

익산지역에서 자동 및 수동채취방식에 따른 강수의 화학적 특성 비교

Comparison of Chemical Characteristics in Wet and Bulk Precipitation Collected in the Iksan Area

강 공 언*

원광보건대학 환경과학과

(2004년 2월 12일 접수, 2004년 5월 24일 채택)

Gong-Unn Kang*

Dept. of Environmental Science, Wonkwang Health Science College

(Received 12 February 2004, accepted 24 May 2004)

Abstract

In order to understand the precipitation acidity and chemical composition of ion species in Iksan area as well as to know the difference of chemical characteristics in precipitation samples from the viewpoint of precipitation sampling method, precipitation samples were collected by wet-only automatic precipitation sampler and bulk manual precipitation sampler in Iksan, from March 2003 to August 2003. The mean pH of precipitation was 5.0. There was a little significant difference in the mean value of pH between automatic and manual sampler. However, pH values of some precipitation samples were lower in automatic sampler than in manual sampler, especially in case of precipitation samples with small rainfall for March 2003. The mean concentrations of each ions in precipitation were generally a little higher in precipitation samples collected by the manual sampler than in those collected by the automatic sampler because of accumulation of dry deposition on the surface of glass funnel installed at the manual sampler during the sampling period of no rainfall. Dominant species determining the acidity of precipitation, were NH_4^+ and nss-Ca^{2+} for cations and nss-SO_4^{2-} and NO_3^- for anions. The mean concentration of NH_4^+ and nss-Ca^{2+} were 31 $\mu\text{eq/L}$ and 9 $\mu\text{eq/L}$ for the automatic sampler and 40 $\mu\text{eq/L}$ and 16 $\mu\text{eq/L}$ for the manual sampler, respectively. In addition, nss-SO_4^{2-} and NO_3^- were 27 $\mu\text{eq/L}$ and 13 $\mu\text{eq/L}$ for the automatic sampler and 32 $\mu\text{eq/L}$ and 17 $\mu\text{eq/L}$ for the manual sampler, respectively. Although the concentrations of the acidifying ions of nss-SO_4^{2-} and NO_3^- were about 3 times higher than those for foreign pristine sites, precipitation acidity were estimated to be natural due to the neutralization reaction of the alkaline species of NH_4^+ and nss-Ca^{2+} with its higher concentrations. Considering the ratios of $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ and $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$, it was found that ammonium sulphate was dominant in Iksan precipitation. The major non-sea salt ions were maximum concentrations for March, but decreased with increasing of precipitation amount.

Key words : Precipitation acidity, Precipitation sampler, Dry deposition, Acidifying ions, Alkaline species

* Corresponding author
Tel : +82-(0)63-840-1274, Fax : +82-(0)63-840-1274, 1279
E-mail : gukang@wkbc.ac.kr

1. 서 론

강수는 환경대기중의 오염물질을 지표면으로 이동시켜 토양이나 호수를 오염시키거나 생태계에 심각한 피해를 주는 것으로 알려져 있다 (NADP, 1999). 특히 산성화된 강수는 산성비 (acid rain)로 알려져 있는데 이것은 수중 생태계의 파괴 (Howells, 1990), 농작물의 수확량 감소 (Westenbarger and Frisvold, 1994; Kohno and Kobayashi, 1989), 산림의 고사 (Casado *et al.*, 1989; Binns, 1985), 건축물의 부식 (Camuffo, 1992), 토양 및 호소의 산성화 (Chohji and Nakagawa, 1992; Ueki, 1992; Melack *et al.*, 1989) 등의 피해를 줄 뿐만 아니라 인체 및 재산 등의 생활 환경에도 심각한 악영향을 주고 있다 (Guidobaldi and Mecchi, 1993). 더욱이 강수의 산성화는 국가간 대기오염물질의 장거리 이동과 밀접한 관련이 있는 것으로 밝혀져 국가간의 중요한 관심의 대상이 되고 있다 (Chung *et al.*, 1996; American Chemical Society, 1982).

국내 산성비 모니터링은 1978년 서울, 울산지역의 강수의 pH 측정을 시작으로 1980년부터 환경부에서 서울의 20개 지역에서 그리고 1983년부터 전국 49개소에 산성우채취기를 설치함으로써 빗물의 산성도 측정이 본격적으로 이루어졌다 (국립환경연구소, 1983). 전국적인 산성강하물의 침적량을 파악하기 위하여 1999년부터는 전국 29개 지점에서 pH와 함께 이온성분의 정성 및 정량분석이 가능한 산성강하물 측정망이 운영되고 있다 (환경처, 2002). 또한 중국 등 인접국가로부터 배출된 대기오염물질의 장거리 이동에 따른 산성비 실태를 파악하기 위하여 서해안과 제주도에 대기오염감시망이 운영되고 있으며 (환경처, 1995), 시·도보건환경연구소 (HEI: Health and Environment Institute), 산림청 (FRI: Forest Research Institute), 기상청 (MRI: Meteor. Research Institute) 등에서도 산성비 모니터링 네트워크 (acid rain monitoring network)를 설치 운영하고 있다 (Kim, 1997). 대학과 연구소에서도 1990년 초부터 강수의 pH 측정과 함께 이온성분의 농도 분석이 본격적으로 이루어지게 되었으며 지금까지 다수의 연구결과가 발표되었다 (Kang *et al.*, 2004; Kang *et al.*, 2003; 조경숙 등, 2003; Lee *et al.*, 2000; 김지영 등, 2000; 강공언 등,

1999a,b; 오길영 등, 1999; 조하만 등, 1998; 강공언 등, 1997; 박종길과 황용식, 1997; 최재천 등, 1997; 강공언 등, 1996; 문영수 등, 1996; 이근준과 정용승, 1996; 강공언 등, 1995; 최재천 등, 1994; 강공언 등, 1992; 송기형 등, 1992).

그러나 환경부와 지방자치단체에서 운영하고 있는 산성비 측정망 자료의 경우 대학이나 연구소 등에서 보고된 자료와 상이한 차이를 보이고 있어 이에 대한 원인 규명이 필요하다고 하겠다. 그 동안 산성비 측정은 수동 및 자동채취장치에 의해 수행되었으나 점차적으로 외국에서 수입한 자동채취장치로 교체되었다. 그러나 아직까지 부분적으로 수동채취장치 또한 여전히 사용되고 있을 뿐만 아니라 자동의 경우도 장치의 유지관리, 시료회수, 분석 및 측정방법, 분석자료의 정도관리 및 자료처리에 있어 표준화된 절차 (SOP: Standard Operating Procedure)나 프로토콜 (protocol) 등이 정립되어 있지 않아 정도 높은 분석자료의 생산 및 강수의 화학적 특성 해석에 상당한 문제가 있는 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구는 전북의 익산지역에서 자동강수채취장치를 사용하여 국제적으로 통용되고 있는 강수시료의 측정 및 분석, 분석자료의 정도관리 및 자료요약 방법을 사용하여 강수의 산성도 및 이온성분에 대한 정도 높은 분석자료를 확보한 후 강수의 화학적 특성을 해석하고자 하였다. 또한 수동채취장치를 사용하여 같은 지점에서 동일하게 강수시료를 측정·분석하여 시료채취방식에 따른 강수의 산성도 및 이온성분의 농도 차이를 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 시료채취

시료채취는 지리적으로 한반도 남서부의 내륙에 위치한 익산 (35° 57' N, 126° 57' E) 지역의 원광보건대학 제 1학술관 건물의 옥상 (지상 약 20 m)에서 이루어졌다. 이곳은 익산시의 북쪽에 위치하고 있으며 그 위쪽으로는 주태가가 산재해 있고 남쪽으로는 원광대학교 캠퍼스가 그리고 서쪽으로는 원불교 중앙총부가 위치하고 있다.

그림 1은 원광보건대학 제 1학술관 옥상 건물에 설치된 자동 및 수동강수채취장치를 나타낸 것이다.

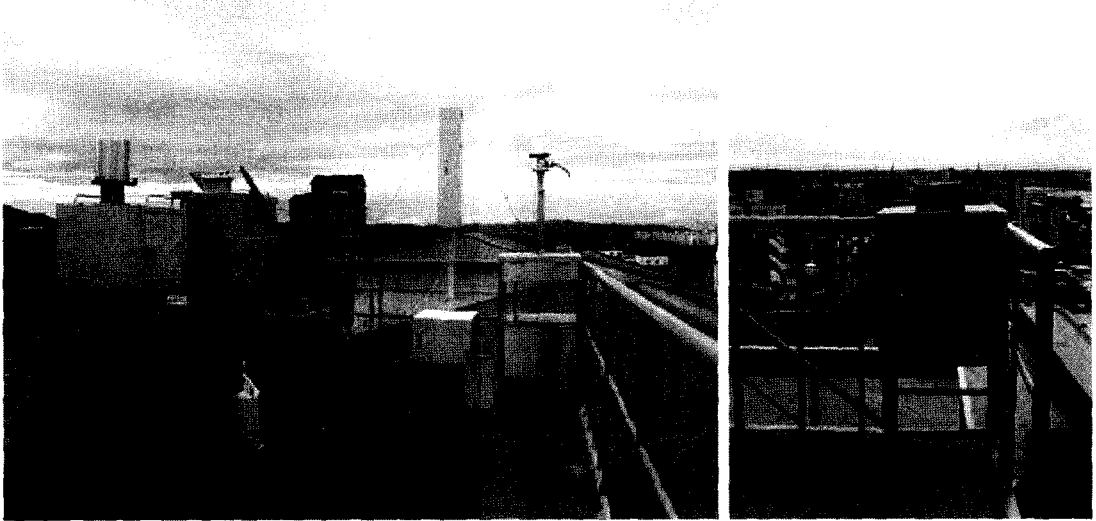


Fig. 1. Precipitation sampler installed in Iksan (left : automatic, right : manual).

이곳에 설치된 자동채취장치(MI-014, METIC Inc.)의 시료 포집부는 개구면적이 190 cm²인 스테인레스제 깔때기로 이루어져 있으며 강우감시센서가 부착되어 있어 전성강하물의 영향을 받지 않는 상태에서 비와 눈 등의 강수시료 포집이 가능하고 강우량 및 강우지속시간을 측정할 수 있다. 강수시료는 장치내에 설치된 5L의 폴리에틸렌 용기(Nalgene Inc.)에 포집되고, 강수시 비가 내리는 처음부터 비가 그치는 순간까지 전량 채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하는 것을 원칙으로 하였다.

수동식 강수채취기는 환경처에서 1983년부터 표준화되어 사용된 것으로 시료채취병을 보호하기 위해 cabinet형으로 제작되었다(이정우 등, 1993). 장치의 상단부에는 직경이 20cm인 유리재질의 깔때기가 설치되어 있으며 깔때기 하부에는 폴리에틸렌 재질의관이 연결되어 있는데 강수시 깔때기 하부에 모아진 시료는 tube에 의해 채취병으로 채수되도록 되어 있다. 채취병에는 float가 있어 강수가 첫 번째 채취병의 상부까지 채워지면 유입구를 막아 다음 단계의 시료채취병으로 넘어갈 수 있도록 시료채취병이 단계적으로 설치되어 있다. 여기에서 사용된 수동식 강수채취장치는 강하먼지 등 전성강하물의 유입을 방지하기 위하여 평상시에는 뚜껑을 닫아 놓았다가 강수시에만 뚜껑을 열어 채취하도록 되어 있으나(이

정우 등, 1993) 본 연구에서는 강수시마다 수동으로 뚜껑을 개폐하기 곤란하여 전성 및 습성강하물을 전량 포집하는 bulk 형식으로 시료를 채취하였다. 즉, 포집된 강수의 화학적 특성을 자동채취장치의 경우와 상호 비교할 수 있도록 강수발생시 전량을 1L의 폴리에틸렌 재질의 시료채취병에 채수하였다.

2.2 분석방법

강수채취장치에서 시료가 채수되면 시료채취병을 곧바로 실험실로 회수하여 전기전도도(150A + Conductivity Meter, Thermo Orion)와 pH(692 pH/Ion Meter, Metrohm Inc.)를 측정하였다. 전기전도도는 측정 전에 1,413 μS/cm와 12.9 mS/cm의 전도도 표준용액(Conductivity Calibration Standard, Thermo Orion)을 사용하여 실온에서 전극(013005D Conductivity Cell, Thermo Orion)의 눈금 보정을 하였으며, pH의 경우 pH 4.01과 7.00의 완충용액(pH Buffer Solution, Orion)을 사용하여 유리전극(6.02180.010, Ω Metrohm)의 눈금을 보정하였다. 여기에서 pH 측정에 사용된 시료는 유리전극에 의해 시료가 오염되기 때문에 폐기하였다. 이온분석용 시료는 채수된 원시료에서 다시 일정량을 분취한 후 농도 분석이 가능하도록 공극이 0.45 μm인 밀리포아필터(HAWP 04700, Millipore Corp.)로 여과하여 농도 분석시까지 4°C의 냉장고에

서 보관하였다. 소량의 시료가 포집되어 전기전도도 및 pH 측정과 이온성분의 농도분석이 곤란한 시료는 적당량의 초순수를 가해 희석한 후 측정하였으며, 산출된 분석자료는 희석배수를 보정하여 희석 전의 농도로 환산하였다.

강수중 수용성 이온성분의 농도는 이온크로마토그래피법으로 분석하였다. IC 분석 장비는 써프렛서(suppressor)가 장착되어 있는 미국 Dionex사제 DX-100이다. 여기에서, 칼럼과 써프렛서는 양이온의 경우 CG 12와 CS 12 칼럼(IonPac Column, Dionex Inc.) 그리고 4 mm CSRS-Ultra suppressor를 사용하였으며, 음이온의 경우 AG 12A와 AS 12A 칼럼(IonPac Column, Dionex Inc.) 그리고 4 mm ASRS-Ultra suppressor를 사용하였다. 분석에 사용된 용리액은 양이온의 경우 20 mM Methanesulfonic Acid (MSA)이었으며, 음이온은 2.7 mM Na₂CO₃/0.3 mM NaHCO₃ 용액이 사용되었다. 이때 용리액의 유량은 양이온과 음이온에서 각각 1.0 mL/min과 1.5 mL/min이었으며, 시료 주입량은 25 μ L이다.

IC 분석중 검량선 작성에 사용된 표준용액은 음이온의 경우 AccuStandard사의 multi-component anion standard 용액(IC-MAN-18-1)을 그리고 양이온의 경우 multi-component cation standard 용액(IC-MCA-02-1)을 사용하였다. 분석자료의 정도관리를 위하여 매 10번째 시료를 재주입하여 분석하였으며, 시료의 농도와 비슷한 표준용액과 초순수를 분석한 시료수의 10%만큼 주입하여 IC 분석조건을 일정한 주기로 점검하였다. 여기에서 표준용액 농도 분석치의 경우 그 상대오차가 15% 이상이 될 때 실험을 중단하고 intergrator의 dialog 설정과 검량선 작성을 재 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석자료의 정도관리

IC 분석시 10번째 시료를 재주입하여 얻은 농도 분석치를 사용하여 분석자료의 불확실성을 나타내는 상대표준편차(RSD: relative standard deviation)를 산출한 결과 Na⁺ 3.51%, NH₄⁺ 8.76%, K⁺ 13.01%, Mg²⁺ 2.47%, Ca²⁺ 5.37%, F⁻ 15.54%, Cl⁻ 5.64%, NO₂⁻ 15.99%, NO₃⁻ 3.99%, SO₄²⁻ 4.79%인 것으로

나타났다. 여기에서 상대표준편차(RSD) 산출에는 총 10개의 분석자료가 사용되었다.

시료채취기간인 2003년 3월부터 2003년 8월까지 봄, 여름의 6개월 동안 포집된 시료수는 자동과 수동 모두 51개였으며, 이들 분석자료에 대한 정도관리는 다음과 같이 이온밸런스와 전기전도도 밸런스를 사용하여 검토하였다(宗森 信, 1993). 그림 2는 강수시료에 대한 이온밸런스와 전도도밸런스를 시료채취방식으로 나누어 나타낸 것이다. 여기에서 이온밸런스와 전도도밸런스는 강수채취장치의 종류에 관계없이 전반적으로 양호하게 나타났다. 그러나 자동 및 수동 채취장치 모두 3월 24일에 포집한 시료의 경우 이온밸런스 또는 전도도밸런스에 문제가 있는 것으로 나타났다. 그런데 이 시료의 경우 강수량이 0.1 mm로 소량의 빗물(자동: 1.5 mL, 수동: 2.4 mL)이 채수되어 pH/전기전도도 측정과 이온성분의 농도 분석이 가능하도록 초순수를 가해 자동과 수동채취시료를 각각 18배와 11배 희석하였다. 이러한 사실로부터 이온밸런스 또는 전도도밸런스에 문제가 있는 것은 희석되지 않은 원시료나 희석배수가 낮은 시료에 비해 측정 및 분석에 따른 오차의 개입 가능성이 상대적으로 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한 이온밸런스에서 총음이온(TA)의 농도에 비해 총양이온(TC)의 농도가 다소 높은 경우도 있는데 이들 시료의 경우 소량의 시료가 채수되어 pH/전기전도도 및 이온성분의 농도분석이 가능하도록 희석하였으나, 3월 24일 포집한 시료에 비해 희석배수가 낮아 전반적으로 정도 높은 분석자료가 확보된 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 자동과 수동 모두 1개의 시료를 제외한 50개의 분석자료를 사용하여 2003년 봄, 여름 동안 익산지역 강수의 산성도 및 이온성분의 화학적 특성을 해석하고 채취방식에 따른 강수분석자료의 차이를 규명하고자 하였다.

3.2 분석자료의 요약치 산출

표 1은 2003년 3월부터 6개월 동안 익산지역에서 측정된 강수의 pH, 전기전도도 및 수용성 이온성분의 농도에 대한 분석결과를 요약하여 나타낸 것이다. 여기에서 각 분석항목의 요약치로서 자료의 대표값은 강수량으로 가중한 평균치(VWM: volume-weighted mean)로 계산하였다. 단, 평균 pH는 각각의 시료에서 측정된 pH를 H⁺의 몰중량농도(mg/L)로 환산한 후

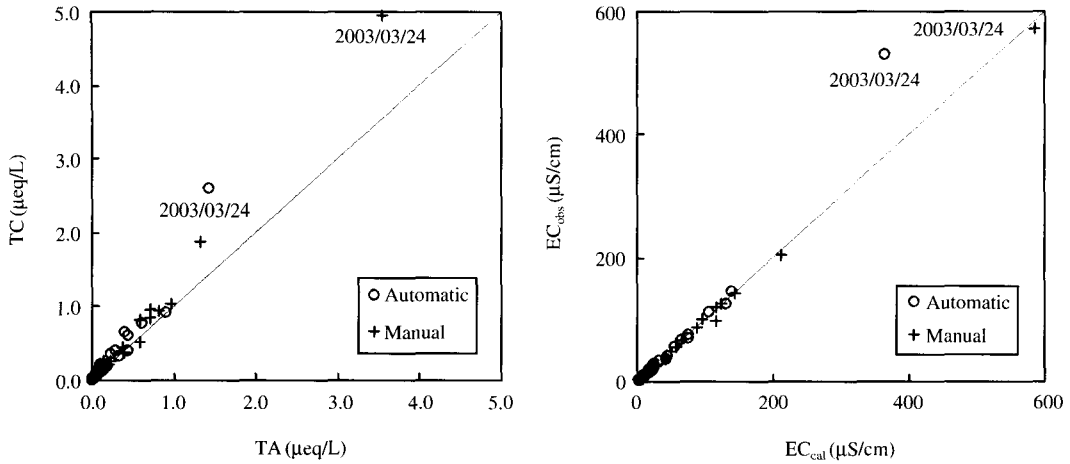


Fig. 2. Ion balance and conductivity balance in precipitation samples in Iksan (March 2003 ~ August 2003).

Table 1. Summary of chemical parameter in precipitation samples in Iksan (March 2003 ~ August 2003).

		pH	EC _{obs} µS/cm	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	F ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	T-C ¹	T-A ²	
				µeq/L												
Iksan	Auto- matic	VWM ³	4.96	10.1	30.8	0.8	8.8	0.8	5.9	0.3	0.5	13.4	27.8	5.8	58.0	47.8
		SD ⁴	0.23	12.7	49.4	1.4	19.6	5.4	7.1	1.2	3.6	23.6	29.9	6.0	88.1	63.9
	Manual	VWM	5.08	11.2	40.3	0.8	15.9	2.8	6.7	0.5	2.2	17.0	32.4	7.6	74.8	59.7
		SD	0.15	13.2	56.6	3.3	33.4	8.1	10.1	2.2	5.7	29.4	34.7	10.0	110.4	81.0

¹ T-C : Concentration of total cations

² T-A : Concentration of total anions

³ VWM : Volume-weighted mean of event data for each analytical parameter

⁴ SD : Standard deviation

다시 이것을 강수량으로 가중한 H⁺의 평균농도를 구하고 최종적으로 pH값으로 환산하여 산출하였다. 구체적인 산출식은 강공연 등(1997)이 연구한 서울 지역 강수의 산성도와 장기적인 경향분석에서 표 1에 제시된 바와 같다.

3.3 강수의 pH와 전기전도도

측정기간 동안 익산지역 강수의 평균 pH는 약 5.0이었다. 채취방식에 따른 강수의 pH를 살펴보면 자동채취방식의 경우 평균 4.96이었으며, 수동채취방식의 경우 5.08이었다. 이러한 사실은 자동채취방식의 시료에서 강수의 산성화 정도가 수동의 경우보다 약 1.3배 강함을 의미한다.

청정한 곳에서 빗물의 pH는 대략 5.0이 되는 것(Seinfeld and Pandis, 1998; Howells, 1990)으로 알려

져 있는데, 이것은 Galloway 등(1982)이 원거리와 비오염지역에서 측정한 pH에 의해서도 확인되었다. 유럽과 북미대륙에 있는 공업지역의 경우 대부분이 pH 4.0에 가깝게 나타났으며 몇몇 도시와 공업지역에서는 일시적이긴 하지만 훨씬 더 산성인 pH 3.5인 것으로 나타났다. 그러나 외국의 시골지역에서는 일반적으로 pH 4.5~4.9였으며, 때에 따라서는 이보다 낮은 산성도를 보이는 것으로 알려져 있다(Howells, 1990). 국내의 경우 섬지역인 소청도와 울릉도, 해안지역인 서해안의 안면도와 동해안의 연곡, 산악지역인 강원도 춘천, 시골지역인 경남 진양과 창원, 대도시인 서울 등에서 측정한 강수의 평균 pH는 4.6~4.8이었으며(Lee et al., 2000), Kang 등(2003)이 측정한 서해안의 강화와 동해안의 양양지역의 경우 각각 pH 4.9와 5.1이었다. 또한 국내 청정지역으로 알려진 제

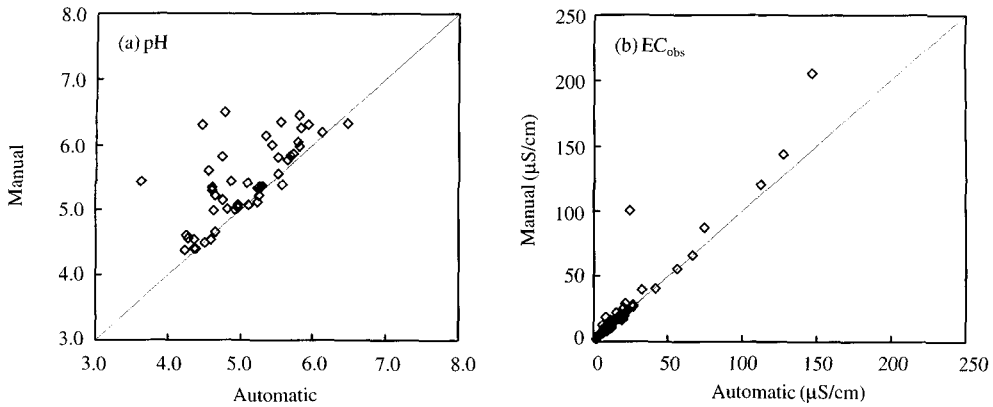


Fig. 3. Comparison of automatic and manual sampler for pH(a) and EC_{obs}(b) in precipitation samples.

주도의 경우 pH 4.9였으며 (Kang and Kim, 2002), 2002년 11월부터 4개월의 동절기에 측정된 익산지역 강수의 평균 pH는 약 4.6이었다 (박승택 등, 2003). 또한 익산지역에서 1995년 3월부터 2년 동안 측정된 강수의 년평균 pH는 약 4.8이었으며, 계절별로는 가을과 겨울에 약 4.5, 봄과 여름에 각각 약 4.7과 5.0으로 계절별 차이를 나타내었다 (강공언 등, 1999b). 이러한 사실로 미루어 볼 때 2004년 3월부터 6개월 동안 측정된 익산지역 강수의 평균 pH는 외국의 시골지역과 국내 측정지와 거의 유사한 수준으로 강수의 산성화 정도에 큰 차이가 없는 것으로 평가된다. 그렇지만 본 연구에서 측정된 pH의 평균치는 측정기간이 봄과 여름으로 제한되어 있고 측정기간이 일치하지 않아 국내의 자료와 정확한 비교는 곤란한 것으로 생각된다.

그림 3은 시료채취방식에 따른 pH와 전기전도도 분포를 나타낸 것이다. 여기에서 가는 실선은 자동 및 수동채취장치에서 측정된 pH와 전기전도도의 1:1 대응관계를 나타낸 것이다. 시료채취방식에 따른 pH와 전기전도도의 대응관계를 살펴보면 대부분이 실선을 중심으로 분포하나 pH의 경우 자동보다 수동채취장치에서 상대적으로 높은 경향을 나타내었다. 이들 시료는 그림 4에서와 같이 낮은 강수발생빈도와 함께 소량의 강수가 발생한 경우(주로 3월에 채취한 시료)에 뚜렷한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이것은 대기중의 건성강하물이 강수발생 전에 장치 상부에 설치된 깔때기에 침적되어 강수시 함께

측정되었기 때문으로 판단된다. 즉 수동채취장치에서 pH가 높은 것은 장치 상단부에 침착된 건성강하물의 경우 강수의 산성도를 중화하는 성분의 기여가 상대적으로 큼을 의미한다고 하겠다. 결과적으로 강수량이 소량이면서 이전 강수발생일이 비교적 오래된 경우 시료채취방식에 따른 전기전도도와 pH의 차이가 큰 것으로 나타났으며 강수량이 많은 경우 채취방식에 따른 차이는 미비한 것으로 나타났다. 이것은 초기 강수의 경우 비교적 고농도로 시료채취방식에 따른 뚜렷한 농도 차이를 보인다 할지라도 강수량이 많아질 경우 농도가 낮은 후속 강수에 의해 이온성분의 농도가 희석되기 때문에 결과적으로 시료채취방식에 따른 차이는 크지 않는 것으로 판단된다.

3.4 강수중 이온성분의 농도

2003년 3월부터 8월의 6개월 동안 자동 및 수동채취장치에서 포집한 강수중 이온성분의 평균 농도를 살펴보면(표 1) 시료채취방식에 관계없이 양이온은 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순이었으며 음이온은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$ 순으로 나타났다. 시료채취방식에 따른 이온성분의 평균농도는 전반적으로 자동보다 수동채취장치에서 높게 나타났다. 그런데 K^+ , F^- , NO_2^- 등은 강수중에 미량으로 존재하면서 분석자료의 정도관리 결과 RSD가 상대적으로 높아 자료의 신뢰성에 문제가 있는 것으로 추정된다. 그 결과 비교적 높은 농도 차이를 보이는 이온성분은 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 로 자동보다 수동에서 각각

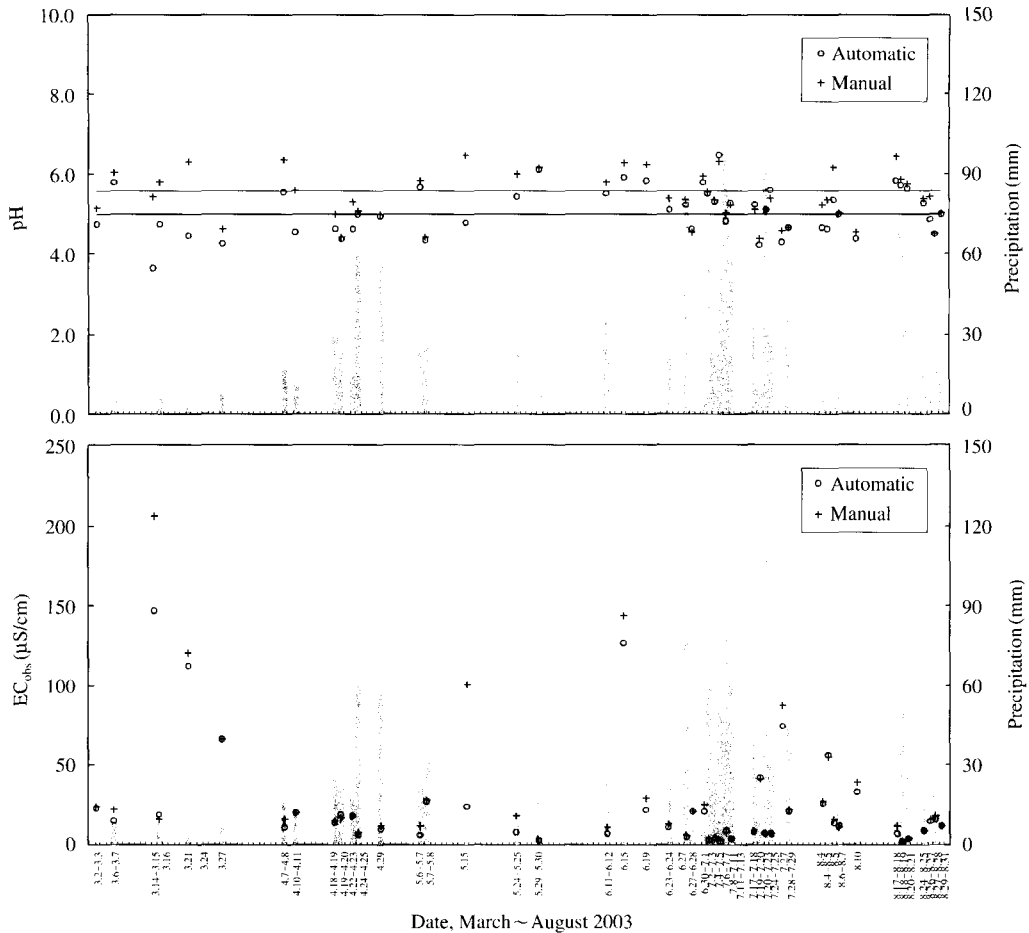


Fig. 4. Temporal variations of pH, EC_{obs}, and precipitation amount. In above figure, thin solid line and solid line represent the value of pH 5.6 and pH 5.0, respectively. The height of the gray shaded area shows the daily precipitation amount.

3.5배와 1.8배 높게 나타났다. 그림 5는 시료채취방식에 따른 강수의 평균 이온조성을 나타낸 것이다. 측정기간 동안 강수중 주성분은 양이온의 경우 NH₄⁺로 자동과 수동에서 각각 양이온 성분의 53.8%와 54.4%를 점유하였으며, 음이온에서는 SO₄²⁻가 자동과 수동에서 각각 음이온 성분의 59.3%와 56.8%를 점유하는 주성분으로 나타났다. 이것은 강공연 등(1999b)이 익산지역에서 1995년 3월부터 1997년 2월까지 측정한 강수중에 NH₄⁺와 SO₄²⁻가 양이온과 음이온의 주성분인 것으로 보고한 연구내용과도 일치하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 시료채취방식에 따라 뚜렷한 농도 차이를 보이고 있는 것은 양이온 성분의 H⁺와 Ca²⁺인 것으로 나타났는데 H⁺의 경우 수동(11.2%)보다 자동(19.0%)에서 약 1.7배 높은 점유율을 나타내었다. 이것은 그림 3과 그림 4에서와 같이 자동에 비해 수동채취장치에서 포집된 시료의 경우 일부 시료에서 강수의 pH가 상대적으로 높게 측정되었기 때문으로 판단된다. 반면에 Ca²⁺의 경우 자동과 수동에서 각각 15.4%와 21.3%로 자동보다 수동에서 약 1.4배 높은 점유율을 기록하였다. 그림 6은 강수의 채취방식에 따른 이온성분의 농도 분포를 나타낸 것이다.

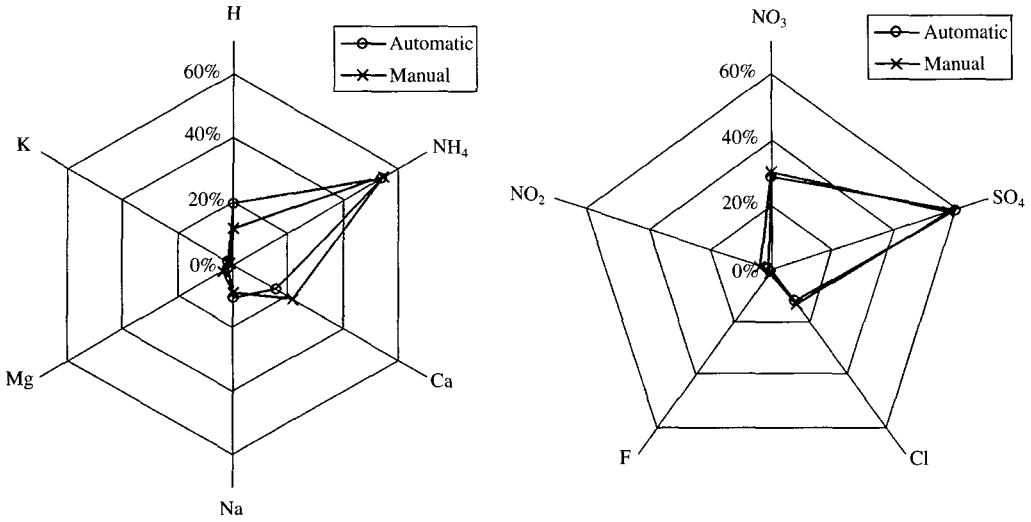


Fig. 5. Content of cation and anion in precipitation collected by automatic and manual sampler.

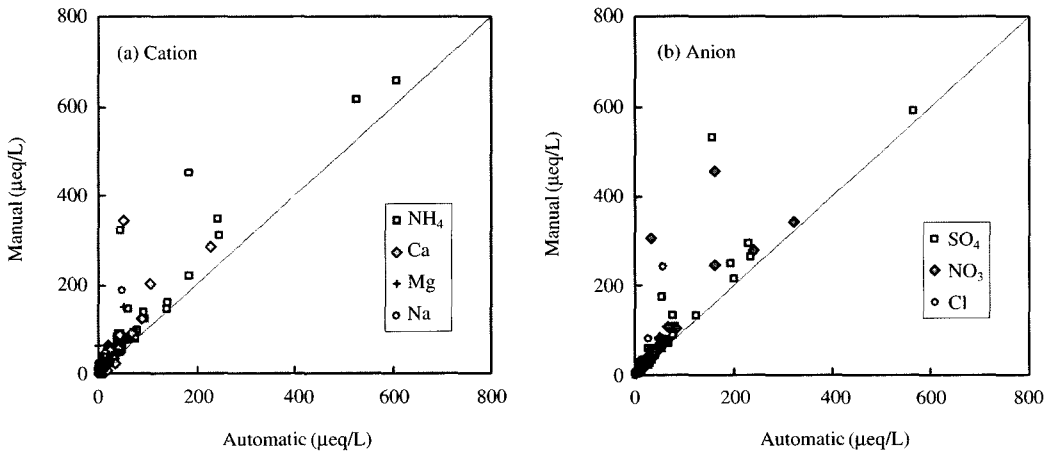


Fig. 6. Comparison of manual and automatic sampler for cation(a) and anion(b) in precipitation samples.

여기에서 대부분의 시료가 1:1 대응관계를 나타내는 대각선 위쪽에 인접해 분포함으로써 약간 높거나 유사한 수준이었다. 그러나 부분적으로 수동채취장치에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었는데 이것은 강수량이 소량이면서 이전 강수발생일이 비교적 오래된 경우 강수발생 전에 시료채취부인 깔때기 표면에 축적된 가스 및 전성강하물이 강수발생시 시료와 함께 채수되었기 때문으로 판단된다. 시료채취방식에 따른 이러한 차이는 강수중 고농도로 측정된 NH_4^+ ,

Ca^{2+} , SO_4^{2-} 및 NO_3^- 의 시료채취일별 농도 변화를 나타낸 그림 7에서 확인할 수 있다.

3.5 강수중 이온성분의 발생원 해석

강수의 산성화 및 오염도 특성을 보다 잘 이해하기 위해서는 이온성분의 발생원 해석이 필요하게 되는데 익산지역의 경우 지리적으로 서해안에 인접한 내륙지역에 위치하고 있어 자연발생원중 해염에 의한 영향이 클 것으로 예상된다. 그림 8은 Na^+ 성분

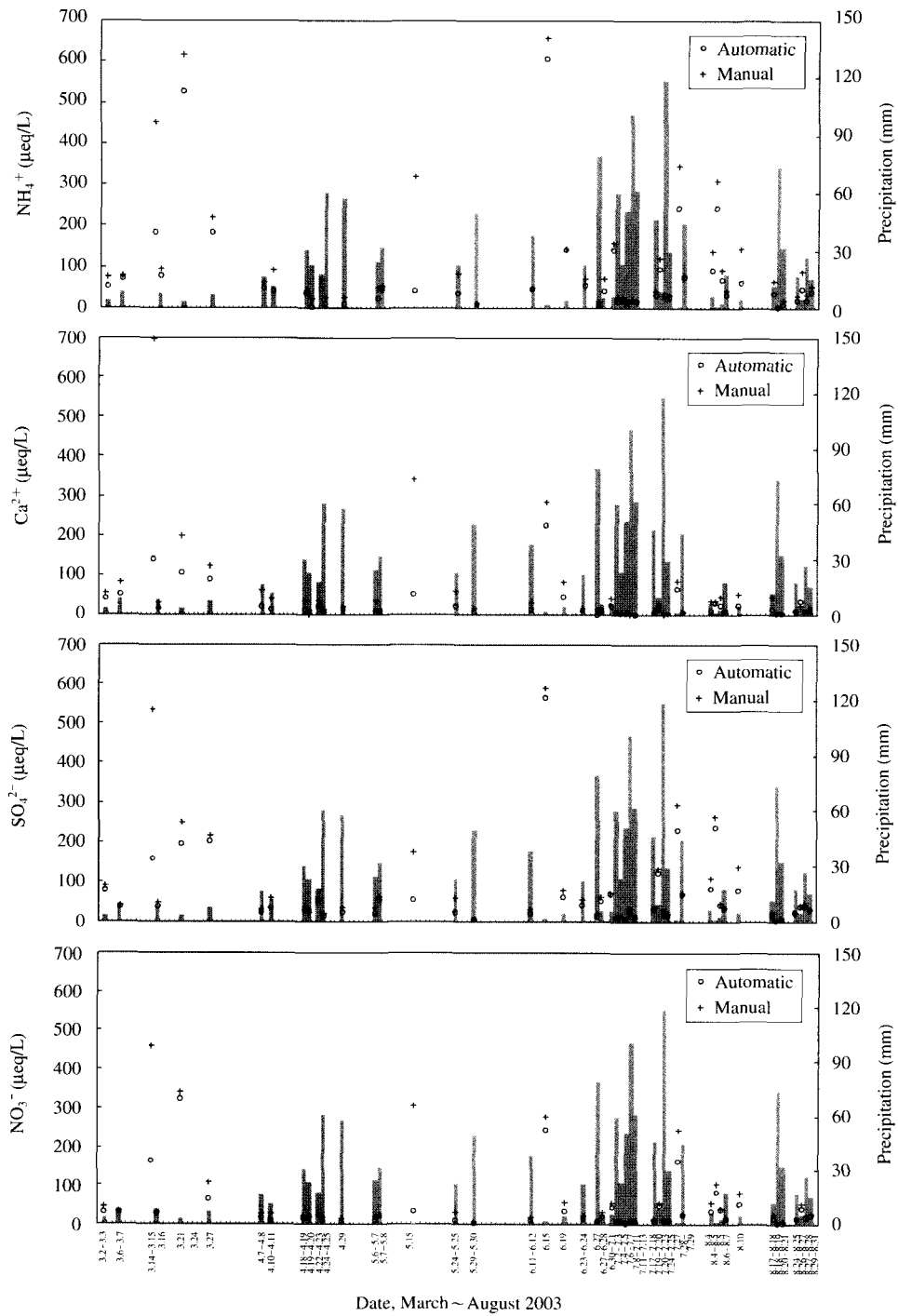


Fig. 7. Temporal variations of NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- concentration and precipitation amount. The height of the gray shaded area shows the daily precipitation amount.

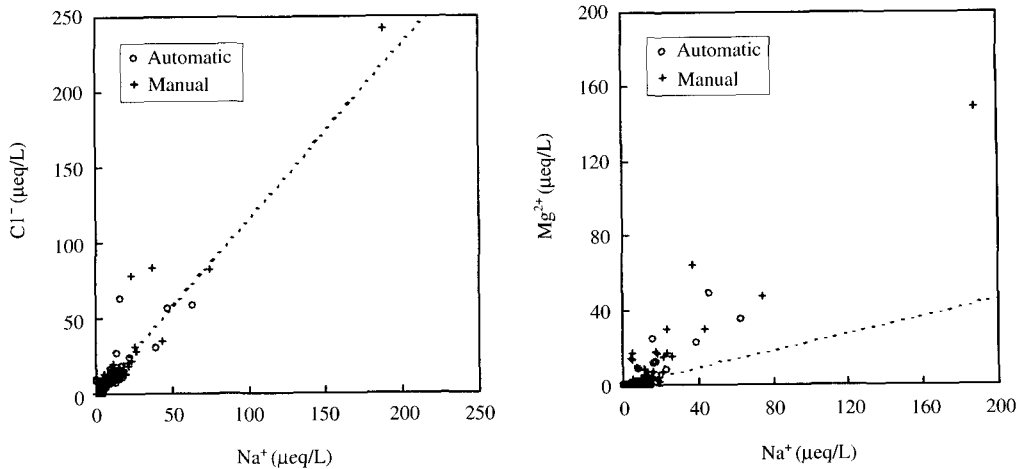


Fig. 8. Variation of Cl^- and Mg^{2+} to Na^+ in precipitation samples collected in automatic and manual sampler. The dotted line means the equivalent concentration ratio of Cl^- and Mg^{2+} to Na^+ in the sea.

을 해염기원의 지표 (Cheng *et al.*, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998; Sanusi *et al.*, 1996; Wilson, 1975)로 하여 강수중 주로 해염기원으로 알려진 Mg^{2+} 와 Cl^- 농도를 나타낸 것으로 점선은 해수중의 Na^+ 에 대한 이들 이온성분의 농도비를 나타낸 것이다. 여기에서 측정기간 동안 강수중 Mg^{2+} 와 Cl^- 농도는 Na^+ 와 고도로 유의한 상관성을 갖는 것으로 나타났으며 ($p < 0.001$), Na^+ 와 Cl^- 의 경우 해수에서의 농도비와 거의 유사한 기울기를 나타내어 이들 이온성분의 대부분이 해염기원에 의한 것으로 판단된다. 반면에 Mg^{2+} 의 경우 Na^+ 와 높은 상관성을 나타내었지만 해수의 기울기 직선으로부터 멀리 떨어져 있어 부분적으로 토양기원에 의한 영향을 강하게 받는 것으로 생각된다. 이들 이온성분이 해수의 농도비와 완전히 일치하지 않는 것은 내륙지역 강수중 Na^+ 와 Mg^{2+} 의 경우 토양입자에 의한 영향을 강하게 받는 것으로 알려져 있으며 (Losno *et al.*, 1991), Cl^- 의 경우 쓰레기 소각이나 연소 등의 인위적인 오염발생원에서 배출된 염소화합물이 강수중에 유입되는 것으로 알려져 있어 (Willson *et al.*, 1989), 해염 이외에 토양이나 인위적인 오염발생원의 영향을 받았기 때문으로 사료된다.

강수중 K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 경우도 해염에서 유래하는 것으로 알려져 있는데 (Kang *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998) 본 연구에서는

자동채취장치의 경우 해수의 농도비 보다 각각 7배, 38배, 40배 높았으며 수동채취장치의 경우 각각 6배, 60배, 40배 높게 나타났다. 이러한 사실은 이들 이온성분의 경우 해양보다 다른 발생원의 영향을 상대적으로 강하게 받고 있음을 의미한다. 여기에서 Ca^{2+} 의 경우 주로 지각에 의한 영향을 강하게 받는 것으로 알려져 있으며, K^+ 는 해염이나 지각에 의한 영향도 예상되지만 그 상당량이 식물체 등의 biomass나 쓰레기 소각에 의해 발생하는 것으로도 알려져 있다 (Cheng *et al.*, 2000).

그림 9는 측정기간 동안 강수중 비해염기원 성분의 평균 농도를 시료채취방식에 따라 나타낸 것이다. 여기에서 익산지역의 경우 nss-Mg^{2+} 와 nss-Cl^- 의 경우 음의 값을 나타내었는데 이는 비해염기원 이외의 다른 발생원에서 유래하는 Na^+ 의 기여로 강수중 Cl^-/Na^+ 의 농도비가 해수의 1.16보다 낮은 값 (자동: 0.98, 수동: 1.14)이 비해염기원 성분의 농도 산출에 사용되었기 때문이다. 결과적으로 2003년 봄, 여름 동안 익산지역 강수의 화학적 특성을 결정짓는 비해염기원의 주요 이온성분은 시료채취방식에 관계없이 양이온의 경우 NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 이었으며 음이온의 경우 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 인 것으로 나타났다. 또한 H^+ 를 제외한 다른 모든 이온성분의 농도가 자동보다 수동에서 높게 나타났다. 자동의 경우 강수중 NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 의 농도는 $30.8 \mu\text{eq/L}$ 과 $8.6 \mu\text{eq/L}$

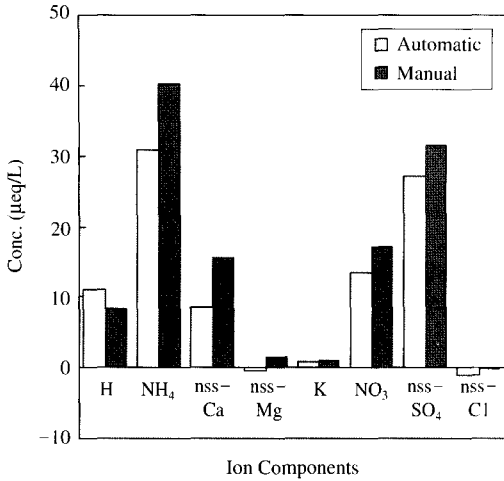


Fig. 9. Concentrations of non-sea salt ions in precipitation collected by automatic and manual sampler.

이었으며 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻는 27.1 µeq/L과 13.4 µeq/L이었다. 반면에 수동에서는 전자의 이온성분 농도는 각각 40.3 µeq/L와 15.6 µeq/L이었으며, 후자의 경우 각각 31.6 µeq/L과 17.0 µeq/L이었다.

3. 6 강수의 산성물질과 중화능 해석

강수의 화학조성은 대기 및 기상조건에 따라 다르게 되기 때문에 측정 장소와 시기에 따라 다르게 된다. 오염된 지역과 그러지 않는 지역에서 강수의 조성에 있어 가장 뚜렷한 차이를 보이는 것은 nss-SO₄²⁻ 성분으로 알려져 있는데 (Howells, 1990), 외국의 비오염지역 (예를 들면, Venezuela의 San Carlos, 인도양의 Amsterdam섬, Bermuda, Puerto Rico의 El Verde)에서 그 농도는 약 10 µeq/L 이하인 것으로 보고되었다 (Galloway et al., 1989; Galloway and Gaudry, 1984; Galloway et al., 1982). 또한 이들 지역에서 NO₃⁻의 농도는 5 µeq/L 이하로 나타났다. 외국의 도시 및 공업지역에서 nss-SO₄²⁻의 농도는 보통 50 µeq/L 이상이고, NO₃⁻의 농도는 대략 30 µeq/L인 것으로 알려져 있다 (Howells, 1990). 국내 청정지역으로 알려져 있는 제주도에서 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도는 22 ~ 27 µeq/L와 9 ~ 16 µeq/L이었다 (Kang et al., 2002).

이러한 사실로부터, 익산지역에 내린 강수의 경우 비록 강수의 pH는 범지구적 비오염지역 강수의 산

성도 수준이었으나 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻는 외국의 비오염지역보다는 약 3배 이상의 고농도를 나타내었으며 도시 및 공업지역에 비해서는 다소 양호한 수준임을 알 수 있었다. 여기에서 특이할만한 사실은 이들 이온성분의 농도가 국외 비오염지역보다 상대적으로 높은 농도를 기록하고 있음에도 불구하고 강수의 산성도는 거의 비슷한 수준이었는데 이는 익산지역 강수중에 알칼리성 성분인 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺가 동시에 고농도로 존재하고 있어 산성원인물질이 H₂SO₄나 HNO₃ 뿐만 아니라 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NH₄NO₃, CaSO₄ 등과 같은 중화염의 형태로 존재하기 때문으로 판단된다. 외국의 비오염지역인 Venezuela의 San Carlos (Galloway et al., 1982)나 인도양의 Amsterdam섬 (Galloway and Gaudry, 1984) 그리고 Bermuda (Galloway et al., 1989) 등에서 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺의 농도는 모두 5 µeq/L 이하였는데, 익산지역 강수의 경우 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺가 각각 약 6배와 2배 높은 농도를 기록하였다.

익산지역 강수중 NH₄⁺/nss-SO₄²⁻의 평균 몰농도비는 자동과 수동에서 각각 2.3과 2.6이었으며, nss-Ca²⁺/nss-SO₄²⁻의 경우 각각 0.3과 0.5이었는데 이것은 강수중 비해염기원의 SO₄²⁻가 NH₄HSO₄나 CaSO₄보다는 주로 (NH₄)₂SO₄의 형태로 존재하고 있음을 의미한다고 하겠다 (Khemani et al., 1985). 결과적으로 2003년 봄, 여름기간 동안 익산지역 강수의 경우 외국의 비오염지역에 비해 산성원인물질의 농도가 3배 이상의 고농도를 나타내고 있음에도 불구하고 강수의 pH가 자연산성도 수준인 것은 외국지역에 비해 NH₄⁺의 중화능이 상대적으로 높기 때문인 것으로 판단된다. 빗물의 산성도를 감소시키는 NH₄⁺의 주요발생원은 산업활동, 차량, 토양 등을 포함하여 주로 농업활동에 의한 것으로 알려져 있으며, 동식물의 분해과정이나 퇴적물 등이 무산소 상태에서 분해될 때 방출된다고 한다 (Al-monani et al., 1995; Bridgman, 1992; WHO, 1986).

강수의 산성도에 기여하는 산성원인물질의 기여율을 파악하기 위하여 산출한 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 당량농도비는 자동과 수동에서 각각 약 2.0과 1.9였는데 이것은 강수의 산성도에 대한 nss-SO₄²⁻의 기여율이 대략 2/3 수준임을 의미한다. 이것은 외국의 비오염지역과 비슷한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 국내에서 이들 이온성분의 당량농도비는 1991년 9월부

터 1997년 2월까지 측정된 서해안의 강화와 동해안의 양양지역의 경우 각각 2.8과 2.6이었으며 (Kang *et al.*, 2004), 1991년부터 9월부터 1995년 4월까지 측정된 대도시인 서울의 경우 약 3.5를 기록하였다 (강공언 등, 1997). 또한 익산지역에서 1995년 3월부터 2년 동안 측정된 강수의 년평균 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 약 3.2였으며, 계절별로는 봄에 4.3, 여름과 가을에 3.0과 2.9, 겨울에 2.4로 계절별 차이를 나타내었다 (강공언 등, 1999b). 또한 2002년 11월부터 4개월의 동절기에 측정된 익산지역 강수의 경우 약 1.7이었다 (박승택 등, 2003). 이와 같이 강수중의 $nss-SO_4^{2-}$ 는 국내 강수의 pH 저하에 영향을 미치는 가장 중요한 산성원인물질로 나타났으나 최근 그 기여도는 점차 감소한 반면에 NO_3^- 에 의한 점유율은 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 SO_2 의 경우 엄격한 규제 그 배출량이 감소한 반면에 NO_x 는 엄격하게 규제되지 않고 차량 등 이동오염원의 증가에 따른 NO_x 배출량이 증가하기 때문으로 알려져 있다 (Kang *et al.*, 2004; Al-Momani *et al.*, 1995).

3.7 강수의 산성도와 이온성분의 월별 농도 변화

측정기간 동안 강수의 pH는 3월에 최소 4.6을 그리고 6월에 최대 5.2를 기록하였으나 전반적으로 pH 5.0 수준인 것으로 나타났다. 수동의 경우 6월에 pH

5.4의 최대치를 기록하였으나 전반적으로 자동에서와 같이 pH 5.0으로 월별 차이가 미비한 것으로 나타났다 (그림 10). 그런데 강수량이 최소인 3월의 경우 수동에서의 강수 산성도는 자동보다 약 3.5배 낮았는데 이것은 그림 11에서와 같이 3월 강수중 $nss-Ca^{2+}$ 의 농도가 수동에서 2배 이상 높게 나타나 강수의 산성도가 중화되었기 때문으로 판단된다. 익산지역 강수의 화학적 특성을 결정짓는 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 3월에 가장 높은 경향을 나타내었는데 이것은 이 기간 동안에 소량의 강수가 간헐적으로 발생하였기 때문으로 평가된다. 또한 3월에 시료채취방식에 따른 이들 이온성분의 농도 차이가 큰 것은 수동채취장치의 경우 강수발생 전에 시료채취부인 깔때기 표면이 상시 대기중에 노출되어 있어 건성강하물이 침적된 후 강수시료와 함께 측정되었기 때문으로 판단된다. 또한 여기에서 특이할만한 사실은 NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우 측정기간 동안 강수량이 최대인 7월에 뚜렷한 감소경향을 나타내지 않았는데 이것은 이들 이온성분의 발생원과 거동이 $nss-Ca^{2+}$ 와 상이하기 때문으로 판단된다. 여기에서 $nss-Ca^{2+}$ 는 주로 중국대륙으로부터 장거리 이동되는 황사와 지면으로부터 대기중으로 유입된 먼지 등에 의한 것으로 알려져 있는데 본 연구에서 3월에 자동과 수동에서 높은 농도 차이를 나타내어 그 발생원이 강수발생 전에 수동채취장치의

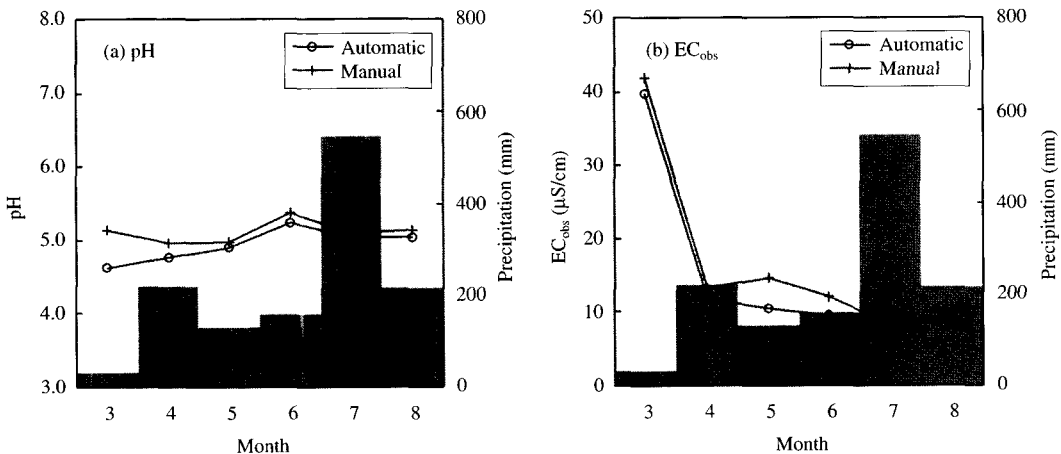


Fig. 10. Monthly variation of pH (a) and EC_{obs} (b) in precipitation collected by automatic and manual sampler. The height of the gray shaded area shows the monthly precipitation amount.

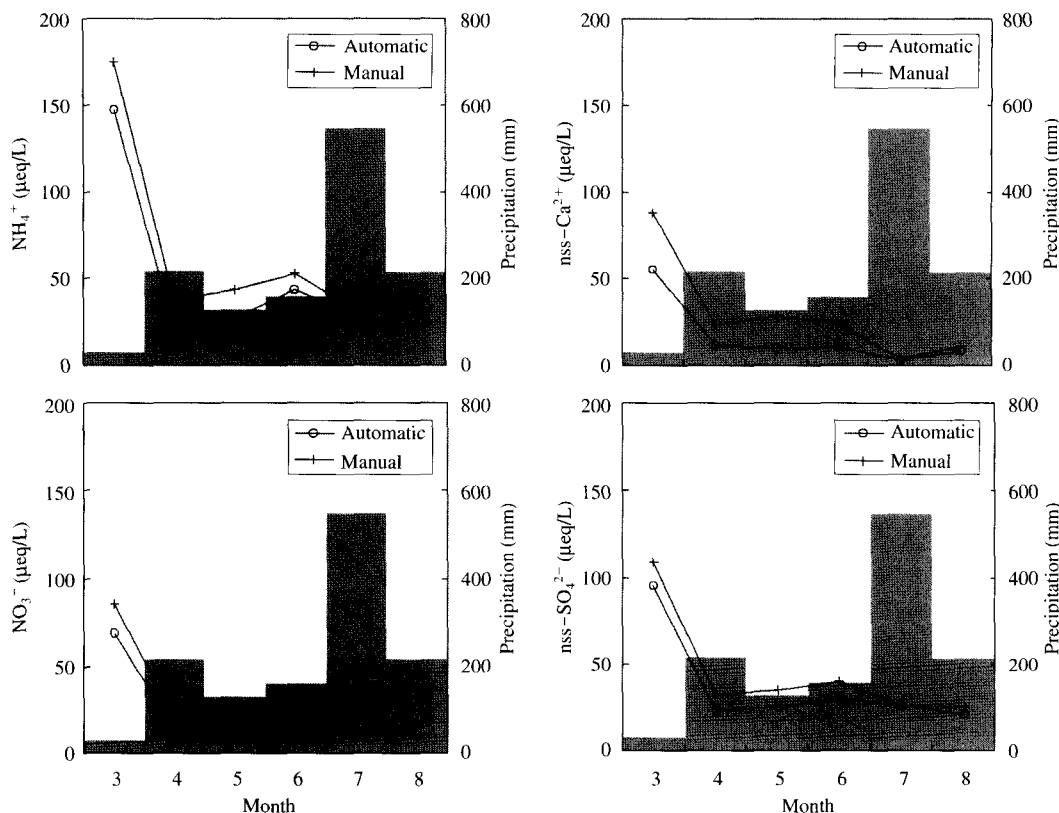


Fig. 11. Monthly variation of non-sea salt ion concentrations in precipitation collected by automatic and manual sampler. The height of the gray shaded area shows the monthly precipitation amount.

시료채취부 상단부에 설치되어 있는 깔때기 표면에 침적된 건성강하물과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

이와 같이 강수중 오염물질의 농도는 강수량이 적을수록 고농도인 반면에 강수량이 많을수록 낮았으며, 이 경우 시료채취방식에 따른 농도 차이 또한 미비한 것으로 나타났다. 이러한 사실로부터 소량의 강수가 간헐적으로 발생한 경우 수동방식에 의한 산성비 모니터링 운영시 강수중 이온성분의 농도는 실제 강수에서의 경우보다 과대평가되고 그 산성도는 과소평가될 수 있음을 알 수 있었다. 강수량에 따른 이온성분의 농도변화는 초기 빗방울이 비교적 건조한 대기중으로 떨어지면서 일어나는 증발효과 (evaporation effect), 강수 초기에 대기중에 고농도로 존재하는 에어로졸의 포획 (aerosol capture) 그리고 다량의 강수시 일어나는 강수중 오염물질이 희석 (dilution of

chemical species)에 의해 설명할 수 있다고 한다 (Bleeker *et al.*, 1966). 또한 지표면에서 포집된 강수중 오염물질의 농도는 대개 처음에 높고 점차 낮아진 후 일정한 값을 유지하게 되는데 초기의 고농도는 주로 washout의 작용에 의한 것이고 점차 낮아지게 되는 농도는 rainout에 의한 작용이라고 알려져 있다 (原 宏, 1991). 여기에서 전자는 생성된 빗방울이 지표면으로 떨어지면서 대기중에 존재하는 오염물질을 흡수 및 흡착하여 제거하는 것으로 이는 국지적인 요인에 의한 영향을 보다 강하게 받는 것으로 알려져 있으며, 후자는 대기 중의 입자상 또는 가스상 오염물질이 구름 속에서 응결핵으로 되면서 제거되는 것으로 대기오염물질의 장거리 이동과 밀접한 관련이 있다고 한다.

본 연구에서 측정기간 동안 강수의 pH는 강수량이 많을수록 빗물의 자연산성도인 pH 5.0에 수렴하는 것

으로 나타났다. 이러한 사실로부터 현재 국내에서 산성비(acid rain) 척도로 사용하고 있는 대기중의 CO₂ 해리에 의한 이론적 산성도 기준인 pH 5.6보다 pH 5.0을 사용하여 강수의 오염도를 평가하는 것이 보다 바람직할 것으로 판단된다. 또한 전기전도도는 자동과 수동 모두 강수량이 최소인 3월에 최대치를 기록한 반면에 강수량이 최대인 7월에 최소치를 기록하였으며 이때 전기전도도는 대략 10 μS/cm인 것으로 나타났다. 이것은 강수의 오염도 평가시 전기전도도의 배경치(reference)로서 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

강수의 산성도와 화학적 특성을 파악하고 자동 및 수동채취방식에 따른 강수분석자료의 차이를 규명하고자 2003년 3월부터 2003년 8월까지 6개월 동안 익산지역 강수를 측정·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 강수의 평균 pH는 5.0으로 자연산성도 수준이었으며, 시료채취방식에 따른 평균 pH의 차이는 뚜렷하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 시료채취방식에 따른 시료별 pH의 경우 일부 강수는 자동채취장치에 비해 수동채취장치에서 높게 나타났으나 이들 강수의 경우 상대적으로 강수량이 적어 pH의 대표값 산출에 미치는 영향은 미비한 것으로 나타났다.

2) 강수의 주성분은 시료채취방식에 관계없이 NH₄⁺와 SO₄²⁻이었다. 시료채취방식에 따른 이온성분의 농도분포는 자동에 비해 수동채취장치에서 전반적으로 높은 경향을 나타내었으나 그 차이는 크지 않는 것으로 나타났다. 부분적으로 수동채취장치에서 상대적으로 높은 농도를 나타낸 경우도 있는데 이것은 소량의 강수가 간헐적으로 내린 경우 강수발생 전에 대기중의 가스 및 건성강하물이 수동채취장치의 깔때기 표면으로 유입되었기 때문으로 판단된다. 즉, 소량의 강수가 간헐적으로 발생시 수동채취장치는 가스 및 건성강하물의 유입으로 이온성분의 농도가 자동보다 과대평가되는 것으로 나타났다. 그러나 알칼리성의 토양성분과 NH₃ 가스가 산성물질보다 다량 유입됨으로서 강수의 산성도는 이들 물질의 중화작용에 의해 과소평가되었다.

3) 강수중 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻는 대부분이 해염기원으

로 나타났다. 강수의 산성도와 화학적 특징을 결정짓는 주요이온성분은 양이온의 경우 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺이었으며 음이온은 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻이었다. 강수의 산성화 원인물질인 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻의 농도는 외국의 비오염지역에 비해 약 3배 높은 수준이었으나 상대적으로 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺가 고농도를 나타내어 강수의 pH는 자연산성도 수준인 것으로 판단된다.

4) 측정기간 동안 강수의 pH는 강수량에 따른 경향성을 찾기는 어려웠으나 강수량이 많을수록 강수의 자연산성도인 pH 5.0에 수렴하는 것으로 나타났다. 전기전도도와 이온성분의 농도는 강수량이 최소인 3월에 최대치를 기록하였으며 강수량이 많을수록 전반적으로 낮아지는 경향이였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 원광보건대학 교내연구비 지원에 의하여 수행되었으며 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, 신대운, 김희강 (1999a) 익산지역에서 봄철 강수의 화학성상과 중화능, 대한환경공학회지, 21(1), 197-206.
- 강공언, 오인교, 김희강 (1999b) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
- 강공언, 이주희, 김희강 (1996) 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석, 한국대기보전학회지, 12(4), 323-332.
- 강공언, 임재현, 김희강 (1997) 서울지역 강수 산성도의 장기적 경향분석, 한국대기보전학회지, 13(1), 9-18.
- 국립환경연구소(1983) 산성우현상에 관한 고찰, 국립환경연구소 대기연구부.
- 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김 산(2000) 도시지역과 농촌지역에 내린 강수의 중화특성, 한국기

- 상학회지, 36(1), 15-24.
- 문영수, 박문기, 김희중, 김경익, 이동인(1996) 경산에서의 강수의 화학성분과 지상풍과의 관계, 한국환경과학회지, 15(2), 141-153.
- 박승택, 강공언, 최규철(2003) 익산지역 겨울철 강수의 산성도와 이온성분의 화학적 특성, 대한환경공학회지, 25(12), 1584-1595.
- 박종길, 황용식(1997) 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성, 한국환경과학회지, 6(5), 461-472.
- 송기형, 박용남, 정용승, 박국태(1992) 충청북도 농촌 지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 38-44.
- 오길영, 양수인, 이원진(1999) 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 15(4), 385-392.
- 이근준, 정용승(1996) 충남 웅천에서 관측된 강수의 산성도 연구, 한국대기보전학회지, 12(2), 179-188.
- 이정우, 강공언, 김희강, 김정규(1993) 우수중의 산성도 요인 분석에 관한 연구, 조선대학교환경공해연구소 제 10집, 39-46.
- 조경숙, 오성남, 최재천, 박상순, 방소영(2003) 한반도 배경지역 강수 중 수용성 이온성분의 화학적 특성 분석, 한국기상학회지, 39(1), 29-41.
- 조하만, 최재천, 김지영, 전영신, 김 산(1998) 1994-1997년 중부지방에 내린 강수의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(6), 589-598.
- 최재천, 김성균, 이민영, 김 산(1997) 1991-1995년 소백산 지역에 내린 강수의 화학 조성에 관한 연구, 한국기상학회지, 33(3), 477-485.
- 최재천, 이민영, 이선기(1994) 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64-72.
- 환경처(1995) 환경백서.
- 환경처(2002) 대기환경연보.
- 原宏(1991) 酸性雨(酸性雨とその生成メカニズム), 大氣汚染學會誌, 26(2), A33-A40.
- 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.
- Al-Momani, I.F., O.Y. Atman, M.A. Anwari, S. Tuncel, C. Kose, and G. Tuncel (1995) Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, Atmos. Environ., 29(10) 1131-1143.
- American Chemical Society (1982) Acid deposition, Environ. Sci. Technol., 16(6), 323A-327A.
- Binns, W.O. (1985) Effects of acid depositions on forests and soils, The environmentalist 5, 279-288.
- Bleeker, W., W. Dansgaard, and W. Lablans (1966) Some remarks on simultaneous measurements of particulate contaminants including radioactivity and isotopic composition of precipitation, Tellus, 18, 773-785.
- Bridgman, H.A. (1992) Evaluating rainwater contamination and sources in southeast Australia using factor analysis, Atmos. Environ., 26A, 1009-1022.
- 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, Z.L., K.S. Lam, L.Y. Chan, T. Wang, and K.K. Cheng (2000) Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996, Atmos. Environ., 34, 2771-2783.
- Chohji, T. and Nakagawa C. (1992) Acidification of Rivers and Lakes and Neutralization Mechanisms of Acidic Precipitation by Soil, International Symposium on the Air Pollution Control Policy and Strategy Chongqing '92, 27-29 October, 1992, Chongqing, China, 53-61.
- Chung, Y.S., T.K. Kim, and K.H. Kim (1996) Temporal variation and cause of acidic precipitation from a monitoring network in Korea, Atmospheric Environment, 30(13), 2429-2435.
- Galloway J.N., W.C. Keene, R.S. Artz, J.M. Miller, T.M. Church, and A.H. Kanp (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , $HCOO^-$ and CH_3COO^- in precipitation on Bermuda, Tellus, 41B, 427-443.
- Galloway, J.M., 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.
- Galloway, J.N. and A. Gaudry (1984) The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean, Atmos. Environ., 18, 2649-2656.
- Guidobaldi, F.G. and A.M. Mecchi (1993) Corrosion of ancient marble monuments by rain : Evaluation of pre-industrial recession rates by laboratory simulations, Atmos. Environ., 27B(3), 339-351.
- Howells, G. (1990) Acid rain and acid waters. Ellis Horwood, 9-149.
- Kang, C.H. and W.H. Kim (2002) Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju

- island, *J. KOSAE*, 18(E4), 191-201.
- Kang, G., J.L.Jr. Collett, D.Y. Shin, S.I. Fujita and H.K. Kim (2004) Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea, *Water, Air, and Soil Pollution* 151, 11-34.
- Kang, Gongunn, Dae-Ywen Shin, and Hui-Kang Kim (2003) Analysis of Precipitation Chemistry at Rural Site in the Eastern Coast, Korea, *Journal of Korean Society for Atmos. Environ.*, 19(E1), 29-39.
- Khemani, L.T., G.A. Momin, M.S. Naik, P.S. Prakasa, R. Kumar, and R. Murty (1985) Trace elements and sea salt aerosols over the sea areas around the Indian sub-continent, *Atmospheric Environment* 19, 277-284.
- Kim, H.K. (1997) Air pollution research and monitoring of wet deposition in Korea, *Proceedings of CRIEPI International Seminar on Transport and Effects of Acidic Substances*, November 28-29, 1996, Nikkei Hall, Tokyo, Japan, Central Research Institute of Electric Power Industry, 26-35.
- Kohno, Y. and T. Kobayashi (1989) Effect of simulated acid rain on the growth of soybean, *Water Air and Soil Pollut.* 43, 11-19.
- Lee, B.K., S.H. Hong, and D.S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmos. Environ.*, 34, 563-575.
- Losno, P.S. *et al.* (1991) Major ions in marine rainwater with attention to sources alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, 25A, 763-770.
- 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.
- NADP (1999) National trends network site operation manual, NADP manual 1999-2001, p1.
- Sanusi, A., H. Wortham, M. Millet, and P. Mirabel (1996) Chemical composition of rainwater in eastern France, *Atmos. Environ.*, 30(1), 59-71.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, pp.1030.
- Tsitouridou, R. and C. Samara (1993) First results of acidic and alkaline constituents determination in air particulates of Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, 27B(3), 315.
- Ueki K. (1992) Ecological effects of acidic precipitation on lake and forest, *International Symposium on the Air Pollution Control Policy and Strategy Chongqing '92*, 27-29 October, 1992, Chongqing, China, 53-61.
- Westenbarger, D.A. and G.B. Frisvold (1994) Agricultural exposure to ozone and acid precipitation, *Atmos. Environ.*, 28(10), 2895-2907.
- WHO : *Environmental Health Criteria 54* (1986) Ammonia Technical Report No. 54, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Willson, M.J., A.G. Clarke, and E.M. Zeki (1989) Chloride aerosols in Central Northern England, *Atmos. Environ.*, 23(10), 2231-2239.
- Wilson, T.R.S. (1975) Salinity and the major elements of seawater: In: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanography* (1, 2 Edition). Academic, Orlando FL, pp.365-413.