

## 전주시에서 채수된 강수의 화학적 조성

### Chemical Composition of Rainwater in Chonju-city, Korea

나 춘 기 · 정 재 일<sup>1)</sup>

목포대학교 환경공학과

<sup>1)</sup>전북대학교 지질학과

(1996년 12월 21일 접수, 1997년 9월 18일 채택)

Choon-Ki Na, Jae-Il Chung<sup>1)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Mokpo National University*

<sup>1)</sup>*Department of Geology, Chonbuk National University*

(Received 21 December 1996; accepted 18 September 1997)

#### Abstract

Precipitation samples were collected in Chonju-city during October 1994 to September 1995 and were analysed for major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and trace metals (Al, Cd, Ni, Pb, Sr, Zn) in addition to pH, in order to understand the chemical characteristics of acid rain and to estimate the origin of the determined ions.

Most rain showed a neutral or alkaline character, and only 35% had a pH lower than 5.6.  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  are identified as the primary contributors to precipitation acidity in this region. Neutralization of precipitation acidity occurs as a result of the dissolution of alkaline compounds containing  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ .  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  precipitation concentrations exhibit a seasonal pattern in which higher concentrations are observed during spring months and lower concentrations during summer months. However, the seasonal behavior of  $\text{H}^+$  concentrations differs from this pattern, in that the highest concentrations occur during autumn months, owing to the different influence of neutralization processes. In all rain,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration exceeded  $\text{NO}_3^-$  concentration. The contribution of maritime sources to the total  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration was very low or negligible. For rain strongly affected by yellow sand,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  ions show a sharp increase in concentration, reflecting the increased amount of dust and soil suspended in atmosphere. At the same time,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations are at their highest levels while  $\text{H}^+$  values are not comparably elevated, presumably because much of the acidity has been neutralized by alkaline substances. The seasonal variance of trace metal concentrations in rainwater is similar to that of major cations. The annual wet flux of acidic pollutants and trace metals was calculated to be as follows:  $\text{NO}_3^-$ ; 2.32 g/m<sup>2</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 5.34 g/m<sup>2</sup>, Al; 6.30 mg/m<sup>2</sup>, Cd; 0.62 mg/m<sup>2</sup>, Ni; 4.08 mg/m<sup>2</sup>, Pb; 9.76 mg/m<sup>2</sup>, Sr; 5.94 mg/m<sup>2</sup>, Zn; 111 mg/m<sup>2</sup>.

**Key words** : wet precipitation chemistry, acid rain, wet deposition, trace elements

#### 1. 서 론

산업사회의 발달과 함께 인간의 활동에 의해 유

발되는 대기오염 현상 중 가장 뚜렷하며 광범위한 피해를 일으키는 것은 산성우 문제이다. 이러한 산성우 문제는 수권-토양권-생물권 등 다권계에 걸쳐 종합적인 환경적 영향을 야기시키고 있을 뿐만

아니라(Camuffo, 1992; Casado *et al.*, 1989; Cheng *et al.*, 1987; Mosello *et al.*, 1985; Binns, 1985; Melack *et al.*, 1985), 대기오염물질의 장거리 이동현상으로 인해 그 영향이 오염원의 배출지역에 국한되지 않기 때문에 지역간 또는 국가간의 분쟁을 초래할 가능성이 있어(Samara *et al.*, 1992; Raynor and Hayes, 1982) 국제적 차원의 환경문제로 대두되고 있다. 특히 우리나라는 최근 신자유주의 경제를 도입하여 고도의 공업발전을 이루고 있는 중국과 인접하고 있어 자연적인 황사현상에 의한 피해 뿐만 아니라 산업활동에서 유래되는 대기오염물질의 유입에 따른 피해도 예상되고 있어 이에 대한 감시체계의 수립과 대책이 요망되고 있다.

산성우의 화학적 성분 조사 및 오염원에 대한 연구는 약 20여년 동안 세계 각국의 중요한 과제로 활발히 수행되어 산성우의 주 원인이 화석연료의 연소시 대기 중에 방출되는 황산화물 및 질소산화물인 것으로 밝혀졌다(Sansui *et al.*, 1996; Camarero and Catalan, 1993; Samara *et al.*, 1992; Dikaiakos *et al.*, 1990; Schindler, 1988; Volker, 1988; Munger, 1982). 그러나 강수 성분의 경우 자연 발생원과 인위 오염원에 의해 복합적으로 영향을 받고 있어 산성물질의 이동경로 및 광역적 영향력에 대해서는 아직 명확히 이해되지 않고 있다.

우리나라 역시 산성우의 현황을 파악하기 위하여 1970년대 후반부터 강수성분에 대한 조사가 각지에서 실시되고 있으나(이승일 등, 1996; 강종국 등, 1995; 이종식 등, 1994; 송기영 등, 1992; 이민희 등, 1989; 신응배 등, 1986) 대부분이 단편적으로 장기적이며 체계적인 조사와 시공간적인 자료의 축적이 필요하다고 하겠다.

본 논문은 전주지역에서 산성우의 발생현황을 파악하고 산성물질의 기원 및 주요 오염원을 정량적으로 파악할 수 있는 효율적인 추적자의 개발을 위한 기초 자료를 축적할 목적으로 지난 1994년부터 이 지역을 대상으로 진행하고 있는 강수의 원소 화학적 및 동위원소 화학적 연구(나춘기 등, 1995)의 일부분이다. 본 논문에서는 1994년 10월부터 1995년 9월까지 채수된 강수 중에 함유된 이온조성을 조사하여 이 지역 강수의 화학적 특성을 고찰하고 이들의 상호관계를 바탕으로 산성우를 유발시키는 주요 원인물질 및 배출원에 대해 고찰하였다.

## 2. 시료채취 및 분석방법

### 2.1 채취지점의 환경조건

전주지역은 주변이 산으로 둘러싸여 있는 분지로 형성되어 있으며 연간 강수량은 평균 800~1300 mm이고, 주 풍향은 겨울철의 북서풍과 여름 및 가을철의 남동풍으로 대분되며 평균풍속은 1.5 m/sec 전후로 우리나라 내륙지방의 전형적인 기상 특징을 보인다. 이 지역에는 제1공단과 제2공단으로 구성된 소규모 공업단지가 조성되어 있으며 주된 업종은 섬유, 식품, 석유화학, 조립금속, 제지와 기타 1차 금속, 목재산업 등으로 한솔제지와 삼양사를 제외하고는 대부분 소규모 업체로 대기오염을 유발하는 석유화학 등 중화학공업이 적어 타 공업단지에 비해서는 비교적 청정한 대기질을 유지하고 있다(환경통계연감, 1995).

### 2.2 시료채취

시료는 빗방울이 건물 벽 또는 수목 등에 접촉하지 않고 직접 낙하되는 강수만을 채수하기 위해서 전북대학교 자연대학 공동시험소 옥상 중앙에 직경 1m의 플라스틱제 간이 채수기를 설치하여 실시하였다. 채수기는 매회 채수전 증류수로 수회 세척한 다음 설치하였다. 채수방법은 국소적 오염원의 영향을 가능한 최소화하기 위해서 비가 오기 시작한 뒤 초기 1~2mm의 강수는 채수하지 않았으며 그 이후의 강수는 비가 그칠 때까지 채수하였다. 비가 그친 후 즉시 운반용기에 옮겨 실험실로 운반하고 강수 중에 포함된 고상물질을 제거하기 위해 0.45 µm의 막막 여과지로 여과하였다. 여과된 시료는 이온 분석용과 동위원소 분석용으로 나누어 적절한 전처리를 수행한 후 냉장 보관하였다(나춘기 등, 1995). 양이온 분석용 시료는 여과한 시료를 세정된 100 ml의 폴리에틸렌제 병에 넣고 보관 중 이온의 흡착이나 침전에 의한 손실을 방지하기 위하여 진한 질산 1~2방울을 가하여 pH 2 이하로 산성화시킨 후 밀봉하여 분석시까지 냉장(약 4°C) 보관하였다. 음이온 분석용 시료는 여과한 시료를 그대로 100 ml의 폴리에틸렌제 병에 넣고 밀봉하여 냉장 보관하였다. 단, 산소 및 수소동위원소 분석용 시료는 채취가 완료된 후 현장에서 직접 50 ml의 유리병을 이

용하여 공기가 남지 않도록 입구까지 완전히 채운 후 밀봉하여 역시 4°C에서 냉장 보관하였다.

2.3 분석항목 및 방법

시료의 pH는 시료채취장소에서 Orion제 portable pH meter를 이용하여 바로 측정하였다. 강수중 양이온의 경우 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>의 주성분과 Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup>의 미량성분을 기초과학 지원센터 서울분소에 의뢰하여 ICP-MS (VG PRISM II\*)로 분석하였다. 대부분의 시료는 원시료를 그대로 분석하였으나 농도가 극미량으로 분석한계 이하인 몇몇 시료에 대해서는 약 5배 저온증발 농축한 시료를 이용하여 분석하였다. Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 음이온 분석은 전북대학교 공과대학 공동시험소에 설치된 Ion Chromatography (Dionex-120)를 이용하여 수행하였다. 또한 전주지역에 강수를 유발한 기단의 발생환경에 대한 정보를 얻기 위하여 채수된 모든 강수시료의 산소(δ<sup>18</sup>O) 및 수소(δD) 동위원소비를 측정하였다. 산소 및 수소동위원소비는 기초과학지원센터에 의뢰하여 질량분석기 VG ISOTECH PRISM II를 이용하여 분석하였으며 측정값은 표준평균해수(SMOW)에 대한 천분률편차 δD<sub>SMOW</sub>(%)와 δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub>(%)로 나타내었다(이광식과 장병우, 1994).

3. 결과 및 고찰

3.1 기단의 발생환경

우리나라에 강수를 가져오는 기단은 크게 중국 등 대륙에서 발생하는 내륙성 건조기단과 태평양 상에서 발생하는 해양성 습윤기단으로 나눌 수 있다. 이러한 기단 발생환경의 차이는 강수 중의 산소 및 수소 동위원소의 분별효과에 반영되어 특정한 동위원소 조성을 갖게 한다(김규한과 中井新之, 1988; 이광식과 장병우, 1994). 즉, 내륙성 건조기단은 그 d값(deuterium excess, d=δD-8δ<sup>18</sup>O)이 10 이상인 반면 해양성 습윤기단은 10 이하를 보여 강수의 산소 및 수소 동위원소비는 강수를 초래한 기단의 발생환경을 추적하는데 있어 유용한 정보를 제공한다. 측정기간 동안 채수된 전주지역 강수의 산소와 수소 동위원소비는 각각 -14.4 ~ -3.0‰와 -92.0 ~ -5.0‰의 범위를 보였으며 이로부터 계산된

Table 1. Oxygen and hydrogen isotopic ratios in Chonju rain.

Date	δD(‰)	δ <sup>18</sup> O(‰)	d*
1994/10/16	-37	-5.8	9.4
10/19	-13	-3.0	11.0
10/20	-40	-8.6	28.8
11/18	-61	-9.3	13.4
12/ 9	-49	-8.4	18.2
1995/ 1/ 3	-92	-14.4	23.2
2/12	-84	-13.4	23.2
3/16	-60	-7.9	3.2
4/11	-59	-9.7	18.6
4/22	-28	-5.2	13.6
5/10	-33	-5.7	12.6
5/14	- 5	-2.5	15.0
5/20	-36	-3.3	-9.6
6/ 3	-62	-7.7	-0.4
7/19	-44	-3.0	-20.0
8/ 1	-60	-8.5	8.0
8/24	-42	-6.1	6.8
8/26	-58	-7.5	2.0
8/30	-70	-9.5	6.0
9/ 1	-73	-9.9	6.2

\* d=δD-8δ<sup>18</sup>O

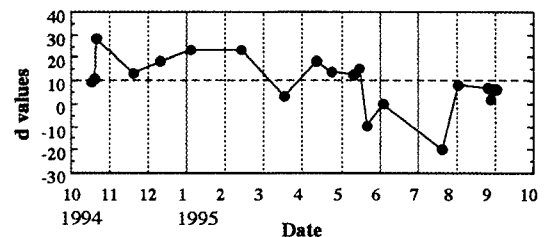


Fig. 1. d-values of rainwater collected in Chonju city.

d값은 -20.0~28.8로 나타나 그 범위가 매우 다양했다(표 1). d값의 계절적 변화는 5월 중순에 10 이하로 낮아졌다가 10월 중순에 다시 10 이상으로 높아지는 경향을 뚜렷이 보여주고 있다(그림 1). 이는 전주지역에 강수를 가져오는 기단이 5월과 10월을 기점으로 내륙성 건조기단에서 해양성 습윤기단으로 바뀌고 있음을 시사하고 있다. 이러한 특성은 우리나라가 해양성 습윤기단의 영향을 가장 강하게 받는 계절이 여름이라는 사실과 잘 일치하고 있다. 그러나 황사현상이 가장 뚜렷했던 1995년 3월 16일에 채수된 강수의 d값이 3.2로 전후에 채수된 강수(23.2와 18.6)와는 다른 특성을 보였다. 이는 이

시기 강수의 산소 및 수소동위원소비가 다량으로 유입된 황사에 의해 영향을 받았기 때문이며 이러한 황사의 영향은 5월의 강수까지 영향을 미쳤을 것으로 판단되나 그 정확한 해석은 보다 많은 자료가 축적된 후에 내려져야 할 것으로 생각된다.

### 3.2 강수의 산성도 특성

조사기간 중 전주시에서 채수된 강수시료의 계절별 pH 값을 표 2에 나타냈다. 그림 2에 채취시기별 강수량과 강수의 pH를 나타내었다. 강수의 pH 범위는 4.5~6.9, 강수량을 고려한 가중평균치 (volume

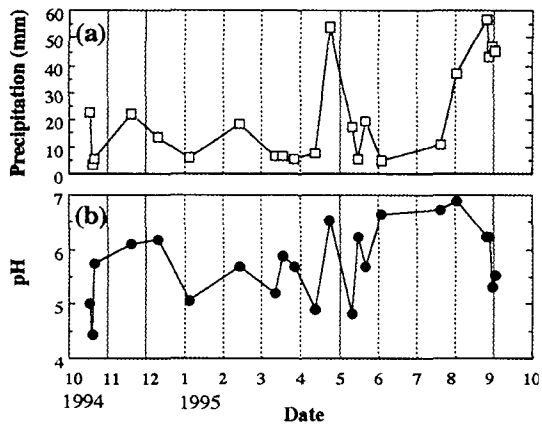


Fig. 2. Variations in the precipitation amount (a) and pH value (b) of rainwaters in Chonju city.

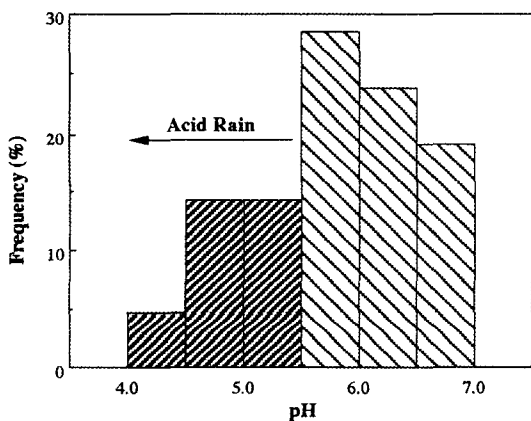


Fig. 3. Frequency distribution (%) of pH values in Chonju rain ('94. 10~'95. 9).

weighted mean)는 5.52로 나타났다. pH가 5.6 미만으로 산성우로 분류되는 강수는 전체시료수의 약 35%의 발생빈도를 보여(그림 3) 우리나라 5대 도시에 비해 낮은 발생빈도를 보였으며(환경통계연감, 1995), 총강수량의 10% 미만이었다. 계절별 강수량 가중평균 pH는 여름이 5.82로 가장 높았고 봄 5.41, 겨울 5.60 그리고 가을 5.29 순으로 낮아져 선행연구 결과(이근준과 정용승, 1996; 이경보 등, 1996)와 일치되는 경향을 보였다. 화석연료의 사용 증가에 의해 가장 많은 산성물질이 배출될 것으로 예상되는 겨울철 강수의 pH가 오히려 가을철보다 높은 것은 겨울에는 빠른 복서풍이 많아 극지적으로 농축될 수 있는 오염원이 분산되기 쉽고, 오염물질의 포집능력이 강수에 비해 우수한 강설(Topol, 1986)이 빈번하기 때문인 것으로 추측된다. 반면 여름이 가장 높은 pH를 보이는 이유는 비교적 청정하고 인위적인 산성물질을 적게 포함하는 해양성 기단으로부터 유래되는 장마비가 대부분이고 강수의 빈도 및 강수량이 타 계절에 비해 많기 때문으로 판단된다. 그림 4는 강수의 pH와 강수량과의 관계를, 그림 5는 강수의 pH와 시료채취 이전에 지속된 무강수 일수와의 관계를 각각 나타낸 것이다. 강수량과 pH의 관계는 분산상을 보이면서도 전체적으로 보아 강수량이 많아짐에 따라 pH가 높아지는 경향을 보인다. 이러한 경향은 강수량에 따라 극지적 배출원에 의해 대기 중에 존재하는 산성물질의 희석비율이 달라짐을 의미함과 동시에 높은 분산상은 기단의 이동에 수반되어 유입되는 산성물질의 영향 역시 전적으로 배제할 수 없음을 시사하고 있다. 또한 무강수 일수와 pH의 관계에서도 무강수 일수가 길어지면 길어질수록 강수의 pH가 낮아지는 경향을 보여 무강수 일수가 길어짐에 따라 대기 중에 존재하는 산성물질이 극지적으로 많아질 수 있음을 나타내고 있다. 또한 상당히 분산되는 경향이 보이는 점으로 미루어 강수의 산성도가 산성오염물질의 극지적 농축현상 뿐만 아니라 기단의 발원지와 이동경로 및 산성물질의 유입강도 등 다양한 요소에 의해서 지배되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 대부분의 분산을 조장하는 여름철 강수를 제외한다면 pH에 대한 무강수 일수의 관계는 강수량과 pH의 관계에 비해 훨씬 강한 상관성을 보이고 있음은 주목할 만한 사실이다. 이러한 특징은 정

Table 2. pH values in Chonju rain.

Season	M <sub>pH</sub> *	SD	Min	Max	AR%**
Annual	5.52	0.68	4.45	6.89	35
Spring	5.41	0.61	4.83	6.54	38
Summer	5.82	0.57	5.30	6.89	17
Autumn	5.29	0.65	4.45	6.11	60
Winter	5.60	0.56	5.07	6.18	33

\*Volume weighted mean  $M_{pH} = -\log(\Sigma\{H^+ \times Q_i\}/\Sigma Q_i)$

\*\*Frequency % of acid rain

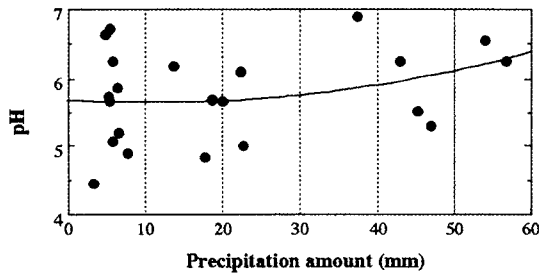


Fig. 4. Relationship of the precipitation amount vs. pH value of each corresponding sample.

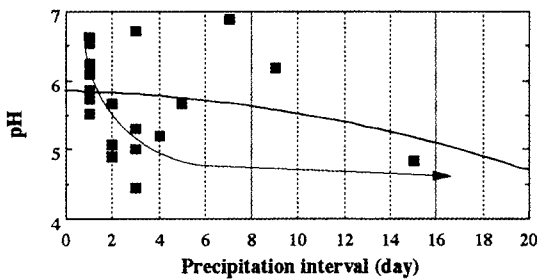


Fig. 5. Relationship of the length of the rainfall-free period before sampling vs. pH value of each corresponding sample.

체적이며 국지적인 대기가 이 지역 강수의 pH에 어느 정도 영향을 끼치고 있음을 시사하고 있다.

### 3.3 강수의 이온조성

강수 중에 함유된 양이온 및 음이온 농도의 연간 평균치, 최대 및 최소값을, 그리고 황사의 영향이 가장 심했던 강수시료의 이온농도를 표 3에 나타냈다. 강수 중에 함유된 총 음이온과 양이온의 당량비는 1.05로 일견 이온밸런스가 서로 일치하는 것처럼 보이지만 본 연구에서 분석되지 않은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을

Table 3. Analytical results of rain in Chonju. (meq/l)

Characteristic	VWM*	SD	Min	Max	Y.S%**
H <sup>+</sup>	2.99	8.04	0.13	35.5	1.35
Na <sup>+</sup>	52.0	75.3	1.94	246	346
K <sup>+</sup>	20.2	26.4	0.75	142	70.7
Mg <sup>2+</sup>	15.3	29.8	0.62	142	172
Ca <sup>2+</sup>	97.6	195	5.28	598	1299
Cl <sup>-</sup>	24.1	75.6	11.2	218	556
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41.8	54.0	6.45	195	290
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	123	241	10.4	1031	1312
HCO <sub>3</sub> <sup>-***</sup>	34.7	62.4	0.00	194	246
Σ-/Σ+	1.21	0.58			

\* Volume weighted mean \*\* Strongly affected rain by yellow sand

\*\*\*Calculated by  $[HCO_3^-] = (4.45 \times 10^{-7}(1.028 \times 10^{-5} + [Ca^{2+} + Mg^{2+}]))/10^{pH}$

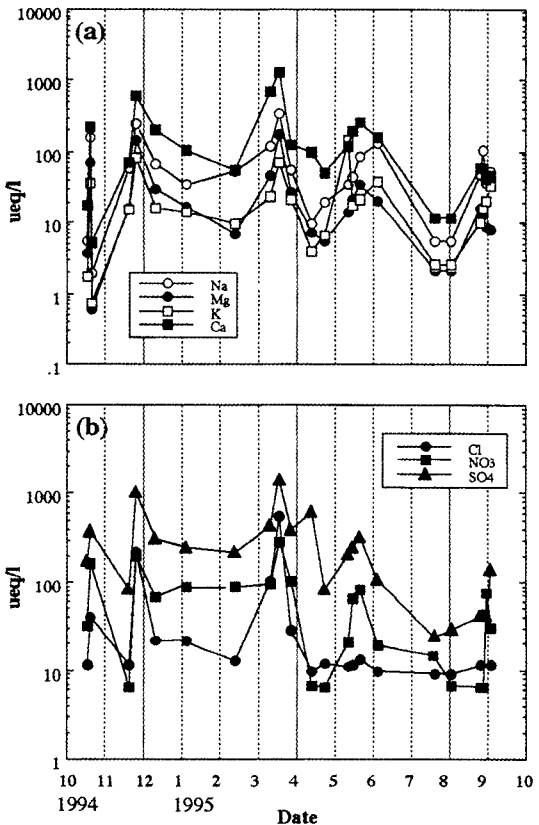


Fig. 6. Variations in the concentration of cations (a) and anions (b) in Chonju rain.

고려할 경우 미분석 음이온성분들이 상당량 함유되어 있음을 보인다. 미분석 이온 중 계산에 의해 추

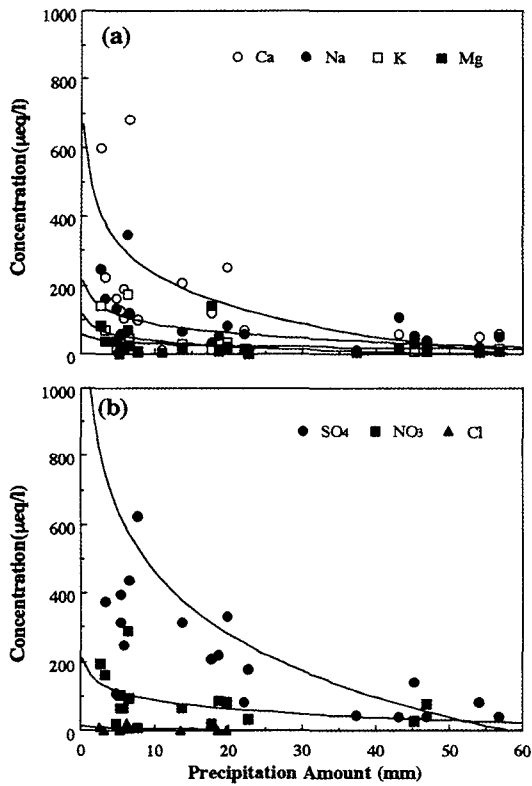


Fig. 7. Relationship of the precipitation amount vs. cation (a) and anion concentration (b) of each corresponding sample.

정 가능한 이온은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온으로 pH ≤ 5.6인 시료일 경우 그 용존량은 무시할 수 있을 정도로 적지만 pH > 5.6인 강수 중에는 상당량 존재할 것으로 생각된다. 특히 pH > 5.6인 강수 중에는 대체적으로 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 다량 존재하고 있는 점으로 미루어 대기 중에 부유하는 CaCO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub>에 의해 강수의 산성도가 중화되었음을 시사한다. 이러한 시료에 대해서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도를 다음 식(Dikaiakos *et al.*, 1990)으로 계산하였다.

$$[\text{HCO}_3^-] = \{K(S + [\text{Me}^{2+}])\} / \{10^{-\text{pH}} + K\}$$

여기서, K는 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 1차 해리상수로 4.45 × 10<sup>-7</sup>, S는 1 atm, 25°C에서 CO<sub>2</sub>의 물에 대한 용해도 1.028 × 10<sup>-5</sup> mol/l, [Me<sup>2+</sup>] = ([Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>]) mol/l이다. 위 식에 의해 계산된 전주시 강수 중 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 농도는 가중평균치로 34.7 µeq/l였으며, 이를 포함한

Σ-/Σ<sup>+</sup>비는 1.21로 계산되어 전주시의 강수 중에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 상당량 존재하고 있음을 시사하고 있다. 따라서 이의 분석이 요구되고 있으나 현 자료에서는 이 항목의 분석이 누락된 관계로 향후 이에 대한 보완 연구가 이루어져야 하겠다.

그림 6은 강수 중 이온성분의 채취시기별 농도변화를 나타낸 것으로 채취시기에 따라 그 변화가 매우 커 강수의 이온조성에 미치는 영향요소가 기상 조건(기단의 발생지 및 이동경로, 강수량 등) 및 지역적 또는 광역적 오염원의 유입정도 등 매우 다양함을 시사하고 있다. 각 성분별 연평균 함유량은 음이온의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>의 순으로 서울(강공언 등, 1997; Lee와 Lee, 1996), 수원(이종식 등, 1994) 및 구미지역(류성규 등, 1996)과 같은 경향을 보였으나 인접한 익산(이정보 등, 1996) 또는 삼척지역(이승일 등, 1996)의 Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 순과는 다른 조성을 보였다. 양이온의 경우 Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순으로 높아지는 경향을 보였다. 전체 이온들의 상대적 함유량은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순으로 나타났다. 그림 7은 강수량이 강수시료의 양이온(a)과 음이온(b)의 농도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 분산상을 보이면서도 전체적으로는 강수량이 증가함에 따라 이온의 농도가 감소하는 경향을 보여준다. 높은 이온농도는 일반적으로 강수량이 적을 때의 강수에서 나타나는 반면 낮은 농도는 강수량이 적을 때와 많을 때의 강수 모두에서 나타나는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 무강수 일수의 증가에 따른 국지 오염원의 농축현상에 의해 해석되고 있다(Camarero and Catalan, 1993; Saylor *et al.*, 1992). 강수 중의 이온농도에 미치는 무강수 일수의 영향력을 평가하기 위해 각 시료의 이온농도와 시료채취 전 무강수 일수와의 상관관계를 구해 본 결과 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>만이 양의 상관성을 보였으나 각각의 상관계수는 0.15, 0.17, 0.12 및 0.18로 매우 낮게 나타났다.

우리나라에서 장거리 수송에 의한 오염원의 유입을 가장 잘 나타내는 것은 황사현상으로 이 시기에 내린 강수의 이온조성은 장거리 수송에 의한 외부 오염원의 영향을 상대적으로 강하게 반영하고 있을 것이다. 조사기간 중 가장 강하게 황사의 영향을 받은 3월 16일에 채수된 시료는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>와 K<sup>+</sup>이온이 급격히 증가하는 경향을 보여 강수 중에 토양

분진의 양이 증가했음을 잘 반영하고 있다. 동시에  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  와  $Cl^-$  도 연중 최고치의 농도를 보일 정도로 급격히 증가되는 경향을 보이고 있어 황사시에는 자연발생원인인 황사 뿐만 아니라 인위원의 오염물질도 상당량 동반유입되고 있음을 보인다. 그럼에도 불구하고  $H^+$ 의 농도( $2.09 \mu eq/l$ )는 증가된 음이온의 농도에 상응하여 증가되지는 않았다. 이는 아마 유입된 산성물질의 많은 부분이 알칼리성 물질(황사)에 의해 중화되었기 때문으로 생각된다.

강수 중의 미량성분 원소 즉, Al을 비롯한 중금속 원소(Cd, Ni, Pb, Sr, Zn)의 함유량은 대체적으로 주요 양이온과 유사한 계절적 변화를 보였다(그림 8). 이는 그 대부분이 주요 양이온과 동일 기원으로부터 유래되었음을 시사하고 있다. 그러나 양자의 상관관계가 대부분 0.5 이하로 낮고, 황사시기의 강수가 모든 주요 이온성분에서 연중 최대값을 보인 것과는 달리 이들 미량성분은 전반적으로 높은 함유량을 보이기는 하나 Ni와 Sr만이 최대값을 보이고 있어(표 4) 이들 미량성분이 주요 양이온의 기원과 또 다른 기원에 의해서도 영향을 받고 있음을 시사한다. 현 자료로서는 이들 미량원소의 기원에 대해 추론할 수 있는 일관적인 경향을 추출할 수 없었으며 비교자료 역시 전무한 실정으로 이를 규명하기 위해서는 체계적이며 장기적인 연구가 우선적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서 파악된 전주지역 강수에 의해 유입되는  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 연간 습성 강하량은 각각  $2.32 g/m^2$ 과  $5.34 g/m^2$ 으로 추산되었다. 한편 각 미량

성분의 연간 습성 강하량은 Al  $6.30 mg/m^2$ , Cd  $0.62 mg/m^2$ , Ni  $4.08 mg/m^2$ , Pb  $9.76 mg/m^2$ , Sr  $5.94 mg/m^2$  및 Zn  $111 mg/m^2$ 으로 산출되었다.

### 3.4 산성우 원인물질의 평가

각 이온성분이 강수의 산성도에 미치는 영향력을 추정하기 위하여 SAS의 STEPWISE 프로그램(SAS, 1985)을 이용하여  $H^+$ 를 종속변수, 타 이온들을 독립변수로 놓고 다변량 회귀분석을 실시하였다. 그 결과 다음과 같은 회귀식을 얻었다.

$$H^+ = 0.45 + 0.005 Cl^- + 0.115 NO_3^- + 0.022 SO_4^{2-} - 0.026 Ca^{2+} + 0.004 Na^+ - 0.093 Mg^{2+} - 0.126 K^+$$

이 회귀식의  $r^2$ 는 0.57, 평균오차는 0.62 그리고 평균오차의 표준편차는 1.40이다. 높은 평균오차와 평균오차의 표준편차는 이 회귀식으로 강수의 pH를 정확하게 예측할 수 없음을 나타내고 있다. 그러나 이 식은 적어도 강수에서 산성도를 결정하는 매카니즘을 추적하는데 있어 유용한 정성적 척도로 이용될 수 있다. 회귀식은 이 지역 강수의 산성도가  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 에 의해 증가되고 있음을 나타낸다. 반면 알칼리성 물질에 전형적으로 수반되는 원소들( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  및  $K^+$ )은 회귀식에서 음의 계수를 보이고 있어 이들 원소가 강수의 산성도를 감소시키고 있음을 나타낸다. 이러한 경향은 표 4에 나타난 각 이온들간의 상관관계에서도 잘 나타나고 있다.  $H^+$ 는  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 와는 양의 상관성을 타 이온과는 음의 상관성을 보인다. 상관계수는 수소이온을 제외한 대부분의 이온쌍에서 0.8 이상 높은 값을 보여 이들 이온쌍이 동일 기원으로부터 유래했거나 동일 화합물(예,  $CaSO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  등)로서 강수 중에 존

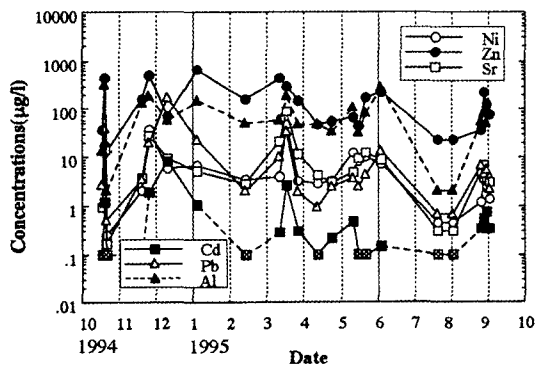


Fig. 8. Variations in the concentration of trace elements in Chunju rain.

Table 4. Concentration of trace elements in Chunju rain. ( $\mu g/l$ )

Element	VWM*	SD	Min	Max	Y.S**
Al	62.9	83.0	2.1	313	177
Cd	0.62	1.82	0.1	8.63	2.69
Ni	4.07	11.5	0.25	36.1	46.7
Pb	9.75	35.6	0.5	172	33.6
Sr	5.92	17.5	0.16	27.8	84.7
Zn	111	174	13.8	631	260

\* Volume weighted mean

\*\* Strongly affected rain by yellow sand

재하고 있음을 시사한다.

만일 이들 강수 중에 존재하는 산성원인물질들이 단지 용해된 질산이나 황산에서 유래된 것이라면 ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ )와  $\text{H}^+$ 는 거의 1에 가까운 상관성을 보일 것이다. 전주지역 강수의 ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ )와  $\text{H}^+$  간의 상관계수는 0.52로 단일 성분간의 상관계수에 비해 높아지기는 하지만 여전히 낮은 값을 보였다. 한편 ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ )와 ( $\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+}$ ), ( $\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) 및 ( $\text{H}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ )와의 상관계수는 각각 0.59, 0.65 및 0.74로 높아져 강수 중에 함유된  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온이 모두  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 형태로만 존재하는 것은 아니며  $\text{Ca}^{2+}$  등 타 양이온과 결합된 형태로도 존재함을 나타낸다. 이는 이들 산들이  $\text{Ca}^{2+}$  등을 함유하는 알카리 화합물과 반응했음을 나타내며 동시에 강수의 화학적 조성에 있어 먼지나 토양성분 역시 중요한 요소가 되고 있음을 나타낸다.

$\text{NO}_3^-$ 는 대부분 가스상 질산이나 질산성분을 함유하는 에어로졸로부터 직접 유입되는 것으로 알려져 있어 인위적 오염의 척도로서 이용되고 있는 (Colins *et al.*, 1989; Ezcurra *et al.*, 1988) 반면  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 인위적 오염원 뿐만 아니라 해염기원으로부터 유래된 것도 있기 때문에 그 존재 메카니즘은 질산에 비해 복잡하다. 특히 바다로부터 유래되는 해염은 많은 양의  $\text{Cl}^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$  그리고 강수의 산성도를 중화할 수 있는 알카리성 물질을 함유하고 있어 각각기원의 물질과 함께 강수의 화학적 조성에 많은 영향을 끼친다. 전주지역 강수 중에 함유된  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 대해 해염의 기여도를 평가하기 위해 일반적으로 해염기원의 추적자로서 널리 이용되는  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 비를 이용하였다. 해양으로부터 유래된 강수의  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 비는 1.17 정도로 알려져 있다 (Jacob *et al.*, 1985; Riley and Chester, 1971). 전주지역 강수의  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 비는

0.38로 1.17에 비해 훨씬 낮은 값을 보였다. 이는 상당량의 각각기원  $\text{Na}^+$ 가 이 지역 강수 중에 존재하고 있음을 시사한다. 그럼에도 불구하고 강수의  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 비는 5.02로 해수기원의 강수 ( $\approx 0.12$ )에 비해 훨씬 높은 값을 보이고 있다. 이것은 이 지역 강수의 화학조성에 미친 해염의 영향은 약하거나 무시할 정도이며 강수 중에 존재하는 대부분의  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 인위적인 오염원에서 유래하고 있음을 의미한다. 강수 중에 함유된  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는  $\text{NO}_3^-$ 의 농도에 비해 평균 3~4배 높게 나타나고 있어  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 이 지역 강수의 산성화를 초래하는 가장 주된 원인물질로 작용하고 있음을 알 수 있다.

### 3.5 풍향과 강수의 이온조성

조사기간 중 전주에서 관측된 풍향은 크게 세 가지로 그 중에 남풍계열 (SE~SW)이 전체의 55%로 가장 빈도가 높았으며, 그 다음이 서풍계열 (WNW~WSW)로 전체의 27%, 북풍계열 (N~NE)이 전체의 18%를 각각 차지했다. 계절별로는 남풍계열은 여름과 가을에, 서풍계열은 봄에, 북풍계열은 겨울에 각각 가장 빈번하여 계절적 특징을 잘 나타냈다.

각각의 풍향과 강수의 화학적 조성 사이의 관계를 고찰하기 위하여 그림 9에 각 채취시기별 평균 풍향에 대한 강수의  $\text{H}^+$  농도(a), 총 양이온 농도(b) 및 총 음이온 농도(c)를 나타냈다. 수소이온농도가  $2.5 \mu\text{eq/l}$  이상으로 산성우를 나타내는 것은 풍향이 W~WSW인 경우와 S~SSE로 대부분되어 집중되는 경향을 보였다. 남풍계열에서 나타나는 산성우 현상은 시료채취지점을 중심으로 해서 그 남측방향이 시가지 중심방향이라는 점을 감안할 때 주로 도시 오염원에 의한 국지적 영향이라고 볼 수 있다. 반면 서풍계열에는 W~WNW측에 위치하는 전주 제1공

Table 5. Correlation matrix of ionic species concentrations in Chonju rain.

	$\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
$\text{Na}^+$	-0.0934						
$\text{Mg}^{2+}$	-0.0361	0.9678					
$\text{K}^+$	-0.1172	0.9411	0.9015				
$\text{Ca}^{2+}$	-0.0957	0.9454	0.9746	0.8650			
$\text{Cl}^-$	-0.0619	0.9455	0.9787	0.8601	0.9794		
$\text{NO}_3^-$	0.2310	0.8139	0.8706	0.7800	0.8305	0.8234	
$\text{SO}_4^{2-}$	0.1423	0.7999	0.8814	0.7273	0.8841	0.8709	0.8178



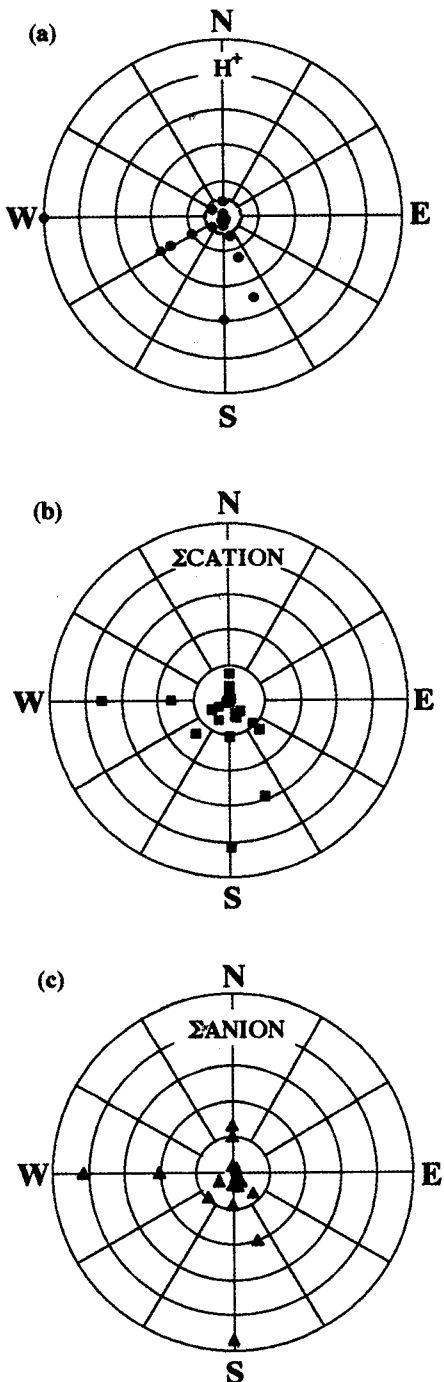


Fig. 9. Wind rose diagrams of the concentration of  $H^+$  (a), total cation (b) and total anion (c) in Chonju rain ('94. 10~'95. 9).

업단지 이외에 별다른 오염원이 없는 점과 공업단지의 중심을 거쳐 불어오는 WNW~NW 풍향에서 산성우 현상이 전혀 보이는 않는 점 등을 고려할 때 서풍계열에서 보이는 산성우가 단지 공업단지의 영향이라고 보기는 어렵다. 중국에서 발생한 산성우의 전구물질이 대부분 서 내지 북서풍에 의해 황해와 한반도에 이동될 수 있으며, 중국으로부터 이동 발생된 구름과 저기압에 포함된 산성물질이 동북동~동남동쪽으로 이동하여 황해연안과 한반도에 산성우를 발생시킨다고 하는 선행연구 결과(이근준과 정용승, 1996; 이민희 등, 1989)로 미루어 서풍계열에서 보여지는 높은 수소이온농도는 이러한 이동경로에 의해 운반된 북외의 산성물질이 가중되어 나타난 결과일 가능성이 크다. 그러나 현 자료로서는 서풍계열에 의해 운반된 산성물질이 중국으로부터 장거리 운송된 것이라고 단언할 수 있는 어떠한 근거도 제시할 수 없다. 따라서 이를 확립하기 위해서는 산성우 원인물질 중 하나인 황산의 기원을 규명하는데 있어 유용한 추적자로 알려진 강수의 황동위원소비에 대한 연구가 우선적으로 보완·추적되어야 할 것으로 생각된다.

총 양이온 및 음이온의 농도도 수소이온과 마찬가지로 WSW~SSE의 풍향과 수반되는 강수에서 상대적으로 높은 경향을 보이고 있어(그림 9(b)~(c)), 이 지역 강수의 이온조성에 미치는 도시 오염원(분진과 산성 전구물질 등)의 영향이 상대적으로 강하게 작용하고 있음을 시사한다.

#### 4. 결 론

전주지역의 산성우 발생현황 및 강수의 화학적 특성을 파악하고 강수 중의 수용성 이온성분의 기원을 추적하기 위하여 1994년 10월부터 1995년 9월까지 전주시 덕진동에서 채취한 강수시료를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 강수의 수소 및 산소동위원소비로부터 전주시에서 강수를 가져오는 기단은 내륙성 건조기단과 해양성 습윤기단으로 분류되며 여름철을 제외한 모든 강수는 내륙성 건조기단에서 유래한 것임을 알 수 있었다.
- 2) 채취된 강수의 pH는 5.52로 4.5~6.9의 범위에

- 있으며 pH<5.6의 산성우 강하율은 전체 시료 수의 35%, 총강수량의 10% 미만이었다.
- 3) 강수의 산성도를 증가시키는 주된 원인물질은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 였으며 모든 시료에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 함유량은  $\text{NO}_3^-$ 에 비해 3~4배 정도 높게 나타났다. 반면  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{K}^+$ 를 함유하는 알칼리성 물질은 강수의 산성도를 중화시키는데 있어 중요한 역할을 하고 있었다.
  - 4) 황사기간 중에 채취된 강수의 이온농도는 수소이온을 제외한 모든 이온에서 연중 가장 높은 범위를 보이고 있어 황사 뿐만 아니라 인위적 오염물질들도 동반 이동되고 있음을 보인다.
  - 5)  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 이온의 강수 중 평균농도는 봄철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 계절적 변화를 보이는 반면  $\text{H}^+$ 이온농도는 가을철에 가장 높고 여름철에 가장 낮게 나타나 서로 상이한 계절변화를 보였다.
  - 6) 풍향과 강수의 화학조성간의 관계는 대부분 도시지역에서 유래되는 국지적 오염원에 의해 강수의 화학조성이 지배되고 있음을 보이고 있다.

### 참 고 문 헌

강공언, 임재현, 김희강(1997) 서울지역 강수 산성도의 장기적인 경향분석, 한국대기보존학회지, 13(1), 9-18.

강종국, 심형권, 이종식, 김종구, 이재길, 소재돈(1995) 전북 이리지역의 강수성분 조사, 한국환경농학회지, 14(1), 15-22.

김규한, 中井新之(1988) 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성, 지질학회지, 24, 37-46.

나춘기, 김선영, 전서령, 이무성, 정재일(1995) 전주지역 강수의 황동위원소비와 대기오염원의 추적자로서 그 유용성, 자원환경지질, 28(3), 243-249.

류성규, 권오일, 배광수, 서길수(1996) 경북 영천과 구미지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, 18, 1115-1124.

송기영, 박용남, 정용승, 박국태(1992) 충청북도 농촌지역의 산성 강우현상에 관한 연구, 한국대기보존학회지 8(1), 38-44.

신응배, 이상권, 안규홍(1986) 서울시 산성비의 원인물질에 관한 연구, 한국대기보존학회지, 2(2), 66-74.

이광식, 장병우(1994) 우리나라 대전과 서울지역 강수의 안정동위원소 성분, 지질학회지, 30, 475-481.

이경보, 강종국, 이덕배, 김종구, 이경수(1996) 전북지역 강수 성분과 산성비 강하에 관한 연구, 원광대학 환경과학연구지, 5, 7-16.

이근준, 정용승(1996) 충남 용천에서 관측된 강수의 산성도 연구, 한국대기보존학회지, 12(2), 179-187.

이민희, 한진석, 한의정(1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보존학회지, 5(2), 1-11.

이승일, 김승호, 조기철, 김희강(1996) 삼척지역 우수의 이온성분농도에 관한 연구, 한국대기보존학회지, 12(1), 23-28.

이종식, 김복현, 우기대(1994) 수원지역 강우의 성분조성과 작물에 미치는 영향, 한국환경농학회지, 13(1), 31-38.

환경통계연감(1995) 환경통계연감 제8호, 환경부, 30-91.

Binns, W.O. (1985) Effects of acid depositions on forests and soils, *The Environmentalist*, 5, 279-288.

Camarero, L. and J. Catalan (1993) Chemistry of bulk precipitation in the central and eastern Pyrenees, northeast Spain, *Atmospheric Environment*, 27A, 83-94.

Camuffo, D. (1992) Acid rain and deterioration of monuments: How old is the phenomenon? *Atmospheric Environment*, 26B, 241-247.

Casado, H., A. Ezcurra, N. Durana, J.L. Albala, C. Garcia, I. Ureta, J.P. Lacaux, and P. Van Dinh (1989) Chemical composition of acid rain in the north of Spain: The EPOCA program, *Atmos. Res.*, 22, 297-307.

Cheng, R.J., J.R. Hwu, J.T. Kim, and S.M. Lue (1987) Deterioration of marble structures. The role of acid rain, *Anal. Chem.*, 59, 104A-106A.

Colin, J.L., D. Renard, V. Lescoat, J.L. Jaffrezo, J.M. Gros, and B. Srauss (1989) Relationship between snow acidity and air mass trajectory in eastern France, *Atmospheric Environment*, 23, 1487-1498.

Dikaiakos, J.G., C.G. Tsitouris, P.A. Siskos, D.A. Melissos, and P. Nastos (1990) Rainwater composition in Athens, Greece, *Atmospheric Environment*, 24B, 171-176.

Ezcurra, A., H. Casado, J.P. Lacaux, and C. Garcia (1988) Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque Country, *Atmospheric Environment*, 22, 2779-2786.

Galloway, J.N., A.H. Knap, and T.M. Church (1983) The

- composition of western Atlantic precipitation using ship-board collectors, *J. geophys. Res.*, 88, 10859-10864.
- Jacob, D.J., J.M. Waldman, J.W. Munger, and M.R. Hoffman (1985) Chemical composition of fog water collected along the California coast, *Envir. Sci. Technol.*, 19, 730-736.
- Lee, D.S. and B.K. Lee (1996) Acid-base chemistry of Seoul precipitation, 1993-1995, *Proceeding of the International Conference on Acid Deposition*, Tsukuba, 1996.
- Melack, J.M., J.L. Stoddard, and C.A. Ochs (1985) Major ion chemistry and sensitivity to acid precipitation of Sierra Nevada lakes, *Wat. Resour. Res.*, 21, 27-32.
- Mosselo, R., G. Tartari, and G.A. Tartari (1985) Chemistry of bulk deposition at Pallanza (N. Italy) during the decade 1975-84, *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 43, 311-332.
- Munger, J.W. (1982) Chemistry of atmospheric precipitation in the north-central United States: Influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates, *Atmospheric Environment*, 16, 1633-1645.
- Raynor, G.S. and J.V. Hayes (1982) Variation in chemical wet deposition with meteorological conditions, *Atmospheric Environment*, 16, 1647-1656.
- Riley, J.P. and R. Chester (1971) *Introduction to marine chemistry*, Academic Press, London, 81pp.
- Samara, C., R. Tsiouridou, and C. Balafoutis (1992) Chemical composition of rain in Thessaloniki, Greece, In relation to meteorological conditions, *Atmospheric Environment*, 26B, 359-367.
- Sansui, A., H. Wortham, M. Millet, and P. Mirabel (1996) Chemical composition of rainwater in eastern France, *Atmospheric Environment*, 30, 59-71.
- SAS Institute, Inc. (1985) *SAS user's guide: Statistics*, Version 5 Edit. Cary, NC.
- Saylor, R.D., K.M. Butt, and L.K. Peters (1992) Chemical characterization of precipitation from a monitoring network in the lower Ohio river valley, *Atmospheric Environment*, 26A, 1147-1156.
- Schindler, D.W. (1988) Effect of acid rain on freshwater ecosystem, *Science*, 239, 149-157.
- Topol, L.E. (1986) Differences in ionic compositions and behavior in winter rain and snow, *Atmospheric Environment*, 20, 347-355.
- Verry, E.S. and A.R. Harris (1988) A description of low- and high-acid precipitation, *Wat. Resour. Res.*, 24, 481-492.
- Volker, A.M. (1988) The challenge of acid rain, *Scientific American*, 259-2, 14-22.
- Yamaguchi, K., T. Tatano, F. Tanaka, M. Nakao, and M. Gomyoda (1991) An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan, *Atmospheric Environment*, 25A, 285-291.