

## 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

박 종 길 · 황 용 식  
인제대학교 환경학과  
(1997년 7월 13일 접수)

## The Characteristics of Chemical Components and Acidity in the Precipitation at Kimhae Area

Jong-Kil Park and Yong-Shik Hwang

Dept. of Environmental Sciences, Inje University, Kimhae 621-749, Korea  
(Manuscript received 13 July 1997)

This study was carried out to investigate the characteristics of chemical components and precipitation at Kimhae area from March, 1992 to June, 1994. The pH values, concentration of soluble ions( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) and non-soluble metals(Cr, Si, Zn, Pb, Cu, Fe, Mn, Mg, Al, V, Ca) were measured by pH meter, IC (Ion Chromatography) and ICP(Inductively Coupled Plasma). The data were analyzed by the daily, hourly distribution characteristics of acidity and chemical components, as well as the correlation between them.

The results are as follows.

1. The pH range of precipitation was from 3.45 to 6.80 in Kimhae area, and average value was pH 4.62 and main chemical components were  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . The highest pH value and concentration appeared in initial rain, which might result from urbanization and industrialization in this area and long term transportation from China.
2. The hourly correction distribution of main anions related to pH value in the rainwater showed  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . Hourly concentration of heavy metal and each ion was highly correlated with pH in the precipitation.

Key words : chemical component, acidity, urbanization, heavy metal

### 1. 서 론

산업혁명 이후 급속한 산업발달과 인구의 도시집중 현상에 의한 연료 사용량의 증가로 대도시 및 공업단지 주변지역의 대기 오염이 심각해졌을 뿐아니라, 기상조건에 따라 장거리 수송됨으로써 그 피해는 국가간의 문제로 확대되었다. 이러한 대기 오염 물질은 대기 중에 부유하면서 직접적인 피해를 주기도 하지만, 비, 눈

등의 강수 현상에 의해 용결·낙하(rainout)되거나, 씻겨내림(washout)으로서 강수내 화학성분의 변화를 초래한다.

자연강수는 대기중의 탄산가스와 반응하여 탄산이 되기 때문에 pH 5.6 정도의 생물학적 중성을 나타내지만, 대기 오염 물질에 포함되어 있는 황산화물과 질소산화물 등이 대기내 수분과 결합하여 황산이나 질산의 형태로 변화

되므로서 강수의 pH를 자연강수보다 저하시키는데 이러한 현상을 산성강우(acid rain)라 한다. 최근 산성강우의 영향은 국지적인 환경문제가 아니라 광역 규모(global scale)의 환경문제로 등장하였고, 대도시로부터 수백 km 떨어져 있는 오염되지 않은 교외지역에서도 강수가 거의 pH 5.0에 가깝다(Lutgens and Tarbuck, 1995)고 보고되고 있다.

산성강우에 의한 피해는 세계 각처에서 보고되고 있으며, 특히 호수의 생태계 변화, 삼림의 피해(침엽수), 농작물의 피해, 토양의 황폐화, 각종 구조물(대리석 및 조각상, 금속구조물)의 부식, 그리고 인체에 대한 피해로 눈과 피부질환이 상당수 보고되고 있다(小山, 1987). 오랫동안 산성강우는 인체에 직접적인 악영향을 미친다고 보지 않았으나, 최근 산성에어로졸이 인체에 영향을 미친다는 보고가 나오기 시작하였으며, 산성비에 노출될 경우 상기도와 폐의 활성을 저하시키고, 어린이들에게는 기관지염을 유발시키기도 한다(Lutgens and Tarbuck, 1995).

1852년 영국의 R. A. Smith가 영국의 중부지역인 Manchester 부근에 내린 강우를 분석하여 'acid rain'이라 언급한 이래, Kanazawa et al.(1984)은 Tokyo와 Tsukuba에 있어서 산성비(pH 5.0 이하)의 발생빈도가 Tokyo에서는 88.6%, Tsukuba에서는 79.7%라고 보고하였으며, Yamaguchi et al.(1989)는 일본 Tsukuba시 주변에서 1983년이래 강수의 질적인 변화와 물질 부하량을 파악하여 산성비의 원인을 급속한 도시화의 결과인 질산이온과 황산이온의 증가로 설명하였다.

강수의 화학적특성에 관한 연구로는 원자흡광광도계를 이용하여 크기별로 분류한 빗방울의 분석으로는 Bachmann et al.(1995)의 연구가 있으며, Bachmann et al.(1993), Wotzel과 Georgii(1970) 그리고 Turner(1955)는 다양한 빗방울의 크기별로 강수 중에서 용해되지 않은 화학성분의 농도에 대하여 연구하였다. 특히 Bachmann et al.(1993)는 빗방울(rain drops)에서의 화학반응과 빗방울의 크기에 대한 연구를 하였다. 그리고 Pandis와 Seinfeld(1989)는 산소에 의한 SO<sub>2</sub> 산화와 같은 대기중의 화학반응에 관한 연구를 하였다.

특히, 우리나라의 경우, 1970년대 후반부터 산성강우에 대한 연구가 시작되어 보고되고 있지만, 보고된 자료도 극히 미약할 뿐아니라, 최덕일(1980), 박봉규 등(1983)은 조사 대상지역이 거의 서울지역에 국한되어 있는 실정이다. 또한 허철구(1984)는 부산의 사상공단 주변 지역의 산성강우 현상에 관한 연구에서 강수의 pH와 음이온 사이의 상관성을 분석하여 강수 내 pH와 각 음이온 사이에서 상관관계가 거의 없음을 밝혔고, 정순화 등(1995)는 우리나라 중부지방의 산성비 분포 및 화학적 성분을 밝혔으며, 박국태 등(1995)도 중부지방에 내린 강수의 화학적 성분을 분석하는 등 강수일에 따른 화학적 성분 분석에 국한될 뿐 시간에 따라 많은 변화가 있음에도 불구하고 연구된 바는 없다.

본 연구에서는 김해시 어방동 인제대학교 옥상에 설치된 간이 샘플러를 통해서 강수시 매시간 간격으로 강수를 채취한 후 pH 및 강수속에 함유된 중금속과 각종 이온을 정량적으로 분석하여 김해지방의 산성도 변화 및 화학성분의 일별·시간별 분포 특성을 파악하고 그들 사이의 상관성을 분석하고자 한다.

## 2. 자료 및 연구방법

김해지역의 강수 중 산성도 및 화학성분의 분포 특성을 파악하기 위하여 간이 채수기를 인제대학교( 35°15'40"N, 128°54'20"E ) B동 옥상에 설치하고 1992년 3월부터 1994년 6월까지 강수를 채수하였다. 관측장소는 Fig. 1에서 보듯이 북서쪽에는 해발 325m의 분성산과 북동으로 해발 630m의 신어산이 있고, 남동으로는 380m의 둑대산으로 둘러싸인 분지 지형에 위치하며 그 사이로 길게 김해 평야가 인접해 있다. 또한 학교 주변은 안동 공단과 신홍주택지구가 형성되어 앞으로, 대기환경오염에 많은 관심을 가져야 할 것으로 추측된다.

간이 채수기에 의해 채수된 강수는 DMS pH/Ion meter를 pH 4.00과 pH 7.00의 완충용액을 사용하여 보정한 후 pH를 측정하였으며, 초 순수로 세척된 polyethylene bottle에서 4°C의 냉장 상태로 보관하였다. 강수중 pH에 직접적인 영향을 미치는 수용성 이온의 농도 분포와 습성침적입자(Wet Deposition Particles, WDP로 약술)의 화학적 성분을 파악하

## 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

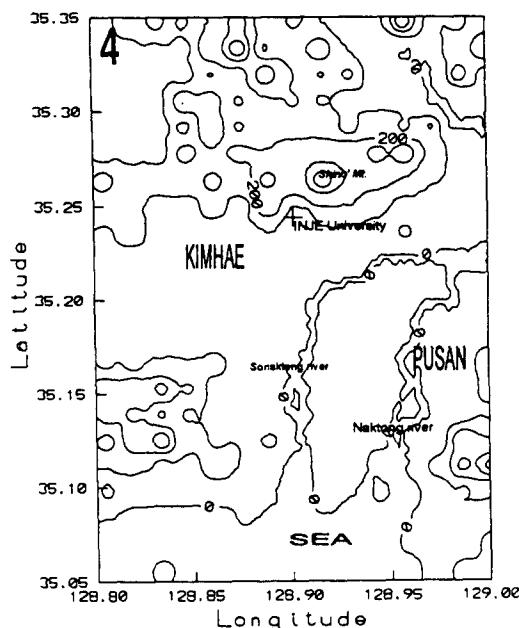


Fig. 1. The map of observation site.

기 위하여 시료의 일정량을  $0.8\mu\text{m}$ 의 공극을 가지는 membrane filter로 여과하여 강수를 입자상과 액상을 분리하였으며, 각각을 회화법(standard methods 3120)으로 전처리하고 1N  $\text{HNO}_3$  용액으로 액량을 조절한 후 분석에 사용하였다. 강수 중의 이온성분은 여과후 Dionex Co.의 ion chromatography를 이용하여  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  그리고  $\text{K}^+$ 를 분석하였으며, 강수 중의 중금속은 SEIKO Instrument Co.의 SPS1200A plasma spectrometer를 사용하여 Cr, Si, Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Mg, Al, V 그리고 Ca를 분석하였다. 이를 이용하여 산성 강우의 화학적 성분을 파악하였다.

또한 이들 산출자료를 통계적으로 처리하여 시간별 강수의 화학적 특성과 강수 중의 각 이온과 pH 및 중금속과의 상관관계를 연구함으로서 김해지역 강우의 산성도 및 화학성분의 특성을 파악하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 강수중의 산성도

Table 1은 김해지방에 내린 강수중의 pH 및 각종 이온의 농도를 나타낸 것으로 강수 시작부터 끝까지 비교적 채수가 잘 이루어진

26회의 결과를 나타낸 것이다. 관측결과 pH의 범위는 3.45~6.80이었으며, 평균 pH값은 호수의 어류에 치명적인 영향을 준다는 pH값에 가까운 4.62로 나타났다. 그리고 pH나 각 이온의 농도가 지나치게 낮거나, 높아 평균값에 영향을 크게 미치는 것을 제거하기 위해 구한 trimmean의 경우도 pH가 4.53으로 낮게 나타났다. 또한 pH 5.0 이하의 산성 강우가 내린 날도 조사기간중 77%나 되었으며, 평균이하의 강산성의 비가 내린 날도 62%나 되었다. 박국태 등(1995)이 1993년에 우리나라의 중부지방에서 관측한 평균 pH값(성남시 : pH 6.27, 인천시 : pH 5.80, 강릉시 : pH 4.83, 충청북도 청원 : pH 6.06)에 비해 강산성을 나타내었으며, 1990년 4월부터 9월 걸쳐 김해에서 관측한 이부용 등(1991)의 평균 pH값(4.84)에 비해 서도 낮게 나타나 김해지방은 다른 지방에 비해 강우의 산성도가 높을 뿐 아니라, 1990년에 비해 강우의 산성화가 더욱 진행되었음을 알 수 있다.

Fig. 2는 김해시에서 발행한 통계연보(1994) 자료를 이용하여 나타낸 인구수, 공장 및 차량 등록수, 유류 사용량의 연변화를 나타낸 것이다. 먼저 인구증가율을 보면 1980년대까지는 대체로 완만한 증가율을 보이다가 1990년대 초에 급격히 증가하므로써 주택 보급률 증가와 난방 등에 의한 산성 오염물질의 증가를 예측 할 수 있다. 또한 김해시에 등록 가동중인 공장의 경우도 연도에 따라 대체적으로 증가하고 있음을 알 수 있으며, 특히 기계와 화학 부분의 공장은 최근 급격히 증가하므로써 입자상 물질은 물론 가스상 오염 물질의 농도 증가에도 크게 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

질소산화물 배출의 주범으로 알려진 자동차의 등록수도 인구 증가와 함께 급격히 증가하였음을 알 수 있으며, 공단 조성과 물자 수송을 위한 자동차수도 꾸준히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 더불어 도시난방이나 수송분야에 주로 사용되는 병커 C유나 경유의 사용량이 최근 들어 급증하므로써 김해지방 대기오염에 크게 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다.

따라서 김해지방의 강산성 강우는 김해지역의 도시화와 인구증가, 그리고 공단조성 등의 공업화가 주 요인으로 생각되며, 최근 공업화를 서두르고 있는 중국으로부터의 장거리 수송

Table 1. pH values and concentration of each ions in precipitation from March 1992 to June 1994 (Units :  $\mu\text{M}$ (micromole per liter))

| Date          | Rain(mm) | pH   | H <sup>+</sup> | Cl     | NO <sub>2</sub> | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F     | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> |
|---------------|----------|------|----------------|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| 920317        | 4.0      | 3.70 | 199.53         | 584.63 | ND              | 73.98           | 131.82                        | ND                            | ND    | 26.38            | 17.50            | 0.046            | 49.78          |
| 920320        | 10.0     | 3.88 | 132.79         | 56.37  | ND              | 15.05           | 26.03                         | ND                            | ND    | 1.19             | 4.68             | 0.031            | 18.74          |
| 920429        | 1.0      | 5.19 | 6.46           | 214.41 | ND              | 11.09           | 15.08                         | ND                            | ND    | 0.59             | 10.97            | 0.000            | 122.58         |
| 920507        | 118.0    | 4.41 | 38.55          | 71.11  | ND              | 9.47            | 21.63                         | ND                            | ND    | 5.71             | 4.99             | 0.023            | 3.35           |
| 920710        | 31.5     | 3.45 | 354.81         | 126.01 | ND              | 45.70           | 84.21                         | ND                            | 4.53  | 10.26            | 18.58            | 0.379            | 7.34           |
| 920924        | 71.0     | 4.51 | 31.35          | 20.63  | ND              | 6.33            | 24.49                         | ND                            | ND    | 0.42             | 7.77             | 0.043            | 1.75           |
| 930324        | 13.5     | 4.15 | 70.79          | 21.69  | ND              | 23.08           | 32.71                         | ND                            | ND    | 0.34             | 7.11             | 0.046            | 4.51           |
| 930517        | 6.5      | 4.32 | 47.72          | 319.40 | ND              | 13.15           | 55.17                         | 1.00                          | ND    | 3.85             | 4.82             | 0.056            | 260.82         |
| 930809        | 1.5      | 4.86 | 13.80          | 333.57 | ND              | 24.85           | 20.83                         | ND                            | ND    | 3.89             | 32.58            | 0.111            | 198.18         |
| 930810        | 94.5     | 5.57 | 2.68           | 327.87 | ND              | 11.14           | 4.02                          | ND                            | ND    | 1.00             | 15.44            | 0.014            | 362.32         |
| 930826        | 70.0     | 4.81 | 15.36          | 29.62  | ND              | 9.08            | 6.85                          | ND                            | ND    | 0.00             | 2.79             | 0.013            | 12.98          |
| 930914        | 7.5      | 4.56 | 27.54          | 25.36  | ND              | 13.19           | 16.68                         | ND                            | ND    | 0.41             | 8.37             | 0.011            | 7.54           |
| 931121        | 6.5      | 3.66 | 218.78         | 99.05  | 6.17            | 76.56           | 67.94                         | ND                            | 14.93 | 5.34             | 32.50            | 0.123            | 20.18          |
| 940503        | 14.0     | 4.30 | 50.12          | 26.23  | ND              | 13.97           | 37.34                         | ND                            | ND    | 4.08             | 32.24            | 0.029            | 1.65           |
| 940511        | 25.5     | 4.45 | 35.48          | 10.63  | ND              | 8.43            | 26.21                         | ND                            | ND    | 0.46             | 4.88             | 0.018            | 2.86           |
| 940514        | 49.5     | 3.88 | 131.83         | 26.83  | ND              | 21.52           | 46.81                         | ND                            | ND    | 1.58             | 5.75             | 0.036            | 2.52           |
| 940517        | 0.5      | 6.80 | 0.16           | 125.18 | ND              | 193.45          | 410.62                        | ND                            | 9.47  | 41.73            | 387.28           | 0.022            | 21.36          |
| 940521        | 5.0      | 4.58 | 26.30          | 60.18  | ND              | 37.61           | 55.33                         | ND                            | 13.37 | 5.56             | 24.39            | 0.059            | 4.14           |
| 940525        | 72.0     | 4.14 | 72.71          | 52.33  | ND              | 20.89           | 56.22                         | ND                            | 1.39  | 3.68             | 7.48             | 0.091            | 2.79           |
| 940526        | 31.0     | 4.71 | 19.29          | 7.76   | ND              | 5.73            | 7.48                          | ND                            | ND    | 0.00             | 0.00             | 0.000            | 1.59           |
| 940608        | 1.0      | 5.56 | 2.75           | 22.89  | 1.99            | 43.11           | 128.33                        | ND                            | 6.99  | 7.20             | 77.52            | 0.218            | 3.12           |
| 940617        | 16.5     | 5.91 | 1.23           | 36.30  | 11.56           | 11.90           | 11.32                         | 0.18                          | 15.42 | 0.15             | 13.09            | 0.000            | 3.40           |
| 940622        | 9.5      | 4.53 | 29.50          | 38.18  | 8.76            | 15.20           | 23.29                         | 0.77                          | 7.09  | 0.38             | 8.43             | 0.001            | 5.02           |
| 940623        | 0.5      | 4.43 | 37.15          | 303.89 | 65.62           | 103.52          | 22.96                         | 24.27                         | 15.16 | 1.21             | 13.07            | 0.027            | 144.81         |
| 940627        | 5.0      | 5.03 | 9.36           | 34.64  | 6.69            | 29.50           | 46.08                         | 0.00                          | 11.11 | 3.06             | 48.31            | 0.124            | 13.69          |
| 940630        | 16.5     | 4.81 | 15.33          | 56.06  | 5.92            | 25.95           | 50.86                         | 1.92                          | 9.62  | 2.97             | 24.78            | 0.086            | 11.85          |
| Mean(92-94)   | -        | 4.62 | 61.21          | 116.57 | -               | 33.21           | 55.01                         | -                             | -     | 5.05             | 31.36            | 0.06             | 49.57          |
| Mean(94.5-6.) | -        | 4.86 | 33.17          | 61.62  | -               | 40.83           | 70.99                         | -                             | -     | 5.54             | 49.79            | 0.05             | 16.83          |
| Trimmean      | -        | 4.53 | 32.74          | 59.86  | -               | 19.79           | 34.98                         | -                             | -     | 2.38             | 13.05            | 0.04             | 9.80           |

도 그 영향으로 생각된다.

### 3.2 산성도의 시간변화

우리나라는 중위도 편서풍 지역에 위치해 있으므로 서쪽으로부터 형성된 비구름에 의해 강수가 시작되거나, 여름의 경우 국지적인 대류현상에 의해 강수가 시작되기도 한다. rainout 현상과 washout 현상의 복합적인 요인에 의해 강우의 산성도는 시간에 따라 달라질 수 있다. 즉, 전자의 경우는 상승 기류에 의해 대기중에 존재하는 먼지나 해염입자와 같은 응결핵 뿐 아니라, 대기중에 방출되어진 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 인위적인 대기 오염 물질이 응결핵화 작용을 함으로써 비구름을 형성하고 이것이 편서풍에 의해 이동되어 강수를 낸 것이라 할 수 있으며, 후자는 편서풍에 의한 이동보다는 그 지역 대기에 존재하는 응결

핵과 인위적인 활동에 의해 방출되어진 오염물이 응결핵화되어 빗방울을 형성(rainout)하거나, 셧겨내림(washout)으로써 초기 강수에서 높은 산성도를 나타낼 수 있다. 또한 강수의 시간이 길어질수록 대기중의 오염물질이 정화, 제거되는 양도 달라지므로 시간이 경과함에 따라 강우중의 각 이온의 농도도 저하하게 된다. 따라서 강수가 고르게 지속되어 하루에 연속 4회이상 pH 값을 구할 수 있었던 날들 중 1993년 8월 10일과 1994년 6월 30일의 강수를 제외하면(Fig. 3) 대체로 강수가 지속적으로 시작된 초기의 산성도는 높게 나타났으며, 일정시간이 지남에 따라 pH값이 임의 값에 수렴하는 것을 알 수 있다. 이는 강수가 시작된 짧은 시간동안은 그 지역에 방출되어진 산성 오염 물질을 washout시키므로서 산성도가 높아진 것으로 생각되며, 그 후는 washout 보다는

## 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

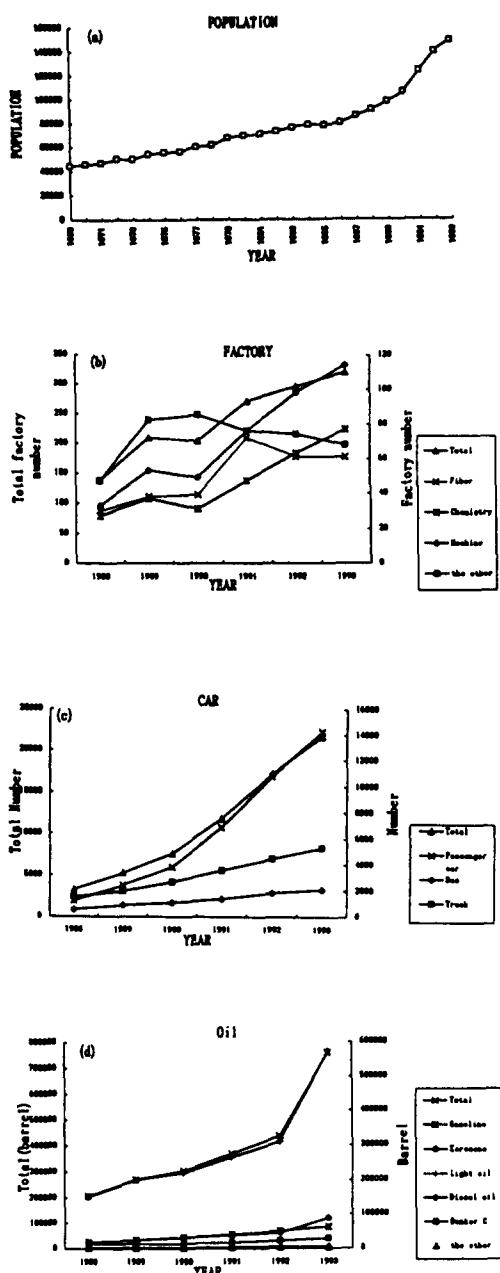


Fig. 2. Annual variation of the number of (a) population, (b) factory, (c) car and the amount of (d) oil used at Kimhae.

rainout에 의해 형성된 강우가 장거리 수송되어져 내림으로써 일정한 산성도를 유지한 것으로 생각된다. 또한 연속적인 강수가 시작되

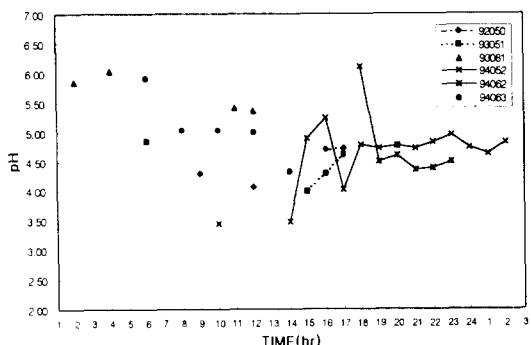


Fig. 3. Hourly variation of pH values in precipitation at Kimhae.

기 몇 시간전의 강수의 pH가 높게 나타난 경우와 앞에 두날의 경우는 초기강수가 뒤따르는 지속강수에 비해 pH가 높게 나타났는데 이는 강수 시작시 발생하는 난류 등에 의해 지표면의 영향을 받았기 때문으로 생각된다.

그러므로 산성강우는 평균 pH값보다 초기 강우의 pH가 어떠한 값을 나타내는가 하는 것이 산성강우에 의한 피해나 영향이 얼마나 될 것인가를 예측하는 지표(indicate)가 될 수 있도록 초기강수에 대한 많은 연구가 더 이루어져야 할 것이며, 강우를 동반하는 기상 pattern도 강수의 산성도에 밀접한 연관성이 있음을 추론할 수 있다.

### 3.3 강수중 화학적 성분의 특성과 pH와의 상관관계

#### 3.3.1 강수의 화학적 성분

김해지방에 내린 강수일에 따른 수용성 이온의 농도(Table 1)는 많은 차이를 보이고 있는데, 수소이온의 경우 일별 평균 농도의 범위는  $0.16 \sim 354.81 \mu\text{M}$ 로 나타났으며, 관측 기간의 평균 농도는  $61.21 \mu\text{M}$  이었다. 강수중의 각 이온의 농도는 강수량이나 다른 요인에 의해 극한값을 가져 평균값의 본래 의미를 달리하는 경우가 있으므로 각각 5%에 해당하는 양극단의 값을 제외한 평균값, Trimmean을 구해 보면,  $\text{H}^+$ 의 경우  $32.74 \mu\text{M}$ 로 전체 평균보다 낮게 나타났으며, 음이온의 경우  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  순으로 각각  $59.86 \mu\text{M}$ ,  $34.98 \mu\text{M}$ ,  $19.79 \mu\text{M}$ 로 나타났다. 그리고 비교적 시간별 자료가 양호하게 측정된 1994년 5월과 6월 사이의  $\text{H}^+$ 의 평균 농도는  $33.17 \mu\text{M}$ 로 Trimmean과 비

슷하게 나타났으며, 음이온의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 순으로 농도가 많았으며, 각각 70.99  $\mu\text{M}$ , 61.62  $\mu\text{M}$ , 40.83  $\mu\text{M}$  이었다. Trim-mean과 비교하여 그 순서는 달랐으나 산성강수를 나타내는 주이온 성분은 같았다. 특히, 동일 지점에서 1990년 7월에서 9월 사이에 채취된 강수의 분석(이부용 등, 1991)에서 pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도와 비교하면 pH는 4.692(H<sup>+</sup>=20.32  $\mu\text{M}$ )였으며, 산성 침적물의 농도는 각각 62.13  $\mu\text{M}$ (5.964 ppm), 40.48  $\mu\text{M}$ (1.417 ppm), 1.94  $\mu\text{M}$ (0.120 ppm)로서 본 연구 기간이 1990년에 비해 비교적 높은 농도를 나타내 해를 거듭할수록 오염도가 높은 산성강수가 나타남을 알 수 있었다.

이온별로 보면  $\text{NO}_2^-$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 음이온은 거의 검출되지 않았으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 4.02~410.62  $\mu\text{M}$ 의 범위를 보여 북해에 인접한 연안지역에서 관측한 Balls(1989)의 3~375  $\mu\text{M}$ 과 비슷한 분포를 보였으며,  $\text{Cl}^-$ 은 Balls(1989)의 연구결과(21~5300  $\mu\text{M}$ )와 비교할 경우 다소 낮은 7.76~584.63  $\mu\text{M}$ 의 범위를 나타내었다. 주요 음이온의 경우도 Balls(1989)은  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 나타났으나, 김해지역은 Trimmean의 경우 그 순서가 일치하였으나 1994년 5월~6월의 자료와는 다소 차이가 있었다. 이는 김해지역이 해안가에 위치하여 해염기원의  $\text{Cl}^-$ 이 많으나, 최근 도시화, 산업화에 따라 산성 침적물인  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 증가한 것이라 생각된다. 이는 강공언 등(1992)의 연구결과 서울보다 해안가에 위치하며 산업화를 이루고 있는 강화지방의 강수의 화학적 성상과 유사하였다.

양이온의 경우, 1994년 5월부터 6월사이의 평균농도는  $\text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  순으로 나타났고, Trimmean의 경우  $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 로 다소 차이는 있으나 주요 양이온은 같았다. 해안지역의 강수의 성상을 연구한 Balls(1989)의 경우는  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$  이었으며, 우리나라 강원도 원주에서 분석한 권영식과 허원범(1993)의 결과나 박국태 등(1995)의 결과와 비교해 볼 때 해안과 내륙지역의 뚜렷한 구별은 나타나지 않았다. 이는 Balls(1989)의 경우 강수시료를 산처리한 후 원자흡수분광광도계를 이용하여 수용성과 구분하지 않고 분석하였고, 권영식과 허원범(1993)

은 입자상 물질의 세정효과를 보기 위해서 초기강수에 중점을 두었으나, 본 연구에서는 김해지역의 지역적인 특성 및 강수 지속 시간별로 시료를 채취한 점과 수용성 이온만을 분석하였기 때문에 양이온의 농도가 다소 차이가 난 것으로 생각된다.

따라서 김해지역의 강수 중에 분포하는 주요 음이온은  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 선행연구와 일치하지만, 양이온의 경우 뚜렷한 특성이 나타나지 않았으며, 전체적으로는 농도가 다소 증가하여 이 지역의 대기 오염도가 점차 증가하고 있는 것으로 생각된다.

### 3.3.2 시간별 강우의 산성도 및 이온의 분포

산성강우의 지역적 영향과 장거리 수송에 의한 산성오염 물질의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 3에서 나타내었듯이 강수의 발원지가 동일하며 시간별로 강수의 채수가 가능하여 분석자료가 많은 1994년 5월 25일과 26일 사이의 산성도 및 각 이온의 농도를 강수중의 수용성 이온과 입자 성분의 미량 원소들로 구분하여 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 이날 채취된 강수시료중 pH의 분포 범위는 3.44에서 5.24 사이로 강한 산성강우임을 알 수 있으며, 그 평균 pH는 4.57이었다. 특히, 강수 강도가 낮은 10시와 14시의 초기 강수에서 높은 산성도를 보였다.

수소이온(H<sup>+</sup>)을 포함한 대부분의 수용성 이온들( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ )이 강수가 시작되었던 10~14시 동안에는 높은 농도로 나타났으며, 시간이 지남에 따라 다소 차이는 있으나 전체적으로 감소하였다. 그리고 초기 강수에서 나타났다가 시간이 지남에 따라 거의 검출되지 않은 이온도 있었는데,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  등이었다. 이들은 국지적인 발생원에 의해 강수중에서 수용성 이온으로 존재한 것으로 초기 강수에서 높은 농도를 보이다가 감소한 것으로 생각되며, 대기 중에 방출되었던 오염 물질이 washout 현상에 의해 점차 제거되어졌기 때문에  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  등의 양이온도 수용성 음이온과 마찬가지로 Table 2에서와 같이 초기 강수에서 높은 농도를 보였으나, 17시부터는 검출한계 이하로 나타나 washout 현상이 강하게 작용하였음을 알 수 있다. 그러나 15시 이후에는 수용성 이온들

김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

**Table 2. Hourly concentration distribution of soluble ions in precipitation from May 25 to 26, 1994 at Kimhae (Units :  $\mu\text{M}$ (micromole per liter))**

| Time        | pH   | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | F     | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | K     | $\text{Si}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | WDP   | Rain  |
|-------------|------|------------------|---------------|-----------------|--------------------|-------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| 10          | 3.44 | 0.14             | 453.43        | 136.34          | 406.60             | 10.58 | 69.10            | 0.79             | 18.41 | 39.19            | 2.55             | 0.17             | 1.43             | 22.91            | 8.64  | 0.25  |
| 14          | 3.47 | 0.15             | 145.76        | 55.98           | 216.66             | 7.28  | 23.63            | 0.40             | 4.77  | 5.33             | 0.79             | 0.05             | 0.93             | 8.63             | 12.34 | 0.25  |
| 15          | 4.89 | 3.89             | 14.70         | 6.05            | 19.83              | ND    | 1.04             | ND               | 2.19  | ND               | 0.08             | 0.01             | ND               | 0.23             | 3.01  | 3.25  |
| 16          | 5.24 | 8.71             | 6.43          | 7.87            | 11.82              | ND    | 2.40             | ND               | 1.32  | ND               | 0.46             | 0.03             | ND               | 0.12             | 1.77  | 11.50 |
| 17          | 4.02 | 0.52             | 3.53          | 10.64           | 14.47              | ND    | ND               | ND               | 1.03  | 0.15             | 0.04             | 0.01             | ND               | 0.04             | 1.07  | 3.25  |
| 18          | 4.78 | 3.02             | 2.03          | 2.16            | 7.33               | ND    | ND               | ND               | 0.73  | ND               | 0.03             | 0.00             | ND               | 0.03             | 1.53  | 6.50  |
| 19          | 4.72 | 2.63             | 4.68          | 7.97            | 7.28               | ND    | ND               | ND               | 1.32  | ND               | 0.04             | 0.00             | ND               | 0.04             | 1.37  | 3.00  |
| 20          | 4.76 | 2.88             | 7.02          | 3.85            | 5.48               | ND    | ND               | ND               | 0.83  | ND               | 0.03             | 0.00             | ND               | 0.02             | 5.43  | 4.25  |
| 21          | 4.72 | 2.63             | 12.92         | 5.76            | 9.85               | ND    | ND               | ND               | 0.55  | ND               | 0.03             | 0.03             | ND               | 0.02             | 1.47  | 6.25  |
| 22          | 4.83 | 3.39             | 4.34          | 19.45           | 3.99               | ND    | ND               | ND               | 0.62  | ND               | 0.01             | 0.00             | ND               | 0.00             | 1.07  | 4.00  |
| 23          | 4.95 | 4.47             | 5.73          | 4.97            | 4.10               | ND    | ND               | ND               | 0.58  | ND               | 0.01             | 0.01             | ND               | 0.03             | 2.33  | 6.50  |
| 24          | 4.74 | 2.75             | 5.08          | 4.52            | 3.62               | ND    | ND               | ND               | 1.71  | ND               | 0.01             | 0.02             | ND               | 0.02             | 1.13  | 5.00  |
| 01          | 4.63 | 2.14             | 8.30          | 8.80            | 8.86               | ND    | ND               | ND               | 1.17  | ND               | 0.10             | 0.03             | ND               | 0.10             | 3.29  | 1.25  |
| 02          | 4.82 | 3.31             | 7.22          | 2.66            | 6.10               | ND    | ND               | ND               | 2.01  | ND               | 0.01             | 0.01             | ND               | 0.03             | 1.93  | 5.75  |
| Mean        | 4.57 | 2.90             | 48.66         | 19.79           | 51.86              | -     | -                | -                | 2.66  | -                | 0.30             | 0.03             | -                | 2.30             | 3.31  | 61.00 |
| SD          | -    | 2.13             | 122.29        | 36.24           | 116.27             | -     | -                | -                | 4.66  | -                | 0.69             | 0.04             | -                | 6.36             | 3.34  | -     |
| Mean(10-14) | 3.46 | 0.14             | 299.59        | 96.16           | 311.63             | 9.06  | 46.37            | 0.59             | 11.59 | 22.26            | 1.67             | 0.11             | 1.18             | 15.77            | 10.49 | 0.25  |
| Mean(15-02) | 4.76 | 3.36             | 6.83          | 7.06            | 8.56               | -     | 0.29             | -                | 1.17  | -                | 0.07             | 0.01             | -                | 0.06             | 2.12  | 5.04  |

**Table 3. Hourly concentration distribution of nonsoluble metals in precipitation from May 25 to 26, 1994 at Kimhae (Units :  $\mu\text{M}$ (micromole per liter))**

| Time        | pH    | Cr    | Si     | Zn    | Cd    | Pb    | Cu    | Fe    | Mn     | Mg    | Al     | V      | Ca    | WDP    |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 10          | 3.44  | 0.065 | 10.904 | 0.231 | 0.010 | 0.075 | 0.061 | 2.614 | 0.0343 | 1.699 | 8.488  | 10.235 | 2.639 | 8.636  |
| 14          | 3.47  | 0.079 | 17.720 | 0.235 | ND    | 0.057 | 0.009 | 4.546 | 0.0626 | 2.654 | 12.691 | 9.117  | 3.301 | 12.340 |
| 15          | 4.89  | 0.008 | 2.536  | 0.099 | ND    | 0.017 | 0.027 | 0.850 | 0.0087 | 0.651 | 1.560  | 0.612  | 0.379 | 3.008  |
| 16          | 5.24  | 0.011 | 1.507  | 0.103 | ND    | 0.003 | 0.027 | 0.298 | 0.0020 | 0.331 | 0.000  | 0.000  | 0.509 | 1.767  |
| 17          | 4.02  | 0.010 | 1.333  | 0.058 | ND    | 0.007 | 0.014 | 0.201 | 0.0018 | 0.183 | 1.799  | 0.270  | 0.442 | 1.067  |
| 18          | 4.78  | 0.015 | 1.795  | 0.034 | ND    | 0.021 | 0.014 | 0.281 | 0.0040 | 0.201 | 3.319  | 2.842  | 0.756 | 1.533  |
| 19          | 4.72  | 0.018 | 1.875  | 0.038 | ND    | 0.006 | 0.015 | 0.327 | 0.0024 | 0.244 | 1.200  | 0.838  | 0.603 | 1.367  |
| 20          | 4.76  | 0.014 | 0.917  | 0.031 | ND    | 0.004 | 0.026 | 0.228 | 0.0020 | 0.170 | 2.583  | 1.348  | 0.604 | 5.433  |
| 21          | 4.72  | 0.015 | 0.697  | 0.036 | ND    | 0.004 | 0.008 | 0.087 | 0.0000 | 0.106 | 0.310  | 0.787  | 0.394 | 1.467  |
| 22          | 4.83  | 0.004 | 0.975  | 0.031 | ND    | 0.000 | 0.018 | 0.176 | 0.0002 | 0.130 | 1.461  | 1.020  | 0.442 | 1.067  |
| 23          | 4.95  | 0.012 | 1.551  | 0.041 | ND    | 0.003 | 0.019 | 0.315 | 0.0028 | 0.217 | 2.167  | 0.000  | 0.549 | 2.333  |
| 24          | 4.74  | 0.007 | 1.730  | 0.037 | ND    | 0.004 | 0.032 | 0.228 | 0.0015 | 0.136 | 1.577  | 1.275  | 0.538 | 1.133  |
| 01          | 4.63  | 0.019 | 4.187  | 0.042 | ND    | 0.024 | 0.053 | 0.892 | 0.0044 | 0.336 | 5.266  | 0.859  | 1.346 | 3.286  |
| 02          | 4.82  | 0.000 | 1.616  | 0.023 | ND    | 0.001 | 0.008 | 0.194 | 0.0006 | 0.148 | 3.270  | 1.188  | 0.562 | 1.933  |
| Mean        | 4.572 | 0.020 | 3.524  | 0.074 | -     | 0.016 | 0.024 | 0.803 | 0.009  | 0.515 | 3.264  | 2.171  | 0.933 | 3.312  |
| SD          | -     | 0.023 | 4.836  | 0.071 | -     | 0.023 | 0.016 | 1.259 | 0.018  | 0.741 | 3.471  | 3.263  | 0.905 | 3.338  |
| Mean(10-14) | 3.455 | 0.072 | 14.312 | 0.233 | -     | 0.066 | 0.035 | 3.580 | 0.048  | 2.177 | 10.589 | 9.676  | 2.970 | 10.488 |
| Mean(15-02) | 4.758 | 0.011 | 1.726  | 0.048 | -     | 0.008 | 0.022 | 0.340 | 0.003  | 0.238 | 2.043  | 0.920  | 0.593 | 2.116  |

의 농도가 감소하는 듯 하나 그 차는 미미하며 대체로 일정한 값을 보여 강수 발원지의 영향

을 나타내고 있다고 생각되어 진다.  
비수용성 금속들의 농도분포(Table 3)는 수

Table 4. Correlation coefficients between the soluble ions and pH values in the precipitation at Kimhae from 1992 to 1994

|                               | Rain   | pH     | Cl     | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> |        |        |       |
|-------------------------------|--------|--------|--------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|--------|--------|-------|
| Rain                          | 1.000  |        |        |                 |                               |                  |                  |                  |                |        |        |       |
| pH                            | -0.072 | 1.000  |        |                 |                               |                  |                  |                  |                |        |        |       |
| Cl                            | -0.148 | -0.071 | 1.000  |                 |                               |                  |                  |                  |                |        |        |       |
| NO <sub>3</sub>               | -0.363 | ^      | 0.314  | ^               | 0.286                         | ^                | 1.000            |                  |                |        |        |       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -0.272 | ^      | 0.434  | †               | 0.131                         | 0.864            | †                | 1.000            |                |        |        |       |
| Mg <sup>2+</sup>              | -0.214 | *      | 0.304  | ^               | 0.368                         | ^                | 0.832            | †                | 0.935          | †      | 1.000  |       |
| Ca <sup>2+</sup>              | -0.242 | *      | 0.636  | †               | 0.010                         | 0.828            | †                | 0.940            | †              | 0.829  | 1.000  |       |
| Mn <sup>2+</sup>              | -0.118 |        | -0.267 | ^               | 0.001                         | 0.126            |                  | 0.164            | 0.133          | 0.025  | 1.000  |       |
| K <sup>+</sup>                | 0.077  |        | 0.186  |                 | 0.682                         | †                | -0.026           | -0.135           | -0.073         | -0.071 | -0.109 | 1.000 |

† : Significant at 95 percent level    ^ : Significant at 80~94 percent level

\* : Significant at 70~79 percent level

용성 양이온들의 분포와 유사하지만, 대체로 낮은 농도로 검출되었으며, 강수가 시작되었던 10시와 14시까지의 초기 강수와 달리 그 이후의 강수를 지속성 강수로 정의하고 이들의 강수시, 중금속의 농도를 비교하였다. Cr의 경우 일평균이 0.020  $\mu\text{M}$ 이고 초기 강수시간에는 0.072  $\mu\text{M}$ 의 고농도를 보였으며, Si의 경우도 일평균농도는 3.524  $\mu\text{M}$ 이었으나, 초기 강수에서는 14.312  $\mu\text{M}$ 로서 상당히 높았고, 지속성 강수에서는 평균 농도가 1.726  $\mu\text{M}$ 으로 두 강수시기에 많은 차이를 보인다. 그외 Zn, Pb, Cu의 경우도 비슷한 분포를 보였다.

또한 초기 강수에서의 평균 농도 분포는 Si > Al > V > Fe > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Cu의 순으로서 나타나 오염원이 장거리 수송보다는 지역성이 강하게 나타나고 있다. 그리고 지속성 강수에서는 Al이 2.042  $\mu\text{M}$ 로 초기강수의 19.3%에 해당하였고, Si는 1.726  $\mu\text{M}$ 로 초기 강수의 12%에 불과하였다. 강수중의 입자성 성분(Wet Deposition Particles, WDP)경우도 초기 강수에서는 10.488 mg/l이었으며, 지속성 강수에서는 2.116 mg/l로서 초기강수의 20% 이내에 해당하였고 대기중에 방출되어진 많은 양의 대기 오염 물질이 washout 효과에 의해 제거되어짐을 알 수 있다. 초기 강수의 평균 산성도 역시 pH 3.45로 지속성 강수에 비해 매우 높은 산성도를 나타내었다.

따라서 강수중의 입자성 성분(WDP)과 산성도 및 중금속의 농도는 초기강수에서 높게 나타났으며, 강수지속 시간에 따라 감소하거나

일정한 값을 보여 강수를 초래하는 구름대가 형성되어진 지점의 오염원이 장거리 수송되어진 것으로 초기 강수와 구분되어짐을 보여 강수 발원지에 따른 산성도를 조사 연구하여 그 대책을 마련해야 할 것으로 생각된다.

### 3.3.3 산성도 및 각 이온간의 상관관계

#### (1) 일별분포

조사 기간중 김해지역에서 채수된 강수에 용해되어 있는 각 이온들 간의 피어슨 상관관계를 Table 4에 나타내었다. 강수량과 각 이온들 간에는 거의 상관을 찾아볼 수 없었는데, 이는 강수량이 pH나 각 이온의 농도에 크게 기여하지 않음을 나타낸다. 강수중의 pH와 각 이온간의 상관은 Ca<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup>의 순으로 나타났으며, Ca<sup>2+</sup>는 유의 수준 95% 이상의 양의 상관을 보였고, 음이온으로는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 순으로 다소 약한 상관을 나타내었으나 Cl<sup>-</sup>을 제외하면 유의수준 80% 이상을 만족하여, 일반적으로 산성강수에 기여하는 음이온의 분포와 유사하였다.

그러나 앞서 지적하였듯이 강수의 지속시간에 따른 washout에 의해 산성도가 크게 변하기 때문에 시간별 자료가 대체로 양호한 1994년 5월과 6월의 사이에 내린 강수에 의해 분석된 각 이온의 일 평균 농도를 이용하여 얻어진 이온간의 상관계수는 Table 5와 같다.

pH와 각 이온간의 상관 관계는 Ca<sup>2+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 순으로 상관이 높게 나타났으며 95%이상의 유의수준을 만족하였고, 일평균 값과의 상관을 나타낸 Table 4에 비해 상관판

김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

**Table 5. Correlation coefficients between the soluble ions and pH values in the precipitation at Kimhae from May to June 1994**

|                               | pH                 | Cl                 | NO <sub>3</sub>    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Mg <sup>2+</sup>   | Ca <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------|
| pH                            | 1.000              |                    |                    |                               |                    |                  |                  |                |
| Cl                            | 0.081              | 1.000              |                    |                               |                    |                  |                  |                |
| NO <sub>3</sub>               | 0.634 <sup>†</sup> | 0.638 <sup>†</sup> | 1.000              |                               |                    |                  |                  |                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.756 <sup>†</sup> | 0.169              | 0.864 <sup>†</sup> | 1.000                         |                    |                  |                  |                |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.744 <sup>†</sup> | 0.203              | 0.878 <sup>†</sup> | 0.990 <sup>†</sup>            | 1.000              |                  |                  |                |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.789 <sup>†</sup> | 0.203              | 0.878 <sup>†</sup> | 0.989 <sup>†</sup>            | 0.993 <sup>†</sup> | 1.000            |                  |                |
| Mn <sup>2+</sup>              | 0.150              | -0.195             | -0.059             | 0.084                         | -0.018             | 0.014            | 1.000            |                |
| K <sup>+</sup>                | -0.075             | 0.966 <sup>†</sup> | 0.461 <sup>▼</sup> | -0.034                        | -0.012             | 0.001            | -0.133           | 1.000          |

<sup>†</sup> : Significant at 95 percent level    <sup>▼</sup> : Significant at 80~94 percent level

**Table 6. Correlation coefficients between the soluble ions in hourly precipitation for May 25 to 26, 1994**

|                               | pH     | HCO <sub>3</sub>    | Cl     | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | K <sup>+</sup>     | Zn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup>   | Mg <sup>2+</sup> | WDP    | Rain  |
|-------------------------------|--------|---------------------|--------|-----------------|-------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------|-------|
| pH                            | 1.000  |                     |        |                 |                               |                    |                  |                    |                  |        |       |
| HCO <sub>3</sub>              | 0.827  | 1.000               |        |                 |                               |                    |                  |                    |                  |        |       |
| Cl                            | -0.766 | -0.474 <sup>▼</sup> | 1.000  |                 |                               |                    |                  |                    |                  |        |       |
| NO <sub>3</sub>               | -0.799 | -0.495 <sup>▼</sup> | 0.990  | 1.000           |                               |                    |                  |                    |                  |        |       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -0.838 | -0.517 <sup>▼</sup> | 0.982  | 0.894           | 1.000                         |                    |                  |                    |                  |        |       |
| K <sup>+</sup>                | -0.713 | -0.434 <sup>*</sup> | 0.990  | 0.970           | 0.954                         | 1.000              |                  |                    |                  |        |       |
| Zn <sup>2+</sup>              | -0.710 | -0.349 <sup>*</sup> | 0.985  | 0.977           | 0.966                         | 0.979              | 1.000            |                    |                  |        |       |
| Cu <sup>2+</sup>              | -0.677 | -0.356 <sup>*</sup> | 0.968  | 0.947           | 0.934                         | 0.969              | 0.976            | 1.000              |                  |        |       |
| Mg <sup>2+</sup>              | -0.792 | -0.489 <sup>▼</sup> | 0.998  | 0.993           | 0.991                         | 0.982              | 0.983            | 0.960              | 1.000            |        |       |
| WDP                           | -0.772 | -0.492 <sup>▼</sup> | 0.688  | 0.705           | 0.793                         | 0.615 <sup>†</sup> | 0.662            | 0.609 <sup>†</sup> | 0.722            | 1.000  |       |
| Rain                          | 0.757  | 0.874               | -0.513 | -0.548          | -0.558                        | -0.487             | -0.407           | -0.395             | -0.528           | -0.596 | 1.000 |

<sup>†</sup> : Significant at 95~98 percent level    <sup>▼</sup> : Significant at 90~94 percent level

\* : Significant at 70~89 percent level

계가 높게 나타났다. 이는 Ca<sup>2+</sup>농도가 증가할 수록 주요 2가 음이온과 염의 형태로 결합하게되어 중화되므로 pH가 상승하는 것으로 추정된다.

Cl<sup>-</sup>은 K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와는 비교적 좋은 상관을 나타내었는데, K<sup>+</sup>는 상관계수가 0.966으로 아주 높은 상관을 보여 Cl<sup>-</sup>과 더불어 동일한 발생원에 기인하고 있다고 보여진다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 높은 상관을 보인 것은, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 순이었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 유사하게 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로서 높은 상관성을 보였다. 강수중의 수용성 양이온(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)사이에는 0.993의 높은 상관을 보임으로서 동일한 발생원을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>은 자연적인 미량 원소의 순환 과정에서 주로 해양으로부터 대기로 수송되어 진다고 Berg et al.(1994)이 지적하였는데, 김해 지역의 경우 도시화와 공업화의 영향이 외에도 바다와 인접해 있으므로 해양의 영향을 받고

있다고 생각된다.

## (2) 시간별 분포

시간에 따른 강수중 각 이온의 농도변화 특성을 알아보기 위해 강수의 발원지가 같은 1994년 5월 25일부터 26일사이의 시간별 수용성이온들 간의 피어슨 상관계수를 Table 6에 나타내었는데, 대개 유의수준 99%를 만족하였다. pH와 음이온과의 상관관계는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>순으로 높은 상관을 보였으며, 양이온과는 Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>의 순으로 높은 상관을 보여 강수의 일별 분포와는 다른 양상으로 나타났다. 이는 Table 2에서와 같이 시간에 따라 각 이온의 농도가 다양하게 나타나지만, 이를 강수일의 하루 평균 농도를 구하여 그 상관성을 보았기 때문으로 생각된다. 뿐만 아니라, 앞서 지적했듯이 pH와 일 강수량과는 상관이 크게 나타나지 않았으나, 시간별 강수량과 pH의 상관은 0.757의 높은 상관관계를

Table 7. Correlation coefficients between the trace metal compositions in hourly precipitation for May 25 to 26, 1994

|     | pH                  | Cr                 | Si                 | Zn    | Pb                 | Cu                 | Fe    | Mn    | Mg    | Al    | V     | Ca    | WDP   |
|-----|---------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH  | 1.000               |                    |                    |       |                    |                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Cr  | -0.861              | 1.000              |                    |       |                    |                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Si  | -0.830              | 0.961              | 1.000              |       |                    |                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Zn  | -0.780              | 0.911              | 0.904              | 1.000 |                    |                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Pb  | -0.845              | 0.918              | 0.880              | 0.893 | 1.000              |                    |       |       |       |       |       |       |       |
| Cu  | -0.236 <sup>†</sup> | 0.266 <sup>†</sup> | 0.205 <sup>†</sup> | 0.336 | 0.506 <sup>†</sup> | 1.000              |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe  | -0.811              | 0.954              | 0.996              | 0.911 | 0.869              | 0.189 <sup>†</sup> | 1.000 |       |       |       |       |       |       |
| Mn  | -0.818              | 0.956              | 0.990              | 0.913 | 0.856              | 0.123 <sup>†</sup> | 0.994 | 1.000 |       |       |       |       |       |
| Mg  | -0.809              | 0.954              | 0.986              | 0.945 | 0.876              | 0.181 <sup>†</sup> | 0.993 | 0.994 | 1.000 |       |       |       |       |
| Al  | -0.828              | 0.909              | 0.955              | 0.791 | 0.871              | 0.245 <sup>†</sup> | 0.941 | 0.929 | 0.911 | 1.000 |       |       |       |
| V   | -0.861              | 0.937              | 0.903              | 0.880 | 0.943              | 0.317*             | 0.886 | 0.898 | 0.898 | 0.889 | 1.000 |       |       |
| Ca  | -0.846              | 0.971              | 0.978              | 0.879 | 0.923              | 0.328*             | 0.963 | 0.950 | 0.946 | 0.969 | 0.934 | 1.000 |       |
| WDP | -0.772              | 0.927              | 0.934              | 0.862 | 0.838              | 0.245 <sup>†</sup> | 0.943 | 0.941 | 0.939 | 0.919 | 0.876 | 0.929 | 1.000 |

<sup>†</sup> : Significant at less 70 percent level    \* : Significant at 71~89 percent level : Significant at 90 percent level

보였다.

음이온의 경우  $\text{HCO}_3^-$ 를 제외하고 모두 0.9 이상의 높은 상관관계를 나타내었으며, 양이온과도 높은 상관을 나타내었다. 반면 강수량과는 낮은 음의 상관을 보였다. 이는 앞서 언급 했듯이 강수중에 용해된 이들 미량 원소들이 강수의 산성도가 강할수록 보다 많은 량이 용해되어 강수에 존재할 수 있으며, 주요 음이온 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )의 양이 많을수록 강한 산성 우적을 형성하여 대기중 미량성분 원소들의 용해성에도 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

강수중에 존재하는 입자상의 미량 금속 성분들과 pH 간의 상관을 Table 7과 같이 나타내었다. 상관계수는 유의수준 99%를 만족한다. 이들 금속들과 pH와의 관계는 Cu를 제외하고 대부분이 0.80이상의 높은 음의 상관을 보였는데, 지각의 주요 구성원소인 Si, Al, Fe, Mg 등의 자연적인 오염원 외에 Cr, Pb, Mn, Zn, Cu와 같은 인간의 활동에 의한 오염원 (Berg et al., 1994 ; Atteia, 1994)에 의해서도 강수의 pH가 결정되어질 수 있음을 알수 있다.

강수중에 함유된 미량 중금속들간의 상관관계는 Cu를 제외하고 서로 높은 상관을 보였으며, 특히 초기 강수에서 고농도를 보였다 (Table 3). 이들 미량 중금속의 농도는 fog, mist, 또는 소량의 강수현상이 있을 경우 즉, 강수강도가 낮을수록 높은 농도로 측정되었다는 Balls(1989)의 지적과 일치하였다.

따라서 본 조사지역에서 채수된 강수중의 수용성 이온과 중금속의 시간별 농도는 pH와 높은 상관을 나타내고 있으며, 입자상 물질 간에도 좋은 상관을 나타내므로 강우중 금속의 거동을 밝히는데는 강수의 시간별 채수와 분석이 훨씬 좋은 결과로 나타남을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

김해지역에 내린 강수의 산성도 및 화학성분의 일별, 시간별 분포 특성과 그들 사이의 상관성을 통계적으로 분석하고, 그특성을 조사한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 김해지역에 내린 산성강우의 pH의 범위는 3.45~6.80이었으며, 평균은 pH 4.62로 나타나 강산성 강우가 내리고 있으며, 주요 이온 성분은  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 이다. 이는 김해지역의 도시화와 공단조성 등의 공업화가 주 요인으로 생각되며, 최근 공업화를 서두르고 있는 중국으로부터의 장거리 수송도 일부 그 영향으로 생각된다.

2) 산성강우의 시간 변화는 초기 강수의 경우 산성도는 대체로 높게 나타났으며, 일정 시간이 지남에 따라 pH값이 임의의 값에 수렴하는 것으로 나타났다. 이는 강수가 시작된 짧은 시간동안은 그 지역에 방출되어진 산성오염 물질을 washout 시킴으로써 산성도가 높아진 것으로 생각되며, 그 후는 rainout에 의해서 형성된 강수가 장거리 수송되어져 일정한 산성도를 유지하는 것으로 생각된다.

## 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성

3) 김해지역 강수중의 pH와 관련된 주요 음이온의 시간별 상관 분포는  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 의 순으로 높은 상관을 보였으며, 강수중의 WDP 및 중금속의 농도와 함께 초기 강수에서 높은 농도를 보였으며, 지속성 강수에서는 농도가 낮았다. 또한 연구지역에서 채수된 시간별 강수중의 각종 이온과 중금속의 농도는 pH와 높은 상관을 보였다.

### 감사의 글

자료 분석 및 정리에 도움을 주신 인제대 환경학과 박홍재 교수님께 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 강공언, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국기보전학회지, 8(3), 191-197
- 권영식, 허원범, 1993, 원주지역의 산성강우 현상에 관한 연구, 한국기상학회지, 29(2), 127-132
- 김해시, 1994, 제13회 김해시 통계연보, 김해시, 425pp
- 박국태 등, 1995, 경기도 성남시, 인천시, 강원도 강릉시, 충북 청원군 강수의 화학적 성분에 관한 비교 연구, 한국환경과학회지, 4(3), 285-294
- 박봉규 등, 1983, 서울시에서의 酸性降雨에 관한 研究, 이화여대 논문집 한국 생활 과학 연구원 論叢, 제32호, pp 139-142
- 이부용, 김유근, 박종길, 1991, 부산·경남지역의 산성비에 관한 연구, 부산대학교 환경문제연구소 환경연구보, 제9권, 87-97
- 최덕일, 1980, 강수물 성분 변화에 의한 대기 오염도의 간접 측정 및 평가에 관한 연구, 국립 환경 연구소보, 2
- 허철구, 1984, 사상공단 주변지역의 산성강우 현상에 관한 연구, 부산 수산대학교 석사 학위 청구 논문, pp 1-44,
- 小山 功, 1987, 酸性雨日の 氣象と 件 地域特性, 研究ツセ-ナレ 11(9), 16-25
- Atteia O., 1994, Major and Trace elements in Precipitation on western Switzerland, Atmospheric Environment Vol. 28, No. 22, pp. 3617-3624.
- Balls P. W., 1989, Trace Metal and Major ion composition of Precipitation at a North Sea Cooastal site, Atmospheric Environment, Vol. 23, No. 12, pp. 2751-2759
- Bachmann et al., 1995, Determination of Transition Metals in Sizeclassified Rain samples by Atomic Absorption Spectrometry, Atmospheric Environment Vol. 29, No. 2, pp. 175-177.
- Bachmann K., I. Haag and A. Roder, 1993, A field study to determine the chemical content of individual rain drops as a function of their size, Atmospheric Environment 27A, 1951-1958
- Berg T., O. Ryset and E. Steinnes, 1994, Trace elements in atmospheric Precipitation at Norwegian background stations(1989-1990) measured by ICP-MS, Atmospheric Environment Vol.28, No. 21, pp. 3519
- Jung S. H., J. C. Nam, S. K. Lee and J. C. Choi, 1995, Distribution Pattern and Chemical Properties of Acid Precipitation in Central Region of Korean Peninsula, J. of Korean Meteor. Soc., Vol.31, No.2, pp.117-128
- Kanazawa, T., K. Saruhashi, and Y. Miyake, 1984, A study on pH of Meteoric Water, Paper in Meteorology and Geophysics, Vol. 35, No.3, pp 103-107
- Lutgens F. K. and E. J. Tarbuck(1995), The Atmosphere - an Introduction to Meteorology, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, Sixth Edition, 320-336
- Pandis S. N. and J. H. Seinfeld, 1989, Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, J. Geophys. Res., 94, 1105-1126
- Turner J.S., 1955, The salinity of rainfall as a function of drop size, Q. J. R.

박 종 길 · 황 용 식

- Met. Soc., 81, 418-429  
Wotzel D. and H. W. Georgii, 1970, On  
the relation between drop size and  
concentration of trace elements in  
rainwater, J. Geophys. Res., 75,
- 1727-1731  
Yamaguchi, T., K. Fujii and R. Okamoto,  
1988, The Chemical Characters of  
Acid Rain(pH 3.2) in around Tsukuba  
City, in July 4, 1988, J. Agr. Met.,  
Vol. 45, No. 3, pp 177-180