

## 서울지역 강수 산성도의 장기적인 경향분석 An Analysis of Long-term Trends in Precipitation Acidity of Seoul, Korea

강 공 언<sup>1)</sup> · 임 재 현 · 김 희 강

<sup>1)</sup>원광보건전문대학 환경공업과

건국대학교 환경공학과

(1996년 6월 18일 접수, 1997년 1월 7일 채택)

Gong Unn Kang<sup>1)</sup>, Jae Hyun Lim, Hui Kang Kim

<sup>1)</sup>Department of Environmental Industry, Wonkwang Public Health Junior College

Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

(Received 18 June 1996; accepted 7 January 1997)

### Abstract

Precipitation samples were collected by the wet-only event sampling method from Seoul during September 1991 to April 1995. These samples were analyzed for the concentrations of the major ionic components ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{NH}_4^+$ ), pH, and electric conductivity. During the study period, a total of 182 samples were collected, but only 163 samples were used for the data analysis via quality assurance of precipitation chemistry data. The volume-weighted pH was found to be 4.7. The major acidifying species from our precipitation studies were identified to be non-seasalt sulfate ( $84 \pm 9 \mu\text{eq/L}$ ) and nitrate ( $24 \pm 2 \mu\text{eq/L}$ ) except for chloride. Because the Cl/Na ratio in the precipitation was close to the ratio in seawater. If all of the non-seasalt sulfate and nitrate were in the form of sulfuric and nitric acids, the mean pH in the precipitation could have been as low as 3.7 lower than the computed value. Consequently, the difference between two pH values indicate that the acidity of precipitation was neutralized by alkaline species. The equivalent concentration ratio of sulfate to nitrate was 3.5, indicating that sulfuric and nitric acids can comprise 78% and 22% of the precipitation acidity, respectively. Analysis of temporal trend in the measured acidity and ionic components were also performed using the linear regression method. The precipitation acidity generally showed a significantly decreasing trend, which was compatible with the pattern of the ratio  $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ .

**Key words :** precipitation, ion components, acidity, temporal trend

### 1. 서 론

산성비의 피해는 광역적이기 때문에 많은 측정망들을

중심으로 한 공간적인 연구가 필요하다. 전세계적으로 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 (Lynch *et al.*, 1995; CRIEPI Report, 1994; Hedin *et al.*, 1994; Schaug, 1990; Chemical Co-Ordinating

Centre, 1977), 국내에서도 1978년에 서울, 울산지역의 강수중 pH 측정을 기점으로 1980년부터 환경부에서 서울의 20개 지점 그리고 1983년부터 전국 49개 지점에 산성우 채취기를 설치하여 빗물의 산성도를 측정하고 있다(국립환경연구원, 1983). 또한 산성비 원인물질의 규명을 위한 연구의 일환으로써 빗물의 pH 이외에 이온성분의 분석에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다(강공언 등, 1996; 김희강 등, 1996; 강공언 등, 1995; 심상규 등, 1994; 구자공 등, 1993; 김주형 등, 1993; 강공언 등, 1992; 박성배 등, 1989; 손동헌 등, 1985).

산성강하물에 대한 적절한 대책 및 정책수립을 위해서는 무엇보다도 대상지역 빗물의 오염도에 대한 정확한 현황파악과 장기적인 경향분석이 중요하다. 이를 위해서는 산성비의 구성인자 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 하겠다. 즉, 빗물의 오염도에 대한 정확한 현황파악을 위해서는 대상지역 강수를 장기간 측정하여 다량의 분석자료를 확보하고, 측정기간 동안 강수의 전반적인 화학성상을 나타낼 수 있는 대표값(central tendency value)을 산출하여, 이를 국내 및 국외 측정지점에서의 분석자료와 비교하는 단계 등이 필요하기 때문이다. 따라서 강수분석자료의 대표값 산출은 중요한데, 우리나라의 경우 대부분이 일정기간 동안 분석된 한정적인 결과이거나 또는 그 산출방법의 차이로 인해 빗물의 오염도에 대한 정확한 현황파악에 상당한 문제가 있는 것으로 드러나고 있다.

대상지역의 강수 오염도에 대한 현황파악에 있어 강수 산성도의 장기적 경향 또한 매우 중요한데, 지금까지의 연구들은 주로 특정지역에서 단기간 동안에 내린 강수의 산성도와 그 화학성상을 측정, 분석하여 제시하고 있는 수준으로, 장기적 경향에 대한 연구는 거의 전무하다고 하겠다. 국외의 경우 최근에 들어서 강수의 산성도와 그 화학성상의 장기적 경향에 대한 연구결과들이 활발히 보고되고 있는데, NAPAP(National Acid Precipitation Assessment Program) 보고서 등에 따르면 강수중 sulfate는 통계적으로 감소하는 경향을 갖는 것으로 나타났으나( $p < 0.05$ ), 양이온 성분(cations)도 감소하기 때문에 강수의 산성도는 장기적인 측면에서 볼 때 감소하지 않고 있다는 결론에 도달하였다(Lynch *et al.*, 1995). 또한 1994년 Hedin *et al.*(1994)에 의해 발표된 자료에 따르면, 스웨덴, 네덜란드 및 미국에서 측정된 강수중 알칼리성의 양이온 농도는 상당히 감소한 것으로 밝히고 있다. EMEP(European Monitoring and Evaluation Programme)에서는 유럽 뿐만 아니라 다른 지역까지 포함하고 있는 측정망 조사결

과 강수가 점차 산성화되고 있는 것으로 보고하였다(Schaug, 1990)

본 연구에서는 서울지역에서 1991년 9월부터 1995년 4월까지 총 44개월 동안에 내린 강수를 채취하여 그 pH 및 주요이온성분의 농도를 측정 및 분석한 후 강수의 화학성상에 대한 대표값을 산출하였다. 또한 측정기간 동안 이 지역 강수의 산성도 및 이온성분 농도의 장기적 경향을 분석하였으며, 이에 대한 원인분석을 시도하였다.

## 2. 실험방법

시료채취는 서울특별시 광진구 모진동에 위치하고 있는 건국대학교 공과대학의 옥상(지상 약 17m)에서 하였다. 시료는 건성강하물의 영향을 받지 않도록 비와 눈 등의 강수만 포집하는 습성일괄방식(wet-only sampling method)을 사용하여 채취하였으며, 강수시 비가 내리는 처음부터 비가 그치는 순간까지 전량 채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였다(酸性雨調査法研究會, 1993).

채취된 강수시료는 실험실로 운반하여 바로 pH와 전기전도도를 측정하고 공극이  $0.45 \mu\text{m}$ 인 밀리포아필터(HAWP 04700)로 여과하여 분석시까지  $4^\circ\text{C}$ 의 냉장고에서 보관하였다. 강수의 화학성상분석을 위하여 pH와 전기전도도 이외에 음이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ 의 농도와 양이온인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농도를 여러가지 기기(IC, UV, AAS)를 사용하여 분석하였다. 이들 이온성분 농도의 구체적인 분석조건은 김희강 등(1996)의 연구와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 강수 분석자료의 신뢰성 검토

시료채취기간 동안에 포집한 시료수는 총 182개였는데, 분석자료의 신뢰성 확보를 위한 QA(quality assurance) 및 QC(quality control)방법에 의해 자료를 검토한 후 재분석 등을 실시한 결과 이중 약 5% 정도가 그 신뢰성에 문제가 있는 것으로 파악되었다(강공언 등, 1996). 강수시료의 채취량이 소량이어서 pH와 전기전도도 측정이 불가능한 시료는 분석자료의 신뢰성 검토가 곤란하므로 신뢰성 검토자료에 포함시키지 않았다. 그 결과 163개의 시료가 신뢰성이 있는 것으로 추정되어, 본 연구에서는 이들 시료의 분석자료만을 사용하여 해석하였다.

### 3.2 강수 분석자료의 요약치 산출

표 1은 분석자료의 신뢰성 검토결과 얻은 강수의 pH, 전기전도도 및 주요이온성분 농도에 대한 분석결과를 연평균치로 요약하여 나타낸 것이다. 이때 각 분석항목의 대표값으로는 강수량으로 가중한 산술평균치 (volume-weighted arithmetic mean; VWM)와 강수량을 고려하지 않는 단순산술평균치 (simple-arithmetic mean; MEAN)로 각각 산출하여 나타내었는데, 이것은 먼저 각 분석항목의 월평균치를 산출한 다음 다시 년평균을 구하는 방식으로 산출하였으며, 그 계산식은 (1)식 및 (4)식과 같다. 강수의 산성도를 나타내는 pH의 경우 강수량가중평균치는 (2)식과 같이 산출하였으며,

pH의 단순산술평균치인 4.74는 (5)식과 같이 산출한 것이다.

또한 분석결과치의 자료분포 상태를 파악하기 위하여 각 분석항목의 년평균치에 대한 표준편차 (standard deviation; STD)와 최대값 (maximum; MAX) 및 최소값 (minimum; MIN)을 각각 산출하여 나타내었는데 강수량 가중여부에 따른 연평균산출방법에 따라 각각 그 분산도를 구하였다. 측정기간 동안의 년평균치에 대한 표준편차에서 강수량가중치의 경우는 (3)식과 같이 산출하였다 (Donald and Luther, 1995; Uri *et al.*, 1985).

여기에서 n은 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 각각의

Table 1. Analytical results of chemical composition in the precipitation samples (n=163).

	pH	ECobs	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	μS/cm		μeq/L											
<b>I. Volume-Weighted Arithmetic Mean</b>														
VWM	4.71	24.4	55.2	7.2	30.3	29.4	6.2	22.7	1.5	24.1	0.4	86.6	83.9	19.4
STD	0.14	2.6	4.6	0.8	4.8	4.7	0.8	2.6	0.5	2.0	0.1	9.2	9.0	2.2
MAX	5.85	29.6	76.4	10.5	83.5	82.2	13.2	32.4	5.1	33.2	1.1	121.8	117.9	40.3
MIN	4.48	16.5	41.5	4.8	24.0	23.4	4.9	15.3	0.2	17.9	0.0	58.4	56.6	16.0
<b>II. Simple-Arithmetic Mean</b>														
MEAN	4.74	50.1	113.6	16.6	94.6	92.4	19.9	55.5	5.9	55.0	0.8	190.2	183.6	57.3
STD	0.54	10.1	12.4	4.0	31.0	30.8	5.5	15.8	4.6	15.7	0.5	38.8	38.1	15.4
MAX	6.29	58.4	125.7	21.9	151.4	149.0	28.4	79.7	13.7	81.1	1.4	232.3	224.9	82.9
MIN	4.71	30.6	90.2	11.6	57.4	55.9	12.0	37.3	0.2	35.6	0.0	120.6	116.2	39.4

#### I. Volume-Weighted Arithmetic Mean

$$\text{VWM of analytical parameter except } pH = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X_i \times P_i)}{\sum_{i=1}^n P_i} \right] \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{VWM of } pH = -\log \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (H^+_{i} \times P_i)}{\sum_{i=1}^n P_i} \right] \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{STD} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n P_i^2 [X_i]^2 - \left( \sum_{i=1}^n P_i [X_i] \right)^2}{\left( \sum_{i=1}^n P_i \right)^2 (n-1)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(3)$$

#### II. Simple-Arithmetic Mean

$$\text{Mean of analytical parameter} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X_i)}{n} \right] \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{MEAN of } pH = -\log \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (H^+_{i})}{n} \right] \dots\dots\dots(5)$$

시료수를 의미하고,  $H^+$ 는 각 시료의 pH로부터 산출한  $H^+$ 의 몰중량농도 (mole/L)를,  $P_i$ 는 각 시료의 강수량 (mm)을 그리고  $X_i$ 는 각 시료중 이온성분의 당량농도 ( $\mu eq/L$ )를 의미한다. 그리고 강수의 화학조성에 대한 분석결과 해석시  $Ca^{2+}$ 와  $SO_4^{2-}$  경우 그 상당량이 자연 발생원인 해염에서 유래하는 것으로 알려져 있어 비해염 기원의  $Ca^{2+}$ ( $nss-Ca^{2+}$ )와  $SO_4^{2-}$ 양( $nss-SO_4^{2-}$ )을 산출하여 나타내었다(Stumm and Morgan, 1990).

3.3 강수 산성도 및 그 화학성상의 해석

측정기간 동안 서울지역 강수의 산성도 및 그 이온성분에 대한 분석결과는 표 1과 같이 산출방법에 따라 상당한 차이를 갖는 것으로 나타났다. 이는 이들 요약치의 평가 및 해석시 산출방법이 중요하다는 것을 의미한다. 특히, 대표값은 측정기간 동안 내린 대상지역 강수의 화학적 성상에 대한 지표가 되기 때문에 그 산출과정은 더욱 중요하다고 하겠다(강공언, 1996). 여기에서 강수 산성도의 지표가 되는 pH의 경우, 강수량가중평균치는 4.71로 나타났으며, 각 시료의 pH로부터  $H^+$ 의 몰중량 농도를 구한 후, 이것을 단순산술평균하여 다시 pH로 환산하였을 경우는 4.74로 산출방법에 따라 약간의 차이를 나타내었다.

pH를 제외한 다른 수용성 이온성분 농도의 경우도 단순산술평균치가 강수량가중평균치에 비해 대부분 약 2배 이상으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 분석자료의 대표값 산출방법에 따른 강수의 화학성상의 차이가 통계적으로 유의한지의 여부를 알아보기 위하여 측정기간 동안의 년평균 분석자료를 강수량으로 가중한 계산치와 단순산술치의 두 그룹으로 분류한 후, 통계적 검정방법중 모수적 통계방식인 t-검정을 실시하였다(표 2). 여기에서 유의수준을 0.05로 할 때, 이 지역 강수중 미량으로 존재하는 것으로 밝혀진  $F^-$ 와  $NO_2^-$ 를 제외한 다른 모든 이온성분의 농도가 통계적으로 유의한 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 강수량에 따른 이 지역 강수의 화학적 특성에 의하면, 강수량이 적을 수록 낮은 산성도

및 고농도 이온의 강수가 발생하고 있는 반면에 강수량이 많을 수록 높은 산성도 및 저농도 이온의 빗물이 내리는 것으로 밝혀진 바 있다(강공언, 1996; 강공언, 1992). 결과적으로 대상지역 강수의 화학성상 및 그 강하량을 정확하게 규명하기 위해서는 시료의 채취 및 분석, 분석자료의 QA 및 QC 뿐만 아니라 대표값 산출 및 그 해석방법 또한 중요하다고 하겠다. 따라서 본 연구에서는 이 지역 강수의 화학적 특성을 보다 잘 나타내기 위해 강수량가중평균치를 강수의 화학적 성상에 대한 대표값으로 보고 해석을 시도하였다.

그림 1은 측정기간 동안 강수의 pH 발생빈도를 통계처리 (polynomial fit statistics)한 후 그 최적곡선으로 나타낸 것이다. 여기에서 pH 5.6 이하의 산성도를 나타내는 강수의 발생빈도는 약 65%인 것으로 나타났으며, pH 5.0 이하의 경우도 약 42%이었다. 이 지역 강수의 pH 발생빈도는 최빈치를 중심으로 거의 대칭형태를 갖는 것으로 나타났으나 pH 7~9 범위의 경우 길게 치우친 형태를 보이는 것으로 나타나, 측정기간 동안 이 지역에 그 발생빈도는 크지 않지만 알칼리성의 빗물이 내리고 있음을 알 수 있었다. 이것은 주로 매년 봄철에 발생하는 황사현상에 의한 것으로 알칼리성의 황사입자가 강수에 혼입되어 강수의 산성도를 중화시키기 때문인 것으로 판단된다(박인호, 1994; 이민희 등, 1989). 서울지역 강수의 pH 발생빈도를 인위적인 오염발생원의 영향이 상대적으로 적은 동해안의 양양지역의 경우와 비교해 본 결과 서울지역은 pH 5.1의 최빈값을 중심으로 높은 발생빈도를 나타내는 양양지역보다 그 최빈값 뿐만 아니라 발생빈도가 낮았으나, 발생빈도분포의 폭은 더 큰 것으로 나타났다. 특히, 서울지역의 경우 저 pH 발생빈도가 양양지역에 비해 높게 나타났는데, 이것은 두 지역 강수의 산성도에 영향을 미치는 오염물질의 발생원 종류나 특성이 서로 다르기 때문인 것으로 추정된다. 즉, 서울지역의 경우 양양지역에 비해 강수의 산성도에 영향을 주는 오염발생원이 다양하고 그 발생량이 상대적으로 크기 때문에 pH의 최빈값이 낮고 그 발생빈도분포

Table 2. Results of t-test on annual precipitation data according to the computation of central tendency value in the chemical components of precipitation.

	$NH_4^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$F^-$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
	$\mu eq/L$									
VWM (N=5)	59.5	7.5	40.5	7.7	23.4	1.9	25.8	0.4	93.3	23.3
MEAN (N=5)	113.6	16.6	94.6	19.9	55.5	5.9	55.0	0.8	190.2	57.3
Prob> T	0.000	0.004	0.021	0.005	0.005	0.143	0.008	0.283	0.002	0.005

\* Prob<0.05

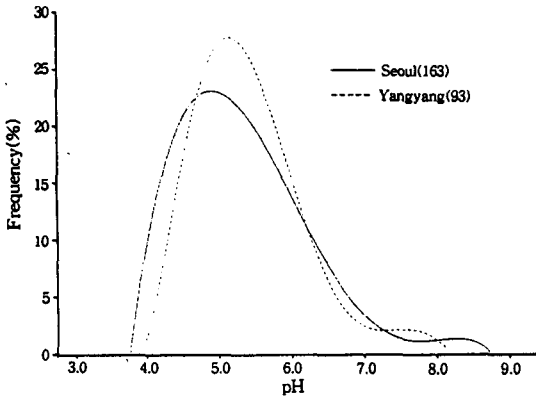


Fig. 1. Frequency distribution curve of pH by the polynomial fit statistics treatment.

의 폭이 큰 것으로 사료된다. 서울지역 pH 발생빈도의 분포곡선으로부터 강수시료의 산성도에 대한 대표값의 하나인 최빈값을 산출할 수 있는데, 이것은 약 4.8인 것으로 나타났다.

강수중의 이온성분을 살펴보면, 양이온의 경우  $NH_4^+$ 가 총양이온 농도의 약 39%를 점유하므로써 양이온 성분중 가장 높은 점유율을 나타냈으며,  $Ca^{2+}$ 와  $Na^+$ 는 22%와 16% 정도를 각각 점유하였다.  $Mg^{2+}$ 와  $K^+$ 는 총 양이온의 각각 약 5%를 점유하는 것으로 나타났다. 음이온의 경우  $SO_4^{2-}$ 가 총음이온 농도의 약 66%로 가장 높은 점유율을 나타냈으며,  $NO_3^-$ 와  $Cl^-$ 의 경우 총음이온의 18%와 15%를 각각 점유하였다.  $F^-$ 와  $NO_2^-$ 는 단지 총음이온 농도의 약 1%만을 점유하는 미량성분임을 확인할 수 있었다.

강수중 각 이온성분 농도의 불균일 정도를 파악하기 위하여 산포도 해석을 시도하였는데, 여기에서는 각 이온성분의 농도에 대한 분산특성을 상호 비교할 수 있는 변이계수(coefficient of variance)를 산출하여 해석하였다. 그 결과 음이온 성분중  $F^-$ 와  $NO_2^-$ 의 변이계수가 약 28%와 27%로 가장 높은 수치를 기록하였으며, 양이온중  $NH_4^+$ 와  $K^+$ 성분이 11%와 13%로 그리고 음이온중  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 가 11%와 13%로 각각 가장 낮게 나타났다. 이것으로부터 양이온 중에서는  $NH_4^+$ 가 그리고 음이온중에서는  $SO_4^{2-}$ 가 각각 측정기간 동안 이 지역 강수중에 존재하는 이온성분 중 강수시료에 따른 농도변화가 가장 적으면서 가장 많은 비율로 존재하는 이온성분임을 알 수 있었으며, 반면에  $F^-$ 와  $NO_2^-$ 는 이 지역 강수의 음이온 성분 중 가장 소량으로 존재하나 시료에 따른 농도변화가 매우 큰 이온성분인 것으로 나타났다.

여기에서 변이계수가 큰 이온성분일 수록 그 발생원이 강수시의 여러가지 자연적인 환경조건(예를 들면, 풍향, 풍속 등의 기상인자, 지형)이나 산업활동, 교통량 등의 인위적인 조건 그리고 시료채취 조건 등의 영향을 상대적으로 강하게 받고 있기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.4 강수의 산성도에 대한 장기적 경향분석

그림 2는 측정기간 동안 서울지역 강수 산성도의 장기적 경향을 파악할 수 있도록 강수량가중치로 산출한 월별 평균 pH의 분포를 나타낸 것이다. 여기에서 강수 산성도의 장기적 경향분석을 위하여 월별 측정기간을 설명변수로 하고 pH를 피설명변수로 하여 회귀분석(regression analysis)을 실시하였다. 월별 측정기간에 따른 강수 pH와의 관계를 회귀분석한 결과 그 회귀식은  $pH = 0.029 \times \text{sampling period}(\text{month}) + 4.390$ 으로 나타났다. 이 식과 회귀계수(regression coefficient)에 대한 유의성을 F검정과 t검정에 의해 각각 검토한 결과 모두 고도로 유의하게 나타났다( $p < 0.001$ ). 또한 이 회귀식의 설명계수  $R^2$ 는 0.335로 나타났는데, 이것은 '91년 9월부터 '95년 4월까지 총 44개월 동안 월별 경과하는 측정기간이 강수의 산성도 지표가 되고 있는 pH의 분산을 약 34% 설명한다는 것으로 해석이 가능하게 된다. 따라서, 측정기간 동안 서울지역 강수의 pH는 월평균 0.03씩 증가하는 것으로 해석이 가능하게 되고 이것은 이 지역 강수 산성도가 장기적 측면에서 볼 때 통계적으로 유의할만한 감소 경향을 갖는다는 것을 의미한다.

향후 산성강하물에 대한 적절한 대책 및 정책수립을 위해서는 강수 산성도의 장기적 경향분석 뿐만 아니라 그 원인규명 또한 중요하므로 본 연구에서는 이에 대한 해석을 시도하였다. 이 지역 강수의 산성도 및 화학성상에 대한 과거의 연구결과들(강공연, 1996; 김희강, 1995)에 따르면 강수량이 중요한 영향을 미치고 있는 것으로 밝혀진 바 있다. 따라서 본 연구에서는 강수 산성도의 장기적 경향에 대한 영향인자로써 먼저 강수량에 대한 해석을 시도하고자 측정기간에 따른 각 이온성분의 월평균 강수량을 그림 2에 나타내었다. 서울지역의 강수량은 비교적 여름에 많고 겨울에 적어 계절적으로 뚜렷한 경향을 보여주는 반면에, 측정기간의 장기적 측면에서 볼 때는 증가하거나 감소하는 등의 통계적으로 유의할만한 어떤 경향도 보이지 않았다( $r = 0.09, p > 0.01$ ). 따라서 강수량은 이 지역 강수 산성도의 장기적 경향을 설명하기에는 타당하지 않은 것으로 추정되었다. 그러나 단기적인 측면에서 살펴보면 강수의 pH는 강수량의 변

화량에 따른 절대적인 크기에는 일치하지 않지만 보편적으로 강수량이 많은 경우 낮은 그리고 강수량이 적은 경우 높은 상호 상반된 경향을 갖는 것을 보여주었다. 그러므로 이 지역 강수의 산성도가 부분적으로 강수량에 의한 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다.

강수의 산성도는 강수중 이온성분의 산염기 평형반응에 의하여 결정되기 때문에 (Al-Momani *et al.*, 1995; Stumm and Morgan, 1990; Hara *et al.*, 1986), 강수 중에 존재하는 이온성분과 그 농도 또한 중요하게 고려해야 할 영향인자라 하겠다. 즉, 강수의 산성도는 강수 중에 산성성분이 많을 수록 높게 되어 산성성분과는 정 (positive)의 상관성을 갖는 반면에, 알칼리성 성분이 많을 수록 산성성분이 중화되어 그 산성도는 낮아지게 되므로 알칼리성 성분과는 부(negative)의 상관성을 갖기 때문이다. 그림 3은 이 지역 강수 산성도의 장기적 경향에 대한 영향인자로서 고려된 각 이온성분의 월평균 농도를 나타낸 것이다. 측정기간 동안 이온성분의 농도는 모두 비교적 겨울철에 높고 여름철에 낮게 되는 등 강수량과 상반되어 계절적으로 뚜렷한 경향을 보이지만, 전 측정기간 동안에 대해서는 증가하거나 감소하는 등의 경향으로 단정지어 판단하기 어려운 것으로 나타났다. 따라서, 측정기간에 따른 이들 이온성분의 농도의 장기적인 경향이 통계적으로 유의한지의 여부를 파악하기 위하여 월별 측정기간을 독립변수로 하여 상관분석을 실시한 후 그 결과를 표 3에 나타내었다. 여기에서, 대부분의 이온성분이 부의 상관성을 나타내지만

모두 통계적으로 유의하지 않은 것으로 나타났다. 이것은 측정기간 동안 이들 이온성분의 농도가 증가하거나 감소하는 등의 뚜렷한 차이를 나타내지 않았음을 의미하며, 결과적으로 이들 이온성분 또한 이 지역 강수 산성도의 장기적 경향을 설명하기에는 타당하지 않은 것으로 추정된다. 또한 강수 산성도의 장기적 경향에 대한 영향인자로서 고려된 이들 이온성분의 농도와 산성도 지표가 되고 있는 pH와의 상관분석을 실시하였는데 (표 3), 모두 통계적으로 유의하지 않음을 확인할 수 있었다.

따라서 이 지역 강수 산성도의 장기적 경향을 해석하기 위해서는 새로운 설명변수가 필요하게 되는데, 본 논문에서는 강수의 산성도가 수소이온의 몰농도([H<sup>+</sup>]) 역수의 상용대수값으로 정의되기 때문에 결국 수소이온의 농도를 증가시킬 수 있는 강수 중 총산성원인물질의 농도와는 그 정량관계가 있을 것으로 추정되어 이에 대한 해석을 시도하였다. 그런데 서울지역 강수의 산성원인물질 중 Cl<sup>-</sup>의 경우 그림 4에서와 같이 Na<sup>+</sup>와 고도로 유의한 상관성 (r=0.88; p<0.001)을 나타내었다. 더욱이 토양기원에 의한 영향을 상대적으로 강하게 받을 것으로 예상되는 강수량이 1 mm 이하인 시료를 제외한 경우 그 상관계수는 0.96으로 더욱 커져 이것이 강수의 산성도에 미치는 영향은 무시할 수 있는 것으로 추정되었다. 따라서 이 지역 강수의 주요 산성원인물질은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>인 것으로 추정되지만 이들의 농도가 H<sup>+</sup>의 농도와 유의할만한 정적 상관성을 갖지 않는 것으로 밝혀졌다 (표 3). 그런데 H<sup>+</sup>의 농도에 알칼리성 이

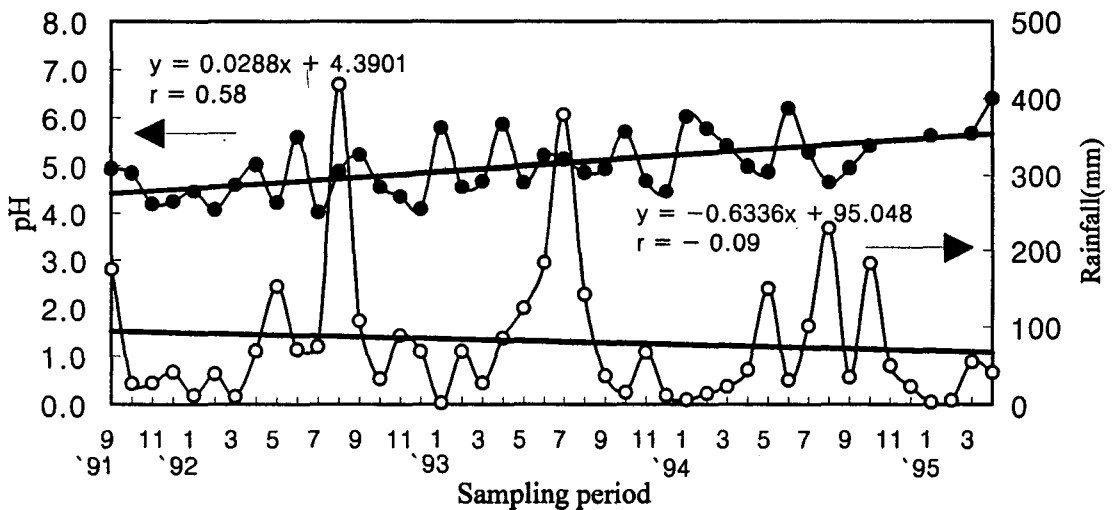


Fig. 2. Temporal trend of monthly pH and the amount of rainfall.

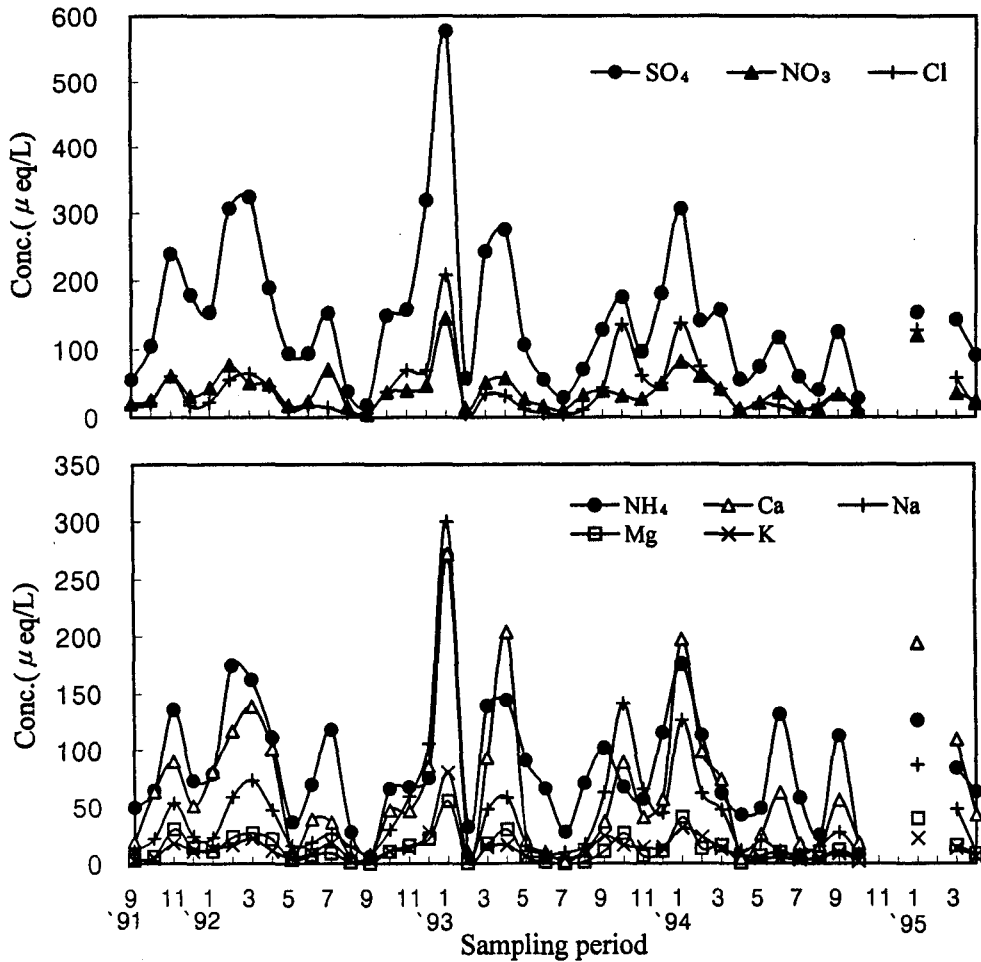


Fig. 3. Temporal trend of monthly each ionic conc. in the precipitation.

Table 3. The results of correlation analysis between the sampling period and the conc. of ionic components, and between pH and the conc. of ionic component.

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	(μeq/L)							
Sampling Period	-0.104	-0.056	0.004	-0.028	-0.015	-0.041	-0.234	0.091
pH	0.149	0.155	0.342	0.234	0.217	0.130	0.007	0.273

\* p<0.01, \*\* p<0.001

온성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 농도를 함께 고려한 결과, 그림 5에서와 같이 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 고도로 유의한 정적 상관성을 갖는 것으로 나타났다.

그림 6은 강수중 산성원인물질에 대한 알칼리성 물질의 농도비 즉, (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)/(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를

추정기간에 따라 나타낸 것으로 그 정도를 정량화하기 위하여 회귀분석을 실시하였다. 여기에서 이 비는 그림 2에서 밝혀진 바와 같이 강수 산성도의 지표가 되고 있는 pH의 증가 경향과 일치하는 것으로 나타났다. 또한 회귀분석결과 산출된 회귀식과 회귀계수 모두 통계적으

로 유의한 것으로 나타나 강수의 pH가 측정기간 동안 증가하는 경향을 갖는 것으로 해석이 가능하게 된다. 따라서, 서울지역 강수의 pH가 장기적 측면에서 증가하는 경향을 나타내는 것은 이 기간 동안에 강수중 산성원인 물질에 대한 알칼리성 물질의 농도비가 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다. 즉, 이 지역 빗물의 pH는 특정 이온성분의 절대치에 의해 결정된다고 보다는 주요 산성 및 알칼리성 이온성분의 상대적인 양에 의해 결정됨을 알 수 있었다. 또한 여기에서 강수 중 산성도는 이 비가 높은 경우에 높은 pH를 나타낸 반면에 이 비가 낮은 경우 낮은 pH를 나타내므로써 이 지역 강수의 월별 산성도와 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 이 지역 강수의 산성도가 알칼리성 물질에 의해 잘 중화되고 있음을 의미하며, 결과적으로 알칼리성 물질중

$\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 의 역할이 중요하다는 것을 잘 시사하고 있다. 따라서, 향후 강수의 산성도에 대한 이들 이온성분의 중화능(neutralization capacity) 및 그 발생원 추정에 대한 연구는 중요한 연구과제로 다루어져야 할 것으로 사료된다.

만약 강수중에 측정된  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가 모두  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 형태로 존재한다면 강수의 pH는 평균 3.7이 될 것이다. 강수중 이들의 상대적 기여율은 다양하지만 최근까지  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 산도의 70% 정도를 그리고 나머지 30%가  $\text{HNO}_3$ 에 의한 것으로 알려져 있다(Amaguchi *et al.*, 1991; NRC, 1983). 서울지역의 경우  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비는 3.5였는데 이것은 강수의 산도에 대한  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 최대 기여율이 각각 78%와 22%에 달할 수 있음을 의미한다. 시료채취지점별  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 상대적 기여율을 외국의 경우와 비교해 보면 서울지역의 경우 일본보다는 약간 높지만(Tamaki *et al.*, 1991), 뉴욕의 Albany보다는 훨씬 높은 것으로 나타났으며(Khwaja and Husain, 1990), 반면에 캐나다의 Ontario보다는 그 기여율이 낮은 것으로 나타났다(Zeng and Hopke, 1989). 그러나  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 강수의 산성도에 기여하는 정도는 최근 점점 감소하고 있는 반면  $\text{HNO}_3$ 의 경우는 증가하고 있는데, 이것은  $\text{SO}_2$ 의 엄격한 규제로 그 배출량이 감소한데 비해서,  $\text{NO}_x$  배출량의 경우 엄격하게 규제되고 있지 않기 때문으로 알려져 있다(Al-Momani, 1995; Gwyneth, 1990).

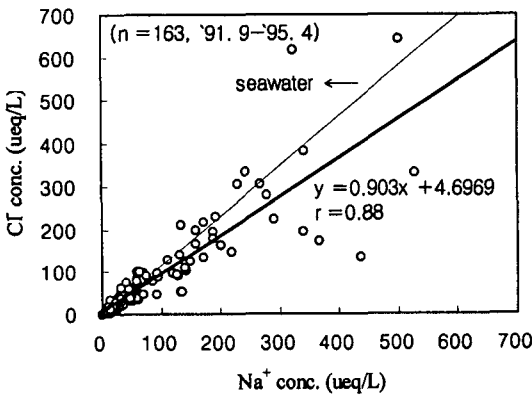


Fig. 4. The linear regression between  $[\text{Na}^+]$  and  $[\text{Cl}^-]$  in the precipitation.

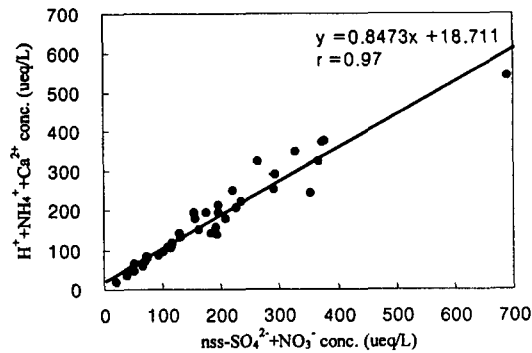


Fig. 5. Relationship between  $\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  in the monthly analytical data of precipitation.

#### 4. 결 론

서울지역에서 1991년 9월부터 1995년 4월까지 총 44개월 동안에 내린 강수의 화학성분을 측정 및 분석하여 이 지역 강수의 화학성상에 대한 대표값을 산출하고 그 화학적 특성을 해석하였다. 또한, 측정기간 동안 강수 산성도의 장기적인 경향을 파악하고 그 원인분석을 시도하였다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 측정기간 동안 강수의 평균 pH는 4.71로 나타났다. pH의 발생빈도는 pH 5.6 이하가 약 65%이었으며 pH 5.0 이하도 약 42%이었다.
- 2) 측정기간 동안 pH는 증가하므로써 강수의 산성도가 낮아지는 것으로 나타났으나, 강수량과 주요 이온성분의 농도는 증가하거나 감소하는 등의 어떤 경향도 보이지 않았다.
- 3) 강수의 산성도에 대한 장기적 경향을 분석한 결과 감소하는 경향을 갖는 것으로 나타났는데, 이는



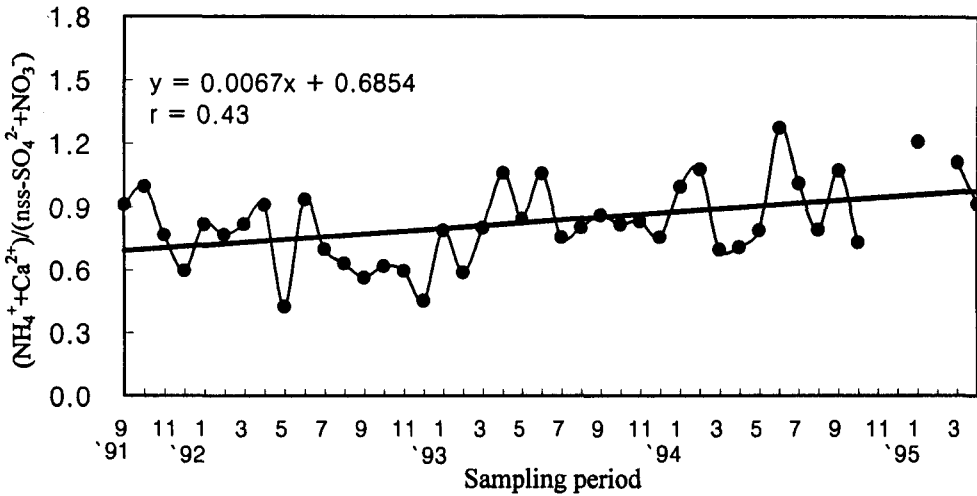


Fig. 6. Temporal trend of monthly  $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$  in the precipitation.

강수중 산성원인물질에 대한 알칼리성 물질의 농도비 즉,  $(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}) / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 가 유의한 수준으로 증가하는 경향을 나타낸 것으로 보아 이에 의한 중화작용이 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다.

4) 강수 중  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가 모두  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 형태로 존재한다면 강수의 평균 pH는 3.7이 되는 것으로 추정되었으며,  $\text{nss-SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 의 비는 3.5였는데, 이것은 강수의 산도에 대한  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 최대 기여율이 각각 78%와 22%에 달할 수 있음을 의미한다.

### 참 고 문 헌

강공언, 강병욱, 김희강(1992) 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.  
 강공언, 강병욱, 김희강(1995) 강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(1), 57-68.  
 강공언, 조기철, 김희강(1995) 서해안과 동해안 지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 건국대학교 대학원 학술논문집, 42, 419-429.  
 강공언, 이주희, 김희강(1996) 서울地域 降水中 이온 성분 分析資料의 解析, 한국대기보전학회지, 12(3), 323-332.  
 구자공, 박경렬(1993) 대전지역 산성강우의 화학적특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2), 147-153.

김주형, 유명진, 박성배(1988) 산성비 원인물질 규명을 위한 우수 중의 이온분석에 관한 연구, 대한환경공학회지, 10(3), 19-27.  
 김희강, 강병욱, 강공언, 조기철, 이종훈, 임재현, 이주희(1995) 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성강하물의 침착특성에 관한 연구, 한국과학재단 보고서, 10-50pp.  
 김희강, 조기철, 강공언(1996) 降水의 化學的 特性 比較, 대한환경공학회지, 18(6), 669-682.  
 국립환경연구원(1983) 酸性雨現象에 關한 考察, 國立環境研究所 大氣研究部, 10pp.  
 박성배, 박상현, 김민영, 강희곤, 김영광, 이상열(1989) 서울지역의 산성강우현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 42-54.  
 박인호(1994) 淸淨地域에서 黃砂와 非黃砂時 雨水的 特性, 建國大學校 碩士學位論文, 20-21pp.  
 손동현, 양성철(1985) 서울시의 산성물질 강하현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 1(1), 33-41.  
 심상규, 강창희, 김용표(1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 103.  
 이민희, 한진석, 한의정, 신찬기(1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 1-11.  
 酸性雨調査法研究會(1993) 酸性雨調査法-試料採取, 成分分析とデータ整理の手引き, 酸性雨調査法研究會, 179-259.  
 Ahmed, A.F.M., R.P. Singh, and A.H. Elmubarak(1990) Chemistry of atmospheric

- precipitation at the western Arabian Gulf coast, *Atmos. Environ.*, 24A(12), 2927-2934.
- Al-Momani, I.F., O.Y. Atman, M.A. Anwari, S. Tuncel, C. Köse, and G. Tuncel (1995) Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, *Atmos. Environ.*, 29(10), 1131-1143.
- Amaguchi, K., T. Tatano, F. Tanaka, M. Nakao, and M. Gomyoda (1991) An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan. *Atmos. Environ.*, 25A, 285-291.
- Chemical Co-Ordinating Centre (1977) *Manual for Sampling and Chemical Analysis*, Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe, Lillestrøm, NILU (EMEP/Chem 3/77).
- CRIEPI Report (1994) *Acidic Deposition in East Asia-International Workshop on Acidic Deposition in East Asia*, Central Research Institute of Electric Power Industry.
- Donald, F.G. and S. Luther (1995) The standard error of a weighted mean concentration: I. Bootstrapping vs other methods, *Atmospheric Environment*, 29(11) 1185-1193.
- Gwyneth, H. (1990) *Acid Rain and Acid Waters*, Ellis Horwood, 39-43pp.
- Hara, H., K. Sekiguchi, and A. Ujiie (1986) A quantitative index of the ion balance for precipitation chemistry, *Environ. Tech. Letters*, 7, 597-600.
- Hedin, L.O., L. Granat, G.E. Likens, T.A. Buishand, 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.
- Khwaja H.A. and L. Husain (1990) Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York, *Ibid*, 24(A), 1869-1882.
- Lynch, J.A., J.W. Grimm, and V.C. Bowersox (1995) Trends in precipitation chemistry in the United States: A national perspective, 1980-1992, 29(11), 1231-1246.
- NRC (1983) *Acid Deposition, Atmospheric Processes in Eastern North America*, A report prepared by the Committee on Atmospheric Transport and Chemical Transformations in Acid Precipitation, National Academy Press, Washington, District of Columbia, 375.
- Schaug, J. (1990) UMEP-European monitoring and evaluation programme and some related activities, Presented at 31, Annual Meeting of Japan Society of Air Pollution, 1 Nov. 1990, Kanazawa, Japan, Norwegian Institute for Air Research.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1990) *Aquatic Chemistry; An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Tamaki, T., T. Katou, K. Sekiguchi, M. Kitamura, K. Taguchi, M. Oohara, A. Mori, S. Wakamatsu, K. Murano, T. Okita, Y. Yamanaka, and H. Hara (1991) Acid precipitation chemistry over Japan, *Jr. Chem. Soc. Jpn.*, 5, 667-674.
- Uri, D., M.M. John, C.K. William, and N.G. James (1985) An analysis of precipitation chemistry data from Alaska, *Atmospheric Environment*, 19(4), 651-657.
- Zeng, Y. and P.K. Hopke (1989) A study of the source of acid precipitation in Ontario, Canada, *Atmos. Environ.*, 23, 1499-1509.