

산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구- 춘천과 서울 강우의 화학조성 비교

A Study on the Behavior and Deposition of Acid Precipitation- Comparison of Chemical Composition of Rain Water between Chunchon and Seoul

김만구 · 강미희 · 임양석 · 박기준 · 황 훈¹⁾

이보경²⁾ · 홍승희²⁾ · 이동수²⁾

강원대학교 환경학과, ¹⁾화학과, ²⁾연세대학교 화학과

(1998년 6월 27일 접수, 1999년 4월 27일 채택)

Man-Goo Kim, Mi-Hee Kang, Yang-Suck Lim, Ki-Jun Park,

Hoon Hwang,¹⁾ Bo-Kyung Lee,²⁾ Seung-Hee Hong²⁾ and Dong-Soo Lee²⁾

Department of Environment Science, ¹⁾Department of Chemistry, Kangwon National University

²⁾Department of Chemistry, Yonsei University

(Received 27 June 1998; accepted 27 April 1999)

Abstract

The rain water samples were collected at Chunchon and Seoul by using wet only automatic sampler from January 1996 through December 1997. The daily base rain water samples collected over than 95% rainy events during the whole period. The samples were measured both pH and conductivity, and were analysed major ionic components. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ , by ion chromatography. In 1996, about 77% of sampled rain water showed below pH 5.6 and the 60% of rain water was lower than pH 5.0. The volume weighted average pH was 4.7 at all sites. In 1997, the volume weighted average pH was 4.6 and 4.9 at Seoul and Chunchon, respectively. Among the rain water samples, 87% and 55% of samples showed below than pH 5.6 and 5.0, respectively. The pH value of Chunchon was significantly ($p < 0.05$) lower than Seoul at the rain samples for less than 20 mm rainfall. However conductivity of the rain samples were 20.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for 1996 and 27.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for 1997 at Seoul, and 19.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for 1996 and 14.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for 1997 at Chunchon. H_2SO_4 and HNO_3 contributed 65.9% and 29.6% of free acidity at Seoul, respectively. The ratio of $[\text{NO}_3^-]/[\text{ns}-\text{SO}_4^{2-}]$ were 0.43 at Seoul and 0.51 at Chunchon for rain samples for less than 20 mm rainfall.

The annual wet deposition of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , respectively, 568.8 kg/km^2 , 1489.3 kg/km^2 , 3184.8 kg/km^2 , 20.9 kg/km^2 , 249.4 kg/km^2 , 1091.2 kg/km^2 , 189.8 kg/km^2 , 90.2 kg/km^2 and 702.4 kg/km^2 at Seoul for 1996; 656.4 kg/km^2 , 2029.7 kg/km^2 , 3280.7 kg/km^2 , 27.2 kg/km^2 , 229.4 kg/km^2 , 1063.9 kg/km^2 , 106.9 kg/km^2 , 78.2 kg/km^2 and 645.3 kg/km^2 at Seoul for 1997; 116.9 kg/km^2 , 983.3 kg/km^2 , 1797.0 kg/km^2 , 21.4 kg/km^2 , 83.2 kg/km^2 , 648.1 kg/km^2 , 78.0 kg/km^2 , 22.2 kg/km^2 and 368.8 kg/km^2 at Chunchon for 1996; 100.2 kg/km^2 , 1077.6 kg/km^2 , 1754.0 kg/km^2 , 13.4 kg/km^2 , 146.0 kg/km^2 , 602.3 kg/km^2 , 88.8 kg/km^2 , 16.2 kg/km^2 and 206.8 kg/km^2 at Chunchon for 1997.

Key words : rain, acid deposition, wet deposition, chemical composition, Chunchon, Seoul

1. 서 론

자연계나 인위적 배출원에서 대기 중으로 방출되는 아황산가스(SO_2), 질소산화물(NO_x), 탄화수소(HC), 알데히드(RCHO), 암모니아(NH_3) 등이 광화학 반응에 의해 산화되어 산성물질이 된다. 기체상으로는 질산(HNO_3), 알데히드(RCHO), 카르복실산(RCOOH) 등이 존재하고, 입자상 물질로는 황산염(SO_4^{2-}), 질산염(NO_3^-), 이가 카르복실산($(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$) 등이 대기 중에 부유하고 있다(Murano, 1984).

이렇게 생성된 산성물질들은 구름이나 안개 생성 시 내부로 녹아 들어가거나, 비가 내릴 때 녹아 들어가 구름, 안개, 비 중에 많은 양이 존재하며, 이 과정이 기체상 물질들이 대기 중에서 제거되는 주요한 과정이다. 안개 중에 존재하는 오염물질은 수분이 증발하면 다시 대기 중에 가스나 입자상 물질로서 존재하는 기체상과 액체상의 상호이동이 일어난다(Munger *et al.*, 1983).

구름이나 안개, 비 중에서 직접 산성오염물질이 생성되는 액상반응도 있으나 이 부분은 아직 연구가 많이 되어 있지 않고, 아황산가스의 산화반응이 주로 기여하고 있다고 알려져 있다(Hegg and Hobbs, 1978).

이러한 과정들에 의하여 생성된 산성물질은 얼마나 대기 중에 존재하지만, 상기한 여러 과정을 통하여 대기 중에서 지표면으로 내려와 식물, 하천수, 호수, 토양, 건축물 등에 영향을 주고 있다. 대기 중으로부터 제거되는 과정은 가스, 입자상 물질, 비, 안개 등으로 매우 다르다. 전식 침착(dry deposition)에 의해 제거되는 가스는 화학적 성질에 많은 영향을 받으며, 입자상 물질은 입자의 크기에 많이 의존한다. 습식 침착(wet deposition)은 일반적으로 비, 구름, 안개 중 비에 의하여 그 규모가 결정된다. 그러나 독일의 흑림에서 나무들의 고사현상은 전식 침착의 기여도 상당량 포함되어 있고, 고산지대에서는 구름과 안개에 의한 영향이 많이 포함되어 있다고 알려져 있다.

우리나라에서 산성비에 관한 연구는 지역적인 장수에 관한 연구(강공언 등, 1995; 심상규 등, 1994; 최재천 등, 1994; 구자공과 박경렬, 1993; 강공언 등,

1992; 이민희 등, 1989; 신용배 등, 1986), 대기질과 강우 산성도의 관계(구자공과 유동준, 1986), 산성비 모델에 관한 연구(구자공 등, 1989), 장수에 의한 세정(박정호 등, 1996)과 인공산성우에 의한 식물피해(최기영 등, 1996; 정용문, 1991; 김갑태, 1987) 등의 연구가 수행되었다. 현재 산성비에 관한 연구는 현재 환경부, 서울시, 임업연구소 등에서 산성비 측정망을 운영하고 있으며, 소청도에서 울릉도에 걸친 KoMAP 측정당이 운영 중에 있다(환경부, 1997).

우리나라에서는 아직 산성비로 인한 생태계나 인체에 대한 심각한 피해는 조사되지 않았으나, 중국, 일본 등 주변국가들의 대기오염물질 배출량이 증가할 것으로 예상되므로 장래 산성강하물에 의한 피해가 우려되며 강우의 화학적 특성을 밝히고 향후 국제적인 산성비 문제에 대처해야 하므로 산성비에 대한 연구는 중요하다. 특히 산성강하물은 전구물질이 배출원에서 방출되어 풍하류로 이동하며 광화학 반응에 의해 생성되므로 지역적인 특성을 가지고 있다.

서울과 춘천에서 필터팩을 이용한 건성강하물의 연간변화와 춘천에서 채취한 안개의 특성(김만구 등, 1998)에 관하여 보고하였으며, 본 연구에서는 1996년과 1997년의 2년간 수도권 지역의 풍하류인 춘천과 서울에서 강우를 채취하여 화학조성과 강하량을 바탕으로 강우의 동태를 설명하고자 한다.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1 채취기

시료의 채취에는 반자동식 습식강하물 채취기를 사용하였다. 채취부는 내경 26 cm의 플라스틱 버켓을 사용하였으며, 버켓의 채취 가능량은 일일 강우량으로 약 200 mm 정도이다. 채취와 운반을 쉽게 하기 위하여 빗물을 버켓에 직접 채취하지 않고 버켓 위에 40 l 용량의 비닐백을 씌워 채취하였다. 채취기에 부착된 강우감지기에 의하여 뚜껑이 열리고 닫힘으로써 자동적으로 강우를 채취하였고, 비강우 시 버켓 안으로 유입될 가능성이 있는 전식 강하물을 최소화하였다. 강우를 감지하기 위한 센서는 1 mm 간격으로 배치된 금선이 코팅되어 있는 기판이 사용되었고 기판 위의 선과 선 사이에 빗물이 떨어지면 선과 선 사이에 전류가 흐르게 되어 비가

온 것을 감지한다. 강우는 일 강우를 기본으로 하여 채취하였고, 연일 비가 오는 경우는 24시간 단위로 수거하였다.

2.2 채취기간 및 장소

강우는 96년 1월부터 97년 12월까지 매 강우별로 채취하였으며 일 강우를 기본 단위로 하였다. 강우가 연속될 경우에는 오전 10시부터 익일 10시까지 내린 강우를 일 강우로 하였다. 춘천의 강우는 강원대학교 자연과학대학 2호관 옥상에서 채취하였다. 서울의 강우는 연세대학교 이과대학 옥상에서 춘천과 동일한 습식강하물을 채취기를 이용하여 채취하였다.

2.3 분석방법

채취된 시료는 실험실로 운반하여 채취부피를 측정한 뒤 공경 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 여과한 시료는 각각 pH(290A, Orion)와 전기전도도(B-173, Horiba)를 측정하였다. 나머지 이온성분 분석용 시료는 분석 전까지 고밀도 폴리에틸렌 용기(Nalgene)에 담아 4°C 이하에서 냉장 보관하였으며, 시료는 한달 이내에 분석하였다. 이온 크로마토그래피(DX-100, Dionex)를 이용하여 음이온 성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)과 양이온 성분(NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)을 분석하였으며, 분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. Analytical conditions of Ion Chromatography.

	Cation	Anion
Analytical ion	NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-
Separation column	CS12	AS4A
Guard column	CG12	AG4A
Eluent	20 mM MSA	1.8 mM Na_2CO_3^+ 1.7 mM NaHCO_3^-
Regenerant	SRS	25 mM H_2SO_4
Eluent flow	1.0 ml/min	2.0 ml/min

3. 결과 및 고찰

3.1 서울과 춘천지역 강우의 비교

1996년 1월부터 12월까지 서울지역에는 52회의 강우가 있었으며 채취량은 1090.2 mm였고, 1997년 1월부터 12월까지는 60회의 강우가 있었고 채취량

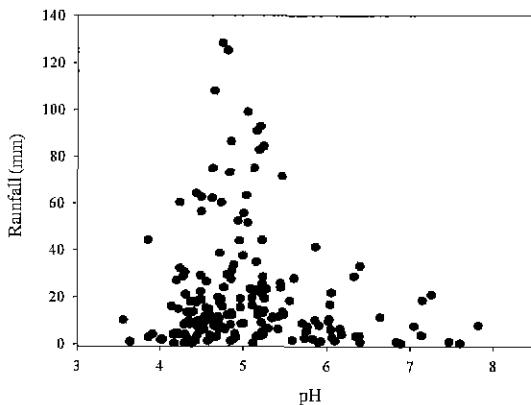


Fig. 1. Relationship between pH and rainfall of studied rain samples.

은 1001.9 mm였다. 춘천지역은 1996년에는 57회의 강우가 있었으며 채취량은 974.8 mm였고, 1997년에는 46회의 강우가 있었고 채취량은 982.7 mm였다. 이들 강우는 기상대에서 보고된 강우의 95% 이상을 채취한 것에 해당한다. 그리고 서울과 춘천에 모두 비가 내려 채취한 경우는 1996년에 31회, 1997년에 29회 있었다.

그림 1은 서울과 춘천에서 채취한 전체 강우의 강우량과 pH와의 관계를 나타냈다. 전체 강우의 pH 분포는 3.5에서 8.0까지 매우 넓은 분포를 보였고, 강우량이 많을수록 강우의 pH는 5.0 부근에 수렴하고 있었다. 그리고 pH가 낮거나 pH가 높은 강우의 경우는 대부분이 강우량 20 mm 이하의 경우였다. 이는 강우량이 많은 강우일수록 오염물질이 강우의 조성에 미치는 영향이 작아지게 되어 자연상태인 강우의 pH에 가까워지게 되고, 강우량이 적을수록 강우 속에 포함된 오염물질 주로 washout에 의해 유입되는 오염물질들이 강우의 pH에 미치는 영향이 커지는 것을 나타내고 있다. 그러므로 강우량이 많으면서 오염물질의 함량이 적은 비의 pH가 그 지역의 특성을 나타내는 강우의 pH라고 할 수 있다. 일반적으로 산성비의 기준은 대기 중 350 ppm의 이산화탄소가 물과 평형을 이룰 때 나타내는 pH 5.6으로 하고 있다. 그러나 CO_2 이외에도 자연기원의 SO_2 , NO_2 등 산성 유발물질들이 있어 인위적인 오염물질이 없는 지역 강우의 pH도 5.6 보다 낮다. 인도양의 Amsterdam섬, 베네수엘라의 San

Carlos, 베뮤다의 St. George's 등 도시지역에서 1,000 km 이상 떨어지고 지역의 화산으로부터 영향이 없는 지역 강우의 pH가 4.8~5.0의 값을 나타내 자연에서 기원한 물질들이 기여한 강우의 pH는 5.0이라고 알려져 있다(Galloway *et al.*, 1982). 한반도 중부 지역의 특성을 나타내는 강우의 pH도 그림 1에서와 같이 5.0 부근의 값을 나타내고 있으므로 우리나라에서도 pH 5.0을 기준으로 실질적인 산성비를 평가하는 것이 더욱 타당하다고 생각된다.

이러한 평가기준을 뒷받침할 수 있는 강우의 또 다른 특성의 하나로, 그림 2에 나타낸 강우의 pH와 전기전도도와의 관계를 들 수 있다. 2년간 서울과 춘천에서 관측한 강우 중에서 낮은 전기전도도의 강우는 pH 5.0 부근에 몰려있다. 즉 pH 5.0을 나타내는 중부지역의 정상적인 강우에 다른 오염물질의 기여가 커지면 강우의 pH는 오염물질의 수소이온 농도의 기여도에 따라서 산성으로 되거나 염기성으로 변한다고 할 수 있다. pH가 낮은 영역에서는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 등의 성분농도가 증가하면 수소이온 농도도 증가하지만, pH가 높은 영역에서는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 등의 이온성분의 증가와 함께 산 중화물질에서 기인한 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 의 농도도 증가하는 경우가 많아 강우의 산성도를 낮추는 경우가 많았다. 이러한 현상은 춘천과 서울 모두 같은 경향을 나타냈다. 그리고 그림 2에서 이러한 경향에서 벗어나는 서울의 96년 2월 1일(pH 5.12, E.C. 197.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$)과 97년 1월 1일(pH 5.22, E.C. 97.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$)의 2개의 강우는 오랜만에 내린 강우로 각각 0.34 mm, 9.12 mm의 강수량을 나타냈으며, 전기전도도로 표준화시킨 Ca^{2+} 농도의 비도 각각 2.38, 3.89를 나타냈다. 이는 서울의 96년과 97년 평균 전기전도도와 Ca^{2+} 농도의 비인 1.51과 1.35에 비하여 매우 높은 값이다. 이렇게 두 경우 모두 Ca^{2+} 의 기여가 크게 나타난 것은 96년 2월 1일은 1 mm 이하의 적은 강우량과 97년 1월 1일은 눈으로 주변 토양이나 용기에 유입된 먼지 등의 영향이 크게 나타난 것이라고 생각된다. 한편 강우량이 많으면서도 전기전도도가 높으며 pH가 매우 낮거나 높았던 7개의 강우를 표 2에 정리하여 비교하였다. 일반적으로 산성도가 높은 강우의 황산과 질산이온의 농도는 높고 암모늄과 칼슘이온의 농도는 낮아 $[\text{NH}_4^+ + \text{nss}-\text{Ca}^{2+}] / [\text{NO}_3^- + \text{nss}-\text{SO}_4^{2-}]$ 비가 평균 0.58로 pH가 높은 시료들의 평균

값 1.39에 비해 염기성이온들이 산성이온들에 비해 적게 포함되어 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 이들 이온의 기여도를 간단히 비교해 보기 위해 전기전도도로 표준화한 값(각 농도를 전기전도도로 나눈 값)을 표에 나타내었다. 전기전도도로 표준화한 NO_3^- 의 농도는 pH에 관계없이 서로 비슷했으며, SO_4^{2-} 의 농도는 pH가 높은 강우들의 경우가 3.18로 pH가 낮은 강우들의 1.86 보다 오히려 더 높게 나타났다. 그러나 강우를 중화시키는 이온중인 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 의 농도는 강우의 pH에 따라 현격한 차이를 나타냈다. 전기전도도로 표준화한 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 농도는 각각 pH가 낮았던 경우의 평균값이 1.32, 0.38, pH가 높았던 경우는 2.90, 2.48을 나타냈다. 이와 같은 결과는 표 2에서 pH가 낮았던 강우들의 전기전도도가 상대적으로 높았던 것도 고려해야 한다. 그러므로 pH가 낮은 강우들의 경우에는 황산이나 질산도 많이 포함되어 있지만 이들이 강우의 pH를 결정하지만, 이러한 산들을 중화시키는 암모니아나 칼슘염들이 적게 유입되어 나타난 결과라고도 생각된다. 반대로 pH가 높은 강우의 경우도 황산이나 질산이 적게 포함된 것보다는 이러한 산들을 중화시키는 암모니아나 칼슘염들이 많이 유입되어 강우의 pH가 높게 나타났다고 생각할 수 있다.

그림 3은 채취된 강우의 pH의 발생빈도를 나타냈다. 춘천의 강우는 pH 7.5를 넘는 경우도 있었지만 서울 강우의 pH 분포에 비하여 낮은 pH 쪽으로

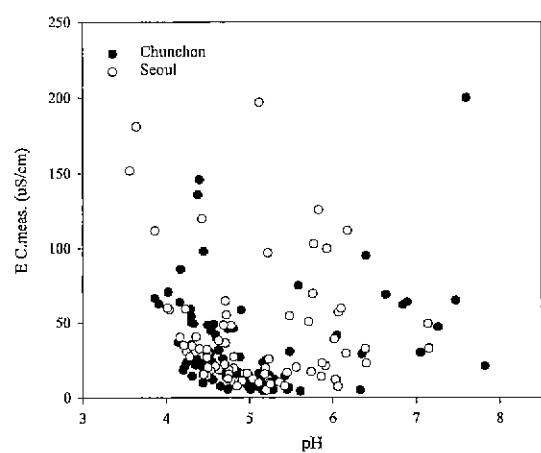


Fig. 2. Relationship between pH and conductivity of studied rain samples.

Table 2. The ratio of equivalent concentration of ionic species in rain samples with particular pH value and rainfall.

Date	pH	Rain fall (mm)	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	NO_3^- E.C.	SO_4^{2-} E.C.	NH_4^+ E.C.	Ca^{2+} E.C.	NO_3^- nss- SO_4^{2-}	NH_4^+ nss- Ca^{2+}	$\text{NH}_4^+ + \text{nss}-\text{Ca}^{2+}$	$\text{NO}_3^- + \text{nss}-\text{SO}_4^{2-}$
05/14/97 ^a	3.56	10.3	152.0	0.58	2.27	0.96	0.20	0.26	4.79	0.41	
07/31/97 ^a	3.86	44.2	112.0	2.01	1.90	2.10	0.59	1.07	3.60	0.69	
10/25/96 ^b	4.20	27.0	18.4	0.57	1.43	0.90	0.37	0.41	2.51	0.64	
Average				1.05	1.86	1.32	0.38	0.58	3.63	0.58	
04/16/96 ^b	7.26	21.0	47.0	0.51	2.54	1.90	5.31	0.21	0.36	2.43	
07/02/96 ^a	7.15	18.7	32.7	1.09	3.84	4.05	1.12	0.28	3.62	1.05	
06/21/96 ^b	6.64	11.5	69.0	1.09	3.18	3.19	2.58	0.35	1.24	1.36	
09/02/97 ^a	6.40	33.2	22.9	1.66	3.14	2.45	0.92	0.57	2.78	0.73	
Average				1.09	3.18	2.90	2.48	0.35	2.00	1.39	

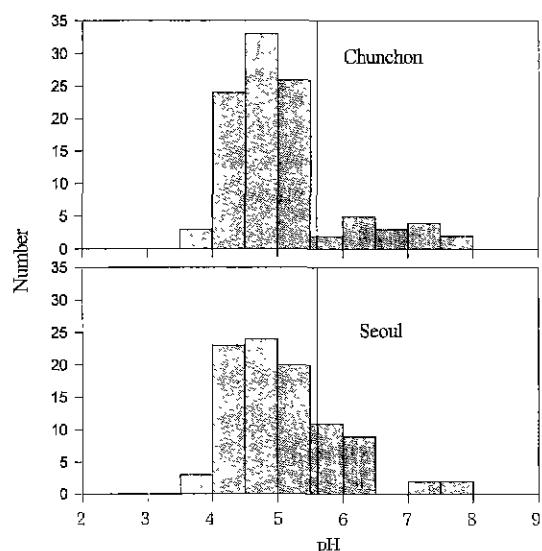
^a Seoul^b Chunchon

Fig. 3. Frequency in pH of rainwater collected at Seoul and Chunchon from Jan. 1996 to Dec. 1997.

편중되어 있고 pH 5.5와 6.5 사이 값을 갖는 강우가 현격히 적었다. 그리고 두 지역 모두 pH 4.5에서 5.0 사이의 강우의 빈도가 가장 많았다. 춘천지역 강우의 강우량 기중평균 pH는 1996년에는 4.7, 1997년에는 4.9로 나타났고, 2년 전체 강우 중 pH 5.6 이하의 강우는 85.3%에 해당했고, 실질적으로 산성비라고 할 수 있는 pH 5.0 이하의 강우도 58.8%에 달

했다. 서울지역 강우량 기중평균 pH는 1996년에는 4.7, 1997년에는 4.6으로 나타났고, 2년 전체 강우 중 pH 5.6 이하의 강우는 74.7%에 해당했고, pH 5.0 이하의 강우도 52.7%에 달했다. 이상과 같이 단순히 pH만을 기준으로 서울과 춘천의 강우를 비교한다면 춘천에서 더 많은 비도로 산성비가 내린다고 말할 수 있다. 이러한 현상은 서울의 강우의 경우 강우가 중화될 수 있는 암모니아 등 염기성 성분들의 대기 중 농도가 춘천보다 높은 것과 서울 등 수도권에서 방출된 산성유발물질이 풍히 춘천으로 유입되어 강우의 pH에 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

그림 4에 춘천과 서울에서 동시에 채취한 강우 중에서 자료의 결손이 있는 3개를 제외한 96년도의 29개 강우와 중 97년도의 28개 강우에 대해 춘천과 서울의 강우량과 서울의 강우 pH에서 춘천 강우의 pH를 뺀 차이 값을 3차원 그래프로 나타냈다. 서울과 춘천에서 20 mm 이상의 강우량을 나타낸 경우는 28회로, 2년간 서울과 춘천 강우의 평균 pH는 각각 5.0, 5.2로 나타났으며, pH 값의 차이는 ±0.5 이내였다. Paired t-test 결과 ($n=28$, t -value: 0.28, p -value: 0.78) 두 지역의 강우는 거의 비슷한 pH 분포를 나타내며 값들도 서로 유의차를 나타내지 않았다. 그러나 20 mm 이하의 강우량을 나타낸 경우에는 서울 강우의 pH가 평균 5.1, 춘천 강우의 평균 pH가 4.7로 춘천 강우의 pH가 서울보다 낮은 뚜렷한 경향을 나타냈고, paired t-test 결과 ($n=28$, t -

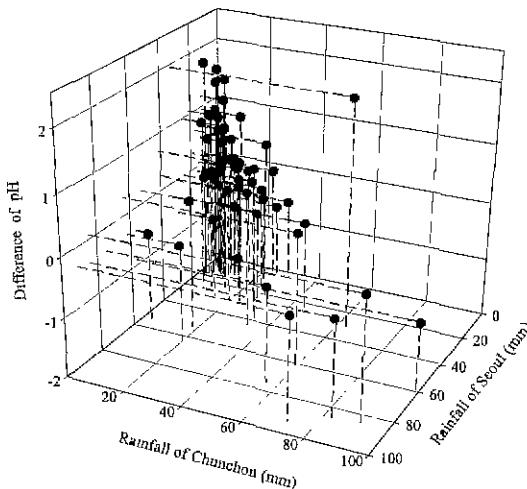


Fig. 4. Relationship between rainfall of Chunchon and Seoul, and the difference of pH value (Seoul-Chunchon) for the rain precipitated date both Chunchon and Seoul.

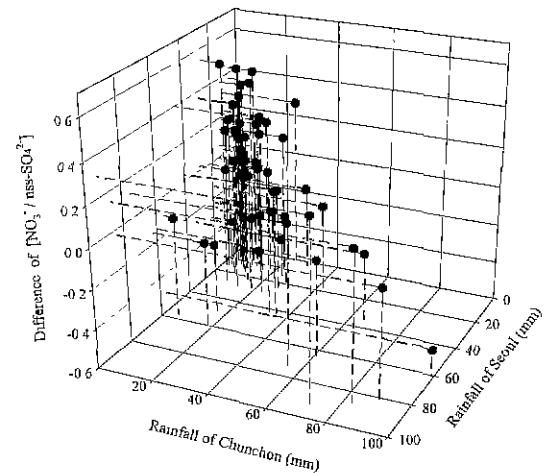


Fig. 5. Relationship between rainfall of Chunchon and Seoul, and the difference value of $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ (Chunchon-Seoul) for the rain precipitated both Chunchon and Seoul.

value: 2.60, p-value: 0.01) 서울과 춘천 강우의 pH 분포가 전혀 다르며 자유도 27일 때 95% 신뢰수준의 t값 2.052보다 크게 나타나 서울과 춘천 강우의 pH 간에는 유의차를 나타내고 있었다. 이러한 현상은 강우량이 많아지면 washout으로 인한 오염물질이 전체 강우의 pH에 미치는 영향이 작아져 나타나는 현상으로 설명이 가능하고 20mm를 기준으로 강우량의 다소에 따라 춘천과 서울에 내리는 강우의 pH가 서로 다른 흥미 있는 결과를 나타냈다.

강우량이 20mm 이하일 때 두 지역 강우의 pH에 차이가 나는 원인은 복합적인 요인들로 생각할 수 있으나 가장 뚜렷한 차이를 나타낸 것은 두 지역 강우 속에 포함된 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 의 차이로 나타났다. 그림 5에 그림 4에서와 같이 두 지역의 강우량과 춘천 강우의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 에서 서울 강우의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 를 뺀 차이를 3차원 그래프로 나타냈다. 그림 4의 두 지역 강우의 pH 차이와 매우 유사한 경향을 나타냈다. 강우량이 20mm 이상인 경우에는 96년 6월 16일 강우를 제외한 두 지역의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 차이가 ±0.25 이내로 나타났다. 그리고 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 의 평균값은 서울이 0.48, 춘천이 0.44로 나타났으며 paired t-test 결과 (n=30, t-value: 0.83, p-value: 0.41)로 서

로 비슷한 분포를 나타내며 서울과 춘천의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 간에는 유의차를 나타내지 않았다. 그러나 강우량이 20mm 이하인 경우에는 서울과 춘천의 평균 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 가 각각 0.43, 0.51로 춘천의 강우에 포함된 $[NO_3^-]$ 의 비가 높게 나타났다. 그리고 paired t-test 결과 (n=27, t-value: 2.25, p-value: 0.03)로 서울과 춘천의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 는 서로 다른 분포를 나타내며 95% 신뢰수준의 t값 2.056보다 크게 나타나 두 지역의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 간에는 유의차를 나타내며 춘천이 서울보다 높다고 말할 수 있다. 이는 두 지역 강우의 pH의 차이를 유발하는 요인으로 $[NO_3^-]$ 가 중요한 역할을 하고 있다는 것을 잘 설명해 주고 있다. 그리고 서울 강우의 산성도에 기여하는 물질로는 1985년도에 황산(84%), 질산(8%), 염산(8%)의 순서(신웅배 등, 1986)이었으나, 1991년도 강우에서는 황산(74.9%), 질산(20.2%), 염산(4.9%) 순으로 나타났다(장공언 등, 1992). 이로써 1985년도에 비해 1991년도의 황산의 기여도가 약 10% 줄어들었고 질산의 기여도는 약 12% 늘어난 것을 알 수 있다. 한편 1996년과 1997년 서울 강우의 산성도에 기여하는 물질은 황산(65.9%), 질산(29.6%), 염산(4.5%)의 순서로 황산이 차지하는 비중이 제일 많았으나, 1991

년도에 비하면 황산의 비중은 약 10% 감소한 반면 질산의 기여도는 약 10% 증가하여, 질소화합물의 비중이 약 5년마다 10%씩 증가하는 것으로 나타났다. 이는 우리나라의 에너지정책과 자동차의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 그리고 강우량이 적은 경우 춘천 강우의 산성도가 서울보다 높은 것은 강우를 중화시키는 암모니아, 칼슘 등 염기성 성분들의 대기 중 농도가 서울보다 낮고 수도권에서 발생한 질소산화물이 풍하류으로 이동하면서 생성된 질산 등의 산성물질이 강우에 유입되어 나타난 결과이며 춘천에서 황산에 대한 질산의 기여도가 서울보다 높은 것으로 설명할 수 있다. 이러한 경향에서 벗어난 경우는 1996년 6월 16일 서울(60.3 mm, pH 4.2, E.C. 30.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 춘천(99.1 mm, pH 5.1, E.C. 7.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$)과 1997년 5월 14일 서울(10.3 mm, pH 3.6, E.C. 152.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 춘천(13.1 mm, pH 5.2, E.C. 7.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$)의 강우들로 서울의 강우가 춘천보다 높은 산성도와 전기전도도를 나타낸 경우였다. 그리고 이들 강우의 특징은 서울 강우의 전기전도도로 표준화한 Ca^{2+} 농도가 각각 0.3, 0.2로 춘천의 1.0과 1.4에 비해 현저히 낮아 춘천의 강우보다 높은 산성도를 나타낸 경우들이었다.

일반적으로 강수 중 주요 무기이온 성분들에 기초한 이온 균형은 음이온중이 부족한 결과를 나타내며, 또한 측정된 전도도값들은 분석한 농도로부터 계산된 전도도값보다 높게 판측된다(Khawaja and Husain, 1990). 이것은 전기적 중성에 기여하는 분석에 있어서 불화실도 또는 측정되지 않은 종들에 기인하는 것이며 실제 강수 중 존재하는 중요한 음이온 성분이 밝혀지지 않은 결과로 설명된다. 이와 같은 음이온 부족문제는 중탄산 이온(HCO_3^-)과 유기산(formate, acetate, etc.) 등에 기인하는 것이며, 북미 등의 산성비에서는 중탄산 이온보다 유기산이 강수의 산도에 더 많이 기여하고 있는 것으로 알려져 있다(Khawaja and Husain, 1990). 실제 측정한 전기전도도와 이온 당량농도로부터 계산된 전기전도도 사이의 상관 관계를 그림 6에 나타내었다. 1996년과 1997년의 서울과 춘천의 자료를 모두 사용하였고, r^2 가 0.94로 좋은 분석결과임을 알 수 있다. 서울 지역의 가중평균 전기전도도는 1996년에는 20.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1997년에는 27.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 였고, 춘천지역은 각각 19.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 14.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로, 서울의 강우가 춘천보

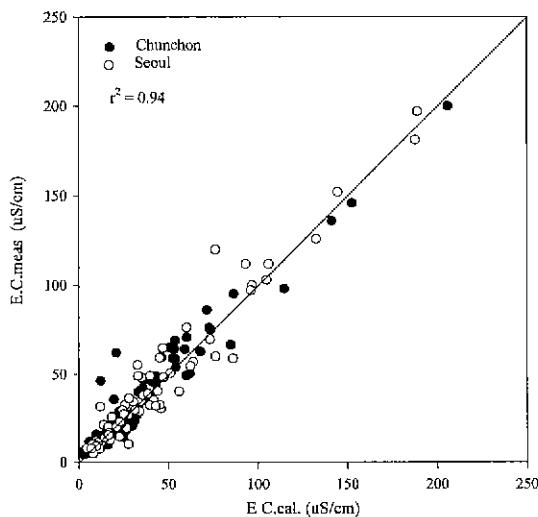


Fig. 6. Relationship between calculated and measured electric conductivity of rainwater collected at Seoul and Chunchon from Jan. 1996 to Dec. 1997.

다 강우 속에 포함된 수용성 이온성분의 농도가 높은 것을 알 수 있다. 장마철이 다른 계절보다 낮은 전기전도도를 나타냈는데 이것은 장마철에 계속적인 강우로 인하여 대기 중의 오염물질이 많이 세정되었기 때문이며, 이때 춘천과 서울의 강우가 가장 비슷한 화학조성을 나타냈다. 봄철의 전기전도도는 다른 계절에 비하여 특히 높게 나타났는데, 황사의 영향과 이 기간에 비가 자주 내리지 않아 대기 중 입자상 물질의 농도가 높아 washout에 의해 강우로 유입되는 오염물질량의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

1996년 1월부터 1997년 12월까지 서울과 춘천에서 채취한 강우의 pH, 전기전도도, 이온농도의 가중평균과 최소값, 최대값을 표 3에 나타냈다. 강우 중의 주요 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- 로 이를 두 이온이 음이온 중의 90% 정도를 차지하며, 이 중 SO_4^{2-} 는 1996년에 서울과 춘천에서 각각 60.9 $\mu\text{eq/l}$, 50.5 $\mu\text{eq/l}$ 이었고, 1997년에는 각각 79.5 $\mu\text{eq/l}$, 37.1 $\mu\text{eq/l}$ 로 서울이 춘천보다 농도가 높게 나타났다. 2년 동안의 강우에서 음이온 중 SO_4^{2-} 가 차지하는 비중은 서울과 춘천에서 각각 59.2%, 65.3%로 나타났고, NO_3^- 의 비중은 서울과 춘천에서 각각 25.5%, 29.3%를 나타냈다. 양이온은 NH_4^+ , Ca^{2+} , H^+ , Na^+ .

Mg^{2+} , K^+ 순으로 농도가 높았고, 2년간의 강우에서 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 이 총 양이온 중에서 차지하는 비중은 70% 정도였다. 그 중에서도 NH_4^+ 의 비중은 서울과 춘천에서 각각 44.0%, 46.1%를 나타냈으며, NH_4^+ 의 농도가 높은 것은 한반도 강우의 큰 특징 중 하나로 그 농도는 가까운 일본이나 북미 등의 2~4배에 해당한다(환경부, 1997). 그리고, Ca^{2+} 의 비중도 서울과 춘천에서 각각 24.5%, 19.2%로 높아 이들이 중화물질로 작용하여 강우의 pH를 높이는 역할을 하는 것으로 여겨진다. 미국의 경우 H^+ 이 40~60%를 차지하는 주된 양이온이고(Munger and Eisenreich, 1983), 일본은 해염기원인 Na^+ , Ca^{2+} 이 양이온에서 차지하는 비중이 60% 정도(Hara *et al.*, 1990)로 매우 높게 나타나는 것에 비하면 매우 특징적이다. 서울과 춘천의 강우 중 서울의 NH_4^+ 농도가 높았는데, 이는 이 지역에 집중된 인구나 산업 활동 때문이다. 반면에 춘천의 경우에는 H^+ 의 비중이 상대적으로 높은 것을 볼 수 있는데 이는 기체상으로 존재하는 산유도물질이 입자상으로 존재하는 산증화물질인 Ca^{2+} 보다 상대적으로 많이 이동되어 왔기 때문인 것으로 보인다 두 지역 강우의 2년간 평균 NO_3^- 의 비중은 서울이 25.5%, 춘천이 29.3%로 높게 나타났으며, $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 비율도 서울이 0.43, 춘천이 0.48로 춘천에 내리는 강우

중의 질산이온이 비율이 서울보다 높게 나타났다. 이는 서울지역에서 대기 중으로 방출된 NO_x 가 풍하측인 춘천지역으로 이동하면서 산화되어 강우에 포함된 것으로 생각된다. 이것이 춘천지역의 강우를 더욱 산성화시키는 주요 원인이 되며, 1994년부터 측정한 KOMAP 측정지점 중에서도 춘천지역 강우의 pH가 서울보다 낮아 이를 반증해 주고 있다(환경부, 1997). 그러나 강우 중의 질산이온의 농도 변화는 옥시덴트와 같은 널 변화의 특징을 나타내지 않았다. 일반적으로 이산화질소가 대기 중으로 배출된 후 옥시덴트에 의해서 산성물질로 변화되는 메커니즘으로 알려져 있지만, 산성물질로 전환되어 강우중의 농도는 강우의 함수율에 더욱 영향을 많이 받아 그림 5에서와 같이 강우량이 적을수록 높은 상대적인 질산이온의 함량이 높게 나타나는 것으로 생각된다.

그림 7에 서울과 춘천에서 채취한 강우의 pH와 pAi와의 관계를 나타내고 있다. pAi는 $-\log[nss-SO_4^{2-} + NO_3^-]$ 로 비해염기원 황산이온과 질산이온이 모두 수소이온과 결합한 산의 형태로 존재하였을 경우 강우의 pH를 의미한다. 그림 7에 각 점들이 1:1선에 가까이 분포할수록 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 가 H^+ 와 결합된 형태로 존재하는 비율이 커지고 1:1선에서 멀어질수록 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 가 H^+ 이외의 다

Table 3. Mean, minimum and maximum values of ionic species in rainwater collected at Seoul and Chunchon from Jan. 1996 to Dec. 1997.

	Rain fall mm	pH	E C $\mu S/cm$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Seoul	
													μeq/l	
1996	Mean	21.0	4.7	20.9	14.8	22.5	60.9	19.3	9.9	56.0	4.4	6.7	31.8	
	Min.	0.3	4.2	7.2	2.5	6.2	15.1	0.1	0.1	4.8	0.6	1.3	7.0	
	Max	128.4	7.2	197.0	296.8	427.2	746.7	57.5	222.5	522.7	96.0	98.1	703.8	
1997	Mean	16.7	4.6	27.7	21.5	38.1	79.5	26.4	11.6	68.6	3.2	7.5	37.5	
	Min	1.0	3.6	5.0	4.5	3.0	8.8	0.1	0.4	4.5	0.3	0.5	2.9	
	Max	92.9	7.1	181.0	179.3	224.6	554.3	275.4	168.4	486.7	30.1	60.1	449.1	
Chunchon														
1996	Mean	17.4	4.7	15.6	3.4	16.2	38.3	22.0	3.7	36.8	2.0	1.9	18.8	
	Min.	0.2	3.9	4.3	0.3	1.1	6.9	0.02	0.03	1.6	0.2	0.1	0.5	
	Max.	108.0	7.8	200.0	207.2	335.6	706.0	138.0	133.9	561.0	85.9	140.7	994.6	
1997	Mean	21.4	4.9	14.1	2.9	17.7	37.2	13.6	6.5	34.0	2.3	1.4	10.7	
	Min	1.3	4.3	4.7	0.1	2.9	7.6	0.4	0.1	5.5	0.3	0.2	0.7	
	Max	91.0	6.4	146.0	75.1	320.7	629.9	50.7	78.1	430.6	22.8	42.5	371.9	

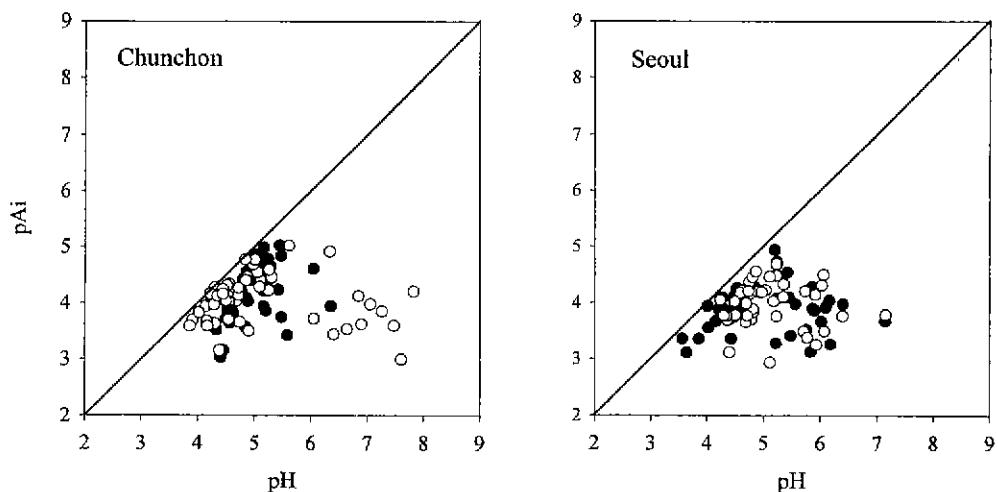


Fig. 7. Comparison of pH and pAi of rainwater collected at Seoul and Chunchon from Jan. 1996 to Dec. 1997
(○: 1996; ●: 1997).

른 양이온과 결합된 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 일직선에 가까울수록 중화되지 않은 황산과 질산의 상태로 존재하는 비율이 높은 것을 의미한다. 춘천의 경우 97년도 강우가 가장 평균 pH는 높았지만 96년도 강우에 비해 상대적으로 덜 중화된 강우였다고 생각된다. 반면 서울의 경우는 연도간의 특별한 차이를 나타내지 않았지만, 춘천과 비교하면 더욱 중화된 상태의 강우가 내린 것으로 판단된다. 이는 서울의 강우 중 NH_4^+ , Ca^{2+} 농도가 춘천보다 2배 정도 많이 포함되어 있어 춘천의 강우보다 더욱 중화된 상태일 것이라는 예상과 그림 3의 두 지역 강우의 pH 빈도분포와도 일치하는 결과이다. 부피기준 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 농도의 합에서 부피기준 H^+ 농도를 뺀 값을 산 이외의 중화된 형태의 화합물에서 유래하는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 이라고 가정하면 1996년도 서울의 전체 강우 중에는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 H^+ 이외의 다른 양이온종들과 연관된 것이 80%를 차지하며, 1996년도 춘천의 전체 강우 중에서도 62%를 차지하고 있다. 그러므로 두 지역의 pH 5.0 이상인 강우들은 거의 중화된 상태로, 황산이나 질산에서 유래한 질산이온이나 황산이온은 거의 존재하지 않는 것을 그림 7에서 알 수 있다.

3.2 습식 강하량

서울과 춘천지역 강우의 이온종에 대한 총 강하

량을 표 4에 나타내었다. 채취기간 동안의 총 강하량 중 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 순으로 많았고, 양이온은 NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , H^+ 순으로 많았다. 서울의 강우 중에 SO_4^{2-} 는 1996년에 3184.8 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$, 1997년에는 3280.7 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ 로 가장 많았고, NH_4^+ 은 각각 1091.2 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$, 1063.9 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ 로 가장 많았다. 춘천의 경우 SO_4^{2-} 는 각각 1797.0 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$, 1754.0 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ 이고, NH_4^+ 은 각각 648.1 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$, 602.3 $\text{kg}/\text{km}^2 \cdot \text{year}$ 로 서울이 더 높았다. 이온의 강하량이 없는 서울의 1997년 6월은 시료는 채취하였으나 분석에 실패한 경우이고, 춘천의 1996년 1월, 2월, 12월과 1997년 1월은, 강설로 시료를 채취하지 못한 경우이다. 1996년에는 6월과 7월에 강우가 집중적으로 내려 그 기간 중의 강하량이 매우 많았다. 반면 1997년에는 5월부터 8월까지 서울은 87 mm에서 255 mm, 춘천은 102 mm에서 251 mm의 고른 강우량을 보여 그 기간의 강우가 일년 중 각각 70%, 67%를 차지했다. 한편 1996년 4월과 1997년 4월에는 강우량은 적었지만 강하량이 높게 나타났다. 이는 황사에 기인한 것은 아니라고 생각된다. 1996년에는 5월 8일에, 1997년에는 3월 30일에 황사현상이 있었고, 황사현상 2~3일 후인 1996년 5월 10일과 1997년 4월 2일에 비가 왔지만 이온의 당량농도가 큰 차이를 나타내지는 않았다. 그럼에도 불구하고

Table 4. Amount of wet deposition at Seoul and Chunchon from Jan. 1996 to Dec. 1997.

Month	Rainfall	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	mm	kg/km ² · month									
Seoul											
1996	Jan.	12.4	11.9	22.1	60.8	0.3	6.0	13.2	1.9	1.0	17.1
	Feb.	0.3	2.0	9.0	12.2	0.0	0.7	3.2	1.3	0.4	3.2
	Mar.	26.2	16.0	59.8	100.8	0.0	6.9	35.4	9.6	2.5	29.3
	Apr.	20.2	17.2	82.6	220.4	0.0	9.3	57.8	9.6	4.3	112.9
	May	54.3	37.4	146.0	310.4	0.9	4.9	95.0	9.6	3.6	43.0
	Jun.	168.4	39.8	305.5	338.7	4.7	4.7	206.3	15.9	4.1	88.2
	Jul.	569.0	216.6	463.9	1335.9	9.8	121.7	425.1	109.5	42.8	214.9
	Aug.	122.6	66.6	204.5	382.9	4.0	23.7	122.0	8.2	7.4	37.6
	Sep.	6.4	4.0	14.2	40.4	0.1	0.7	16.6	0.0	0.0	1.7
	Oct.	41.6	23.9	38.7	96.6	0.8	9.9	37.1	8.5	7.7	28.9
	Nov.	60.8	120.6	136.1	255.8	0.3	47.1	75.3	15.3	14.8	83.0
	Dec.	8.0	12.7	6.9	30.0	0.0	13.6	4.3	0.4	1.5	42.6
Total		1090.2	568.8	1489.3	3184.8	20.9	249.4	1091.2	189.8	90.2	702.4
1997	Jan.	11.5	38.1	81.3	205.8	0.1	17.8	41.7	6.0	5.5	64.7
	Feb.	5.7	2.7	12.9	19.6	0.3	0.3	0.5	0.2	0.2	1.4
	Mar.	14.1	3.8	12.6	39.2	0.4	1.3	6.7	0.5	0.3	4.0
	Apr.	45.7	28.8	164.4	245.8	1.1	7.2	32.3	8.6	8.4	66.9
	May	250.4	59.7	256.5	661.3	6.4	18.2	127.2	16.4	9.6	75.6
	Jun.	87.6	—	—	—	3.4	—	—	—	—	—
	Jul.	255.3	127.9	799.9	932.7	9.0	50.6	449.1	22.2	15.9	104.6
	Aug.	103.5	122.7	198.0	321.5	1.8	50.8	163.7	15.6	15.3	111.4
	Sep.	72.0	139.5	161.5	264.5	1.5	22.3	54.1	6.1	4.3	39.2
	Oct.	47.4	72.1	195.0	374.3	1.0	36.5	103.3	19.8	10.3	81.8
	Nov.	76.7	32.2	126.6	177.4	1.2	13.4	60.1	9.1	5.8	74.6
	Dec.	31.9	28.9	20.9	38.6	1.1	10.9	25.2	2.3	2.7	20.9
Total		1001.9	656.4	2029.7	3280.7	27.2	229.4	1063.9	106.9	78.2	645.3
Chunchon											
1996	Jan.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Feb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Mar.	50.9	17.5	55.2	87.6	0.9	7.3	23.5	6.1	1.7	24.0
	Apr.	57.6	20.1	98.0	263.2	1.1	13.2	75.8	21.6	4.4	140.0
	May	22.4	13.2	77.0	120.8	0.5	6.5	36.3	10.0	2.6	52.0
	Jun.	221.3	25.9	325.2	571.1	3.9	15.7	275.4	20.1	5.0	94.3
	Jul.	420.9	18.1	208.4	403.6	9.0	22.0	110.2	12.3	3.2	8.1
	Aug.	86.3	10.0	52.6	102.5	0.9	3.8	43.2	3.1	1.0	12.5
	Sep.	23.7	3.5	50.9	75.1	0.9	2.6	24.7	1.7	2.1	20.1
	Oct.	69.7	7.4	73.1	129.6	3.7	8.6	36.9	2.1	1.5	10.2
	Nov.	22.1	1.3	42.7	43.6	0.7	3.6	22.2	0.9	0.7	7.6
	Dec.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total		974.8	116.9	983.3	1797.0	21.4	83.2	648.1	78.0	22.2	368.8
1997	Jan.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Feb.	28.9	5.1	52.3	97.5	1.1	3.0	22.8	2.4	0.6	13.1
	Mar.	14.7	3.0	22.8	45.3	0.2	2.0	11.3	2.1	0.5	7.9
	Apr.	41.5	10.1	175.6	221.1	1.6	6.8	70.9	8.5	3.9	48.2
	May	251.0	12.0	183.1	341.6	2.2	12.9	129.7	13.4	1.9	16.8
	Jun.	102.3	5.2	111.1	183.0	0.7	2.8	86.1	9.7	0.6	13.0
	Jul.	150.4	3.6	87.2	152.8	0.9	3.4	69.9	4.6	0.1	4.5
	Aug.	154.9	30.6	169.9	219.1	1.5	21.6	72.4	7.2	2.5	24.6
	Sep.	96.0	9.4	71.5	138.2	2.6	17.6	32.8	8.5	1.0	15.8
	Oct.	29.3	19.7	125.0	227.2	1.0	30.6	71.8	18.4	3.8	49.4
	Nov.	84.3	1.2	54.1	87.0	0.9	30.3	25.1	6.3	0.9	8.4
	Dec.	29.4	0.4	25.0	41.0	0.5	15.1	9.5	7.6	0.4	5.1
Total		982.7	100.2	1077.6	1754.0	13.4	146.0	602.3	88.8	16.2	206.8

고 고농도의 강우가 나타난 것은 강우량이 1 mm 이하일 때이며, 강우와 강우 사이가 1주 이상인 경우였다. 채취에 사용된 채취기에 뚜껑이 있지만 비 날백이 1주 이상 끼워져 있을 때는 입자상 물질의 유입도 예상할 수 있다.

NAPAP(1991)이 북미의 39개 지점에서 1979년부터 1987까지 측정한 년간 습식강하량의 최대 중간값은 H^+ 43 kg/km², SO_4^{2-} 2682 kg/km², NO_3^- 1462 kg/km², NH_4^+ 286 kg/km², Ca^{2+} 170 kg/km²로 보고하고 있다. 본 연구에서 측정한 습식강하량과 비교하면 H^+ 은 서울과 춘천의 강하량에 비해 2배 정도 많고, SO_4^{2-} 는 서울보다는 적으나 춘천보다는 많은 량에 해당하며, NO_3^- 는 1996년 서울의 강하량과 비슷하며 1997년도보다는 적은 양이고 춘천보다는 많은 강하량이다. 그러나 NH_4^+ 과 Ca^{2+} 은 서울과 춘천에 비해 북미지역의 강하량이 현저히 적다. 암모늄이온은 북미지역이 서울의 30% 춘천의 50% 정도에 해당하고, 서울의 강하량은 북미지역의 최대 강하량 567 kg/km² 보다도 2배 정도 많은 량이다. 칼슘이온은 더욱 차이가 커 북미지역의 강하량이 서울의 25% 정도이며, 춘천의 30% 정도에 해당한다. 그래서 한반도 중부지역이 북미 지역에 비하여 많은 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 강하량에도 불구하고 수소이온의 강하량이 적은 결과를 나타내고 있다.

4. 결 론

1996년에 서울과 춘천에서 채취한 강우의 가중 평균 pH는 모두 4.7 정도로 나타났고, 1997년에는 각각 4.6, 4.9로 나타났다. 서울지역의 2년 전체 강우 중 pH 5.6 이하의 강우는 74.7%, 실질적인 산성비라고 할 수 있는 pH 5.0 이하의 강우도 52.7%에 달했다. 춘천은 각각 85.3%, 58.8%로, 서울보다 춘천이 수소이온 농도가 높은 것을 알 수 있다.

서울지역 강우의 전기전도도는 1996년과 1997년에 각각 20.9 $\mu S/cm$, 27.7 $\mu S/cm$, 춘천의 19.1 $\mu S/cm$, 14.1 $\mu S/cm$ 보다 높아 춘천보다 더 많은 수용성 오염물질을 포함하고 있었다.

서울과 춘천에서 동시에 채취한 시료들 중에서 20 mm 이상의 강우량을 나타낸 경우는 두 지역 강우의 pH 분포가 유사하고 pH 사이의 유의차가 없었다. 그러나 20 mm 이하의 강우량을 나타낸 경우에

는 춘천과 서울 강우의 pH 분포도 다르며, 춘천 강우의 pH가 서울 강우의 pH 값보다 낮게 ($p < 0.05$) 나타났다. 그리고 서울과 춘천의 강우 중의 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 의 차이도 20 mm 이하의 강우량을 나타낸 경우에는 서울보다 춘천의 강우 중에 포함된 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 가 높게 ($p < 0.05$) 나타나 서울과 춘천 강우의 산성도의 차이는 황산이온보다 질산이온의 기여도가 높은 것으로 나타났다. 1996년과 1997년 2년간 내린 서울과 춘천지역 강우 중 20 mm 이하의 강우량을 나타낸 경우 $[NO_3^-]/[nss-SO_4^{2-}]$ 비는 서울이 0.43, 춘천이 0.51로 춘천의 강우 중에 많은 질산이온이 포함되어 있고, 이는 서울 지역에서 배출된 질소산화물이 풍하류으로 이동하면서 산성물질로 변해 비에 유입된 것으로, 춘천지역 강우의 산성화에 많은 기여를 하고 있는 것으로 생각된다. 서울 강우의 산성도에 기여하는 물질은 황산(65.9%), 질산(29.6%), 염산(4.5%)으로 5년 전에 비해(강공언 등, 1992) 황산의 기여는 10% 정도 줄어든 반면 질산의 기여는 10% 정도 늘어났다.

서울과 춘천에서 측정한 습식강하량은 북미에 비해 SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} 은 많으며, NO_3^- 는 비슷한 수준이었고, H^+ 은 북미에 비해 강하량이 적었다.

감 사

이 논문은 환경부 G-7 과제 산성비 감시 및 예측기술 개발 및 1995년도 학술진흥재단의 대학 부설연구소 연구과제 연구비의 일부에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 강공언, 강병숙, 김희강(1992) 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.
 강공언, 강병숙, 김희강(1995) 강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11(1), 571-68.
 김갑태(1987) 인공산성우가 처리된 분식한 은행나무 유묘의 생장과 생리적 특성과의 상관, 한국대기보전학회지, 3(1), 13-26.
 김만구, 임양석, 박기준, 황훈(1998) 산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구-춘천 지역 안개의

- 화학 조성 (1996~1997), 한국대기보전학회지, 14(5), 491~498
- 구자공, 유동준 (1986) 대기질-강우산성도 관계식 개발 한국대기보전학회지, 2(3), 45~51.
- 구자공, 고석오, 김민영 (1989) 고도별 강우율 변화를 고려 한 산성비 모델의 개발, 한국대기보전학회지, 5(1), 43~51.
- 구자공, 박경렬 (1993) 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2), 147~153.
- 박정호, 죄금찬, Mikio Kasahara (1996) 강수에 의한 대기 에어로졸 입자의 세정 특성, 한국대기보전학회지, 12(2), 159~165.
- 신응배, 이상권, 안규홍 (1986) 서울시 산성비의 원인물질에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 2(2), 66~74
- 심상규, 강창희, 김응표 (1994) 제주도에서 빗물 이온농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2) 98~104
- 이민희, 한진석, 한의정, 신창기 (1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 1~11.
- 정용문 (1991) 인공산성우에 대한 조경수목의 내성비교, 한국대기보전학회지, 7(3) 208~218
- 최기영, 이용열, 채의석, 이경재 (1996) 인공 산성우와 토양 시비가 소나무잎의 광합성 속도, 웨스컬량 및 접촉각에 미치는 영향, 한국대기보전학회지, 12(3), 263~268
- 최재천, 이민영, 이선기 (1994) 고산지역 강수의 화학성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64~72.
- 환경부 (1997) 산성비 감시 및 예측 기술 개발, 115.
- Galloway, J.N., G.E. Likens, W.C. Keene and J.M. Miller (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, 87, 8771~8786.
- Hata, H., E. Ito, T. Katon, Y. Kitamuka, T. Komeiji, M. Oohara, T. Okita, K. Sekiguchi, K. Daguchi, M. Damak, Y. Yamanata and K. Yoshimura (1990) Analysis of two-year results of acid precipitation survey within Japan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2691~2697.
- Hegg, D.A. and P.V. Hobbs (1978) Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 12, 241~254
- Khawaja, H.A. and L. Husain (1990) Chemical Characterisation of acid precipitation in Albany, New York. *Atmos. Environ.*, 24A, 1869~1882.
- Munger, J.W., D.J. Jacob, J.M. Waldman and M.R. Hoffmann (1983) Fogwater chemistry in an urban atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 88, 5109~5121.
- Munger, J.W. and S.J. Eisenteich (1983) Continental-scale variations in precipitation chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 17(1), 32A~42A.
- Murano Kentaro (1984) 일본 물부설, 환경과학연구보고집, B-196-R-11-8, 7.
- NAPAP (1991) Acidic Deposition: State of Science and Technology, P.M. Irving ed., Volumes 1, Report 6.