

ORIGINAL ARTICLE

## 2009년 부산지역 강수의 화학적 특성

정운선 · 박성화<sup>1)</sup> · 강덕두<sup>1)</sup> · 이동인\* · 김동철<sup>2)</sup>

부경대학교 환경대기과학과, <sup>1)</sup>부경대학교 지구환경공학연합동과정, <sup>2)</sup>USRA

## Characterization of Chemical Properties of Precipitation at Busan, Korea, 2009

Woon-Seon Jung, Sung-Hwa Park<sup>1)</sup>, Deok-Du Kang<sup>1)</sup>, Dong-In Lee\*, Dongchul Kim<sup>2)</sup>

Department of Environmental Atmospheric Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

<sup>1)</sup>Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

<sup>2)</sup>Universities Space Research Association, Columbia, MD, 21044, USA

### Abstract

The seasonal variation of pH and ion components in precipitation were investigated from January to December 2009 at Busan, Korea. The precipitation was acidic with a volume-weighted mean pH concentration of 5.32, which ranged from 3.79 to 8.66. The volume-weighted mean conductivity showed 86.77  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and indicated higher concentration about 96.69  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in summer. The volume-weighted mean equivalent concentration of components followed the order:  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  in cations and  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Br}^-$  in anions. Particularly, concentration of  $\text{K}^+$  and  $\text{Cl}^-$  showed 56 and 78 % in cations and anions. The higher concentration in  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  were shown in Busan city as compared to the other cities. The neutralization factors have been found to have higher value for potassium ion in winter compared with different seasons, indicating significant neutralization of acidic components over the region by potassium. Therefore, the precipitation characteristics at Busan had both continental and coastal as consequence of pH, conductivity and ionic analyses.

**Key words** : Precipitation, pH, Electric conductivity, Ionic components

### 1. 서론

대기 중에 부유하는 오염물질은 습성침적과 건성 침적의 형태로 지면에 도달하게 된다. 특히, 습성침적 (Wet deposition)은 가스상과 입자상 물질을 용해 또는 혼합하여 대기 중에 부유하는 오염물을 제거시키거나 이동시키는 역할을 한다. 이는 강수에 의해 오염

물질이 지면에 도달함으로써, 강수를 통해 대기 중 오염 정도를 알 수 있게 된다.

한반도에서 이와 관련한 연구는 한반도 배경지역 강수 중 수용성 이온성분의 화학적 특성 분석 (방 등, 2002), 한반도 배경지역 (안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성 (김 등, 2006), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석 (심 등, 1994), 1998-2004년 봄철에 한라

Received 24 May, 2013; Revised 3 September, 2013;

Accepted 9 September, 2013

\*Corresponding author : Dong-In Lee, Department of Environmental Atmospheric Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

Phone: +82-51-629-6639, Fax : +82-51-625-2665

E-mail: leedi@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산 1100 고지에서 채취한 PM2.5 미세먼지의 화학 특성(김 등, 2007), 소백산을 중심으로 풍상·풍하측에서의 강수 중 수용성 이온 성분에 관한 연구(최 등, 1995), 가을철 대기환경 중 수용성 이온성분의 침적 특성(강 등, 2006), 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성(박과 황, 1997) 등의 다양한 연구가 있었다. 2007년 제 4차 IPCC 보고서에 따르면, 해양 산성화가 가속되고 있고, 1750년 이후 pH는 평균 0.1 감소했다는 결과를 나타내었다.

우리나라 대기오염은 중국대륙으로부터 기상학적인 요인에 따라 대기오염물질의 장거리 이동에 의해 영향을 많이 받게 된다. 특히 부산은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 한반도의 남동쪽에 위치하므로 북서쪽에 위치한 중국과 한반도 내륙으로부터 배출되는 대기오염물질이 함께 동쪽으로 이동해 나아가므로 대기오염의 영향을 파악하는데 적합한 지점으로 사료된다.

한반도에서의 다양한 강수의 화학적 성분에 관한 연구가 있었으나, 해마다 그리고 지역마다 강수의 화학적 성분과 농도의 변동이 다르게 나타나 그 특징을 파악하기 어렵다. 특히 한반도 내의 비교연구가 아닌 다른 나라와의 비교 연구가 부족하다. 따라서 본 연구에서는 대한민국의 남동쪽에 위치한 부산에서 2009년 상시관측을 통하여 수집된 강수의 계절에 따른 강수 산성도의 분석과 그 원인이 되는 강수 중 수용성 이온 성분의 화학적 특성을 함께 알아보았다. 또한 본 연구의 결과를 중국(광저우, 난징, 베이징, 시아밍, 진화), 대한민국(서울), 싱가포르(싱가포르), 인도(티루파티), 터키(앙카라), 스페인(몬트세니), 미국(뉴욕 애디론덱), 그리고 브라질(과이바) 등 7개국 12개 지역과의 비교를 통해 화학적 특성을 알아보았다.

## 2. 자료 및 분석 방법

강수 시료는 대한민국의 남동쪽에 위치한 부산광역시 남구 대연동 부경대학교 충무관 옥상(동경 129.06°, 북위 35.08°)에서 관측을 통해 수집하였다. 2009년 1월 1일부터 12월 31일까지 강수가 시작하는 시점부터 끝나는 시점까지를 기준으로 하였으며, 24시간 이상 지속 또는 단속적으로 내린 강수의 경우, 당일 9시부터 익일 9시까지를 당일 시료로 취급하였다. 기상자료는

부산광역시 남구 대연3동 부경대학교에서 관측한 기상청 대연동 지점의 온도, 강수량 자료를 이용하였다.

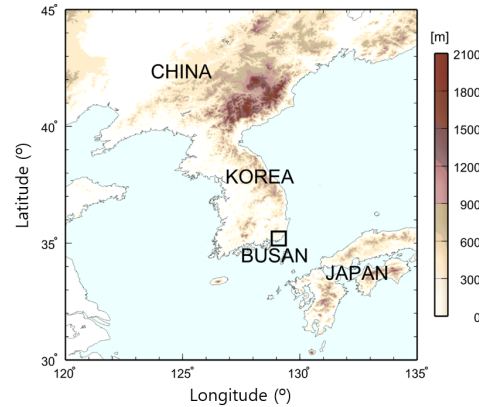


Fig. 1. Location and topography of Busan.

Fig. 2와 같이 강수의 화학적 분석을 실시하였으며, pH와 전기전도도는 Eutech Instruments의 CyberScan PC 6000의 pH/Conductivity Meter를 이용하여 시료 수거 후 즉시 측정하였다. 이온성분 분석을 위하여 시료를 채취하여 4°C 냉장 상태에서 보관 후 최대 2주 이내에 분석을 실시하였다. 강수 중 이온성분의 분석은 membrane 0.45µm 필터로 여과한 후 이온크로마토그래피를 이용하였으며, Table 1과 같이 Alltech의 Model 651, 641와 Perkin-Elmer의 Series 200의 기기를 이용하였다. 분석 성분은 수용성이온성분인 양이온( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )과 음이온( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )을 분석하였다.

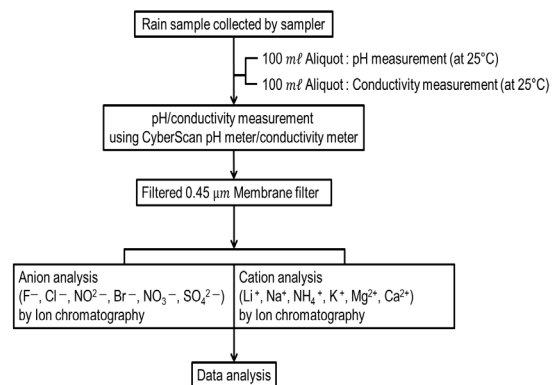


Fig. 2. The flow chart for chemical analysis of precipitation.

**Table 1.** Instrumental conditions for ion chromatography systems

Parameter	Cation	Anion
Eluent	20 mM MSA (Fluka)	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1.7 mM NaHCO <sub>3</sub>
Flow rate	1.0 ml/min	2.0 ml/min
Column	Universal cation 7 μ	Allsep anion 7 μ
Suppressor	CSRS (Cation Self Regeneration Suppressor)	ASRS (Anion Self Regeneration Suppressor)
Detector	Conductivity Cell Detector	Conductivity Cell Detector
Output range	10 μs	10 μs
Ionic species	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

강수의 pH, 전기전도도 및 수용성 이온성분농도에 대한 평균치는 강수량을 고려한 가중평균 (Volume-Weighted arithmetic Mean; VWM)으로 계산하였다 (정과 이, 2003). 또한 비해양 유래성분의 양을 산출하기 위하여 nss (non sea salt)로 표시하였으며, nss-Ca<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 다른 이온 성분들과 함께 계산하였다.

산성이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 중화시키는데 있어서 알칼리성 이온인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 등의 중화기여도 (Neutralization factor : NF)를 다음과 같이 계산하였다 (박과 임, 2006).

$$\text{Neutralization Factor} = \frac{[X^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

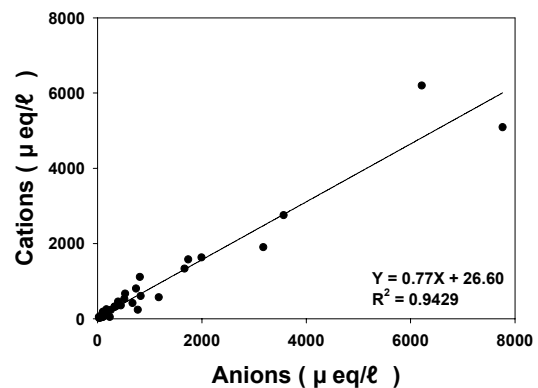
여기서 [X<sup>+</sup>], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]는 각각 알칼리성 이온, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 당량농도이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 신뢰성 검토

강수샘플 자료의 분석을 위해서는 자료의 신뢰도 검증과정은 필수로 요구된다. 본 연구에서는 이온밸런스의 정량화된 기준을 사용하여 강수샘플 자료의 검증을 실시하였다. 이론적으로 총 양이온의 농도와 총 음이온의 농도가 정확하게 일치해야 하나 실제적으로 차이가 나는 경우가 있다. 이는 분석의 오차가 있거나 측정되지 않은 주요 이온성분이 있을 경우에는 일치하지 않게 된다.

Fig. 3은 2009년 1월부터 12월까지 수집된 강수샘플의 이온밸런스 법을 통한 검증결과를 나타낸 것이다. 가로축은 음이온의 당량 농도 총합, 세로축은 양이온의 당량 농도 총합을 나타낸다. 분석 자료의 신뢰성을 검토해 본 결과, 총 양이온의 농도와 총 음이온의 농도의 상관성 (R<sup>2</sup>)은 0.9429으로 높은 관계를 나타내었다. 이는 서 (2010)의 논문 0.93, 박과 임 (2006)의 결과 0.93보다 높은 상관성을 나타내어 신뢰하기 적합한 자료로 판단된다. Table 2는 2009년 부산에 내린 강수의 날짜, 강수량, pH, 전기전도도, 이온농도를 나타낸 것으로 총 45개의 사례를 정리하여 나타내었다. 본 결과를 바탕으로 자료에 대한 신뢰 및 검증이 가능하다.



**Fig. 3.** Linear regression fits between anion and cation for water soluble components.

**Table 2.** Date, rain amount, pH, conductivity and ion concentration of cations and anions in each season

No	Season	Date	Rain (mm)	pH	Conduc-tivity	Cation						Anion					
						Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1		03.03	2.0	5.13	77.52	-	240.04	69.64	100.10	386.08	832.51	-	1610.24	-	-	181.63	201.81
2		03.05-06	10.0	4.56	40.06	0.48	43.12	33.49	17.12	1.05	18.34	1.68	41.17	0.69	-	25.84	38.36
3		03.13	24.5	5.26	34.90	1.35	96.09	30.88	10.91	16.25	25.60	0.90	109.42	-	0.28	20.97	43.97
4		03.19	2.0	3.92	117.10	-	149.56	137.09	21.48	62.48	154.61	4.88	156.13	-	0.56	91.14	261.71
5	Spring	03.21-22	24.5	4.83	23.65	2.32	91.32	28.71	45.33	0.40	18.43	0.43	62.37	-	-	9.32	36.01
6		04.13-14	18.5	7.45	40.53	1.60	14.14	12.43	8.90	0.35	6.63	0.36	8.79	0.11	-	6.17	11.37
7		04.20	48.5	5.09	29.71	0.46	45.66	37.01	16.36	8.99	11.83	0.49	46.57	-	-	15.88	48.17
8		04.24-25	29.5	4.83	90.10	0.95	16.38	25.56	17.16	6.84	13.09	0.43	27.37	-	-	14.96	31.57
9		05.12	4.5	4.24	87.70	-	46.59	107.23	19.42	15.77	42.88	2.20	45.09	-	-	66.49	143.88
10		05.20-21	28.0	8.54	283.40	0.36	13.99	23.47	255.93	7.15	21.96	1.04	270.12	-	-	17.55	38.58
11		05.21	67.5	5.07	31.15	-	28.04	35.88	15.18	10.52	1.04	0.94	28.93	-	-	18.96	42.21
12		06.21-22	62.5	4.30	140.00	-	10.68	21.07	-	-	-	5.29	11.07	-	-	12.22	34.97
13		06.22	42.5	5.10	95.50	-	9.34	16.93	-	-	-	-	10.99	-	-	10.11	27.54
14		06.28-29	31.0	4.90	118.00	-	43.56	18.90	-	-	-	0.97	38.27	0.71	-	22.14	48.55
15		06.30-07.01	54.0	4.97	111.70	-	11.93	32.70	-	-	-	0.81	9.95	0.44	-	21.14	53.90
16		07.07	261.5	5.48	82.80	-	24.94	-	774.81	-	-	-	738.31	-	-	-	-
17		07.07-07.08	107.0	5.68	66.30	-	38.68	-	82.23	-	-	-	110.02	-	-	7.48	23.53
18		07.08	5.0	3.84	184.20	-	9.96	35.61	0.00	-	-	1.11	20.02	-	-	67.72	147.21
19		07.08-07.09	0.5	3.79	126.50	-	104.42	330.36	1016.08	-	123.79	6.88	882.35	-	-	286.08	562.73
20		07.12-07.13	13.5	5.90	103.40	-	70.17	59.19	472.41	-	63.47	1.19	426.52	-	-	27.42	74.48
21		07.13	11.5	4.47	167.90	-	23.25	43.72	67.19	-	-	-	69.38	-	-	21.21	53.51
22	Summer	07.15	4.5	5.23	115.60	-	195.99	38.93	26.46	47.01	-	15.46	211.11	-	-	24.87	77.41
23		07.15-07.16	221.0	5.29	114.40	-	13.65	-	62.85	-	-	2.83	59.04	-	-	2.66	7.15
24		07.16	62.0	4.81	144.60	-	13.87	13.10	31.34	-	-	8.08	35.40	-	-	7.39	23.86
25		07.16-07.17	1.0	3.95	202.30	-	28.80	292.75	-	-	95.04	9.88	41.84	-	-	227.40	393.26
26		07.20-07.21	23.0	4.54	163.50	-	42.59	48.35	18.56	-	-	4.54	54.44	-	-	38.58	87.67
27		07.23-07.24	23.0	6.12	78.10	-	12.89	15.44	574.32	-	-	46.07	745.71	-	-	10.93	25.61
28		07.28-07.29	50.5	4.97	14.62	-	30.85	15.78	298.53	-	-	7.69	327.34	-	-	6.60	32.89
29		08.06-08.07	0.5	4.45	33.96	-	47.06	51.06	-	-	-	3.47	48.67	-	-	25.15	103.00
30		08.07	10.0	6.62	23.58	-	27.98	15.93	11.83	-	-	2.26	29.54	-	-	10.25	53.60
31		08.11-12	27.0	4.82	26.19	-	84.42	20.77	17.15	-	-	2.35	111.48	-	-	16.96	45.18
32	08.12-13	3.0	6.90	104.20	-	325.26	48.49	37.03	103.75	594.90	3.46	343.30	-	-	134.01	331.39	
33	09.27-28	23.0	4.32	35.42	-	23.65	16.89	-	-	-	-	25.98	-	-	19.75	54.07	
34	Autumn	10.17	4.5	5.80	62.76	-	186.79	80.45	16.48	49.22	122.17	-	198.20	-	-	68.24	129.59
35		11.10-11	11.0	8.66	26.56	-	33.22	16.56	145.48	11.60	39.89	-	153.79	-	-	8.01	10.20
36		11.13-14	11.0	4.67	13.34	-	87.57	8.47	21.09	19.30	28.65	-	79.53	-	-	4.43	15.70
37		01.29-30	12.0	5.49	14.75	48.13	50.03	184.61	4517.83	39.80	250.29	-	7523.73	32.23	5.02	147.14	54.83
38		02.13	22.0	5.09	93.58	41.51	212.52	268.27	678.46	349.18	349.16	29.50	2858.32	25.97	3.92	157.66	100.99
39		02.13	2.0	4.23	119.90	-	89.00	1497.06	3619.90	208.08	785.54	-	5072.74	-	-	821.32	318.97
40		02.19-20	14.0	6.91	59.08	-	35.66	269.43	2297.29	-	150.34	-	3249.52	-	-	246.10	71.14
41	Winter	02.22	14.0	7.54	36.85	-	67.35	153.25	1005.71	78.30	25.58	-	1474.78	14.13	-	121.65	57.69
42		02.24-25	5.0	4.00	23.93	-	31.69	135.89	39.82	-	29.66	-	502.91	9.97	-	206.39	54.13
43		02.26-27	6.0	4.42	76.60	-	70.49	198.36	39.84	98.88	162.49	22.65	635.67	-	-	418.82	95.44
44		12.09-10	2.5	4.38	82.67	-	151.88	69.06	16.62	43.03	73.45	-	156.19	-	-	107.11	183.23
45		12.10-11	11.5	4.14	71.37	-	9.96	12.62	-	-	-	-	15.32	-	-	3.73	11.47

3.2. pH와 전기전도도

2009년 1월 1일부터 12월 31일까지 강수 샘플은 봄철 11개, 여름철 21개, 가을철 4개, 겨울철 9개로 총 45개였으며, pH 측정값의 전체 범위는 3.79 ~ 8.66으로 나타났다. 그 중 Table 3에서 보는 바와 같이 4.0 ~ 5.5 pH범위 안에는 총 30번으로 이는 전체 강수의 54% 이상에 해당되었다 (Fig. 4).

Table 3. Frequency of pH at each channel

pH	frequency (number)	Percentage (%)
3.5 ~ 4.0	4	7.3
4.0 ~ 4.5	10	18.2
4.5 ~ 5.0	10	18.2
5.0 ~ 5.5	10	18.2
5.5 ~ 6.0	3	5.5
6.0 ~ 6.5	1	1.8
6.5 ~ 7.0	3	5.5
7.0 ~ 7.5	1	1.8
7.5 ~ 8.0	1	1.8
8.0 ~ 8.5	0	0.0
8.5 ~ 9.0	2	3.6

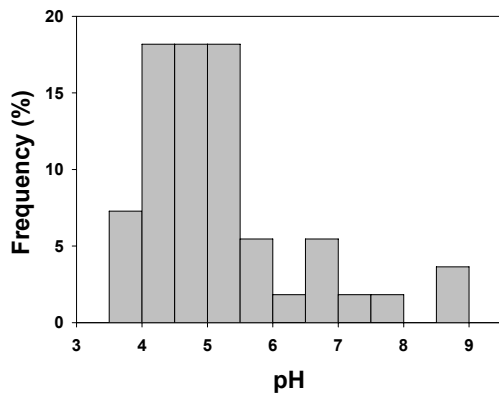


Fig. 4. Frequency distribution of pH at each channel.

Table 4와 Fig. 5에 계절적으로 나누어 pH 값을 살펴본 결과, 평균 pH는 5.32였고, 겨울에는 5.55로 평균보다 높고 여름에는 5.23으로 평균보다 약간 낮았으나 큰 차이를 보이지 않았다. 평균 전기전도도 값은

86.77  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었고, 여름철에는 96.69  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 평균값보다 약 9.92  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도 높고 가을철에는 31.03  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 평균값보다 약 55.74  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도 낮게 나타났다. 전기전도도 값으로부터 강수에 함유되어 있는 이온성분의 정도가 여름이 다른 계절에 비해 강수에 이온성분이 많이 함유된 것을 알 수 있었다. 특히, 서(2010)의 결과와 같이 여름철이 다른 계절에 비해 pH가 낮고 전기전도도가 매우 높게 나타나 강수의 이온화가 활발함을 나타내었다.

Table 4. Average concentration of pH, conductivity and accumulated rain amount at each season

	pH (pH)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Rain amount (mm)
Spring	5.54	67.46	347.0
Summer	5.23	96.69	1,222.0
Autumn	5.50	31.03	165.0
Winter	5.55	60.96	94.5
Average	5.32	86.77	1,828.5

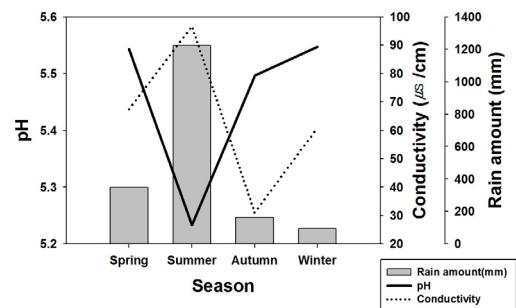


Fig. 5. Relationship between pH, conductivity and rain amount in each season.

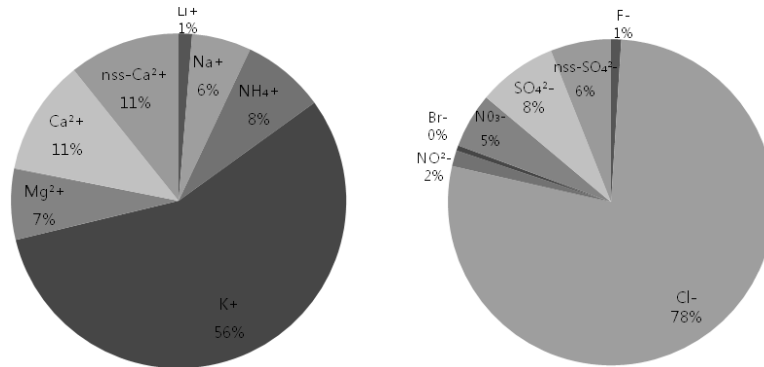
3.3. 이온성분

Table 5에 양이온  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 음이온  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 분석결과를 나타내었다.

Fig. 6에서 양이온은  $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  순으로 많았고, 음이온에서는  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Br}^-$  순으로 나타났다.

**Table 5.** Average concentration of cations and anions

Cation(+)	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
Average	7.70	34.09	47.70	334.70	40.90	66.38	63.94
Anion(-)	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Average	4.87	376.53	7.57	2.56	26.47	38.22	29.17

**Fig. 6.** Pie graphs of average ion concentration percent in cation and anion.

양이온에서는 K<sup>+</sup>가 334.70  $\mu\text{eq}/\ell$ 으로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이는 전체 양이온성분의 56%로 절반 이상을 차지하였다. 음이온에서는 Cl<sup>-</sup>이 376.53  $\mu\text{eq}/\ell$ 으로, 이는 전체 음이온 성분의 78%에 해당되며 다른 음이온성분들에 비해 월등히 높은 농도 값을 보였다. 양이온 K<sup>+</sup>는 토양기원의 자연 발생 입자로서 관측지점이 한반도 내륙의 영향을 받았음을 알 수 있고, 음이온 Cl<sup>-</sup>는 해양기원의 자연 발생 입자로서 관측지점이 해양의 영향을 크게 받았음을 알 수 있다. 이는

관측지점인 부산의 부경대학교가 내륙지역과 동시에 연안 해양지역에 해당되므로 이와 같은 결과를 보였음으로 사료된다.

Table 6과 Fig. 7에 계절적으로 나누어 양이온과 음이온 농도를 살펴본 결과 양이온 중 가장 높은 농도 값을 보인 K<sup>+</sup>는 1,588.41  $\mu\text{eq}/\ell$ 로 겨울에 높게 나타났고, 음이온 중 가장 높은 농도 값을 보인 Cl<sup>-</sup>는 207.76  $\mu\text{eq}/\ell$ 로 여름에 매우 높게 나타났다.

**Table 6.** Average concentration of cations and anions in each season

Cation(+)	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
Spring	1.01	43.37	32.94	44.45	11.34	20.03	18.29
Summer	-	25.84	24.63	321.30	69.71	155.47	151.02
Autumn	-	2.06	0.25	0.47	21.19	49.20	45.92
Winter	43.85	89.57	215.91	1,588.41	177.31	206.78	202.73
Anion(-)	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Spring	0.79	0.38	0.31	0.30	0.06	0.15	0.11
Summer	1.15	266.48	0.54	-	11.62	31.60	25.06
Autumn	-	0.37	-	-	0.06	0.14	0.10
Winter	28.03	0.97	22.75	4.31	0.03	0.01	0.01

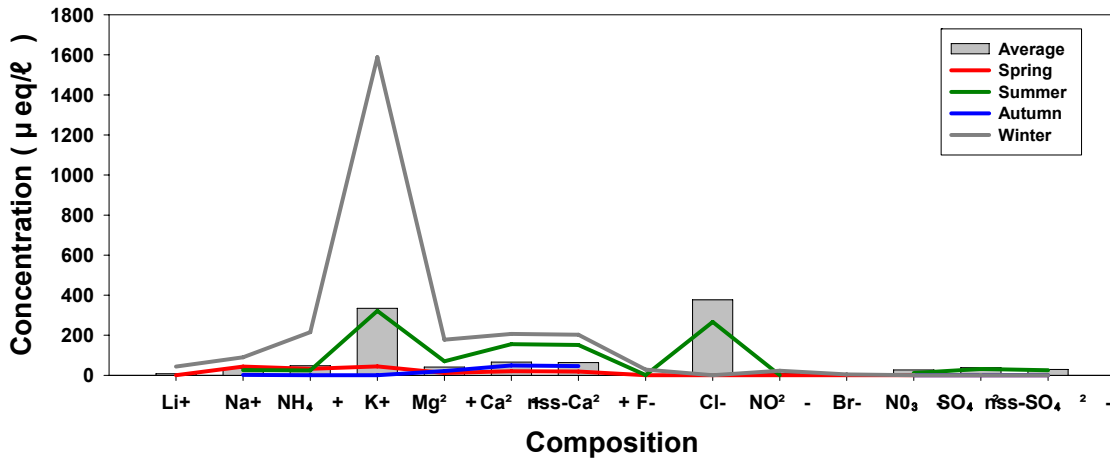


Fig. 7. Concentration of ion compositions in each season.

Fig. 8에 계절별 양이온과 음이온 농도 비율을 알아 보면 봄에는 양이온  $K^+$ 가 26%,  $Na^+$ 가 25%,  $NH_4^+$ 가 19%로 큰 비율을 차지하였으며, 음이온  $F^-$ 가 38%,  $Cl^-$ 가 18%,  $NO_2^-$ 가 15%로 나타났다. 여름에는  $K^+$ 가 43%,  $Ca^{2+}$ 가 21%,  $nss-Ca^{2+}$ 가 20%로 나타났으며, 음이온  $Cl^-$ 가 79%로 큰 비율을 차지하였다. 가을에는 양이온  $Ca^{2+}$ 가 41%,  $nss-Ca^{2+}$ 가 39%,  $Mg^{2+}$ 가 18%로 높은 비율을 차지하였으며, 음이온  $Cl^-$ 가 56%,  $SO_4^{2-}$ 가 21%로 큰 비율을 나타내었다. 겨울에는  $K^+$ 가 63%로 큰 비율을 차지하였으며,  $F^-$ 가 50%,  $NO_2^-$ 가 40%로 높은 비를 보였다.

Table 7. Composition ratio of major ions at each season

	$Na^+/Cl^-$	$NO_3^-/SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}/SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}/Cl^-$
Spring	113.36	0.44	134.87	52.34
Summer	0.10	0.37	4.92	0.58
Autumn	5.57	0.43	350.12	133.10
Winter	92.00	2.35	14,709.42	212.40
Average	0.09	0.69	1.74	0.18

Table 8. Neutralization factors of cations at each season

	$Li^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$
Spring	4.72	203.36	154.46	208.40	53.15	93.90
Summer	-	0.60	0.57	7.43	1.61	3.60
Autumn	-	10.27	1.27	2.37	105.78	245.63
Winter	930.69	1,901.18	4,583.07	33,716.11	3,763.68	4,389.29
Average	0.12	0.53	0.74	5.17	0.63	1.03

Table 7에 계절별로 주요이온의 구성비를 비교해 본 결과, 빗물의 산성도를 강하게 유발하는 원인 물질로 보고되고 있는  $NO_3^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 비 ( $NO_3^-/SO_4^{2-}$ )는 겨울철에 2.35  $\mu eq/l$  이고 다른 계절에는 1  $\mu eq/l$  이하의 값으로 평균 0.69  $\mu eq/l$ 의 값을 보였으며, 이는 다른 계절과는 달리 겨울철에 질산염 계통이 황산화물 계통의 오염원보다 2배 이상 높은 비율로 분포함을 알 수 있었다. 또한  $Ca^{2+}$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 비 ( $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ )는 겨울철에 14,709.42  $\mu eq/l$ 으로 평균 1.74  $\mu eq/l$ 의 다른 계절에 비해 높은 값을 보였다.

중화기여도 (NF)에서는  $K^+$ 의 NF가 겨울철에 33,716.11의 값을 가지며 평균 5.17로 다른 성분들에 비해 매우 우세한 것으로 나타났다 (Table 8). 이는 다른 계절에 비해 겨울철에 산성이온인  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 를 중화시키는데 있어서 알카리성 이온인  $K^+$ 의 중화기여도가 월등히 높음을 알 수 있다.

Cao 등 (2009)은 중국, 싱가포르, 인도, 터키, 스페인, 미국, 브라질 등에서 관측된 강수 성분에 대한 결

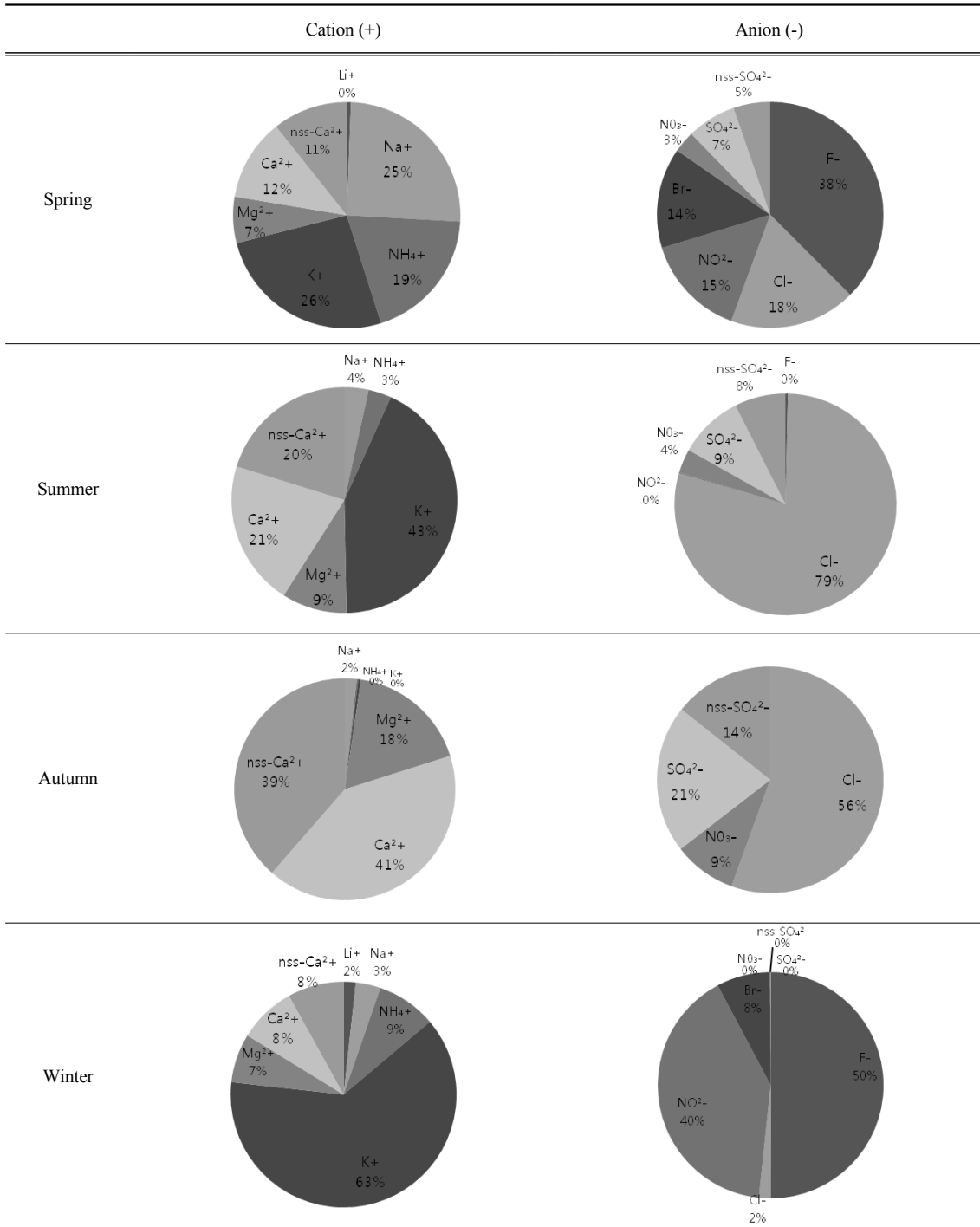


Fig. 8. Pie graphs of average concentration percent of cations and anions at each season.



과를 비교한바 있다. 2009년 1월 1일부터 12월 31일 까지 부산의 부경대학교에서 관측한 강수의 화학분석 자료를 다른 지역들에서의 연구 결과와 비교해 보면 Table 9와 같다. 부산 지점에서 관측한 양이온에서는  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ 가 다른 지역들에 비해 높은 값을 나타내며, 음이온  $Cl^-$ 가 다른 지역들에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 관측지점인 부산이 내륙의 특징과 동시에 해양의 특징을 가짐으로서 두 영향을 동시에 나타낸 것으로 사료된다.

Table 10에 주요이온의 구성비를 비교해 본 결과  $Na^+/Cl^-$ 의 값이 매우 낮게 나타났는데, 이는  $Na^+$ 에 비해  $Cl^-$ 의 값이 상대적으로 크게 나타난 결과로 보인다.  $Ca^{2+}/Cl^-$ 의 값 또한 매우 낮게 나타나  $Ca^{2+}$ 에 비해  $Cl^-$ 의 값이 매우 크게 나타난 결과로 보인다.

$NO_3^-/SO_4^{2-}$ 의 값은 0.69로 다른 지점들에 비해 매우 높게 나타났으며,  $Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ 의 값은 1.74로 이 또한 다른 지점들에 비해 매우 높게 나타났다.

**Table 10.** Composition ratio of major ions at each region

Area	$Na^+/Cl^-$	$NO_3^-/SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}/SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}/Cl^-$
This study(Busan, Korea)	0.09	0.69	1.74	0.18
Guangzhou, South China	0.63	0.33	0.63	1.19
Jinhua, China	0.74	0.33	0.50	5.63
Nanjing, China	0.16	0.16	1.22	2.06
Xiameng, China	1.52	0.35	0.69	1.81
Beijing, China	0.52	0.34	0.77	6.06
Singapore	0.96	0.27	0.19	0.47
Seoul, Korea	0.58	0.42	0.49	1.92
Tirupati, India	0.98	0.32	1.18	4.45
Ankara, Turkey	0.76	0.61	1.49	3.50
Montseny, Spain	0.79	0.45	1.25	2.02
Adirondack, New York	0.75	0.61	0.10	1.68
Guaiba, Brazil	1.11	0.17	0.62	1.00

**Table 9.** Ion concentrations at each region

Area	pH	$NH_4^+$	$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$F^-$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$
This study(Busan, Korea)	5.32	47.70	334.70	34.09	66.38	40.90	4.87	376.53	26.47	38.22
Guangzhou, China <sup>a</sup>	4.49	70.60	32.90	55.00	103.60	17.00	12.70	86.80	53.40	163.30
Jinhua, China <sup>b</sup>	4.54	81.10	4.73	6.27	47.90	3.45	9.05	8.51	31.20	95.20
Nanjing, China <sup>c</sup>	5.15	193.00	12.10	23.00	295.00	31.70	19.10	143.00	39.60	242.00
Asia Xiameng, China <sup>d</sup>	4.57	37.70	3.58	36.10	42.90	9.87	15.30	23.70	22.10	62.50
Beijing, China <sup>e</sup>	6.01	234.00	12.00	16.30	191.00	33.80	12.90	31.50	84.10	249.00
Singapore <sup>f</sup>	4.20	19.10	7.20	32.80	16.10	6.54	-	34.20	22.30	83.50
Seoul, Korea <sup>g</sup>	4.70	66.40	3.50	10.50	34.90	6.90	-	18.20	29.90	70.90
Tirupati, India <sup>h</sup>	6.78	20.40	33.90	33.10	151.00	50.50	4.72	33.90	40.80	128.00
Europe Ankara, Turkey <sup>i</sup>	6.30	86.40	9.80	15.60	71.40	9.30	-	20.40	29.20	48.00
Montseny, Spain <sup>j</sup>	6.40	22.90	4.00	22.30	57.50	9.80	-	28.40	20.70	46.10
North & South America Adirondack, New York <sup>k</sup>	4.45	10.50	0.33	1.61	3.59	0.99	-	2.14	22.60	36.90
Guaiba, Brazil <sup>l</sup>	5.71	30.50	3.15	10.90	9.83	4.60	4.96	9.81	2.74	15.90

a Cao et al. (2009).

d Zhao (2004).

g Lee et al. (2000).

j Avila and Alarcon (1999).

b Zhang et al. (2007).

e Yang et al. (2004).

h Mouli et al. (2005).

k Ito et al. (2002).

c Tu et al. (2005).

f Hu et al. (2003).

i Topcu et al. (2002).

l Migliavacca et al. (2005).

#### 4. 결론

본 연구에서는 한반도 남동쪽에 위치한 부산에서 2009년 1월부터 12월까지 상시관측을 통하여 수집된 45개 시료를 이용하여, 강수의 pH, 전기전도도, 수용성 이온 성분의 화학적 특성을 알아보았으며, 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 45개 시료의 총 양이온의 농도와 음이온의 농도 상관성은  $R^2 = 0.9429$ 로 높게 나타났으며, 이는 WMO/GAW에서 허용하는 오차범위 이내의 결과를 얻어 신뢰성을 확보할 수 있었다.
2. 전체 강수의 평균 pH는 5.32이며 3.79 ~ 8.66의 범위에 있었다. 계절적으로 겨울에 pH 5.55, 여름에 pH 5.23으로 나타났으나 편차는 작게 나타났다. 전체 강수의 평균 전기전도도는 86.77  $\mu$ S/cm이었고, 여름에 96.69  $\mu$ S/cm, 가을에 31.03  $\mu$ S/cm로 편차가 크게 나타났다. 이는 여름이 다른 계절에 비해 강수에 이온성분이 많이 함유된 것으로 추측할 수 있다.
3. 전체 이온 성분을 분석해 본 결과, 양이온은  $K^+ > Ca^{2+} > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > Na^+ > Li^+$  순으로 많았고, 음이온에서는  $Cl^- > SO_4^{2-} > nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NO_2^- > F^- > Br^-$  순으로 나타났다. 양이온에서는  $K^+$ 가 334.70  $\mu$ eq/ $\ell$ 으로 전체 양이온의 56%를 나타내었으며, 음이온에서는  $Cl^-$ 이 376.53  $\mu$ eq/ $\ell$ 으로 전체 음이온의 78%를 나타내었다.
4.  $K^+$ 의 중화기여도가 겨울철에 월등히 높은 값을 가지며 평균 5.17로 다른 성분들에 비해 매우 우세한 것으로 나타났는데, 이는 다른 계절에 비해 겨울철에 산성이온인  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 를 중화시키는데 있어서 알칼리성 이온인  $K^+$ 의 중화기여도가 월등히 높음을 알 수 있다.
5. 중국, 싱가포르, 인도, 터키, 스페인, 미국, 브라질 등 다른 지역들과 비교해 보았을 때, 양이온의 경우  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , 음이온에서는  $Cl^-$ 가 높은 농도를 나타내었다. 이는 관측지점인 부산이 내륙 지역이 가지는 강수의 특성과 동시에 해양에서의 강수 특성 영향을 동시에 나타낸 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2013년도 교육과학기술부의 재원으로 부터 국제과학기술협력재단의 지원(No. 200603874)을 받아 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- Avila, A., Alarcon, M., 1999, Relations between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain, *Atmos. Environ.*, 33, 1663-1667.
- Bang, S. Y., Choi, J. C., Park, S. S., Cho, K. S. Oh, S. N., 2003, A study on the properties of ionic components in precipitation at background area of the Korean peninsula, *J. Kor. Meteor. Soc.*, 39(1), 29-41.
- Choi, J. C., Lee, M. Y., Lee, S. K., 1995, A study on water-soluble ion components in precipitation in the upstream and downstream regions of the prevailing wind at Mt. Sobaek, *J. Kor. Meteor. Soc.*, 31(4), 353-361.
- Chung, J. D., Lee, C. Ho., 2003, Water soluble ionic components in precipitation at ChungNam west-coast area, *J. Environ. Sci.*, 12(12), 1285-1292.
- Hu, G. P., Balasubramanian, R., Wu, C. D., 2003, Chemical characterization of rainwater at Singapore, *Chemosphere*, 51, 747-755.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007, *Climate change 2007: The scientific basis*, Cambridge University Press.
- Ito, M., Mitchell, M., Driscoll, C. T., 2002, Spatial patterns of precipitation quantity and chemistry and air temperature in the Adirondack region of New York, *Atmos. Environ.*, 36, 1051-1062.
- Kang, G. U., Kim, N. S., Jeon, S. B., 2006, Deposition characteristics of water-soluble inorganic ions in the Iksan ambient air during fall, 2004, *Kor. J. Environ. Health.*, 32(4), 359-372.
- Kim, S. B., Choi, B. C., Oh, S. Y., Kim, S. Kang, G. U., 2006, Acidity and chemical composition of precipitation at background area of the Korean peninsula (Anmyeon, Uljin, Gosan), *J. Kor. Soc. for Atmos. Environ.*, 22(1), 15-24.
- Kim, W. H., Kang, C. H., Hong, S. B., Ko, H. J., Lee,

- W., 2007, Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> fine particles collected at 1100 site of Mt. Halla during spring seasons between 1998 and 2004, *J. Anal. Sci. Technol.*, 20(5), 383-392.
- Lee, B. K., Hong, S. H., Lee, D.S., 2000, Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmos. Environ.*, 34, 563-575.
- Migliavacca, D., Teixeira, E. C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005, Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaiba hydrographic basin, Brazil, *Atmos. Environ.*, 39, 1829-1844.
- Mouli, P. C., Mohan, S. V., Reddy, S. J., 2005, Rainwater chemistry at a regional representative urban site, influence of terrestrial sources on ionic composition, *Atmos. Environ.*, 39, 999-1008.
- Park, J. K., Hwang, Y. S., 1997, The characteristics of chemical components and acidity in the precipitation at Kimhae area, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, 6(5), 461-472.
- Park, J. Y., Lim, H. J., 2006, Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, *J. Kor. Soc. for Atmos. Environ.*, 22(5), 627-641.
- Seo, K. J., 2010, Variation of atmospheric pollutants concentration by raindrop size distribution in southwestern area, Korea, Pukyong National University, Busan, Korea.
- Shim, S. G., Kang, C. H., Kim, Y.-P., 1994, Analysis of rainwater samples in Cheju, *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 10(2), 98-104.
- Topcu, S., Incecik, S., Atimtay, A., 2002, Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey, *Atmos. Res.*, 65, 77-92.
- Tu, J., Wang, H., Zhang, Z., Jin, X., Li, W., 2005, Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992-2003, *Atmos. Res.*, 73, 283-298.
- Yang, F., He, K., Ma, Y., Yu, X., Tanaka, S., Okuda, T., Iwase, T., 2004, Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001-2003, *China Environ. Sci.*, 24(5), 538-541.
- Cao, Y. Z., Wang, S., Zhang, G., Luo, J., Lu, S., 2009, Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China, *Atmos. Res.*, 94, 462-469.
- Zhang, M., Wang, S., Wu, F., Yuan, X., Zhang, Y., 2007, Chemical composition of wet precipitation and anthropogenic influence at a developing urban site in Southeastern China, *Atmos. Res.*, 84, 311-322.
- Zhao, W., 2004, An analysis on the changing trend of acid rain and its causes in Fujian Province, *Fujian Geogr.*, 19 (40), 1-5.