

서울지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구

환경조사과

조 석 주 · 이 상 열 · 이 승 천 · 김 흥 주
김 학 수 · 김 정 영 · 김 광 진

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

Division of Environmental Research

Seog-ju Cho, Sang-yeoul Lee, Seung-chon Lee, Heung-ju Kim, Hak-soo Kim,
Jung-young Kim and Kwang-jin Kim

= Abstracts =

To clarify the characteristics of rainfall in Seoul area in 1997, 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 4.8 and high values(5.3) were shown in March, June and low value(4.5) was shown in February.
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 1.362, 3.944, 3.842, 2.919, 1.071, 3.017, 1.299, 1.225, and 2.414mg/l, respectively. The ratios of SO_4^{2-} to NO_3^- were 2.67 in spring, 0.89 in summer, 0.69 in fall and 1.34 in winter.
4. The order of neutralization capacity of cation to anion were $NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > Na^+$.

서 론

인위적인 오염원이 없는 지역의 강우는 대기중 과량 존재하는 CO_2 (0.03%)가 포함되어 있으며 순수한 강우의 pH는 약 5.6 정도로 알려져 있고 산에 대해 완충역활을 못하기 때문에 미량의 강산성물질로도 쉽게 산성화 된다.¹⁾ 대기오염물질이 지표면에 침적되는

형태는 습성강하물(Wet Deposition)과 건성강하물(Dry Deposition)로 구분되며 습성강하 오염물은 비, 눈과 함께 침전되는 양의 총량이며, 건성강하 오염물은 중력에 의해 침적되는 거대먼지, 미세먼지, 가스 및 안개에 포함된 것으로 구분된다.¹⁾ 도시대기오염물질은 산성가스인 황산화물, 질소산화물 및 염소화합물 등은 가스상태 혹은 대기중에서 2차 광화학반응을 일으켜 H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $CaSO_4$, HNO_3 ,

NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂, NH₄Cl 등의 미세부유분진의 형태로 존재하다가²⁾ 우수에 용해되면 pH를 결정하는 주성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등의 음이온과 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ 등의 양이온으로 존재하여 Ionic Balance에 의해 산성도를 결정한다고 밝혀졌다.³⁾

산성비의 피해는 광역적이기 때문에 많은 측정망들을 중심으로 한 공간적인 연구가 필요하며 산성우에 관한 연구는 1950년대 초 산성우와 대기오염물질간의 관계 연구를 시작으로 자연생태계 및 농작물 생육에의 영향, 예측모델의 개발, Risk Assessment & Management Model 개발, 생성기전에 대한 모델개발과 원인규명 및 대책과 산성우의 피해 조사연구에 이르기까지 다양하며⁴⁾ 국내에서는 1978년에 서울, 울산지역의 강수중 pH측정을 시작으로 인공산성우에 대한 조경수목의 내성비교⁵⁾와 산성우의 성분분석⁶⁾과 성분간 통계적 특성⁷⁾, 강우산도에 대한 모델개발⁸⁾, 원인물질 규명⁹⁾ 등에 관한 연구가 이루어지고 있다.

산성강하물에 대한 적절한 대책은 대상지역 강수의 오염도에 대한 정확한 현황파악과 장기적인 경향분석이 중요하므로 산성비의 구성인자에 대한 지속적인 연구가 필요하며, 대상지역 강수를 장기간 측정하여 다량의 분석자료를 확보하여야 하며, 특히 우리나라의 경우 편서풍의 영향으로 중국의 상해나 산둥반도 부근에서 이동해온 오염물질의 피해가 보고되고 있어, 지역간 분석자료의 교환 및 국가간 산성우 원인물질의 공동분석등을 통하여 대책이 이루어져야 한다. 산성강우는 대기나 수질환경에 나타나는 제현상이 거의 포함된 포괄적인 문제로 서울시 보건환경연구원에서는 1986년부터 서울시 5개 지역에서 측정하여오다가 1998년도에 2개소를 추가하여 총 7개 지역에 Acid Rain Monitor를 설치하여 pH, 전기전도도, 강우량 및 강우중의 양, 음이온성분 분석을 통하여 산성우의 실태를 파악하여 왔다.

본 연구는 1998년 1월부터 12월까지 서울의 7개 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

1998년 서울시내 7개 지점에서 1년간의 전강우를 대상으로 하였으며 대상지점은 Table 1과 같으며, 주거지역, 공업지역, 녹지지역 등으로 구분하였다.

Table 1. Location of Sampling Site

Sampling Site	Classification of area	Distance from the Kwangwhamoon
Hannamdong	Residential	3.9km
Yangjaedong	Residential	6.5km
Banghaktong	Residential	10.5km
Kurodong	Industrial	12.5km
Bangidong	Park	14.0km
Kuuidong	Residential	10.3km
Hwagokdong	Residential	12.0km

2. 조사기간 및 분석방법

1998년 1월부터 12월까지 서울지역에 내린 강우를 대상으로 7개 지역(구의동, 화곡동은 1998년 4월부터 측정)에서 Acid Rain Monitor (OGASAWARA, R-1600P형)를 이용하여 pH, 강우량, 전기전도도를 자동 측정한 후 강우량을 포함한 가중평균, 최대, 최소를 계산하고 분취된 강우시료를 실험실로 운반하여 Ion Chromatograph(Dionex 4000i)로 양이온 및 음이온을 분석하였다.⁹⁾

결과 및 고찰

1. 강우의 pH에 대한 고찰

서울시 전역에서 1년 동안 내린 산성우를 7개 지점에서 채취하여 강우량을 가중한 월별 가중평균 및 최대, 최소는 Table 2와 같다. 전년도까지는 강우량을 가중하지 않은 단순평균 형태의 월평균 및 년평균의 자료를 인용하였으나 본보에서는 강우량을 가중한 가중평균을 이용하여 실제 내린 강우량에 대한 산성강도를 나타냈다. 서울지역 강수의 pH의 공간적 분포에서 전 지역의 년평균은 4.8로 순수한 강수의 산성도 5.6보다 매우 낮은 강산성을 보였으며 매월 평균도 전월이 5.6

미만의 값을 나타냈다. 강우량을 가중하지 않은 단순평균은 5.3으로 가중평균보다 매우 높은 수치를 나타냈으며 그 이유는 강우량 2 ~ 3mm 이하의 초우시 먼지에 의한 양이온의 증가에 따라 높은 pH를 나타내어 단순평균으로 계산시 큰 영향을 주지만 강우량이 적어 강우량 가중평균 계산에서는 큰 영향을 못 미치기 때문이다. 월별 평균pH는 3월, 6월에는 5.3으로 가장 높았으며 2월, 8월, 12월에 각각 4.5, 4.7, 4.7로 낮게 나타났으며 예년의 경향과는 다른 양상을 보였다. Table 3의 대기오염도 자료에서 3월에 황사 등의 영향으로 먼지가 년 평균값보다 매우 높게 나타났듯이 양이온을 포함한 먼지의 영향으로 높은 pH를 기록하였으며 6월은 전반적으로 산성 대기오염물의 영향이 적어 높은 pH를 보였다. 또한 2월 및 12월의 낮은 pH는 겨울의 난방

연료 사용증가 등으로 대기오염도 자료에서 산성우 유 발물질인 아황산가스와 질소산화물의 농도가 년 평균값보다 매우 높게 나타났듯이 산성오염물에 의한 영향으로 사료되며 8월은 강우량의 증가로 낮은 pH를 나타냈다. 지점별 pH는 주거지역인 한남, 방이, 방학동이 4.7로 전체평균인 pH 4.8보다도 낮았으며 양재동이 5.0으로 평균보다 높은 양상을 보였다. 이는 기상인자 및 각 지역별 환경오염 유발인자의 차이에서 기인되는 것으로 주거지역의 낮은 pH는 차량통행량이 많아 자동차 배출가스의 영향 및 가정용 난방, 취사연료 등의 사용 영향 때문이라 사료된다. 실측자료에서도 방학동은 아황산가스 년 평균농도가 0.011ppm으로 서울시 전체 평균 0.008보다 높았으며, 한남동 질소산화물 년 평균치 0.079ppm로 서울시 평균보다 높게 나타났다.

Table 2. pH data in each sampling site from January to December in 1998

Month		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Spr ing	Sum mer	Fall	Win ter	Ave
Han nam	mean	5.1	4.4	5.1	5.1	4.8	5.3	4.9	4.5	4.6	5.2	4.8	5.0	5.0	4.7	4.7	4.5	4.7
	max	7.0	7.9	7.0	7.5	6.8	6.9	6.7	6.2	6.8	6.3	6.5	5.0	7.5	6.9	6.8	7.9	7.9
	min	3.9	3.7	4.7	3.9	3.9	4.2	4.1	3.7	4.1	4.6	4.3	5.0	3.9	3.7	4.1	3.7	3.7
Yang jae	mean	5.3	4.7	5.2	5.0	5.1	5.4	5.2	4.9	5.4	4.9	4.9	4.9	5.1	5.0	5.2	4.7	5.0
	max	5.5	7.0	5.9	6.8	6.4	6.5	6.7	5.6	6.4	5.8	6.3	5.0	6.8	6.7	6.4	7.0	7.0
	min	5.2	4.0	4.6	4.0	4.6	4.4	4.3	4.1	4.6	4.6	4.2	4.7	4.0	4.1	4.2	4.0	4.0
Ku ro	mean	6.9	5.0	5.4	4.8	4.6	5.4	5.1	4.6	4.7	5.4	5.4	4.8	4.8	4.8	4.8	5.0	4.8
	max	7.5	7.7	6.9	6.9	6.5	6.6	6.7	5.5	6.5	7.0	6.7	5.4	6.9	6.7	7.0	7.7	7.7
	min	6.4	4.6	4.9	3.9	3.8	4.3	4.0	3.6	4.0	4.9	4.6	4.8	3.8	3.6	4.0	4.6	3.6
Bang i	mean	5.1	4.5	5.4	5.2	4.9	5.1	4.5	4.7	4.9	4.7	5.1	4.6	5.1	4.7	4.9	4.5	4.7
	max	6.9	6.3	6.4	7.2	6.5	6.2	6.2	5.3	5.9	5.9	6.6	5.1	7.2	6.2	6.6	6.9	7.2
	min	4.8	3.8	4.9	4.3	3.6	4.0	4.0	3.8	4.3	4.1	4.5	4.4	3.6	3.8	4.1	3.8	3.6
Bang hak	mean	4.6	4.4	4.8	4.8	4.9	5.2	4.8	4.5	4.9	5.0	4.6	4.3	4.8	4.7	4.9	4.4	4.7
	max	4.9	7.2	5.7	8.1	6.8	6.6	6.7	5.7	6.6	6.3	5.7	4.3	8.1	6.7	6.6	7.2	8.1
	min	4.5	3.9	4.4	4.2	4.0	4.3	3.8	3.4	4.1	4.5	4.1	4.3	4.0	3.4	4.1	3.9	3.4
Ku ui	mean				4.8	4.7	5.3	5.1	4.8	4.8	5.1	4.7	4.7	4.7	4.9	4.8	4.7	4.8
	max				7.8	6.9	7.0	6.8	5.9	7.0	6.2	6.9	6.5	7.8	7.0	7.0	6.5	7.8
	min				4.4	3.6	4.2	4.3	3.8	4.1	4.6	4.1	4.2	3.6	3.8	4.1	4.2	3.6
Hwa gok	mean				4.6	4.6	5.5	5.2	4.8	4.7	4.9	5.0		4.6	5.0	4.8		4.9
	max				7.5	6.7	6.9	6.7	6.5	7.6	6.6	6.0		7.5	6.9	7.6		7.6
	min				4.1	3.5	4.6	4.0	3.9	4.2	4.2	4.2		3.5	3.9	4.2		3.5
Ave	mean	5.1	4.5	5.3	4.9	4.8	5.3	4.9	4.7	4.8	5.0	4.9	4.7	4.9	4.8	4.9	4.6	4.8
	max	7.5	7.9	7.0	8.1	.9	7.0	6.8	6.5	7.6	7.0	6.9	6.5	8.1	7.0	7.6	7.9	8.1
	min	3.9	3.7	4.4	3.9	3.5	4.0	3.8	3.4	4.0	4.1	4.1	4.2	3.5	3.4	4.0	3.7	3.4

Table 3. The air pollution level of Seoul in 1998

Month	SO ₂ (ppm)	Dust ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₂ (ppm)	NO _x (ppm)	CO (ppm)	THC (ppm)	Preci* (mm)
1	0.010	50	0.032	0.078	0.9	2.45	7.0
2	0.010	56	0.039	0.088	1.0	2.45	28.8
3	0.010	94	0.041	0.075	1.1	2.29	37.2
4	0.009	86	0.040	0.071	1.0	2.37	97.7
5	0.008	78	0.039	0.060	0.7	2.32	97.1
6	0.007	55	0.031	0.047	0.7	2.29	234.7
7	0.005	39	0.022	0.035	0.6	2.16	236.1
8	0.005	54	0.027	0.043	0.8	2.31	734.2
9	0.005	73	0.034	0.056	0.9	2.47	131.3
10	0.005	58	0.033	0.070	1.0	2.40	23.3
11	0.008	69	0.039	0.092	1.1	2.35	24.6
12	0.011	94	0.045	0.124	1.5	2.49	1.6
Average	0.008	69	0.035	0.069	0.9	2.36	1653.6 (Total)

* Precipitation data were recorded in Hannam-dong

계절별 pH는 봄, 가을이 4.9로 가장 높았으며 여름 4.8 겨울 4.6으로 나타났으며 '97년의 가을>여름>봄>겨울과 다른 경향을 보였으며, 봄철에는 황사현상으로 인한 높은 pH를 나타냈으며, 예년보다 여름이 낮게 나타난 것은 일반적인 대기오염도도 낮고 강우량도 많으나 시간당 강우강도가 높을수록 pH가 낮아진다는 연구결과¹⁰⁾로 해석할 수 있을 것이다. 또한 겨울은 난방의 증가 등으로 Table 3에서 나타났듯이 산성우 유 발물질인 아황산가스와 질소산화물이 타 계절에 비해 높게 나타나 낮은 pH를 보였다.

Fig.1은 70mm 이상의 지속강우시 시간에 따라 변화되는 pH와 EC의 경향을 나타낸 것이다. pH의 경우 초우시 높은 pH를 나타내다 강우가 지속될수록 낮

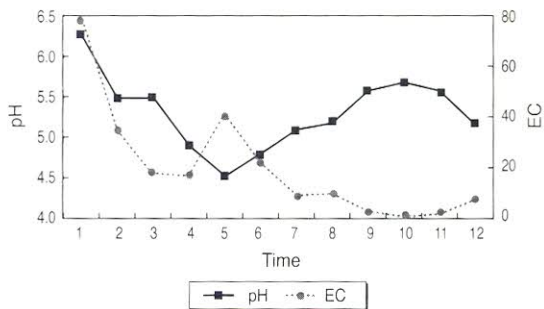


Fig. 1. The variation of pH value by hour

아지다가 일정한 시간 후에 다시 높아지는 모습을 보였는데 이러한 현상은 초우는 rain out 보다는 wash out 현상에 의해 칼슘 등 알칼리원소가 많은 토양 유래의 대기중 Dust를 씻어내면서 강우중의 먼지에 의한 양이온의 증가에 기인하여 pH가 높고, 후속강우에서 rain out에 의해 음이온에 의한 pH 하강을 보이며, 더 많은 후속 강우에 의해서 대기가 깨끗해지면 EC의 변화에서 보였듯이 음이온과 양이온이 거의없는 pH 5.6정도의 정상강우가 내림을 알 수 있다.

2. 계급별 pH 출현율

전체의 계급별 pH 출현율은 Fig.2와 같으며 우선 서울시 전 지역에서 pH 5.6 이하의 산성우가 내린 비율은 전체 강우시간 3874시간 중 2354시간으로 전체 시간 61% 정도의 산성우가 내렸다. 이는 '93의 78% 보다는 낮지만 '98년 자료는 강우량 가중평균을 적용하였다. 알칼리성인 pH 7.1이상인 강우빈도수도 6.4%(247시간)를 나타냈다

3. 도시별 pH의 비교

도시별 '98년 산성강수 현황을 비교하고자 서울(본 연구원에서 운영중인 7개지점과 환경부 한강환경관리청에서 서울지역에 운영중인 불광, 광화문, 문래, 면목, 잠실 총 13개 지점의 강우량 가중평균)과 부산,

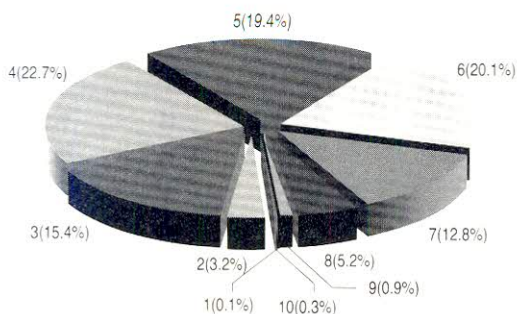


Fig. 2. Frequency rate of pH value in rain water
 Note: 1. pH3.0-3.5, 2. pH3.6-4.0, 3. pH4.1-4.5, 4. pH4.6-5.0, 5. pH5.1-5.5, 6. pH5.6-6.0, 7. pH6.1-6.5, 8. pH6.6-7.0, 9. pH7.1-7.5, 10. pH7.6-8.1

대구, 광주, 대전, 울산의 pH를 Fig.3에 나타내었다.

서울의 년 평균 pH는 4.9로 울산과 같으며 타 지역과 비슷한 경향을 보였다. 6대 도시중 대구가 5.4로 가장 높은 pH를 보였으며 부산, 대전이 4.7로 가장 낮게 나타나 예년의 대전지역이 6.2로 가장 높은 pH와는 다른 양상을 보였다. 대체로 교통량이 많거나 인구밀도가 높은 지역이 낮은 pH를 나타냈으며 대구지역의 높은 pH는 강우량이 타 도시에 비하여 매우 적

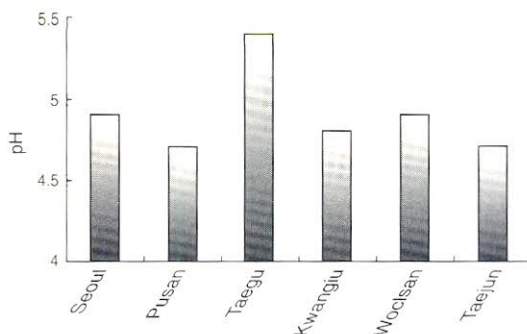


Fig. 3. pH value of precipitation in major cities

은 원인에 기인한 것으로 사료된다. (기상청 자료, '98년 강수량 : 서울 2349.1mm, 부산 2028.8mm, 대구 1381.8mm, 광주 1943.0mm, 울산 1796mm)

4. 음이온에 대한 고찰

강수중 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 등이 주성분으로 추정되며 조사기간 동안 서울지역 7개소에서 채취한 총 634개의 강수시료를 분석하여 Table 4에 나타냈고 이를 근거로 각 이온의 월 평균추이를 Fig.4에 나타냈다. 표에 나타난 바와 같이 F^- 의 년 평균치는

Table 4. Monthly and seasonal average of ionic concentrations of rainfall in Seoul

Month	(unit : mg/l)										Anion	Cation
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺			
1	3.354	2.593	5.283	2.108	3.549	4.057	1.877	0.284	1.895	13.338	11.663	
2	4.090	2.452	5.306	2.189	0.692	3.461	0.564	0.258	2.004	14.036	6.680	
3	2.099	2.509	5.415	2.672	0.608	4.456	1.804	2.832	1.061	12.695	10.761	
4	2.967	9.299	5.218	2.081	0.970	1.410	1.327	1.695	2.841	19.566	8.242	
5	2.128	2.206	4.940	1.068	2.089	1.740	1.403	2.405	1.490	10.341	9.126	
6	0.179	1.042	0.754	0.841	2.177	2.129	1.834	2.471	1.571	2.815	10.181	
7	0.304	2.205	1.224	0.571	1.722	3.154	1.162	2.271	2.369	4.304	10.678	
8	0.265	2.421	1.845	2.893	0.373	3.043	0.263	1.177	2.079	7.424	6.935	
9	0.227	3.226	2.449	4.056	0.100	3.086	0.351	0.251	3.258	9.957	7.046	
10	0.179	3.147	1.833	2.644	0.110	1.942	0.261	0.161	2.130	7.802	4.603	
11	0.211	8.948	2.754	3.560	0.144	2.494	0.802	0.339	3.342	15.474	7.120	
12	0.340	7.281	9.081	10.345	0.314	5.235	3.943	0.551	4.929	27.047	14.972	
Spring	2.398	4.671	5.191	1.940	1.222	2.535	1.511	2.311	1.797	14.201	9.376	
Summer	0.250	1.889	1.274	1.435	1.424	2.775	1.086	1.973	2.006	4.848	9.265	
Fall	0.206	5.107	2.345	3.420	0.118	2.507	0.471	0.250	2.910	11.077	6.250	
Winter	2.595	4.109	6.557	4.880	1.518	4.251	2.128	0.365	2.942	18.141	11.205	
Ave	1.362	3.944	3.842	2.919	1.071	3.017	1.299	1.225	2.414	12.067	9.026	

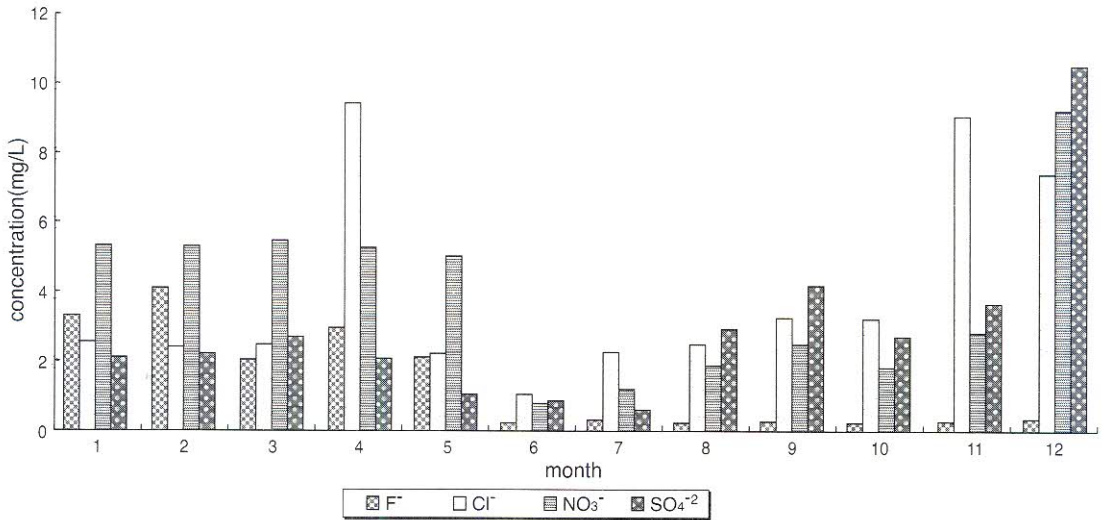


Fig. 4. Monthly variation of four anion concentration in rainfall

1.362 mg/l이고 1월에 3.354mg/l로 최고 농도를 6월, 10월에 0.179mg/l로 최저 농도를 나타냈으며 Cl⁻의 년 평균치는 3.944mg/l이고 4월에 9.299mg/l로 가장 높은 농도를 6월에 1.042mg/l로 년 중 가장 낮은 농도를 나타냈다. 자동차 배출가스 및 난방, 취사연료와 상관성이 큰 NO₃⁻의 년 평균은 3.842mg/l이며 년중 강우량이 많은 6~11월에 낮게 나타났으며 12월에 9.081mg/l로 가장 높게 나타나 연료사용량이 많은 겨울철에 높게 나타나는 형태를 보였다. 또한 SO₄²⁻는 년 평균이 2.919mg/l로 역시 12월에 10.345mg/l로 최고 농도를, 7월에 0.571mg/l로 최저 농도를 나타냈으며 예년에 비교하면 전체적인 음이온 농도가 낮아진 경향이었다. 이는 조사기간내 강우량이 많았던 원인에 기인한 것으로 사료되며 또한 SO₄²⁻ 이온이 NO₃⁻ 이온보다 년 평균이 낮아진 것은 저유황연료정책에 의하여 난방연료의 교체 등에 기인하며 상대적으로 NO₂를 많이 발생시키는 자동차의 증가 및 저유황류에서 많이 발생하는 연료 NO_x 등의 원인으로 사료된다. 서울지역 강수의 산성도에 가장 크게 기여하는 NO₃⁻이온과 SO₄²⁻이온의 농도백분율은 봄에 72.8 : 27.2, 여름 47.0 : 53.0, 가을 40.6 : 59.4, 겨울 57.3 : 42.7로 봄과 겨울에 예년의 SO₄²⁻ 농도가 높게 나타나는 경향과는 특이한 양상을 보였으며 이는 위에서 설명한 원인에 기인한 것으로 사료되며, 또한 강수의 pH의 저하 요인으로 SO₄²⁻와 NO₃⁻

가 비슷한 기여도를 나타내 예년의 SO₄²⁻의 기여도가 2배 이상 높았던 경향과는 일치하지 않았다.

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

또한 강산의 짝염기이며 주요 음이온인 NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻의 농도가 전체 평균음이온의 31.8%, 24.2%, 32.7%로 나타나 '96년의 24.4%, 39.7%, 35.9%와 비교하면 NO₃⁻의 비중이 높게 나타났다. 이는 최근에 질소산화물이 황산산화물보다 강우에 더 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있으며 구 등²⁾이 조사한 황산이온과 질산이온이 전체 음이온 중 차지하는 비율이

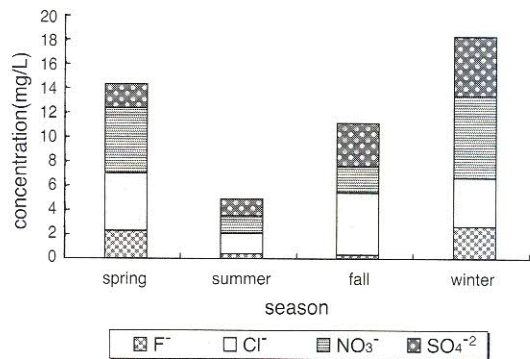


Fig. 5. Seasonal variation of four anion concentrations in rainfall

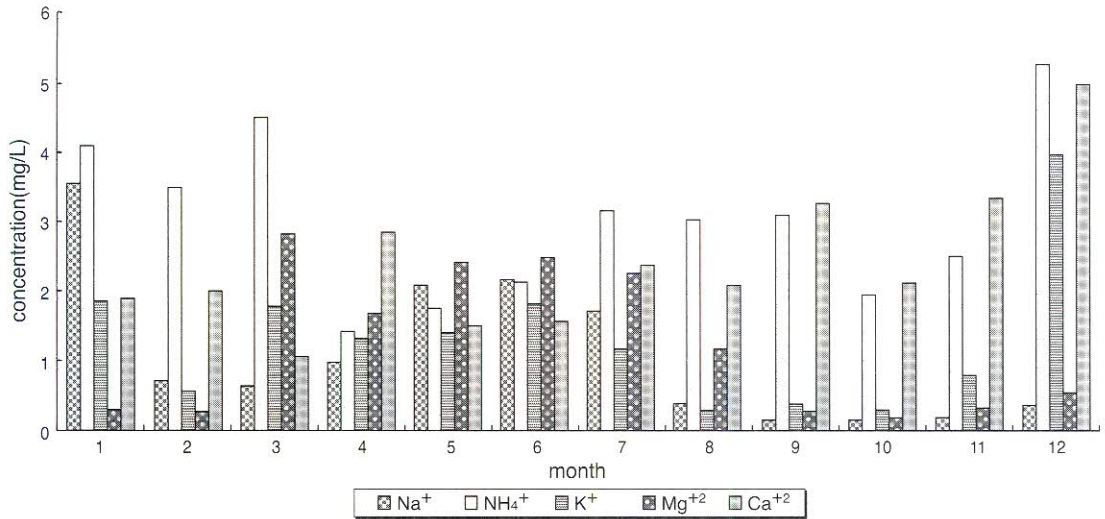


Fig. 6. Monthly variation of five cation concentration in rainfall

89% 정도로 높으나 본 조사에서는 56%로 낮게 나타났다. 이는 본 조사가 전체 음이온 중 불소이온을 포함하고, 강우의 산도를 결정하는 요인으로 두 이온이 가장 중요하나 Sanhueza 등¹⁰⁾에 의하면 오염이 있는 지역에서 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 약 40% 정도 강우 산도에 영향을 주며 HCOO^- , CH_3COO^- 와 같은 유기산이 약 60%의 영향을 준다고 보고 된 적도 있어 유기산에 대한 조사도 병행하여 조사되어야 할 것으로 사료된다.

5. 양이온에 대한 고찰

양이온의 월 평균 추이는 Fig.6과 같으며 Na^+ 의 년 평균은 1.071mg/l이며 1월에 3.549mg/l로 평균치보다 매우 높게 나타났으며, 9월에는 0.100mg/l로 가장 낮게 나타나 변동폭이 예년에 비해 매우 큰 편이다. NH_4^+ 의 평균치는 3.017로 예년의 평균치 1.885mg/l보다 매우 높게 나타났으며 K^+ 은 년 평균치 1.229mg/l, Mg^{2+} 은 1.225mg/l, Ca^{2+} 은 2.414mg/l의 년 평균치를 보였다. 이는 NH_4^+ 이온이 전체 양이온 중 33.4%, Ca^{2+} 이온이 26.7%로 5개 양이온의 비율은 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 순으로 나타났으며 심 등¹¹⁾이 조사한 제주도의 Na^+ , NH_4^+ 와 다른 경향으로 이는 제주지역은 바다의 영향으로 Na^+ 이온의 농도가 높게 나타났으며 이 등¹²⁾이 조사한 서울지역의 NH_4^+ 이온 50%, Ca^{2+} 이온 20%로 비슷한 경향을 보였다. 세계적으로 NH_4^+ 이온의 농도 비중이

높은 경우는 네델란드 아른헴지역으로 조사되었으며, Ca^{2+} 의 경우 북미나 유럽지역에 비하면 매우 높은데 이것은 동북아 지역이 다른 지역에 비해 먼지가 많고 특히 대도시인 데서 기인한다. 예로서 동경의 경우가 다른 지역보다 Ca^{2+} 의 농도가 높았다.¹²⁾ 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.¹²⁾

양이온의 계절별 농도합은 Fig.7과 같으며 겨울>봄>여름>가을 순으로 음이온의 겨울>봄>가을>여름과는

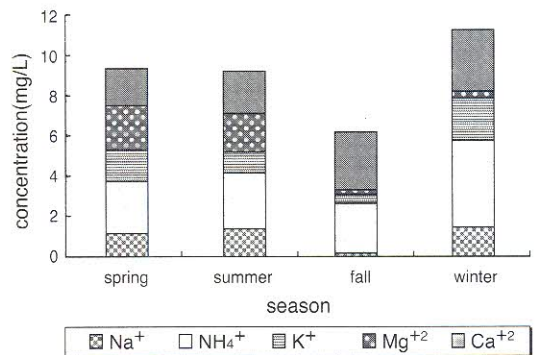


Fig. 7. Seasonal variation of five cation concentrations in rainfall

여름을 제외한 계절에 비슷한 양상을 보였다. 겨울과 봄이 높은 원인은 지역특성, 기상요인 및 황사현상 등에 기인한 것으로 사료된다.

Table 4에서 음이온 및 양이온의 이온밸런스가 잘 일치하지 않는데 이것을 통해 서울에서 채취된 강수에는 본 실험에서 분석되지 않은 유기산, HCO₃⁻, Br과 같은 물질들이 다량 함유되어 있으리라 사료된다.

6. 강우지속에 의한 이온성분의 제거효율 및 농도변화

양재동의 강우 중에서 6mm 이상의 강우를 대상으로 강우지속에 따른 농도변화를 Fig. 8, Fig. 9에서 나타냈다. 양이온 및 음이온의 농도변화는 대체로 4mm까지는 감소하다가 5mm 이후에 증가하는 경향을 보이고 있어 예년의 경향과 매우 유사하였다. 이것은 뚜껑을 개방한 상태에서 건성침착과 습성침착을 함께 채취하였으므로 분진이 초기강우에 용해되고 강우지속에 따라 가스상 오염물질이 대기중에 용해되는 속도보다 분진의 제거속도가 4mm까지는 더 크고 5mm 이후에는 가스상 물질의 용해속도가 더 우세하기 때문으로 사료된다.²⁾

농도 감소의 기울기가 큰 이온은 초기 강우에 의하

여 제거되기 쉬운 dust 등이 대기중에 존재하다가 강우시 우수에 흡수되며, 초기강우에서 우수의 산도를 중화할 수 있는 토양입자나, 대기중에서 화학적변화로 형성된 염 등의 오염물질이 washout 과정에 의하여 가스상 오염물질보다 빠른 속도로 제거되고 상대적으로 가스상 오염물질의 흡수는 완만한 것에서 원인을 찾을 수 있다.²⁾

대기중의 분진이나 가스상 오염물질들은 강우의 wash out 및 rain out 작용에 의해 제거되어 농도가 감소하므로 초기강우(1mm~5mm)의 합과 초기강우 및 후속강우의 합을 구한 후 그 차이에 의해 제거율을 구하고 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

$$r(\%) = \frac{[Ci]_T - [Ci]_E}{[Ci]_T} \times 100$$

* r : 제거율

* [Ci]_T : i 성분의 초기 및 후속강우 농도의 합

* [Ci]_E : i 성분의 초기강우 농도의 합

결과에서 나타났듯이 각 이온성분의 초기강우에 의한 제거율은 K⁺, Na⁺, NH₄⁺, F⁻, NO₃⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻, Ca⁺, Cl⁻의 순이며 대체로 양이온의 제거율이 높았다.

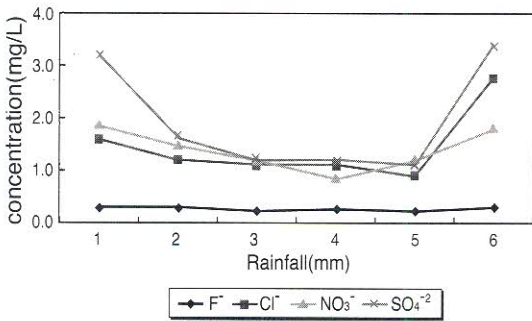


Fig. 8. Variation of anion concentrations by continuous rainfall time

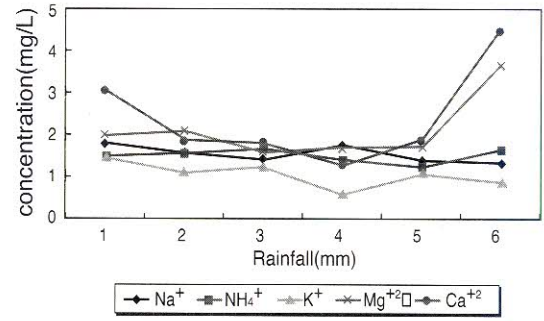


Fig. 9. Variation of cation concentrations by continuous rainfall time.

Table 5. Removal rates of components estimated by early precipitation

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
[Ci] _E	1.169	5.736	6.419	8.075	7.936	7.374	5.393	9.193	10.015
[Ci] _T	1.451	8.465	8.180	11.386	9.309	9.037	6.264	12.912	14.524
r(%)	80.5	67.8	78.5	71.0	85.2	81.6	86.1	71.1	69.0

7. 강수의 pH, 이온농도 및 대기오염도와의 통계적 분석

통계적 분석중 pH와 이온간의 상관성은 낮게 나타났으며 음이온 중 NO_3^- 이온이 정상관성을 보인 것과 양이온 전체가 역상관성을 나타내는 특이한 경향을 보였으며, 이는 외국의 경우에는 보통 음이온과 pH는 좋은 역상관계를 보이는 반면 우리나라는 이러한 역상관계가 거의 성립되지 않는 것으로 보고 되고¹³⁾ 있다. 본 조사에서는 음이온은 음이온과 양이온은 양이온과 상관성이 높았으며 이 중 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 $r=0.7974$ ($P<0.01$), Na^+ 와 Mg^{2+} 는 $r=0.7351$ ($P<0.01$)로 가장 높은 상관성을 보였다. pH를 저하시키는 물질로 알려져 있는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 pH와의 상관성이 낮게 나타났으며 이는 이들 이온이 여러 가지 염의 형태로 존재하기 때문에 뚜렷한 경향을 보이지 않는 것으로 사료된다.

강우량 증가에 따른 pH변화를 Fig. 1에서 나타냈으며, 이를 회귀분석하여 Fig. 10 및 다음과 같은 식을 도출할 수 있었다.

$$\text{pH} = -0.0255 \times \text{Rainfall Amount(mm)} + 5.5142 \quad (P<0.01)$$

$$\text{EC} = -2.1415 \times \text{Rainfall Amount(mm)} + 38.5017 \quad (P<0.01)$$

위의 pH 회귀식은 구 등²⁾이 도출한 식과 비슷한 경향을 보였으며 대체로 강우량 증가시 이온농도는 감소하였으나 각 이온들은 5%의 유의수준에서 유의성을 나타내지 않았다.

pH 변화와 가장 관계가 깊은 이온을 통계적으로 도출하기 위하여 pH에 대하여 다중회귀분석 결과 음이온은 통계적인 유의성을 찾을 수 없었으며 단지 양이온의 K^+ 이온에서 아래와 같은 식을 얻을 수 있었다. 또한 대기오염도와 이온간의 통계적 분석도 SO_4^{2-} 와 CO를 제외한 다른 이온들은 통계적인 유의성이 없었다. 이는 상관관계에서 설명되었듯이 음이온과 양이온이 여러 염의 형태로 존재하여 뚜렷한 경향을 보이지 않는 것으로 사료된다.

$$\text{pH} = 0.0782 \times \text{K}^+(\text{mg/l}) + 5.5902 \quad (P<0.05)$$

강수중의 pH 및 각 이온과 관련이 있는 대기오염 농도와 통계적인 관계를 정립하기 위하여 1998년도에 서울시 한남동 대기오염자동측정소에서 실측한 1시간

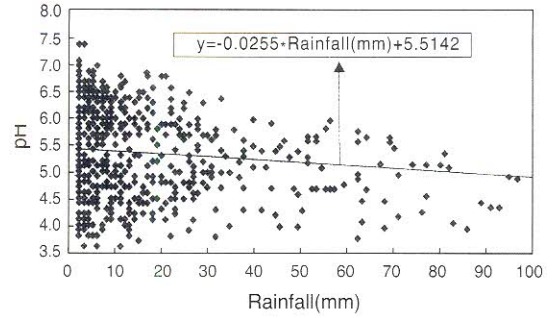


Fig. 10. The regression equation between rainfall amount and pH

(강우가 기록된 시간) 평균 대기오염도 자료를 비교 분석하였다. 다중회귀분석 결과 pH와 가장 관계가 깊은 대기오염물질은 SO_2 와 NO_2 으로 나타났으며 Fig 11, Fig 12에서 나타났듯이 SO_2 와 NO_2 의 농도 증가에 따라 pH는 감소하는 음의 상관성을 가지며 회귀식은 다음과 같다.

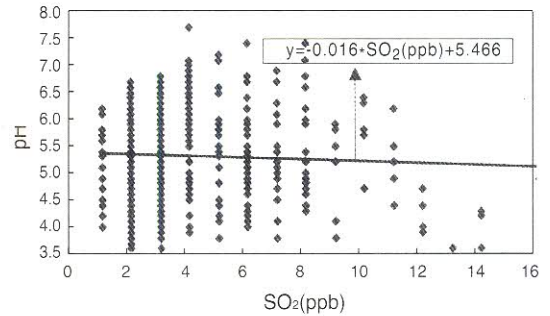


Fig. 11. The regression equation between SO_2 amount and pH

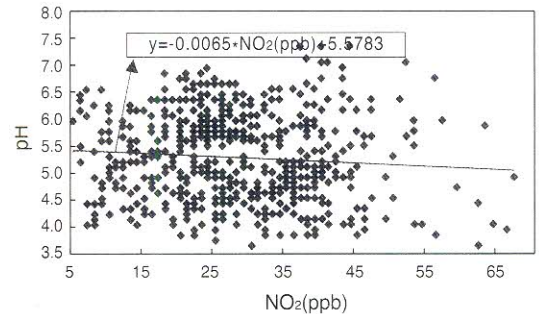


Fig. 12. The regression equation between NO_2 amount and pH

$$pH = -0.0160 \times SO_2(ppb) + 5.4660 (P<0.05)$$

$$pH = -0.0065 \times NO_2(ppb) + 5.5783 (P<0.05)$$

따라서 한남동 지역에서 강우시 아황산가스와 이산화질소는 다른 대기오염물질보다 pH에 대한 영향이 크게 작용함을 알 수 있다.

결론

서울지역의 강우의 특성을 파악하기 위하여 1998년도에 내린 강우를 한남, 양재, 구로, 방이, 화곡, 구이, 방학측정소에서 자동으로 pH를 분석하고 1mm마다 분취한 634개의 강우시료를 분석(F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)하여 통계적인 분석 및 강우지속에 따른 농도변화 등을 살펴보았다.

1. 월간 pH는 3월, 6월이 5.3으로 가장 높게 나타났으며 2월에 4.5로 가장 낮은 수치를 나타냈다.
2. 계절별 pH변화는 봄, 가을 4.9 > 여름 4.8 > 겨울 4.6 순으로 나타났다.
3. 계급별 출현율에서 pH 출현율은 pH 5.6이하의 산성강우가 내린 시간이 총 강우시간의 61%이며 pH 7.1 이상의 알칼리성 강우도 6.4%를 나타냈다.
4. 70mm 이상의 강우지속시 pH 변화는 rain out으로 일정시간까지는 낮아지다가 그 이후 다시 상승하여 순수강우 pH 5.6 정도를 나타냈다.
5. 도시별 pH 비교에서 대전이 4.7로 가장 낮았으며 대구 5.4로 가장 높게 나타났으며 예년에 비해 낮아진 원인은 강우 가중평균 이용 및 강우량 증가에 기인한 것으로 사료된다.
6. Cl의 년평균은 3.944 mg/l, NO₃는 3.842 mg/l, SO₄²⁻는 2.919 mg/l로 나타났으며 NO₃와 SO₄²⁻의 비는 봄 72.8 : 27.2, 여름 47.0 : 53.0, 가을 40.6 : 59.4, 겨울 57.3 : 42.7로 NO₃⁻ 이온이 강우 산성도에 기여도가 높았다.
7. 양이온의 년평균은 Na⁺ 1.071, NH₄⁺ 3.017, K⁺ 1.299, Mg²⁺ 1.225, Ca²⁺ 2.414mg/l로 나타났으며 음이온에 대한 중화능력은 NH₄⁺ 33.4%, Ca²⁺ 26.7%로 나타나 동북아 지역 대도시의 독특한 특성을 보였다.

8. 초기강우에 의한 이온성분의 제거효율은 음이온은 F⁻ 이온이 80.5% 양이온은 K⁺ 이온이 86.1%로 가장 높게 나타났다.

9. 강우의 지속에 따라 pH는 감소하고 그 회귀식은 $pH = -0.0255 \times \text{강우량(mm)} + 5.5142$ (P<0.01)이었다.

10. 강수중 이온성분과 pH를 다중회귀분석결과 가장 적합한 유의성을 보인 K⁺ 이온의 회귀식은 $pH = 0.0782 \times K^+(mg/l) + 5.5902$ (P<0.05)로 나타났다.

11. 대기오염도와 pH를 다중회귀분석결과 가장 통계적인 유의성이 있는 SO₂와 NO₂의 회귀식은 다음과 같았다.

$$pH = -0.0160 \times SO_2(ppb) + 5.4660 (P<0.05)$$

$$pH = -0.0065 \times NO_2(ppb) + 5.5783 (P<0.05)$$

참고 문헌

1. 김석진, M.Krieter, 정채춘, 정형근 : 산성강수와 물의 순환, 한국대기보전학회, 10(3): 161(1994)
2. 구자공, 박경렬 : 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2):147(1993)
3. 김주형 : 산성비 원인물질 규명을 위한 우수중의 이온분석에 관한 연구, 서울 시립대학교 석사학위논문(1988)
4. Cooper, H. H. & J. A. Lopez : Chemical Composition of Acid Precipitation in Central Texas. WASP, 6. (1976).
5. 정용문 : 인공산성우에 대한 조경수목의 내성비교, 한국대기보전학회지, 7(3):208(1991).
6. 이민희 : 황사현상시 강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2):1(1989).
7. 김익수, 최윤섭, 최종욱, 임귀철, 이길화, 김홍주, 김민영, 이규남 : 강우시료의 이온평형에 관한 연구, 서울시보건환경연구원보, 30:207(1994).
8. 구자공, 유동준 : 대기질-강우산도 관계식의 개발, 한국대기보전학회지, 2(3):42(1986).
9. 박성배, 김민영, 김광진, 이승천, 이상열, 임채국 : 서울 지역의 산성강우 현상에 관한 조사, 서울시보건환경연구원보, 30:182(1994).

10. Sanhueza, I. J. & J. A. Lopez : Chemical Composition of Acid Precipitation in central Texas, WASP, 6. (1976)
11. 심상규, 강창희, 김용표 : 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2): 98(1994)
12. 이동수, 이보경, 옥순호 : 1993-1995년 서울강수의 화학조성, 한국대기보전학회지, 춘계학술대회 요지집 : 115(1996)
13. 심상규 : 우리나라 산성비 특성과 감시망 현황, 첨단환경기술, 8 :2(1996)