

# 서울地域 降水中 이온成分 分析資料의 解析

## Interpretation of Analytical Data of Ion Components in Precipitation, Seoul

강 공 언<sup>1)</sup> · 이 주 희 · 김 희 강

<sup>1)</sup>원광보건전문대학 환경공업과

건국대학교 환경공학과

(1996년 2월 12일 접수, 1996년 6월 11일 채택)

Gong Unn Kang<sup>1)</sup>, Ju Hee Lee, Hui Kang Kim

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Industry, Wonkwang Public Health Junior College*

*Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*

(Received 12 February 1996; accepted 11 June 1996)

### Abstract

Precipitation samples were collected by the wet-only sampling method at Seoul from September 1993 to June 1995. Samples were analysed for the anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{F}^-$ ) and cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{NH}_4^+$ ) in addition to pH and electric conductivity.

In order to establish the chemical analysis data of high quality, the assurance checks for analytical data of precipitation were performed by considering the ion balance and by comparing the measured conductivity with the calculated conductivity. As we applied the various assurance checking methods by the ion balance used until recently to a data set measured in this study, the f value expressed as  $\Sigma C / \Sigma A$  was found to be not appropriate for the data screening. Also, the scattering plot between cations and anions 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 data set of samples of various concentration levels. The h value defined as  $(A-C)/C$  for  $C \geq A$  and  $(A-C)/A$  for  $C < A$  was used to check the ion balance. However, the standard of data screening by h value must vary in response to the total ion concentration of samples. In this study, the quality assurance of chemical analysis data was checked by considering both the ion balance of evaluating by h value and the conductivity balance. Further the quality control was achieved by these quality assurance methods. As the result, 67 samples among total 77 were obtained as valid. As the central tendency value for a statistical summary in the analytical parameter of samples, the volume-weighted mean value was found to represent more the general chemistry of precipitation rather than the arithmetic mean. The volume-weighted mean pH was 5.0 and 25% of samples was less than this mean. The concentrations of sulfate and nitrate in precipitation were 90.4 ueq/L and 32.4 ueq/L which made up 59% and 21% of all anions. The ratio of  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  in precipitation was 2.7, which indicates that the contributions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  to the acidity of precipitation are 70% and 30%, respectively.

**Key words :** acid rain, precipitation, ion concentration, ion balance, sulfate, nitrate

## 1. 서 론

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 하겠다. 지금까지의 산성우에 대한 국내 연구동향을 살펴보면 대부분이 대도시나 공업지역을 중심으로 하여 강수의 화학성상을 분석하여 해석하는데 초점을 둔 것으로 산성우 연구시 정도 높은 분석자료의 확보에 있어 매우 중요한 강수 분석자료의 신뢰성 검토는 전혀 이루어져 있지 않았거나 (구자공 등, 1993; 박성배 등, 1989; 김주형 등, 1988; 손동현 등, 1985) 단지 최근에 들어서 강수시료의 양이온과 음이온의 당량농도비와 전기전도도의 실측치 및 계산치의 관계를 비교, 분석함으로써 분석자료의 신뢰성을 검토하고 있으나 그 정도를 정량화하여 일관성 있게 검토하지 못하고 있는 실정이다 (김희강 등, 1995; 심상규 등, 1994; 강공언 등, 1992). 또한 이에 대한 연구는 대부분 장기간에 걸쳐 여러지역을 대상으로 하여 이루어지므로 많은 양의 분석자료가 얻어지게 되는데, 실측된 측정치나 수집된 자료를 요약하여 해석하기 위해서는 자료의 기술통계량 (記述統計量)인 대표값 (중심값; central tendency value), 산포도 (dispersion) 등의 요약치 산출이 필요하게 된다. 특히, 강수 중 성분분석자료의 정확한 해석과 평가를 위해서는 무엇보다도 분석자료의 요약치 중 대상지역 강수의 화학적 특성을 가장 잘 요약하여 나타낼 수 있는 대표값 산출이 중요하다. 그런데, 우리나라의 경우 연구자들에 따라 그 산출방법이 서로 다르기 때문에 지금까지 여러지역에서 강수의 화학적 성상에 대한 연구가 있었음에도 불구하고 지역별 결과치의 상호 비교분석이 곤란할 뿐만 아니라 이 분야의 연구 활성화에 커다란 장애가 되고 있다. 더욱이, 향후 분석자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 상호교환 등으로 인한 그 해석상에 상당히 문제가 있을 것으로 사료된다. 따라서 강수 분석자료에 대한 신뢰성 확보를 위하여 분석자료의 일관성 있는 QA (quality assurance) 및 QC (quality control)방법이 요구되고 있으며, 분석자료의 요약 및 해석상에 상당한 주의를 필요로 하는 실정이다.

본 연구에서는 서울지역 강수를 채취하여 그 화학성분을 측정 및 분석함으로써 현재 국내에서 사용되고 있는

강수 중 이온성분 분석자료의 신뢰성 검토방법과 분석자료의 요약 및 해석상의 문제점을 지적하였으며, 분석자료의 신뢰성 확보를 위한 QA 및 QC방법을 검토한 후 적절한 방법을 적용하여 문제시료에 대한 재분석을 실시함으로써 정도 높은 분석자료의 확보를 시도하였다. 또한 강수의 pH 특성을 조사하여 이 지역 강수의 산성도에 영향을 미치는 주요 이온성분의 화학적 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

시료는 서울특별시 광진구 모진동에 위치하고 있는 건국대학교 공과대학의 지상 약 17 m 옥상에서 1993년 9월부터 1995년 6월까지 총 22개월 동안 비와 눈 등의 강수만 포집하는 습성일괄방식 (wet-only sampling method)을 사용하여 채취하였다 (酸性雨調査法研究會, 1993). 또한 강수시 비가 내리는 처음부터 비가 그치는 순간까지 전량채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였다.

채취된 강수시료는 건국대학교 대기실험실로 운반하여 바로 pH와 전기전도도를 측정된 후 공극이 0.45  $\mu\text{m}$ 인 밀리포아필터 (HAWP 04700)로 여과하여 강수중 입자상물질이 제거된 여액을 수용성 이온성분의 분석시료로 사용하였으며, 분석시까지 4°C의 냉장고에 보관하였다. 시료의 pH와 전기전도도는 pH미터 (pH/Ion Analyser-250, Corning사제)와 전기전도도계 (SC-17A, Suntlet사제; CM-20S, TOA사제)를 사용하여 측정하였다. 시료중의 수용성 음이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  및  $\text{NO}_2^-$ 는 PCI-201S 음이온 분석칼럼과 TOA ICA-3030 전도도검출기가 장착된 이온크로마토그래프 (ICA-3000, TOA사제)를 사용하여 분석하였다. 수용성 양이온인  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  및  $\text{Na}^+$ 은 원자흡광광도계 (GBC 901, GBC사제; AA 6500, Shimadzu사제)로 분석하였으며,  $\text{NH}_4^+$ 는 흡광광도계 (UV-240, Shimadzu사제)를 사용하여 인도페놀법 (indophenol blue method)으로 각각 측정하였다. 또한 양이온 성분은 CG 12와 CS 12 (Dionex사제) 칼럼이 장착된 이온크로마토그래프 (DX-100; Dionex사제)를 사용하여 그 성분농도를 측정하였으며, 이것을 원자흡광광도법에 의한 측정치와 비교·분석함으로써 분석오차에 의한 영향을 최소화하고자 노력하였다. 이때 이온크로마토그래프의 분석감도를 향상시키기 위한 써프레스 (suppressor)로는 탈이온수에 의한 CSRS (Dionex사제)를 사용하였다 (Dionex Corporation, 1992).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 강수 분석자료의 신뢰성 검토

강수시료의 화학성분을 측정, 분석하여 얻은 자료의 평가 및 해석에 앞서 적합한 신뢰성 검토방법을 분석자료에 적용하여 자료의 사용여부를 결정하여야 한다. 최근들어 강수시료의 이온밸런스(ion balance)와 전기전도도의 실측치 및 계산치의 관계를 비교, 분석함으로써 자료의 신뢰성 여부를 검토하고 있으나 그 정도를 정량화하여 일관성 있게 검토하지 못하고 있는 실정이다. 여기에서 이온밸런스의 원리는 강수 중에 존재하는 수용성 이온성분중 음이온과 양이온 당량농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것이다. 따라서 어떤 강수시료의 이온성분을 분석한 결과 양이온과 음이온 농도의 총합이 각각 이온밸런스를 나타내지 않았다면 그것은 첫째 양이온이나 음이온중 측정되지 않는 것이 있거나 둘째로 이온성분의 측정에 문제(errors)가 있다는 것을 의미한다. 또한 전기전도도에 의한 방법은 강수중에 존재하는 수용성 이온성분이 모두 분석되어졌다면 그 실측치와 계산치가 서로 같아야 한다는 것이다. 여기에서 전기전도도의 계산치는 각 이온성분의 당량전도도값을 이용하여 산출할 수 있다(宗森 信, 1993; 原 宏, 1991).

본 연구에서는 정도 높은 분석자료를 얻기 위하여 성분분석 직후 일차적으로 이온밸런스 및 전도도밸런스에 의해 자료의 신뢰성을 검토한 다음 문제시료를 재분석하였다. 또한 양이온 성분 분석시 이를 원자흡광광도법 뿐만 아니라 양이온 분석전용 칼럼이 장착된 IC를 사용하여 그 성분농도를 측정, 비교함으로써 분석오차에 의한 영향을 최소화하고자 노력하였다. 그 결과 77개의 분석자료가 확보되었는데 이중 강수시료의 채취량이 소량이어서 pH와 전기전도도 측정이 불가능한 시료는 이온밸런스와 전기전도도에 의한 신뢰성 검토가 곤란하므로 신뢰성 검토자료에 포함시키지 않았다. 따라서 70개의 시료만이 분석자료의 신뢰성 검토에 사용되었다.

강수 분석자료의 신뢰성 확보를 위하여 본 연구에서는 먼저 이온밸런스에 의한 검토방법 중 아직까지 가장 일반적으로 사용되고 있는 f값에 의한 신뢰성 검토를 시도하였다. 여기에서 f값은 강수중의 총양이온 성분의 당량농도(이하 C)와 총음이온 성분의 당량농도(이하 A)의 비를 의미하는데, 이때 강수시료의 총양이온과 총음이온의 당량농도가 같게 되어 이온밸런스를 이루게 되면 f값은 1이 된다. 그리고 이온밸런스를 이루지 않을 경우 1로부터 멀어지게 되는데 이것은 강수중의 양이온 혹은 음이온중 어느 한쪽이 부족한 것을 의미한다. 그런데 강

수시료 중 양이온과 음이온 사이에 이온밸런스를 이루지 않는 정도(Imbalance; IB)를 두 이온성분중 고농도 이온성분의 농도에 대한 두 이온성분의 농도차의 절대치로 정의할 때 이것을 본 연구에서 얻은 분석자료의 f값에 적용하여 검토한 결과  $C < A$ 인 경우 f값은 IB와 선형의 직선관계를 나타낸 반면에  $C > A$ 인 경우 비선형관계를 나타내므로 두 이온의 대소에 따라 이온밸런스를 일관성 있게 평가할 수 없음을 알 수 있었다. 또한 강수시료의 총양이온과 총음이온 성분의 당량농도를 구한 후 이것을 직선좌표에 각각 나타내어 그 분포도(scattering plot)로부터 이온밸런스에 의한 분석자료의 신뢰성 검토를 시도한 결과 이 지역 강수 중에 존재하는 총양이온 농도와 총음이온 농도의 선형적인 대응관계를 얻을 수 있었다. 즉, 여기에서 양이온과 음이온의 이온밸런스에 대한 전반적인 경향을 파악할 수 있었지만 농도가 서로 다른 강수시료의 경우 분석자료의 신뢰성 여부를 파악할 수 있도록 그 이온밸런스 정도를 정량화하기 위한 기준설정이 곤란하게 되므로써 이 방법 또한 분석자료의 신뢰성 검토에 적합하지 않는 것으로 판단되었다.

따라서 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 사용하므로써 이온밸런스에 의한 분석자료의 신뢰성 검토를 시도하였다(酸性雨調査法研究會, 1993; Hara *et al.*, 1986). 그 결과 h값은 양이온과 음이온의 대소에 관계없이 0을 중심으로 IB값과 선형의 직선관계를 나타내므로써 강수시료의 이온밸런스 정도를 보다 정확하게 정량화 할 수 있는 것으로 나타났다. 여기에서 강수시료 중의 양이온과 음이온이 이온밸런스를 이루게 되면 h값은 영(zero)이 된다. 또한 h값의 절대치는 상대 이온성분에 대한 부족한 이온성분의 크기를 나타내며, 그 부호는 부족한 이온성분이 무엇인가를 보여주므로써 이온밸런스의 정성 및 정량분석이 가능하게 된다. 즉, 이러한 방법은 두 이온성분 중 어느 이온성분이 높은 농도를 갖는 이온성분에 비해 얼마만큼 부족한지 파악할 수 있게 되어 강수시료의 이온밸런스가 이루어지지 않는 이유 규명이 가능할 것으로 사료된다.

강수 분석자료의 신뢰성 평가시 |h| 값이 클수록 분석자료의 이온밸런스 정도가 낮게 되는데 |h| 값이 1에서 벗어난 강수시료에 대해서는 측정오차가 주원인인 것으로 판단하고 있다(酸性雨調査法研究會, 1993). 본 연구에서는 이온밸런스 정도를 정량화하기 위한 기준으로 |h| 값의 절대치를 0.5로 설정하였으며, 이때 그 절대치가 0.5 이상인 강수시료에 대해서는 그 분석자료

에 대한 신뢰도가 낮은 것으로 추정하였다. 그 결과 대부분의 강수시료가 이온밸런스를 나타내는 0을 중심으로 분포하고 있으나 부(-)의 범위에 더 많이 집중되어 있어 대부분의 시료가 양이온 성분의 농도에 비하여 음이온 성분의 농도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다. 이것은 대기 중에 존재하는 CO<sub>2</sub>의 해리에 의한 탄산(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 및 중탄산(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 유기산 등의 영향으로 추정되며, 이를 분석하여 보정할 경우 시료의 이온밸런스 정도는 더욱 향상될 것으로 판단된다(AI-Momani *et al.*, 1995; 심상규 등, 1994). 그러나 |h|값에 의한 이온밸런스의 정도 평가시 저농도 시료의 경우 측정 오차가 상대적으로 커지기 때문에 이 값 또한 커지게 되는데, 이것은 측정상의 한계에 의한 불가피한 결과이므로 저농도 시료에 대해서는 그 보다 완화된 허용기준치를 적용하였다.

본 연구에서는 전기전도도밸런스에 의한 분석자료의 신뢰성 검토를 위하여 각각의 강수시료 중 전기전도도의 실측치(EC<sub>obs</sub>)와 계산치(EC<sub>cal</sub>)를 직선좌표에 나타낸 결과 거의 대부분의 시료가 전기전도도의 실측치와 계산치가 같게 되는 실선을 중심으로 하여 분포하는 것으로 나타나 자료의 신뢰성 확보가 가능한 것으로 사료되며, 또한 본 연구에서 분석한 강수의 이온성분들이 이 지역 강수 중에 존재하는 거의 대부분의 수용성 이온성분임을 확인할 수 있었다. 분석자료의 평가 및 해석에 앞서 h값에 의한 이온밸런스 검토시 신뢰성에 문제가 있는 것으로 추정되는 시료의 경우 전기전도도밸런스를 검토함으로써 분석자료의 사용여부를 최종 판단하였다. 즉, 자료의 신뢰성 검토시 문제가 있는 것으로 추정되는 분석자료에 대해서는 이상치(outliers)로서 제거하였다. 그 결과 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 시료수는 총 67개 인 것으로 나타났으며, 본 연구에서는 이들 자료만을 사용하여 이 지역 강수의 산성도에 영향을 미치는 주요 이온성분의 화학적 특성에 대한 해석을 시도하였다.

지금까지 국내에서 사용되고 있는 이온밸런스에 의한 강수 분석자료의 신뢰성 확보방법에 대한 문제점을 검토한 결과 양이온과 음이온의 비를 이용한 f값의 경우 두 이온의 대소에 따라 그 비가 일정하지 않는 것으로 나타났으며, 양이온과 음이온의 분포도는 농도가 서로 다른 시료의 경우 이온밸런스 정도의 정량화가 곤란한 것으로 나타나 결국 |h|값을 이용한 이온밸런스와 전기전도도의 실측치 및 계산치를 비교, 분석하는 방법이 분석자료의 신뢰성 검토에 가장 적합한 것으로 파악되었다. 또한 이것은 이온밸런스의 정성 및 정량분석이 가능하여 문제시료에 대한 재분석 등을 실시하므로써 양질의 분석

자료 확보에 큰 도움이 될 것으로 사료된다. 이외에 산성강하물의 측정 및 분석시 보다 고품질의 자료를 얻기 위한 QA 및 QC방법으로 국내 산성우에 대한 공동연구를 활성화하여 공동시료나 표준물질을 상호교환 분석한 후 그 분석자료를 상호 검토하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

### 3.2 강수 분석자료의 대표값 산출

표 1은 강수 분석자료에 대한 신뢰성을 검토한 결과 얻은 강수의 pH, 전기전도도 및 주요이온성분의 농도에 대한 분석결과치를 요약하여 나타낸 것이다. 이때 각 분석항목의 결과치에서 그 대표값으로는 강수량으로 가중한 산술평균치(volume-weighted arithmetic mean; VWM)와 강수량을 고려하지 않는 단순 산술평균치(arithmetic mean; AM)를 산출하였다. 그리고 각 분석항목에 대한 분석결과치의 분산정도를 파악하기 위해 표준편차(standard deviation; STD)와 최대값(maximum; MAX) 및 최소값(minimum; MIN)을 각각 산출하여 나타내었다. 그런데 강수의 산성도(precipitation acidity)를 나타내는 pH의 대표값 산출시 그 방법은 여러가지가 있으나 여기에서는 이 값이 H<sup>+</sup>의 몰중량농도([H<sup>+</sup>]; mole/L)에 의한 대수값으로 정의되기 때문에 (1)식과 같이 먼저 pH를 H<sup>+</sup>의 몰중량농도로 환산한 후 이것을 다시 강수량으로 가중한 H<sup>+</sup>의 산술평균농도를 구하고 최종적으로 pH로 환산하여 산출하였다. pH의 요약치중 ( )의 결과치는 (4)식과 같이 각각의 강수시료의 pH로부터 H<sup>+</sup>의 몰중량농도를 구한 후 이것을 단순산술평균하여 다시 pH로 환산하여 구한 것이다. 여기에서 n은 신뢰성이 있는 것으로 추정되는 각각의 시료수를 의미하고, H<sub>i</sub><sup>+</sup>는 각 시료의 pH로부터 산출한 H<sup>+</sup>의 몰중량농도(mole/L)를, P<sub>i</sub>는 각 시료의 강수량(mm)을 그리고 A<sub>i</sub>는 각 시료 중 이온성분의 당량농도(μeq/L)를 의미한다.

측정기간 동안 서울지역 강수의 평균 pH는 강수량 가중치로 산출한 경우 4.98로 강수 자연산성도의 pH 5.6 이하인 것으로 나타났으며, 월평균 pH는 4.46~6.88 범위였다. 반면에 pH를 강수량으로 가중하지 않고 단순 산술평균치(AM)로써 산출하였을 경우 pH는 5.44로 나타났으며, 각 시료의 pH로부터 H<sup>+</sup> 농도를 구한 후 이것을 단순산술평균하여 다시 pH로 환산하였을 경우 pH는 5.10으로 나타났다. 이와같이 pH의 산출방법에 따라 그 결과치가 다르게 나타나는데, 이것을 수소이온의 몰중량농도로 환산하였을 경우 강수량 가중치는 단순 산술평균치의 약 3배 크게 되어 그 차이는 더욱 커지게

Table 1. Analytical results of chemical composition in precipitation samples (n=67).

pH	ECobs	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>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	
	(μS/cm)	(μeq/L)										
VWM <sup>1)</sup>	4.98	24.4	42.5	8.1	8.3	24.6	69.6	32.4	0.8	27.1	90.4	2.3
STD	0.62	20.8	57.8	12.8	8.6	40.6	75.0	42.5	1.7	45.7	79.1	5.5
MAX	6.88	78.1	206.7	52.3	31.2	140.6	286.4	155.6	5.7	165.0	306.6	17.3
MIN	4.46	8.1	1.5	0.0	2.1	7.2	11.2	10.3	0.0	7.0	27.6	0.0
AM <sup>2)</sup>	5.44(5.10) <sup>3)</sup>	37.3	71.4	14.2	13.3	44.4	108.5	50.1	1.0	51.2	141.4	4.5

<sup>1)</sup> VWM : volume-weighted arithmetic mean

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

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

<sup>2)</sup> AM : arithmetic mean

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

$$\text{<sup>3)</sup> (5.10) : AM of pH} = -\log \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (H_i^-)}{n} \right] \dots\dots\dots(4)$$

된다. 따라서, 오늘날 어떤 특정지역 강수의 오염도 평가시 단지 강수의 산성도 지표가 되는 pH만을 측정하여 해석할 경우 무엇보다도 이에 대한 산출방법은 중요하다고 하겠다. 그런데, 강수의 pH는 시료 중 수소이온의 몰중량농도의 역수에 대한 상용대수값으로 정의되기 때문에 이에 대한 분석자료의 대표값 산출시 각 시료의 [H<sup>+</sup>]로부터 그 평균값을 산출한 후 pH로 환산하는 것이 바람직하다고 하겠다. 또한 어떤 지역에서 일정기간 동안에 내린 빗물의 양이 서로 다를 경우 이 기간 동안에 내린 강수의 산성도를 보다 잘 요약하여 나타낼 수 있는 pH의 대표값으로는 pH의 단순산출평균치나 [H<sup>+</sup>]에 의해 산출된 pH보다 (1)식과 같이 각 시료의 강수량으로 가중하여 구한 산출평균치가 적합하게 된다. 그런데 지금까지의 국내 산성우에 관한 측정자료에 따르면 대부분이 대상지역 빗물의 산성도를 단지 시료의 pH를 단순산출평균하여 그 지역 빗물의 산성도에 대한 대표값으로 해석하고 있어 측정기간 동안에 내린 그 지역 빗물의 산성도 특성을 정확하게 반영하지 못할 뿐만 아니라 향후 자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 교환 등으로 인한 그 해석상에 상당히 큰 문제가 될 것으로 생각된다.

강수시료의 pH가 그 산출방법에 따라 서로 다르게 되는 이유는 강수량으로 가중하여 산출한 평균치가 (1)식과 같이 시료의 pH 값 이외에 강수량의 영향을 받게 되기 때문으로 판단된다. 그림 1은 강수시료에 대한 pH와 강수량을 나타낸 것으로 시료의 pH는 강수초기에 넓은 범위에 걸쳐 존재하지만 강수량이 많을수록 대체로 낮아

지는 경향을 보여주고 있는데 이것은 장시간 동안 계속해서 비가 내릴 경우 이 지역 강수의 산성도가 점차 낮아지는 것을 의미한다. 이러한 역상관계는 이미 다른 연구자들에 의해서도 보고된 바 있는데 (Savoie *et al.*, 1987; Moldan *et al.*, 1981), 이것은 강수지역의 지형과 지역적인 특성, 그리고 강수시의 기상조건 및 대기의 조성 등 여러가지 복잡한 요인에 의한 영향으로 단적으로 설명하기는 어려우나, 강수량이 적은 경우 대기 중에 존재하는 산성물질이 알칼리성 물질에 비해 상대적으로 많거나 또는 적어 그 pH 존재 범위가 광범위한 반면에, 강수량이 증가할 수록 대기 중에 존재하는 알칼리성 물질이 산성물질에 비해 빠르게 제거되므로써 상대적으로 강수의 pH가 낮아지는 것으로 추정된다 (Ahmed *et al.*, 1990). 결국, 이 지역에서 강수량으로 가중한 pH

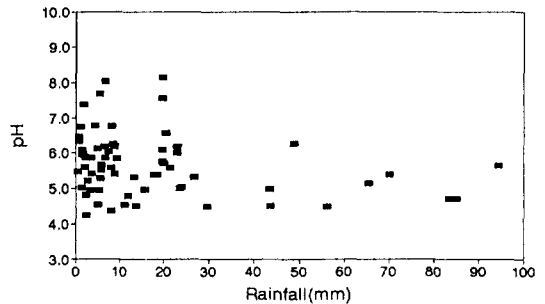


Fig. 1. Relationship between pH and rainfall in precipitation samples.

가 단순산술평균치보다 낮게 되는 이유는 강수량이 증가할수록 pH가 낮아지게 되고 이것이 강수량이 적은 시료의 pH보다 가중치에 상대적으로 크게 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다.

H<sup>+</sup>를 제외한 다른 수용성 이온성분 농도의 경우 단순산술평균치가 강수량가중평균치에 비해 대부분 약 2배 이상의 농도차이를 나타내었다(표 1). 표 2는 시료의 강수량과 각 이온성분 농도의 상관계수를 나타낸 것으로 대부분의 이온성분이 강수량과 유의한 부의 상관성을 갖는 것으로 나타나 강수량이 증가할수록 이온성분의 농도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 즉, H<sup>+</sup>를 제외한 수용성 이온성분 농도의 경우 강수량가중평균치에 의한 대표값이 단순산술평균치보다 낮은 이유는 강수량 가중평균치로 산출시 농도가 낮은 시료의 경우 대부분 강수량이 많아 상대적으로 그 가중치는 커지게 되고 이것이 이온성분 농도의 대표값 산출에 상대적으로 큰 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같이 강수시료의 분석 결과는 자료의 대표값 산출방법에 따라 서로 달라지게 되므로 반드시 그 산출과정을 제시해 주어야 한다. 그런데 어떤 특정지역에서 일정기간 동안 채취한 강수시료 중의 수용성 이온성분에 대한 대표값 산출시 pH의 산출방법과 마찬가지로 강수량가중평균치가 그 기간 동안의 강수의 화학적인 특성을 더욱 잘 요약하여 나타낼 수 있기 때문에 후자의 방법을 사용하는 것이 바람직하다고 하겠다. 더우기, 오늘날 산성우에 관한 연구자료에 따르면 전세계적으로 거의 대부분이 산출항목의 대표값으로 강수량에 의한 가중평균치를 사용하여 대상지역에서의 강수 분석자료를 해석하고 있다. 따라서 향후 자료의 상호비교와 국제 및 국내 공동연구시 자료의 상호교환 등 분석자료의 정확한 평가와 해석을 위해서 우리나라도 이러한 산출방법으로 통일하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

### 3.3 강수의 화학적 특성

서울지역 강수의 화학적 특성은 각 분석항목의 대표값으로 대상기간 동안에 내린 강수의 화학적 특성을 보다 잘 요약하여 나타낼 수 있는 것으로 판단되는 강수량가

중평균치를 사용하여 그 해석을 시도하였다. 측정기간 동안 이 지역 강수중에 존재하는 수용성 이온성분중 양이온의 농도는 163.7  $\mu\text{eq/L}$ 로 나타났으며, 음이온의 경우 153.0  $\mu\text{eq/L}$ 로 음이온 농도에 대한 양이온 농도의 비가 거의 1에 가까운 1.07로 나타나 양호한 이온밸런스를 확인할 수 있었다. 여기에서 F<sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 농도를 고려하지 않고 이온밸런스 산출시 1.09로 나타나 이들 이온성분이 이온밸런스에 미치는 영향은 미약한 것을 알 수 있었다. 음이온 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 평균농도는 90.4  $\mu\text{eq/L}$ , 32.4  $\mu\text{eq/L}$ 와 27.1  $\mu\text{eq/L}$ 로 나타났는데, 이중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 총음이온 농도의 약 59%로 가장 높은 점유율을 나타냈으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 경우 총음이온의 21%와 18%를 각각 점유하였다. 이외에 F<sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 경우 단지 총음이온 농도의 약 2%에 해당하는 2.3  $\mu\text{eq/L}$ 와 0.8  $\mu\text{eq/L}$ 의 저농도로 존재하였다. 여기에서 주목할만한 사실은 이 지역의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 산성강하물이 문제가 되고 있는 뉴욕의 Albany (Khwaja and Husain, 1990)나 캐나다의 Ontario (Zeng and Hopke, 1989)보다 훨씬 높은 농도를 나타내고 있다는 것이다.

양이온 성분의 경우 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Na<sup>+</sup>의 평균농도는 69.6  $\mu\text{eq/L}$ , 42.5  $\mu\text{eq/L}$  및 24.6  $\mu\text{eq/L}$ 로 이중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 총양이온 농도의 약 43%를 점유하므로써 양이온 성분중 가장 높은 점유율을 나타냈으며, Ca<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>는 총양이온 농도의 26%와 15% 정도를 각각 점유하였다. Mg<sup>2+</sup>와 K<sup>+</sup>의 경우 8.1  $\mu\text{eq/L}$ 와 8.3  $\mu\text{eq/L}$ 로 각각 총양이온의 약 5%를 점유하는 것으로 나타났다.

이 지역 강수 중 각 이온성분 농도의 불균일 정도를 파악하기 위하여 그 산포도 해석을 시도하였는데, 각 이온성분 농도의 경우 비교대상이 서로 다르고 측정치의 단위가 크게 차이가 나기 때문에 절대적 산포도의 척도가 되는 표준편차(STD)보다 분산의 정도를 상대적으로 비교 평가할 수 있는 변이계수(coefficient of variance)를 산출하여 해석하였다. 그 결과 음이온 성분중 F<sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 변이계수가 약 122%와 170%로 가장 높은 수치를 기록하였으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 약 56%로 가

Table 2. Correlation coefficients between the rainfall (mm) and the ionic concentrations ( $\mu\text{eq/L}$ ) in the precipitation samples at Seoul (n=67).

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Rainfall	-0.41**	-0.38*	-0.40**	-0.39*	-0.37*	-0.29	-0.40**	-0.49**

\* p<0.01, \*\* p<0.001

장 낮은 것으로 나타났다. 이것으로부터  $SO_4^{2-}$ 가 측정기간 동안 이 지역 강수의 음이온 성분 중 강수시료에 따른 농도변화가 가장 적으면서 가장 많은 비율로 존재하는 이온성분을 알 수 있었으며, 반면에 F와  $NO_2^-$ 는 이 지역 강수의 음이온 성분 중 가장 소량으로 존재하나 시료에 따른 농도변화가 매우 큰 이온성분을 알 수 있었다. 양이온 성분의 경우 다른 이온성분에 비해  $Mg^{2+}$ 와  $Na^+$ 의 변이계수가 90% 정도로 높게 나타났으며,  $K^+$ 와  $NH_4^+$ 의 변이계수는 65%와 69%로 가장 낮은 것으로 나타났다. 여기에서 변이계수가 큰 이온성분일수록 그 발생원이 강수시 형성되는 여러가지 자연적인 환경조건(예를 들면, 강수량이나 풍향, 풍속 등의 기상인자 또는 건물이나 지형 등의 지리적인 인자)이나 산업활동, 교통량 등의 인위적인 조건 그리고 시료채취 조건 등의 영향을 상대적으로 강하게 받고 있는 것으로 생각된다.

측정기간 동안 이 지역 강수의 pH 발생빈도를 조사한 결과 pH 5.6 이하의 강수발생빈도는 약 46%인 것으로 나타났으며, pH 5.0 이하의 경우도 25% 정도인 것으로 나타났다. 또한 pH 7.0 이상인 알칼리성 강수도 발생하였는데, 그 빈도는 약 5% 정도인 것으로 나타났다. 강수시료 중 최빈발생빈도(약 23%)를 갖는 pH는 5.5~6.0 범위에서 나타났으나 pH 4.5~6.5 범위에서는 그 발생빈도가 대략 20% 정도로 일정한 것을 알 수 있었다.

그림 2는 pH의 계절별 강수량기중치를 산출하여 나타낸 것으로 모두 산성우 기준치인 pH 5.6 이하인 것으로 나타났다. 특히 '93년 봄에서 '94년 여름 동안 빗물의 pH는 5.0 정도로 낮게 나타났으나 점차 증가하는 경향을 갖는 것으로 나타났으며, 측정기간 동안 계절별 뚜렷한 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다.

이 지역 강수의 산성도에 영향을 미치는 주요 이온성분의 화학적 특성을 분석하기 위하여 강수 중 이온성분

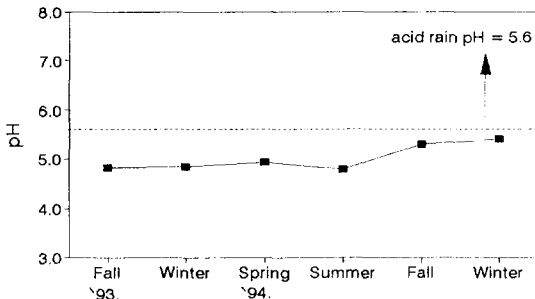


Fig. 2. Seasonal variation of pH values in precipitation samples.

의 계절별 평균농도( $\mu eq/L$ )를 그림 3에 그리고 강수 중 양이온과 음이온 성분에 대한 각 이온성분의 함량을 백분율로 산출하여 그림 4에 나타내었다. 측정기간 동안 이 지역 강수 중 양이온과 음이온의 농도는 모두 '93년 가을과 겨울철에 각각 300  $\mu eq/L$ 로써 비교적 높은 농도를 나타내다가 '94년 봄에 낮아져 같은 해 가을까지 약 100  $\mu eq/L$ 의 일정한 농도를 나타내었으며, 다시 겨울에 500  $\mu eq/L$ 의 높은 농도를 나타내므로써 두 이온성분의 계절별 농도변화가 일치하는 것으로 나타났다. 또한 이들 이온성분의 농도는 pH와 달리 비교적 겨울에 높고 여름에 낮은 계절별 뚜렷한 농도변화를 보여주었다. 이것은 계절에 따른 오염물질의 배출원 특성이나 풍향, 풍속 및 강수량 등의 여러가지 환경조건이 서로 다르기 때문으로 생각되나 본 연구에서는 계절별 이온성분의 총농도와 강수량 사이에 고도로 유의한 부의 상관성을 갖는 것으로 나타나 계절별 강수량을 선평변수(獨立變數)로 그리고 이온성분의 총농도를 피선평변수(從屬變數)로 하여 회귀분석(regression analysis)을 실시하므로써 강수량에 따른 이온성분의 농도 해석을 시도하였다. 분석결과 강수량에 따른 이온성분의 총농도에 대한 회귀식은  $Conc. [meq/L] = 0.88 - 0.0024 Rainfall [mm]$ 로 나타났으며 이 식과 회귀계수(regression coefficient)에 대한 F검정과 t검정결과 모두 유의수준 0.001에서 그 유의성(significance)이 인정되었다. 또한 이 회귀식의 설명계수  $R^2$ 는 0.7577로 나타났는데 이것으로부터 강수의 계절별 이온농도 변화가 강수량에 의해 약 76% 정도 설명되는 것을 알 수 있었으며, 이 식을 사용하므로써 기상인자 중 강수량에 의한 향후 계절별 강수

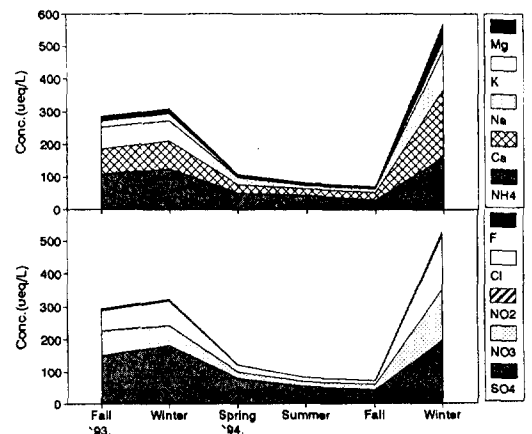


Fig. 3. Seasonal concentration ( $\mu eq/L$ ) of each ionic component in precipitation.

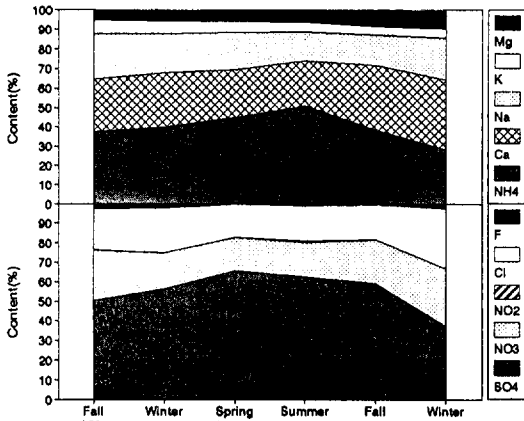


Fig. 4. Seasonal content of each ion to cation and anion conc. ( $\mu\text{eq/L}$ ) in precipitation.

의 이온농도 예측이 어느 정도 가능할 것으로 판단된다. Al-Momani *et al.*(1995)은 터어키 공업지역의 인근 마을에서 측정한 습성강하량이 강수량에 의해 약 70~80% 정도 설명 가능한 것으로 보고하였다.

강수 중 이온성분 농도와 pH의 계절별 변화를 비교해 보면 '94년 겨울의 경우 산성원인물질로 알려져 있는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{Cl}^-$  등의 농도가 다른 계절에 비해 높아 강수의 pH가 낮을 것으로 예상되는데 오히려 이들 이온성분의 농도가 낮은 '94년 봄, 여름 및 가을보다 높게 나타나 이 지역 강수의 산성도가 이들 산성원인물질(acidifying components)만으로 해석되지 않는 것을 알 수 있었다. 즉, 이것은 '94년 겨울의 경우 이들 이온성분이 강수중에 다량 존재한다 할지라도 이 기간 동안에 상대적으로  $\text{NH}_4^+$ 와 알칼리토금속인  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  및  $\text{Mg}^{2+}$  등의 양이온 성분이 보다 높은 농도를 나타내어 이것에 의해 강수의 산성도가 중화되기 때문인 것으로 생각된다 (Glavas, 1988; Zhao *et al.*, 1988; Munger, 1982). 더우기 이 기간의 경우 그림 4에서와 같이 다른 계절에 비해 음이온 중 1가 당량인  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{Cl}^-$ 가 2가 당량인  $\text{SO}_4^{2-}$ 보다 상대적으로 높은 기여율을 나타내는데 이것 또한 강수의 산성도 감소에 기여할 것으로 추정된다(原 宏; 1991). 이것은 이 지역 강수의 산성도가 산성원인물질과 중화원인물질에 의한 산성화 및 중화 등의 복합적인 상호작용에 의해 결정되는 것을 의미한다 (Ahmed *et al.*, 1995; Hara *et al.*, 1990). 따라서 강수의 pH가 높다고 해서 그 지역 대기가 오염되어 있지 않다고 규정지을 수 없으므로 pH 이외의 산성원인물질 및 중화원인물질을 측정하여 각 물질

이 산성비에 기여하는 정도와 중화능 해석이 필요하다고 하겠다.

이 지역 강수의 산성도가 강수시료 중의  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  및  $\text{Cl}^-$  등으로부터 유래한다고 가정하면 이것의 당량농도비로부터 강수의 자유산성도 (free acidity)에 대한 상대적 기여율을 구할 수 있는데 그 결과 각각 약 60%, 22% 및 18%인 것으로 나타났다. 여기에서 강수의 산성도에 대한  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 의 상대적 기여율은  $\text{SO}_4^{2-}$ 가  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 보다 2.7배 정도로 높게 나타났는데, 이것은 국내에서 보고된 대전 (구자공 등, 1993)과 제주도 고산 (심상규 등, 1994)의 2.5배와 대략 3배 정도인 강화와 양양 (강공언, 1995)의 중간 수준인 것으로 나타났다. 외국의 경우와 비교해 보면 서울 지역은 일본에서 보고된 것과 거의 유사한 수준이었으나 (Tamaki *et al.*, 1991), 중국 (Zhao *et al.*, 1988)의 경우보다는 상당히 낮은 것으로 그리고 대략 2배 정도의 차이를 나타내는 유럽과 북미 (Glavas, 1988; Summers and Barrie, 1986)보다는 다소 높은 것을 알 수 있었다. 이와 같이 강수의 산성도에 대한 이들 이온성분의 기여정도가 지역에 따라 서로 다른 특성을 나타내는데 그 이유는 이것이  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_2$  배출량에 대한 지역적인 특성과 대기중 2차 생성물로 산화되는 상대속도 그리고 강수에 의해 S와 N화합물이 대기 중에서 제거 시 그 상대적인 효율 등 여러가지 복합적인 요인에 의해 결정되기 때문인 것으로 생각된다 (Ahmed *et al.*, 1990).

#### 4. 결 론

강수시료 중 성분분석자료의 신뢰성 확보를 위한 적합한 QA 및 QC 방법을 검토하고 강수의 산성도에 영향을 미치는 주요 이온성분의 화학적 특성을 파악하기 위하여 서울지역에서 1993년 9월부터 1995년 6월까지 총 22개월 동안 강수를 채취한 후 그 화학성분을 측정 및 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 아직까지 우리나라의 경우 산성우 측정 및 분석자료의 신뢰성 검토방법 뿐만 아니라 자료요약 및 그 해석시 일률적이고 체계적인 방법이 확보되어 있지 않아 산성우 연구에 상당히 문제가 있는 것으로 드러났다.
- 2) 강수량으로 가중한 년평균 pH는 5.0으로 나타났으며, 단술산술평균치는 5.4로 나타났다. 강수 중 이온성분의 경우 대부분이 그 산출방법에 따라 2배 이상의 농도차를 나타내었다.



- 3) 강수시료 중에 존재하는 음이온중  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  및  $Cl^-$ 의 평균농도는 90.4, 32.4 및 27.1  $\mu eq/L$ 로 각각 나타났는데, 이중  $SO_4^{2-}$ 는 총음이온 농도의 약 59%로 가장 높은 점유율을 나타냈으며,  $NO_3^-$ 와  $Cl^-$ 의 경우 총음이온의 21%와 18%를 점유하였다. 양이온 성분은의 경우  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  및  $NH_4^+$ 의 평균농도는 42.5, 24.6 및 69.6  $\mu eq/L$ 로 이중  $NH_4^+$ 는 총양이온 농도의 약 43%로써 가장 높은 점유율을 나타냈으며,  $Ca^{2+}$ 와  $Na^+$ 는 총양이온 농도의 26%와 15% 정도를 각각 점유하였다.
- 4) 강수의 pH는 계절별 뚜렷한 차이를 보이지 않는 반면에 이온성분은 겨울에 높고 여름에 낮은 농도 변화를 보여주었다. 여기에서, 이온성분의 계절별 농도변화는 기상인자 중 강수량에 의해 약 76% 설명 가능한 것으로 추정되었다. 또한 강수의 pH와 산성원인물질의 계절별 농도변화는 전혀 다르게 나타났는데 이것은 이 지역 강수의 산성도가 산성원인물질을 중화시키는 것으로 알려진  $NH_4^+$ 와 알칼리토금속인  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  및  $Mg^{2+}$ 의 복합적인 상호작용에 의해 결정되기 때문인 것으로 판단된다.
- 5) 강수 중  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^- + NO_2^-$ 가 강수의 자유산성도에 기여하는 정도는  $SO_4^{2-}$ 가 2.7배 정도 높게 나타났다.

### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제 (과제번호 KOSEF 93-08-00-12) 연구비 지원에 의하여 작성되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

강공언, 강병욱, 김희강 (1992) 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.  
 강공언, 강병욱, 김희강 (1995) 강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(1), 57-68.  
 강공언, 조기철, 김희강 (1995) 서해안과 동해안 지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 건국대학교 대학원 학술논문집, 42, 419-429.  
 구자공, 박경렬 (1993) 대전지역 산성강우의 화학적특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2),

147-153.  
 김주형, 유명진, 박성배 (1988) 산성비 원인물질 규명을 위한 우수 중의 이온분석에 관한 연구, 대한환경공학회지, 10(3), 19-27.  
 김희강, 강병욱, 강공언, 조기철, 이종훈, 임재현, 이주희 (1995) 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성강하물의 침착특성에 관한 연구, 한국과학재단 보고서, 10-50pp.  
 박성배, 박상현, 김민영, 강희근, 김영광, 이상열 (1989) 서울지역의 산성강우현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 42-54.  
 손동현, 양성철 (1985) 서울시의 산성물질 강하현상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 1(1), 33-41.  
 심상규, 강창희 (1994) 김용표, 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 103.  
 酸性雨調査法研究會 (1993) 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, 179-259pp.  
 宗森 信 (1993) 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.  
 原 宏 (1991) 酸性雨: 第1講 「酸性雨」とpH, 大氣汚染學會誌, 26(1), A1-A8.  
 原 宏 (1991) 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.  
 Ahmed A.F.M., R.P. Singh and A.H. Elmubarak (1990) Chemistry of atmospheric precipitation at the western Arabian Gulf coast, Atmos. Environ., 24A(12), 2927-2934.  
 Al-Momani I.F., O.Y. Atman, M.A. Anwari, S. Tuncel, C. Köse and G. Tuncel (1995) Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, ibid, 29(10) 1131-1143.  
 Dionex corporation (1992) DX-100 ion chromatograph with SRS control operator's manual.  
 Glavas S.(1988) A wet-only precipitation study in a Mediterranean site, Patras, Greece, Atmos. Environ., 22, 1505-1507.  
 Hara H., K. Sekigichi, and A. Ujiie (1986) A quantitative index of the ion balance for precipitation chemistry, Environ. Tech. Letters, 7, 597-600.  
 Hara H., E. Ito, T. Katou, Y. Kitamura, T., Komeiji, M. Oohara, T. Okita, K. Sekiguchi, K. Taguchi, M. Tamaki, Y. Yamanaka and K. Yoshimura (1990)

- Analysis of two-year results of acid precipitation survey within Japan, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2691-2697.
- Khwaja H.A. and L. Husain (1990) Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York, Atmos. Environ. 24(A), 1869-1882.
- Moldan H.M. and J.J. Morgan (1981) Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, *ibid*, 21, 2383-2395.
- Munger J.W.(1982) Chemistry of atmospheric precipitation in the North-Central United States: influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulate, Atmos. Environ., 16, 1633-1645.
- Savoie D.L., J.M. Prospero and R.T. Nees (1987) Washout ratio of nitrate, non-seasalt sulfate and seasalt on Virginia Key, Florida and American Samoa, *ibid*, 21, 103-112.
- Summers P.W. and L.A. Barrie (1986) The spatial and temporal variation of the sulfate to nitrate ratio in precipitation in Eastern North America, Wat. Air Soil Pollut., 30, 275-283.
- Tamaki T., T. Katou, K. Sekiguchi, M. Kitamura, K. Taguchi, M. Oohara, A. Mori, S. Wakamatsu, K. Murano, T. Okita, Y. Yamanaka and H. Hara (1991) Acid precipitation chemistry over Japan, Jr. Chem. Soc. Jpn., 5, 667-674.
- Zeng Y. and P.K. Hopke (1989) A study of the source of acid precipitation in Ontario, Canada, Atmos. Environ., 23, 1499-1509.
- Zhao D., J. Xiong, Y. Xu and W.H. Chan (1988) Acid rain in southwestern China, *ibid*, 22, 349-358.