

## 동북아시아 지역 강수의 화학적 성분 비교에 관한 연구

김 선 태·임 봉 빈·辻野 喜 夫·前 田 泰 昭<sup>\*\*</sup>  
대전대학교 환경공학과·日本大阪府公害監視センタ<sup>\*</sup>·日本大阪府立大學 機能物質科學科<sup>\*\*</sup>  
(1998년 1월 19일 접수)

### A Study on the Comparison of Chemical Composition of Precipitation in the Northeast Asia

Sun-Tae Kim, Bong-Been Yim, T. Tsujino<sup>\*</sup>, and Y. Maeda<sup>\*\*</sup>  
Dept. of Environmental Engineering, Taejon University  
<sup>\*</sup>Osaka Prefecture Environmental Pollution Control Center, Japan  
<sup>\*\*</sup>Dept. of Applied Material Science, Osaka Prefecture Univ., Japan  
(Manuscript received 19 January 1998)

Precipitation samples were collected at sixteen sites in Northeast Asia from June 1995 to February 1997, and were analysed for the anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  and for the cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in addition to pH and conductivity measurements.

The quality assurance of chemical composition data was checked by considering the ion balance evaluating by  $|h|$  value and the conductivity balance.

The sum of cation concentrations were slightly greater than the sum of anion concentrations. For the anions,  $\text{SO}_4^{2-}$  clearly dominates in most of sampling sites whereas  $\text{Cl}^-$  is more abundant in coast and rural sites in Japan. For the cations,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  are generally the more abundant ions except when sources of  $\text{Na}^+$  exist.

The contribution rate of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  to acidity are about 70% and 10-30%, respectively. The neutralizing capacity by a major neutralizing cations such as  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  are above 98%(heavy polluted and urban sites in China), above 70%(urban sites in Japan and in Korea, coast sites in China) and above 60%(rural sites in Japan and in Korea), respectively.

Key words : Acid rain, Precipitation chemistry, Ion concentration

#### 1. 서 론

90년대에 들어서 동북아시아 지역에 위치한 국가들 사이의 대기오염 현상은 국지적인 문제에서 국경을 넘어선 국가간의 환경오염문제로 대두되고 있다. 특히 산성우는 수목, 호수, 토양, 건축구조물 등 환경계 전반에 걸쳐 비록 오랜 시간이 걸리지만 그 피해영향은 매우 심각하게 나타나고 있어 유럽에서는 수목해충(pest), 중국에서는 空中鬼 등으로까지 불려지고 있다(原宏, 1991).

우리나라 역시 편서풍의 영향하에서 중국으로부터 이동되어 유입되는 오염물질의 영향으로 산성우에 의한 피해를 예상할 수 있다. 민병승(1996)은 여러 가지 제약 조건이 있지만, 유럽지역에서 이루어진 산성우의 피해지수를 근거로 우리나라에서 예상되는 산성우 피해액을 계산한 결과 2000년에 약 2.5-6조원, 2005년에는 3-7조원에 이르러 1996년도 환경부예산(8.967억원)의 2.8-8배, 정부 총예산액(63조원)의 4.8-11%에 해당한다

고 하였다.

산성우의 축정은 이미 30년전부터 유럽을 중심으로 이루어져 왔으며, 최근에는 강수화학(precipitation chemistry)분야의 발달로 인해 유럽을 비롯한 북미나 일본 등에서 강수성분의 분석(Walter et al., 1987; Idrees et al., 1995; Astrid et al., 1996; Baez et al., 1997; Michael et al., 1997; Yukio et al., 1997), 강수 화학에 있어서의 발생원 형태(Treloar, 1993), 동아시아, 남태평양지역의 산성우 현황(Okita, 1995) 등의 연구가 이루어지고 있다. 우리나라 역시 1983년 7월부터 산성비 자동측정망을 설치하여 운영하고 있으며, 1996년말 41개도시 52개 지점에 설치, 운용되고 있고 1997년까지 42개도시 58개 지점으로 설치할 계획이다(환경부, 1997). 환경부에 의한 측정 이외에도 산성비에 대한 연구(박용남과 송기형, 1993; 최재천 외, 1994; 강공언 외, 1996; 이기호와 허철구, 1996; 김희강 외, 1996)는 활발히 이루어지고 있지만, 동북아시아에서 국

Table 1. Sampling sites in China, Japan, and Korea

Nation	City	Sampling sites
China	Chongqing	Heavy polluted
	Beijing	Urban
	Shanghai	Urban
	Wuhan	Urban
	Hongkong	Urban Coast
Japan	Tokyo	Urban
	Osaka	Urban
	Chiba	Urban
	Kyoto	Rural
	Nara	Rural
	Ibaraki	Rural
	Ishikawa	Coast
	Toyama	Coast
	Fukuoka	Coast
Korea	Taegu	Urban
	Taejon	Rural



Fig. 1. The location of sampling sites.

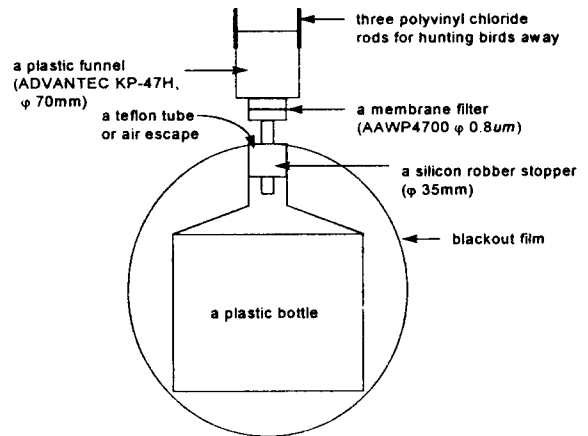


Fig. 2. Schematic of precipitation collecting experimental equipment.

기간에 강수의 화학적인 성분의 분석이나 비교가 이루어진 예는 드물다.

따라서 본 연구에서는 중국, 일본, 한국 등 동북아시아지역에서 동시에 강수를 채취하여 정성 및 정량분석을 한 후, 강수 중 이온성분 분석자료를 이온 및 전기적 물질수지관계에 대한 평가로 자료의 신뢰성을 검토했으며, 국가별 지역특성에 따른 강수의 화학적 성분을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 시료채취 방법

강수(비와 눈)의 채취는 Table 1. 및 Fig. 1.과 같이 동북아시아지역 중 중국 5개지점, 일본 9개지점, 한국 2개지점 등 총 16개 지점에서 실시하였으며, 지역별 강수 특성을 비교하기 위해 중국은 공업지역(Chongqing), 도심지역(Beijing, Shanghai, Wuhan)과 해안지역(HongKong), 일본은 도심지역(Tokyo, Osaka, Chiba), 비도심지역(Nara, Ibaraki)과 해안지역(Ishikawa, Toy-

ama, Fukuoka), 한국은 도심지역(Taegu)과 비도심지역(Taejon)으로 구분하였다. 강수의 총 채취기간은 1995년 6월부터 1997년 2월까지로 지역별로 다소 차이가 있으며, 채취시점과 분석지점간의 거리가 먼 관계로 시료수거의 어려움이 있기 때문에 1개월단위로 시료를 채취하여 1개의 시료로 하였다.

시료채취장치는 Fig. 2.와 같이 여과식 채취장치를 사용하였다. 여과식 채취장치는 수동식에 의한 채취방법으로 간단하게 강수를 채취할 수 있고, 장기간에 걸친 강수채취에 적당한 방법으로 일본에서 고안되어 사용되고 있는 장치이다(酸性雨調査法研究会, 1993). 이 장치의 포집부는 플라스틱 시료통(5 L)을 이용하였으며, 채집부에는 깔대기(plastic funnel, ADVANTEC KP-47H)를 설치하였다. 깔대기 안에는 여지(membrane filter, AAWP4700 0.8 μm)를 설치하여 불용성성분은 여과하고 가용성성분만 유입되도록 하였으며, 깔대기 끝에는 막대를 세워 조류의 접근을 억제하였다. 또한 시료의 수거간격이 장기간이기 때문에 시료통안에서의 조류발생 가

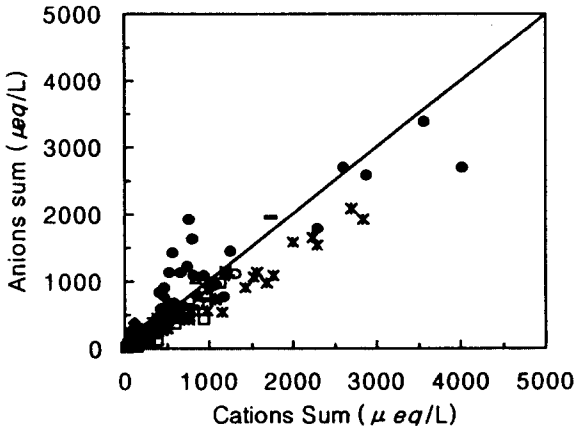


Fig. 3. Scatter diagram of cations sum vs anions sum.

□:Urban sites(Japan) ◆:Rural sites(Japan)  
 △:Coast sites(Japan) ●:Heavy polluted sites(China) ×:Urban sites(China) ○:Coast sites(China) +:Urban sites(Korea) -:Rural sites(Korea)

능성과 온도변화에 의해 시료가 변질될 우려가 있다. 이를 해결하기 위해 aluminum foil과 빛이 통하지 않는 필름(blackout film)으로 시료통을 감싸 조류의 발생을 억제시키고 차광효과로 시료의 변질을 억제하였다.

2.2 분석방법

수거된 시료는 강수량을 측정한 후 전체 강수 중 100 ml를 취해 고밀도 폴리에틸렌 시료병(100 ml)에 담아 냉암소(4℃)에 넣어 보관하였고, 분석시에는 보관된 시료 중에서 일부를 분취하여 사용하였다. pH 측정은 pH meter(Analyser-250, Corning사제)를 이용하여 완충용액으로 보정을 한 후 측정하였으며, 전기전도도는 전기전도도계(CM-20S, TOA사제)를 이용하여 측정하였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 같은 음이온은 액체시료가 용리액과 함께 이동되어 분리칼럼에서 액체시료의 이동속도 차이에 의해 분리되어 검출되는 Ion chromatograph(Dionex 4000i, Diones사제)를 이용하여 분석하였고, 양이온 중 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 원자흡광광도계(Atomic absorption spectrophotometry, AA 6500, Shimadzu사제)로 분석하였으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 흡광광도계(UV/VIS spectrophotometry, UV2100, Shimadzu사제)를 이용하여 인도페놀법(indophenol blue method)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정자료의 신뢰성 검토

채취된 강수시료의 화학적 성분을 분석하고 비교하기 위해서는 먼저 분석자료의 신뢰성이 검토되어야 한다. 최근에 이온수지를 점검하기 위한 방법으로 전기적으로 중성 여부에 의한 확인과 전기전도도 계산치와 측정치 비교에 의한 확인 등 크게 2가지가 이용되고 있다.

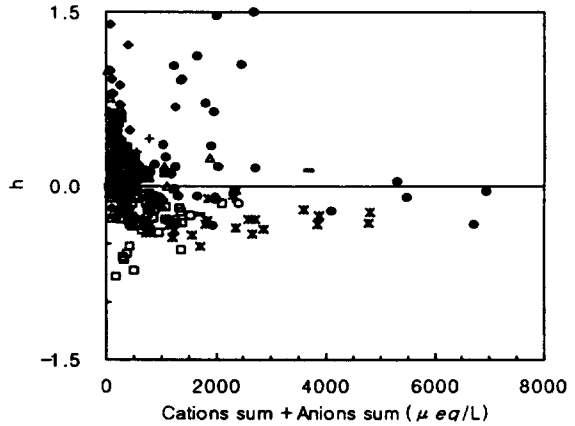


Fig. 4. Scatter diagram of h vs (cations sum + anions sum).

□:Urban sites(Japan) ◆:Rural sites(Japan)  
 △:Coast sites(Japan) ●:Heavy polluted sites(China) ×:Urban sites(China) ○:Coast sites(China) +:Urban sites(Korea) -:Rural sites(Korea)

전기적 중성 즉 이온수지에 의한 확인은 채취된 강수의 수용성 이온성분 중 양이온의 총합(이하 TC)과 음이온의 총합(이하 TA)이 같아야 한다는 것이고, 전기전도도에 의한 방법은 강수 중의 이온성분이 모두 분석되어 있다면 전기전도도 계산치(이하 EC<sub>cal</sub>)와 측정치(이하 EC<sub>meas</sub>)가 같아야 한다는 것이다(Tamaki와 Koyama, 1991; 강공언 외, 1996).

본 연구에서는 먼저 전기적 중성여부에 의한 이온수지평형에 의한 방법을 이용하여 분석자료의 정도를 파악하였다. 이 방법은 강수 중의 당량농도로서 TC와 TA의 비로 나타내는데 이온수지평형이 이루어지면 비는 1이 되고, 강수 중의 양이온 또는 음이온 한쪽이 부족하게 되면 1로부터 멀어지게 된다.

Fig. 3은 분석된 강수 중 양이온과 음이온의 관계를 선형적으로 나타낸 것으로 TC와 TA간에 전반적으로 선형관계가 나타나고 있으나, 대체로 중국 공업지역이 TA가 TC보다 많은 것으로 나타났고, 일본과 중국 도심 지역에서 TC가 TA보다 많은 것으로 나타났다.

또한, 이온수지평형 확인에 의한 신뢰성검토 방법으로 Fig. 4와 같이 h와 TA+TC의 관계를 이용하여 강수 자료를 검토하였다. 여기서 h는 TC≥TA이면 (TA-TC)/TC이고, TA≥TC이면 (TC-TA)/TA로 정의할 수 있다. 이 방법에 의하면 TA와 TC가 균형을 이루게 되면 h값이 0이 되고, |h|값은 부족한 이온성분의 크기를 나타내며, h의 부호는 부족한 이온성분(+: 양이온, -: 음이온)을 나타낸다.

|h|값이 작을수록 큰 분산을 나타내고 있는 것은 농도가 낮을수록 측정오차의 영향이 상대적으로 커진다는 기기분석에서의 일반적인 경향으로서 |h|가 1보다 큰 값은 측정오차가 주 원인인 것으로 판단되었다. |h|값이 1보다 큰 분석자료는 주로 중국 공업지역에

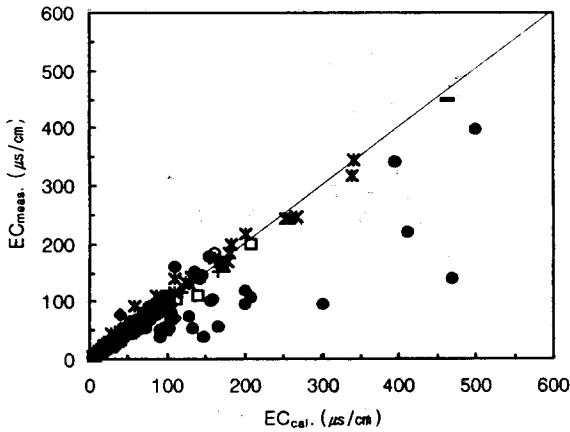


Fig. 5. Scatter diagram of  $EC_{cal}$  vs  $EC_{meas}$ .  
 □:Urban sites(Japan) ◆:Rural sites(Japan)  
 △:Coast sites(Japan) ●:Heavy polluted sites(China)  
 ×:Urban sites(China) ○:Coast sites(China)  
 +:Urban sites(Korea) -:Rural sites(Korea)

서 나타났으며, 부족한 이온에 대해서도 중국 공업지역에서 양이온, 중국 도심지역에서 음이온이 부족한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서도  $|h|$  값이 0.5보다 큰 분석자료에 대해서는 신뢰성이 낮은 것으로 판단하여 제거하였다(酸性雨調査法研究會, 1993; 강공언 외, 1996).

전기전도도 평형에 의한 신뢰성 검토는  $EC_{meas}$ 와  $EC_{cal}$ 를 이용하는 방법으로 전기전도도의 계산은 강수의 주성분 농도로부터 각각의 이온수용액 중 극한 당량 전기전도도를 이용하여 구하였으며, 이용된 식은 다음과 같다(Miles와 Yost, 1982).

$$EC_{cal} = \{389.8[H^+] + 73.6[NH_4^+] + 59.5[Ca^{2+}] + 73.5[Na^+] + 73.5[K^+] + 53.1[Mg^{2+}] + 80.0[SO_4^{2-}] + 71.5[NO_3^-] + 7.4[Cl^-]\} \times 10^{-3}$$

Fig. 5.는  $EC_{meas}$ 와  $EC_{cal}$ 의 상관관계를 나타낸 것으로 중국 공업지역을 제외하고는 전반적으로  $EC_{meas}$ 가  $EC_{cal}$ 보다 크게 나타나고 있어 심상규 외(1994)의 연구결과와 같게 나타나고 있다. 중국 공업지역의 경우 앞의 이온수지평형에 의한 신뢰성 검토에서와 같이 측정자료의 신뢰성이 다소 떨어지는 것으로 보인다. Fig. 6.은  $EC_{meas}/EC_{cal}$ 비와 TC/TA비 사이의 관계를 나타낸 것으로 좌표 (1,1)를 기준으로 이 좌표에서 멀수록 자료의 신뢰성이 떨어지는 것으로 이는 전기전도도의 측정이 잘못되었거나 TC와 TA의 농도측정치가 동시에 크거나 작은 것이다. Fig. 5.를 보면, (1)지역은 양이온의 과다, (2)지역은 음이온의 과다, (3)지역은 양이온의 과소, (4)지역은 음이온의 과소를 의미하고 있는데 중국 공업지역은 음이온이 과다하게 측정되고 있는, 일본 도심지역은 양이온이 다소 과다하게 측정된 것으로 나타나고 있으나, 전반적으로 강우조성이 균형있게 측정됨을 알 수 있다.

이상에서와 같이 이온수지평형에 의한 방법 중  $|h|$

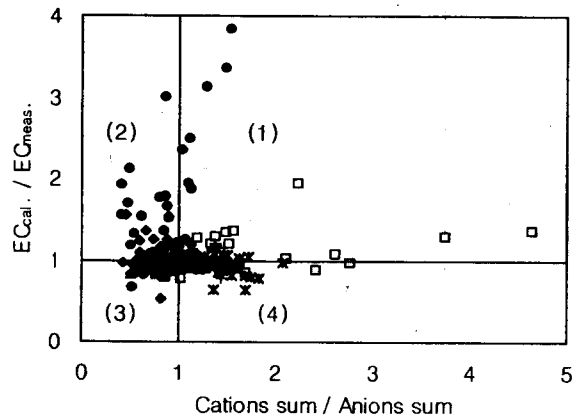


Fig. 6. Scatter diagram of  $(EC_{cal}/EC_{meas})$  vs (cation sum + anion sum).  
 □:Urban sites(Japan) ◆:Rural sites(Japan)  
 △:Coast sites(Japan) ●:Heavy polluted sites(China)  
 ×:Urban sites(China) ○:Coast sites(China)  
 +:Urban sites(Korea) -:Rural sites(Korea)

값을 기준으로 0.5보다 큰 측정자료와 전기전도도 평형에 의한 신뢰성 검토방법에서  $EC_{cal}/EC_{meas}$ 비가  $\pm 0.2$ 이상인 자료가 신뢰성이 떨어진다고 생각되어 이 자료를 제외하고 각 지역별로 강수의 화학적 성분을 비교하였다.

### 3.2 강수의 화학적 성분 비교

Fig. 7.과 Fig. 8.은 강수량을 고려한 강수량가중평균(VWM, volume weighed mean)농도로 구한 강수 중의 이온성분이 차지하는 비율이다. 각 지역별로 강수 중의 이온성분의 비율을 보면, 음이온 중  $SO_4^{2-}$ 는 중국 공업지역( $680.13 \mu eq/l$ )과 도심지역( $485.95 \mu eq/l$ ), 한국 도심지역( $257.05 \mu eq/l$ )에서 80%이상의 비율을 차지하고 있어 산업활동과 난방연료 등으로 화석연료를 다량 사용하고 있는 지역에서 높게 나타나고 있는 것으로 추정된다. 해염입자에서 유래하는 Cl의 경우는 일본 해안지역( $200.87 \mu eq/l$ )과 비도심지역( $39.64 \mu eq/l$ ), 중국 해안지역( $49.76 \mu eq/l$ )이 다른 내륙지방에 비해 높은 비율을 차지하고 있다. 음이온의 구성 경향을 보면, 일본과 중국 도심지역, 중국 해안지역이  $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ , 일본 비도심지역과 해안지역이  $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ , 중국 공업지역과 한국 도심, 비도심지역이  $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 의 순서로 나타나 지역별로 같은 경향을 보이고 있다.

양이온 중  $Ca^{2+}$ 는 주로 토양입자에서 유래하는 물질로 도시에서는 교통수단에 의해 대기 중으로 비산되어 강수에 흡착되거나, 황사현상과 같이 토양입자의 장거리 이동 등에 의해서도 나타난다. 이번 연구에서 중국에서  $Ca^{2+}$ 의 비율이 가장 높게 나타났는데 이는 황사 등 토양입자에 의한 것으로 생각된다.  $NH_4^+$ 는 산업활동, 농업활동, 차량, 토양, 동식물의 퇴적물 등 인간활동과 동물 등에 기인하는 물질로 알려져 있는데, 일본과 한국

Table 2. Contribution of sea salt and conc. of non-sea salt anion in precipitation

Sampling sites		Contribution of sea salt	Concentration of non-sea salt anion ( $\mu\text{eq}/\ell$ )
Japan	Urban	0.26	126.67
	Rural	0.25	90.53
	Coast	0.77	77.52
China	Heavy polluted	0.10	776.18
	Urban	0.12	552.99
	Coast	0.34	121.47
Korea	Urban	0.09	289.64
	Rural	0.09	231.50

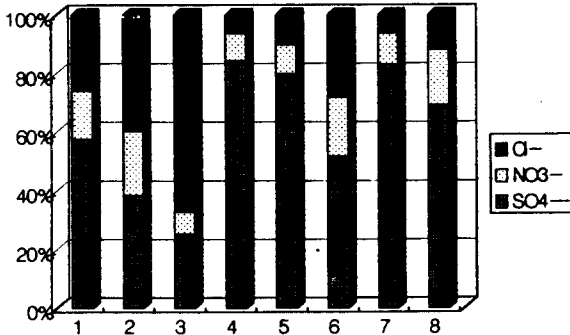


Fig. 7. Composition ratios of anion by VWM concentration in precipitation.

1:Urban sites(Japan) 2:Rural sites(Japan)  
3:Coast sites(Japan) 4:Heavy polluted sites  
(China) 5:Urban sites(China) 6:Coast sites  
(China) 7:Urban sites(Korea) 8:Rural sites  
(Korea)

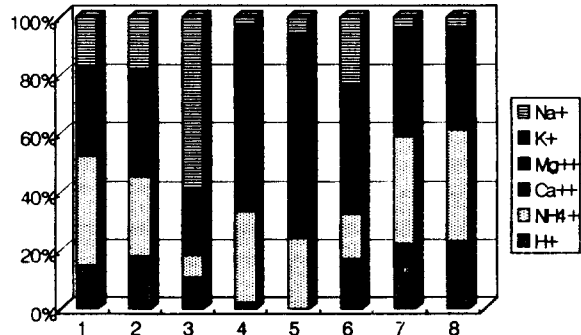


Fig. 8. Composition ratios of anion by VWM concentration in precipitation.

1:Urban sites(Japan) 2:Rural sites(Japan)  
3:Coast sites(Japan) 4:Heavy polluted sites  
(China) 5:Urban sites(China) 6:Coast sites  
(China) 7:Urban sites(Korea) 8:Rural sites  
(Korea)

도심, 비도심지역에서 높은 비율을 나타내고 있어 해안 지역과는 다른 경향을 보이고 있다(구자공과 박경렬, 1993; 김희강 외, 1996).  $\text{Na}^+$ 은 해양에서 유래하는 물질로 알려져 있는데, 일본 해안지역에서  $\text{Na}^+$ 의 비율이 다른 물질에 비해 상당히 높은 비율을 나타내고 있으며, 중국 해안지역의 경우도  $\text{Na}^+$ 의 비율이 크게 나타나 해염입자의 영향을 받은 것으로 생각된다.  $\text{Mg}^{2+}$ 는 일본 해안지역과 중국 공업지역, 도심지역이 다른 지역보다 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타나고 있는데, 이것은 대기 중의 먼지와 해염입자에서 유래되는 물질이라고 생각된다(이기호와 허철규, 1996; Astrid, 1996).

강수 중의 이온성분 중 해양으로부터 유래하는 해염 이온성분(ss-, sea salt)의 양을 파악하는 것은 실제적인 오염원에서 배출되는 오염물질의 양과 구별하기 위해서 필수적이라 할 수 있다. 따라서 해염입자의 기여분을 확실하게 추정하고, 이것으로부터 비해양 유래성분(nss-, non sea salt)의 양을 산출할 필요가 있다(酸性雨調査法研究會, 1993).  $\text{Na}^+$ 은 해양이외의 인위적인 배출원이 존재하지 않고, 해염입자의 조성이 해수의 조성과 일치한다는 가정을 두었다(강공언 외, 1992). 따라서 해수에 존재하는 해염입자의 지표물질인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 관계를 이용하여 해염으로부터 유래한  $\text{ss-Ca}^{2+}$  ( $0.045 \times [\text{Na}^+]$ ),  $\text{ss-SO}_4^{2-}$  ( $0.12 \times [\text{Na}^+]$ )와  $\text{ss-Cl}^-$  ( $1.17 \times$

$[\text{Na}^+]$ )의 양을 구한 후 강수 중의 각 이온농도와 해염이온성분의 차이인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{nss-Cl}^-$ 를 구하였다.

각 지역별로 해염입자가 어느 정도 기여하고 있는가를 알아보기 위해 해염기원입자( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{ss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{ss-Cl}^-$ )의 당량농도 합을 총이온의 당량농도로 나누어 구하였다. 해염입자의 기여율은 일본 해안지역이 77%, 중국 해안지역이 34%로 나타났으며, 일본 해안지역의 경우 도심(26%)과 비도심지역(27%)보다 3배, 한국 도심(9%), 비도심지역(9%)보다는 7배이상 해염입자의 영향을 받은 것으로 보인다. 비해염기원 음이온의 농도를 구해보면, 중국 공업지역과 도심지역이  $776.18 \mu\text{eq}/\ell$ ,  $553.99 \mu\text{eq}/\ell$ 로 가장 높게 나타나고 있으며, 그 다음으로는 한국 도심지역( $289.64 \mu\text{eq}/\ell$ ) > 한국 비도심지역( $231.50 \mu\text{eq}/\ell$ ) > 일본 도심지역( $126.67 \mu\text{eq}/\ell$ ) > 중국 해안지역( $113.75 \mu\text{eq}/\ell$ ) > 일본 비도심지역( $90.53 \mu\text{eq}/\ell$ ) > 일본 해안지역( $69.54 \mu\text{eq}/\ell$ ) 순으로 나타나고 있어 오염물질의 배출이 많은 중국지역과 한국 도심지역이 대기오염물질과 토양 등의 영향을 많이 받은 것으로 추정된다.

강수의 pH 저하에 관계하는 강수 중의 이온성분은  $\text{NO}_3^-$ 와 인위적발생에 의한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 이다(Walter et al., 1887; Michael et al., 1997). Table 3.에서 비해염

Table 3. Equivalence concentration ratios of chemical composition in precipitation

Sampling sites		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + nss-Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + nss-Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + nss-Cl <sup>-</sup>
Japan	Urban	0.23	0.77	0.27
	Rural	0.29	0.48	0.33
	Coast	0.34	0.77	0.44
China	Heavy polluted	0.10	0.87	0.02
	Urban	0.11	0.87	0.002
	Coast	0.31	0.76	0.30
Korea	Urban	0.11	0.88	0.30
	Rural	0.20	0.74	0.38

산성입자들이 pH저하에 어느정도 기여하고 있는지 알아보기 위해 상대적인 비를 구한 결과 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우는 한국 도심지역 > 중국 공업지역 = 중국 도심지역 > 일본 도심지역 = 일본 해안지역 > 중국 해안지역 > 한국 비도심지역 > 일본 비도심지역의 순으로 나타났다. 즉, 일본 비도심지역을 제외한 전 측정지점에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여가 70%이상으로 나타났으며, 그 중 중국의 공업지역과 중국, 한국 도심지역은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여가 90%에 가깝게 나타나 최근 공업화로 산업활동이 활발한 중국의 공업지역과 난방연료의 사용이 많고 공단이 위치하고 있는 한국의 도심지역에서 배출된 대기오염물질의 상당부분이 강수에 반영되었다고 생각된다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우를 보면, 일본 해안지역 > 중국 해안지역 > 일본 비도심지역 > 일본 도심지역 > 한국 비도심지역 > 중국 도심지역 = 한국 도심지역 > 중국 공업지역 순으로 나타났다. 이온성분의 농도와는 달리 기여도에 있어서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여율이 상대적으로 적은 지역에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 기여율이 높게 나타나고 있다. nss-Cl에 의한 기여율은 대부분의 지역에서 미미한 것으로 나타났으나 일본 비도심지역에서 23% 기여하는 것으로 나타났다.

이상과 같이 pH의 저하에 영향을 미치는 비해염 이온 성분으로는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 대부분을 차지하고 있으나, 강공언 외(1992)의 연구와 같이 연료전환에 따른 화석연료 소비감소와 이동오염원의 증가에 따른 이산화질소의 증가가 예상되기 때문에 앞으로는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 pH의 저하의 기여도는 감소하는 반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의한 기여도는 증가할 것으로 생각된다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup> 등 알칼리성 물질이 강수에 흡착되어 존재한다면 강수의 pH를 높이는(산을 중화하는) 작용을 알 수 있다. 이러한 알칼리성 물질의 중화능력을 알아보기 위해 H<sup>+</sup>/(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+nss-Cl<sup>-</sup>)의 당량농도비를 계산한 결과 Table 3.와 같이 중국 공업지역과 도심지역이 98%이상, 일본과 한국 도심지역, 중국 해안지역이 70%이상, 일본과 한국 비도심지역이 60%이상, 일본 해안지역이 56%가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup>에 의해 중화되는 것으로 나타났다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 석탄연소 등의 산업활동과 농업활동에 의해 많이 배출되는 물질이고, nss-Ca<sup>2+</sup>는 토양에 의한 배출이 많은 물질로 중국의 경우 이들 물질에 의한 중화능력이 크게 나타나고 있어 상대적으로 공업단지 등의 배출원과 토사의 이동이 많이 있어 강수의 pH중화에 영향을 미친 것으로 생각된다. 일본과

한국의 도심지역의 경우는 산성물질의 중화능력이 70% 정도로 강공언 외(1992)의 연구에서 나타난 우리나라 서울의 91% 보다 다소 낮게 나타나고 있다. 일본 해안지역의 경우 중화능력이 56%로 나타나 가장 낮은 값을 보이고 있어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup>의 배출이 적은 것으로 보인다.

4. 결 론

동북아시아에 위치한 3개국 16개 지점을 대상으로 1995년 6월부터 1997년 2월까지 강우를 채취하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분석된 TA와 TC의 관계는 전반적으로 선형적인 관계가 나타나고 있으나, 중국 공업지역에서는 TA가 TC보다 많은 것으로 나타났고, 일본과 중국 도심지역에서는 TC가 TA보다 많은 것으로 나타났다. 이것은 EC<sub>meas</sub>/EC<sub>cal</sub>의 비와 TC/TA비 사이의 관계에서도 동일한 결과가 나타났다.

2) 음이온의 구성 경향을 보면, 일본과 중국 도심지역, 중국 해안지역이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 일본 비도심지역과 해안지역이 Cl<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 중국 공업지역과 한국 도심, 비도심지역이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>의 순서로 나타났다. 양이온의 경우는 일본 도심지역과 한국 도심, 비도심지역은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 가장 많은 것으로 나타났고, 일본 비도심지역과 중국 공업지역, 도심지역, 해안지역은 Ca<sup>2+</sup>가 가장 많이 나타났으며, 일본 해안지역은 Na<sup>+</sup>이 가장 많이 나타났다.

3) 해염기원입자에 의한 기여율을 보면, 일본 해안지역이 77%, 중국 해안지역이 34%로 나타났으며, 일본 해안지역의 경우 도심(26%)과 비도심지역(27%)보다 3배, 한국 도심(9%), 비도심지역(9%)보다 7배이상 해염입자의 영향이 있는 것으로 생각된다.

4) nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nss-Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의한 비해염기원 음이온의 농도를 계산한 결과 중국 공업지역 > 중국 도심지역 > 한국 도심지역 > 한국 비도심 지역 > 일본 도심지역 > 중국 해안지역 > 일본 비도심지역 > 일본 해안지역의 순으로 높게 나타났다.

5) nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 pH의 기여율은 중국, 일본, 한국의 대부분의 지역에서 70%이상으로 나타났고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 의한 기여율도 10-30%로 나타났다. nss-Cl에 의한 기여율은 대부분의 지역에서 미미한 것으로 나타났으나 일본 비도심지역의 경우는 23%로 나타났다.

6)  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 에 의한 산성물질 중화능력은 중국 공업지역과 도심지역에서 98%이상, 일본과 한국 도심지역, 중국 해안지역에서 70%이상, 일본과 한국 비도심지역에서 60%이상, 일본 해안지역에서 56%로 나타났다.

참 고 문 헌

강공언, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도심지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191-197.  
 강공언, 이주희, 김희강, 1996, 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석, 한국대기보전학회지, 12(3), 323-332.  
 구자공, 박경렬, 1993, 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2), 147-153.  
 김희강, 조기철, 강공언, 1996, 강수의 화학적 특성 비교, 대한환경공학회지, 18(6), 669-682.  
 민병승, 1996, 동북아시아의 환경문제와 국제협력방안에 관한 연구, 한국환경기술개발원.  
 박용남, 송기형, 1993, 충북 청원군의 강수중의 이온들간의 상관관계, 한국환경과학회지, 2(4), 337-346.  
 심상규, 강창희, 김용표, 1994, 제주도에서의 빗물 이온농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.  
 이기호, 허철구, 1996, 제주도 강우의 화학적 조성 특성에 관하여, 한국환경과학회지, 5(6), 739-748.  
 최재천, 이민영, 이선기, 1994, 고산지역 강수의 화학성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64-72.  
 환경부, 1997, 환경백서 1997년도판.  
 原宏, 1991, 酸性雨 -第1講 酸性雨とpH-, 日本大氣汚染學會誌, 26(1), A1-A8.  
 酸性雨調査法研究會, 1993, 酸性雨調査法 -試料採取, 成分分析及データ整理の手引き-.  
 Astrid Sanusi, Henri Wortham, Maurice Millet and Philippe Mirabel, 1996, Chemical composition of rainwater in Eastern France, Atms. Envir., 30(1), 59-71.

Baez A. P., R. D. Belmont and H. G. Padilla, 1997, Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: A 7-year study, Atms. Envir., 31(6), 915-925.  
 Idrees F. AL-Momani, O. Yavuz Ataman, Mohammad A. Anwari, Semra Tuncel, Cevdet Kse and Grdal Tuncel, 1995, Chemical composition of precipitation near an industrial area at izmir, Turkey, Atms. Envir., 29(10), 1131-1143.  
 Michael R. Williams, Thomas R. Fisher and John M. Melack, 1997, Chemical composition and deposition of rain in the central amazon, Brazil, Atms. Envir., 31(2), 207-217.  
 Miles, L. J. and K. J. Yost, 1982, Quality analysis of USGS precipitation chemistry data for New York, Atmos. Environ., 16(12), 2889-2898.  
 Okita T., 1995, Acid precipitation in East Asia and West Pacific regions, Bull. Inst. Public Health, 44(1), 3-12.  
 Tamaki M. and Koyama I., 1991, The acid rain observed on ground level in Japan a review of mayor recent issues and problems, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 26(1), 1-22.  
 Treloar N. C., 1993, Source types in canadian precipitation chemistry, Atms. Envir., 27A(6), 965-974.  
 Walter H. Chan, Al J. S. Tang, David H. S. Chung and Neville W. Reid, 1987, An analysis of precipitation chemistry measurements in Ontario, Environ. Sci. Technol., 21(12), 1219-1224.  
 Yukio Suzuki, Keiji Ueki, Sakingo Imai, Kozaburo Hayashi and Akira Yamaji, 1997, A field study of the incorporation of atmospheric ion species into raindrops, Atms. Envir., 31(9), 1369-1379.