

경기도 성남시, 인천시, 강원도 강릉시, 충북 청원군 강수의 화학적 성분에 관한 비교 연구

박 국 태 · 문 경 언 · 허 정 구 · 홍 현 복

한국교원대학교 화학교육과
(1994년 11월 25일 접수)

A Comparative Study on the Chemical Compositions of Precipitations in Sungnam City of Kyunggi Province, Inchon City, Kangneung City of Kangwon Province, and Chongwon-gun of Chungbuk Province

Kuk-Tae Park, Gyung-Eon Moon, Jeong-Goo Heo and
Hyun-Bok Hong

*Dept. of Chemical Education, Korea National University of Education,
Chungbuk 363-791, Korea*

(Manuscript received 25 November 1994)

Abstract

A comparative study on the chemical compositions of precipitations from February 1993 to April 1993 in Sungnam city of Kyunggi province, Inchon city, Kangneung city of Kangwon province, and Chongwon-gun of Chungbuk province has been performed. The metal cation and anion concentrations were measured by atomic absorption spectrometer and ion liquid chromatography, respectively. pH/Ion meter and direct nesslerization method were used for the concentration measurements of H^+ and NH_4^+ ions, respectively. The quantitative orders of the cation and anion average concentrations, correlation coefficients between the ion concentrations, and pH values are used for chemical analysis on the environmental pollution and pollutant sources in the urban, suburban, seaside, and rural areas of the Korean Peninsula.

Key Words : Chemical compositions, Correlation coefficients, Environmental pollution.

1. 서 론

산업사회로의 급속한 발전에 따른 인위적인 환경오염 중에서 산성강수(acid precipitation)에 의한 자연 환경 및 생태계의 파괴가 심각한 문제로 대

두되고 있다. 산성강수가 농작물에 피해를 주고 산림을 손상시키며, 강과 호수 그리고 지표수 및 지하수의 산성화를 초래하여 사람의 건강에 영향을 미치고 자연 생태계를 파괴하고 있을 뿐만 아니라, 대리석과 철골 구조물을 부식하므로 건물과

다리 등의 시설물에 악영향을 주며, 문화재급의 조각과 기념물들을 흉한 모습으로 변화시키고 있다.

산성강수에 대한 연구는 1853년 Robert Angus Smith가 영국의 Manchester 시 주변 빗물의 화학적 성분들을 조사한 것이 처음인 것으로 알려져 있다. 그러나 그 후 1세기 동안은 산성강수에 대해서 관심을 끌지 못하다가, 1961년 스웨덴의 Svante Odine이 지표수 측정망을 운영하여 산성강수의 원인이 대기오염 물질의 장거리 이동임을 밝히고, 강수의 주요 이온과 산성도(acidity)가 계절에 따라 변화함을 밝혔다(Seinfeld, 1986).

일반적으로 산성강수가 광범위하게 나타난 것은 1960년대 이후 소위 높은 굴뚝정책(tall stack strategy)에 의해서인데, 이는 굴뚝을 높임으로 인하여 대기오염 물질을 장거리로 이동시켜 주민의 피해를 줄이고자는 의도였다. 그러나 이는 오히려 산성강수가 광범위한 지역에서 나타나는 결과를 초래하게 되었다(심상규, 1992).

1960년대 이후 영국과 스웨덴을 비롯한 서유럽과 미국의 북동부 지역에서 산성강수가 주요 환경오염으로 대두되어 왔다(Pierson and Chang, 1986; Webb *et al.*, 1992). 산성강수가 토양의 산성화와 산림의 황폐화를 초래하고 사람의 건강에도 영향을 미치며(Harper, 1982), 대리석 구조물이나 여러가지 기념물들의 부식 원인이 되고 있다(Pierson and Chang, 1986; Webb *et al.*, 1992).

순수한 물은 pH 7.00이나, 1기압 25 °C에서 순수한 물이 대기중의 이산화탄소(CO₂)와 평형을 이룰 때의 pH는 5.67이 된다(Bacastow and Keeling, 1981). 따라서 자연상태 강수의 pH 5.67을 기준으로 하여 강수의 pH가 5.67 이하일때를 산성강수라고 한다.

산성강수의 주요 원인은 화석 연료인 석탄과 석유 등의 연소로부터 발생되는 이산화황(SO₂)과 자동차 배출가스로부터의 질소산화물(NO_x) 등의 1차 오염물질(primary pollutant)에 의한 것으로, 이러한 1차 오염물질들은 물리적인 현상에 따라 가스상과 입자상 그리고 액상으로 오고 가며, 동시에 화학반응을 일으켜 2차 오염물질(secondary pollutant)로 변하게 된다.

1970년대의 스웨덴과 미국의 동부와 서부 지역에서 관찰된 산성강수의 주요 이온 성분은 H⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 양이온과 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 등의 음이온이었다(Morgon, 1982). 이러한 양이온과 음이온들 중에서 산성강수와 직접적으로 관련이 있는 것은 H⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ 등의 이온으로 생각되는데, 이들은 1차 오염물질들이 구름 내부와 대기중에서 여러가지 복잡한 반응으로 형성된 것이다(Seinfeld, 1986; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

한국에서 1960년대 이후 급속한 공업화로 화석 연료의 사용이 급증하고 있으며, 화석 연료 사용과 자동차의 증가로 SO₂와 NO_x의 배출량이 증가하고 있다. 이러한 SO₂와 NO_x의 배출량 증가 추세는 도시 지역에만 국한된 것이 아니고 농어촌 지역까지 확산되고 있어, 농어촌 지역에서도 산성강수가 내릴 수 있는 것이다.

한국에서도 pH 5.67 이하인 산성강수에 대한 연구들(이민희, 1990; 김태균, 1991; 송기형외, 1992)이 있으나, 일정기간 동안 전국적으로 수집된 강수의 화학적 성분에 관한 비교 연구는 극히 미미한 실정이다. 이에 본 연구에서는 우리나라 환경오염의 발생원을 종합적으로 추적해 보기 위하여 지형적으로 특색이 있는 전국 4곳에서 갈수기 때인 1993년 2월부터 1993년 4월까지의 강수를 동시에 수집하여, 강수의 pH를 측정함과 동시에 강수중의 양이온(H⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺)들과 음이온(SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻)들을 종합적으로 비교 분석함으로써, 우리나라 도시지역과 농촌지역, 그리고 해안지역의 환경오염 실태를 파악할 수 있었을 뿐만 아니라, 환경오염 물질 발생원과 이동경로를 통계적으로 추적해 보았다.

2. 재료 및 방법

2-1. 강수 수집 장소

한국과 중국 그리고 일본을 포함하는 동북아시아 지역은 지형이 복잡하며, 한국은 삼면이 바다

로 둘러 쌓여 있다. 동북아시아 지역은 중위도 편서풍대에 위치하여 서풍 계열의 기류에 큰 영향을 받고 있으며, 계절별로 뚜렷한 기류의 특성을 갖고 있다. 즉 봄과 가을은 양쯔강 기단의 영향권에 있고, 겨울에는 시베리아 기단의 영향권에 있으며, 여름에는 오호츠크해 기단과 북태평양 기단의 영향권에 있다. 따라서 봄과 가을과 겨울에는 서풍이 불며, 여름에는 동풍이 분다(문경언, 1993). 연구기간 동안 강수의 수집은 수도권인 경기도 성남시와 인천시에서, 강원권인 강원도 강릉시에서, 그리고 중부권인 충청북도 청원군에서 수행되었다.

수도권 강수 수집 장소는 서울특별시 위성도시인 경기도 성남시 수정구 산성동 창곡중학교 3층 옥상과 서해안 공업도시인 인천시 남동구 만수동 남동중학교 5층 옥상이었다. 성남시의 창곡중학교는 도심권에서 떨어진 교외지역에 위치하고 있는데, 동쪽과 북쪽은 야산으로 둘러 쌓여 있으며, 동쪽 약 8 km에는 해발 606 m인 남한산이, 남동쪽 약 6 km에는 공업단지가, 그리고 남서쪽 약 10 km에는 분당 신도시가 위치하고 있다. 한편, 인천시 남동중학교는 서해안으로 부터 동쪽으로 12 km 떨어진 곳에 위치하고 있는데, 북쪽 1.5 km에는 해발 201 m의 철마산이, 북서쪽 5 km에는 수출 공업단지가, 동쪽 8 km에는 경기도 광명시가, 그리고 남서쪽 10 km에는 서해안과 접한 공장지대가 위치하고 있다.

강원권 강수 수집 장소는 태백산맥에 의하여 수도권 및 중부권과 지형적으로 분리되어 있는 강원도 강릉시 포남동 주공 아파트 단지내였다. 강릉시 포남동은 중소도시의 주택지역인데, 동쪽 약 1 km에는 경포대와 동해안이 위치하고 있으며, 해발 830 m인 대관령 정상에서는 동쪽으로 약 19 km 떨어져 있다.

중부권 강수 수집 장소는 수도권으로 부터 멀리 떨어진 중부 내륙의 충청북도 청원군 강내면 다락리에 위치한 한국교원대학교 자연과학관 4층 옥상이었다. 한국교원대학교 자연과학관은 공업단지가 있는 청주시로 부터는 약 10 km 서쪽에, 그리고 교통의 요충지인 조치원읍으로 부터는 약 4 km 동쪽의 농촌지대 중앙에 위치하고 있다.

2-2. 강수의 pH 측정과 이온 분석

(1) 강수의 pH 측정

강수는 중성세제로 세척하고 증류수로 행군 뒤 건조시킨 직경이 30 cm 높이가 20 cm인 고밀도 polyethylene 용기에 수집하여, 부유물질이 있는 경우에는 Whatman qualitative 2 여과지를 통과시켜, 500 mL 고밀도 polyethylene 수집병에 담아 실험실에서 pH를 측정하였다.

하루내에 종결되는 강수는 강수 종결시 바로 수집하였으며, 2일 이상 비가 지속적으로 내리는 경우에는 다음날 오전 8-9시를 기준으로 각각 구분하여 수집하였다. 겨울철에는 비와 눈을 분리하여 수집하였으며, 눈은 고밀도 polyethylene 수집병에 담아 실온에서 녹인 다음 pH를 측정하였다.

강수의 pH 측정을 위하여 digital pH/Ion meter인 DMS Model DP-215를 사용하였다. pH/Ion meter로 강수의 pH 값을 3번 측정하고 이들을 산술평균하여 pH 값으로 취하였다.

(2) 강수의 양이온 및 음이온 분석

1993년 2월부터 1993년 4월까지의 기간에 전국 4곳에서 수집된 강수들 중에서 경기도 성남시의 7개, 인천시의 3개, 강원도 강릉시의 7개, 그리고 충청북도 청원군의 6개 강수가 양이온 분석에 사용되었다.

양이온 중 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 분석은 한국화학연구소 분석실의 Perkin-Elmer 2380 atomic absorption spectrophotometer (AAS)에 의하여 수행되었다. 불꽃은 air-acetylene 기체를 사용하여 얻었으며, 양이온의 종류에 따라 각각의 최적 조건을 바꾸어 주었다.

NH_4^+ 양이온은 ASTM D 1426 Method B 즉, direct nesslerization method에 의하여 분석되었다. 시료의 혼탁도(turbidity)를 제거하기 위하여 1 mL의 zinc sulfate solution (100 g/L)을 가하여 방치한 뒤, pH/Ion meter를 사용하여 NaOH 수용액(250 g/L)으로 pH 10.5 부근으로 맞추어 여과하였다. 여액 50 mL를 취하여 2방울의 sodium

Table 1. Chemical compositions in precipitation of the suburban area of Sunghnam city, Kyunggi province from 2/1993 to 4/1993, μM

Date	pH	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a	Σ^+ ^b	Σ^- ^c	Total ^d	Type
93.2.16	4.47	33.88	3.91	66.50	1.65	23.70	83.16	3.39	15.16	24.15	-19.70	238.15	66.85	305.00	Rain
93.3.21	4.71	19.50	2.17	40.92	1.23	16.22	171.86	6.49	5.97	13.85	-138.19	269.35	40.16	309.51	Rain
93.3.22	6.03	0.93													Rain
93.3.24	5.59	2.57	47.85	222.52	20.98	349.30	116.42	99.01	56.78	211.01	362.38	1129.92	577.81	1707.72	Rain
93.3.31	6.64	0.23	47.85	84.40	20.57	324.35	238.39	78.14	85.33	218.40	283.74	1060.71	600.27	1660.98	Rain
93.4.10	4.79	16.22	200.09	434.80	40.32	374.25	349.27	300.44	160.82	271.70	354.95	1829.52	1004.66	2834.18	Rain+Snow
93.4.22	8.92	1.20E-03	369.73	48.60	31.68	324.35	210.67	87.17	111.14	233.81	368.09	1341.06	665.93	2006.99	Rain
93.4.24	9.00	1.00E-03	365.38	92.08	31.68	399.20	149.69	44.29	86.13	227.15	390.74	1468.91	584.72	2053.63	Rain
Average	6.27	9.17	148.14	141.40	21.16	258.77	188.49	88.42	74.48	171.44	222.86	1048.23	505.77	1554.00	
St. Dev.	1.70	11.87	151.76	132.38	13.97	153.04	81.86	93.40	50.11	98.09	199.58	553.28	317.21	865.00	

^aSNN = $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$, ^b Σ^+ = $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$, ^c Σ^- = $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$,

^dTotal = $\Sigma^+ + \Sigma^-$.

potassium tartrate solution (300 g/L)과, 1 mL의 Nessler's solution을 차례로 가한 뒤, 20-30분 후에 UV/Vis spectrophotometer로 425 nm에서의 흡광도를 측정하여 정량분석을 하였다. Nessler's solution은 300 mL 물에 100 g HgI₂와 70 g KI를 녹이고, 이것을 500 mL H₂O에 160 g NaOH를 녹인 냉각된 용액에 합쳐서, H₂O로 최종 부피가 1000 mL로 되도록 하여 만들었다.

강수의 양이온 분석에 사용된 강수들이 음이온 분석에도 사용되었다. 강수속의 음이온 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 분석은 한국화학연구소 분석실의 Waters-Associates ion liquid chromatography에 의하여 수행되었는데, column으로 저용량의 음이온 교환 column인 4 mm × 250 mm Dionex IonPak AS 9 analytical column이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

1993년 2월부터 1993년 4월까지의 기간에 전국 4곳에서 수집된 강수들 중에서 경기도 성남시의 7개, 인천시의 3개, 강원도 강릉시의 7개, 충청북도 청원군의 6개 강수의 양이온과 음이온을 분석한

결과와 각 지역에서 수집한 모든 강수들의 pH 값들이 표 1-4에 실려 있다. 그리고 경기도 성남시, 강원도 강릉시, 충청북도 청원군에서 수집된 강수에서의 각 이온 농도들간의 Pearson 상관계수를 각각 표 5-7에 나타내었다.

표 1-4에서 농도의 단위는 μM 이며, 각 양이온들과 음이온들의 당량을 고려하여 양이온들의 농도 총량 Σ^+ 는 $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$ 값을, 음이온들의 농도의 총량 Σ^- 는 $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ 값을, 양이온들과 음이온들 총 이온 농도 Total은 $\Sigma^+ + \Sigma^-$ 값을, 그리고 SNN은 산성강수와 직접적으로 관련이 있는 것으로 생각되는 이온들 중에서 강수의 산성도를 높일 것으로 예상되는 SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온과 산성도를 낮출 것으로 예상되는 NH₄⁺ 이온의 당량이 고려된 $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$ 값을 의미하는 것이다.

갈수기 때인 1993년 2월부터 1993년 4월까지 기간에 전국 4곳에서 수집된 강수들을 분석한 표 1-4로부터 각 지역별 양이온들과 음이온들의 평균 농도 크기 순서는 다음과 같다.

지역별 양이온들의 평균 농도 크기 순서

Table 2. Chemical compositions in precipitation of the urban area of Incheon city from 2/1993 to 4/1993, μM

Date	pH	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a	Σ^{b}	Σ^{c}	Total ^d	Type
93.3.14	4.24	57.54	21.31	227.63	6.17	37.43	105.34	23.13	33.71	70.23	68.83	499.02	197.30	696.32	Rain
93.3.31	5.03	9.33	113.09	138.11	15.63	114.77	277.19	162.77	115.33	165.52	169.18	798.52	609.14	1407.66	Rain
93.4.10	4.67	21.38													Rain
93.4.22	9.24	5.80E-04	387.13	25.07	6.99	74.85	127.52	33.01	38.71	71.72	54.63	703.40	215.16	918.56	Rain
Average	5.80	22.06	173.84	130.27	9.60	75.68	170.02	72.97	62.58	102.49	97.55	666.98	340.53	1007.51	
St. Dev.	2.01	21.84	155.40	82.88	4.28	31.58	76.32	63.63	37.35	44.57	50.98	124.95	190.07	297.14	

^aSNN = 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻] - [NH₄⁺], ^b Σ^{b} = [H⁺] + [Na⁺] + [K⁺] + 2[Ca²⁺] + 2[Mg²⁺] + [NH₄⁺], ^c Σ^{c} = [Cl⁻] + [NO₃⁻] + 2[SO₄²⁻], ^dTotal = Σ^{b} + Σ^{c} .

성남시: Ca²⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > H⁺
 인천시: Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > H⁺ > Mg²⁺
 강릉시: Na⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > H⁺ > Mg²⁺
 청원군: Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > H⁺

지역별 음이온들의 평균 농도 크기 순서

성남시: SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻
 인천시: SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻
 강릉시: NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻
 청원군: Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻

이러한 갈수기 때의 각 지역별 양이온들과 음이

온들의 평균 농도 크기 순서가 각 지역의 자연환경 및 환경오염 물질 발생 정도와 깊은 연관이 있음을 잘 나타내 주고 있다. 서해안 도시인 인천시와 동해안 도시인 강릉시 모두 양이온들의 평균 농도들 중에서 Na⁺ 이온이 가장 많이 존재하고 있다. 이것은 해안 도시의 강수중에 바닷물의 주성분인 NaCl이 여러가지 경로로 유입되어 있음을 나타내 주는 것이다. 농촌지역인 청원군의 경우 양이온들의 평균 농도들 중에서 Na⁺ 이온이 가장 많이 존재하고 있는 것은 강수 수집 기간동안 서해안으로 부터 편서풍이 불어 왔기 때문일 것이

Table 3. Chemical compositions in precipitation of the seaside area of Kangneung city, Kangwon province from 2/1993 to 4/1993, μM

Date	pH	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a	Σ^{b}	Σ^{c}	Total ^d	Type
93. 2.06	4.66	21.88	121.79	63.94	19.34	69.86	243.94	163.90	291.95	278.57	605.15	629.95	1012.99	1642.94	Rain
93. 2.16	4.38	41.69	3.48	22.51	0.82	7.49	18.88	5.36	11.45	36.85	66.27	103.18	90.51	193.69	Rain+Snow
93. 3.06	4.50	31.62	91.34	61.38	9.46	6.24	99.79	137.10	925.86	434.10	1694.27	315.53	1931.16	2246.69	Rain+Snow
93. 3.14	4.07	85.11	165.29	125.33	21.39	47.41	155.23	193.24	150.33	123.46	242.02	668.56	590.49	1259.05	Rain
93. 3.24	4.30	50.12	117.44	109.98	18.51	24.95	72.07	189.29	50.00	79.74	137.41	436.53	398.77	835.30	Rain
93. 4.11	4.50	26.30	160.94	194.38	8.64	12.48	77.62	134.28	20.49	26.44	-4.25	501.48	207.65	709.13	Rain
93. 4.24	7.41	0.04	200.09	21.74	13.58	122.26	160.78	62.63	65.49	102.43	109.57	654.33	332.98	987.31	Rain
Average	4.83	36.68	122.91	85.61	13.11	41.53	118.33	126.54	216.51	154.51	407.21	472.79	652.08	1124.87	
St. Dev.	1.07	24.63	59.15	57.47	6.77	39.42	68.63	64.06	303.17	137.88	556.77	192.53	591.48	619.63	

^aSNN = 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻] - [NH₄⁺], ^b Σ^{b} = [H⁺] + [Na⁺] + [K⁺] + 2[Ca²⁺] + 2[Mg²⁺] + [NH₄⁺], ^c Σ^{c} = [Cl⁻] + [NO₃⁻] + 2[SO₄²⁻], ^dTotal = Σ^{b} + Σ^{c} .

Table 4. Chemical compositions in precipitation of the rural area of Chongwon-gun, Chungbuk province from 2/1993 to 4/1993, μM

Date	pH	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a	Σ^+ ^b	Σ^- ^c	Total ^d	Type
93.2.16	4.27	53.70	8.26	5.37	0.41	7.49	149.69	7.90	9.19	19.57	-101.36	232.82	56.23	289.05	Rain
93.2.16	4.42	38.02													Rain
93.2.17	7.72	0.06													Rain
93.2.21	4.92	12.02	2.61	1.28	0.00	3.74	121.97	3.39	9.19	15.51	-81.76	145.36	43.67	189.03	Rain
93.2.23	7.05	0.09	1348.43	127.88	135.77	169.66	83.16	1800.08	198.88	233.60	582.92	2170.42	2466.16	4636.58	Snow
93.3.15	5.10	7.94													Rain
93.3.24	6.93	0.12	10.44	9.97	2.06	19.46	66.53	7.62	24.84	42.58	43.47	130.10	117.62	247.72	Rain
93.3.25	8.41	4.00E-03													Rain
93.4.22	7.23	0.06	113.09	25.07	6.99	74.85	127.51	27.36	52.42	115.66	156.23	429.41	311.10	740.51	Rain
93.4.28	4.50	31.62	26.10	10.23	4.94	29.94	138.60	18.62	23.23	40.08	-35.21	250.21	122.01	372.22	Rain
Average	6.06	14.36	251.49	29.97	25.03	50.86	114.58	310.83	52.96	77.83	94.05	559.72	519.47	1079.19	
St. Dev.	1.48	18.64	492.01	44.40	49.59	58.04	29.80	666.06	66.83	77.07	234.95	726.90	874.97	1600.92	

^aSNN = $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$, ^b $\Sigma^+ = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]$, ^c $\Sigma^- = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$,

^dTotal = $\Sigma^+ + \Sigma^-$.

며, 서울특별시의 위성도시이며 동쪽과 북쪽 방면이 야산으로 둘러 쌓인 성남시의 경우 양이온들의 평균 농도들 중에서 Ca^{2+} 이온이 가장 많이 존재하고 있는 것은 지형적인 특징에 기인된 것으로 생각된다.

그리고 음이온들의 평균 농도 크기 순서도 같을 때의 환경오염 물질 발생에 대한 지역별 특색을 분명하게 나타내 주고 있다. 수도권 서해안과 접한 공업도시인 인천시와 서울특별시 위성도시인 성남시는 공업단지가 존재하고 있을 뿐만 아니라, 화석 연료의 사용량이 많으므로 SO_2 발생량도 많아서 음이온들의 평균 농도들 중에서 SO_4^{2-} 이온이 가장 많이 존재하고 있으며, 또한 음이온들의 평균 농도 크기 순서도 모두 같이 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 이다. 그리고 전형적인 농촌지역인 충청북도 청원군은 Cl^- 이온이 음이온 농도들 중에서 가장 많이 존재하고 있는데, 이것은 강수 수집 기간동안 서해안으로 부터 편서풍이 불어 왔기 때문일 것이다. 반면에 태백산맥에 의하여 수도권 및 중부권과 지형적으로 분리되어 있는 동해안 도시인 강원도 강릉시는 다른 지역과는 달리 음이온

들의 평균 농도들 중에서 NO_3^- 이온이 가장 많이 존재하고 있으며, 음이온들의 평균 농도 크기 순서는 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 이다.

각 지역별 양이온의 농도 총량(Σ^+) 평균에 대한 음이온의 농도 총량(Σ^-) 평균 비(평균 Σ^-/Σ^+)를 계산해 보면, 성남시는 0.48, 인천시는 0.51, 강릉시는 1.38, 그리고 청원군은 0.93이다. 이론적으로 볼 때 평균 Σ^-/Σ^+ 값은 1.00이 되어야 하는데, 도시지역인 성남시와 인천시의 경우는 평균 Σ^-/Σ^+ 값이 모두 1.00보다 적은 0.48과 0.51로 음이온들이 양이온들 보다 훨씬 더 적게 검출되었다. 이것은 아마도 본 연구에서 검출하지 않은 CO_3^{2-} 음이온과 음이온성 유기물이 두 도시지역 강수에 녹아 있기 때문일 것으로 추정된다. 그리고 동해안에 접한 강릉시의 경우는 평균 Σ^-/Σ^+ 값이 1.00보다 큰 1.38로 양이온들이 음이온들보다 적게 검출되었는데, 이것은 이지역 강수에 본 연구에서 검출하지 않은 금속성 양이온들이 존재하기 때문일 것으로 생각된다. 반면에 청원군의 경우는 평균 Σ^-/Σ^+ 값이 0.93으로 이론적인 값인 1.00에 매우 가까우나 음이온들이 양이온들 보다 좀 적게

Table 5. Correlation coefficients between the ion concentrations in precipitation of the suburban area of Sungnam city, Kyunggi province from 2/1993 to 4/1993

	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a
[H ⁺]	1.0000									
[Na ⁺]	-0.5513	1.0000								
[K ⁺]	-0.0402	0.0498	1.0000							
[Mg ²⁺]	-0.6175	0.7688	0.5877	1.0000						
[Ca ²⁺]	-0.8061	0.6440	0.4686	0.4686	1.0000					
[NH ₄ ⁺]	-0.2080	0.2838	0.6315	0.5213	0.4575	1.0000				
[Cl ⁻]	-0.1268	0.2544	0.9306	0.7532	0.7298	0.8374	1.0000			
[NO ₃ ⁻]	-0.4629	0.6459	0.6596	0.1072	0.8137	0.8166	0.8578	1.0000		
[SO ₄ ²⁻]	-0.7524	0.6401	0.5312	0.9530	0.9803	0.5866	0.6876	0.8991	1.0000	
SNN ^a	-0.7704	0.6693	0.4287	0.9063	0.9802	0.3715	0.5478	0.7999	0.9681	1.000

$$^a\text{SNN} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+].$$

검출되었는데, 이것도 역시 본 연구에서 검출하지 않은 CO₃²⁻ 음이온과 음이온성 유기물이 이지역 강수에 소량 녹아 있기 때문일 것이다.

일반적인 바닷물의 Cl⁻ 이온 농도에 대한 Na⁺ 이온 농도의 비([Na⁺]/[Cl⁻])가 0.86으로 보고 (Brewer, 1975) 되어 있으므로, 강수들의 바닷물 영향을 알아 보기 위해서 표 3-6으로 부터 Cl⁻ 이온 평균 농도에 대한 Na⁺ 이온 평균 농도의 비(평균 [Na⁺]/[Cl⁻])를 계산해 보면, 성남시는 1.68, 인천시는 2.38, 강릉시는 0.97, 그리고 청원군은 0.81이다. 서해안에 접해 있는 도시지만 공업단지가 많은 인천시와 서울특별시 위성도시인 경기도 성남시의 평균 [Na⁺]/[Cl⁻] 값이 각각 2.38과 1.68로

이들 도시지역의 강수에는 Na⁺ 이온이 바닷물에 비해서 훨씬 더 많이 포함되어 있다. 이것은 이들 도시지역 강수의 Na⁺ 이온 상당량이 NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃ 등과 같은 화합물들에 기인되기 때문일 것이다. 그리고 동해안에 접해 있는 강릉시의 평균 [Na⁺]/[Cl⁻] 값이 0.97로 강릉시 강수는 동해안의 영향을 직접적으로 받고 있다는 것을 잘 보여 주고 있다. 반면에 바다로 부터 멀리 떨어진 중부 내륙의 농촌지역인 청원군의 평균 [Na⁺]/[Cl⁻] 값이 0.81로 바닷물 영향을 간접적으로 받고 있음을 잘 나타내 주고 있는데, 이것은 강수 수집 기간동안 서해안으로 부터 편서풍이 불어 왔기 때문일 것으로 생각된다.

Table 6. Correlation coefficients between the ion concentrations in precipitation of the seaside area of Kangneung city, Kangwon province from 2/1993 to 4/1993

	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a
[H ⁺]	1.0000									
[Na ⁺]	-0.1633	1.0000								
[K ⁺]	0.3624	0.3817	1.0000							
[Mg ²⁺]	0.3417	0.6289	0.2470	1.0000						
[Ca ²⁺]	-0.4424	0.6503	-0.3845	0.4551	1.0000					
[NH ₄ ⁺]	-0.1885	0.5584	-0.1014	0.7331	0.6811	1.0000				
[Cl ⁻]	0.4638	0.4503	0.6086	0.8265	-0.0691	0.4250	1.0000			
[NO ₃ ⁻]	-0.0690	-0.0512	-0.1987	-0.0167	-0.2394	0.0166	0.2090	1.0000		
[SO ₄ ²⁻]	-0.1390	-0.0825	-0.2830	0.1661	-0.0466	0.4139	0.2818	0.9538	1.0000	
SNN ^a	-0.0792	-0.1921	-0.2359	0.0151	-0.2394	0.1698	0.2010	0.9974	0.9630	1.000

$$^a\text{SNN} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+].$$

Table 7. Correlation coefficients between the ion concentrations in precipitation of the rural area of Chongwon-gun, Chungbuk province from 2/1993 to 4/1993

	[H ⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[NH ₄ ⁺]	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	SNN ^a
[H ⁺]	1.0000									
[Na ⁺]	-0.3883	1.0000								
[K ⁺]	-0.4251	0.9954	1.0000							
[Mg ²⁺]	-0.3753	0.9991	0.9925	1.0000						
[Ca ²⁺]	-0.5052	0.9429	0.9684	0.9330	1.0000					
[NH ₄ ⁺]	0.7861	-0.4600	-0.4697	-0.4671	-0.4131	1.0000				
[Cl ⁻]	-0.3613	0.9978	0.9880	0.9968	0.9199	-0.4687	1.0000			
[NO ₃ ⁻]	-0.4708	0.9892	0.9982	0.9850	0.9791	-0.4867	0.9787	1.0000		
[SO ₄ ²⁻]	-0.5425	0.9332	0.9613	0.9215	0.9975	-0.4444	0.9084	0.9740	1.0000	
SNN ^a	-0.5957	0.9521	0.9742	0.9440	0.9853	-0.5568	0.9338	0.9852	0.9895	1.000

$$^a\text{SNN} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+].$$

수도권인 경기도 성남시의 강수중 이온 농도들간의 상관계수가 실려있는 표 5를 살펴보면, H⁺ 이온 농도는 모든 양이온 농도들과 음이온 농도들 그리고 SNN과 음의 상관관계를 가지고 있다. 이것은 H⁺ 이온의 생성 즉 강수의 산성도는 어느 한 두가지 이온에 의해서 결정되는 것이 아니라, 여러가지 이온들간의 복합적인 작용으로 결정된다는 것을 의미하는 것이다. 그리고 H⁺ 이온 농도를 제외한 모든 양이온 농도들과 음이온 농도들 그리고 SNN은 서로 상호간에 양의 상관관계를 보여주고 있는데, 그중에서도 특히 K⁺ 이온 농도와 Cl⁻ 이온 농도(r = 0.9306), Mg²⁺ 이온 농도와 SO₄²⁻ 이온 농도(r = 0.9530), Ca²⁺ 이온 농도와 SO₄²⁻ 이온 농도(r = 0.9803), NH₄⁺ 이온 농도와 Cl⁻ 이온 농도(r = 0.8374), NO₃⁻ 이온 농도와 Cl⁻ 이온 농도(r = 0.8578), 그리고 SO₄²⁻ 이온 농도와 NO₃⁻ 이온 농도(r = 0.8991)는 매우 높은 양의 상관관계를 갖고 있다. 이러한 이온 농도 상호간의 매우 높은 양의 상관관계는 이들 이온들이 동일한 발생원으로부터 유입된 물질들에 기인된 것임을 나타내 주는 것이다(Tanaka *et al.*, 1989). Na⁺ 이온 농도가 Cl⁻ 이온 농도보다 오히려 NO₃⁻ 이온 농도나 SO₄²⁻ 이온 농도와 더 높은 양의 상관관계가 있다는 것은 성남시 강수의 Na⁺ 이온 상당량이 NaNO₃나 Na₂SO₄ 등에 기인된 것임을 나타내 주는 것이다. 이러한 추론은 성남시의 평균 [Na⁺]/[Cl⁻] 값이 1.68로 일반적인 바닷물의

[Na⁺]/[Cl⁻] 비인 0.86보다 커서, 강수중의 Na⁺ 이온 상당량이 바닷물 이외의 물질들에 기인되었을 것이라는 추론과 잘 일치하는 것이다.

동해안에 인접해 있는 강원도 강릉시의 강수중 이온 농도들간의 상관계수가 실려있는 표 6을 살펴보면, SO₄²⁻ 이온 농도와 NO₃⁻ 이온 농도(r= 0.9538)는 매우 높은 양의 상관관계를, 그리고 Mg²⁺ 이온 농도는 Cl⁻ 이온 농도(r= 0.8265) 및 NH₄⁺ 이온 농도(r = 0.7331)와 높은 양의 상관관계를 갖고 있다. 한편, Na⁺ 이온 농도는 모든 금속성 양이온 농도들 및 Cl⁻ 이온 농도와 의미있는 양의 상관관계를 가지고 있는데, 이것은 강릉시의 모든 금속성 양이온들과 Cl⁻ 음이온이 모두 동일한 발생원으로 부터 유입된 물질들에 기인된 것임을 나타내 주는 것이며, 강릉시가 동해안에 인접해있는 해안도시이므로 이들 이온들의 주 발생원이 아마도 동해안의 바닷물일 것으로 추정된다. 이러한 추정은 특히 Na⁺ 이온 농도가 음이온 농도들 중에서 단지 Cl⁻ 음이온 농도하고만 의미있는 양의 상관관계를 가지고 있을 뿐만 아니라, 강릉시의 평균 [Na⁺]/[Cl⁻] 값이 0.97로 일반적인 바닷물의 [Na⁺]/[Cl⁻] 비인 0.86에 근접해 있으므로 타당한 것으로 생각된다.

중부 내륙의 농촌지역인 충청북도 청원군의 강수중 이온 농도들간의 상관계수가 나타나 있는 표 7을 살펴보면, 모든 금속성 양이온 농도들과 음이온 농도들 그리고 SNN은 서로 상호간에 모두 배

우 높은 양의 상관관계를 가지고 있으나, NH_4^+ 양이온 농도는 모든 금속성 양이온 농도들과 음의 상관관계를 가지고 있다. 이것은 금속성 양이온들의 발생원과 NH_4^+ 양이온의 발생원이 서로 다르다는 것을 의미하는 것이다. 청원군은 전형적인 농촌지역이므로 NH_4^+ 양이온은 아마도 암모니아성 비료 및 퇴비 등에 기인된 것으로 생각할 수 있다. 그리고 모든 금속성 양이온들이 Cl^- 음이온 농도와 매우 높은 양의 상관관계를 가지고 있으므로, 금속성 양이온들의 주 발생원이 편서풍을 타고 서해안으로부터 날아온 서해안의 바닷물일 것으로 추정된다. 이러한 추정은 청원군의 평균 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 값이 0.81로 일반적인 바닷물의 $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ 비인 0.86에 대단히 근접해 있으므로 타당한 것으로 생각된다.

지형적으로 특색이 있는 전국 4곳에서 수집된 강수들의 pH 값들이 지역별로 차이를 나타내고 있다. 전국 3곳에서 2월달에는 pH 5.67 이하의 산성강수가 주로 내렸는데, 이는 이 시기에 화석 연료를 사용하는 난방기구 이용이 많기 때문이다. 그리고 중국대륙 북부 지방의 토양성분이 포함된 황사가 편서풍 기류를 타고 날아온 4월말경 강수들의 pH 값이 모두 7.00 이상이며, 특히 1993년 4월 22일날 수도권인 경기도 성남시 강수와 인천시 강수의 pH 값이 각각 8.92과 9.24로 상당히 높다. 이것은 황사중의 염기성 산화물들이 강수에 용해되어 하강했기 때문일 것이다.

연구기간 동안 수집된 강수들 중에서 수도권인 경기도 성남시의 경우는 절반이 산성강수이며, 서해안 공업도시인 인천시의 경우는 중국대륙에서 날아온 황사가 강수에 용해되어 하강한 4월 22일 이외의 강수들은 모두 산성강수이다. 그리고 강원권인 강원도 강릉시의 경우도 중국대륙의 황사 영향을 받은 1993년 4월 24일 이외의 강수들은 모두 산성강수이다. 중부권인 충청북도 청원군의 경우는 수집된 강수들의 절반이 산성강수이나, 1993년 2월 23일에 내린 눈은 특히 금속성 양이온들을 많이 포함하고 있어 pH 값이 7.05 이다.

중부권인 충청북도 청원군에서 연구기간 동안 수집한 모든 강수들의 pH 값들이 실려 있는 표 4를 살펴보면, 2월 16일과 2월 17일은 이틀간에 걸

쳐 강수가 내렸는데, 강수가 내린 직후에 수집된 강수의 pH는 4.27, 6시간후에 수집된 강수의 pH는 4.42, 그리고 하루후 강수가 종료될 때에 수집된 강수의 pH는 7.72이다. 이러한 강수가 지속적으로 내리는 경우, 강수의 지속 시간에 따라 pH 값이 증가된 것은 씻김효과(scavenging effect) 때문일 것(Lindberg, 1982; Ambe and Nishikwa, 1986; Fiedler, 1990)으로 생각된다. 씻김효과란 것은 대기중에 축적되어 있던 오염물질들을 강수가 씻어 내리어, 강수의 강수량이 증가함에 따라 대기중 오염물질의 농도가 감소되는 효과를 말하는 것이다.

4. 결론

이상과 같이 지형적으로 특색이 있는 전국 4곳의 갈수기 때에 동시에 수집한 강수들의 화학적 성분에 관한 비교 연구로부터 우리나라 도시지역과 농촌지역, 그리고 해안지역의 환경오염 실태를 어느 정도 파악할 수 있었을 뿐만 아니라, 강수중 이온들의 평균 농도 크기 순서, 이온 농도들간의 상관관계, Cl^- 이온 농도에 대한 Na^+ 이온 농도의 비 등으로 환경오염 물질 발생원과 이동경로를 통계적으로 추적해 볼 수가 있었다. 그러나 이러한 강수의 화학적 성분에 관한 비교 연구를 지속적으로 수행하여야 좀 더 정확하고 뚜렷한 환경오염원 파악 및 환경오염 실태를 파악할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구비(90-07-00-57) 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

김태군, 1991, 충북 청원군의 강수, 안개, 이슬, 서

- 리의 산성도 연구, 한국교원대학교 석사학위논문.
- 문경언, 1993, 충청북도 농촌지역 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국교원대학교 석사학위논문.
- 송기형, 박용남, 정용승, 박국태, 1992, 충청북도 농촌 지역의 강수 산성도에 관한 기초 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 38~44.
- 심상규, 1992, 산성비, 화학세계, 대한화학회, 32(7), 640~646.
- 이민희, 1990, 산성비 강하 물질 분석, 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(II), 국립환경연구원.
- Ambe, Y. and M. Nishikawa, 1986, Temporal variation of trace element concentrations in selected rainfall events at Tsukuba, Japan, *Atmospheric Environment*, 20, 1937~1940.
- Bacastow, R. B. and C. D. Keeling, 1981, Atmospheric carbon dioxide concentration and the observed airborne fraction, global carbon cycle modelling, SCOPE Report 16, John Wiley and Sons, Chichester.
- Brewer, P. G., 1975, Minor elements in sea water, *Chemical Oceanography*, 1, 417.
- Fiedler, R. P., 1990, On the relationship between precipitation amount and wet deposition of nitrate and ammonium, *Atmospheric Environment*, 24A, 3061~3065.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, 1986, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley, New York, U.S.A., p 1098.
- Harper, S., 1982, Acidification today and tomorrow, Ministry of Agriculture, Environment '82 Committee, p 29.
- Lindberg, S. E., 1982, Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain, *Atmospheric Environment*, 16, 1701~1709.
- Morgan, J. J., 1982, In *Atmospheric Chemistry*, Goldberg, E. D., Ed., Springer-Verlag, New York, U.S.A., pp 17~40.
- Pierson, W. R. and T. Y. Chang, 1986, Acid rain in western Europe and northeastern United States: a technical appraisal, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 16, 167~192.
- Seinfeld, J. H., 1986, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., pp 696~738.
- Tanaka, S., T. Onoue, Y. Hashimoto and T. Otoshi, 1989, The influence of the soil dust transported from Asian continent by kosa phenomenon on the atmosphere in Japan by using the results of NASN (National Air Surveillance Network) data for 10 years, *Journal of Japan Society Air Pollute*, 24, 119~129.
- Webb, A. H., R. J. Bawden, A. K. Busby and J. N. Hopkins, 1992, Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain, *Atmospheric Environment*, 26B(2), 165~181.