신 시스템 공학연구소 박경운 박사팀에 감사 드립니다.

참고문헌

- 일본 환경청 (1989) 산성비 등 측정 매뉴얼, 37.
- Clegg, S.L., and P. Brimblebe (1988) Equilibrium partial pressures of strong acids over concentrated saline solution, 1. HNO_3^- , Atmos. Environ., 22, 91-100.
- Clegg, S.L., and P. Brimblebe (1988b) Equilibrium partial pressures of strong acids over con-

- centrated saline solution, 2. HCl, *Atmos. Environ.*, 22, 117-129.
- Galloway, J.N., and W.C. Keene(1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO^- and CH_3COO^- in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Goldberg E.D.(1963) "Chemistry- The Oceans as a chemical system" in H.M.Hill, *Composition of sea water, comparative and descriptive oceanography*, Vol.2 of *The Sea*, Wiley-Interscience, New York.
- Keene, W.C., and J. Galloway(1984) Organic acidity in precipitation of North America, *Atmos. Environ.*, 18, 2491-2497.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182-198.
- Miles, L.J., and K.J. Yost(1982) Quality analysis of USGS precipitation chemistry data for New York, *Atmos. Environ.*, 16(12), 2889-2898.
- Sanhueza, E, and W. Elbert(1989) Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah, *Tellus*, 41B, 170-176.
- Snoeyink, V.L., and D. Jenkins(1980) *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 163.