

서울지역 산성강우의 이온성분 특성에 대한 연구

환경조사팀

조석주 · 최금숙 · 김흥주 · 김정영 · 김광래 · 김광진

A Study on the Ion Characteristic of Acid Rain in Seoul Area

Environmental Research Team

Seog-Ju Cho, Keum-Suk Choi, Heung-Ju Kim, Jung-Young Kim,
Kwang-Rae Kim, and Kwang-Jin Kim

Abstracts

To clarify the characteristics of rainfall in Seoul area in 1999, pH and ions(F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) were analyzed.

The results obtained were as follows.

1. The annual average of pH in rainfall was 5.0 and high value(5.6) was shown in February and low values(4.6) were shown in January and November.
2. The order of seasonal mean value of pH in rainfall was fall > spring, summer > winter.
3. The annual averages of F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} were 0.280, 5.468, 5.760, 8.319, 1.038, 3.333, 3.365, 0.204, and 2.520mg/l, respectively. The ratio of SO_4^{2-} to NO_3^- was 1.76 in spring, 0.96 in summer, 1.39 in fall and 1.51 in winter.
4. The order of neutralization capacity of cation to anion was $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$.

서론

자연계나 인위적 배출원에서 대기중으로 방출되는 아황산가스(SO_2), 질소산화물(NO_x), 탄화수소(HC), 알데히드(RCHO), 암모니아(NH_3) 등이 광화학 반응에 의해 산화되어 산성물질이 된다. 기체상으로는 질산(HNO_3), 알데히드(RCHO), 카르복실산

(RCOOH) 등이 존재하고 입자상 물질로서는 황산염(SO_4^{2-}), 질산염(NO_3^-), 2가 카르복실산($(CH_2)_n(COOH)$ 등이 대기중에 부유하고 있다).

한반도가 위치하고 있는 동아시아 지역은 높은 인구 밀도와 최근의 급격한 에너지 소비증가로 다량의 대기 오염물질을 방출하고 있다. Bhatti 등에 의하면 1990년에 2000만톤이던 이 지역에서의 SO_2 방출량이 2010년에는 유럽(9,900만톤)과 미국(1,600만톤)의

총 예상 방출량보다 더 많은 7,500만톤으로 예측하고 있다.²⁾ 특히 동아시아 지역 중 중국의 SO₂배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가하였으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다.²⁾

중국이 이처럼 다량의 SO₂를 배출하고 있는 것은 아직도 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하고 있기 때문이며 중국의 동부공업지대에서 배출되는 다량의 아황산가스는 편서풍을 타고 장거리 이동되어 한반도 지역 강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상되고 있다.²⁾ 강우의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료의 연소과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이며 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물(HOO·, ROO· 등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 이외에도 유기산, MSA(methanesulfonic acid) 등이 강우의 산성화에 기여하고 있으나 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 낮다.

산성화된 강수는 수권, 토양권을 산성화하여 식물생육에 미치는 영향이 크고 석조건축물, 조형물 등 문화재의 손실, 상·하수에 대한 피해 및 피부 발적, 눈 자극과 같이 인체에도 직접적인 영향을 주는 등 거의 모든 환경문제에 관여하고 있다³⁾.

산성우는 오염발생원 주변지역 뿐만 아니라, 기상조건에 따라 장거리 수송됨으로써 국가간의 문제로 확대되고 있기 때문에 세계각국이 공통으로 대응하고 있다. 따라서 산성강하물에 대한 적절한 대책은 대상지역 강우의 오염도에 대한 정확한 현황파악과 장기적인 경향분석이 중요하므로 산성비의 구성인자에 대한 지속적인 연구가 필요하며, 대상지역 강수를 장기간 측정하여 다량의 분석자료를 확보하여야 한다. 특히 우리나라의 경우 편서풍의 영향으로 중국의 상해나 산둥반도 부근에서 이동해온 오염물질의 피해가 보고되고 있어, 지역간 분석자료의 교환 및 국가간 산성우 원인물질의 공동분석 등을 통하여 대책이 이루어져야 한다. 산성강우는 대기나 수질환경에 나타나는 제 현상이 거의 포함된 포괄적인 문제로 서울시 보건환경연구원에서는 1986년부터 서울시내 5개 지역에 Acid Rain Monitor를 설치하여 pH, 전기전도도, 강우량 및 강우중의 양, 음이온성분 분석을 통하여 산성우의

실태를 파악하여 왔고, 그후 5개소를 추가하여 총 10개 지역으로 확대 운영하고 있다.

본 연구는 1999년 1월부터 12월까지 서울의 10개 지역의 강우에 대한 pH를 월별, 계절별에 따른 변화 추이를 조사하고 우수의 화학적인 특성, 강우 지속에 따른 pH의 변화, 이온의 농도변화 및 대기오염물질과 pH, 이온성분의 다중회귀분석을 통하여 통계적인 관계식의 설정 및 산성비에 대한 특성을 파악하고자 한다.

조 사 방 법

1. 측정지점 및 강수채취지점

1999년 서울시내 10개 지점에서 1년간의 전 강우를 대상으로 하였으며 대상지점은 Table 1과 같으며, 주거지역, 공업지역, 녹지지역 등으로 구분하였다.

2. 조사기간 및 분석방법

1999년 1월부터 12월까지 서울지역에 내린 강우를 대상으로 10개 지역에서 Acid Rain Monitor (OGASAWARA, R-1600P형)를 이용하여 pH, 강우량, 전기전도도를 자동 측정된 후 강우량을 포함한 가중평균, 최대, 최소를 계산하고 분취된 강우시료를 실험실로 운반하여 Ion Chromatograph(Dionex 4000i)로 양이온 및 음이온을 분석하였다.¹⁰⁾

결과 및 고찰

1. 강우의 pH에 대한 고찰

서울시내에 1년 동안 내린 산성우를 10개 지점에서

Table 1. Location of Sampling Sites

Sampling Site	Classification of area	Distance from the Kwangwhamoon
Hannamdong	Residential	3.9km
Yangjaedong	Residential	6.5km
Banghakhdong	Residential	10.5km
Kurodong	Industrial	12.5km
Bangidong	Park	14.0km
Kuuidong	Residential	10.3km
Hwagokdong	Residential	12.0km
Banpodong	Residential	7.3km
Namgajwadong	Residential	5.8km
Mt. Bukhan	Park	9.0km

채취하여 강우량을 가중한 월별 가중평균 및 최대, 최소는 Table 2와 같다. 서울지역 강수의 pH의 공간적 분포에서 전 지역의 년평균은 5.0으로 순수한 강수의

산성도 5.6보다 낮았으나 1998년도의 가중평균 4.8보다는 높게 나타났다. 실제 지구상에서 가장 오염이 없을 것으로 기대되는 배경지역을 대상으로 한 연구에서

Table 2. pH data at each sampling site from January to December in 1999

Month and Season		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Spr ing	Sum mer	Fall	Win ter	Ave
Han nam	mean	4.6		4.9	5.2	5.2	4.8	5.0	5.1	5.3	4.9	5.0	5.2	5.1	5.0	5.2	4.9	5.1
	max	6.4		7.3	8.1	6.5	6.8	5.4	6.5	6.3	6.1	6.2	6.5	8.1	6.8	6.3	6.5	8.1
	min	4.3		4.2	4.7	4.7	4.5	4.5	3.9	4.6	4.6	4.9	4.4	4.2	3.9	4.6	4.3	3.9
Yang jae	mean	4.5	5.6	5.0	5.0	5.2	4.7	4.7	4.8	5.4	4.9	4.8	4.6	5.1	4.8	5.2	4.6	4.9
	max	6.9	5.6	7.2	7.9	5.6	6.2	5.6	5.7	6.1	5.8	5.8	5.4	7.9	6.2	6.1	6.9	7.9
	min	4.3	5.6	4.1	4.5	4.8	4.4	4.2	4.0	4.8	4.3	4.3	4.2	4.1	4.0	4.3	4.2	4.0
Ku ro	mean	5.0		5.0	5.5	5.5	4.6	4.8	5.0	5.4	4.8	5.0	5.3	5.3	4.9	5.2	5.1	5.0
	max	7.1		6.4	8.0	6.2	6.4	5.3	5.7	6.3	5.7	5.5	5.4	8.0	6.4	6.3	7.1	8.0
	min	4.8		4.2	4.6	4.9	4.3	4.2	4.2	4.8	4.5	4.7	5.3	4.2	4.2	4.5	4.8	4.2
Bang i	mean	5.2		5.2	5.4	5.2	4.9	5.0	5.2	5.4	4.6	4.7	4.6	5.3	5.1	5.0	4.7	5.1
	max	6.8		7.1	8.2	6.2	6.9	5.8	6.4	6.2	5.6	5.6	6.2	8.2	6.9	6.2	6.8	8.2
	min	4.8		4.3	4.7	4.8	4.5	4.2	4.1	4.7	4.2	4.5	4.3	4.3	4.1	4.2	4.3	4.1
Bang hak	mean	4.3		4.7	5.4	4.8	4.8	5.1	5.0	5.3	4.8	4.4	4.9	4.9	5.0	5.0	4.5	5.0
	max	7.2		6.1	8.2	6.2	5.5	5.7	6.5	6.3	5.6	5.6	5.5	8.2	6.5	6.3	7.2	8.2
	min	4.2		4.1	4.8	4.4	4.5	4.3	4.0	5.0	4.5	4.2	4.6	4.1	4.0	4.2	4.2	4.0
Ku i	mean	4.9	5.6	4.8	5.2	4.9	4.6	5.1	5.1	5.5	4.6	4.6	4.9	4.9	5.0	5.0	4.9	5.0
	max	7.8	5.6	7.1	8.2	5.3	6.6	6.1	6.9	6.5	5.8	5.6	6.1	8.2	6.9	6.5	7.8	8.2
	min	4.6	5.6	4.1	4.5	4.5	4.3	4.3	4.2	5.0	4.2	4.2	4.3	4.1	4.2	4.2	4.3	4.1
Hwa gok	mean	4.6		4.8	5.2	5.0	4.7	5.0	5.2	5.1	4.6	4.5	5.0	5.0	5.1	4.9	4.9	5.0
	max	6.7		7.5	8.2	6.1	6.2	5.5	6.4	6.3	5.6	5.1	5.4	8.2	6.4	6.3	6.7	8.2
	min	4.5		4.0	4.6	4.6	4.4	4.5	4.0	4.6	4.2	4.4	4.4	4.0	4.0	4.2	4.4	4.0
Buk han Mt.	mean			5.1	4.7	4.4	5.0	5.2	5.3	4.8	4.4	4.7	4.7	4.9	4.9	5.0	4.7	5.0
	max			8.2	5.7	6.2	5.3	6.2	5.7	5.6	5.5	5.3	8.2	8.2	6.2	5.7	5.3	8.2
	min			4.7	4.1	4.1	4.5	4.0	5.0	4.4	4.2	4.3	4.1	4.0	4.2	4.3	4.3	4.0
Ban po	Ban					4.6	4.9	5.1	5.5	4.6	4.9	4.6			4.9	5.0	4.6	5.0
	max					6.4	5.5	6.7	6.6	5.9	5.9	5.3			6.7	6.6	5.3	6.7
	min					4.3	4.4	4.0	5.4	4.2	4.4	4.1			4.0	4.2	4.1	4.0
Nam gajwa	mean					4.7	5.0	5.2	5.3	5.0	4.6	4.8			5.1	5.2	4.8	5.1
	max					6.7	5.4	5.8	6.2	5.8	5.2	5.1			6.7	6.2	5.1	6.7
	min					4.4	4.3	4.4	4.8	4.7	4.5	4.3			4.3	4.5	4.3	4.3
Ave	mean	4.6	5.6	4.9	5.2	5.0	4.7	5.0	5.1	5.3	4.7	4.6	4.8	5.0	5.0	5.1	4.7	5.0
	max	7.8	5.6	7.5	8.2	6.5	6.9	6.1	6.9	6.6	6.1	6.2	6.5	8.2	6.9	7.8	7.8	8.2
	min	4.2	5.6	4.0	4.5	4.1	4.1	4.2	3.9	4.6	4.2	4.2	4.1	4.0	3.9	4.1	4.1	3.9

열은 강수의 pH는 5.0 근처로 알려져 있고 0.6 pH 단위의 감소는 자연적으로 배출된 산성물질의 영향으로 이해되고 있다. 따라서 pH 5.0이하의 비를 산성비라고 정의하는 것이 더 옳다는 견해도 있다.⁴⁾ 이런 견해로 본다면 서울의 강우산도 5.0은 산도가 강한 비는 아니라고 판단된다. 월별 변화에서는 2월에 5.6으로 가장 높았으며 1월, 11월에 4.6으로 낮게 나타나는 일반적인 경향을 보였다. 1월, 11월 12월에 높은 산도를 보이는 것은 겨울철 난방연료의 사용량 증가에 기인하며 2월에 낮은 산도를 나타낸 것은 강수가 1회만 내렸으며 강수량이 1.0mm로 매우 적은 양의 강수가 포집되어 대기중 부유먼지 등에 포함되어 있는 알칼리성 물질이 초기강우에 wash out 되어 높은 산도를 나타낸 것으로 사료되었다. 매년 강수량에 따라 산도를 분석해보면 초우의 경우 높은 pH를 나타냈다. 10개 지점별 pH는 전지역이 비슷한 농도를 보였으며 주거지역인 양재동이 4.9로 전체평균인 pH 5.0보다 낮았으며 한남, 남가좌동이 5.1로 평균보다 높은 양상을 보였다. 이는 전년도에 양재동이 가장 높은 pH 5.0을, 한남동이 가장 낮은 pH 4.7을 나타냈지만 99년, 98년 모두 평균값과 많은 차이를 나타내지 않았으며, 기상인자 및 각 지역별 환경오염 유발인자의 차이에서 비롯된다. 특히 청정지역으로 분류할 수 있는 북한산의 경우도 일반 도심지역과 비슷한 경향을 보였는데 이는 북한산의 위치가 서울의 북동지역으로 도심의 대기오염물질이 이동하는 통로에 위치하고 있어 도심의 영향에 기인한 것으로 판단된다.

계절별 pH는 가을이 5.1로 가장 높았으며 봄, 여름 5.0, 겨울 4.7로 나타났으며 98년의 봄, 가을>여름>겨울 비슷한 경향을 보였으며, 봄철에는 황사현상으로 인한 높은 pH를 나타냈으며, 겨울은 난방의 증가 등으로 산성우 유발물질인 아황산가스와 질소산화물의 대기오염도 증가에 따라 낮은 pH를 보였다.

2. pH의 분포

pH 분포는 Fig. 1과 같이 서울시 전 지역에서 pH 5.6 이하의 산성우가 내린 비율은 전체 강우가 내린 날(총 641회, 10개측정망)중 477회로 74.4% 정도였다. 이는 '93의 78% 보다는 낮지만 '98의 61%(총 강우가 내린 시간중 산성우가 내린 시간) 보다는 매우 높은 수치를 나타냈다. 또한 실제 지구상에서 오염원

이 없는 지역에서 측정된 배경농도인 5.0이하의 강우도 45%로 나타났으며, pH 7.1이상인 강우빈도수도 3%를 나타냈다

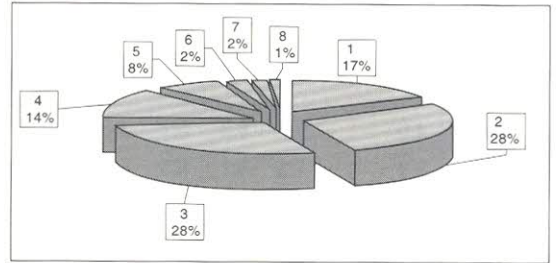


Fig. 1 Frequency rate of pH value in rain water

Note: 1. pH3.9-4.5, 2. pH4.6-5.0, 3. pH5.1-5.5, 4. pH5.6-6.0, 5. pH6.1-6.5, 6. pH6.6-7.0, 7. pH7.1-8.0, 8. pH8.1-8.5

3. 강우의 pH, EC, 강우량의 특성 고찰(한남동을 중심으로)

'99년 한남동에 내린 총 강우 일수는 69회(강우량 1mm 이상)이며 총 강우량은 1452.2mm를 나타냈으며 강우량과 pH와의 관계는 Fig. 2 같이 전체강우의 pH분포는 3.9에서 8.1까지 매우 넓은 분포를 보였고 강우량이 많을수록 강우의 pH는 5.0부근에 주로 분포하였다. 그리고 pH가 낮거나 높은 경우는 대부분 강우량이 20mm 이하였다. 이는 강우량이 많을수록 오염물질이 강우의 조성에 미치는 영향이 작아지게 되어 자연상태인 강우의 pH에 가까워지게 되고 강우량이 적을수록 강우 속에 포함된 오염물질이 주로 wash out에 의해 유입되어 강우의 pH에 미치는 영향이 커

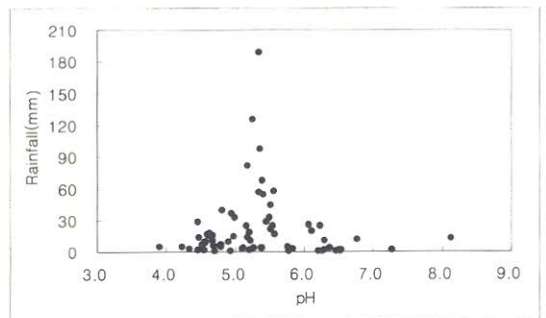


Fig. 2 Relationship between pH and rainfall

지는 것을 나타내고 있다. 이러한 결과는 김 등¹⁾이 조사한 결과와 일치하고 있었다. 김 등¹⁾의 연구에 의한 바와 같이 한반도 중부 지역의 특성을 나타내는 강우의 pH도 5.0 부근이며 앞에서 언급한 것처럼 세계적 배경농도도 5.0 부근이므로 우리나라에서도 pH 5.0을 기준으로 실질적인 산성비를 평가하는 것이 타당하다고 생각된다.

Fig. 3은 1년간의 한남동 강우의 pH와 전기전도도의 관계를 나타냈다. 강우량이 증가할수록 전기전도도는 낮아지며 이것은 pH가 거의 변화가 없는 상태를 의미한다.

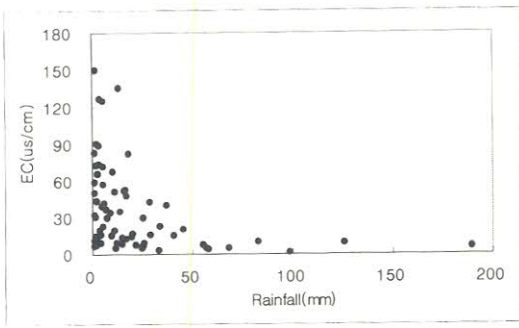


Fig. 3 Relationship between pH and EC

4. 이온균형의 비교

이온분석은 많은 지점에서 오랜기간 동안 다수의 시료를 수거하여 다양한 항목을 분석하므로 자료의 양이 방대하여, 분석결과의 정확도를 평가하고 자료의 일관성을 유지하는 것이 필수적이다. 흔히 강수 중 이온 분석자료의 신뢰도를 평가하기 위해서는 총 양이온과 음이온의 양을 비교하는 이온균형(ion balance)과 실제 측정된 전기전도도와 각 이온의 농도로부터 계산한 전도도의 값을 비교하는 두 가지 방법이 사용되는데⁴⁾ 여기서는 구로동 자료를 중심으로 이온균형을 Fig. 4와 같이 비교하였다.

이온균형은 자연계에 존재하는 용액이 전기적 중성을 유지하기 위해서는 다음과 같이 모든 전하의 합이 중성상태인 "0"이어야 한다는 것에 존재한다⁴⁾.

$$\sum CiZi = 0$$

Ci : i의 농도, Zi : i의 전하

Fig. 4에서 보는 것과 같이 실제 기울기 0.97, R^2 이 0.91로 다른 문헌에서 보고된대로 정량적 분석을 위한 15% 이내의 오차에 해당된다.⁴⁾ 일반적으로 강수 중 주요 무기이온 성분들에 기초한 이온 균형은 음이온이 부족한 결과를 나타내며 측정된 전도도값이 분석한 이온농도로부터 계산한 전도도 값보다 높게 측정된다¹⁾. 이것은 전기적 중성에 기여하는 분석인자의 불확실도 또는 측정되지 않은 종들에 기인하며 실제 강수 속에 존재하는 중요한 음이온 성분이 밝혀지지 않은 결과로 설명된다. 본 연구에서도 구로동 지역은 약간의 음이온 부족 현상을 보이고 있으며, 이것은 중탄산이온(HCO_3^-)과 유기산(formate, acetate, etc.) 등에 기인하는 것이며 복미의 강수에 대한 연구에서도 강수 산도의 약 15~20% 정도가 유기음이온에 기인한다고 보고되고 있다⁵⁾. 실제 우리나라에서도 강수 중 유기 음이온의 존재를 확인하기 위하여 분석한 크로마토그램에서도 포름산과 아세트산 등 유기 음이온이 검출되었으며⁴⁾ 이는 우리나라 강수에서 유기산이 상당히 많음을 시사한다. 또한 유기 음이온은 채취한지 72시간 후 반 정도가 분해되며, 15일 이내에 90% 이상 분해된다고 보고된 적이 많다⁴⁾. 저자들은 가급적 빠른 시간 내 강수를 수거하여 분석하고자 하였지만 보통 1~2일간의 분석시차가 있어 유기 음이온의 상당한 양이 분해되어 현장에서 비가 오는 즉시 자동으로 pH를 측정할 당시의 이온조성과 이온분석시의 이온조성이 달라지게 되고 이는 곧바로 이온균형이 깨지는 결과를 초래하게 된다. 특히 강수 중 유기 음이온의 원인물질인 휘발성 유기화합물(Volatile organic compound : VOC)은 중요한 변수로 작용한다⁴⁾. 서울지역과 같은 대도시의 경우 VOC는 지속적으로 증가하고 있으

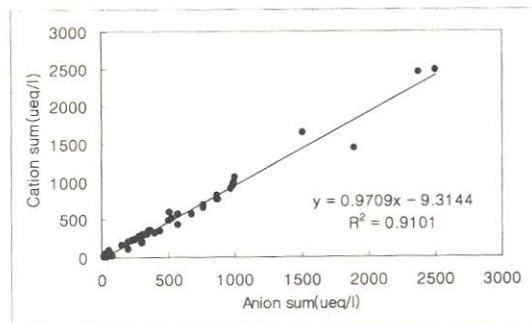


Fig. 4. Correlations between the concentration sums of anions and cations

며 이러한 실정을 고려하면 강수 중 유기 음이온에 대한 분석도 병행되어야 함을 시사한다.

5. 음이온에 대한 고찰

강수중 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 등이 주성분으로 추정되며 조사기간 동안 서울지역 10개소에서 채취한 총 1900여개의 강수시료를 분석하여 일평균 단위로 정리하여(총 742개) Table 3에 나타내고 이를 근거로 각 이온의 월 평균추이를 Fig. 5에 나타냈다. 2월은 강우량이 1.0mm 이하였으며, pH도 산성강우 자동측정기가 설치된 10개 지점 중 2지점에서만 기록될 정도로 강우가 적어 이온성분분석을 할 수 없었다. F^- 의 년 평균치는 0.280mg/l이고 4월에 0.413mg/l로 최고 농도를, 9월에 0.182mg/l로 최저 농도를 나타내었다. Cl^- 의 년 평균치는 5.468mg/l이고, 12월에 12.868mg/l로 가장 높은 농도를, 9월에 2.320mg/l로 년 중 가장 낮은 농도를 나타냈다. 자동차 배출가스 및 난방, 취사연료와 상관성이 큰 NO_3^- 의 년 평균은 5.760mg/l이며 년 중 강우량이 많은 9월에 낮게 나타났으며, 12월에 10.695mg/l로 가장 높게 나타나 연료사용량이 많은 겨울철에 높게 나타나는 형태를 보

였다. 또한 SO_4^{2-} 는 년 평균이 8.319mg/l 3월에 13.313mg/l로 최고 농도를, 9월에 2.328mg/l로 최저 농도를 나타냈으며 '98년에 비교하면 전체적인 음이온 농도가 높아진 경향이 있었다. 이는 조사기간 내 강우량이 전년도에 비해 적었던 원인에 기인한 것으로 사료되며, 또한 SO_4^{2-} 이온이 NO_3^- 이온보다 년 평균이 높아진 것은 IMF의 영향으로 무연탄 등의 사용량이 전년도에 비해 증가하였으며 상대적으로 차량의 통행이 적었던 것으로 설명할 수 있다. 서울지역 강수의 산성도에 가장 크게 기여하는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 농도백분율은 봄에 36 : 64, 여름 51 : 49, 가을 42 : 58, 겨울 40 : 60이었다.

서울지역의 계절별 음이온 농도함은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 겨울>봄>여름>가을 순으로 높게 나타났으며 난방용 유류의 소비가 높은 계절에 높게 나타났다.

또한 강산의 짝염기이며 주요 음이온인 NO_3^- , SO_4^{2-} 의 농도가 전체 평균음이온의 29%, 41%로 나타나 '98년의 31.8%, 24.2%와 비교하면 SO_4^{2-} 의 비중이 높게 나타났다. 서울의 강우에는 황산화물이 질소산화물보다 강우에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났으나 전년도에는 질소산화물의 비중이 높았던 경우

Table 3. Monthly and seasonal average of ion concentrations of rainfall in Seoul

(unit : mg/l)

Month	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Anion	Cation
1	0.365	6.220	9.037	17.445	2.368	5.532	6.110	0.458	6.598	33.066	11.804
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.302	5.798	7.961	13.313	1.209	3.537	2.928	0.341	3.790	27.374	12.469
4	0.413	5.281	6.882	12.523	1.007	3.156	2.298	0.311	5.697	25.099	7.467
5	0.304	3.834	3.156	6.544	0.584	2.785	2.004	0.187	1.907	14.198	9.236
6	0.286	3.370	4.834	6.320	0.326	4.143	2.914	0.124	1.728	14.810	7.208
7	0.317	4.940	4.291	3.625	0.340	2.819	2.627	0.110	1.312	13.201	7.937
8	0.214	6.099	4.383	3.057	0.219	2.929	3.064	0.056	1.130	13.752	5.585
9	0.182	2.320	2.485	2.328	0.286	2.012	2.480	0.027	0.780	7.315	7.132
10	0.222	4.144	4.815	7.737	0.703	2.840	2.222	0.090	1.277	16.917	8.191
11	0.186	5.237	4.458	6.236	1.527	2.581	3.351	0.022	0.711	16.153	16.961
12	0.280	12.868	10.695	12.359	2.853	4.329	6.475	0.514	2.789	36.203	10.580
Spring	0.340	4.971	6.120	10.793	0.933	3.159	2.410	0.280	3.798	22.223	10.580
Summer	0.272	4.803	4.503	4.343	0.295	3.297	3.048	0.097	1.390	13.921	8.127
Fall	0.197	3.912	3.919	5.434	0.838	2.478	2.684	0.046	0.922	13.462	6.969
Winter	0.322	9.544	9.866	14.902	2.610	4.931	6.292	0.486	4.693	34.634	19.031
Ave	0.280	5.468	5.760	8.319	1.038	3.333	3.365	0.204	2.520	19.826	10.459

와 비교하면 황함유량이 많은 연료의 사용량 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한 구 등⁶⁾이 조사한 황산이온과 질산이온이 전체 음이온 중 차지하는 비율이 89% 정도로 높으나 본 조사에서는 70%로 나타났으며, 전년도의 56%보다는 기여도가 높아졌다. 이는 Sanhueza 등⁷⁾에 의하면 오염이 있는 지역에서 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 약 40% 정도 강수 산도에 영향을 주며 HCOO^- , CH_3COO^- 와 같은 유기산이 약 60%의 영향을 준다고 보고 된 적도 있어 유기산에 대한 조사도 병행되어야 할 것으로 사료된다.

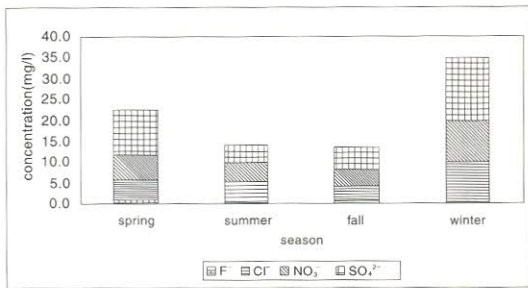


Fig. 5 Seasonal variation of 4 anion concentrations in rainfall

6. 양이온에 대한 고찰

Table 3에서 양이온의 월 평균 변화에서 Na^+ 의 년 평균은 1.038mg/l이며 12월에 2.853mg/l로 평균치보다 매우 높게 나타났으며, 8월에는 0.219mg/l로 가장 낮게 나타났다. NH_4^+ 의 평균치는 3.333mg/l로 전년도와 비슷하였으며, K^+ 은 년 평균치 3.365mg/l, Mg^{2+} 은 0.204mg/l, Ca^{2+} 은 2.520mg/l의 년 평균치를 보였다. 이는 NH_4^+ 이온이 전체 양이온 중 31.8%, K^+ 이온이 32.2%, Na^+ 이온은 24%로 5개 양이온의 비율은 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났으며 전년도의 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+$ 와는 다른 경향을 보였으며, 강 등⁸⁾이 조사한 익산지역 강수에서 NH_4^+ (40.1%) $>$ Ca^{2+} (24.4%) $>$ Na^+ (24.0%)와도 다른 경향으로 K^+ 의 경우 서울지역에서 특별히 높은 농도를 나타낼만한 원인을 찾기 어려워 이에 대한 원인분석을 하여야 할 것이며, 익산지역에서 Na^+ 이온이 높게 나타나는 이유는 지리적으로 서해안에 인접한 내륙지역에 위치하고 있어 자연발생원 중 해염기원에 의한 발

생가능성이 높은 것으로 추정된다. 이는 제주지역은 바다의 영향으로 Na^+ 이온의 농도가 높게 나타나는 결과와 비슷하다. 세계적으로 NH_4^+ 이온의 농도 비중이 높은 경우는 네델란드 아른햄지역으로 조사되었으며, Ca^{2+} 의 경우 북미나 유럽지역에 비하면 매우 높는데 이것은 동북아 지역이 다른 지역에 비해 먼지가 많고 특히 대도시인 데서 기인한다. 예로서 동경의 경우가 다른 지역보다 Ca^{2+} 의 농도가 높았다.⁹⁾ 강수 중 NH_4^+ 의 농도가 높은 원인은 가스상 NH_3 나 암모늄을 함유한 에어로졸이 강수에 흡수되어 높게 나타나며, 그 양은 암모니아 함유 비료의 사용량이나 가축의 배설물질 등 농업 활동 및 쓰레기의 부패과정에서 기인하는 것으로 사료된다.⁹⁾

양이온의 계절별 농도함은 Fig. 6과 같으며 겨울(봄>여름>가을 순으로 음이온과 같은 양상을 보였으며 이온성분에 따라 계절별 뚜렷한 차이를 보여주고 있지만 전반적으로 양이온의 경우 K^+ , NH_4^+ 및 Ca^{2+} 이온 그리고 음이온의 SO_4^{2-} , NO_3^- 및 Cl^- 이온이 주성분인 것으로 나타났다. 겨울과 봄이 높은 원인은 연료사용, 지역특성, 기상요인 및 황사현상 등에 기인한 것으로 사료된다.

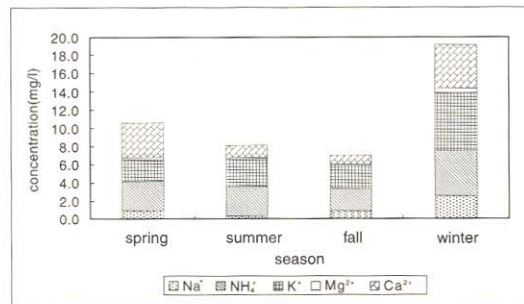


Fig. 6 Seasonal variation of 5 cation concentrations in rainfall

7. 통계적 분석

통계적 분석을 하기 위하여 구로 대기자동측정망의 대기오염도와 같은 장소에서 측정된 pH 및 이온농도를 분석하였다. 분석결과 pH와 전기전도도는 역상관을 보였으며($r=0.273$) pH와 이온간의 상관성은 낮게 나타났으나, 음이온 모두 역상관을 보였다(Cl^- ($r=-$

0.37), NO_3^- ($r=-0.31$), SO_4^{2-} ($r=-0.11$)). 음이온 중 Cl^- 과 NO_3^- 이온이 다른 음이온 보다 높은 상관성을 보였다. NO_3^- 와 SO_4^{2-} 이온이 pH와의 상관성이 낮게 나타나는 원인은 이들 이온이 여러가지 염의 형태로 존재하기 때문에 뚜렷한 경향을 보이지 않는 것으로 사료된다. 양이온의 경우 Ca^{2+} 이온이 강우의 pH를 높이는 정상관의 형태($r=0.217$)를 보였다. pH 변화와 가장 관계가 깊은 이온을 통계적으로 도출하기 위하여 pH에 대하여 다중회귀분석 결과 NO_3^- , SO_4^{2-} 이온의 경우 Fig 7, 8과 같은 회귀식을 얻을 수 있었다.

$$\text{pH} = -0.0751 \times \text{NO}_3^-(\text{mg/l}) + 6.0169 \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{pH} = -0.0658 \times \text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l}) + 5.8129 \quad \dots\dots(2)$$

강수중의 주요 이온과 대기오염 농도와 통계적인 관계를 정립하기 위하여 1999년도에 서울시 구로동 대기오염자동측정소에 강우가 있었던, 전날의 일평균 대기오염(대체로 강우가 내린 날의 일평균은 강우에 의해 오염도가 감소됨) 자료를 비교 분석하였다. pH와 가장 관계가 깊은 NO_3^- 이온과 SO_4^{2-} 이온의 경우 NO_2 와 SO_2 오염도와 정상관성을 가지며 Fig 9, 10과 같

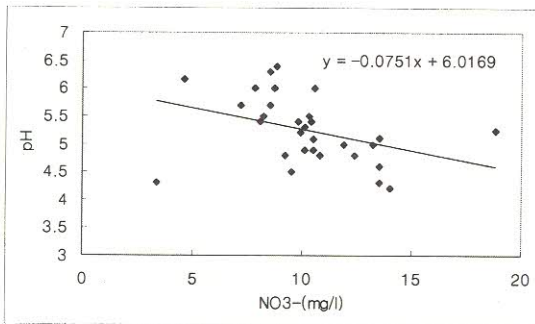


Fig. 7. The regression equation between NO_3^- ion and pH

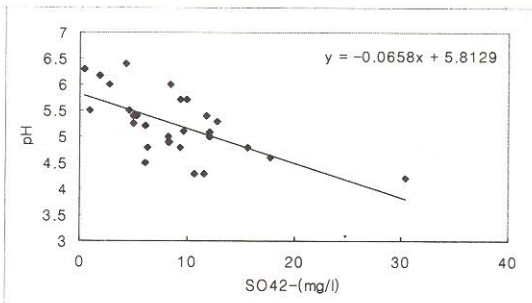


Fig. 8. The regression equation between SO_4^{2-} ion and pH

은 회귀식이 도출되었다.

$$\text{NO}_3^-(\text{mg/l}) = 0.1126 \times \text{NO}_2(\text{ppb}) + 5.219 \quad \dots\dots(3)$$

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l}) = 0.6191 \times \text{SO}_2(\text{ppb}) + 3.319 \quad \dots\dots(4)$$

강수의 pH에 가장 많은 영향을 주는 이온과의 회귀식을 도출하였으며, 이들 이온과 대기오염농도와의 회귀식을 도출하여 pH와 대기오염도와의 직접적인 회귀식을 다음과 같이 유도 되었다.

pH와 NO_2 의 관계는 식(3)을 식(1)에 대입하면

$$\text{pH} = -0.0085 \times \text{NO}_2(\text{ppb}) + 11.2359 \quad \dots\dots(5)$$

pH와 아황산가스의 관계는 식(4)을 식(2)에 대입하면

$$\text{pH} = -0.0407 \times \text{SO}_2(\text{ppb}) + 9.1319 \quad \dots\dots(6)$$

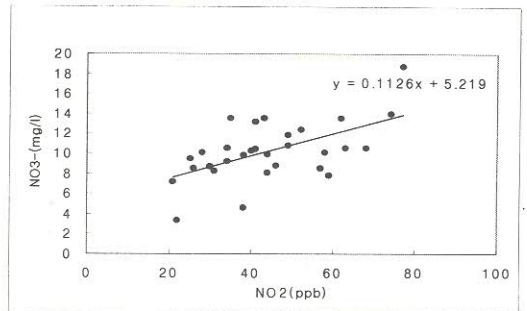


Fig. 9. The regression equation between NO_3^- ion and NO_2 amount

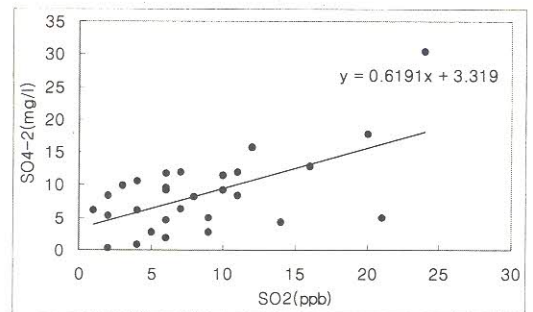


Fig. 10. The regression equation between SO_4^{2-} ion and SO_2 amount

결 론

서울지역의 강우의 특성을 파악하기 위하여 1999년도에 내린 강우를 한남동 등 10개소에서 pH를 분석하

고, 강우시료를 이온분석(F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})하여 pH 및 이온성분에 대한 고찰과 통계적인 현상을 파악하였다.

참 고 문 헌

1. 1999년 서울의 pH 년 평균은 5.0으로 순수 pH 5.6보다는 낮았다.
2. 계절별 pH변화는 가을 5.1 > 봄, 여름 5.0 > 겨울 4.7 순으로 나타났다.
3. pH 5.6이하의 산성강우는 전체강우중 74.4%이며 pH 7.1 이상의 알칼리성 강우도 3%를 나타내었다.
4. 분석자료의 정확성을 평가하기 위한 이온균형 비교에서 기울기 0.97, $R^2=0.91$ 로 R^2 값이 0.85 높아 자료의 신뢰성을 확보하였다.
5. 음이온 중 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 농도 백분율은 봄에 36 : 64, 여름 51 : 49, 가을 42 : 58, 겨울 40 : 60으로 여름을 제외하고 SO_4^{2-} 이온이 강우 산성도에 기여도가 높았다.
6. 음이온에 대한 중화능력은 NH_4^+ 31.8%, K^+ 32.2%, Ca^{2+} 24%로 나타나 K^+ 이온이 높은 독특한 특성을 보였다.
7. 통계적 분석에서 pH와 음이온은 모두 역상관을 보였으며 pH와 NO_3^- , SO_4^{2-} 이온간의 회귀분석 결과와 대기오염도(SO_2 , NO_2)와 NO_3^- , SO_4^{2-} 이온간의 회귀분석 결과로 대기오염도와 pH 간에 다음과 같은 회귀식이 도출되었다.
 $pH = -0.0085 \times NO_2(ppb) + 11.2359$
 $pH = -0.0407 \times SO_2(ppb) + 9.1319$

1. 김만구, 강미희, 임양석, 박기준, 황훈, 이보경, 홍승희, 이동수 : 산성강하물의 침착량과 동태해명에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2) : 89(1999)
2. 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 : 청정지역 강우의 분석 : 1997-1998년, 한국대기환경학회지, 15(5) : 555(1999)
3. 오길영, 양수인, 이완진 : 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 15(4) : 385(1999)
4. 이보경 : 한반도 강수의 화학조성과 주요 이온성분의 습성강하량, 연세대학교 대학원 박사학위 논문, (1999)
5. Keene, w. : Galloway, J. N. Atmos. Environ., 18 : 2491(1984)
6. 구자공, 박경렬 : 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보 전 학회지, 9(2):147(1993)
7. Sanhueza, l. J. & J. A Lopez : Chemical Composition of Acid Precipitation in contral Texas, WASP, 6. (1976)
8. 강공언, 오인교, 김희강 : 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상, 한국대기 환경학회지, 15(4) : 393(1999)
9. 이동수, 이보경, 옥순호 : 1993-1995년 서울강수의 화학조성, 한국대기보전학회지, 춘계학술대회 요지집 : 115(1996)
10. 박성배, 김민영, 김광진, 이승천, 이상열, 임채국 : 서울 지역의 산성강우 현상에 관한 조사, 서울시 보건환경연구원보, 30:182(1994).