

강수 분석자료의 신뢰성 검토에 관한 연구

강 공 언

원광보건전문대학 환경공업과

A Study on the Quality Assurance of Chemical Analysis Data of Precipitation Samples

Gong-Unn Kang

*Department of Environmental Industry
Wonkwang Public Health Junior College, Iksan, Korea*

Abstract

In order to ensure that all major cations and anions were accurately measured, the quality assurance checks of chemical analysis data by considering ion and conductivity balance of each precipitation sample were performed. To check the quality assurance of chemical analysis data, precipitation samples were collected by wet-only precipitation sampler at Seoul site and their chemical components were analyzed. By checking the problems for the screening methods of chemical analysis data used until recently, the *f* value expressed as the ratio of the sum of cations and anions equivalent concentration ($\Sigma C/\Sigma A$) was found to be not appropriate for data screening. Also, the scattering plot between cation and anion equivalent concentrations in each sample was found to show the general tendency of ion balance but was proved to not quantitate the standard of data screening at a set of samples of various concentration levels. A more appropriate value was therefore required, *h* value is defined as $(A-C)/C$ for $C \geq A$ and $(A-C)/A$ for $C < A$. This value was showed to check the ion balance in a viewpoint of quantitative as well as qualitative and to be useful in applying this expression to a measurement data set. However, the standard of data screening must vary in response to the ion concentration of sample. In this study, the quality assurance of chemical

analysis data was checked by considering both the ion balance evaluating by h value and the electrical conductivity. As these quality assurance checks were applied to Seoul data set, 67 valid samples were obtained. The result of statistical summary in the analytical parameter of precipitation samples collected for a certain period was found to be computed in the precipitation volume-weighted mean(VWM) rather than the arithmetic mean(AM), but pH in the VWM of hydrogen ion concentration. The annual VWM of pH values was 5.0(4.9~5.1).

I. 서 론

오늘날 전세계는 오존층 파괴, 지구 온난화, 산성우 등의 범지구적인 환경문제에 직면하고 있다¹⁻³⁾. 특히 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 광역대기오염 현상의 하나인 산성우는 산림, 호소, 농작물 등의 자연생태계와 인체 및 재산 등의 생활환경에 심각한 악영향을 주고 있으며⁴⁻⁶⁾, 또한 이는 대기오염물질의 장거리 이동에 의해 주변국가에도 피해를 야기하기 때문에 오늘날 국가간 외교분쟁의 소지가 되고 있어 더욱 그 중요성이 크다고 하겠다⁷⁻⁹⁾. 특히, 우리나라의 경우 국토의 절반 이상이 산성우를 중화시킬 잠재능력이 적은 화강암과 화강편마암으로 덮여 있어 산성우에 의한 토양, 산림 및 수자원 생태계에 미치는 피해가 다른 나라보다 커질 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 어느 나라보다 절실하다고 하겠다.

우리나라 환경부에서는 1983년 이후 전국의 주요 도시에 산성우 측정망을 구축하여 빗물의 산성도를 조사하므로써 각 지역별 산성우의 현황 및 그 실태를 파악하고 있으나 이들 측정망에서는 단지 빗물의 산성도 지표가 되는 pH만을 측정하고 있을 뿐 빗물의 성분조사가 전혀 이루어지고 있지 않은 실정이다^{10,11)}. 또한 지금까지의 산성우에 대한 국내 연구동향을 살펴보면 여러분야에서 이에 대한 연구

를 시도하여 왔지만 대부분이 대도시나 공업지역을 중심으로 하여 강수의 화학성상을 분석하여 해석하는데 초점을 둔 것으로 양질(high quality)의 분석자료 확보를 위한 자료의 정확성 검토에 대한 연구는 부족한 실정이다^{12,15)}. 산성우 문제는 어떤 한 지역에 국한된 대기오염문제가 아닌 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 지구규모의 광역적인 문제이기 때문에 오늘날 이에 대한 연구가 여러 곳에서 수많은 연구자들에 의해 이루어지고 있는데, 이러한 연구에 있어 무엇보다도 중요한 것은 산성우 분석자료에 대한 신뢰성 확보라 하겠다¹⁵⁾. 우리나라의 경우 이에 대한 검토가 전혀 이루어져 있지 않았거나 단지 최근에 들어서 강수시료의 양이온과 음이온의 당량농도비와 전기전도도의 실측치 및 계산치의 관계를 비교함으로써 분석자료의 신뢰성을 검토하고 있는 정도이다^{15,16)}. 산성우 측정 및 분석자료에 대한 일률적이고 체계적인 신뢰성 확보방법이 확립되어 있지 않아 향후 자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 교환 등 자료 해석상에 상당히 문제가 있을 것으로 드러나고 있어 강수 분석자료에 대한 일관성 있는 신뢰성 확보방법이 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 강수시료 분석자료의 적합한 신뢰성 검토방법을 확립하기 위하여 우리나라 서울지역에서 강수를 채취하여 그 화학성분을

측정 및 분석하였다. 또한 현재 국내에서 사용되고 있는 강수분석자료의 신뢰성 확보방법에 대한 문제점을 검토하였으며, 본 연구에서 채취한 강수시료에 대하여 그 화학분석 직후 분석자료에 적합한 신뢰성 검토방법을 적용하여 문제시료에 대한 재분석을 실시함으로써 양질의 분석자료 확보를 시도하였다.

II. 실험방법

1. 시료채취

시료채취는 대도시인 서울특별시 성동구 광장동에 위치하고 있는 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 17m)에서 하였다. 시료는 강하먼지(dry fallout), 꽃가루(plant particles), 흙먼지(soil dust) 등과 같은 전성강하물(dry deposition)의 영향을 받지 않도록 비(rain)와 눈(snow) 등의 강수만 채취하는 습성일괄방식(wet-only method)을 사용하여 채취하였다¹⁷⁾. 또한 강수시 비가 내리는 처음부터 비가 그치는 순간까지 전량채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였다.

2. 분석방법

채취된 강수시료는 실험실로 운반되어 바로 pH와 전기전도도를 측정하고 공극(pore size)이 0.45 μm 인 밀리포아필터(HAWP 04700 millipore filter)로 여과하여 분석시까지 4°C의 냉장고에서 보관하였다. 이때 강수 중의 입자상물질이 제거된 여액(filtrate)을 수용성 성분의 분석시료로 사용하였다. 시료의 분석항목에 따른 분석방법과 분석기기는 Table 1과 같다. 여기에서 pH와 전기전도도는 pH 전극(pH/Ion analyser-250, Corning 사제)과 전기전도도계(electric conductivity meter SC-17A, Sontex 사제; CM-20S, TOA 사제)를 사용하여 각각 측정하였다. 시료 중의 수용성 음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- 및 NO_2^- 는 PCI-201S 음이온 분석칼럼과 TOA ICA-3030 전도도검출기가 장착된 이온크로마토그래프(ion chromatograph; TOA 사제)를 사용하여 분석하였으며, 구체적인 분석조건은 Table 2와 같다.

수용성 양이온인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 및 Na^+ 는 원자흡광광도계로 분석하였으며, NH_4^+ 는 흡광광도계를 사용하여 인도페놀법(indophe-

Table 1. Analytical parameter, method and instrument for chemical analysis of precipitation samples.

Analytical parameter	Method	Instrument
pH	Electrode method	pH/ion analyser-250, Corning Inc.
Electric conductivity	Electrode method	Conductivity meter SC-17A, Sontex Inc.; CM-20S, TOA Inc.
SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , NO_2^-	Ion chromatography	ICA-3000, TOA Inc.
NH_4^+	Indophenol blue method; Ion chromatography	UV-240, Shimadzu Inc.; Dionex 100, Dionex Inc.
Na^+ , K^+	Atomic absorption	GBC 901, GBC Inc.;
Ca^{2+} , Mg^{2+}	spectrophotometry; Ion chromatography	AA 6500, Shimadzu Inc.;
		Dionex 100, Dionex Inc.

nol blue method)으로 각각 측정하였다. 또한 양이온 성분은 양이온 분석 전용칼럼(CG 12, CS 12; Dionex 사제)이 장착된 이온크로마토그래프(DX-100; Dionex 사제)를 사용하여 그 성분농도를 측정하였으며, 이것을 원자흡광광도법(A.A.S. method; GBC 사제)에 의한 측정치와 비교·분석하므로써 분석오차에 의한 영향을 최소화하고자 노력하였다. 이온크로마토그래프를 이용한 양이온 성분의 분석시

구체적인 분석조건은 Table 3과 같다. 이때 이온크로마토그래프의 분석감도를 향상시키기 위한 써프레스서(suppressor)로는 탈이온수에 의한 CSRS(cation self-regenerating suppressor; Dionex 사제)를 사용하였다. Fig. 1은 측정기간 동안에 채취한 임의의 강수시료에 대한 음이온과 양이온 성분의 전형적인 이온크로마토그램(ion chromatogram)과 그 분석결과를 나타낸 것이다.

Table 2. Analytical conditions of ion chromatograph for the determination of anion components in precipitation samples.

Items	Analytical conditions
Column	TOA PCI-201S
Detector	TOA ICA-3030 electric conductivity detector
Eluent	2.5 mM phthalic acid + 2.4 mM trishydroxy methyl aminomethane pH 4.0
Flow rate	1.5 mL/min
Pressure limit	250 kg/cm ²
Response	Middle
Mode	1
Temp. of constant temperature bath	37°C
Cell temperature	40°C
Measuring range	3.2 μ S/cm F.S.
Multiply	$\times 1$
Polarity	+ (plus)
Sample injection volume	10 μ L

III. 결과 및 고찰

강수시료의 화학성분을 측정하여 얻은 분석자료의 평가 및 해석에 앞서 그 분석자료의 신뢰성을 검토(quality assurance of chemical analysis data)하여 분석자료의 사용여부(data screening)를 결정하여야 한다. 그런데 우리나라의 경우 이에 대한 검토가 전혀 이루어져 있지 않았거나 단지 최근에 들어서 강수

시료의 이온밸런스(ion balance)와 전기전도도의 실측치(ECobs) 및 계산치(ECcal)의 관계를 비교, 분석함으로써 분석자료의 신뢰성을 검토하고 있으나 그 정도를 정량화하여 일관성 있게 검토하지 못하고 있는 실정이다. 여기에서 이온밸런스의 원리는 강수중의 주요 수용성 이온성분중 음이온과 양이온 농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것이다. 따라서 어떤 강수시료의 이온성분을 분석한 결과 양이온과

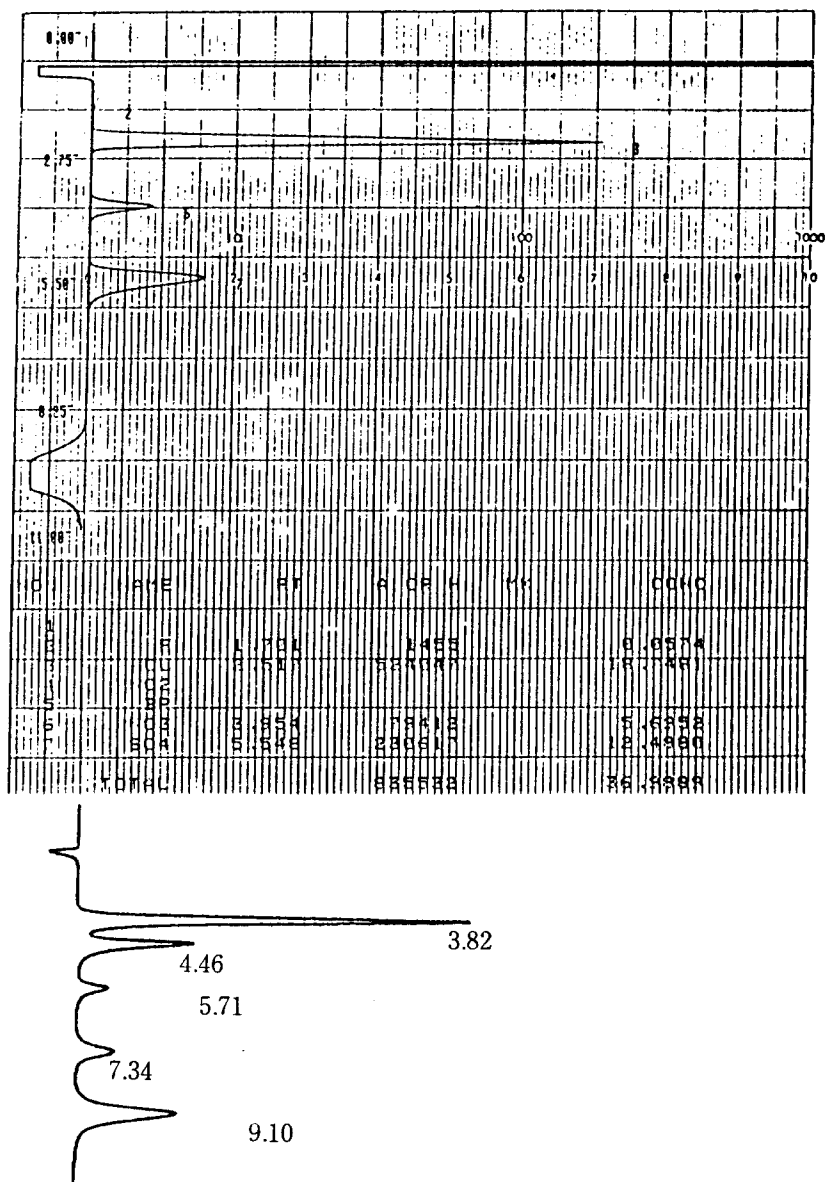


Fig. 1. Typical ion chromatogram of anion and cation for precipitation sample.

Table 3. Analytical conditions of Dionex DX-100 ion chromatograph for the determination of cation components in precipitation samples.

Items	Analytical conditions
Separate column	CS 12
Guard column	CG 12
Detector	CDM-3 electric conductivity detector
Suppressor	CSRS(4mm) with external water mode
Eluent	20 mM methansulfonic acid
Flow rate	1.0 ml/min
Sample injection volume	25 μ L

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. 전기전도도의 계산치는 다음과 같은 식으로부터 산출된다^{2,18)}. 여기에서 전기전도도의 단위는 μ S/cm이고, []는 각 이온성분의 당량농도(μ eq/L)이다.

$$EC_{cal} = \{ [349.81[H^+] + 73.55[NH_4^+] + 59.50[Ca^{2+}] + 73.50[K^+] + 53.05[Mg^{2+}] + 50.10[Na^+] + 71.46[NO_3^-] + 80.02[SO_4^{2-}] + 76.35[Cl^-] \} \times 10^{-3}$$

본 연구에서는 강수의 화학적 성분 분석시 양질(high quality)의 분석자료를 얻기 위하여 강수시료의 분석 직후 이온밸런스 및 전도도발란스를 이용하여 분석시료를 검토한 후,

문제시료를 재분석하였다. 또한 강수시료중 양이온 성분의 농도 분석시 이를 원자흡광광도법뿐만 아니라 강수시료중의 양이온 분석용 칼럼이 장착된 이온크로마토그래피법을 사용하여 그 성분농도를 측정, 비교함으로써 이들 이온성분의 분석오차에 의한 영향을 최소화하고자 노력하였다.

강수시료의 화학성분을 분석한 후 문제시료를 검토하고 재분석한 결과 총 77개의 분석자료가 확보되었다. 이중 강수시료의 채취량이 소량이어서 pH와 전기전도도 측정이 불가능한 시료는 이온밸런스와 전기전도도에 의한 분석자료의 신뢰성 검토가 곤란하므로 신뢰성 검토자료에 포함시키지 않았다. 따라서 분석자료의 신뢰성 검토에 사용된 시료수는 70개가 되었다.

분석자료의 신뢰성을 검토하기 위하여 본 연구에서는 먼저 이온밸런스를 이용한 신뢰성 검토에 가장 일반적으로 사용되고 있는 강수중의 총양이온 성분의 당량농도(equivalent concentration of total cations; 이하 C)와 총음이온 성분의 당량농도(equivalent concentration of total anions; 이하 A)의 비 즉 (C/A)를 f라고 할때 이 f 값을 사용하여 강수시료의 총양이온과 총음이온의 이온밸런스 평가를 시도하였다.

Fig. 2는 강수시료중의 총양이온과 총음이온 성분간의 이온밸런스를 이루지 않은 정도(imbalance; IB)를 두 가지 이온성분중 고농도 이온성분의 농도에 대한 총양이온과 총음이온 성분의 농도차의 절대치(IB)로 정의할 때 각각의 강수시료로부터 산출한 f 값과 IB 값의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서 강수시료의 총양이온과 총음이온의 당량농도가 같게

되어 이온밸런스를 이루게 되면 f 값은 1이 되며, 이온밸런스를 이루지 않을 경우 1로부터 멀어지게 되는데 이것은 강수중의 양이온 혹은 음이온중 어느 한쪽이 부족한 것을 의미한다. 그런데 f 값은 $C < A$ 인 경우 IB와 선형의 직선관계를 나타낸 반면에 $C > A$ 인 경우 IB와 비선형적인 관계를 나타내므로써 두 이온의 대소에 따라 이온밸런스를 일관성 있게 평가할 수 없게 되므로 이 f 값을 사용하여 강수의 이온밸런스를 평가하는 것은 바람직하지 않은 것으로 나타났다.

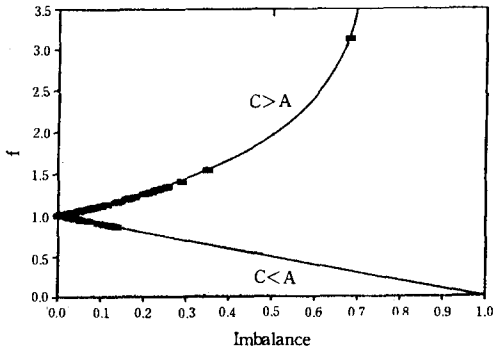


Fig. 2. Relationship between f and Imbalance value in precipitation samples.

$$\text{Here, } f = \frac{\text{equivalent conc. of total cation}}{\text{equivalent conc. of total anion}} = \frac{C}{A}$$

$$\text{Imbalance} = \frac{|C - A|}{\text{high conc. among } C \text{ and } A}$$

따라서 강수시료의 총양이온과 총음이온 성분의 당량농도를 구한 후 이것을 x-y 직선좌표에 각각 나타내어 그 분포도(scattering plot)로부터 강수시료의 이온밸런스 평가를 시도하였다. Fig. 3은 측정기간 동안에 강수시료 중의 총양이온과 총음이온 성분을 x-y 직선좌표에 나타낸 것으로 그 상관계수는 0.964로 나타나 고도로 유의한 상관성($p < 0.001$)을 갖는 것으로 나타났으며, 그 회귀식은 $C = 0.$

$9987A + 0.0237$ 인 것으로 나타났다. 여기에서 회귀식의 기울기가 1에 가깝고 그 절편이 영(zero)에 근접하게 됨으로써 강수시료중에 존재하는 총양이온 농도와 총음이온 농도의 선형적인 대응관계를 알 수 있었다. 그러나 이러한 방법으로는 강수시료중의 양이온과 음이온의 이온밸런스에 대한 전반적인 경향을 파악할 수 있지만 이온성분의 농도가 서로 다른 강수시료의 경우 분석자료의 신뢰성 여부를 파악할 수 있도록 그 이온밸런스 정도를 정량화하기 위한 기준설정이 곤란하게 되므로 분석자료의 정확한 신뢰성 확보가 불가능하게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 방법이 요구되는데 본 연구에서는 $C \geq A$ 이면 $(A - C)/C = h$ 로 반면에 $C < A$ 이면 $(A - C)/A = h$ 로 하여 이것을 앞에서 정의한 IB값의 산출치와 비교하는 방법을 사용하여 분석자료의 이온밸런스 평가를 시도하였다. 여기에서 h 값의 절대치($|h|$)가 1에서 벗어난 강수시료에 대해서는 측정오차가 주원인인 것으로 판단하고 있다^{17, 19)}.

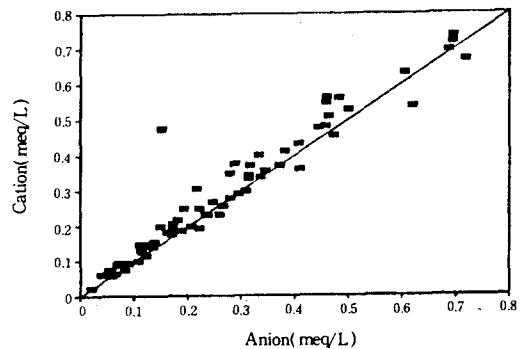


Fig. 3. Relationship between total cation and anion components in samples.

Fig. 4는 강수시료의 화학성분으로부터 산출한 h 값과 IB 값의 관계를 나타낸 것이다.

여기에서, h 값은 양이온과 음이온의 대소에 관계없이 0을 중심으로 IB 값과 선형의 직선 관계를 나타내므로써 강수시료의 이온밸런스 정도를 보다 정확하게 정량화 할 수 있게 되어 분석자료의 신뢰성 평가가 가능하게 되었다. 총양이온과 총음이온이 이온밸런스를 이루게 되면 h 값은 영(zero)이 된다. 또한 h 값의 절대치는 상대 이온성분에 대한 부족한 이온성분의 크기를 나타내고 h 값의 부호는 부족한 이온성분이 무엇인가를 보여주므로써 이온밸런스의 정성 및 정량분석이 가능하게 된다. 즉, 이러한 방법은 양이온 성분과 음이온 성분 중 어느 이온성분이 높은 농도를 갖는 이온성분에 비해 얼마만큼 부족한지 파악할 수 있어 이온밸런스가 이루어지지 않는 이유를 규명할 수 있게 됨으로써 문제시료에 대한 재분석 등을 통하여 양질의 분석자료 확보에 큰 도움이 될 것으로 생각된다¹⁹⁾.

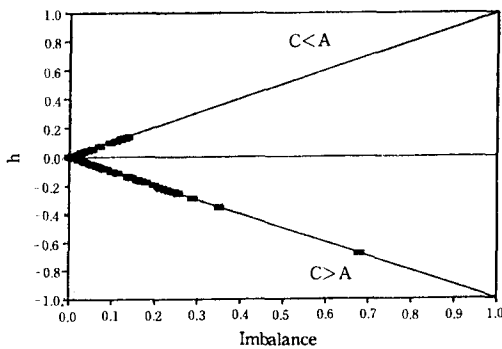


Fig. 4. Relationship between h and Imbalance value in samples.

Here, $C \geq A, \frac{A-C}{C} = h$

$C < A, \frac{A-C}{A} = h$

강수 분석자료의 신뢰성 평가시 |h| 값이 클수록 분석자료의 이온밸런스 정도가 낮게

되는데 본 연구에서는 이온밸런스 정도를 정량화하기 위한 기준으로 h 값의 절대치를 0.5로 설정하였으며, 이때 그 절대치가 0.5 이상인 강수시료에 대해서는 그 분석자료에 대한 신뢰도가 낮은 것으로 추정하였다. 여기에서, 대부분의 강수시료가 이온밸런스를 나타내는 0을 중심으로 분포하고 있으나 음(-)의 범위에 더 많이 집중되어 있어 대부분의 시료가 양이온 성분의 농도에 비하여 음이온 성분의 농도가 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 이것은 대기중에 존재하는 CO₂ 해리에 의한 탄산(CO₃²⁻) 및 중탄산염(HCO₃⁻)과 유기산(organic acid) 등의 영향으로 추정되며, 이를 분석하여 보정할 경우 시료의 이온밸런스 정도는 더욱 향상될 것으로 판단된다²⁰⁾. h 값의 분포에서 허용기준치인 0.5 보다 큰 강수시료는 1995년 5월 13에서 5월 14일 동안 채취한 것으로 나타났다. 그러나 |h| 값에 의한 이온밸런스의 정도 평가시 저농도 시료에 대해서는 측정오차가 상대적으로 커지기 때문에 그 분석시료의 |h| 값은 커지는데 이것은 측정상의 한계성에 의한 불가피한 결과이므로 저농도 시료에 대해서는 그 보다 완화된 허용기준치를 적용하여 분석자료의 신뢰성을 평가하여야 할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 강수시료의 이온농도에 따른 h 값의 변화를 파악하기 위해 각 강수시료중의 총양이온과 총음이온 농도의 합을 구하여 이것을 x-y 직선좌표에 나타낸 것으로 저농도 시료에 있어서 h 값은 넓은 폭의 값을 갖는데 반하여 농도가 증가할수록 0을 중심으로 일정하게 분포하는 것으로 나타났다. 그리고 위에서 |h| 값의 허용기준치인 0.5 보다 큰 시료의 경우 대체로 고농도에 해당되기 때문에 이

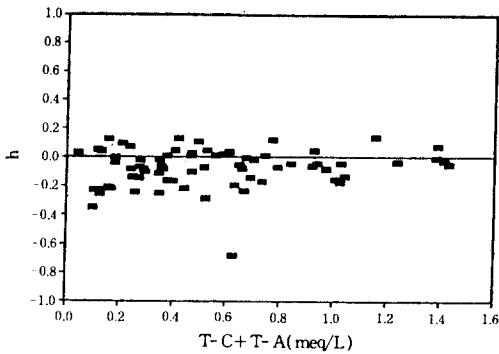


Fig. 5. Relationship between h value and total ionic components in samples.

시료에 대한 분석자료는 신뢰성에 문제가 있는 것으로 평가하였다.

Fig. 6은 전기전도도의 실측치와 계산치의 관계를 각 지역별로 나타낸 것으로 일부 강수 시료를 제외하고 거의 대부분의 시료가 전기전도도의 실측치(ECobs)와 계산치(ECcal)가 같게 되는 실선을 중심으로 분포하는 것으로 나타났다. 강수중 전기전도도의 실측치와 계산치에 대한 상관계수는 0.969로 99% 유의수준(significance level)에서 유의한 상관성을 갖는 것으로 나타났으며, 그 회귀식은 $EC_{obs} = 1.0501EC_{cal} - 2.122$ 이었다. 여기에서 회귀식의 기울기가 1에 가까워 전기전도도의 실측치와 계산치의 선형적인 대응관계를 갖는 것으로 나타났는데 이것으로부터 본 연구에서 분석한 강수의 이온성분들이 이들 지역 강수중에 존재하는 주요이온성분인 것을 확인할 수 있었다. 따라서 실선에서 벗어나 있는 강수시료의 경우 h 값에 의한 이온밸런스 검토시 신뢰성에 문제가 있는 것으로 추정되는 시료와 같은 것으로 전기전도도의 실측치와 계산치도 일치하지 않아 분석자료의 신뢰성에 문제가 있는 것으로 판단하였다.

이와같이 강수의 화학성분에 대한 분석자료

의 신뢰성 검토시 문제가 있는 것으로 추정되는 강수시료의 분석자료에 대해서는 이상치(outliers)로서 제거하였다. 그 결과 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 시료수는 67개인 것으로 나타났으며, 강수 분석자료의 평가 및 해석시 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 이들 자료만을 사용하였다. 이외에 산성강하물 분석시 보다 양질의 자료를 얻기 위해서는 국내 산성우에 대한 공동연구를 활성화하여 공동시료를 상호교환 분석한 후 분석자료를 상호검토(cross check)하는 것이 바람직할 것이다.

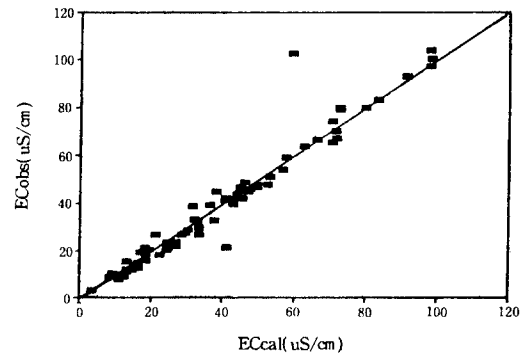


Fig. 6. Relationship between ECobs and ECcal in precipitation samples.

Table 4는 분석자료에 대한 신뢰성을 검토한 결과 얻은 강수의 pH, 전기전도도 및 주요 수용성 이온성분의 농도에 관한 분석결과치를 요약하여 나타낸 것으로 이때 산출된 각 분석항목의 결과치는 강수시료에 대한 강수량으로 가중한 산술평균치(volume-weighted arithmetic mean; VWM), 강수시료의 강수량을 고려하지 않는 단순 산술평균치(arithmetic mean; AM), 표준편차(standard deviation; STD) 그리고 최대값(maximum; MAX) 및 최소값(minimum; MIN)으로 각각 나타내었다. 그런데 강수의 산성도(precipitation acid-

ity)를 나타내는 pH의 경우 그 산출방법이 여러가지가 있으나 이 값이 H⁺ 농도에 의한 대수값으로 정의되기 때문에 pH의 강수량 가중평균치(pH of VWM)는 (1) 식과 같이 먼저 pH를 H⁺ 농도로 환산한 후 이것을 다시 강수량으로 가중한 H⁺ 농도를 구하고 최종적으로 pH로 환산하여 산출하였다. 그리고 pH의 요약치중 ()의 결과치는 (4)식과 같이 각각

의 강수시료의 pH로부터 H⁺ 농도를 구한 후 이것을 단순산술평균하여 다시 pH로 환산하여 나타낸 것이다. 여기에서 n은 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 시료의 수를 의미하고, H⁺는 각 시료의 pH로부터 산출한 수소이온의 몰중량농도(mole/L)를, P_i는 각 시료의 강수량(mm)을 그리고 A_i는 각 시료중 이온성분의 당량농도(ueq/L)를 의미한다.

Table 4. Analytical results of chemical composition in precipitation samples at Seoul.

	pH	ECobs	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
		(uS/cm)	(ueq/L)							
VWM*	4.98	24.4	42.5	8.1	8.3	24.6	69.6	32.4	27.1	90.4
AM#	5.44(5.10)§	37.3	71.4	14.2	13.3	44.4	108.5	50.1	51.2	141.4
STD	0.62	20.8	57.8	12.8	8.6	40.6	75.0	42.5	45.7	79.1
MAX	6.88	78.1	206.7	52.3	31.2	140.6	286.4	155.6	165.0	306.6
MIN	4.46	8.1	1.5	0.0	2.1	7.2	11.2	10.3	7.0	27.6

* VWM: volume-weighted arithmetic mean

$$\text{VWM of pH} = -\log\left[\frac{\sum_{i=1}^n (H^+_{i} \times P_i)}{P_i}\right] \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{VWM of analytical parameter except pH} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (A_i \times P_i)}{P_i}\right] \dots\dots\dots (2)$$

AM: arithmetic mean

$$\text{AM of analytical parameter} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (A_i)}{n}\right] \dots\dots\dots (3)$$

§ (5.10):

$$\text{AM of pH} = -\log\left[\frac{\sum_{i=1}^n (H^+_{i})}{n}\right] \dots\dots\dots (4)$$

Here, n: the number of valid sample

H⁺_i: H⁺ concentration of event i

P_i: rainfall of event i

A_i: analytical parameter of event i

측정기간 동안 서울지역 강수의 월평균 pH는 4.46~6.88 범위였으며, 강수량으로 가중한 년평균 pH(VWM of pH)는 강수의 자연산성도의 pH 5.6 이하인 pH 4.98로 나타났

다. 반면에 pH를 강수량으로 가중하지 않고 단순산술평균치(AM)로서 산출하였을 경우 pH는 5.44로 나타났으며, 각 시료의 pH로부터 H⁺ 농도를 구한 후 이것을 단순산술평균

하여 다시 pH로 환산하였을 경우 pH는 5.10으로 나타났다. 이것은 앞에서 산출한 강수량으로 가중한 산술평균치와 일치하지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서, 오늘날 어떤 지역의 강수의 오염도 평가시 빗물의 산성도 지표가 되는 pH만을 측정하여 평가 및 해석하고 있는 시점에서 무엇보다도 이에 대한 산출방법은 중요하다고 하겠다. 그런데, 강수시료의 측정항목중 pH는 그 시료의 액성을 나타내는 지표로서 이것은 시료중 수소이온 몰중량농도 ($[H^+]$; mole/L)의 역수에 대한 상용대수값으로 정의되기 때문에 이에 대한 분석자료의 요약치를 산출시 각 시료의 $[H^+]$ 로부터 그 평균값을 산출한 후 pH를 구하는 것이 측정기간 동안의 전체 강수시료의 액성을 잘 반영하게 됨으로 pH의 산술평균치보다 H^+ 농도의 산술평균치로부터 산출하는 것이 바람직한 방법이라 하겠다. 또한 어떤 지역에서 일정기간 동안에 내린 빗물의 양이 서로 다를 경우가 기간 동안에 내린 강수의 전반적인 산성도에 대한 대표값을 산출하고자 할때 강수시료중 $[H^+]$ 의 단순산술평균치에 의해 산출된 pH보다 각각의 시료에 대한 강수량을 가중하여 계산한 산술평균치가 측정기간 동안 내린 빗물의 산성도를 보다 잘 요약하여 나타낼 수 있기 때문에 후자의 방법을 사용하여 강수시료의 pH를 산출하는 것이 바람직할 것이다. 지금까지의 국내 산성우에 관한 측정자료에 따르면 대부분이 단지 강수시료의 단순산술평균 pH만을 구하여 그 지역 빗물의 산성도에 대한 대표값으로서 해석하고 있는데, 이는 측정기간 동안에 내린 그 지역 빗물의 산성도 특성을 정확하게 반영하지 못하게 될 것으로 생각된다.

강수시료의 pH가 그 산출방법에 따라 서로 다르게 되는 이유는 강수량으로 가중하여 산출한 평균치가 시료의 pH값 이외에 그 시료의 강수량의 크기에 따라 영향을 받게 되기 때문으로 판단된다. 즉, 이것은 각각의 시료에서 강수량이 많은 시료의 pH가 강수량이 적은 시료의 pH보다 평균치에 대한 영향이 상대적으로 크게 되기 때문이다.

Fig. 7은 시료의 강수량에 따른 pH의 경향을 파악하고자 직선좌표에 각각의 강수시료에 대한 pH와 강수량의 크기(mm)를 나타낸 것이다. 여기에서 강수의 pH가 강수초기에는 큰 범위에 걸쳐 존재하지만 강수량이 많을수록 점차 낮아지는 경향을 보여주고 있는데 이것은 이들 측정지역에서 장시간 동안 계속해서 비가 내릴 경우 점차 낮은 산성도를 나타낸다는 것을 의미한다. 이러한 역상관관계는 이미 Moldan과 Morgan²¹⁾, Savoie 등²²⁾ 및 Azhari F. M. 등²³⁾에 의해서도 보고된바 있다. 이러한 이유는 강수지역의 지형과 지역적인 특성, 그리고 강수시의 기상조건 및 대기의 조성 등 여러가지 복잡한 요인에 의한 영향으로 단적으로 설명하기는 어려우나, 강우량이 적은 경우 측정지역 대기중에 존재하는 산성물질이 알칼리성 물질에 비해 상대적으로 많거나 또는 적어 그 pH 존재 범위가 광범위한 반면에, 강우량이 증가할수록 대기중에 존재하는 알칼리성 물질이 산성물질에 비해 빠르게 제거됨으로써 상대적으로 강수의 pH가 낮아지는 것으로 추정되고 있다. 즉, 본 연구에서 강수량으로 가중한 pH가 단순산술평균치보다 낮게 되는 이유는 강수량이 증가할수록 pH가 상대적으로 낮아지게 되고 이것이 강수량이 적은 시료의 pH보다 상대적으로 크게 영향을

주기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 H⁺를 제외한 다른 수용성 이온성분의 경우 산출결과에 따른 차이를 파악하기 위하여 그 당량농도비를 나타낸 것으로 대부분의 이온성분이 단순산술평균치가 강우량가중평균치에 비해 약 2배에 가까운 높은 농도차를 나타낸 것을 알 수 있었다. Fig. 9는 이러한 이유를 파악하기 위하여 강수량에 따른 각 이온성분의 당량농도를 나타낸 것으로 모든 이온성분의 농도가 강수량이 증가할수록 그 농도는 낮아지는 것을 알 수 있었다. 강수량 가중평균 농도산출시 상대적으로 농도가 낮은 시료의 경우 강수량이 많아 가중치가 상대적으로 커지기 때문에 각 분석항목의 단순산술평균치보다 낮은 것으로 판단된다. 이와같이 강수시료의 분석결과(대표값)는 분석자료의 산출방법에 따라 서로 달라지게 되므로 이에 대한 산출방법은 중요하게 되므로 반드시 그 산출과정을 제시해 주어야 한다. 그런데 어떤 특정지역에서 일정기간 동안 채취한 강수시료의 pH에 대한 대표값을 산출한 방법과 같이 각 분석항목의 산출방법도 강수량가중치가 측정기간 동안의 강수의 화학적인 특성을 더 잘 대표하여 나타낼 수 있기 때문에 이러한 방법을 이용하여 산출하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 더욱이 오늘날 산성우에 관한 연구자료에 따르면 전세계적으로 거의 대부분이 이러한 산출방법을 사용하여 대상지역에서의 강수의 분석자료를 해석하고 있으며, 자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 상호교환 등 분석자료의 정확한 평가와 해석을 위해서는 일률적이고 체계적인 산출방법이 요구되는데 우리나라의 경우도 이러한 산출방법을 통일하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

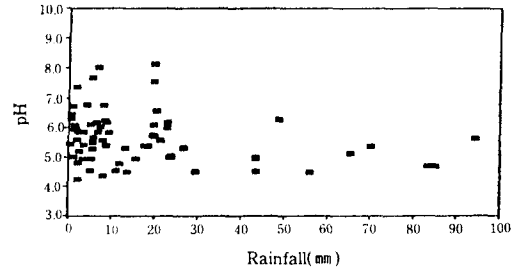


Fig. 7. Relationship between pH and rainfall in precipitation samples.

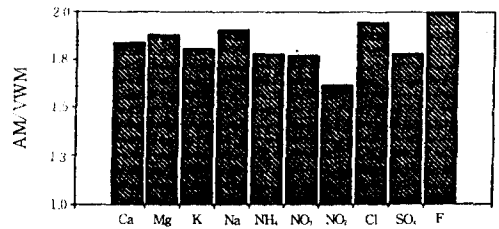


Fig. 8. Relationship between AM and VWM of analytical parameters in samples.

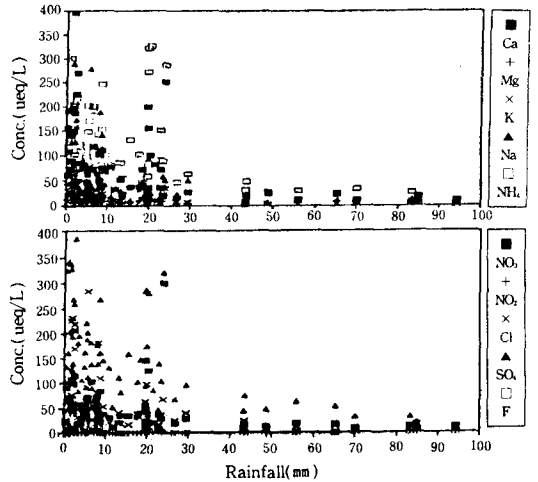


Fig. 9. Relationship between each ion equivalent conc. and rainfall in samples.

IV. 결 론

강수시료의 화학적 성상에 대한 분석자료의 신뢰성 검토방법을 확립하기 위하여 우리나라

서울지역에서 강수를 채취하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 지금까지 국내에서 사용되고 있는 강수 분석자료의 신뢰성 확보방법에 대한 문제점을 검토한 결과 양이온과 음이온의 비를 이용한 f 값의 경우 이온의 대소에 따라 그 비가 일정하지 않았으며, 양이온과 음이온의 분포도는 농도가 서로 다른 시료의 경우 이온밸런스의 정량화가 곤란한 것으로 나타났으며, 분석자료의 신뢰성 검토시 |h| 값을 이용한 이온밸런스와 전기전도도의 실측치 및 계산치를 비교, 분석하는 방법이 가장 적합한 것으로 나타났다. 또한 이것은 이온밸런스의 정성 및 정량분석이 가능하여 문제시료에 대한 재분석 등을 통하여 양질의 분석자료 확보에 큰 도움이 될 것이다. 여기에서 분석한 자료의 신뢰성을 검토한 결과 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 시료 수는 67개이었다.
2. 측정기간 동안 강수량으로 가중한 년평균 pH는 강수의 자연산성도의 pH 5.6 이하인 5.0(4.5~6.9)으로 나타났으며, 단술산술평균치는 5.4로 나타났다. 다른 수용성 성분의 경우 대부분의 이온성분이 그 산출방법에 따라 2배 정도의 농도차를 나타내었다. 이와같이 강수시료의 분석결과(대표값)는 그 산출방법에 따라 서로 달라지게 되므로 이에 대한 산출방법은 중요하게 되는데, 단술산술치보다 각 분석항목의 강수량가중치가 측정기간 동안의 강수의 화학적인 특성을 더 잘 대표하여 나타낼 수 있기 때문에 후자의 방법을 사용하여 산출하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 더우기 오늘날 산성우에 관한 연구자료에 따르면 전세계적으로

거의 대부분이 후자의 산출방법을 사용하여 대상지역에서의 강수의 자료를 해석하고 있으며, 자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 상호교환 등 분석자료의 정확한 평가와 해석을 위해서는 일률적이고 체계적인 산출방법이 요구되는데 우리나라의 경우도 이러한 산출방법을 통일하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 玉置元則: 地球規模大氣汚染に關連する簡易測定法, 環境技術, 19(4), 218-231, 1990.
2. 原 宏: 酸性雨-第3講 酸性雨のデータおどうみか-, 大氣汚染學會誌, 26(3), A51-A59, 1991.
3. Dennis Lamb and Leonore Comrie: Comparability and precision of MAP3S and NADP/NTN precipitation chemistry data at an acidic site in eastern north America, Atmos. Environ., 27(13), 1993-2008, 1993.
4. American Chemical Society: Acid deposition(Many new findings on this field were reported at the recent meeting of the American Chemical Society, Environ. Sci. Technol., 16(6), 323A-327A, 1982.
5. 김갑태: 인공산성우가 처리된 분식한 은행나무유묘의 생장과 생리적 특성과의 상관, 한국 대기보전학회지, 3(1), 13-26, 1987.
6. 環境廳酸性雨土壤植生影響研究會: 酸性雨土壤・植生への影響, 公害研究對策センター, 114-130, 1990.
7. Kousuke Y., Tsutomu T., Fumio T.,

- Makoto N. and Manabu G. : An analysis of precipitation chemistry measurements of Shimane, Japan, *Atmos. Environ.*, 24(A), 1990.
8. 정용승, 김태군 : 한국 서해안에서 관측된 산성비의 발원지 추적 연구, *한국대기보전학회지*, 7(3), 203-207, 1991.
 9. Charles L. B. and Kathy A. T. : Precipitation-chemistry measurements from the California acid deposition monitoring program, 1985-1990, 27A(11), 1755-1763, 1993.
 10. 손동헌, 양성철 : 서울시의 산성물질 강하 현상에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 1(1), 33-41, 1985.
 11. 김희강, 강병욱, 강공언, 조기철, 이종훈, 임재현, 이주희 : 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성강하물의 침착특성에 관한 연구, *한국과학재단 보고서*, 10-50, 1995.
 12. 김주형, 유명진, 박성배 : 산성비 원인물질 규명을 위한 우수중의 이온분석에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 10(3), 19-27, 1988.
 13. 박성배, 박상현, 김민영, 강희곤, 김영광, 이상열 : 서울지역의 산성강우현상에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 5(2), 42-54, 1989.
 14. 구자공, 박경렬 : 대전지역 산성강우의 화학적특성에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 9(2), 147-153, 1993.
 15. 강공언, 강병욱, 김희강 : 강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 11(1), 57-68, 1995.
 16. 강공언, 강병욱, 김희강 : 해안지역과 도시 지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 8(3), 191-197, 1992.
 17. 酸性雨調査法研究會 : 酸性雨調査法-試料採取, 成分分析とデータ整理の手引き- 酸性雨調査法研究會, 179-259, 1993.
 18. 宗森 信 : わが國における酸性雨の分析データの解析, *環境技術*, 22(10), 590-598, 1993.
 19. Hiroshi H. et al. : A Quantitative index of the ion balance for precipitation chemistry, *Environmental Technology Letters*, Vol. 7, 597-600, 1986.
 20. 심상규, 강창희, 김용표 : 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, *한국대기보전학회지*, 10(2), 103, 1994.
 21. Moldan H. M. and Morgan J. J. : Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, *Atmos. Environ.*, 21, 2383-2395, 1981.
 22. Savoie D. L., Prospero J. M. and Nees R. T. : Washout ratio of nitrate, non-seasalt sulfate and seasalt on Virginia Key, Florida and on American Samoa, *Atmos. Environ.*, 21, 103-112, 1987.
 23. Azhari F. M. et al. : Chemistry of atmospheric precipitation at the western Arabian Gulf coast, *Atmos. Environ.*, 24A(12), 2927-2934, 1990.