

대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구

A Study on the Chemical Characteristics of Acid Rain in Taejon City

구 자 공·박 경 렬*

한국과학기술원 토목공학과 환경시스템연구소

*중경공업전문대학 환경공학과

(접수일자 1993. 3. 20)

Ja-Kong Koo and Kyung-Lyeoull Park*

Dept. of Civil Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Dept. of Environmental Industry, Jung-kyung Junior Technical College.

(Received 20 March 1993)

Abstract

From March 1990 to August 1991, every each 5mm bulk precipitation samples were collected at one residential area in Taejon City to investigate chemical characteristics of acid rain. Major ion concentrations of rain samples (pH, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) were analysed and compared with the concentration of air pollutants(T. S. P, SO_2 , NO_x) that were measured by Ministry of Environment. The results of statistical analysis are as followings. Rain pH was relatively high on October and January and relatively low on August, November and February. Major anion is sulfate, and it's concentration is 2.36 times higher than nitrate's, and major cations are ammonium, sodium and calcium ion. Monthly variation of sulfate and calcium concentrations are higher than the others. Ion concentration and rain pH were correlated negatively with rainfall amount. Major ions in rain samples were SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} and regression equations are proposed by multiple regression of measured data. Also, regression equation between air pollutants(T. S. P, SO_2) and SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ions in rain samples were made. From this we can predict rain pH.

1. 서 론

오염되지 않은 대기에서 우수는 대기 중에 존재하는 이산화탄소가 용해된 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 이 전리하여 pH를 결정한다(EPA, 1980). 이산화탄소의 대기 중 농도가 350ppm이고 온도가 15°C 인 경우 이산화탄소의 기액 평형에 의한 정상 우수의 pH는 MINTEQA2 모델을 이용하여 계산한 결과 5.6이 된다.

한편 도시와 산업의 발달 및 인구의 증가에 따라서 다양한 종류 및 대량의 오염물질이 대기 중으로 배출되어 산성가스인 황산화물, 질소산화물 및 염소화합물 등은 가스 상태 혹은 대기 중에서 2차 광화

학 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 미세 부유 분진의 형태로 대기 중에 존재한다(Cooper et al., 1976 ; Cogbill et al., 1976 ; Hendry et al., 1963).

대기 중의 오염물질은 건성침착(Dry deposition)과 습성침착(Wet deposition)의 과정에 의해 대기 중에서 제거되어지며(EPA, 1983 ; CRIEPI 1992)이러한 과정을 거쳐 우수 속에 포함된 가스상 오염물질과 분진은 용해되어 양이온과 음이온의 화학적인 평형에 의하여 강우의 산도를 결정하게 된다(Cooper et al., 1976 ; Cogbill et al., 1976).

산성우에 관한 연구는 주로 자연 생태계 및 농작물 생육에의 영향, 예측모델의 개발(Source and

Receptor), Risk Assessment & Management Model 개발, 생성 기전에 관한 모델 개발, 원인규명, 대책 개발 등(Allen et al., 1984; Peter E. C., 1984)을 중심으로 진행되고 있으며 국내에서는 산성우 현상에 대한 관측에서부터 각 성분의 분석(이민희외, 1989) 및 각 성분간의 통계적 특성(박경렬, 1986), 원인물질 규명(신용배외, 1986), 발원지 추적(김정수의, 1992) 및 강우 산도에 관한 모델개발(구자공, 1986) 등에 관한 연구 등이 보고되고 있다.

본연구에서는 우수를 용량별로 분취하여 pH와 양이온(Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+) 및 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 분석하여 대전지역의 우수의 화학적인 특성 및 강우 지속에 따른 각 이온의 농도변화를 살펴보고 대기오염도와 우수 중 이온 농도, 우수 중 이온 농도와 pH와의 관계식을 다중회귀분석을 이용하여 도출하여 대기오염도에서 우수의 pH를 예측하는 통계적인 관계식을 설정하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1 우수의 채취

우수의 채취는 1990년 3월부터 1991년 8월까지 대전시 동구 주택가에 소재한 중경공업전문대학 5층 옥상에 채취기를 제작 설치하여 채취하였다. 채취용 깔대기는 열어둔 상태로 건성침착과 습성침착이 동시에 채취되었다. 채취병은 경질유리병을 사용하고 용량별 분취를 위해 뜨개유리를 이용하여 1번 채취병에 우수가 차면 2번 채취병에 우수가 들어 갈 수 있도록 조정하였다. 강우량 5mm 단위로 50mm 까지 용량별 분취가 가능하도록 깔대기의 내경을 380mm로, 채취병의 용량은 567mm로 제작하여 10개를 설치하였다. 50mm를 초과하는 강우량에 대하여서는 11번째에 4000ml 폴리에틸렌 통을 설치하여 강우량이 90mm까지는 우수의 전량이 채취될 수 있도록 하였다. 눈 시료는 기간 중 깔대기의 하부를 밀폐하였고 채취된 시료는 비이커에 옮겨 드라이오븐을 이용하여 30°C에서 녹여 시료로 사용하였으므로 용량별 분취는 불가하였다. 채취기의 재질은 각 이온성분의 흡착과 용출을 방지하기 위하여 깔대기는 폴리에틸렌 제품을 채수병은 경질 유리제품을 사용하였다.

2.2 분석

채취기에 채취된 시료는 강수 종료 후 12시간 이내에 채취하여 pH는 유리전극법(TOA IM-20E, 일본제)으로 즉시 측정하고 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 는 시

료를 밀봉 후 냉장보관하였다가 가급적 단시일 내에 네슬러법(Nessler method), 탁도법(Turbidimetric method(Buffer-B)), 자외 흡광광도법(UV-Spectrophotometry screening method) 등의 흡광광도법(UV-Visible Spectrophotometer Shimadzu UV-2100, 일본제)으로 분석하였으며, Cl^- 은 선택성이온전극법(Ion selective electrode method(TOA Ion Meter IM-20E, 일본제))을 이용하여 분석하였다. 기타 양이온은 시료를 유해금속 측정용 질산(1+4)으로 유기물을 분해하고 20배 농축 후에 냉장보관 하였다가 2개월 이내에 원자흡광광도계(Shimadzu AA-680, 일본제)를 이용하여 분석하였다. 강우량은 현장에서 채취병의 시료를 수거하면서 메스실린더를 이용하여 용량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 우수의 화학적인 특성

1990년 3월부터 1991년 8월까지 우수를 강우량 5mm마다 용량별로 분취하여 총 236개의 시료를 수집하여 pH, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도의 우수량에 대한 가중평균을 구한 결과 표 1과 같았으며 그중 pH와 양이온 농도의 합과 음이온 농도의 합을 도식화 하면 그림 1과 같다.

표 1에서 보는 바와 같이 측정기간 중 강수 중의 화학성분의 가중 연평균을 살펴보면 pH는 5.53 ± 0.65 로서 정상적인 우수의 pH 5.6과 비교하면 H^+ 농도로서 약 17% 높게 나타났다.

음이온 중에는 황산이온의 농도가 가장 높아 $237 \pm 287 \mu eq/l$ 의 농도를 보이고 있었으며 질산이온 $101 \pm 156 \mu eq/l$, 염소이온 $44 \pm 74 \mu eq/l$ 의 순으로 각각의 표준편차가 평균치 보다 큰 수치를 나타내어 측정치의 농도변화가 매우 큼을 알 수 있었다.

양이온의 평균농도는 각 이온간의 농도 차이는 음이온에 비해 적었으며 그 중 암모늄이온 농도가 $87.6 \pm 125.3 \mu eq/l$ 로 가장 높았으며 나트륨이온, 칼슘이온이 각각 $72 \pm 78 \mu eq/l$, $61 \pm 122 \mu eq/l$ 이었고, 칼륨이온 $27 \pm 84 \mu eq/l$, 마그네슘이온 $21 \pm 56 \mu eq/l$ 로 비교적 낮았다.

그림 1은 pH, 총 양이온과 총 음이온의 월별 평균 농도를 나타낸 것이다. 여기서 pH는 8월과 2월이 각각 4.8과 4.9로서 가장 낮게 나타났으며 3, 7, 9, 11월 등이 비교적 5.6보다 낮게 나타났다. 4, 5, 6, 10, 12월과 1월 등이 pH가 5.6보다 높게 나타났다. 그중 12, 1월은 눈이 내리는 시기이며 10월은 강우량이 작았으므로 이를 제외하면 전반적으로 4, 5, 6월이 높으며 8, 9월이 낮았다. 박성배 등(1989)

Table 1. Monthly Variation of pH & Each Ion Concentration ($\mu\text{eq/l}$).

MONTH	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ANION	CATION
3	5.3	253.1	93.6	73.2	107.0	89.9	140.5	93.6	30.6	419.9	461.6
4	5.8	262.9	229.5	57.5	89.7	242.8	113.1	89.6	32.5	549.9	567.8
5	6.0	281.4	177.3	35.9	80.1	94.6	30.8	104.2	25.3	494.5	335.0
6	6.0	207.4	144.1	29.3	80.9	39.0	8.5	31.8	8.0	380.8	168.1
7	5.5	212.7	41.4	22.9	67.1	60.6	8.0	22.7	5.9	277.1	164.3
8	4.8	128.6	53.6	28.6	54.1	57.4	10.1	24.0	7.0	210.8	152.7
9	5.2	87.6	39.9	37.1	49.6	39.4	12.1	16.5	11.3	164.7	128.9
10	6.2	517.1	156.4	214.3	257.1	95.5	153.3	460.8	189.5	887.8	1156.2
11	5.0	341.7	98.3	65.2	146.0	57.6	21.9	156.2	42.6	505.3	424.3
12	5.7	1706.0	321.0	562.1	644.9	290.7	90.9	630.1	368.8	2589.1	2025.4
1	6.1	551.3	172.6	165.0	138.2	110.1	38.4	435.0	121.7	888.9	843.4
2	4.9	421.6	116.4	52.4	197.5	89.9	17.9	167.9	49.8	590.4	522.9
Spring	5.75	267.5	166.6	53.3	91.0	135.1	87.5	96.8	29.0	487.5	439.3
Summer	5.53	196.5	81.6	26.3	70.0	52.0	8.5	26.3	6.9	304.4	163.8
Fall	5.18	184.6	62.9	52.5	88.0	47.3	20.3	77.3	27.7	300.0	260.5
Winter	5.35	795.5	182.4	211.9	308.7	148.3	41.5	342.5	149.9	1189.8	991.0
Wt.											
AVG.	5.53	237.4	100.9	43.5	87.6	72.4	27.1	61.3	20.5	381.8	268.8
STD.											
DEV.	0.65	287.0	155.9	74.4	125.3	77.9	83.5	122.2	55.8	517.2	464.7

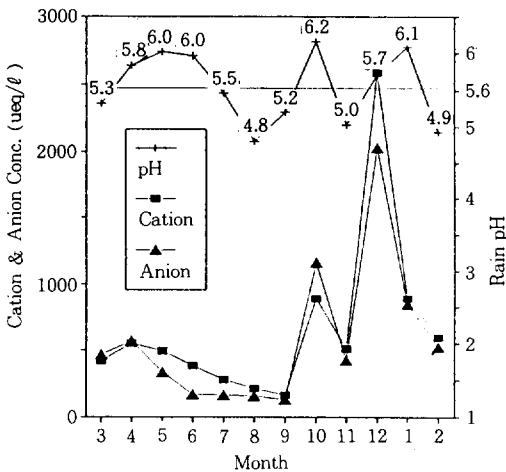


Fig. 1. Monthly Variation of Rain pH, Cation and Anion Concentration($\mu\text{eq/l}$).

의 서울지역 조사자료에서 서울지역은 봄철이 낮고 여름철이 높게 나타났다는 측정자료와는 서로 상이한 결과를 나타내고 있었다.

양이온과 음이온의 월별 농도 변화를 살펴보면 5, 6, 7, 8월과 1월은 양이온의 농도가 음이온보다 높게 측정되었으나, 대체로 음이온과 양이온의 농도 변화가 높은 상관관계를 나타내었다($R^2 = 0.607$, n

= 236, $p < 0.01$). 이는 우수에 오염물질이 흡수될 때 산성가스가 직접 흡수되는 양보다는 산성가스가 광화학 반응에 의하여 생성된 염(Salt)형태의 분진이 대기 중에 부유하다 우수에 흡수되어 양이온과 음이온의 형태로 용해 전리되기 때문인 것으로 사료된다. 각 이온의 월평균 농도 변화는 음이온 중에서는 황산이온과 질산이온이 양이온 중에서는 암모늄이온, 칼슘이온 등의 농도 변화가 심하여 이들 이온이 전체 이온농도 변화를 주도하고 있음을 알 수 있다.

또한 우수의 pH를 저하시키는 데 주요인이 되는 강산의 짝염기인 음이온의 농도의 비를 살펴보면 표 2와 같다. 금번 측정결과 황산이온 : 질산이온 : 염소이온의 비율은 62.2%, 26.4%, 11.4%로서 우수의 pH를 저하시키는 주요인은 황산이온과 질산이온이 약 89% 정도를 차지하고 있었으며 이는 Upper-Great Lake(U.S.A)의 64:27:9와 비슷한 경향이 나타났다. 주로 pH를 저하시키는 인위적인 오염물질 중 황산이온이 질산이온보다 약 2.36배 정도 더 우수의 pH저하에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 양이온의 중화능력은 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순이었으며 암모늄이온, 나트륨이온, 칼슘이온이 전체 음이온의 약 82%를 중화시킬 수 있는 능력을 가지고 있었다.

한편 순수한 물에 350ppm의 이산화탄소가 15°C의 물에 용해되어 기액평형을 이루었을 때 MINTE-QA2 모델을 이용하여 계산하면 수중에 용해된 CO₂는 H₂CO₃(aq), HCO₃²⁻, CO₃²⁻의 상태로 각각 12.85 μeq/l, 2.5 μeq/l, 3.74E-6 μeq/l의 농도로 존재하며 수소 이온의 농도는 2.518E-6 mole/l로서 pH가 5.6이 된다. 우수에 용해된 이온 중 측정된 양이온과 음이온의 합이 각각 382 ± 517, 269 ± 465 μeq/l이고 대기중의 CO₂가 용해하여 생성된 음이온과 H⁺와 OH⁻의 농도를 고려한 식 1의 이온 밸런스에서 양이온이 110.5 μeq/l 만큼 더 높게 나타났다. 이것은 우수 중에는 실험에서 측정 및 계산한 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃²⁻, OH⁻ 이온 이외에 다른 종류의 음이온이 상당량 용해되어 있다는 것을 짐작할 수 있었다.

$$\begin{aligned}
 & [H^+] + [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] - \\
 & [SO_4^{2-}] - [NO_3^-] - [Cl^-] - [CO_3^{2-}] - [HCO_3^-] - \\
 & [OH^-] = \Sigma \text{Cation} - \Sigma \text{Anion} = 110.5 \mu \text{eq/l} \quad (1)
 \end{aligned}$$

우수의 pH의 관측 빈도수를 분석한 결과 pH 5.6보다 낮은 경우가 56.7%이었으며 5 이하의 경우도 23.2%가 관측되었다. 한편 pH가 7보다 높은 알칼리성 강우도 2.1% 정도인 것으로 관측되었다. 비교적 빈도분포의 변화가 심한 이온은 황산이온, 질산이온과 칼슘이온으로 황산이온은 100과 350 μeq/l에서 질산이온은 30과 100 μeq/l에서 칼슘이온은 10과 100 μeq/l의 농도에서 이산형의 빈도 분포를 나타내고 있었다.

Table 2. Rates & Concentrations of Anions(μeq/l).

SAMPLING SITE AND YEAR.	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ / NO ₃ ⁻	REF.
SEOUL (1980)	168.75 (77.5%)	6.77 (3.1%)	4225 (19.4%)	24.9	최덕일의 (1980)
UPPER-GREAT LAKE(U.S.A) (1983)	63.7%	27.3%	9%	2.33	J.William Munger (1983)
SEOUL (1986)	84%	8%	8%	10.5	신응배외 (1986)
SEOUL (1988)	293 60%	72 16.2%	80 18.0%	4.1	이민희외 (1989)
TAEJON (1990,91)	235.19 (62.2%)	100 (26.4%)	43.22 (11.4%)	2.36	금번실험 (1991)
JAPAN (1992)	39.79 (26.5%)	11.9 (7.9%)	98.59 (65.6%)	3.34	CRIEPI (1992)

3.2 강우 지속에 따른 각 이온의 농도 변화

강우의 지속에 따라 대기 중의 분진 및 가스상의 오염물질이 Washout 효과에 의하여 제거되면서 대기 중의 오염물질의 농도가 감소하여 강수 중의 오염물질의 농도도 감소할 것이라는 가정하에서 강수량을 5mm 단위로 1번째 시료(강수량 초기 5mm), 2번째 시료(강수량 5~10mm)로 50mm까지 각각 분취하여 농도 변화를 살펴 보았다.

강수 지속시간에 따른 평균 pH의 변화는 그림 2에서, 이온농도의 변화는 그림 3에서 보는 바와 같다. 강수 지속에 따른 평균 pH의 변화는 강수량 5mm까지의 평균 pH가 5.7에서 10mm까지의 pH가 5.5로 비교적 크게 감소하였으며 2번째 시료 이후도 비교적 완만하나 계속 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 이는 뚜껑을 개방한 상태에서 전성침착과 습성침착을 함께 채취하였으므로 1번 시료에는 깔대기에 전성침착되었던 분진이 초기 강수에 용해 전리되어 이온상태로 포함되었고, 강우 지속에 따라 가스상 오염물질이 대기 중에서 용해제거되는 속도보다 분진의 제거 속도가 더욱 크기 때문인 것으로 사료된다. 강수량 증가와 pH변화의 회귀분석 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{pH} = & -0.0086 * \text{Rainfall Amount(mm)} + 5.6688 \\
 & (p < 0.01) \quad (2)
 \end{aligned}$$

모든 이온은 강수지속에 따라 농도가 감소하였으며 그중에는 SO₄²⁻ = -5.8 μeq/l/mm > Ca²⁺ = -2.8 μeq/l/mm > NH₄⁺ = -2.6 μeq/l/mm > NO₃⁻ = -1.7 μeq/l/mm (P < 0.01) 순으로 농도 감소 기울기가 크게 나타났으나 칼륨 이온만이 5% 유의수준을 초과하므로 농도 감소 경향의 통계적인 의미가 없었다.

농도 감소 기울기가 큰 이온은 주로 초기 강우에서 많이 제거되기 쉬운 분진의 형태로 대기 중에 존재하다가 강수시 우수에 흡수되었음을 시사해 주고 있다. 이는 초기 강우에서 우수의 산도를 중화할 수 있는 토양입자 등의 분진이 Washout의 과정에 의하여 가스상의 오염물질보다 빠른 속도로 흡수 제거되고 후속 강우에서는 흡수될 수 있는 분진의 양은 급격히 감소하고 상대적으로 가스상의 오염물질의 흡수는 완만한 것에서 그 원인을 찾을 수 있다. 박경렬외(1990)와 박성배외(1989)의 실험 결과는 한 번의 강우에서 초기우수와 후속의 우수를 비교하였고 본 실험에서는 전체 강우 중 초기 5mm 시료, 5~10mm, 10~15mm 시료의 방법으로 채취 비교한 결과 우수의 pH 및 이온농도가 1번과 2번시료는 물론 2번 이후의 시료도 계속 감소한다는

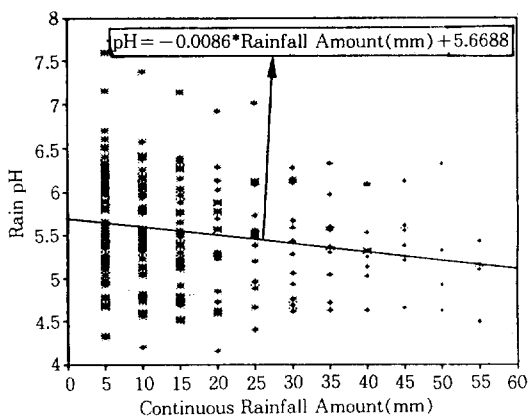


Fig. 2. Continuous Rainfall amountt & Rain pH Change.

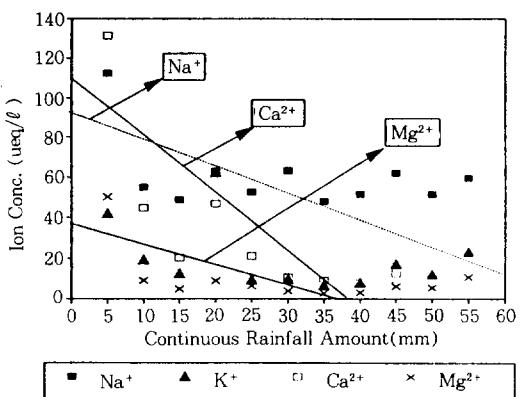
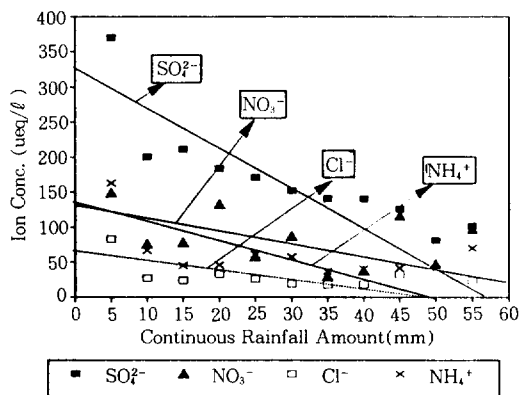


Fig. 3. Continuous Rainfall amountt & Ion Concentration Change.

경향을 보았으므로 실제 산성우의 피해는 우수의 산도 측면에서는 후속강수일수록 증가할 것이라는 점을 알 수 있었다.

농도 감소가 비교적 큰 이온들의 회귀식은 다음과 같다.

$$SO_4^{2-} = -5.7857 * \text{Rainfall Amount (mm)} + 334.3375 (P < 0.01) \quad (3)$$

$$Ca^{2+} = -2.7630 * \text{Rainfall Amount (mm)} + 107.3903 (P < 0.01) \quad (4)$$

$$NH_4^+ = -2.6211 * \text{Rainfall Amount (mm)} + 131.0026 (P < 0.01) \quad (5)$$

$$NO_3^- = -1.7357 * \text{Rainfall Amount (mm)} + 129.8677 (P < 0.01) \quad (6)$$

3.3 이온농도와 우수의 pH 와의 상관 및 회귀식의 도출

pH 변화와 가장 관계 깊은 이온을 통계적으로 도출하기 위하여 측정된 전체 이온 및 월별 이온 농도변화가 현저한 이온들과 pH에 대하여 다중회귀분석 결과 표 3의 이온들의 조합이 비교적 상관관계가 높게 나타났다. 그중 우수의 pH를 예측하는데 가장 간단하면서 유용한 이온은 황산이온이었으며 회귀식은 식 (7)과 같다.

Table 3. Multiple regression Analysis Between Rain pH and Ion Concentrations.

INDEP -ENDENT	DEPENDENT						
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ Cl ⁻	ALL ION
pH	0.148	0.219	0.228	0.251	0.253	0.229	0.348
r	0.148	0.219	0.228	0.251	0.253	0.229	0.348
N	236	236	236	236	236	236	236
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

$$pH = 0.000335 * SO_4^{2-} + 5.440159 (r = 0.148, N = 236, P < 0.01) \quad (7)$$

한편 우수속의 비교적 농도변화가 큰 각 이온들 간의 상관관계를 구하여 본 결과 SO₄²⁻와 NH₄⁺ 또는 SO₄²⁻와 Ca²⁺의 상관관계가 (r=0.81, N=236, P<0.01), (r=0.79 N = 236 P<0.01)로 높게 계산되었다. 이들 이온의 높은 상관관계는 1차 오염물질로서 황산화물, 암모니아 및 칼슘염자 등이 배출된 후 대기 중에서 광화학 반응을 일으켜 화학적으로 생성되는 미세한 분진이 CaSO₄, (NH₄)₂SO₄의 상태로 우수에 많은 양이 흡착 용해됨을 설명하여 줄 수 있었다.

3.4 대기 오염도와 우수중 이온농도와의 관계

우수중에 포함된 각종 이온의 농도와 그들 이온과 관련이 있는 대기오염 농도와의 통계적인 관계를 정립하기 위하여 한국환경연감(1991)과 환경보전협회보(1990~1991)에 게재된 대전지역 대기오염도의 자료를 중심으로 우수 중의 이온농도와 상

호 비교 분석하였다.

그 결과 총부유분진(T.S.P=Total Suspended Particulate), 황산화물(SO₂), 질소산화물(NO₂) 등 일평균농도와 우수의 이온농도와의 다중회귀분석 결과는 대기 중의 분진농도와 우수 중의 Ca²⁺(r=0.496, N=23, P<0.05), Mg²⁺(r=0.478, N=23, P<0.05) 농도만 상관관계가 통계적으로 유의하게 나타났다. 그러나 기타 이온들은 상관관계가 통계적인 의미를 가지지 못하였다.

반면 대기오염도와 우수 각각의 월평균치를 분석한 결과 일평균치보다 훨씬 높은 상관관계가 나타났으며 회귀분석한 결과는 표 4와 같다. 그중 상관관계가 가장 높은 대기 중의 황산화물, 분진의 농도와 우수 중의 황산이온의 농도와 관계 회귀식은 (8)이고 이를 그림으로 도식화하면 그림 4와 같다.

$$SO_4^{2-} = 5.73 * SO_2(ppb) - 2.28 * T.S.P(\mu g/m^3) + 403.73$$

$$(r=0.771, N=17, P<0.01) \quad (8)$$

SO₄²⁻와 대기 중 오염물질의 농도와 비교에서 월 평균치가 일평균치보다 통계적인 상관관계가 높게 나타난 것은 SO₄²⁻는 광화학 반응에 의한 2차 오염물질인 황산 연무 또는 황산염의 형태로 구름의 응결핵이 되는 양이 우수에 직접 강수당일 흡수 또는 흡착되는 양보다 많음을 알 수 있었다.

일 평균치간의 상관관계가 높게 나타난 Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 이온은 주로 강수 당일 Washout과정에서 우수에 흡착 용해되는 오염물질임을 알 수 있었다.

여기에서 분진의 농도가 우수의 각 이온의 농도와 상관관계가 높게 나타나는 것은 박경렬(1990)의 연구 결과에서 보는 바와 같이 대기 중 총부유분진중에 수용성 음이온의 비율이 약 19.45%이며 그 중 황산이온 : 질산이온 : 염소이온의 비가 61 : 31 : 8로 존재하고 있었으며 나머지는 대부분 양이온의 형태로 존재한다는 결과와도 잘 일치하고 있었다.

여기에서 대기오염도와 우수 중 황산이온의 농도 관계식 식 (8)과 우수 중의 황산이온의 농도와 우수의 pH와의 관계식 식 (7)을 이용하여 대기 중의 분진 및 황산화물의 평균농도에서 강수시 우수 중의 황산이온의 농도를 예측하고 다시 강수 중의 황산이온의 농도에서 강수 당일 강하할 우수의 pH를 예측할 수 있으며 이 두 식을 조합한 식 (9)를 이용하여 대기오염도에서 우수의 pH를 예측할 수 있을 것이다.

$$pH = 0.00192 * SO_2(ppb) - 0.00077 * T.S.P$$

$$(\mu g/m^3) + 5.575 \quad (9)$$

Table 4. Multiple regression Analysis Between SO₄²⁻ and Air pollutants.

INDEP -ENDENT SO ₄ ²⁻	DEPENDENT		
	SO ₂	SO ₂ T.S.P	T.S.P
r	0.535	0.771	0.529
N	17	17	17
P	<0.05	<0.01	<0.05

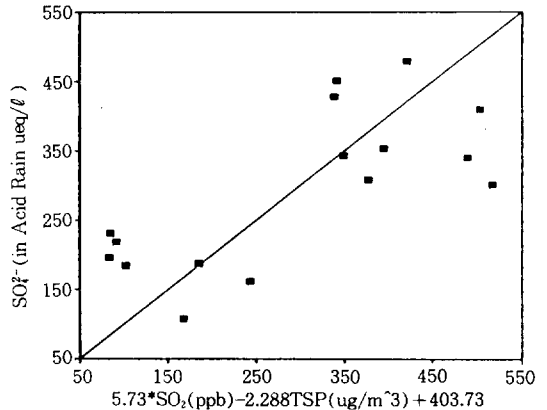


Fig. 4. SO₂, T. S. P(in Atmosphere) vs SO₄²⁻ Ion Concentration In Acid rain (Calculated).

4. 결 론

대전지역의 산성강우의 특성을 보기 위하여 1990년 3월부터 1991년 8월까지 대전지역 동구에 소재한 중경공업전문대학 5층 옥상에서 우수를 5mm 간격으로 분취하여 기간 중 총 236개의 시료를 채취하여 pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 농도를 분석하였고, 대기 중의 총부유분진, SO₂ 및 NO₂의 농도를 환경처에서 발표한 자료를 이용하여 통계적인 상관관계를 살펴보았다. 그 결과

- 1) 조사 기간 중 pH의 가장 평균치는 평균 5.53 ± 0.6이었고 월별 변화는 봄철과 10월, 1월이 각각 높게 나타났고 여름철인 8월과 11월, 2월이 오히려 낮게 관측되었다.

- 2) 각 이온의 농도 중 음이온 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 농도 비율은 각각 62.2%, 26.4%, 11.2%이었으며 SO₄²⁻의 농도가 NO₃⁻의 농도보다 2.36배가 높았다. 양이온은 NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺가 비교적 높았다.

- 3) 산성비 발생 빈도 분포는 pH가 5.6보다 낮은 경우가 56.7%이었으며 5 이하의 경우도 23.2%가 관측되었다. 한편 pH가 7보다 높은 알칼리성 강우

도 2.1% 정도가 관측되었다.

4) 측정치의 변화가 큰 이온은 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 이었으며 이 두 이온이 pH 변화를 주도하고 있음을 알 수 있었다.

5) 강우의 지속에 따라 pH는 감소하였고 그 회귀식은 $\text{pH} = -0.0086 * \text{강우량}(\text{mm}) + 5.6688$ ($p < 0.01$)이었다. 기타 이온의 농도도 K^+ 를 제외하고는 강우지속에 따라 감소 경향의 회귀식을 얻을 수 있었다.

6) 우수 중의 이온성분과 pH를 다중회귀분석한 결과 주요 이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} 로 나타났으며 pH와 우수 중의 SO_4^{2-} 와의 회귀식은 $\text{pH} = 0.000335 * \text{SO}_4^{2-} + 5.440159$ ($P < 0.01$)이었다.

7) 월평균 부유분진, 황산화물의 농도가 우수의 황산이온 농도와 높은 상관관계를 가지고 있었으며 회귀식은 $\text{SO}_4^{2-} = 5.73 * \text{SO}_2(\text{ppb}) - 2.28 * \text{T.S.P}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + 403.73$ ($P < 0.01$)이었다.

8) 대기오염도와 황산이온, 황산이온과 pH와의 회귀식으로부터 대기오염도에서 우수의 pH를 예측할 수 있는 $\text{pH} = 0.00192 * \text{SO}_2(\text{ppb}) - 0.00077 * \text{T.S.P}(\mu\text{g}/\text{m}^3) + 5.575$ 의 식을 만들 수가 있었다.

참 고 문 헌

구자공, 유동준 (1986) 대기질-강우 산성도 관계식의 개발, 한국대기보전학회지, 2(3) 45-51.
 김정수, 강인구, 장성기 (1992) 세정이론을 통한 산성비의 평가와 발원지 추적, 대기보전학회지, 8(2) 121-127.
 박경렬, 김대선 (1990) 연속강우시 산성우의 이온농도 변화에 관한 조사연구, 한국 환경위생학회지, 16(2).
 박경렬, 변종률 (1990) 부유 분진 중 수용성이온의 농도와 입경에 관한 조사연구, 중경공업전문대학 논문집, 19.
 박성배 외 5 (1989) 서울지역의 산성강우 현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2) 42-

54.

신용배, 이상배, 안규홍 (1986) 서울시 산성비의 원인 물질에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(2) 66-74.
 이민희외 3 (1989) 황사 현상시 강수의 화학적 성분에 관한 조사연구, 한국대기보전학회지, 5(2) 1-11.
 최덕일외 (1980) 강수성분변화에 의한 대기오염도의 간접측정 및 평가에 관한 연구, 국립환경연구소보.
 환경처 (1991) 환경통계연감, 4.
 환경보전협회 (1990) 환경보전, 12(214-223).
 환경보전협회 (1991) 환경보전, 13(224-235).
 Allen, S. L. and W. B. Robert (1984) Acid Rain Effects Research - A states report, JAPCA., 34(10).
 CRIEPI(Komae Research Laboratory) (1992) Acidic Deposition in Japan, Cogbill C.V. and Likens, G.E. (1974) Acid Precipitation in the Northern United States, Water Resource Research, 10(6).
 Cooper, H. H. & J. A. Lopez (1976) Chemical Composition of Acid Precipitation in Central Texas, WASP, 6.
 EPA-600/9-79036 (July 1980) Acid Rain.
 EPA (1983) Research outlook.
 Hendry, C. D. and P. L. Brezonik (1963) Chemistry of Precipitation at Gainesville Florida, E. S. & T., 14(6).
 Munger, J. W. and S. J. Eisenreich (1983) Continental-scale Variation in Precipitation Chemistry, E.S. & T., 17(1) 33-42.
 Peter, E. C. et al. (1984) Source-Receptor Relationships for Acid Deposition; Pure and simple? Critical Review Discussion Paper, JAPCA, 34(9).