

강설이 겨울철 강수의 화학적 특성에 미치는 영향

강공언^{†, **} · 김남송^{**} · 오경제^{**} · 신대윤^{***} · 유두철^{****} · 김상백^{*****}

*원광보건대학 의무행정과 · **원광대학교 예방의학교실 · ***조선대학교 환경공학과

****전라북도 보건환경연구원 · *****기상연구소 지구대기감시관측소

(2006년 11월 12일 접수, 2007년 1월 15일 채택)

Snow Influence on the Chemical Characteristics of Winter Precipitation

Gong-Um Kang^{†, **} · Nam-Song Kim^{**} · Gyung-Jae Oh^{**} · Dae-Yewn Shin^{***} · Du-Cheol Yu^{****} · Sang-Baek Kim^{*****}

*Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science College

School of Preventive Medicine, Wonkwang University · *Department of Environmental Engineering, Chosun University

****Jelabukdo Institute of Health & Environmental Research · *****Korea Global Atmosphere Watch Observatory/METRI/KMA

ABSTRACT : To know the differences in ionic compositions in rain and snow as well as snow influence on the chemical characteristics of winter precipitation, precipitation samples were collected by the wet-only automatic precipitation sampler in winter(November-February) in the Iksan located in the northwest of Chonbuk from 1995 to 2000. The samples were analyzed for concentrations of water-soluble ion species, in addition to pH and electrical conductivity. The mean pH of winter precipitation was 4.72. According to the type of winter precipitation, the mean pH of rain was 4.67 and lower than 5.05 in snow. The frequencies of pH below 5.0 in rain were about 73%, while those in snow were about 30%. Snow contained 3 times higher concentrations of sea salt ion components originated from seawater than did rain in winter, mainly Cl^- , Na^+ , and Mg^{2+} . Neglecting sea salt ion components, $nss-SO_4^{2-}$ and NO_3^- were important anions and NH_4^+ and $nss-Ca^{2+}$ were important cations in both of rain and snow. Concentrations of $nss-SO_4^{2-}$ was 1.3 times higher in rain than in snow, while those of $nss-Ca^{2+}$ and NO_3^- were 1.5 and 1.3 times higher in snow, respectively. The mean equivalent concentration ratio of $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ in winter precipitation were 2.4, which implied that the relative contribution of sulfuric and nitric acids to the precipitation acidity was 71% and 29%, respectively. The ratio in rain was 2.7 and higher than 1.5 in snow. These results suggest that the difference of NO_3^- in rain and snow could be due to the more effective scavenging of HNO_3 vapor than particulate sulfate or nitrate by snow. The lower ratio in snow than rain is consistent with the measurement results of foreign other investigators and with scavenging theory of atmospheric aerosols. Although substantial $nss-SO_4^{2-}$ and NO_3^- were observed in both of rain and snow, the corresponding presence of NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, $nss-K^+$ suggested the significant neutralization of rain and snow. Differences in chemical composition of non-sea salt ions and neutralizing capacity of NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, and $nss-K^+$ between rain and snow could explain the acidity difference of rain and snow. Snow affected that winter precipitation could be less acidic due to its higher neutralizing capacity.

Key Words : Winter Precipitation, Rain, Snow, Scavenging, $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$, Neutralizing Capacity

요약 : 강설과 강우에서의 이온성분 차이와 강설이 겨울철 강수의 화학적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 전북 익산지역에서 1995년부터 2000년까지 강우와 강설의 포집이 가능한 매 11~12월과 1~2월 동안에 자동강수채취장치를 사용하여 강수를 포집한 후 pH와 전기전도도 그리고 수용성 이온성분의 농도를 측정하였다. 겨울철 강수의 평균 pH는 4.72이었으며, 강수의 침적형태에 따라서는 강설(5.05)보다 강우(4.67)에서 높은 산성도를 나타내었다. pH 5.0 이하의 저 pH 발생빈도는 강우의 경우 약 73%이었으며, 강설은 30%이었다. 이온성분의 경우 강설은 강우에 비해 해염에서 기원하고 있는 이온성분들의 농도가 높게 나타났는데, 특히 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 의 경우 3배 이상의 농도 차이를 나타내었다. 해염기원 성분을 제외할 경우 강우와 강설 모두 음이온에서는 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 가 그리고 양이온에서는 NH_4^+ 와 $nss-Ca^{2+}$ 가 주성분인 것으로 나타났다. 이중 $nss-SO_4^{2-}$ 는 강우에서 1.3배 높은 농도를 나타낸 반면, $nss-Ca^{2+}$ 와 NO_3^- 의 경우 강설에서 각각 1.5배와 1.3배 높은 농도를 나타내었다. 겨울철 강수 중 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 당량농도비는 2.4이었는데, 이것은 강수의 산성도에 대한 H_2SO_4 의 기여율이 71%이고 그 나머지가 HNO_3 에 의한 것임을 의미한다. 강우와 강설에서는 각각 2.7과 1.5를 나타내었는데 이것은 입상상의 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 보다 가스상의 HNO_3 가 강설에서 효율적으로 제거되기 때문으로 국외의 다른 실측 연구결과와도 일치하고 있으며, 대기 에어로졸의 세정이론과도 잘 부합되는 것으로 나타났다. 익산지역의 겨울철 강우와 강설 모두 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 가 국내 · 외 비오염지역에 비해 고농도로 검출되었지만, 이에 대응하는 알칼리성의 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, $nss-K^+$ 등이 존재함으로써 중화작용이 이 지역 강수의 중요한 특징으로 나타났다. 그러나 강우와 강설에서의 이온성분의 차이 그리고 산성원인물질에 대한 이들 알칼리성 물질의 중화능 차이에 의해 강우에 비해 강설의 산성도가 낮은 것으로 나타났으며, 결과적으로 강설은 겨울철 강수의 산성도를 완화시키는 역할을 하는 것으로 파악되었다.

주제어 : 겨울철 강수, 강우, 강설, 세정작용, $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$, 중화능

† Corresponding author

E-mail: gukang@wkhc.ac.kr

Tel: 011-9629-7700

Fax: 063-840-1289

1. 서론

대기 중에 떠 있는 수증기가 비, 눈, 우박 등으로 형태를 바꾸어 지표면으로 내리는 것을 강수(降水, precipitation)라고 한다. 대기오염물질이 대기 중에 배출되면 그 일부는 오염 발생원의 인접한 지표면에 건성침적(dry deposition)하여 제거되지만 그 대부분은 장거리 이동하면서 2차 오염물질(secondary particulate matter)로 변환되어 건성 또는 습성침적(wet deposition)에 의해 식물, 토양, 수면 등의 지표로 제거된다.¹⁻⁴⁾ 대기오염물질의 대표적인 습성제거경로(wet removal pathway)인 강우(降雨, rain)와 강설(降雪, snow)은 대기 중의 가스 및 입자상 대기오염물질을 제거하는 대기자정작용(atmospheric self-purification)으로의 역할을 하지만, 지표면의 토양이나 수계 등으로 유입된 오염물질은 자연생태계와 생활환경에 유해한 영향을 줄 뿐만 아니라 재산상이나 문화유산 등에도 심각한 피해를 초래하는 것으로 알려져 있다.^{3,5)}

강우와 강설은 수증기를 포함한 공기가 상승하여 단열팽창(adiabatic expansion)에 의해 이슬점온도(露點) 또는 그 이하로 냉각될 때 생성되는 운적(雲滴)에 의해 생성된다. 대기 중에서 이슬점온도 이하로 냉각된 공기 중에 응결이 일어나 물방울이 생기기 위해서는 고체나 액체의 미립자인 응결핵(cloud condensation nuclei, CCN)이 필요하다.⁶⁾ 대기 중에 있는 응결핵의 수는 구름이 발생할 때의 조건이나 공기의 오염 정도에 따라 다르게 된다. 대기 중에 존재하는 응결핵으로는 해염입자(海鹽粒子), 연소(燃燒)에 의해서 생긴 미세한 입자나 연기입자, 지면에서 바람에 의해 날려 올라간 토양입자 등이 있다. 마찬가지로 이슬점온도 이하로 냉각되어 대기 속에서 빙정이 생길 경우에도 빙정핵이 필요하게 된다. 이와 같이 구름입자로부터 생성된 강우 및 강설은 레인아웃(rain out)과 워시아웃(wash out)이라는 세정작용(scavenging process)으로 대기 중의 가스상 및 입자상 오염물질을 제거한다. 레인아웃은 대기 중에 존재하는 오염물질이 구름과 빙정의 응결핵으로 작용(in-cloud scavenging)하면서 제거되는 것을 의미하며 이것은 입경 0.1~1.0 μm 의 입자 제거에 효과적이다. 워시아웃은 생성된 빔방울이나 눈이 구름 아래의 대기 중으로 떨어지면서 오염물질과 충돌하여 흡수 및 흡착되는 것(below-cloud scavenging)을 의미하며, 2 μm 보다 큰 입자 제거에 효과적이다. 수용성 가스는 구름이나 빔방울에 흡수되거나 또는 빙정이나 눈에 흡착된다. 구름이나 빙정의 핵으로 작용하지 못할 정도의 작은 0.1 μm 미만의 입자는 브라운 운동에 의해 확산되어 구름 등에 부착된다. 결과적으로 지상에서 포집된 강우와 강설은 레인아웃과 워시아웃에 의해 제거된 대기오염물질이 혼합되어 있음을 의미한다. 지표면에서 포집된 강수 중 오염물질의 농도는 대개 처음에는 높고 점차 낮아진 후 일정한 값을 유지하게 되는데 초기의 고농도는 주로 워시아웃 작용에 의한 것이고 점차 낮아지게 되는 후기의 농도는 레인아웃 작용에 의한 것으로 알려져 있다.^{2,3,7)} 그런데, 강수마다 아주 다양한 특징(예를 들면, 다양한 기상학적 요인들을 포함하여 빔물과 눈에서 오염

물질의 용해도 차이, pH와 온도에 따른 영향정도, 그리고 물방울의 크기와 갯수 등)을 갖기 때문에 그 화학적 조성은 매우 다양한 분포를 이루고 있어, 강수에 의해 제거되는 대기오염물질의 양을 정확하게 정량화하는 것은 쉽지 않는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 강수의 오염도는 해당지역의 대기질 특성을 이해하는데 매우 중요한 지표가 될 뿐만 아니라 공중보건학적인 측면에서도 환경에 중요한 영향을 주기 때문에 강수의 화학조성에 대한 정성 및 정량적인 실측자료 확보는 매우 중요한 의미를 갖는다. 국내에서는 1990년 초부터 빔물의 pH와 전기전도도를 비롯하여 주요 수용성 이온성분의 농도 분석이 본격적으로 이루어지게 되었으며, 지금까지 서울을 중심으로 한 대도시 지역을 포함하여 다수의 지역에 대한 강수의 분석결과가 발표된 바 있다.⁸⁻³³⁾ 더욱이 강수의 이온조성에 대한 연구가 본격적으로 이루어지면서 중국대륙으로부터 황사와 대기오염물질이 편서풍의 영향을 받고 있는 우리나라로 장거리 이동하는 것으로 밝혀지고 있어 강수의 산성도뿐만 아니라 그 오염수준은 사회적으로 큰 관심의 대상이 되었다. 특히, 서해안 지역은 지리적으로 중국대륙과 인접해 있어 강수의 오염도가 중국의 영향을 강하게 받을 것으로 예상되고 있어 장기간의 자료가 축적될 경우 대기오염물질의 장거리 이동 해석에 매우 유용한 지표가 될 수 있을 것이다. 더욱이 겨울철에는 낮은 강수발생빈도와 소량의 강수량 그리고 겨울철 난방 등으로 중국에서 배출된 다량의 대기오염물질이 강한 북서계절풍을 타고 풍하측의 우리나라로 이동하기 때문에 강수의 오염도는 심화될 것으로 예상된다. 겨울철 서해안 지역은 국내의 다른 지역에 비해 강수 중 강설의 비중이 크게 되는데 강우와 강설의 대기 중 오염물질의 제거메커니즘이 다르기 때문에⁷⁾ 그 화학적 조성 또한 차이를 보일 것으로 생각된다. 익산지역에서 강수의 계절별 산성도와 화학성상에 대한 연구에 따르면 북서계절풍의 영향으로 중국대륙으로부터 장거리 이동한 대기오염물질의 침착 가능성이 가장 높을 것으로 예상된 겨울보다 오히려 봄이나 가을에 강수의 잠재적인 산성도가 큰 것으로 나타났는데, 이것은 겨울철에 강우 이외에 중요한 습성침착 경로의 하나인 강설이 포함되기 때문으로 추정되었다.¹²⁾ 이와 같이 서해안 지역 겨울철 강수의 화학적 특성은 강설에 의한 영향을 강하게 받을 것으로 생각되나 국내에서 이에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 한반도 남서부의 서해안 내륙지역에 위치한 익산지역에서 1995년부터 2000년까지 6년 동안 포집된 강수분석자료를 사용하여 습성침적의 대표적인 형태이며 대기 중 오염물질의 중요한 제거경로인 강우와 강설의 화학적 특성을 비교 분석함으로써 강설이 겨울철 강수의 화학적 특성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취 및 분석방법

본 연구에서 시료채취는 전라북도 익산시에 소재하고 있는

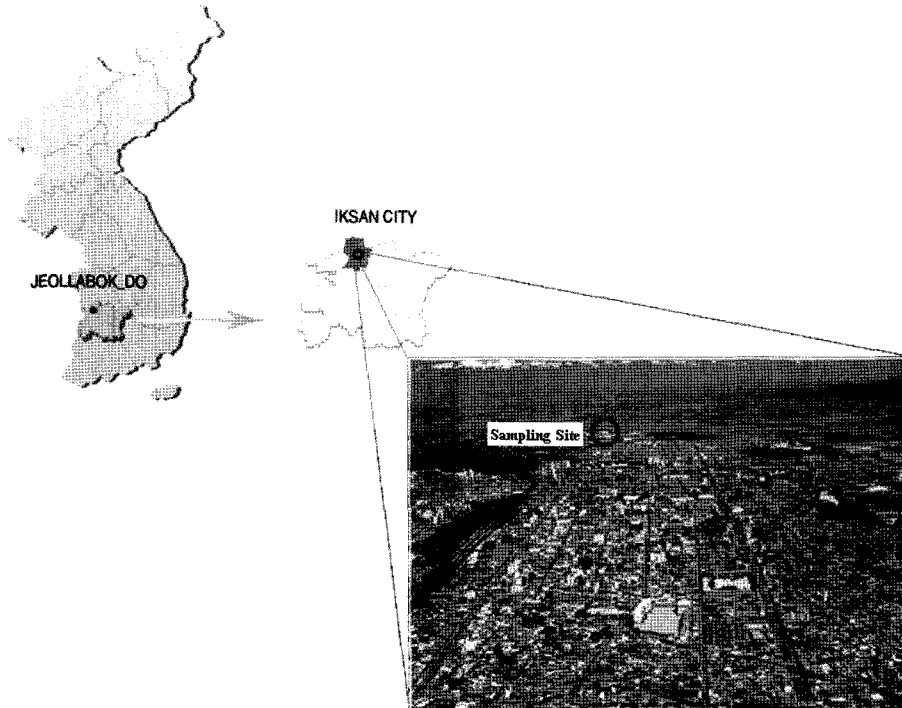


Fig. 1. Location of the sampling site on the Korean peninsula.

원광보건대학 보건관 건물의 옥상(35°57'N, 126°57'E, 지상 20 m)에서 이루어졌다(Fig. 1). 원광보건대학은 익산시의 북쪽에 위치하고 있으며 그 북·동쪽으로는 주택과 원룸 등의 건물이 산재해 있고, 주위는 논으로 이루어져 있다. 남쪽으로는 원광대학이 있으며, 서쪽으로는 원불교 중앙총부가 위치하고 있다. 익산시는 전라북도의 서북단에 위치하고 있으며 김제·만경평야 등의 곡창지대에 둘러싸여 있다. 이곳은 철도 및 교통의 요충지 역할을 하고 있으며 인구는 약 33만이다.³⁴⁾ 현재 익산시에는 2개의 공단(익산 1·2공단, 2공단은 수출자유지역으로 귀금속단지 등이 조성되어 있음)과 3개의 농공단지가 조성되어 있고 3공단이 조성될 예정이다. 더욱이 익산은 지리적으로 한반도 남서부 지역에 위치하고 있어 다량의 대기오염물질을 배출하고 있는 중국의 풍하층에 인접하고 있을 뿐만 아니라 서해안 고속도로의 개통으로 이 지역 개발이 더욱 활성화되고 있는 시점에서 향후 대기오염물질의 배출량은 더욱 증가할 것으로 예상된다.

시료채취는 건성강하물의 영향을 받지 않도록 자동강수채취장치(M1-104, Metec Inc.)를 사용하여 습성일괄방식(wet-only sampling method)으로 비와 눈 등의 강수만 포집하였다. Fig. 2는 시료채취지점과 장치를 나타낸 것이다. 시료는 강수 발생시 처음부터 그치는 순간까지 전량 채취하여 그것을 하나의 분석시료로 하였다. 시료채취장치에 대한 보다 상세한 정보는 선행연구³⁵⁾에서 제시된 바와 같다.

시료채취기간은 1995년 11월부터 2000년 2월까지로 강우와 강설이 예상되는 11월, 12월, 1월, 2월에 포집한 시료를 분석대상으로 하였다. Table 1은 익산지역에서 강우와 강설의 발생일과 회수된 시료의 수를 나타낸 것이다. 익산지역에

서 1995년 11월부터 2000년 2월까지 포집한 전체 강수시료는 74개로 이중 강우와 강설시료는 각각 61%와 39%를 점유하였다. 강우 중 6개의 시료는 강우와 강설이 동시에 포집된 것이다. 강수량은 강수채취장치에 설치된 강수량계로부터 얻어졌다.

채취된 강수시료는 실험실로 운반되어 pH와 전기전도도가 측정되었으며, 공극이 0.45 μm인 밀리포아필터(Whatman Inc.)로 여과된 후 이온크로마토그래피법(IC, DX-100)에 의해 수용성 이온성분이 분석되었다. 이에 대한 세부적인 내용은 선행연구에서 제시된 바와 같다.^{23,35)}

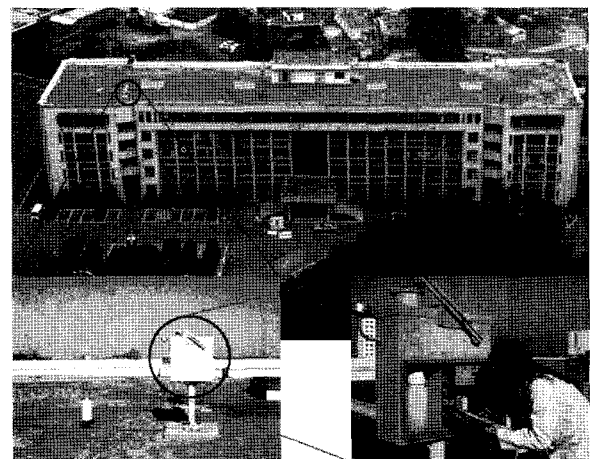


Fig. 2. Wet-only automatic precipitation sampler and tipping bucket rain gauge and installed on the rooftop of a building on the campus of Wonkwang Health Science College in the Iksan.

Table 1. Sampling day and number of rain and snow samples in the Iksan

Year	Rain		Rain+Snow*		Snow	
	Month(Sampling Date)		Month(Sampling Date)		Month(Sampling Date)	
1995	11 (7, 23) 12 (28)	4	11 (24)	1	12 (4-5, 24, 29-30)	3
1996	1 (28) 11 (1, 4-5, 8-9, 17, 26-27) 12 (17)	9	1 (14-15) 11 (29-30)	2	1 (4) 2 (<u>1</u> , 9) 12 (1, 4, 19-21)	6
1997	1 (29) 2 (25, 28) 11 (11-12, 14, 21-22, 24-26, 28-29) 12 (6-8, <u>15</u>)	11	12 (<u>8-9</u>)	1	1 (1-2, 5, 6) 2 (<u>11</u>) 12 (10, 11-12)	6
1998	11 (9, 16, 27) 12 (7, <u>14</u>)	6	11 (23)	1	1 (<u>6</u> , 8, 19, 20, <u>21</u> , 22, <u>24</u>)	7
1999	1 (16, 19, 23) 2 (18, 24, 27) 11 (8-11) 12 (6, 15)	10	11 (24-28)	1	1 (15, 29) 2 (2, 20) 12 (19-20)	5
2000	1 (2, 5, 12-13, 22-23) 2 (5-6)	5		0	1 (7, 18-19)	2
No. of collected samples	39		6		29	
No. of effective samples	39 - (2) = 37		6 - (1) = 5		29 - (7) - (1) [#] = 21	

* Dates with asterisk at Iksan mean that rain sample was simultaneously collected with snow.

_ Underlined dates mean that rainfall of sample was lower than 0.5 mm.

One sample collected on Jan. 19, 1998 was excluded by the balance check of electric conductivity

2.3. 분석자료의 해석 및 신뢰성 검토

겨울철 강우와 강설의 화학적 특성을 비교 평가하고, 강설이 겨울철 강수에 미치는 영향을 파악하고자 강우뿐만 아니라 강설의 포집이 가능한 11월부터 그 다음해 2월까지를 겨울철이라는 동일한 계절적인 조건을 부여하여 자료를 해석하였다. 또한 강우와 강설의 화학적 특성에 대한 자료해석에 앞서 분석자료의 신뢰성을 검토하였다. 이를 위하여 일차적으로 0.5 mm 이하의 소량인 강우시료의 분석자료는 강우와 강설의 화학적 특성에 대한 차이를 해석하는데 바람직하지 않을 것으로 사료되어 강우 2개, 강설 7개, 강우와 강설이 혼합된 1개의 시료가 각각 연구대상에서 제외되었다 (Table 1).

분석자료의 신뢰성 확보를 위하여 다시 62개 강우시료의 총양이온(TC)과 총음이온(TA)의 농도에 대한 이온밸런스(ion balance) 그리고 전기전도도 측정치(ECObs)와 전기전도도의 계산치(ECCal)에 대한 전기전도도 밸런스(electric conductivity balance)를 검토하였다. 여기에서 전기전도도의 계산치는 이온성분의 농도 분석결과로부터 구할 수 있으며, 그 산출식은 선행연구^{9,10)}에서 제시된 바와 같다. Fig. 3은 익산지역에서 강우와 강설 시료 중에 존재하는 총양이온(TC)과 총음이온(TA)의 농도분포 및 전기전도도 측정치(ECObs)와 계산치(ECCal)의 분포를 나타낸 것이다. 여기에서 이온성분의 농도 및 전기전도도 분포는 두 지역 모두 전반적으로 선형의 대응관계를 갖는 것으로 나타났다. 그러나 1998년 1월 19일에

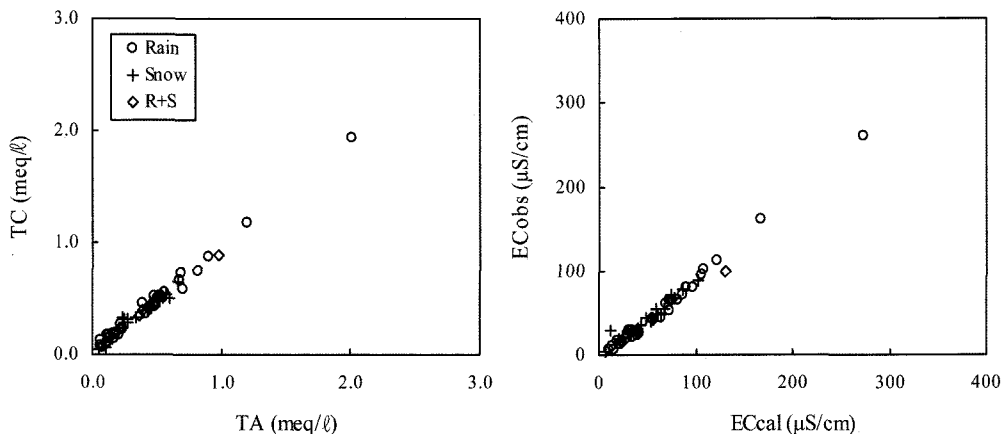


Fig. 3. Ion balance and conductivity balance in winter precipitation samples in the Iksan.

Table 2. Mean concentration of ions in precipitation samples in the Iksan

		pH	EC _{obs}	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	F ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	T-C ¹	T-A ²
			μS/cm	μeq/L											meq/L
Winter ³	VWM	4.72	29.4	70.6	6.9	48.1	22.6	76.3	14.8	0.8	36.2	96.0	92.8	0.24	0.24
	STD _w	0.10	5.4	2.3	0.8	7.8	9.4	32.1	1.7	0.2	3.6	7.3	47.0	0.05	0.05
Rain	VWM	4.67	24.9	70.4	6.2	41.1	15.2	51.5	14.9	0.6	33.0	93.7	57.2	0.21	0.20
	STD _w	0.10	5.5	10.1	1.2	10.6	4.8	16.5	1.3	0.3	6.3	18.0	20.2	0.04	0.04
Snow	VWM	5.05	44.2	66.5	9.2	65.1	50.2	171.0	11.2	1.4	44.2	88.0	232.3	0.37	0.38
	STD _w	0.16	6.2	10.2	0.8	9.1	8.1	25.4	2.1	0.5	7.1	11.5	41.6	0.05	0.05
R+S ⁴	VWM	4.70	34.9	79.2	7.6	66.4	25.7	82.2	20.4	0.9	44.4	125.4	95.4	0.28	0.29
	STD _w	0.17	10.0	19.0	1.7	30.8	11.3	46.1	2.7	0.7	15.0	38.1	61.6	0.09	0.10

¹ T-C : Total concentration of cations

² T-A : Total concentration of anions

³ Winter : All precipitation samples collected during the sampling period

⁴ R+S : Precipitation samples that rain was simultaneously collected with snow

포집된 강설의 경우 선형의 대칭분포에서 상대적으로 멀리 떨어져 있어 이 분석자료는 연구대상에서 제외하였다. 결과적으로 강우 37개, 강설 21개 그리고 강우와 강설이 합쳐진 5개 시료의 분석자료만이 본 연구에 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 익산지역에서 동절기 동안에 측정된 강우와 강설의 pH, 전기전도도 및 주요 수용성 이온성분의 농도에 대한 분석결과를 요약하여 나타낸 것이다. 강우와 강설의 화학적 특성을 비교하기 위한 전기전도도 및 주요 이온성분 농도의 요약치는 강수량으로 가중한 평균치(volume-weighted mean; VWM)와 강수량으로 가중한 표준편차(volume-weighted standard deviation; STD_w)로 산출하였다. 분석자료의 요약치에 대한 세부적인 산출식은 선행연구¹³⁾에서 제시된 바와 같다.

3.1. 겨울철 강수, 강우 및 강설의 pH

측정기간 동안 겨울철 강수의 평균 pH는 4.72(3.90~6.64)로 산성을 나타내었다. 이것은 동일한 장소에서 1995년 3월부터 1997년 2월까지 측정된 강수의 평균 pH¹²⁾와 서울지역에서 1991년 9월부터 1995년 4월까지 측정된 평균 pH¹⁴⁾와 거의 유사한 수준이었다. 그러나 우리나라 청정지역인 제주¹⁵⁾와 춘천지역¹⁷⁾ 강수의 평균 pH보다는 다소 낮은 수준이었으나 김만구 등¹⁷⁾이 측정된 서울지역 강수의 pH보다는 높은 수준이었다. 익산지역에서 겨울철 강수 중 강우와 강설의 pH를 살펴보면, 강우의 평균 pH는 4.67(3.90~6.64)로 나타났으며, 강설은 강우보다 높은 5.05(4.02~6.14)를 기록하였다. 강우와 강설이 혼합된 강수시료의 경우 강우 및 강설의 중간수준인 4.70(4.53~5.83)으로 나타났다.

Fig. 4는 동절기 강우와 강설의 pH 발생빈도를 나타낸 것이다. 여기에서 종축의 pH는 3.5에서 7.5로 나타내었으며 구간을 0.5로 하여 그 중간값을 표시하였다. 우리나라 산성우 평가시 중요한 pH 5.6 이하의 발생빈도는 겨울철 강수의

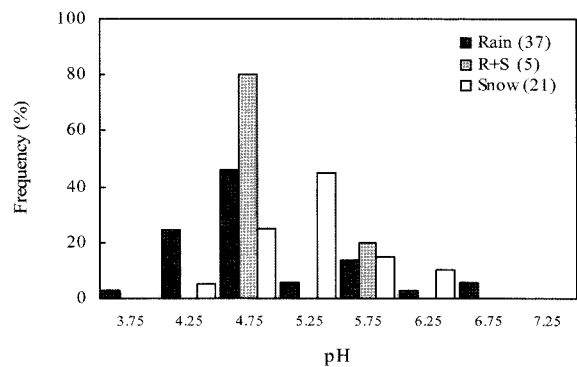


Fig. 4. Frequency distribution of pH. Each value on row includes ±0.25 range and parentheses represent number of samples.

경우 약 77%이었으며, 이 중 강우는 약 78% 그리고 강설은 약 75%인 것으로 나타났다. 그러나 강우의 경우 pH 4.7를 중심으로 좌향왜곡분포(left skewed distribution)를 보이는 반면에 강설은 pH 5.25를 중심으로 거의 정규분포 형태를 보임으로서 서로 다른 pH 분포를 갖는 것으로 나타났다. 특히 강우는 pH 5.0 이하의 저 pH 발생빈도가 약 73%로 높은 점유율을 보인 반면 강설은 pH 5.25에서 약 45%의 가장 높은 발생빈도를 보여주었다. 이러한 사실은 강우와 강설 모두 동절기라는 동일한 계절적인 조건을 갖지만 강수의 침적 형태에 따라 그 산성도는 뚜렷한 차이를 보이고 있음을 의미한다.

3.2. 겨울철 강수, 강우 및 강설 중 주요이온 성분의 농도

익산지역에서 동절기 동안 강수 중 이온성분의 평균농도는 음이온의 경우 SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > F⁻ > NO₂⁻ 순으로 나타났으며, 양이온의 경우 Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > H⁺ > K⁺ 순으로 나타났다. 이온성분의 조성별 분포를 살펴보면(Fig. 5), 음이온은 SO₄²⁻와 Cl⁻가 총음이온 성분의 약 40.0%와 38.7%를 점유하는 주성분으로 나타났으며, 다음으로 NO₃⁻, F⁻, NO₂⁻가 각각 15%, 6.2%, 0.3%를 점유하였다. 양이온의 경우 Na⁺

와 NH_4^+ 가 총양이온 성분의 약 31.3%와 29.0%를 점유하는 주성분으로 나타났으며, 다음으로 Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ 가 각각 약 19.7%, 9.3%, 7.8%, 2.8%를 점유하는 것으로 나타났다. 이들 이온성분의 조성별 분포는 동일한 장소에서 1995년 3월부터 1997년 2월까지 측정된 강수 중 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가 총양이온과 총음이온의 약 40.1%와 51.0%를 점유하는 주성분인 것으로 보고한 연구결과¹²⁾와 정량적인 차이를 나타내었다. 이는 본 연구의 경우 강수측정기간이 동절기로 제한되어 있어 강수의 화학적 조성에 영향을 미칠 수 있는 계절별 발생원 특성이 다르기 때문으로 추정된다. 즉, 다른 계절에 비해 난방, 보온 등에 의해 화석연료 및 에너지의 사용량이 증가하고 북서계절풍의 영향이 상대적으로 강하게 불어 중국대륙으로부터 다량의 대기오염물질이 장거리 이동할 뿐만 아니라 강설에 의한 영향이 예상된다. 우리나라 서해안 지역에서 강설은 서고동저형의 기압배치 하에 대륙성 고기압의 확장으로 차가운 북서풍이 서해상을 통과하면서 기단변질에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.³⁶⁾

강수의 침적형태에 따른 이온성분의 농도 분포를 살펴보면 강우에 비해 강설의 경우 이온성분간에 상대적으로 높은 농도차이를 보이고 있는데, 이러한 사실은 강설의 경우 강우에 비해 특정 발생원의 영향을 상대적으로 강하고 받고 있음을 의미한다. 여기에서 Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- 는 강우에 비해 강설에서 약 3배 이상 높은 농도 차이를 나타내었으며, NH_4^+ , K^+ , F^- ,

NO_3^- , SO_4^{2-} 는 강우와 강설에서 비슷한 농도를 나타내었다. 반면에 H^+ 의 평균농도는 강설보다 강우에서 약 2.4배 높은 농도를 나타내어 강우의 산성도가 강설보다 2배 이상 차이를 보이고 있다. 강우와 강설이 동시에 포집된 시료의 경우 강우와 강설에 비해 NH_4^+ , F^- , SO_4^{2-} 의 농도는 최고치를 기록하였으나 나머지 성분의 경우 강우와 강설의 중간 수준인 것으로 나타났다.

Fig. 6은 강우, 강설, 그리고 강우와 강설이 동시에 포집된 시료에서 이온성분들의 조성분포를 나타낸 것이다. 여기에서 강우의 경우 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 양이온과 음이온 성분의 47.1%와 34.2%를 각각 점유하는 주성분으로 나타났으며, 강설의 경우 Cl^- 와 Na^+ 가 61.8%와 46.1%를 점유하는 주성분으로 나타났다. 음이온 성분 중 강설에서 높은 점유율을 나타낸 Cl^- 는 강우에서 절반으로 감소하였으며, 반면에 F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 는 강우에서 더 높은 점유율을 나타내었는데, 특히 SO_4^{2-} 와 F^- 경우 강우에서 약 2배 이상의 차이를 나타내었다. 양이온 성분에서는 Na^+ 와 Mg^{2+} 의 경우 강설에서 높은 점유율을 보인 반면에서 강우에서는 그 점유율이 절반으로 감소하였다. H^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 의 경우 강설에 비해 강우에서 더 높은 점유율을 나타내었는데, 특히 H^+ 와 NH_4^+ 는 각각 약 4배와 2배의 차이를 나타내었다. 강우와 강설이 동시에 포집된 시료의 경우 각 이온성분의 점유율은 강우와 강설시료의 중간수준으로 나타났으나, 강우에 보다 근접하였다.

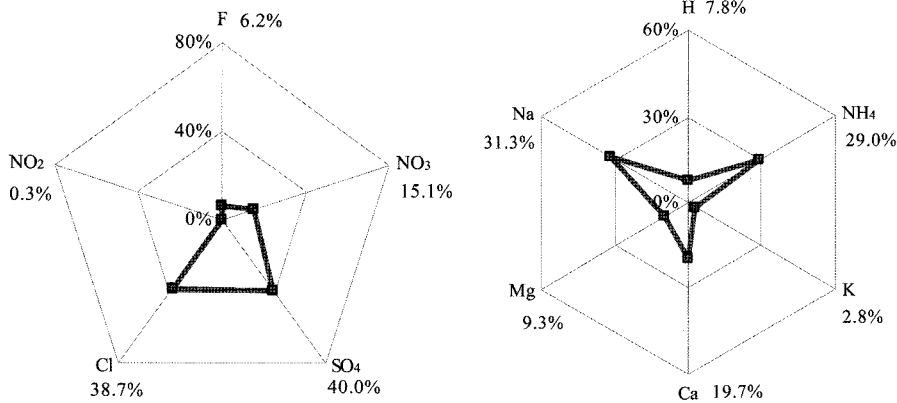


Fig. 5. Content of anion and cation in winter precipitation in the Iksan.

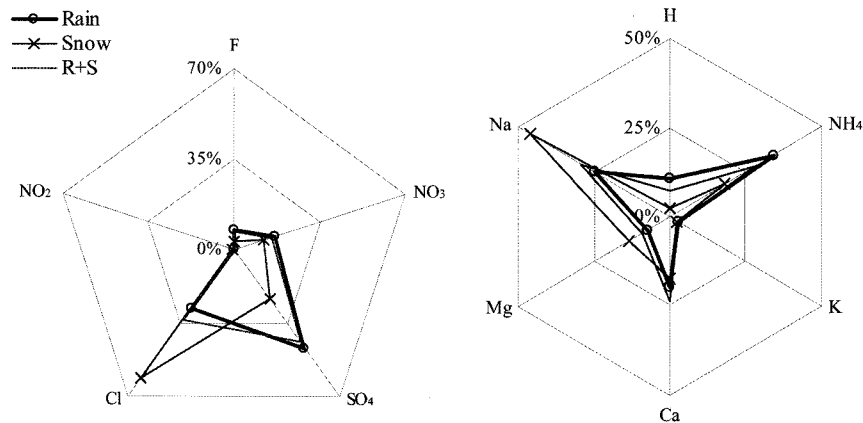


Fig. 6. Distribution of chemical composition according to the type of precipitation samples.

결과적으로 강우와 강설은 동절기라는 같은 계절적인 특성에도 불구하고 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 경우 강우보다 강설에서 상대적으로 높은 점유율을 보인 반면에 이를 제외한 다른 이온성분의 경우 강우에서 높은 점유율을 나타내는 등 그 조성분포에 있어서 뚜렷한 차이를 나타내었다. 이것은 강우와 강설의 화학조성에 영향을 미칠 수 있는 이들 이온성분의 발생원 기여정도가 다르기 때문으로 판단된다.

3.3. 겨울철 강우와 강설 중 이온성분에 대한 자연발생원 해석

익산지역의 경우 지리적으로 서해안으로부터 동쪽으로 약 50 km 떨어져 있으며, 특히 겨울철에는 강한 북서계절풍에 의해 해염의 영향을 강하게 받을 수 있을 것으로 생각된다. 무엇보다도 강우와 강설의 화학조성에 있어 그 차이를 이해하기 위해서는 강수의 침적형태에 따라 뚜렷한 차이를 보이고 있는 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 를 비롯하여 해염에서 유래할 수 있는 다른 이온성분에 대해서도 해염기원에 의한 이온성분들의 정성 및 정량적인 기여율 산출이 필요하게 된다. 또한 인위적인 오염발생원에 의한 강우와 강설의 화학적 특성을 보다 잘 이해하기 위해서는 강수 중 이온성분들의 대표적인 자연발생원인 해염이나 지각에 의한 정량적인 기여를 고려하여 해석할 필요가 있다.

Table 3은 강수의 각 이온성분에 대한 해양 및 지각발생

원의 기여 가능성을 파악하기 위하여 강수의 침적형태에 따른 이온성분과 해수 및 지각 중에 존재하는 이온성분에 대해 Na^+ 를 기준물질로 하여 각각의 당량농도비를 나타낸 것이다. 강수 중의 Na^+ 성분 중 인위적인 발생원과 지각기원에 의한 양을 무시할 수 있다고 가정하면 Na^+ 를 해양기원에 대한 지표물질(indicator)로 사용할 수 있는데^{37,38)} 이때 산출된 강수의 Cl^-/Na^+ 비가 해수의 경우와 일치할 경우 이들 이온성분은 주로 해양기원으로 볼 수 있다.^{39~42)} 겨울철 강수의 해양기원에 대한 세부적인 특성을 파악할 수 있도록 Fig. 7에 Na^+ 를 해양기원의 지표로 하여, 강우 및 강설 중 해염에서 발생될 수 있는 Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 및 SO_4^{2-} 성분의 농도를

Table 3. Equivalent concentration ratios of ion components to Na^+ in precipitation samples, sea water and Earth's crust

	Cl^-/Na^+	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	
Winter	1.22	0.09	0.30	0.63	1.26	
This study	Rain	1.11	0.12	0.29	0.80	1.82
	Snow	1.36	0.05	0.29	0.38	0.51
	R+S	1.16	0.09	0.31	0.81	1.53
	Sea water	1.16	0.02	0.23	0.04	0.12
Earth's crust	0.003	0.54	1.42	1.47	-	

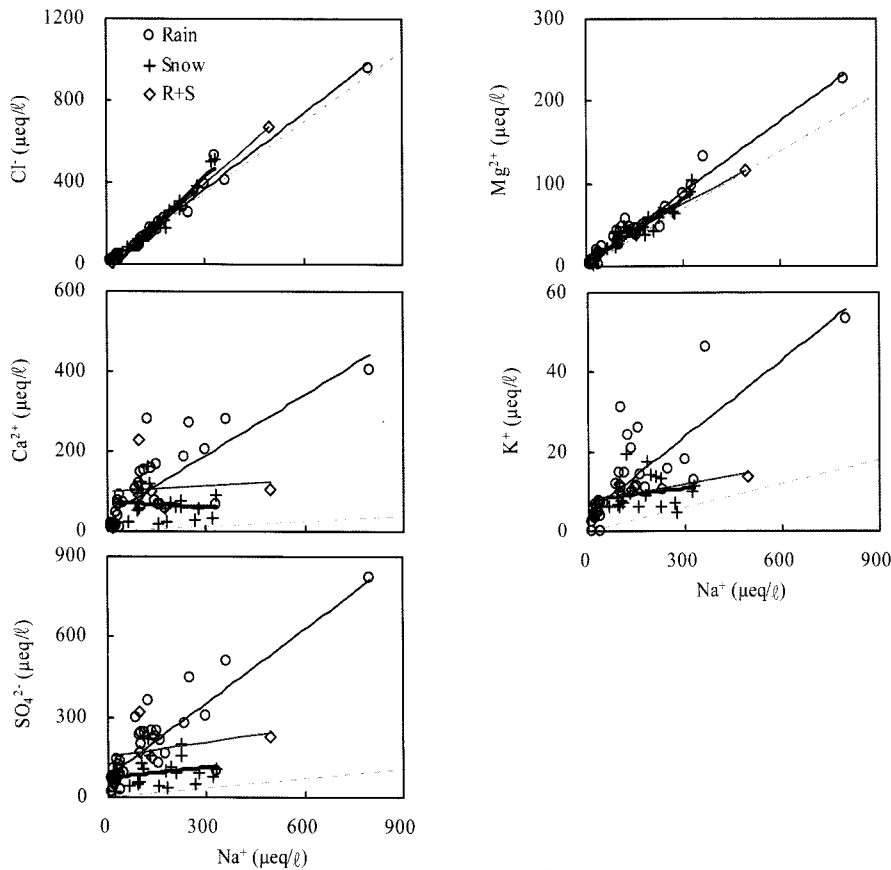


Fig. 7. Relationship between major ions originated from the sea and Na^+ in rain and snow samples. The solid line, thin solid line, and bold solid line mean regression line of rain, combined(R+S), and snow, respectively. The broken line means sea salt slope in the sea.

나타내었다. 그림에서 가는 점선은 해수 중에서 Na⁺ 농도에 대한 이들 이온성분의 대응관계를 나타낸 것으로 강수 중 Na⁺에 대한 각 이온성분의 회귀직선이 이 점선에 근접해 있을수록 이들 이온성분의 발생원이 해염에 의한 영향을 강하게 받았음을 의미한다. 그림에서 겨울철 강수 중 이들 이온 성분은 모두 Na⁺와 통계적으로 유의할만한 상관성을 갖는 것으로 나타났으며, 특히 Cl⁻와 Mg²⁺의 경우 강우 및 강설 모두 Na⁺에 대한 당량농도비가 해수와 거의 비슷한 경향을 보이는 것으로 나타나 강수의 침적형태에 상관없이 이들 이온성분의 대부분이 해염기원에 의한 것으로 판단된다. 그러나 Ca²⁺, K⁺ 및 SO₄²⁻ 성분은 Na⁺에 대한 농도비가 해수의 경우보다 다소 높게 나타나 부분적으로 해염에 의한 영향을 받으면서 해염 이외의 다른 발생원의 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 이들 성분은 강설의 회귀직선이 강우보다 해수 중의 농도비를 나타내는 점선에 근접함으로써 강수의 침적형태에 따라 그 기온기가 뚜렷한 차이를 보이고 있는데, 이는 강설이 강우에 비해 상대적으로 해염에 의한 영향을 강하게 받고 있음을 의미한다.

강수의 주요 이온성분에 대한 지각발생원의 기여 가능성을 추정하기 위하여 강수 중 지각기원 이온성분의 당량 농도비와 지각에서의 농도비를 살펴보면 K⁺/Na⁺와 Ca²⁺/Na⁺ 비는 모두 지각기원의 농도비보다는 낮지만 해수의 농도비보다는 높아 부분적으로 토양의 영향을 받는 것으로 추측된다. 특히, Ca²⁺의 경우 K⁺에 비해 해수의 농도비보다 10배 이상 정량적인 차이를 나타내었는데 이것은 강수 중의 Ca²⁺가 주로 지각기원의 토양의 영향을 상대적으로 강하게 받고 있음을 의미한다. 결과적으로 강수 중 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ 성분은 해양이 주발생원이고, Ca²⁺ 성분은 토양이 주발생원인 반면에 NH₄⁺, K⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻ 성분은 토양 및 해양 이외의 다른 자연 및 인위적 발생원의 영향을 상대적으로 강하게 받는 것으로 추정된다.

강수 중에 존재하는 이온성분에 대한 정량적인 발생원 해석은 해염이나 지각기원 등 자연발생원의 기여율 추정에 널리 사용되는 농축계수법을 사용하였다.⁴³⁾ 해염에 의한 각 이온성분의 기여율 추정을 위해서는 해당 발생원의 지표물질이 있어야 하는데 본 연구에서는 Na⁺를 사용하였으며, 해수에 대한 각 이온성분의 농축계수(enrichment factor; EF)와 해염기여율

(sea salt fraction; SSF)은 다음 식과 같이 산출하였다.^{39,40,44)} 여기에서 X_{sample}와 X_{seawater}는 강수시료 중 이온성분 농도의 실측치(μeq/L)와 해수중 이온성분의 농도(μeq/L)를 나타낸 것이다.

$$EF = \frac{(X/Na^+)_{sample}}{(X/Na^+)_{seawater}} \quad (1)$$

$$SSF [\%] = \frac{(X/Na^+)_{seawater}}{(X/Na^+)_{sample}} \times 100 \quad (2)$$

Table 4는 겨울철 강수, 강우와 강설 중에 존재하는 이온성분의 농축계수 EF(X)와 그 기여율(SSF)을 나타낸 것이다. 여기에서 각 이온성분의 농축계수(EF)가 1에 가까울수록 그 발생원은 해양이 되며, 클수록 다른 발생원에 의한 영향을 받고 있음을 의미한다. 각 이온성분별 EF를 살펴보면 Na⁺, Mg²⁺ 및 Cl⁻는 강수의 침적형태에 관계없이 모두 거의 1에 가까워 해양기원에 의한 것으로 나타났으며, 이것은 시료채취지점이 해안에 인접하고 있는 지리적인 특성에 의한 것으로 생각된다. 반면에 Ca²⁺, K⁺ 및 SO₄²⁻는 겨울철 강수에서 각각 15.8, 4.5 및 10.5를 나타내었으며, 강수의 침적형태에 따라서는 동일한 계절적인 특성에도 불구하고 강우가 강설에 비해 2~3배 이상 높게 나타났다. 즉, 이들 이온성분의 경우 강우가 해염기원 이외의 다른 발생원에 의한 영향을 강설보다 그 만큼 더 강하게 받고 있음을 의미한다. 강우와 강설이 혼재된 시료(R+S)는 강우와 강설 등 모든 시료의 평균치인 겨울철 강수와 거의 유사하게 나타났다. Table 4에서 겨울철 강수 중 해염기원 이온성분의 총 농도는 196.1 μeq/L이었으며 전체 이온성분에 대한 기여율은 약 41%이었다. 그러나 강우와 강설에서의 해염기원 이온성분의 농도는 각각 129.8와 439.3 μeq/L로서 3배 이상의 차이를 나타내었으며, 전체 이온성분에 대한 해염기원 이온성분의 기여율은 각각 32%와 59%로 2배 정도의 차이를 나타내었다. 이것은 시료포집기간이 계절적으로 겨울철이라는 공통점을 갖고 있음에도 불구하고 강설이 강우보다 해염의 영향을 강하게 받고 있음을 의미한다.

Table 4. Mean enrichment factors and sea salts fractions of ion components in precipitation samples

Ion Component	Winter			Rain			Snow			R+S		
	EF	SSF(%)	Conc.*	EF	SSF(%)	Conc.*	EF	SSF(%)	Conc.*	EF	SSF(%)	Conc.*
Ca ²⁺	15.8	6	3.1	20.0	5	2.1	9.5	11	6.8	20.2	5	3.3
K ⁺	4.5	22	1.5	6.0	17	1.0	2.7	37	3.4	4.6	22	1.6
Na ⁺	1.0	100	76.3	1.0	100	51.5	1.0	100	171.0	1.0	100	82.2
Mg ²⁺	1.3	78	17.5	1.3	78	11.8	1.3	78	39.3	1.4	74	18.9
SO ₄ ²⁻	10.5	10	9.2	15.2	7	6.2	4.3	23	20.5	12.7	8	9.9
Cl ⁻	1.0	95	88.5	1.0	100	57.2	1.2	85	198.3	1.0	100	95.3
Total			196.1			129.8			439.3			211.2

* Conc. : Sea salt concentration(μeq/L) that could be emitted from sea water.

Underlined value means that the calculated SSF of 104 was replaced by theoretical maximum.

3.4. 겨울철 강수와 강설 중 비해염기원 성분의 화학적 특성

익산지역 겨울철 강수 중 해염에서 유래하는 것으로 밝혀진 이온성분을 제외할 경우 강수, 강우와 강설의 화학적 특성을 좌우하는 이온성분은 H^+ , NH_4^+ , F^- 그리고 비해염기원(non-sea salt)의 Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} 가 된다. 여기에서 비해염기원의 Ca^{2+} (nss- Ca^{2+}), K^+ (nss- K^+)와 SO_4^{2-} (nss- SO_4^{2-})의 농도는 다음 식과 같이 산출하였다. 여기에서 []는 당량농도($\mu eq/L$)를 의미하며, 각 수식의 상수값은 해수 중의 Na^+ 에 대한 Ca^{2+} , K^+ 및 SO_4^{2-} 의 농도비를 의미한다.

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.044 \times [Na^+] \quad (3)$$

$$[nss-K^+] = [K^+] - 0.020 \times [Na^+] \quad (4)$$

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+] \quad (5)$$

Fig. 8은 비해염기원 성분의 겨울철 강수, 강우 및 강설의 화학적 조성을 나타낸 것으로 강수, 강우와 강설에서의 산성도에 영향을 미치는 이온성분에 대한 특성을 파악할 수 있다. 여기에서 익산지역 겨울철 강수의 화학적 특성을 결정짓는 비해염기원의 주요 이온성분으로는 NH_4^+ , nss- Ca^{2+} , nss- SO_4^{2-} 및 NO_3^- 인 것으로 나타났다. 강수 중 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 $86.8 \mu eq/L$ 와 $36.2 \mu eq/L$ 로 음이온의 약 63%와 26%를 각각 점유하여 겨울철 이 지역 강수의 산성화에 기여하는 주요원인물질로 나타났다. 반면에 NH_4^+ 와 nss- Ca^{2+} 는 $70.6 \mu eq/L$ 와 $44.8 \mu eq/L$ 로 양이온의 약 51%와 32%를 각각 점유하는 주성분으로 나타났다. 강수 중 SO_4^{2-} 의 경우 약 90%가 비해염기원에 의한 것으로 나타났는데, 이것은 지리적으로 해염의 영향을 강하고 받고 있는 일본(SO_4^{2-} 의 약 91%가 산업 활동에 의한 것으로 보고)과 거의 유사한 수준이었다.⁴⁵⁾ 겨울철 익산지역에서 nss- SO_4^{2-} 의 농도는 한반도 배경지역으로 알려진 서해안의 안면, 동해안의 울진, 제주도 고산(1997년

부터 2004년까지 측정하였으며 논문에서 제시한 자료로부터 계산한 평균농도는 각각 37, 27, $27 \mu eq/L$)보다 평균 약 2.9배 높은 수준이었으며,⁴⁶⁾ 동해안의 인근 내륙지역에서 1991년 9월부터 1997년 2월까지 측정된 양양의 $50.0 \mu eq/L$ 보다 약 1.7배 높게 나타났다.⁴⁷⁾ NO_3^- 의 경우 안면, 울진, 고산에서 평균 $15 \sim 20 \mu eq/L$ 이었으며, 양양은 $19 \mu eq/L$ 인 것으로 나타나 익산지역 겨울철 강수가 대략 2배 수준임을 알 수 있었다. 전 세계적으로 오염되지 않은 Venezuela의 San Carlos, 인도양의 Amsterdam섬, Puerto Rico의 El Verde 등의 경우 nss- SO_4^{2-} 농도는 약 $10 \mu eq/L$ 이하인 것으로 알려져 있으며, NO_3^- 농도는 $5 \mu eq/L$ 이하인 것으로 알려져 있다.^{48,49)}

겨울철 강수의 침적형태에 따른 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 강우에서 각각 $87.5 \mu eq/L$ 와 $33.0 \mu eq/L$ 이었으며, 강설에서는 각각 $67.3 \mu eq/L$ 와 $44.2 \mu eq/L$ 이었다. NH_4^+ 와 nss- Ca^{2+} 는 강우에서 각각 $70.4 \mu eq/L$ 와 $38.9 \mu eq/L$ 이었으며, 강설에서는 각각 $66.5 \mu eq/L$ 와 $57.6 \mu eq/L$ 이었다. 비오염지역에서 강설 중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 남극지역에서 $0.9 \sim 3.9 \mu eq/L$ 과 $0.5 \sim 1.5 \mu eq/L$ 이었으며, Nepal의 Everest산(Island Peak 제외)에서는 $0.2 \sim 3.1 \mu eq/L$ 과 $0.3 \sim 1.6 \mu eq/L$ 인 것으로 보고되었다.⁵⁰⁾ Fig. 8에서 강수의 침적형태에 따른 농도를 비교하면 H^+ 와 nss- SO_4^{2-} 의 경우 강우가 강설보다 각각 2.4배와 1.3배 높은 반면에 nss- Ca^{2+} 와 NO_3^- 는 강우보다 강설에서 각각 1.5배와 1.3배 높게 나타났다. 그러나 NH_4^+ 와 nss- K^+ 는 강우와 강설에서 뚜렷한 농도 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

강수 중의 nss- SO_4^{2-}/NO_3^- 의 당량농도비(이하 S/N 비)는 강수의 산성원인물질의 기여도 평가와 이들 물질의 발생원과 수용지점간의 배출특성을 파악할 수 있게 하는데, 겨울철 강수의 경우 2.4를 나타내었다. 이것은 익산지역의 겨울철 강수 중 주요산성원인물질에 대한 nss- SO_4^{2-} 의 기여도가 약 71%임을 의미한다. 국내의 자료와 비교해 보면 안면·고산·울진(1.6~1.8, 논문의 자료로부터 계산)⁴⁶⁾과 강화·제주·임실(1.6~2.0)보다는 다소 높았으나⁵⁾ 양양(2.6)과 비슷한

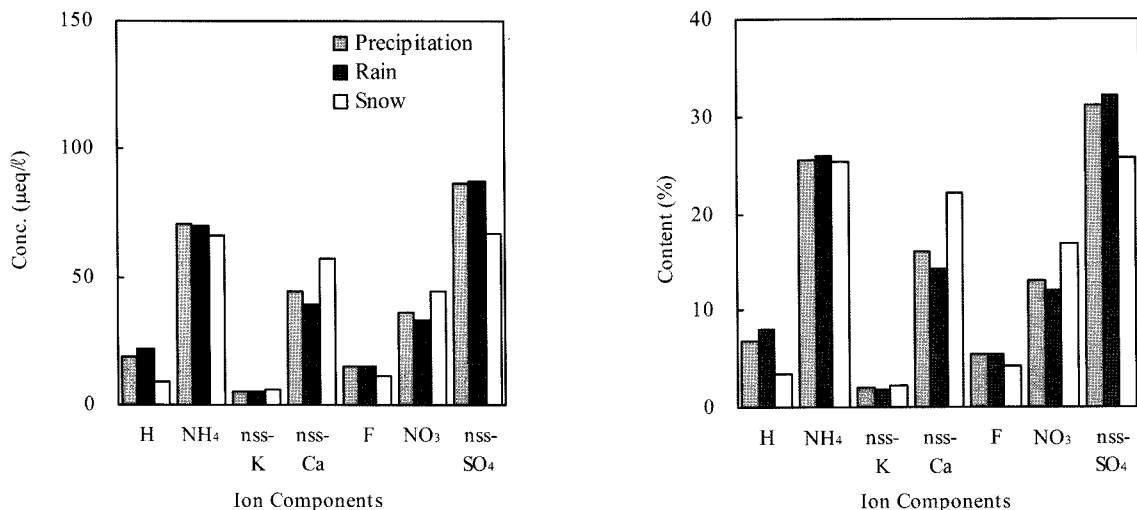


Fig. 8. Difference of non-sea salt ion concentration(left) and content(right) between rain and snow in winter precipitation.

수준이었다.⁴⁷⁾ 국외의 자료와 비교해 보면 일본의 경우 1.6~2.8이었으며, 중국의 경우 1.6~14.3으로 측정지역에 따라 큰 차이를 나타내었다.⁵⁾ 이와 같이 S/N비가 다른 것은 무엇보다도 이들 물질의 전구체(precursor)인 SO₂와 NO_x의 배출량의 지역적인 차이에 기인한 것으로 알려져 있다.^{43,47)}

겨울철 강수의 침적형태에 따른 S/N비의 경우 강우와 강설에서 각각 2.7과 1.5를 나타냄으로써 뚜렷한 차이를 보이고 있는데, 이것은 Fig. 9의 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 회귀직선에서 확인할 수 있다. 이러한 경향은 외국의 연구사례에서도 보고되고 있는데, Topol⁵¹⁾에 의하면 1978년부터 1981년까지 미국 북동부 지역에서 측정한 겨울철 강수 중 강우와 강설의 S/N비는 각각 약 2.0과 1.0이었다. 이것은 비해염기원의 인위적인 산성원인물질인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 대기 중 제거 메커니즘(scavenging mechanism)이 동일한 계절적인 침적조건에도 불구하고 강우, 강설의 침적형태에 따라 상이함을 의

미한다. 즉, NO₃⁻ 농도가 강우보다 강설에서 높은 것은 대기 중에서 가스상의 HNO₃ 제거가 중요하기 때문으로,⁵²⁾ Huebert 등⁵³⁾은 가스상의 HNO₃가 입자상의 SO₄²⁻나 NO₃⁻보다 강설에 의해 대략 5배 이상 빠르고 효율적으로 많이 제거되기 때문으로 설명하였다. Chang⁵⁴⁾은 강수강도(precipitation rate)가 약 1 mm/hr일 때 강설에 의한 HNO₃의 제거속도는 60%/hr인 반면에, 강우에 의한 구름아래에서의 제거속도(below-cloud scavenging)는 40%/hr인 것으로 보고하였다. 이러한 연구결과는 본 연구내용과도 잘 부합되는 것으로 나타났다.

3.5. 강우와 강설의 산성도와 중화능

강수의 산성도(acidity)는 강수 중에 유입된 산성물질과 염기성 물질의 중화작용에 의해 결정된다. Fig. 10은 산성원인물질과 강수의 산성도를 반영하는 H⁺의 상호 관련성을 파악하기 위한 것으로 강우와 강설 모두 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻가 통계적으로 유의할만한 상관성을 보이지 않았다. 이것은 강우와 강설 중에서 이들 산성원인물질이 HNO₃와 H₂SO₄로 존재하지 않아 강수의 산성도에 직접 기여하지 못하고 대응성분인 NH₃와 CaCO₃ 등의 알칼리성 물질에 의해 중화되고 있음을 의미한다.

Fig. 11은 겨울철 강우와 강설의 중화능(neutralizing capacity)을 파악하기 위하여 강수의 중화작용에 기여할 것으로 예상되는 비해염기원의 양이온 성분인 NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 및 nss-K⁺ 농도와 강수 중 산성원인물질의 농도를 나타낸 것이다. 강수의 침적형태에 상관없이 산성원인물질과 이들 양이온 성분의 농도 사이에는 모두 통계적으로 유의할만한 상관성을 나타내었으며, 특히 강우의 경우 강설에 비해 기술품과 설명력이 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 차이는 강우와 강설에서의 pH에 대한 정량적인 차이를 설명할 수 있게 한다. 또한 강수의 산성도에 보다 중요한 영향을 미치는 nss-SO₄²⁻의 농도와 점유율이 강설보다 강우에서 높게 나타났는데 이러한 차이도 강우의 pH가 강설에 비해 높은 이유로 작용할 수 있게 된다.

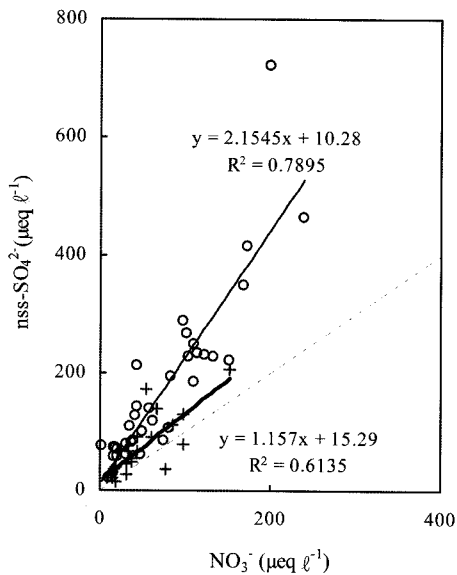


Fig. 9. Relationship between nss-SO₄²⁻ and NO₃⁻ in rain and snow samples in the Iksan.

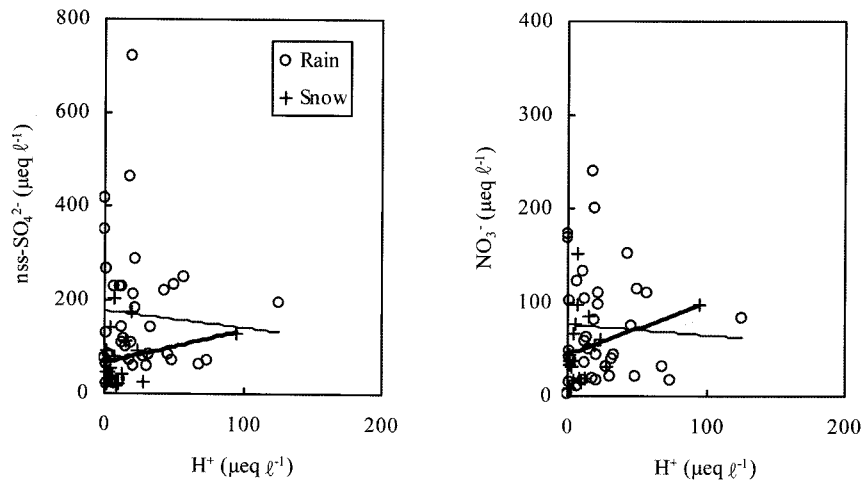


Fig. 10. Relationship between non-sea salt anions and H⁺ in rain and snow samples in the Iksan. The linear line shows regression line.

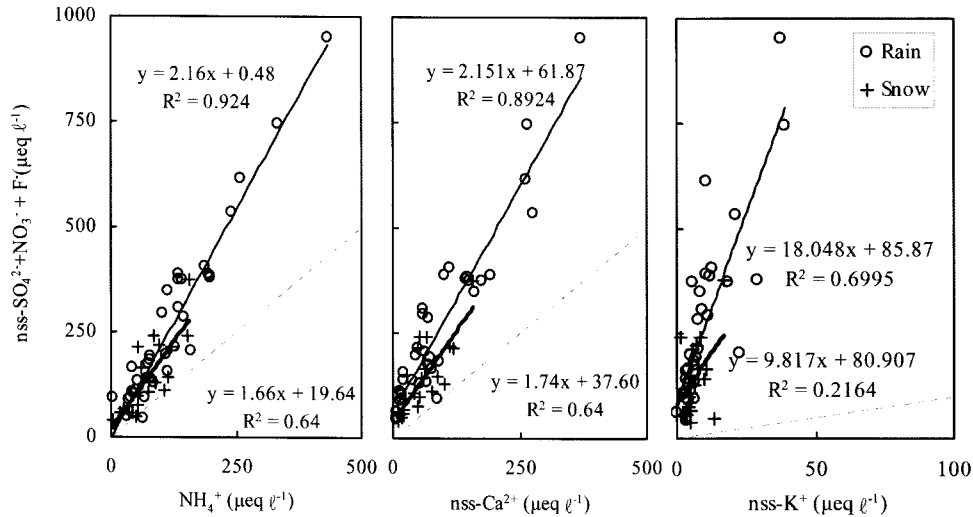


Fig. 11. Acid-base balance between non-sea salt cations and non-sea salt anions in rain and snow samples in the Iksan.

4. 결론

겨울철 강수, 강우와 강설의 화학적 특성을 파악하기 위하여 1995년 11월부터 2000년 2월까지 강우와 강설의 동시 포집이 가능한 겨울철에 익산지역의 강수분석자료를 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 겨울철 강수의 평균 pH는 4.72이었으며, 강우(4.67)가 강설(5.05)보다 높은 산성도를 나타내었다. pH 5.0 이하의 발생빈도는 강우가 약 73%인 반면에, 강설은 30% 수준이었다.

2) 겨울철 강수에는 SO₄²⁻와 Cl⁻가 각각 음이온의 약 40%를 점유하는 주성분이었으며, 양이온에서는 Na⁺와 NH₄⁺가 각각 양이온의 약 30%를 점유하는 주성분이었다. 강수 중 총 이온성분의 농도는 강설이 강수보다 약 2배 높았으며, 이러한 차이는 주로 해염기원으로 밝혀진 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻의 농도가 강설에서 약 3배 높기 때문인 것으로 나타났다.

3) 겨울철 강수의 화학적 특성을 결정짓는 비해염기원의 주요이온성분은 NH₄⁺, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻ 및 NO₃⁻인 것으로 나타났다. 이 중에서 NH₄⁺와 SO₄²⁻는 양이온과 음이온의 약 52%와 65%의 높은 점유율을 나타내었다. 강수의 침적형태에 따르면 H⁺와 nss-SO₄²⁻의 농도는 강설보다 강우에서 각각 2.4배와 1.3배 높은 농도를 나타낸 반면 nss-Ca²⁺와 NO₃⁻는 강우보다 강설에서 각각 1.5배와 1.3배 높게 나타났다.

4) 겨울철 강수의 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻ 평균 당량농도비는 2.4이었으며, 강우와 강설에서는 각각 2.7과 1.5로 강수의 침적형태에 따라 다르게 나타났는데 이것은 가스상 HNO₃의 제거가 강우보다 강설에서 용이하기 때문으로 판단된다.

5) 강우와 강설 중 주요 산성원인물질인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻는 강수의 산성도에 직접 기여하지 못하고 대응성분인 NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 및 K⁺와 매우 유의적인 상관성을 나타내어 증화되는 것으로 나타났다. 그러나 이들 물질의 증화능은 모두 강우보다 강설에서 높게 나타났는데 이러한 차이가 강설의 pH가 강우보다 높게 된 이유로 파악되었다. 결과적으로 익산지

역에 내린 강설은 겨울철 강수의 산성도를 완화시키는 작용을 하는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2004년도 원광대학교의 교비 지원에 의해서 수행되었으며, 논문을 심사해 주신 분들께 감사드립니다.

참고 문헌

1. 강공언, 김남송, 전선복, “가을철 대기환경 중 수용성 이온성분의 침적특성,” 한국환경보전학회지, **32**(4), 359~372(2006).
2. 原宏, 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(1991).
3. Howells, G., Acid rain and acid waters, Ellis Horwood, pp. 9~149(1990).
4. Legge, A. H., Krupa, S. V., Acidic deposition : Sulphur and nitrogen oxides, Lewis Publishers Inc., pp. 5~8(1990).
5. 김기현, 김용표, 이강용, 김조천, 김득수, 구윤서, 강공언, 이정주, 이병규, 김종호, 대기환경학, 향문사(2006).
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Cloud_condensation_nuclei, Cloud condensation nuclei(2007).
7. Finlayson-Pitts, Barbara J. and Pitts, James N. Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere -Theory, Experiments, and Applications-, Academic Press(2000).
8. 강공언, 강병욱, 김희강, “해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구,” 한국대기보전학회지, **8**(3), 191~197(1992).
9. 강공언, 강병욱, 김희강, “강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구,” 한국대기보전학회지, **11**(1), 57~68(1995).
10. 강공언, 이주희, 김희강, “서울지역 강수 중 이온성분 분석 자료의 해석,” 한국대기보전학회지, **12**(4), 323~332(1996).

11. 강공언, 신대윤, 김희강, “익산지역에서 봄철 강수의 화학성상과 중화능,” 대기환경공학회지, **21**(1), 197~206(1999).
12. 강공언, 오인교, 김희강, “익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상,” 한국대기환경학회지, **15**(4), 393~402(1999).
13. 강공언, 전종남, 김희강, “강수 중 화학성분 분석자료의 해석,” 한국환경위생학회지, **22**(4), 62~68(1996).
14. 강공언, 임재현, 김희강, “서울지역 강수 산성도의 장기적 경향분석,” 한국대기보전학회지, **13**(1), 9~18(1997).
15. 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민, “1997~2005년 제주시 지역 강수의 산성화 및 중화 특성 연구,” 한국대기환경학회지, **22**(4), 487~498(2006).
16. 구자공, 박경렬, “대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구,” 한국대기보전학회지, **9**(2), 147~153(1993).
17. 김만구, 강미희, 임양석, 박기준, 황훈, 이보경, 홍승희, 이동수, “산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구 - 춘천과 서울 강우의 화학조성 비교,” 한국대기환경학회지, **15**(2), 89~100(1999).
18. 김선태, 임봉민, Tsujino, T., Maeda, Y., “동북아시아 지역 강수의 화학적 성분 비교에 관한 연구,” 한국환경과학회지, **7**(4), 523~529(1998).
19. 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김산, “도시지역과 농촌지역에 내린 강수의 중화특성,” 한국기상학회지, **36**(1), 15~24(2000).
20. Lee, B. K., Hong, S. H., and Lee, D. S., “Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula,” *Atmos. Environ.*, **34**, 563~575(2000).
21. 류성규, 권오일, 배광수, 서길수, “경북 영천과 구미지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **18**(9), 1115~1124(1996).
22. 문영수, 박문기, 김희종, 김경익, 이동인, “경산에서의 강수의 화학성분과 지상풍과의 관계,” 한국환경과학회지, **15**(2), 141~153(1996).
23. 박승택, 강공언, 최규철, “익산지역 겨울철 강수의 산성도와 이온성분의 화학적 특성,” 대한환경공학회지, **25**(12), 1584~1595(2003).
24. 박종길, 황용식, “김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성,” 한국환경과학회지, **6**(5), 461~472(1997).
25. 손동현, 양성철, “서울시의 산성물질 강하현상에 관한 연구,” 한국대기보전학회지, **1**(1), 33~41(1985).
26. 송기형, 박용남, 정용승, 박국태, “충청북도 농촌 지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구,” 한국대기보전학회지, **8**(1), 38~44(1992).
27. 심상규, 강창희, 김용표, “제주도에서의 빗물 이온 농도 분석,” 한국대기보전학회지, **10**(2), 98~104(1994).
28. 오길영, 양수인, 이원진, “목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구,” 한국대기환경학회지, **15**(4), 385~392(1999).
29. 이근준, 정용승, “충남 웅천에서 관측된 강수의 산성도 연구,” 한국대기보전학회지, **12**(2), 179~188(1996).
30. 정용승, 김태균 “한국 서해안에서 관측된 산성비의 발원지 추적연구,” 한국대기보전학회지, **7**(3), 203~207(1991).
31. 조경숙, 오성남, 최재천, 박상순, 방소영, “한반도 배경지역 강수 중 수용성 이온성분의 화학적 특성 분석,” 한국기상학회지, **39**(1), 29~41(2003).
32. 조하만, 최재천, 김지영, 전영신, 김산, “1994~1997년 중부지방에 내린 강수의 화학적 특성에 관한 연구,” 한국대기보전학회지, **14**(6), 589~598(1998).
33. 최재천, 김성균, 이민영, 김산 “1991-1995년 소백산 지역에 내린 강수의 화학 조성에 관한 연구,” 한국기상학회지, **33**(3), 477~485(1997).
34. 익산시홈페이지, http://www.iksan.go.kr/intro/?intro_1610, 주요통계(2006).
35. 강공언, “익산지역에서 자동 및 수동채취방식에 따른 강수의 화학적 특성 비교,” 한국대기환경학회지, **20**(3), 381~396(2004).
36. 정관영, 정영선, 황병준, “주성분 분석을 이용한 한반도 강설 지역 구분,” 한국기상학회지, **35**(3), 466~473(1999).
37. Kasahara, M., Takahashi, K., and Shimada, M., “Identification and apportionment of release sources of particulate matters in the atmosphere,” *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **19**(5), 337~358(1984).
38. Wilson, T. R. S., Salinity and the major elements of sea water. In: Riley, J.P., Skirrow, G.(Eds.), *Chemical Oceanography*(1, 2 Edition). Academic, Orlando FL, pp. 365~413(1975).
39. Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Cheng, K. K., “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(2000).
40. Tsitouridou, R., C. Samara, First results of acidic and alkaline constituents determination in air particulates of Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, **27B**(3), 315(1993).
41. Samara, C., Tsitouridou, R., and Balafoutis, Ch., “Chemical composition of Rain in Thessaloniki, Greece, in relation to meteorological conditions,” *Atmos. Environ.*, **26B**(3), 369~367(1992).
42. <http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm>, “The Chemical Composition of Seawater,” By Dr. J Floor Anthoni(2000, 2006).
43. Ahmed, A. F. M., Singh, R. P., and Elmubarak, A. H., “Chemistry of atmospheric precipitation at the Western Arabian Gulf Coast,” *Atmos. Environ.*, **24A**(12), 2927~2934(1990).
44. Singer, A., Shamay, Y., and Fried, M., “Acid rain on Mt Carmel, Israel,” *Atmos. Environ.*, **26B**(4) 2287~2292(1993).

45. Hara, H., Ito, E., Katou, T., Kitamura, Y., Komeiji, T., Oohara, M., Okita, T., Sekiguchi, K., Taguchi, K., Tamaki, M., Yamanaka, Y., and Yoshimura, K., "Analysis of Two-Year Results of Acid Precipitation Survey within Japan," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2691~2697(1990).
46. 김상백, 최병철, 오숙영, 김산, 강공언, "한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성," *한국 대기환경학회지*, **22**(1), 15~24(2006).
47. Kang, Gongunn, Jeffrey L. Collett JR., Dae-Ywen Shin, Shin-Ichi Fujita and Hui-Kang Kim, "Comparison of the Chemical Composition of Precipitation on the Western and Eastern Coasts of Korea," *Water, Air, and Soil Pollution*, **151**, 11~34(2004).
48. Galloway, J. M., Likens, G. E., Keene, W. C., and Miller, J. M., "The composition of precipitation in remote areas of the world," *J. Geophys. Res.*, **87**, 8771~8786 (1982).
49. Galloway, J. N. and Gaudry, A., "The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean," *Atmos. Environ.*, **18**, 2649~2656(1984).
50. Marinorn, A., Polesello, S., Smiraglia, C., Valsecchi, S., "Chemical composition of fresh snow samples from the southern slope of Mt. Everest region(Khumbu-Himal region, Nepal)," *Atmos. Environ.*, **35**, 3183~3190(2001).
51. Topol, L. E., "Differences in ionic compositions and behavior in winter rain and snow," *Atmos. Environ.*, **20**(2), 347~355(1986).
52. Huebert, B. J. and Lazarus, A. L., "Tropospheric gasphase and particulate nitrate measurements," *J. geophys. Res.*, **85**, 7322~7328(1980).
53. Huebert, B. J., Fehsenfeld, F. C., Norton, R. B., and Albritton, D., The scavenging of nitric acid vapor by snow. In *precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension, Vol. 1, Precipitation Scavenging*, Elsevier, New York. pp. 293~300(1983).
54. Chang, T. Y., "Rain and snow scavenging of HNO₃ vapor in the atmosphere," *Atmos. Environ.*, **18**, 191~197(1984).