

## A Study on the Chemical Characteristics of Acid Precipitation at Coastal and Metropolitan areas and Quality Assurance of Chemical Analysis Data

김희장, 이주희, \* 갈공언

건국대학교 환경공학과, \*원광보건전문대학 환경공학과

### I. 서론

산성우 문제는 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 대표적인 오염현상으로 어떤 한 지역에 국한된 대기오염문제가 아닌 지구규모의 광역적인 대기오염문제이기 때문에 오늘날 이에 대한 연구가 여러 곳에서 수많은 연구자들에 의해 이루어지고 있는데 이러한 연구에 있어 무엇보다도 중요한 것은 산성우 분석자료에 대한 신뢰성 확보라 하겠다. 따라서 강수시료의 화학성상을 측정된 분석자료에 대한 평가, 해석에 앞서 그 분석자료의 신뢰성을 검토(data screening)하여야 한다. 그런데 우리나라의 경우 산성우에 관한 국내 연구자료에 따르면 이에 대한 검토가 전혀 이루어져 있지 않았거나 단지 최근에 들어서 강수시료의 이온밸런스(ion balance)와 전기전도도의 실측치( $EC_{obs}$ ) 및 계산치( $EC_{cal}$ )의 관계를 비교, 분석함으로써 분석자료의 신뢰성을 검토하고 있다. 이온밸런스의 원리는 강수중의 주요 수용성 이온성분중 음이온과 양이온 농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것이다. 따라서 어떤 강수시료의 이온성분을 분석한 결과 양이온과 음이온 당량농도의 총합이 각각 이온밸런스를 나타내지 않았다면 그것은 첫째 양이온이나 음이온중 측정되지 않은 것이 있거나 둘째로 이온성분의 측정에 문제(errors)가 있다는 것을 의미한다. 또한 전기전도도에 의한 방법은 강수중에 존재하는 주요 수용성 이온성분이 모두 분석되어졌다면 전기전도도의 실측치와 계산치가 서로 같아야 한다는 것이다.

본 연구에서는 우리나라 서해안에 위치하고 있는 강화지역과 동해안에 위치하고 있는 양양지역 그리고 대도시인 서울지역에서 산성강하물을 측정 및 분석하여 강수의 화학적 특성을 해석하였다. 또한 현재 국내에서 사용되고 있는 강수분석자료의 신뢰성 검토방법에 대한 문제점을 제고하였으며, 본 연구에서 채취한 강수시료에 대하여 그 화학분석 직후 분석자료에 대한 적합한 신뢰성 검토를 통하여 문제시료에 대한 재분석을 실시함으로써 양질의 분석자료 확보를 시도하였다.

### II. 실험방법

시료채취지점은 우리나라의 서해안에 위치하고 있는 강화(경기도 강화군 화도면 강화국민학교 앞 하천부지), 동해안에 위치하고 있는 양양(강원도 양양군 강현면 회룡리 회룡국민학교 옥상) 그리고 서해안으로부터 동쪽으로 약 60km거리에 위치한 대도시인 서울(건국대학교 공과대학 옥상)의 세 지역으로 하였으며, 시료채취기간은 1993년 9월부터 1995년 6월까지 22개월간으로 하였다. 시료는 비가 내릴 때 강하먼지 등과 같은 건성강하물(dry deposition)의 영향을 받지 않도록 강수(비와 눈)만 채취하는 습성일괄 방식(wet-only method)을 사용하여 채취하였다. 또한 강수시 전량채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였으나, 강화와 양양의 경우 시료 관리상의 어려움 때문에 10일 간격으로 채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하였다.

강수시료는 바로 pH와 전기전도도를 측정 후 밀봉하여 소포로 건국대학교 대기실험실로 우송하고 여기에서 공극(pore size)이 0.45 $\mu$ m인 밀리포아필터(HAWP 04700 millipore filter)로 여과하여 분석시까지 4 $^{\circ}$ C의 냉장고에서 보관하였다. 이때 강수중의 입자상물질이 제거된 여액(filtrate)을 수용성 성분의 분석시료로 사용하였다. 강수시료의 화학성상 분석시 강수의 pH와 전기전도도를 전극법으로 측정하였으며 주요 수용성 이온성분중 음이온  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_2^-$ 과 양이온  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 의 농도를 IC 및 AAS로 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

강수시료의 화학성상을 분석한 후 문제시료를 검토하고 재분석한 결과 10일 간격으로 채취한 강화와 양양의 경우 총 30개와 44개의 분석자료가 확보되었으며, 일강수시 전량 채취한 서울의 경우 총 77개의 분석자료가 확보되었다. 이중 강수시료의 채취량이 소량이어서 pH와 전기전도도 측정이 불가능한 시료는 이온밸런스와 전기전도도에 의한 분석자료의 신뢰성 검토가 곤란하므로 신뢰성 검토자료에 포함시키지 않았다.

본 연구에서는 현재 국내에서 사용되고 있는 이온밸런스 및 전기전도도에 의한 여러가지 신뢰성 검토방법에 문제점을 제고한 후 가장 적합한 검토방법을 사용하여 각 지역별 분석자료의 신뢰성을 평가한 결과 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 시료수는 강화, 서울 및 양양지역에서의 각각 30개, 67개 및 42개 인 것으로 나타났다.

표 1은 분석자료에 대한 신뢰성을 검토한 결과 얻은 강화, 서울 및 양양지역 강수의 pH, 전기전도도 및 주요 수용성 이온성분의 농도에 관한 분석결과치를 요약하여 나타낸 것이다. 주요 이온성분의 평균치는 강우량가중치(volume-weighted mean)로서 산출하였다. 그러나 강수의 산성도를 나타내는 pH의 경우 그 산출방법은 여러가지가 있으나 이 값이  $H^+$  농도에 의한 대수값으로 정의되기 때문에 여기에서는 먼저 pH를  $H^+$  농도로 환산한 후 이것을 다시 강우량으로 가중한  $H^+$  농도를 구하고 최종적으로 pH로 환산하여 산출하였다.

Table 1. Analytical results of precipitation samples at each sampling site.

Sampling site		pH	ECobs (uS/cm)	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> K <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> F <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ueq/L)									
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Kangwha	VWM	4.90	30.2	37.8	18.1	7.2	52.0	64.3	29.2	65.1	84.6	0.8	0.4
	MEAN	5.28	32.2	39.6	19.8	8.8	52.0	73.3	34.9	65.0	96.4	1.3	0.6
	STD	0.89	23.4	28.2	19.9	8.6	55.2	43.0	23.2	73.6	58.6	3.1	1.3
	MAX	7.46	85.0	95.0	77.3	40.4	207.8	186.4	91.0	257.4	254.0	10.8	4.4
	MIN	4.04	10.7	0.0	1.6	2.7	8.7	21.5	10.6	9.9	33.7	0.0	0.0
Seoul	VWM	4.98	24.4	42.5	8.1	8.3	24.6	69.6	32.4	27.1	90.4	2.3	0.8
	MEAN	5.44	37.3	71.4	14.2	13.3	44.4	108.5	50.1	51.2	141.4	4.5	1.0
	STD	0.62	20.8	57.8	12.8	8.6	40.6	75.0	42.5	45.7	79.1	5.5	1.7
	MAX	6.88	78.1	206.7	52.3	31.2	140.6	286.4	155.6	165.0	306.6	17.3	5.7
	MIN	4.46	8.1	1.5	0.0	2.1	7.2	11.2	10.3	7.0	27.6	0.0	0.0
Yangyang	VWM	5.10	28.9	30.6	26.6	9.1	96.5	40.2	20.1	122.9	64.5	0.4	0.2
	MEAN	5.43	41.3	54.2	35.7	13.4	119.1	72.5	37.6	150.3	103.3	1.3	0.9
	STD	0.70	32.3	48.3	31.5	11.5	113.5	69.7	34.9	143.9	88.3	3.3	4.1
	MAX	7.20	135.0	175.0	124.2	51.5	441.9	338.3	168.3	559.9	432.3	12.8	19.6
	MIN	4.28	8.4	5.3	4.4	1.5	10.0	2.8	8.9	11.8	24.8	0.0	0.0

### 참고문헌

- Hiroshi H. et al. (1986) A Quantitative Index of the Ion Balance for Precipitation Chemistry, Environmental Technology Letters, Vol. 7, 597-600.
- Dennis L. et al. (1993) Comparability and Precision of MAP3S and NADP/NTN precipitation Precipitation Chemistry Data at an acidic site in eastern north America, Atmos. Environ., 27(13), 1993-2008.