

해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교

허철구* · 강창희**

A Comparison of Chemical Composition of Rainwater and Suspended Particulates at Coastal Area

Chul-Goo Hu and Chang-Hee Kang***

Abstract

This study was carried out to investigate the chemical composition of rainwater and atmospheric total suspended particulates(TSP) at coastal area. For this study, the rainwater and TSP were sampled at Cheju-Kosan near the sea from May to December 1993, and then major water soluble ionic species(WSI) in those were analyzed.

The concentrations of WSI in rainwater and TSP were lower than inland regions and had larger variation for each ion species. The sum of cation concentrations($166.4 \pm 336.7 \mu\text{eq}/\ell$) were slightly greater than the sum of anion concentrations($163.2 \pm 249.5 \mu\text{eq}/\ell$) in rainwater, but the sum of cation concentrations($0.157 \pm 0.056 \mu\text{eq}/\text{m}^3$) were considerably less than the sum of anion concentrations($0.188 \pm 0.077 \mu\text{eq}/\text{m}^3$). The ion concentrations in rainwater were correlated negatively with precipitation, on the other hand those in TSP were correlated positively with wind velocity and had little correlation with precipitation. The ionic composition of rainwater, that is, $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ for cation and $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ for anion in order of abundance, showed different trend from the general trend in inland areas, however, that of TSP was similar to the general trend. The primary sources of Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- were found to be seasalt and SO_4^{2-} and NH_4^+ probably originated mainly from soil dust, while NO_3^- was possibly derived from various origins. And the contribution of seasalt to WSI in rainwater and TSP were about 70% and 37%, respectively. In addition, the average washout factor by rain fall for WSI was evaluated to 1,019 and the wet deposition rate of WSI was estimated at 10.65 ton/ km^2 /year.

* 해양과학대학 해양환경공학과(Dept. of Marine Environ. Eng., College of Ocean Sciences)

** 자연과학대학 화학과(Dept. of Chemistry, College of Natural Sciences)

서 론

대기오염물질은 기상조건에 따라 수일내에 수백 km 이상 이동이 가능하여 근래의 대기오염현상은 인위적인 오염원이 집중된 대도시지역이나 공업지역등의 국지적인 오염현상에 국한되지 않고 국제적이고 범지구적인 환경문제를 야기시킴에 따라 대기오염물질의 장거리이동 현상에 대한 많은 관심이 집중되고 있다. 대기오염물질의 장거리이동 현상을 파악하는 것은 오염원을 정성적, 정량적으로 평가하기 위한 필수적인 과정이며 이는 대기질 관리에 아주 중요하다. 이를 위한 접근방법으로는 원격탐사기법을 이용한 직접관찰법과 발생원으로부터 이동 확산되는 정도와 경로를 추적하는 대기확산 모델링기법 그리고 목표지점의 대기질을 측정하여 오염원과 이동경로를 역으로 추정하는 수용 모델링(Receptor Modeling) 기법 등이 있다¹⁻⁶⁾.

1980년대에 들어서면서 분석기기가 발달하여 대기오염물질의 정밀분석이 가능해짐에 따라 수용모델링 기법이 널리 적용되고 있는데, 이를 위해서는 부유분진이나 강수, 강설 등의 화학적 조성에 대한 신뢰성 높은 분석자료를 얻는 것이 필수적인 선행조건이다. 또한 이러한 분석자료는 오염원 규명과 이동현상 뿐만 아니라 대기오염 실태와 대기오염물질의 자정 과정을 파악하고 체계적인 대기질 관리에도 유용하게 활용될 수 있어 이에 대한 연구가 국내외적으로 다양하게 이루어지고 있다.

우리나라와 일본 등 황사현상의 영향을 받는 지역에서는 부유분진과 강하분진 또는 강수의 화학적 조성에 대한 정성, 정량적 분석을 통해 황사의 이동경로, 이동속도, 수송량, 강하량 그리고 대기질과 시정(visibility) 감소 및 강수의 산성화 등에 미치는 영향등을 정량적으로 파악한 연구결과가 다수 보고된 바 있다^{2-4, 7-10)}. 또한 산성비에 대한 관심이 높아

짐에 따라 강수의 화학적 조성의 분석결과를 토대로 산성비의 지역적 특성, 원인물질 규명과 기여도 평가, 생성과정 및 발원지 추적등에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다¹¹⁻¹⁸⁾. 한편 강수의 화학적 조성에 대한 일부 연구에서는 대기오염물질에 대한 분석을 병행함으로써 세정과정을 검토한 연구결과가 보고된 바 있다¹⁹⁻²¹⁾.

본 연구에서는 인위적인 오염원이 거의 없는 제주도 고산의 해안에서 강수와 부유분진 중의 수용성 이온성분을 비교, 분석한 자료로부터 해안지역의 강수와 부유분진의 화학적 특성을 파악하고 수용성 이온성분의 기원을 추정함으로써 대기오염물질의 장거리 이동 현상의 평가에 필요한 기초자료를 얻고자 하였으며, 아울러 강수에 의한 부유분진의 세정효과를 검토하였다.

실험 방법

1. 시료의 채취

강수와 부유분진 시료 채취지점은 제주도 북제주군 한경면 고산리(북위33°17', 동경126°10') 수월봉 서쪽 300m지점으로 바다와 접해 있으며 해발고도는 약 70m정도 되는 지점이며 시료 채취시간은 1993년 5월 부터 1993년 12월 까지 이다. 강수시료는 한국과학기술원 환경연구센터에서 강우시에만 열릴 수 있도록 제작한 자동우수채취기를 이용하여 매 강수시 마다 강수 시작 부터 종료시 까지 채취하였다. 그리고 부유분진 시료는 시료 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 High Volume Tape Sampler(KIMOTO ELECTRIC Model 195A)를 이용하여 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필터를 통해 약 170ℓ/min 정도의 유량으로 공기를 흡입하면서 연속적으로 분진 시료를 채취하였으며, 시료 채취시간은 대부

분 24시간이지만 일부는 6시간으로 설정하였다.

2. 분석방법

High Volume Tape Sampler와 우수채취기에서 채취된 부유분진과 강수시료는 실험실로 옮긴 후 수용성 이온성분 분석에 적합한 상태로 전처리를 행하였다. PTFE필터에 포집된 분진시료는 초순수(17~18M Ω)에 침적시키고 진탕기로써 수용성 이온성분을 용출시킨 후 용출액을 0.45 μ m membrane filter (Green Filter A25G, 녹십자사)와 주사기를 사용하여 불용성 입자를 거른 다음 여액을 분석용 시료로 사용하였다. 반면에 강수시료는 불용성 입

자를 제거하는 여과과정만 거친 후 여액을 분석용 시료로 사용하였다.

위 전처리 과정을 통해 얻어진 분석용 시료는 Table 1에 나타낸 분석방법에 준하여 대기 부유분진과 강수의 화학적특성 및 오염원등을 규명하는데 중요한 인자로 활용되는 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온 성분과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등의 수용성 음이온성분들을 분석대상 항목으로 선정하여 정밀 분석을 행하였다. 이 때 사용한 분석기기는 원자흡광광도계 (PHILIPS, Model PYE UNICAM SP9), 이온 크로마토그래프 (DIONEX, Model DX-100), 자외-가시선 분광광도계 (KONTRON, Model UVIKON 860) 등이다.

Table 1. Analytical Methods for Water Soluble Ions in Rainwater and TSP^a.

| Ion species | Analytical Method |
|-------------|--|
| Cation | NH_4^+ Indophenol Blue Method and I.C. ^b |
| | Na^+ A.A.S. ^c and I.C. |
| | K^+ A.A.S. and I.C. |
| | Ca^{2+} A.A.S. |
| | Mg^{2+} A.A.S. |
| Anion | SO_4^{2-} I.C. |
| | NO_3^- I.C. |
| | Cl^- I.C. |

a : Total Suspended Particulates.

b : Ion Chromatography Method.

c : Atomic Absorption Spectrophotometric method.

결과 및 고찰

1. 강수와 부유분진 중의 수용성이온 농도

1993년 5월 부터 1993년 12월 까지 제주도 서쪽 해안지역에서 강수와 부유분진을 채취하

여 중요 수용성 이온성분인 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등의 음이온 농도를 측정된 결과를 Table 2와 Table 3에 정리하여 나타냈다. Table 2에서 보면 강수에 함유된 수용성이온 성분 중 양이온 농도의 총합은 $166.4 \pm 336.7 \mu\text{eq}/\ell$. 음이

은 농도의 총합은 $163.2 \pm 249.5 \mu\text{eq}/\ell$ 로써 내륙지방인 서울, 대전²²⁾, 청원지역¹⁶⁾ 등과 비교할 때 절반이하의 훨씬 낮은 수준이며 오염원과 격리된 고산지역인 소백산(해발 1340m)의 강수중에 함유된 이온성분의 총합보다도 다소 낮은 값을 나타냈다¹⁵⁾. 일반적으로 강수중에서 최대농도를 나타내는 이온성분은 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 이지만 본 연구에서는 양이온 중에는 Na^+ 의 농도가 $98.4 \pm 193.8 \mu\text{eq}/\ell$ 로써 가장 높고 음이온 중에는 Cl^- 농도가 $93.4 \pm 156.4 \mu\text{eq}/\ell$ 로써 최대치를 나타내는 특징을 보였다. 이

는 본 연구의 시료 채취지점이 바다에 근접해 있으므로 Na^+ 와 Cl^- 가 주성분인 비산 해양입자가 강수시 빗물에 다량 용존되기 때문으로 생각 된다. 강등이 같은 해안지역인 서해의 강화도에서 채취한 강수의 화학적 성상을 분석한 연구결과에서는 최대농도를 나타내는 이온성분이 내륙지방과 같이 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분이었지만²⁴⁾ 일본의 해안지역인 松江의 강수중 최대농도를 나타내는 이온성분은 본 연구에서와 같이 Na^+ 와 Cl^- 인 것으로 보고되어 있다^{14), 18)}.

Table 2. Concentration of Water Soluble Ions in Rainwater.

(unit : $\mu\text{eq}/\ell$)

| Sampling Date | Cation | | | | | | Anion | | | | |
|----------------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|--------------------|--|
| | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | ΣC^+ | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | ΣA^- | |
| 5-21 | 18.3 | 130.9 | 21.3 | 13.0 | 8.2 | 191.7 | 72.5 | 35.3 | 43.7 | 151.5 | |
| 5-29 | 0.3 | 163.5 | 7.7 | 97.5 | 42.2 | 311.2 | 83.8 | 40.3 | 211.5 | 335.6 | |
| 6-01 | 6.1 | 193.5 | 5.9 | 39.5 | 43.8 | 288.8 | 58.6 | 19.0 | 241.4 | 319.0 | |
| 6-22 | 29.4 | 59.8 | 8.5 | 6.8 | 4.6 | 109.1 | 23.6 | 11.5 | 16.8 | 51.9 | |
| 7-07 | 75.0 | 252.6 | 18.7 | 75.0 | 48.0 | 469.3 | 160.8 | 73.2 | 180.8 | 414.8 | |
| 7-26 | 21.1 | 29.6 | 3.6 | 10.0 | 7.4 | 71.7 | 27.7 | 19.0 | 41.4 | 88.1 | |
| 8-03 | 18.7 | 32.0 | 4.6 | 1.1 | 5.8 | 62.6 | 20.9 | 7.1 | 28.2 | 56.2 | |
| 8-17 | 1.4 | 40.1 | 1.4 | 1.5 | 10.2 | 54.6 | 17.3 | 7.6 | 30.0 | 54.9 | |
| 8-24 | 23.8 | 80.4 | 3.2 | 8.3 | 32.2 | 147.9 | 56.1 | 15.3 | 10.9 | 180.4 | |
| 9-06 | 20.8 | 64.1 | 4.4 | 12.5 | 16.2 | 118.0 | 18.9 | 30.3 | 46.5 | 95.7 | |
| 9-25 | 10.4 | 45.5 | 6.6 | 18.8 | 12.0 | 93.3 | 111.0 | 31.8 | 42.0 | 184.9 | |
| 10-24 | 21.7 | 98.8 | 2.8 | 20.5 | 25.6 | 168.9 | 44.3 | 17.1 | 126.0 | 187.4 | |
| 11-06 | 32.7 | 148.9 | 4.4 | 26.8 | 38.0 | 260.8 | 48.9 | 17.7 | 167.1 | 233.7 | |
| 11-13 | 187.8 | 858.3 | 43.6 | 151.0 | 244.6 | 1485.0 | 315.4 | 111.0 | 667.3 | 1093.7 | |
| 11-20 | 14.4 | 65.7 | 3.1 | 11.5 | 19.0 | 113.7 | 47.7 | 11.6 | 81.7 | 141.0 | |
| 12-04 | 28.6 | 130.9 | 4.6 | 16.0 | 35.6 | 215.7 | 55.3 | 21.7 | 161.4 | 238.4 | |
| 12-18 | 31.7 | 98.3 | 10.5 | 44.0 | 28.2 | 212.6 | 137.3 | 38.7 | 118.0 | 294.0 | |
| Average ^a | 31.9 | 146.6 | 9.1 | 32.5 | 36.6 | 256.7 | 76.5 | 29.9 | 130.3 | 236.7 | |
| Average ^b | 18.2 | 98.4 | 6.4 | 21.0 | 22.4 | 166.4 | 50.3 | 19.5 | 93.4 | 163.2 | |
| SD ^c | 44.4 | 193.8 | 10.5 | 40.6 | 55.7 | 336.7 | 76.6 | 27.7 | 156.4 | 249.5 | |

a : Arithmetic Average.

b : Precipitation-Weighted Average.

c : Standard Deviation for Average^b.

Table 3. Concentration of Water Soluble Ions in TSP.

(unit : $\mu\text{eq}/\text{m}^3$)

| Sampling Date | Cation | | | | | | Anion | | | |
|------------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|--------------------|
| | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | ΣC^+ | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | ΣA^- |
| 5-21 | 0.093 | 0.034 | 0.003 | 0.010 | 0.010 | 0.150 | 0.146 | 0.009 | 0.010 | 0.165 |
| 5-29 | 0.062 | 0.123 | 0.009 | 0.016 | 0.030 | 0.240 | 0.168 | 0.051 | 0.026 | 0.245 |
| 6-01 | 0.080 | 0.099 | 0.007 | 0.011 | 0.024 | 0.221 | 0.212 | 0.023 | 0.015 | 0.250 |
| 6-22 | 0.069 | 0.033 | 0.008 | 0.016 | 0.012 | 0.138 | 0.256 | 0.008 | 0.006 | 0.270 |
| 7-07 | 0.060 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.069 | 0.119 | 0.002 | 0.003 | 0.124 |
| 7-26 | 0.087 | 0.028 | 0.001 | 0.002 | 0.014 | 0.132 | 0.127 | 0.012 | 0.011 | 0.150 |
| 8-03 | 0.064 | 0.082 | 0.007 | 0.007 | 0.020 | 0.180 | 0.147 | 0.019 | 0.022 | 0.188 |
| 8-17 | 0.070 | 0.050 | 0.003 | 0.004 | 0.014 | 0.141 | 0.085 | 0.009 | 0.038 | 0.132 |
| 8-24 | 0.053 | 0.060 | 0.003 | 0.005 | 0.016 | 0.137 | 0.075 | 0.024 | 0.045 | 0.144 |
| 9-06 | 0.055 | 0.028 | 0.001 | 0.003 | 0.008 | 0.095 | 0.084 | 0.010 | 0.008 | 0.102 |
| 9-25 | 0.045 | 0.056 | 0.010 | 0.034 | 0.020 | 0.165 | 0.093 | 0.025 | 0.042 | 0.160 |
| 10-24 | 0.029 | 0.028 | 0.002 | 0.003 | 0.008 | 0.070 | 0.046 | 0.007 | 0.011 | 0.064 |
| 11-06 | 0.114 | 0.022 | 0.003 | 0.007 | 0.006 | 0.152 | 0.241 | 0.006 | 0.005 | 0.252 |
| 11-13 | 0.030 | 0.064 | 0.006 | 0.006 | 0.018 | 0.124 | 0.058 | 0.013 | 0.059 | 0.130 |
| 11-20 | 0.053 | 0.107 | 0.009 | 0.018 | 0.034 | 0.221 | 0.129 | 0.013 | 0.094 | 0.236 |
| 12-04 | 0.084 | 0.114 | 0.019 | 0.022 | 0.042 | 0.281 | 0.068 | 0.026 | 0.296 | 0.390 |
| 12-18 | 0.059 | 0.056 | 0.011 | 0.018 | 0.014 | 0.158 | 0.149 | 0.014 | 0.016 | 0.179 |
| Average | 0.065 | 0.058 | 0.006 | 0.011 | 0.017 | 0.157 | 0.130 | 0.016 | 0.042 | 0.188 |
| SD | 0.021 | 0.034 | 0.005 | 0.009 | 0.010 | 0.056 | 0.060 | 0.011 | 0.068 | 0.077 |

그리고 각 이온성분의 농도변화는 표준편차가 평균치보다 클 정도로 강수일별 농도차가 심하게 나타났으며 월별 변화경향도 뚜렷하지 않았다. 이러한 연구결과는 타 연구자의 연구 결과에서도 비슷한 경향을 보이는데^{15, 16, 17, 22)}, 이와 같은 경향은 측정치간 변동폭이 크지 않고

뚜렷한 계절적 변화특성을 나타내는 환경 대기 질의 화학적 특성과 대비되는 점이다.^{24, 25)} 강수의 화학적 성상은 빗물의 생성시 응결핵의 성분과 강하시 흡수되는 대기성분에 가장 우선적인 영향을 받지만 강수량, 강우강도, 강우지속시간 등에 따른 세정효과, 회석효과 등이 강

수의 화학적 조성에 더욱 큰 영향을 미치게 되므로 측정치간 변동폭이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

Table 3에 나타낸 부유분진 중의 수용성 이온농도 측정결과를 보면 양이온 농도의 총합은 $0.157 \pm 0.056 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 이며 음이온 농도의 총합은 $0.188 \pm 0.077 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로써 서울⁷⁾, 대전⁶⁾, 대구, 경산⁵⁾ 등 우리나라 타지역에서 조사된 부유분진 중의 수용성 이온농도의 총합에 비해 현저히 낮은 값을 나타냈다. 그러나 최대농도를 나타내는 이온성분은 내륙의 타지역에서와 마찬가지로 양이온 중에서는 NH_4^+ ,

음이온 중에서는 SO_4^{2-} 로써 각각 $0.065 \pm 0.021 \mu\text{eq}/\text{m}^3$, $0.130 \pm 0.060 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 범위의 농도분포를 보였다. 측정일별 각 이온성분의 농도 변동폭은 강수의 경우에 비해 훨씬 적어 Cl^- 성분을 제외하고는 표준편차 값이 평균값보다 적었다.

한편, 강수와 부유분진 중의 수용성 이온농도에 대한 강수량과 풍속의 영향을 알아보기 위해 각 이온 성분의 농도와 이들 기상요소간의 상관계수를 구한 결과를 Fig. 1에 나타냈다.

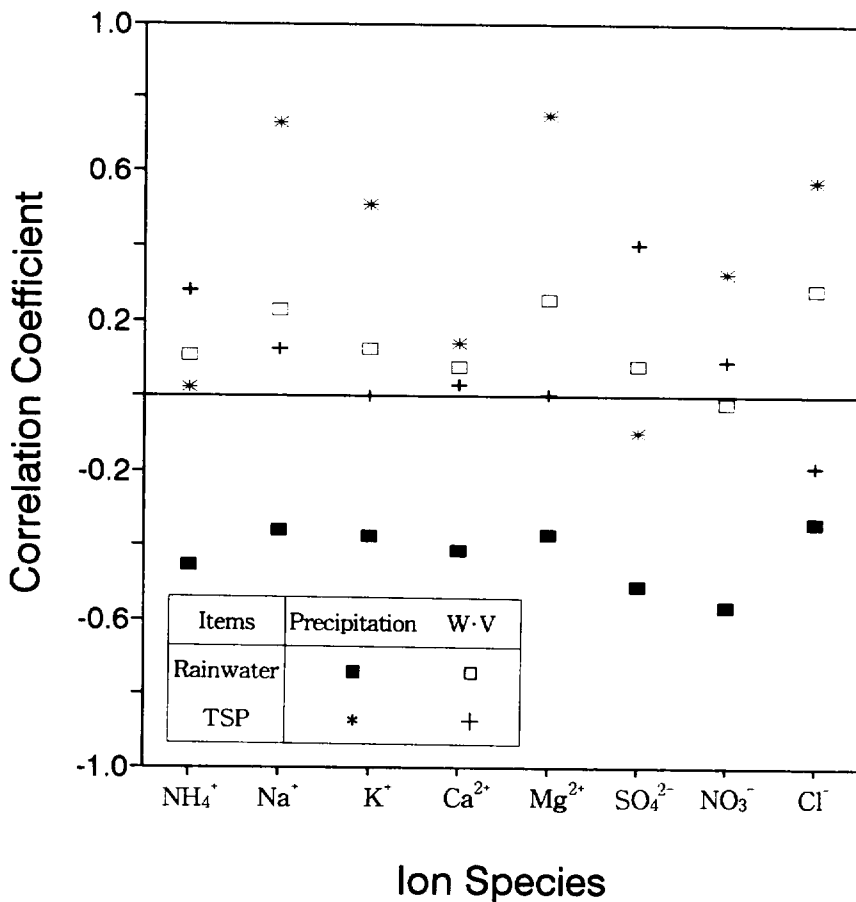


Fig. 1. Correlation between Ion Concentration and Precipitation and Wind Velocity.

여기서 보면 강수중의 수용성 이온농도는 풍속보다는 강수량에 더 많은 영향을 받으며 강수량과는 모든 이온성분이 역 상관관계를 가지고 풍속에 대해서는 상관성이 아주 낮긴 하지만 정의 상관관계를 가짐을 알 수 있다. 이는 강수량이 증가함에 따른 회석효과가 크게 영향을 미치기 때문이며 풍속의 증가에 따라 이온성분의 농도가 다소 증가하는 것은 토양이나 해양으로 부터 대기중으로 유입되는 분진량이 풍속증가에 따라 증가하고 이것이 강수에 의해 세정되어 강수 중으로 흡수되는 양이 다소 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 부유분진 중의 수용성 이온농도는 강수량과는 뚜렷한 상관성을 보이지 않지만 풍속에 대해서는 대부분 정의 상관관계를 가지며 특히 Na^+ 와 Mg^{2+} 및 Cl^- 는 풍속에 대한 상관성

이 비교적 높게 나타났다. 상관성이 높게 나타나는 이러한 성분들은 대부분 해양으로 부터 비산 해염입자 상태로 대기중으로 유입되며 문헌에 의하면 해양으로 부터의 비산 해염입자 발생량이 풍속에 비례하여 증가하기 때문에 풍속이 크면 부유입자 중의 이들 성분농도가 높아지는 것으로 사료된다²⁶⁾.

2. 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교

강수와 부유분진의 화학적 조성을 비교하기 위하여 강수와 부유분진 중의 수용성 이온성분에 대한 이온수지와 조성비 그리고 이온성분간의 상관성을 비교, 검토하였다.

Fig. 2는 강수와 부유분진 중의 수용성 양이온의 총합과 음이온의 총합에 대한 이온수지를 나타낸 그림이다.

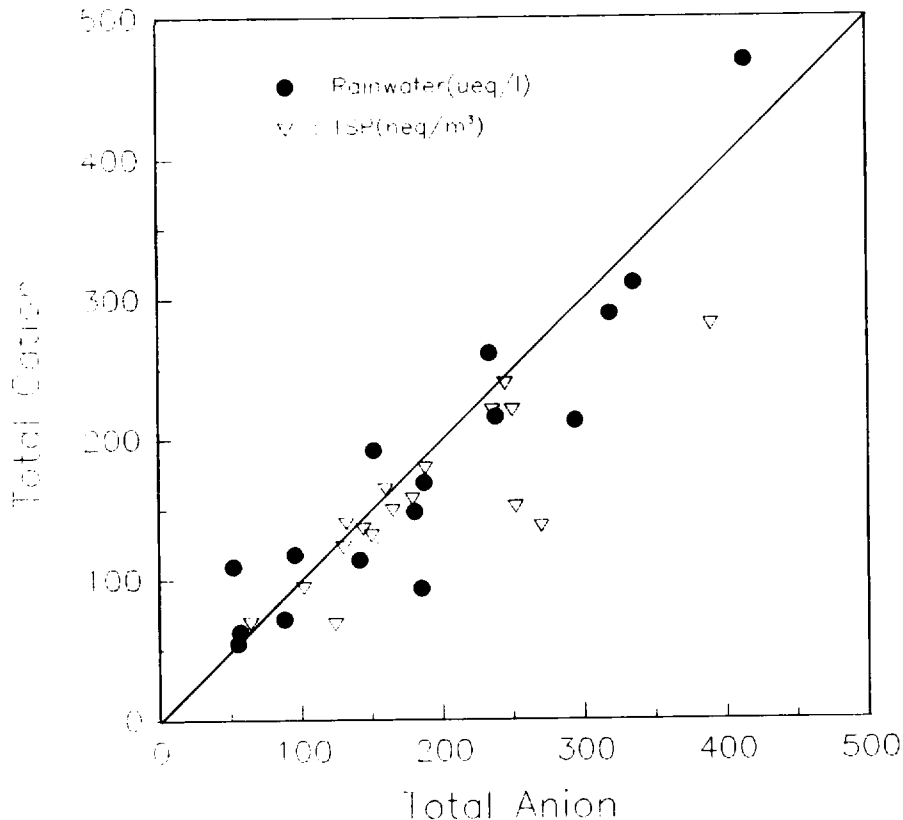


Fig. 2. Water Soluble Ionic Balance in Rainwater and TSP.

강수중의 총 음이온 성분과 총 양이온 성분 간에는 이온수지가 비교적 잘 맞으며 [총양이온 농도] / [총음이온 농도] 비는 평균 1.02 로써 양이온이 약간 과잉으로 존재하는데, 이 값은 강수의 화학적 조성에 대한 대부분의 다른 연구결과와 비슷한 수준이다¹¹⁾. 반면에 부유분진 중의 이온수지는 강수와는 달리 상당한 불균형을 보이며 [총양이온 농도] / [총음이온 농도] 비가 평균 0.84 정도로 현저한 음이온 과잉현상이 나타났다. 이 등은 황사현상과 같은 특이한 상황이 아닌 평상시의 도시 대기 부유분진 중의 수용성 양이온과 음이온 간

에는 음이온이 약간 과잉으로 존재 하지만 이온수지가 비교적 잘 취해진다고 보고하였으나¹²⁾ 본 연구에서는 뚜렷한 음이온 과잉현상이 나타난 것으로 보아 해안지역의 부유분진 중에는 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 외에 탄산염과 같은 상당량의 다른 수용성 음이온성분이 존재하는 것으로 추정된다.

또한 수용성 이온성분의 당량 조성비를 나타낸 Fig. 3을 보면 동일한 장소와 비슷한 시간대에 채취한 강수와 부유분진이지만 전혀 다른 화학적 조성을 나타냄을 알 수 있다.

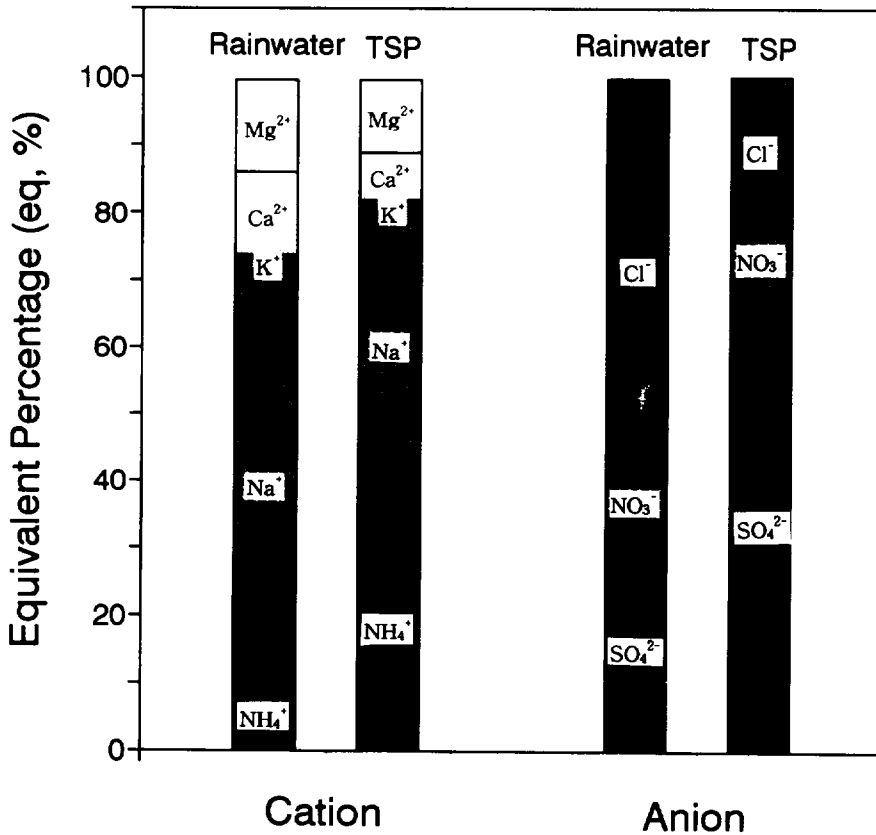


Fig. 3. Water Soluble Ionic Composition of Rainwater and TSP.

강수중의 양이온은 Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ 순으로 Na^+ 성분이 전체 양이온의 약 60%를 차지하여 다른 성분에 비해 월등히 많은 양이 함유되어 있는 반면에 부유분진의 경우에는 NH_4^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ 의 순으로 함유되어 있으며 음이온은 강수와 부유분진의 경우 각각 Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^- , SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- 로써 부유분진의 총 음이온 중 약 70%는 SO_4^{2-} 성분인 것으로 나타났다. Table 4에 나타낸 다른 지역 강수의 화학적 조성을 보면 해안에 위치한 일본의 松江市의 측정자료는 본 연구결과와 거의 비슷한 이온 조성비를 나타내지만 松江市를 제외한 다른지역은 본 연구결과와 큰 차이를 보이고 있다. 특히 도서지방인 강화도의 측정자료가 본 연구결과와 전혀 다른 경향을 나

타내는 것은 특이하게 생각된다. 내륙지방 간에도 지역에 따라 강수의 화학적 조성은 많은 차이를 보이는데 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분이 다른 성분의 농도에 비해 현저히 높은 농도를 보이고 K^+ 와 Cl^- 가 상대적으로 낮은 농도를 나타내는 경향은 유사하다. 그리고 부유분진의 화학적 조성은 본 연구에서의 측정결과와 유사하게 나타나는데, 다만 이들 지역에서는 강수와 부유분진의 화학적 조성이 거의 비슷한 경향을 보이는데 비해 본 연구에서는 전혀 다른 조성비를 나타내는 것이 특이한 점이다. 이와 같은 경향은 Table 5에 나타낸 강수와 부유분진의 각 이온성분 농도에 대한 상관성 검토에서도 뚜렷이 알 수 있다.

Table 4. Equivalent Percentage of Ions in Rainwater and TSP at Other Regions.

| Site | Cation (%) | | | | | Anion (%) | | | Ref. |
|------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|------|
| | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | |
| Taejon | 32.6 | 26.9 | 10.1 | 22.8 | 7.6 | 62.2 | 26.4 | 11.4 | (22) |
| Chongwon | 76.3 | 14.3 | 2.4 | 4.0 | 3.0 | 64.6 | 21.3 | 14.1 | (16) |
| Kangwha | 48.5 | 26.3 | 4.0 | 14.1 | 7.1 | 52.1 | 17.5 | 30.4 | (23) |
| Seoul | 57.8 | 9.8 | 3.9 | 22.0 | 6.5 | 66.4 | 18.2 | 15.5 | (23) |
| Sobaek-san | 38.2 | 18.4 | 5.6 | 30.3 | 7.5 | 61.3 | 23.8 | 14.9 | (15) |
| Matsue | 8.9 | 59.4 | 2.0 | 12.9 | 16.9 | 26.3 | 7.1 | 66.6 | (14) |
| S.B.T.K* | 41.8 | 18.2 | 5.8 | 22.5 | 11.7 | 63.8 | 13.8 | 22.4 | (19) |
| Taejon** | - | 4.4 | 7.7 | 68.6 | 19.3 | 59.5 | 16.5 | 24.0 | (6) |

*. for TSP Averaged from Seoul, Pusan, Taegu and Kwangju

**.. for TSP Except NH_4^+

Table 5. Correlation between Rainwater and TSP for Ion Species.

| Ion species | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|-------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Correlation Coefficient | 0.209 | 0.296 | 0.033 | 0.196 | 0.204 | 0.284 | 0.522 | -0.051 |

여기서 보면 Cl⁻를 제외한 이온에 대해서는 정의 상관관계를 나타내고는 있으나 상관 계수가 아주 낮다. 이로 부터 해안지역에서는 강수와 부유분진의 화학적 조성에 영향을 미치는 인자나 화학적 조성의 변화과정이 내륙 지방과는 많은 차이가 있는 것으로 추정되며 앞으로 이에 대한 심도있는 연구가 필요하다

고 생각된다.

3. 수용성 이온 성분의 기원

강수와 부유분진 중의 수용성 이온성분에 대한 기원을 추정하기 위하여 회귀분석을 이용해 이온성분 간의 상관계수를 구한 결과를 Table 6에 나타냈다.

Table 6. Correlation Coefficient between Water Soluble Ions in Rainwater and TSP.

| | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| NH ₄ ⁺ | 1 | (-0.073)* | (0.008) | (-0.051) | (-0.021) | (0.615) | (-0.080) | (0.061) |
| Na ⁺ | 0.481 | 1 | (0.723) | (0.492) | (0.937) | (-0.009) | (0.781) | (0.563) |
| K ⁺ | 0.501 | 0.553 | 1 | (0.794) | (0.814) | (0.036) | (0.512) | (0.757) |
| Ca ²⁺ | 0.234 | 0.752 | 0.403 | 1 | (0.583) | (0.122) | (0.467) | (0.415) |
| Mg ²⁺ | 0.336 | 0.851 | 0.120 | 0.735 | 1 | (-0.105) | (0.675) | (0.765) |
| SO ₄ ²⁻ | 0.516 | 0.599 | 0.637 | 0.675 | 0.522 | 1 | (0.003) | (-0.359) |
| NO ₃ ⁻ | 0.608 | 0.683 | 0.745 | 0.743 | 0.491 | 0.849 | 1 | (0.284) |
| Cl ⁻ | 0.150 | 0.830 | 0.141 | 0.756 | 0.865 | 0.421 | 0.416 | 1 |

*, () : for TSP.

이 표에서 보면 Na⁺와 Mg²⁺ 및 Cl⁻ 성분간의 상관계수는 0.8 이상으로 아주 양호한 상관성을 나타내는데 이 결과로 볼 때 이 성분들은 동일한 기원을 갖는다는 것을 알 수 있다. Na⁺, Mg²⁺ 및 Cl⁻은 Table 7에서 보는 바와 같이 해수의 3대 구성성분으로써 이 성분들은

해양으로 부터 발생한 비산 해염입자에 기인한 것으로 판단된다. NH₄⁺는 일반적으로 토양 유기물의 분해시 주로 발생하는 것으로 알려져 있으며 대부분의 이온성분에 대한 상관계수는 아주 낮은 반면에 NO₃⁻ 및 SO₄²⁻와는 상대적으로 높은 상관성을 나타내는데 이러한

경향은 농촌지역에 대한 연구를 수행한 박동과 송등에 의해서도 보고된 바 있다^{16, 27)}. 이로부터 NH_4^+ 는 비료살포나 토양유기물 분해가 활발한 농촌의 토양으로부터 주로 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 강수중으로 유입되는 것으로 추정된다. 그리고 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 상호간 상관계수가 약 0.85로 아주 크며 대부분의 다른 이온성분과도 상관성이 높게 나타났다. NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 대기중에서 2차적으로 생성되어 강수의 응결핵으로써 빗방울의 생성시 Rain-out 과정을 통해 강수중으로 유입되거나 또는 빗방울의 강하시 대기중의 NO_x 나 SO_x 가 흡수되는 Wash-out 과정을 통해 유입될 수도 있으며 세정작용에 의해 해양이나 토양으로부터 발생한 분진이 강수중으로 유입되는 등의 유입경로가 있으므로 주변지역의 일차적 발생원외에 장거리 이동에 의한 원거리 오염원의 영향 등 유사한 기원으로 부터 유래하는 것으로 생각된다. 이미 보고된 다른 연구결과에서도 이와 유사한 양상을 볼 수 있으며 내륙지방의 경우에는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 상관계수는 0.9 이상으로 높게 나타났다^{15, 16)}.

부유분진중의 이온성분간 상관성은 강수의 이온성분 간 상관성에 비해 대체로 낮지만 Na^+ , Mg^{2+} 와 Cl^- 성분의 상호간 상관성은 상당히 높게 나타남으로써 이들 성분은 동일한 해양기원임을 분명히 알 수 있다. 다만 동일한 해양기원으로 인식되고 있는 Na^+ 와 Cl^- 간의 상관계수는 0.56에 불과한 반면에 해양에 거의 함유되어 있지 않는 NO_3^- 와의 상관계수는 0.78로 높게 나타나는 특이한 양상을 보였다. 전체적으로 볼 때 NH_4^+ 를 제외한 양이온 성분간에는 비교적 양호한 상관성이 있으나 음이온간에는 거의 상관성이 없었다. 그리고 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분간에는 비교적 높은 상관성을 보였으나 두 성분 모두 다른 성분과는 상관성이 전혀 없는 것으로 나타났으며 NO_3^- 는 NH_4^+ 를 제외한 다른 모든 양이온 성분과 비교

적 높은 상관관계를 나타냈다. 이 결과로 미루어 볼 때 음이온 성분중 Cl^- 는 해양기원 성분이며, SO_4^{2-} 는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 형태의 토양기원 성분이고 NO_3^- 는 대기중에서 다양한 염의 형태인 2차적 생성기원을 갖는 등 서로 전혀 다른 기원으로 부터 유래된 것으로 추정된다.

한편, 강수와 부유분진의 수용성 이온성분에 대한 비산해염의 기여도를 계산하여 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 이 계산결과에서 비산해염의 조성은 Table 7에 나타낸 표준해수의 조성과 동일한 것으로 가정하였으며 해양 이외의 발생원이 거의 없는 것으로 알려진 Na^+ 을 지표성분으로 선정하여 지표성분과의 당량비로 부터 비산해염 기원의 각 이온성분량을 계산하였다. 그리고 NH_4^+ 와 NO_3^- 는 해수중에 거의 함유되어 있지 않으므로 비산해염의 기여는 없으며 Na^+ 는 전량이 비산해염으로 부터 유래한 것으로 간주하였다.

Fig. 4에서 보면 비산해염의 기여도는 Ca^{2+} 를 제외하고는 부유분진에 비해 강수의 경우가 더욱 커 SO_4^{2-} 는 약 5배, K^+ 는 2배의 기여도를 나타내며 Na^+ , Cl^- 및 Mg^{2+} 성분은 대부분이 비산해염으로부터 유래되었음을 알 수 있다. 그리고 강수의 총 양이온에 대한 해염입자의 기여율은 약 75%, 총 음이온에 대한 기여율은 약 63%로써 양이온에 대한 기여율이 12% 정도 높게 나타났다. 이 결과를 강동이 보고한²³⁾ 강화지역의 총 이온농도에 대한 해염입자 기여율은 34%, 서울지역은 16%와 비교하면 월등히 높지만 일본 松江지역의 해염입자 기여율 71%와는 아주 유사한 값이다¹⁸⁾. 반면에 부유분진중의 총 수용성 양이온에 대한 해염입자의 기여율은 약 48%, 음이온에 대한 기여율은 약 26%로써 총 수용성이온 중 약 36%는 해양으로 부터 유래한 것으로 추정된다.

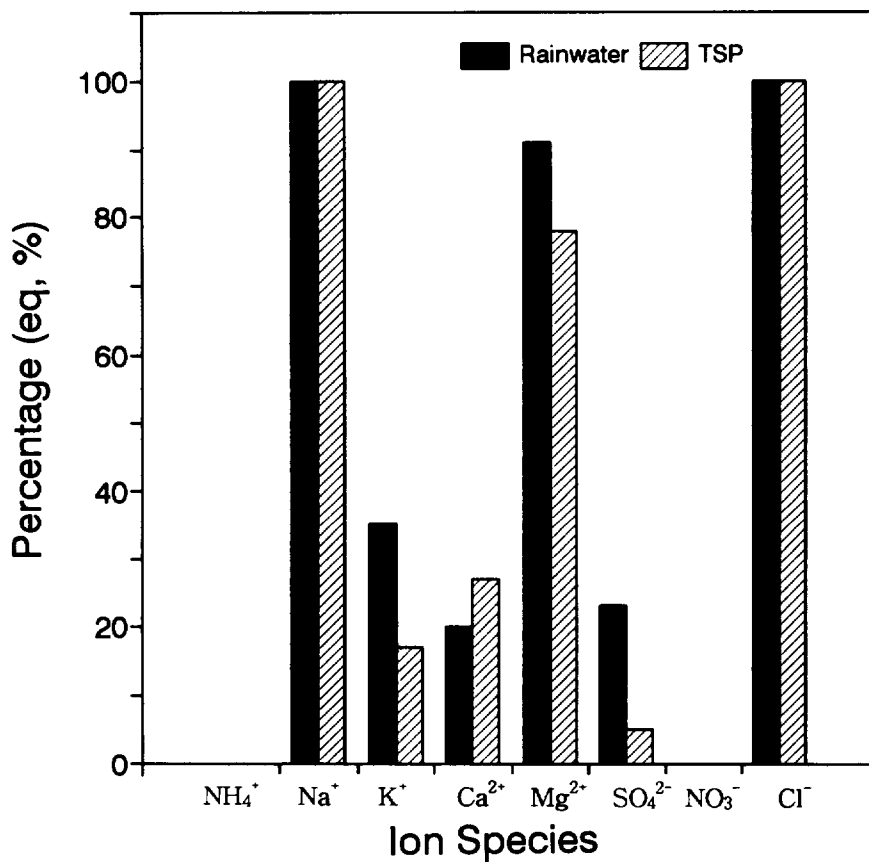


Fig. 4. Contribution Percentage of Sea Salt to Each Ion Species.

Table 7. Chemical Composition of Sea Water.

| Ion species | Concentration | | Equivalent ratio to Na ⁺ |
|-------------------------------|---------------|---------|-------------------------------------|
| | g/kg | mmol/kg | |
| Na ⁺ | 10.770 | 468.50 | 1 |
| Mg ²⁺ | 1.290 | 53.06 | 0.2270 |
| Ca ²⁺ | 0.412 | 10.28 | 0.0440 |
| K ⁺ | 0.399 | 10.20 | 0.0220 |
| Sr ²⁺ | 0.008 | 0.09 | 0.0004 |
| Cl ⁻ | 19.354 | 545.90 | 1.1650 |
| SO ₄ ²⁻ | 2.712 | 28.23 | 0.1210 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.142 | 2.33 | 0.0050 |

4. 강수에 의한 세정효과

대기중의 부유분진이 대기로부터 제거되는 자정과정은 건식침적과정(Dry Deposition)과 습식침적과정(Wet Deposition)으로 구분할 수 있다. 건식침적은 부유분진의 자체 중력에 의한 중력강하가 주 제거과정이므로 대체로 조대분진이나 고밀도 분진의 자정에 효과적으로 작용하며 습식침적은 강우, 강설 등의 생성시나 강하시 강수물에 흡수, 흡착되어 제거되는 과정으로 모든 부유분진의 자정과정에 아주 효과적으로 적용된다. 강수에 의한 대기부유성분의 제거과정은 제거되는 성분의 물리 화학적인 특성과 기온, 우적크기, 강우강도, 강우고도 등의 기상요소 및 우적과 대기성분간의 흡수, 흡착 메카니즘 등 매우 복잡한 인자의 영향을 받으므로 정확한 계산이나 예측은 매우 어렵다. 따라서 많은 연구자들은 보다 단순화된 과정을 가정하여 습식 제거과정을 통한 대기성분 강하량을 추정하고 있다. 본 연구에서는 Duce등이 황사시 대기 에어로졸의 강하량을 계산하기 위하여 제안한 다음식

을 이용하여 강수에 의한 부유분진의 세정효과를 검토하고자 하였다¹⁹⁾.

$$F = 1.3F' \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$F' = C_R P \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$W = C_R \rho_a / C_a \quad \dots\dots\dots (3)$$

여기서 F는 전 강하량($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)을 나타내며 F'는 강수에 의한 대기성분 제거량($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)을 나타낸다. 그리고 C_R 은 강수중의 성분농도($\mu\text{g}/\text{g}$), P는 강수량(g/cm^2), ρ_a 는 대기밀도($1.200\text{g}/\text{m}^3$), C_a 는 대기중의 성분농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타내며, W는 무차원 값으로 대기중의 성분농도에 대한 강수중의 성분농도비로 표현되는데 일반적으로 세정인자(Washout factor)라고도 하며 강수에 의한 세정효과를 설명할 때 기준으로 활용되는 경우가 많다¹⁹⁾.

위 식(2)와 식(3)을 이용하여 각 이온성분의 세정인자 W와 연간 단위면적당 강하량을 계산한 결과는 Table 8과 같다. 여기서 각 이온성분의 농도는 평균농도를 적용하였으며 강수량은 시료 채취지점인 제주 고층레이다 기상대의 1993년 기상자료를 이용하였다.

Table 8. Washout Factor and Wet Deposition Rate of Water Soluble Ion Species.

| Item | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- |
|-------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| W* | 338 | 2,039 | 1,304 | 229 | 1,543 | 463 | 1,467 | 2,674 |
| WDR** | 0.38 | 2.60 | 0.29 | 0.48 | 0.31 | 2.77 | 1.39 | 3.82 |

*, Washout Factor(dimensionless).

**, Wet Deposition Rate($\text{ton}/\text{km}^2/\text{year}$).

일반적으로 세정인자 W값은 500~2,000 정도의 범위를 갖는다고 알려져 있는데¹⁹⁾ 본 연구결과의 세정인자 W값의 범위는 229~2,674

로 대체로 이 범위에 준하는 수준을 나타냈으며 이등이 보고한 서울지역의 423~4,645에 비해서는 분포범위도 좁고 훨씬 낮은 값을 보

였다¹⁹⁾. 그리고 이온성분별로는 비산해염 기원성분으로 여겨지는 Cl^- , Na^+ 및 Mg^{2+} 에 대한 W값은 1,500 이상의 높은 값을 나타내는 반면에 Ca^{2+} , NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분의 W값은 500 이하의 낮은 값을 보였으며 분진중의 이온농도에 대한 W의 가중평균치는 1,019로써 서울 지역의 1,113 및 1,268 보다 훨씬 낮은 값을 나타냈다¹⁹⁾. 김등은 대기 상층부까지 확산된 물질에 대한 W값은 높고 주변지역으로 부터 발생되어 혼합층 상부까지 확산되지 못한 물질은 낮은 W값을 나타내므로 대도시나 공업 지역에서는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 등이, 농촌이나 산악지역에서는 Al , Fe , Ca^{2+} 등이 그리고 해안지역에서는 Cl^- 와 Na^+ 성분들이 상대적으로 낮은 W값을 갖는 것이 일반적인 경향이라고 보고하였으나¹¹⁾ 본 연구결과와는 잘 맞지 않았다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 제주지역은 육지와 상당히 떨어진 도서지역으로써 장시간 동안 해양을 통과하여 기류가 유입되므로 비산해염 기원성분들은 대기 상층부까지 확산될 수 있으나 인위적 오염원이나 토양기원성 성분들은 장거리 이동에 의한 유입량은 적고 주변지역의 토양에서 유래하는 양이 대부분을 차지함에 따라 위와 같은 결과가 나타나는 것으로 사료된다.

한편 강수에 의한 수용성 이온성분의 강하량은 Cl^- 성분이 가장 많아 3.82 ton/km²/year이며, 다음으로 SO_4^{2-} 2.77, Na^+ 2.60 ton/km²/year 순이며 전체적으로 10.65 ton/km²/year의 이온성분이 강수에 의해 강하되는 것으로 추정된다.

결 론

해안지역 강수와 부유분진의 화학적조성을 파악하기 위하여 뚜렷한 인위적 오염원이 없는 제주도 고산의 해안에서 1993년 5월부터 12월까지 강수와 부유분진을 동시에 채취하여

주요 수용성 이온성분을 분석한 결과로부터 이온성분의 조성과 기원 및 세정효과 등을 비교, 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 강수와 부유분진 중의 수용성 이온농도는 각각 양이온이 $166.4 \pm 336.7 \mu\text{eq}/\ell$, $0.157 \pm 0.056 \mu\text{eq}/\text{m}^3$, 그리고 음이온이 $163.2 \pm 249.5 \mu\text{eq}/\ell$, $0.188 \pm 0.077 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로써 내륙의 타지역에 비해 현저히 낮은 값을 보였으며 강수의 이온성분은 측정치간 변동폭이 매우 컸으나 부유분진은 강수에 비해 훨씬 변동폭이 적었다. 그리고 강수중의 이온농도는 강수량에 대해 역의 상관성을 보였으며 부유분진 중의 이온농도는 강수량에는 거의 상관성을 보이지 않았으나 풍속에 대해서는 정의 상관성을 나타냈다.

2) 강수중의 수용성 이온성분은 이온수지가 비교적 잘 맞았으며 부유분진에서는 현저한 음이온 과잉현상이 나타났다. 그리고 강수중 양이온의 조성은 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ 순으로 Na^+ 가 전체의 60%를 차지하며 음이온은 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 의 순으로 함유되어 내륙지방과는 전혀 다른 조성비를 보였다. 반면에 부유분진 중의 이온 조성비는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가 최대농도를 나타내는 타지방과 유사한 경향을 나타냈다. 한편 강수와 부유분진간의 이온성분별 상관성은 거의 없었다.

3) 강수와 부유분진 중의 Na^+ , Mg^{2+} 와 Cl^- 의 대부분은 해양으로 부터 유래한 성분임을 알 수 있었다. 강수 중의 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 성분 그리고 부유분진 중의 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 는 모두 토양기원성 성분일 가능성이 높으며 부유분진 중의 NO_3^- 는 다양한 기원으로 부터 유래된 것으로 추정된다. 한편, 수용성 이온성분에 대한 비산해염의 기여도는 부유분진의 경우 양이온이 48%, 음이온은 26%인 반면에 강수의 경우에는 양이온이 75%, 음이온은 63%로써 부유분진에 비해 비산해염 기원성분이 훨씬 많은 것으로 추정된다.

4) 강수에 의한 이온성분의 세정인자 W값은 평균 1.019로써 다른 지역에 비해 다소 낮고 범위는 229~2,674로 이온성분별 차이가 크게 나타나 Ca^{2+} , NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분의 W값은 500 이하인 반면에 Cl^- , Na^+ 및 Mg^{2+} 에 대한 W값은 1,500 이상의 높은 값을 보임으로써 이들 성분은 강수에 의한 세정효과가 큰 것으로 판단된다. 그리고 강수에 의한 이온성분의 강하량은 $10.65\text{ton}/\text{km}^2/\text{year}$ 정도 되는 것으로 추산된다.

감사의 글

이 연구는 한국과학기술연구원 시스템공학

연구소와 환경연구센터의 위탁연구과제 중 일부로 수행된 것으로 위 기관에 감사를 표한다. 그리고 현장 측정소의 운영관리에 협조해주신 제주고층레이다기상대 관계자 여러분과 특히 측정장비의 점검과 정비에 각별한 도움을 주신 정 상훈 차석계 깊은 감사를 드리며 시료채취와 분석 그리고 자료정리를 위해 많은 수고를 한 해양환경공학과 대기오염실험실의 박 용이, 강 충민군과 실험실원 여러분 그리고 화학과 기기분석실의 장 윤희, 김 성범 군과 실험실원 여러분께 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. 박경운, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준, 제주도 고산 측정소에서의 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252~259, 1994.
2. 정용승, 윤마병, 황사의 사례분석과 한반도 유입량, 한국대기보전학회지, 233~244, 1994.
3. 정용승, 김태군, 대기오염의 장거리 이동 사례 연구 : 황사, TSP, Sulphate의 발원지 추적, 한국대기보전학회지, 7(3), 197~202, 1991.
4. Hirai, E., M. Miyazaki, T. Chohji, M. H. Lee, M. Kitamura and K. Yamaguchi, Effect of Kosa Aerosol on Inorganic Ion Components in Rainwater Collected from Circum-Pan-Japan-Sea Area, Proc. of the 2nd IUAPPA Regional Conf. on Air Pollution, Seoul, Korea, Vol. II, 27~35, 1991.
5. 백성욱, 황승만, 주성분/중회귀분석을 이용한 대구지역 대기중 부유분진의 발생원별 특성평가, 한국대기보전학회지, 8(3), 179~190, 1992.
6. 서영화, 구자공, 대기분진의 무기 화학적 조성분석과 Chemical Mass Balance에 의한 오염원 기여도 산출, 한국대기보전학회지, 8(2), 112~120, 1992.
7. 신은상, 김희강, 서울시에서의 대기 부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국대기보전학회지, 8(1), 52~57, 1992.
8. Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori and T. Mizoguchi,

- Environmental Significance of Kosa Aerosol (Yellow Sand Dust) Collected in Japan, Proc. of the 2nd IUAPPA Regional Conf. on Air Pollution, Seoul, Korea, Vol. II, 35~41, 1991.
9. Tanaka, S., S. Tamura, Y. Hashimoto and T. Ootshi, Long Range Transportation of Soil Dust from Asian Continent to Japan and its Influence to the Atmosphere in Japan, 大氣汚染學會誌, 18(3), 263~270, 1983.
 10. 강병욱, 강공언, 김민영, 서울시 강하분진 중 수용성 성분의 강하량, 한국대기보전학회지, 8(4), 240~246, 1992.
 11. 김정수, 강인구, 장성기, 세정이론을 통한 산성비의 평가와 발원지 추적, 한국대기보전학회지, 8(2), 121~127, 1992.
 12. Chan, W. H., Al J. S. Tang, D. H. S. Chung, and N. W. Reld, An Analysis of Precipitation Chemistry Measurements in Ontario, Environ. Sci. Technol., 21(12), 1219~1224, 1987.
 13. Willey, J. D., R. I. Bennett, J. M. Williams, R. K. Denne, C. R. Kornegay, M. S. Perlotto and B. M. Moore, Effect of Storm Type on Rainwater Composition in Southeastern North Carolina, Environ. Sci. Technol., 22(1), 41~45, 1988.
 14. 原宏, 酸性雨-第3講 酸性雨-のデータドミルカー, 大氣汚染學會誌, 26(3), A51~A59, 1991.
 15. 최재천, 이민영, 이선기, 고산지역 강수의 화학성분 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(1), 64~72, 1994.
 16. 송기형, 박용남, 정용승, 박국태, 충청북도 농촌지역의 강수의 산성도에 관한 기초연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 38~44, 1992.
 17. Watanabe, N., M. Kishi and O. Hayakawa, Statistical Analysis on Controlling Factor of PH in the Rain and Snow Sample-Investigation on the Water Analysis from Jan., 1984 through Dec., 1986 Sampled at Chuo-Ku, Sapporo City, 公害と對策, 23(11), 1043~1048, 1987.
 18. Munemori, M., わが國におけるの酸性雨の分析データの解析, 環境技術, 22(10), 590~598, 1993.
 19. 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석, 김상균, 황사 현상시 대기 에어로졸 중 무기물질의 동태, 한국대기보전학회지, 9(3), 230~235, 1993.
 20. Plerson, W. R., W. W. Brachaczek, R. A. Gorse, Jr. S. M. Japar, J. M. Narbeck and G. J. Keer, Acid Rain and Atmospheric Chemistry at Allegheny Mountain, Environ. Sci. Technol., 21(7), 679~691, 1987.
 21. Tamaki, M., M. Shoga and T. Hiraki, Precipitation Chemistry by Wet/Dry Sampler in Kobe, 日本化學會誌, 6, 930~935, 1991.
 22. 구자공, 박경렬, 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2), 147~153, 1993.
 23. 강공언, 강병욱, 김희강, 해안지역과 도시지역의 강수의 화학적 성상에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(3), 191~197, 1992.
 24. 전병일, 김유근, 이화운, 부산지역의 SO₂ 농도 변화 특성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 10(4), 245~251, 1994.

25. 정용승, 김태군, 정재섭, 도시의 대기오염과 시정감소에 관하여, 한국대기보전학회지, 8(1), 1~6, 1992.
26. Tsunogai, S., O. Saito, K. Yamasda and S. Nakaya, Chemical Composition of Oceanic Aerosol, J. of Geophysical Research, 77(27), 5283~5292, 1972.
27. 박용남, 송기형, 충북 청원군의 강수중의 이온들간의 상관관계, 한국환경과학회지, 2(4), 337~346, 1993.