

연속강우시 산성우의 이온농도 변화에 관한 조사연구

박 경 렬 · 김 대 선*

중경공업전문대학 · * 국립환경연구원

A Study on Ion Concentration Change of Acid Rain by the Succeeding Raintall

Kyung Lyeul Park · Dae Sun Kim*

Jung Kyung Junior Technieal College

**National Institute of Environmental Research*

ABSTRACT

To investigate ionic characteristics of acid rain by the succeeding rainfall. bulk precipitation was collected every each 5mm rainfall from march to october 1990 at Dae Jeon area.

pH, sulfate nitrate, chloride, ammonium ion was measured and analyzed. The result was as follows:

1. The weighted average pH of rain was 5.1 ± 0.72 (4.15~7.6) and rain pH less than 5.5 was appeared 51.3%
2. Average ion concentrations of sulfate, nitrate, chloride and ammonium ion was $125.12 \mu\text{eq}/l$, $62.38 \mu\text{eq}/l$, $31.95 \mu\text{eq}/l$, $66.6 \mu\text{eq}/l$ and rates of each anions was 57%, 28.4%, 14.6% and rate of sulfate by nitrate was 2 times.
3. There is no correlations time interval of rainfall and Ion concentration change.
4. From initial to 15mm rainfall, each ion concentrations were decreased. and average concentration of pH, SO_4^{2-} , Cl^- ion concentration was increased in the succeeding rainfall
5. Only sulfate ion was correlated by the simple regression analysis with pH except NO_3^- , Cl^- and NH_4^+ + Cl^- correlation coefficient was very high at the multiple regression analysis with pH.
6. Simple & multiple correlation coefficient among anions and NH_4^+ was very high especially NH_4^+ and SO_4^{2-} at simple regression analysis and SO_4^{2-} and NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ at multiple regression analysis.

I. 서 론

오염되지 않은 대기에서 우수의 pH는 대기중의 이산화탄소가 기액평형을 이루어 25°C에서 약산인 pH5.6을 유지한다.^{1,2)} 한편 도시와 산업의 발달로

많은 양의 오염물질이 배출되는데 그중 특히 황산화물과 질소산화물 및 해염입자(sea salt Ion)에서 주로 기인한 염소화합물들은 대기중에서 2차 광화학 반응을 일으켜 H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl 등의 미세입자 형태로 대기중에 부유한다.^{3~5)}

이러한 입자상태의 오염물질 등은 건성흡착(dry deposition)의 형태로 지표면에 침강제거 되거나 수증기가 구름을 형성할시 응결핵(nuclei)으로 또는 gas상 오염물질과 함께 강수시 우수에 직접 흡수되므로써 우수속에 포함되는 습성흡착(wet deposition)의 형태로 대기중에서 제거된다.⁶⁾

이 때 우수속에 포함되는 강산의 음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- Ion들이 우수의 pH를 강하시키는 주된 요인으로 작용하며 한편 토양입자 또는 석탄재 분진 등에 포함된 알칼리·금속(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 등과 자연상태에서 미생물의 유기물 분해시 다량 발생되는 암모늄이온등이 이들을 중화시켜 주며 이들 이온들간의 평형에 의해 $[H^+]$ Ion의 농도 즉 pH가 결정되어 진다.^{1, 3, 4, 7, 8)}

우수의 산성화로 인한 영향은 호수의 부영양화 및 산성화 토양의 필수양이온의 치환 또는 용탈, 건물, 동상 등의 구조물 부식 육상 동식물의 영향 등이 보고되고 있다.^{2, 9, 10)}

산성우에 관하여서는 현재 자연생태계 및 농작물의 영향, 예측모델의 개발(source-receptor), 원인규명, 대책개발 등을 중심으로 연구가 진행되고 있으며^{11, 12)} 국내에서는 산성우의 관측에서부터 성분분석 및 각 성분간의 통계적 특성 등에 관한 연구 등이 보고되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 우수를 강우량 5mm 단위로 용액별 분취하여 이온농도(H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+)를 분석하므로써 강우량의 증가에 따른 이온농도 변화와 이온간의 상관관계 및 대전지방 우수의 화학적 특성을 파악하기 위해 본 연구를 실시하였다.

2. 실험방법

(1) 우수의 채취

우수의 채취는 1990년 3월부터 동년 8월까지 6개월간 대전시 동구 가양동 소재 중경공업전문대학 5층옥상에 설치된 Fig. 1과 같은 채취기를 이용하여 Bulk precipitation을 채취하였다.

채취기의 재질을 이온성분들의 흡착과 용출을 방지하기 위하여 깔대기는 polyethylene을 기타 채수병은 유리제품을 사용하였다.

강우량 5mm마다 용량별 분취가 가능하도록 뜨개 있는 채취병(최대용량 567mm)를 10개 연속 설치하여 50mm까지는 용량별 분취가 가능하도록 채취용 깔대기는 내경을 380mm로 제작 설치하였다.

50mm를 초과하는 강우량에 대하여는 11번째에 4000ml P.E Bottle을 설치하여 최소 강우량 90mm까지는 우수의 전량이 채취되도록 하였다.

(2) 분석

우수 채취기에 채수된 Sample은 12시간이내 채취하여 pH는 즉시 측정하고 기타 항목(NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)은 밀봉 후 4°C의 냉장고에 냉장보관 후 가급적 단시일내에 분석하였다.

항목별 측정방법 및 측정기기 측정조건은 Table 1과 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 측정결과의 평균값 및 음이온농도

1990년 3월부터 동년 9월까지 6개월간 대전시 동구에서 강우량 5mm 간격으로 용량별 분취하여 분석한 우수의 pH, SO_4^{2-} Ion 및 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 강우량의 월별 및 계절별 평균치는 Table 2와 Fig. 2, Fig. 3에 각각 나타낸 바와 같다.

pH의 평균은 H^+ Ion 농도로 환산한 후 강우량 가중평균하여 다시 pH로 환산 하였으며 기타 이온 농도도 역시 강우량 가중 평균값으로 나타내었다.

총강우량은 3월에서 7월까지 증가하다가 8월에

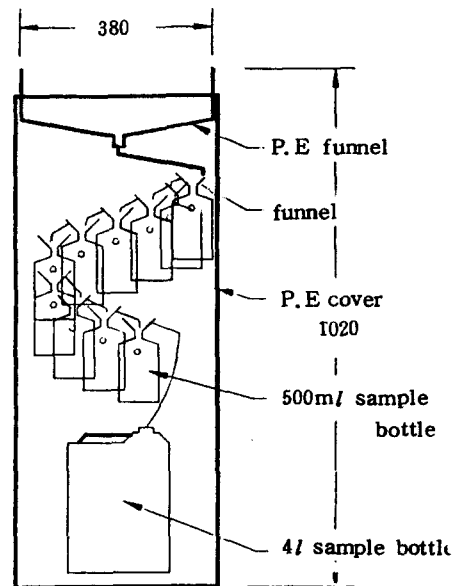


Fig. 1. Schematic diagram of bulk precipitation collection unit.

Table 1. Analytical condition ¹⁷⁻¹⁹⁾

	Analytical Method	Wave Length	Instrument
pH	Electrode		Ion-Meter IM-20E TOA (Japan)
Ammonium ion (NH ₄ ⁺)	Nessler method	420nm	UV-Visible Spectrophoto-Meter (Shimadzu UV-2100 Japan)
Sulfate ion (SO ₄ ²⁻)	Turbidimetric Method (Buffer-B)	420nm	
Nitrate ion (NO ₃ ⁻)	UV-Spectrophoto - Metric Screening Method	210nm (Ref, 275nm)	
Chloride ion (Cl ⁻)	Ion-Selective Electrode Method		Ion-Meter (TOA IM-20E) Electrode REF=HS305DS Ion=CL125B
The amount of rainfall	Direct		Mass cylinder

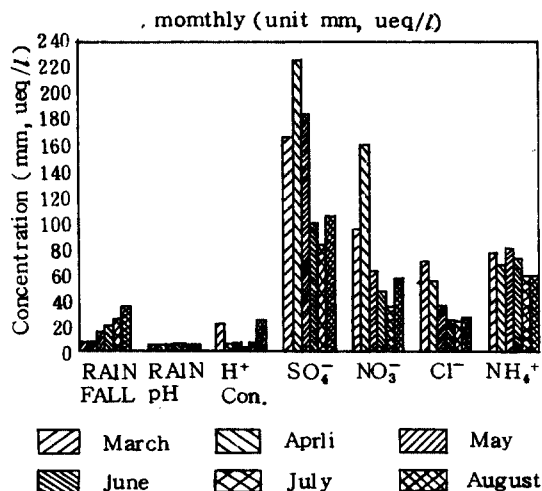


Fig. 2. Average of pH, anion, ammonium ion.

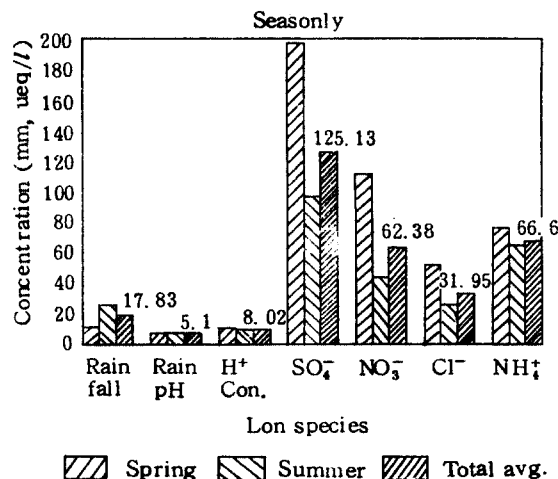


Fig. 3. Average of pH, anion & Ammonium

다시 감소하는 양상을 보였으며 1회 평균강우량은 3월부터 8월까지 꾸준히 증가 추세를 나타내었다. 조사기간중 1회 평균 강우량은 17.83mm이었다.

조사 기간중 측정된 pH값은 총평균이 5.10±0.72(4.15~7.6)이었으며 봄철이 여름철보다 약간 낮게 측정되었으며 월별로는 3월과 8월이 가장 낮은 pH값을 기록하였으며 7월, 5월, 4월, 6월의 순서로 pH값이 높게 나타났다. 조사기간의 차이로 직접 비교는 무리가 있으나 박종희외(1979)¹³⁾의 보고서에

서 대전 6.05보다 월등히 강하되었으며 박성배외(1989)의 서울지역에 대한 연구결과¹⁴⁾ 봄철의 pH가 4.31 여름철의 pH가 5.31로 조사된 자료와 비교하면 봄철은 대전지역이 더 높게 여름철은 더 낮게 관측되었으며 이민희(1987)²⁰⁾, 서울의 pH 5.35, 박경렬(1986)¹⁶⁾, 서울의 pH 5.6보다는 훨씬 낮게 관측되었다.

음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)의 농도는 SO₄²⁻ Ion의 농도가 평균 125.13 μeq/l NO₃⁻ Ion: Cl⁻ Ion이

Table 2. Weighted average(rainfall amount) of pH, anion and ammonium ion concentration.

Month		Rainfall rain(mm)	pH	H ⁺ CON. ueq/l	SO ₄ ⁻ ueq/l	NO ₃ ⁻ ueq/l	CL ⁻ ueq/l	NH ₄ ⁺ ueq/l	ANION ueq/l
March	SUM.	30.5		138.1138	1172.9	667.435	496.88	542.674	2337.215
	AVG.	7.625	4.704860	19.73054	167.5571	95.34785	70.98285	77.52485	333.8878
	STD.	6.035053	0.569045	19.05381	58.62453	89.36917	78.98052	76.29572	196.1453
	MIN.	3	4.3	1.288249	103.5	28.199	11.56	21.032	181.859
	MAX	18	5.89	50.11872	289.55	299.02	253.8	257.69	764.98
April	SUM.	61.5		69.99797	3152.207	2266.786	774.974	950.2114	6193.967
	AVG.	7.6875	5.301042	4.999855	225.1576	161.9132	55.35528	67.87224	442.4262
	STD.	2.486683	0.639446	7.116726	98.32515	168.0801	43.44132	60.56360	233.7249
	MIN.	5	4.55	0.199526	66.444	43.097	22.28	9.1064	196.559
	MAX	13	6.7	28.18382	376.36	705.2	186.12	218.34	1124.522
May	SUM.	62		86.18572	2411.69	814.325	453.738	1036.453	3679.753
	AVG.	15.5	5.178507	6.629671	185.5146	62.64038	34.90292	79.72715	283.0579
	STD.	9.759610	1.064052	8.613661	161.5142	42.18915	39.35074	109.7650	233.7334
	MIN.	3	4.6	0.025118	9.972	7.6	10.998	11.808	28.57
	MAX	26	7.6	25.11886	610.56	146.52	166.38	440.78	923.46
June	SUM.	167		57.89487	3244.463	1516.396	759.978	2319.08	5520.837
	AVG.	20.875	5.742509	1.809214	101.3894	47.38737	23.74931	72.47125	172.5261
	STD.	21.29223	0.431360	3.160089	80.72849	52.48710	26.05217	74.55283	143.5511
	MIN.	4	4.77	0.070794	13.252	13.293	9.306	24.976	53.235
	MAX	65	7.15	16.98243	404.78	257.97	135.36	330.81	673.51
July	SUM.	200		233.5523	2932.244	1112.785	809.31	1997.097	4854.339
	AVG.	25	5.175683	6.672924	83.7784	31.79385	23.12314	57.05991	138.6954
	STD.	27.21557	0.449035	4.559358	34.82805	23.51961	8.895556	47.75439	61.18429
	MIN.	2	4.68	0.199526	28.079	10.985	14.1	20.291	66.122
	MAX	90	6.7	20.89296	213.66	114.45	56.4	281.76	379.21
August	SUM.	103		336.3531	1476.437	795.448	378.99	813.919	2650.875
	AVG.	34.33333	4.619332	24.02522	105.4597	56.81771	27.07071	58.13707	189.3482
	STD.	39.53338	0.530871	21.06591	44.26194	28.38760	11.65741	34.20427	72.45433
	MIN.	2	4.15	0.933254	44.742	18.339	18.05	30.973	107.664
	MAX	90	6.03	70.79457	174.74	124.15	64.86	158.55	334.14
Spring	SUM.	154		294.2975	6736.797	3748.546	1725.592	2529.338	12210.93
	AVG.	9.625	5.062692	8.655810	198.1410	110.2513	50.75270	74.39230	359.1451
	STD.	6.893157	0.887774	12.50174	123.3568	126.3688	53.31454	85.70833	237.7051
	MIN.	3	4.3	0.025118	9.972	7.6	10.998	9.1064	28.57
	MAX	26	7.6	50.11872	610.56	705.2	253.8	440.78	1124.522
Summer	SUM.	470		627.8004	7653.144	3424.629	1948.278	5130.096	13026.05
	AVG.	24.73684	5.110663	7.750622	94.48325	42.27937	24.05281	63.33451	160.8154
	STD.	27.75568	0.632947	12.24154	59.38503	39.50962	18.10522	58.63503	105.2247
	MIN.	2	4.15	0.070794	13.252	10.985	9.306	20.291	53.235
	MAX	90	7.15	70.79457	404.78	257.97	135.36	330.81	673.51
Total	SUM.	624		922.0979	14389.94	7173.175	3673.87	7659.434	25236.98
	AVG.	17.82857	5.095920	8.018243	125.1299	62.37543	31.94669	66.60377	219.4520
	STD.	22.28450	0.720353	12.32596	96.02294	82.35838	34.92435	67.96245	180.8184
	MIN.	2	4.15	0.025118	9.972	7.6	9.306	9.1064	28.57
	MAX	90	7.6	70.79457	610.56	705.2	253.8	440.78	1124.522

Table 3. Rates & concentrations of anions.

K	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	CL ⁻	SO ₄ ⁻ /NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ref.
Seoul (1990)	168.75 (77.5%)	6.77 (3.1%)	4225 (19.4%)	24.9	66.66	22
Tokyo (1976)	141.66 (54.66%)	10.48 (4.04%)	107.04 (41.30%)	13.52	1.1	15
North Eastern America	65%	30%	5%	2.17		15
Seoul (1986)	84%	8%	8%	10.5		15
Seoul (1985)	37.6%	28.5%	33.9%	1.32	N.Y. 3.2 L.A. 1.33	16
Seoul (1988)	293 (60%)	72 (16.2%)	80 (18.0%)	4.1	198	24
Seoul (1990)	125.12 (57%)	62.38 (28.4%)	31.95 (14.6%)	2.0	66.60	

각각 62.38 μeq/l, 31.95 μeq/l로서 구성비가 각각 57%, 28.4%, 14.6% 이었으며 SO₄²⁻/NO₃⁻의 비는 2.0으로서 pH강하의 주요인은 SO₄²⁻이온이었으며 NO₃⁻ ion농도의 20배로 황산화물이 대전지방의 우수의 pH를 강하시키는데 가장 큰 역할을 하고 있음을 알수 있었다. 계절별구성비율은 Cl⁻ ion은 큰차이가 없었으며 SO₄²⁻/NO₃⁻ ion의 비가 봄철이 1.80에서 여름이 2.23으로 오히려 증가하는 경향을 나타내었으며 SO₄²⁻, NO₃⁻ ion은 3월과 8월을 제외하고는 감소하였으며 Cl⁻이온은 3월에서 7월까지 계속 감소하는 경향을 나타내었으며 계절적으로는 봄보다 여름철이 음이온 공히 반이상의 농도감소 현상을 보이고 있었다. 이는 대기중의 분진 및 기체상태 오염물질의 농도가 봄철이 겨울과 함께 가장 높고 여름이 낮게 측정되는 것과 잘 일치한다고 볼 수 있다.

지금까지 학자들의 연구결과를 정리하여 보면 다음 Table 3과 같다. Table 3에서 보면 SO₄²⁻ ion의 농도와 염소 이온의 농도는 대체로 다른 지역보다 낮게 NO₃⁻ 이온의 농도는 다른 지역보다 훨씬 높게 관측 되었다. 음이온의 구성비율은 미국 북동부지역에서 조사된¹⁵⁾자료와 가장 유사하였고 1986년¹⁵⁾ 1988년²⁴⁾ 서울에서 조사된 자료와 비교하면 대전지역이 SO₄²⁻이온의 점유비율이 훨씬 떨어지며 NO₃⁻이온의 점유비율이 상대적으로 높게 나타나고 있었다. 한편 동일기간중 동일장소에서 측정된 총부

유분진중의 음이온의 농도비(μeq/l로 환산 64%, 25%, 11%)와 매우 유사한 관계를 보여주고 있었다.

한편 NH₄⁺ ion의 농도는 조사기간중 평균이 66.6 μeq/l로서 월별 및 계절별 변동이 비교적 적었으며 1980년 서울²²⁾에서 조사된 바와 유사하였으나 1988년²⁴⁾보다는 낮게 관측되었다.

2. 측정결과와 빈도분포

측정결과를 항목별로 구분하여 빈도분포를 구한 결과 Fig. 4와 같았다. pH값은 최빈값이 5.0~5.5의 범위에 있었으며 약30%를 차지하고 있었으며 5.0~6.5 사이에 전체의 68.7%가 분포하고 있었으며 pH 5.5이하 강우발생 빈도는 51.3% 이었다.

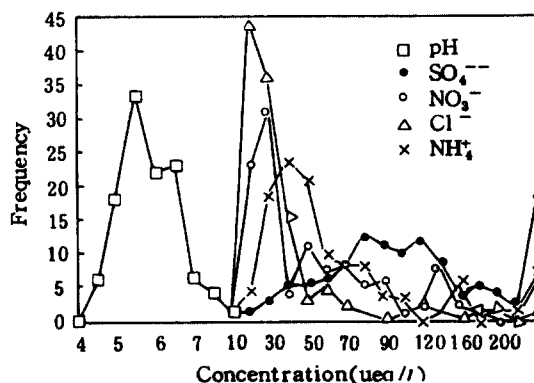


Fig. 4. Frequency distribution

SO₄²⁻ 이온은 비교적 고른 분포를 가졌으나 70~120 μeq/l의 범위에서 전체의 40%가 관측되었다. NO₃⁻ 이온은 최빈값이 20~30 μeq/l이었으며 전체의 27%를 차지하고 있었으며 전체의 47%가 10~30 μeq/l 범위에서 관측되었다. Cl⁻ 이온은 전체의 70.4%가 10~30 μeq/l의 범위에 집중되어 있었으며 NH₄⁺ ion은 전체의 55.7%가 20~50 μeq/l의 범위에 집중되어 있었다. 빈도수로서 본 변동의 폭은 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ 이온순으로 감소 하였다.

3. 강우일 간격에 따른 농도의 변화

강우와 강우 사이 청명일수와 후속강우에서의 최초 5mm강우속의 우수성분 및 pH와의 상관관계를 구하여 본 결과 pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ 공히 양의 상관 관계를 나타내어 강수일 사이의 기간이 증가하면 초기강우(최초 5mm)에서 이온농도가 증가하나 pH도 오히려 증가(산성도감소)함을 시사하였으나 전항목에서 공히 相關性은 매우 낮게 (p > 0.05) 나타났다. 그 중에서 가장 상관관계가 높게 나타난 Cl⁻ 이온의 회귀식을 살펴보면 다음과 같다.

$$[Cl^-] = 2.873[Day] + 38.403$$

$$r = 0.250(n = 35)$$

한편 후속강우의 평균농도와와의 상관관계를 비교한 결과 pH는 역상관, 기타이온은 정상관관계가 있는 것으로 나타났으나 상관계수는 매우 낮았다. (p > 0.05)

4. 연속 강우시 성분농도의 변화

강우가 지속됨에 따라 우수의 pH 및 각 ion의 농도 변화를 규명하기 위하여 우수를 강우량 5mm 간격으로 각각 분취하여 pH 및 성분이온을 분석하였다.

분석한 자료를 토대로 1번과 2번(5mm 이상 강우시), 2번과 3번(10mm 이상 강우시)의 방법으로 11번째 Bottle까지 농도의 기울기를 구한 후 각 성분별 평균기울기를 강우량에 비례하여 구하였다.

그 결과 각 성분의 평균기울기는

$$pH = -0.01877 / \text{mm 강우량}$$

$$[H^+] = 0.0234014 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

$$[SO_4^{2-}] = -0.28216 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

$$[NO_3^-] = 1.733706 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

$$[Cl^-] = 0.088300 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

$$[NH_4^+] = -0.28591 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

$$\text{Anion} = 1.539846 \mu\text{eq} / \text{l} / \text{mm 강우량}$$

으로서 pH와 SO₄²⁻, NH₄⁺ ion만이 강우량 증가에 따라 감소하였고 H⁺, NO₃⁻, Cl⁻, 총음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)은 오히려 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 이는 박성배(1989)¹⁴⁾의 연구와 비교하여 볼 때 pH와 SO₄²⁻ 이온의 경향은 일치하나 NO₃⁻와 Cl⁻ 이온농도의 경향은 반대현상을 나타내고 있었으나 본 연구와는 달리 초기강우를 0~5mm로 잡았고 후속강우를 5mm이상으로 간주 하였으며 본 연구에서도 초기 강우량 5~10mm 사이에는 pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺가 각각 -0.055, -12,748, -2,343, -2,072, -4,759 μeq/l/mm 강우량 만큼씩 농도가 감소하였고 2번째와 3번째 sample에서도 기울기는 각각 -0.005, -0.536, -1.728, -0.099, -4.329 μeq/l/mm 강우량 만큼씩 감소하였으며 4번째 Sample에서부터 증가세가 나타나기 시작한 것과 비교하여 볼 때 초기 15mm강우까지는 전체이온 농도가 급격히 감소하다가 그 이후에는 다소 불규칙적으로 변화(감소 또는 증가)함을 알 수 있었다.

이들 이온농도의 평균기울기가 통계적으로 유의한지를 검토하기 위하여 1번 sample(초기 5mm강우)의 농도 + 기울기 × 강우량한 값(calculated)과 직접 조사된 값(surveyed)과의 상관관계를 구하여 본 결과

pH,	r = 0.735(n = 75)	p < 0.01
[H ⁺]	r = 0.186(n = 75)	p > 0.05
[SO ₄ ²⁻]	r = 0.334(n = 75)	p < 0.01
[NO ₃]	r = 0.397(n = 75)	p < 0.01
[Cl ⁻]	r = 0.425(n = 75)	p < 0.01
[NH ₄ ⁺]	r = 0.0143(n = 75)	p > 0.05
[Anion]	r = 0.475(n = 75)	p < 0.01

로 나타나 H⁺와 NH₄⁺를 제외한 나머지 값들은 상관관계가 매우 높게 나타났으며(p < 0.01) 이들은 Fig. 5에서 Fig. 11까지 각각 그림으로 도해 하였다.

5. 상관 및 회귀

측정된 pH값과 각 이온들의 농도간의 상관관계를 검토하기 위하여 단순 및 다중 회귀분석을 실시하였다.

pH와 이온간의 단순회귀분석 결과는 SO₄²⁻ 이온

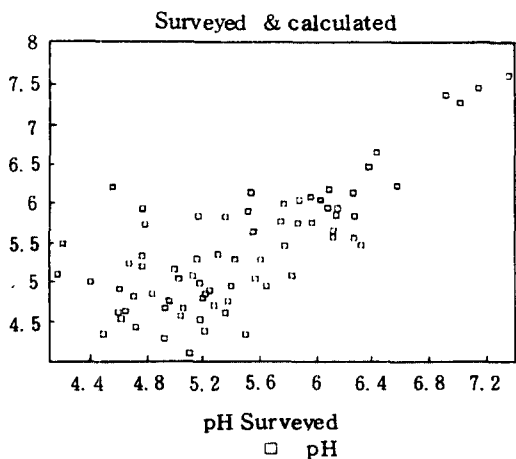


Fig. 5. Scattered diagram of pH.

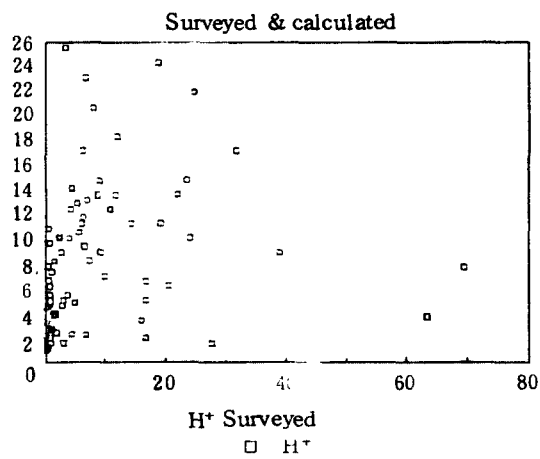


Fig. 6. Scattered diagram of H⁺ ion.

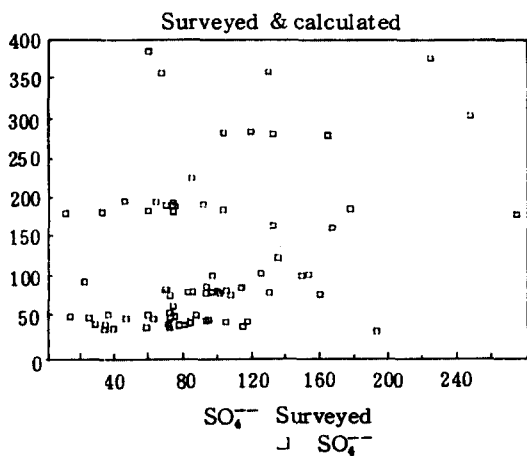


Fig. 7. Scattered diagram of SO₄^{- -} ion.

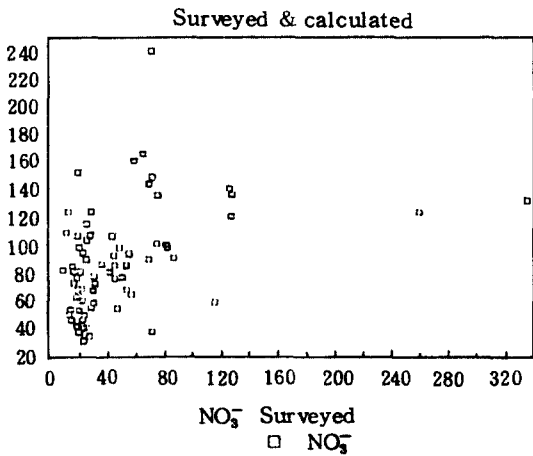


Fig. 8. Scattered diagram of NO₃⁻ ion.

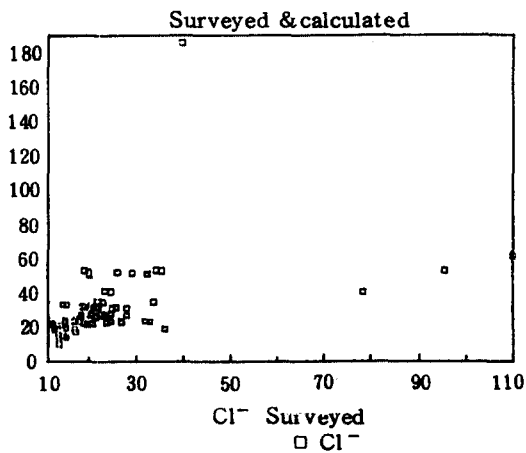


Fig. 9. Scattered diagram of NH₄⁺ ion.

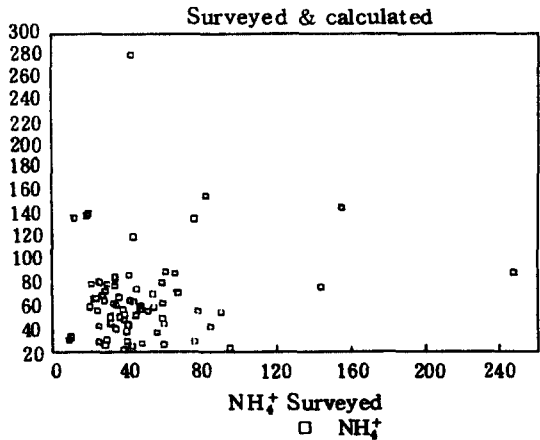


Fig. 10. Scattered diagram of NH₄⁺ ion.

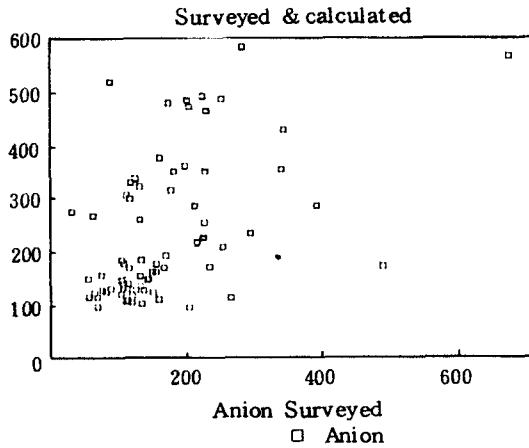


Fig. 11. Scattered diagram of anion.

만이 유의수준 5%로 상관관계가 있었으며 회귀식은

$$\text{pH} = 0.001450[\text{SO}_4^{2-}] + 5.375614$$

$$r = 0.193$$

($n = 117$) $p < 0.05$ 로서 정상관이 있었으며 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 도 마찬가지로 유의한 수준은 아니었으나 정상관관계를 나타내고 있었으며 박성배(1989)¹⁴⁾의 연구결과와도 비교적 잘 일치하였다. 이는 동일시점에 연구된 본인의 연구²⁵⁾결과 총부유분진중 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등 음이온의 비율이 19.45%에 불과하다는 사실에 비추어 볼 때 대기중의 가스상 오염물질이 우수에 흡수되는 양보다 입자상 오염물질이 흡수되는 양이 많으며 입자상 오염물질은 pH를 강하시키는 음이온보다는 우수중에서 용해되어 pH를 상승시키는 양이온들을 더욱 많은 비율로 함유되어 있으리라는 것을 짐작할 수가 있으리라 생각한다.

pH와 이온간의 다중회귀 분석결과 NO_3^- 와 Cl^- , NH_4^+ 와 Cl^- 를 제외하고는 전 조합이 모두 유의수준 5%를 만족하고 있었으며 회귀식은 다음과 같았다.

$$\text{pH} = 0.00093[\text{SO}_4^{2-}] + 0.000301[\text{NO}_3^-] - 0.00011[\text{Cl}^-] + 0.000876[\text{NH}_4^+] + 5.366744 \quad r = 0.205(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.001282[\text{SO}_4^{2-}] + 0.000317[\text{NO}_3^-] + 0.000080[\text{Cl}^-] + 5.374155 \quad r = 0.195(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.000283[\text{NO}_3^-] + 0.000869[\text{NH}_4^+] + 0.000919[\text{SO}_4^{2-}] + 5.365933 \quad r = 0.205(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.000885[\text{NH}_4^+] + 0.001026[\text{SO}_4^{2-}] + 0.000113[\text{Cl}^-] + 5.365615 \quad r = 0.204(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.000606[\text{NO}_3^-] + 0.000347[\text{Cl}^-] + 0.001464[\text{NH}_4^+] + 5.409717 \quad r = 0.188(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.001292[\text{SO}_4^{2-}] + 0.000329[\text{NO}_3^-] + 5.374756 \quad r = 0.196(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.001387[\text{SO}_4^{2-}] + 0.000328[\text{Cl}^-] + 5.373041 \quad r = 0.194(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.000894[\text{NH}_4^+] + 0.001044[\text{SO}_4^{2-}] + 5.366413 \quad r = 0.204(p < 0.05)$$

$$\text{pH} = 0.000670[\text{NO}_3^-] + 0.001509[\text{NH}_4^+] + 5.413724 \quad r = 0.187(p < 0.05)$$

$[\text{H}^+]$ ion과 기타 이온들과의 상관관계는 통계적으로 유의한 결과가 나타나지 않았다.

H^+ ion을 제외한 기타 이온들간의 상관관계는 매우 높게 ($p < 0.01$) 나타났으며 단순회귀 분석결과 특히 NH_4^+ ion과 SO_4^{2-} ion의 상관관계가 매우 높게 나타나($r = 0.640$ $n = 117$) 우수에 흡수될 때 상대적으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 염의 형태가 많았음을 시사한다고 할 수 있겠다.

단순 회귀식을 살펴보면 다음과 같다.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.651329[\text{NO}_3^-] + 84.21268 \quad r = 0.559$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.439711[\text{Cl}^-] + 79.40088 \quad r = 0.524$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.900705[\text{NH}_4^+] + 64.63202 \quad r = 0.640$$

$$[\text{NO}_3^-] = 1.258994[\text{Cl}^-] + 22.77659 \quad r = 0.534$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0.485317[\text{NH}_4^+] + 30.13992 \quad r = 0.401$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.218377[\text{NH}_4^+] + 17.05684 \quad r = 0.426$$

다중 회귀분석결과 SO_4^{2-} 이온과 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 이온의 상관관계가 ($r = 0.735$ $n = 117$) 가장 높게 나타나고 NH_4^+ 이온과 단순회귀분석 결과 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 의 순서로 상관관계가 높게 나타나는 것으로 미루어 보건대 대기중의 오염물질이 우수에 흡수되는 형태가 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4NO_3 의 순서로 많을 것으로 사료된다.

다중회귀 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

$$[\text{NH}_4^+] = 0.401651[\text{SO}_4^{2-}] + 0.018284[\text{NO}_3^-] + 0.228736[\text{Cl}^-] + 8.450876 \quad r = 0.648(p < 0.01)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.429019[\text{SO}_4^{2-}] + 0.052238[\text{NO}_3^-] + 10.15186 \quad r = 0.642(p < 0.01)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.407705[\text{SO}_4^{2-}] + 0.243040[\text{Cl}^-] + 8,$$

386619 $r = 0.6483(p < 0.01)$

$[NH_4^+] = 0.201087[NO_3^-] + 0.576850[Cl^-] + 36.1787$ $r = 0.473(p < 0.01)$

$[SO_4^{2-}] = 0.328082[NO_3^-] + 0.502250[Cl^-] + 0.6318[NH_4^+] + 46.17682$ $r = 0.735(p < 0.01)$

$[SO_4^{2-}] = 0.420234[NO_3^-] + 0.696758[NH_4^+] + 51.96618$ $r = 0.720(p < 0.01)$

$[SO_4^{2-}] = 0.455130[NO_3^-] + 0.866704[Cl^-] + 69.03456$ $r = 0.620(p < 0.01)$

$[SO_4^{2-}] = 0.845331[Cl^-] + 0.716104[NH_4^+] + 50,21333$ $r = 0.698(p < 0.01)$

$[NO_3^-] = 0.028025[NH_4^+] + 0.319690[SO_4^{2-}] + 0.775470[Cl^-] - 3.74940$ $r = 0.627(p < 0.01)$

$[NO_3^-] = 0.31116[SO_4^{2-}] + 0.782282[Cl^-] - 3,51436$ $r = 0.627(p < 0.01)$

$[NO_3^-] = 0.088861[NH_4^+] + 0.440161[SO_4^{2-}] + 1,691382$ $r = 0.562(p < 0.01)$

$[NO_3^-] = 1.045715[Cl^-] + 0.256957[NH_4^+] + 12,30332$ $r = 0.567(p < 0.01)$

$[Cl^-] = 0.145017[NO_3^-] + 0.065564[NH_4^+] + 0.091521[SO_4^{2-}] + 6,770828$ $r = 0.607(p < 0.01)$

$[Cl^-] = 0.1834772[NO_3^-] + 0.129332[NH_4^+] + 11,52683$ $r = 0.582(p < 0.01)$

$[Cl^-] = 0.078450[NH_4^+] + 0.155352[SO_4^{2-}] + 7,016108$ $r = 0.537(p < 0.01)$

$[Cl^-] = 0.119649[SO_4^{2-}] + 0.148442[NO_3^-] + 7,436430$ $r = 0.599(p < 0.01)$

IV. 결 론

1990년 3월부터 동년 8월까지 6개월간 대전지역 1개지점에서 강수를 강우량 5mm마다 용량별 분취하여 pH와 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)과 NH_4^+ ion을 분석한 결과 다음과 같다.

1. 측정된 pH값의 가중 평균은 $5.1 \pm 0.72(4.15 \sim 7.6)$ 으로 나타났으며 pH 5.5 이하의 출현빈도는 51.3%이었다.

2. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 이온의 평균농도는 $125.13 \mu eq/l$, $62.38 \mu eq/l$, $31.95 \mu eq/l$, $66.6 \mu eq/l$ 이었으며 음이온의 비는 57%, 28.4%, 14.6%로서 SO_4^{2-} 이온이 NO_3^- ion보다 2배 정도 높

았다.

3. 강우와 강우 사이의 간격과 후속강우의 성분과의 상관에서는 상관관계가 아주 낮았다 ($p > 0.05$).

4. 강우량 5mm간격으로 측정된 농도와 강우량증가와의 상관에서는 초기 15mm까지는 pH, SO_4 , NO_3 , Cl^- , NH_4 모두가 감소하였으며 평균값은 pH와 SO_4^{2-} 는 감소한 반면 ($p < 0.01$) NO_3^- 와 Cl^- 는 오히려 증가하였다($p < 0.01$).

5. pH와의 단순상관에서는 SO_4^{2-} 만이 정상관 ($p < 0.05$)이 있었으며 다중회귀 분석결과 NO_3^- , Cl^- 과 NH_4^+ , Cl^- 을 제외하고는 상관관계가 높게 나타났다($p < 0.05$).

6. 음이온들과 NH_4^+ 이온의 상관관계는 단순, 다중 모두 높게 나타났으며 단순상관에서는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} ($r = 0.640$ $n = 117$)이 다중에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 와의 상관이 매우 높게 ($r = 0.735$ $n = 117$) 나타났다($p < 0.01$).

참 고 문 헌

1. EPA-600/9-79036 : Acid Rain, July 1980.
2. WMO, EPA and NOAA : National Acid Precipitation Assessment Plan, June 1982.
3. Cooper, H.H. & Lopez J.A. : Chemical Composition of Acid precipitation in central texas. Water Air and soil pollution, 6, 1976.
4. Cogbill C.V. and Likens, G.E. 1974. : Acid precipitation in the North eastern United States Water resource research, 10(6).
5. Hendry C.D. and Brezonik P.L. : Chemistry of preeipitation at gainsville Florida, E.S and T. 14(6). 1980.
6. EPA : Research outlook, 1983.
7. Junge, C.E. : Air Chemistry and Radio activity. Academic press, Inc, New York and London, 1963.
8. Jange C.E. : The Concentration of Chloride, Sodium, Potassium, Calcium, and Sulfate in Rain Water Over the United States, Journal of Meteralogy. 15(5). 1958.
9. T. Kish : Acid precipitaton, crucial questions still remain unanswered, J. WPCF, 53(5).

- May, 1981.
10. 小林降 : 降水の 富栄養化して關する考察(1) 公害と對策, 12(11), 1976.
 11. Allen, S.L. Robert W.B : Acid Rain Effects research-A status Report. JAPCA 34(10), 1984.
 12. Peter E.C. et. al : Source-receptor Relationships for Acid Deposition : Pure and Simple? Critical Review Discussion Papers, TAPCA 34(9), 1984.
 13. 박종희외 : 우리나라 특정지역의 산성강우 현상에 관한 조사연구, 1979.
 14. 박성배외 : 서울지역의 산성강우 현상에 관한 연구 한국대기보전학회지, 5(2), 1989.
 15. 신용배외 : 서울시 산성비의 원인물질에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(2), 1986.
 16. 박경렬 : 산성우의 이온특성에 관한 조사연구 -서울시를 중심으로- 서울대학교 보건대학원 석사학위논문집, 1986.
 17. APHA Inter Society Committee Methods of Air Sampling & Analysis 2nd edition.
 18. ASTM. Annual Books of ASTM standards, 11, 1986.
 19. APHA-AWWA-WPCF Standard Methods For the Examinations of Water & Waste Water 15th edition, 1981.
 20. Lilje strand H.M. and Morgan J.J : Error Analysis Applied to indirect Methods for precipitation Acidity Tellus 31(5), 1979.
 21. 이민희외 : 우수채취기가 우수성분에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 3(2), 1987.
 22. 최덕일외 : 강수성분 변화에 의한 대기오염도의 간접측정 및 평가에 관한 연구, 국립환경연구소, 1980.
 23. 吉明地哲人外 : 雨水の汚染とろの ガニズムハ 關する研究, 東京都公害研究所年報, 7, 1976.
 24. 이민희외 : 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 조사연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 1989.
 25. 박경렬, 변종률 : 부유분진중 수용성 이온의 농도와 입경에 관한 조사연구, 중경공업전문대학 논문집, 제19집, 1990.