

碩士學位論文

1997~2005년 제주시 지역 강수의
산성화 및 오염 특성 연구



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

金長煥

2008年 2月

碩士學位論文

1997~2005년 제주시 지역 강수의
산성화 및 오염 특성 연구



濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

金長煥

2008年 2月

1997~2005년 제주시 지역 강수의 산성화 및 오염 특성 연구

指導教授 姜 昌 禧

金 長 煥

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 2月

金長煥의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 教育大學院

2008年 2月

Acidification and Pollution Characteristics of
Precipitation in Jeju City during 1997–2005

Jang-Hoan Kim

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Master of Education

2008. 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Won-Hyung Kim, Prof. of chemistry education

(Name and Signature)

MAJOR IN EDUCATION OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL OF EDUCATION
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

국문초록

1997년부터 2005년까지 제주시 지역에서 강수 시료를 채취하여 주요 이온 성분을 분석하였다. 분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 확인한 결과, 상관계수가 0.955~0.978로 양호한 신뢰도를 나타내었다. 강수의 부피가중평균 pH는 4.8, 전기전도도는 23.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 이온세기는 $0.23 \pm 0.20 \text{ mM}$ 로 제주시 지역 강수는 약산성을 나타내었고, 전체 시료 중 약 31% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내었다. 강수 성분들의 농도는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로, 제주시 지역의 강수는 대체적으로 해양의 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 기원의 성분들이 많이 유입되는 것으로 조사되었다. 계절별로는 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 과 해양기원의 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 겨울에 높은 농도를 보였고, 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 겨울과 봄철에 높은 농도를 나타내었다. 강수의 산성화 기여율을 조사해 본 결과, nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 기여율이 88~96%로, 주로 이 둘 성분에 의해 강수의 산성화가 진행되는 것으로 조사되었다. 또 자유산성도는 산성화 정도에 따라 6.0~43.1%의 값을 나타내었다. 강수의 중화는 NH_3 에 의한 중화율이 pH 4.5 이하일 때 39%이고, 강수의 pH가 높을수록 증가하여 pH 5.5 이상일 때는 69%까지 증가하였다. 또 CaCO_3 에 의한 중화는 강산성 강수에서 12% 정도이나 강수의 산성도가 낮아짐에 따라 65%까지 증가하였다. 요인분석에 의해 강수의 오염 특성을 조사해 본 결과, 제주시 지역 강수는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 요인에 의한 영향, 그 다음으로는 토양 입자의 유입에 의한 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도를 기준으로 역궤적 분석을 실시한 결과, 제주 지역 강수의 산성도는 공기의 이동 경로와 매우 밀접한 관계가 있었고, 공기가 중국대륙을 경유하여 제주도로 이동했을 때 상대적으로 강수의 산성도가 상승하고 있음을 확인할 수 있었다.

목 차

국문초록	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
I. 서 론	1
II. 실 험	3
1. 측정기기	3
2. 시료 채취 및 분석	4
1) 강수 시료의 채취	4
2) 강수 시료의 분석	4
3) 음이온 분석	5
4) 양이온 분석	6
3. 역계적 분석	7
III. 결과 및 고찰	8
1. 분석 신뢰도 조사	8
1) 이온 수지 비교	8
2) 전기 전도도 비교	12
3) 산분율 비교	15
2. 강수 성분의 조성	17
1) 이온세기와 성분조성 비교	17
2) 연도별 농도 비교	23
3) 계절별 농도 비교	26
3. 강수의 산성화 및 중화 특성	30
1) 상관관계	30
2) 산성화 특성	33
3) 중화 특성	36

4) 요인분석	39
4. 역궤적분석	42
IV. 결론	48
V. 참고문헌	50



List of Tables

Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis..	6
Table 2. Instrumental Conditions for Ion Chromatography system	7
Table 3. Data quality control(QC) parameters and % imbalance in Jeju City.	10
Table 4. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.	16
Table 5. Concentration ratio of major ions(Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) to Na^+ for seawater and precipitation at jeju site	19
Table 6. The pH, conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$) and volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Jeju City and other comparable sites.	22
Table 7. Volume-weighted mean pH, conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$), and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of species in precipitation at Jeju City.	24
Table 8. Cross correlation for ionic precipitation components at Jeju site.	32
Table 9. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of protons, possible proton donors and neutralization factors by NH_4^+ and nss-Ca^{2+} in rainwater.	35
Table 10. Results of varimax factor matrix for the precipitation components at Jeju city	41

List of Figures

Figure 1. Correlations of $[An]_{eq}$ versus $[Cat]_{eq}$ in precipitation at Jeju City	11
Figure 2. Scattergrams of $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$ versus T_{Cation} in precipitation at Jeju City	11
Figure 3. Correlation of σ_{Mea} Versus σ_{Cal} in precipitation at Jeju City	13
Figure 4. Scattergrams of $(\sigma_{Mea}-\sigma_{Cal})/\sigma_{Mea}$ versus σ_{Mea} in precipitation at Jeju City	14
Figure 5. Scattergrams of $(\sigma_{Cal}-\sigma_{Mea})*100/\sigma_{Mea}$ versus $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$ in precipitation at Jeju City	14
Figure 6. Correlation of $AF_{Ion\ Con.}$ Versus $AF_{pH \ \& \ Conductivity}$ in precipitation at Jeju City	16
Figure 7. Frequency distributions of the ionic strength in precipitation at Jeju City	18
Figure 8. Compositions(%) of ionic precipitation components at Jeju City.	21
Figure 9. Intercomparison of ions for precipitation at background sites in Korea and at Jeju City	22
Figure 10. Yearly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at Jeju City	25
Figure 11. Seasonal variations of volume-weighted mean concentrations ($\mu eq/L$) of pH, conductivity ($\mu S/cm$), and species in precipitation at Jeju City	29
Figure 12. Scattergrams of $[NO_3^-]+[nss-SO_4^{2-}]$ and $[H^+]+[NH_4^+]+[nss-Ca^{2+}]$ according to pH divisions of precipitation	38
Figure 13. Sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from jeju; I: China,	

II: Siberia & Korea, III: Japan& Northwest pacific.	44
Figure 14. Backward trajectories corresponding to high(upper figure) and low(lower figure) 10% of nss-SO ₄ ²⁻ concentrations.	45
Figure 15. Backward trajectories corresponding to high(upper figure) and low(lower figure) 10% of NO ₃ ⁻ concentrations.	46
Figure 16. pH frequency distributions of precipitation corresponding to high 10% and low 10% of NO ₃ ⁻ and nss-SO ₄ ²⁻	47



I. 서론

대기 중에 부유된 입자상이나 가스상 오염물질들은 비나 눈에 의한 습식침적(wet deposition) 과정과 중력침강, 확산, 관성충돌 등에 의한 건성침적(dry deposition) 과정에 의해 대기로부터 제거된다. 이 중에서도 강수에 의한 습식침적은 자연의 중요한 대기정화 작용 중의 하나이다. 이러한 강수는 대기를 정화하는 자정역할을 수행하는 반면, 대기 중의 오염물질을 토양, 수계 등에 유입시켜 환경에 피해를 주기도 한다(박정호 등, 1996).

강수의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료의 연소과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이다. 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물($\text{HOO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ 등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 특히 황산염은 강수성분 중에 가장 많이 포함되어있는 오염물질로서 그 농도에 따라 자연생태계에 크게 영향을 미친다. 이외에도 염소, 유기산, MSA(methane sulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있다. 그러나 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 낮다(강창희 등, 1999).

아시아 지역의 SO_2 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg) 보다는 높고, 유럽(37 Tg) 보다는 낮은 것으로 나타나고 있다. 특히 이 중 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%를 차지하고, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지하는 것으로 나타나고 있다(Arndt et al., 1998; Foell et al., 1995). 또 아시아지역의 SO_2 배출량은 연평균 4.7%로 증가하여 1997년에 46.4 Tg, 2020년에는 최대 80~110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell et al., 1995). 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많은 것으로 추측된다(Arndt et al., 1998; Carmichael et al., 1997). 그러나 Streets et al.(2000)의 모델링 연구에서는 1990년과 1997년 SO_2 총배출량이 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2% 정도가 증가한 것으로 나타나고 있다. 따라서 대부분의 아시아 국가들이 고속 경제성장을 유지하고 있어 SO_2 , NO_x 의 배출량은 지속적으로 증가할 것으로 보이며, 이로 인한 강수의 산성화 및 오염도는 점차적으

로 심화될 것으로 예측된다.

특히 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고, 세계 평균 석탄 의존도인 28%를 훨씬 웃돌고 있다(Streets et al., 2000; Takahashi and Fujita, 2000). 중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다. 중국환경연감 자료에 나타난 1993~1995년의 아황산가스 배출량을 보면, 1994년에는 1.7%, 1995년에는 3.6%가 증가하였고, 1995년 중국의 아황산가스 배출량은 18,908,273톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 Shandong(2,319,157 톤), Sichuan(2,232,803 톤), Hebei(1,162,326 톤)과 Shanghai(488,564 톤), Beijing(382,924 톤), Qingdao(351,601 톤), Tianjin(326,375 톤) 등의 도시지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국 동부지역에 위치하고 있다(Chun et al., 2001; 김용표, 1999; 전영신 등, 1999; Chun et al., 1998).

이에 반해 우리나라의 연간 SO₂ 배출량은 500,000 톤 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일본, 중국, 대만) 중 4.6%를 점유하며 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비해서는 약 5% 정도이다. 또 한국의 연간 NO_x 배출량은 동북아시아의 4개국 중 8%를 점유하며 중국과 일본에서 각각 약 70%와 15%를 배출하는 것으로 조사되고 있다(강공언 등, 1999).

중국의 동부 산업지역은 한반도와 약 170~500 km로 근접해 있어서 대기오염 물질이 황해를 통해 장거리 이동할 경우 1~2일 정도면 도달 할 수 있는 거리이다. 그리고 이동 과정에서 오염물질은 광화학반응에 의한 2차 오염물질 생성으로 강수의 산성화를 일으킬 수 있다(정용승, 1990). 중국의 대기오염물질은 이처럼 편서풍을 타고 장거리 이동되어 한반도 지역 강수의 산성화를 심화시키는 것으로 나타나고 있다(Park and Lee, 2003; 문길주 와 김용표, 1997).

제주시 지역은 큰 산업시설이 없고 비교적 인구 밀도가 낮아서 자체적 오염보다는 주변 국가로부터 이동하는 월경성 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 본 연구는 이러한 제주시 지역 강수의 오염도를 장기적으로 평가한 결과이다. 이를 위해 1997년부터 2005년까지 9년간 강수를 채취하여 강수 성분들을 분석하였으며, 분석 데이터의 신뢰도 확인, 강수의 산성도 변화, 산성화 및 중화 특성 등을 통해 제주시 지역 강수의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

II. 실험

1. 측정 기기

1) 강수 채취기

강수채취기는 신일상사의 모델 SL-4-001(채수구 내경 253 mm)을 사용하였다. 이 강수채취기는 자동시스템으로 수분감지센서가 부착되어 있어서 비가 올 때만 뚜껑이 열려 습식침적에 의한 강우만을 채취할 수 있다. 또 채수구 내부에 히터가 설치되어 있어서 동절기에 강설도 채취할 수 있는 시스템이다.

2) Atomic Absorption Spectrophotometer

강수의 수용성 양이온 성분 분석에는 호주, GBC사의 Model Avanta-P를 사용하였고, atomizer는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head를 사용하였다. 또한 광원은 Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp 를 사용하였다.

3) Ion Chromatograph

빗물의 주요 양이온 및 음이온 성분들은 DIONEX사의 model DX-500 ion chromatograph와 Metrohm사의 Modula ion chromatograph (907 IC Pump, 732 IC Detector)를 사용하여 분석하였다. 강수의 이온 성분 분석용 컬럼은 음이온 분석에 Ionpac AG4A-SC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4, 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 유기산 (F^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , $CH_3SO_3^-$) 분석에는 IonPac AG11/IonPac AS11 분리관을 사용하였으며, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중 NH_4^+ 은 indophenol법과 ion chromatography법을 병행하여 분석하였고, indophenol법에서는 스위스 KONTRON사의 모델 UVIKON 860 UV-Visible spectrophotometer를 사용하였다.

5) pH Meter 및 Conductivity Meter

빗물의 pH는 미국 ORION사 Model 720A pH Meter 및 ORION Combination pH Ross Electrode(Model 81-02)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 미국 YSI Incorporated사의 Model 34 및 YSI Incorporated Model 3403 전극, 그리고 일본 TOA사의 Model CM-11P 및 TOA Model CVP-101P 전극을 사용하여 측정하였다.

2. 시료의 채취 및 분석

1) 강수 시료의 채취

강수 시료는 제주시내 제주대학교 자연과학대학 건물 옥상(33°26' N, 126°33' E, 해발 330 m)에서 1997년부터 2005년까지 9년간 총 438개를 채취하였다. 강수 채취기(신일상사, 모델 SL-4-001)는 채수구 내경이 253 mm인 자동시스템을 사용하였다. 자동채취기는 빗물센서가 부착되어 있어서 강수 시에는 자동으로 덮개가 열리고 강수가 끝나면 덮개가 닫히도록 설계되어 있다. 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 최대한 청결을 유지하였다. 채취된 강수는 실험실로 옮겨 일부를 분취한 후 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 밀봉하여 -20℃에서 냉동 보관한 후 주요 이온 분석에 사용하였다. 또 일부는 소량 분취하여 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관하고, 유기산 분석에 이용하였다(Kang et al., 2003).

2) 강수 시료의 분석

(1) 수소이온농도(pH) 측정

pH는 시료 소량을 분취하여 항온조에서 대략 25 ℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH 미터(ORION사, 모델 720A) 및 전극(ORION사, 모델 81-02)을 사용하여 측정하였다. 이때 pH 미터는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10(25 ℃), pH 6.97(25 ℃) 빗물용 완충용액을 사용하여 보정하였다.

(2) 전기전도도 측정

전기 전도도 역시 시료소량을 분취하여 항온조에서 대략 25 °C 항온이 되도록 조절한 후 전기전도도 미터(TOA사, 모델 CM-11P; ORION사, 모델 105)와 전극(CVP-101P; ORION사, 모델 011050)을 사용하여 측정하였다. 전기전도도 미터는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(25 °C에서 이론전도도 146.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(25 °C에서 이론전도도 73.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하여 보정하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약(99.99%)과 초순수(17.8 M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하였다.

3) 음이온 분석

(1) SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 분석

강수 음이온은 -20 °C 냉동 보관한 시료를 분석 전에 4 °C의 냉장실에서 녹인 후 분석하였으며, 필요시 시료를 0.45 μm membrane filter로 여과하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 ion chromatography 법으로 동시에 분석하였다. 검정시 사용한 표준용액의 농도는 $[\text{Cl}^-]=1, 3, 5 \mu\text{g}/\text{mL}$, $[\text{NO}_3^-]=0.5, 1.0, 3.0 \mu\text{g}/\text{mL}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=1, 3, 5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 이며, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약(99.999% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99% KNO_3 , 99.99% NaCl)과 초순수(17.8 M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC 분석 시 이들 음이온의 분리조건은 Flow rate=1.0 mL/min, Sample Volume=50 μL , Eluent=2.4 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3/2.25$ mM NaHCO_3 이며, 분리관은 IonPac AG4A-SC guard column, IonPac AS4A-SC separator column, suppressor는 ASRS를 사용하였다. 그러나 2001년초 이후에는 Metrohm사의 Modula IC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관을 사용하여 분석하였다.

(2) F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 의 분석

강수의 미량성분인 F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 는 -20 °C에서 냉동 보관한 시료를 4 °C 냉장고로 옮겨 녹인 후 Ion chromatography법으로 분석하였다. 검정시 사용한 표준용액의 농도는 네 가지 성분 모두 10, 50, 100, 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며, 이때 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하

였다(Andreae *et al.*, 1987). IC 분석조건은 Flow rate=2.5 mL/min, Sample Volume=25 μ L, Eluent=0.25 mM NaOH과 5 mM NaOH이며, 분리관은 IonPac AG11 guard column 및 IonPac AS11, Suppressor는 ASRS(SRS 100mA), 검출기는 Conductivity Detector(range=1 μ S)를 사용하였다. 이 때 용리는 기울기 용리법(gradient elution)을 이용하였다. 처음 5분간 0.25 mM NaOH을 2.5 mL/min, 이어 4분 동안 5 mM NaOH을 용리시킨 다음 계속해서 7분 이상 0.25 mM NaOH로 용리하였다(Hofmann *et al.*, 1997 ; Jaffrezo *et al.*, 1998).

4) 양이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온은 음이온과 마찬가지로 강수시료를 소량씩 분취하여 분석하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며(Table 1.), 검량선 작성 시 사용한 표준용액의 농도는 [Na^+]=1.0, 3.0, 5.0, 7.0 $\mu\text{g/mL}$, [K^+]=1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g/mL}$, [Ca^{2+}]=1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g/mL}$, [Mg^{2+}]=1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 이다. 이때 표준용액은 Merck 및 Hayashi Pure Chemical 사의 1000 ppm 용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다. 이 때 원자흡광광도계의 분석조건은 Table 1.과 같다.

Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis.

AAS	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Fuel Gas	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$
Slot Length	10 cm	10 cm	5 cm	10 cm
Detection Wavelength	589.0 nm	766.5 nm	422.7 nm	585.2 nm

또한 NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고, 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochlorite 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 정량분석하였다.

그러나 2001년초 이후부터는 두 대의 Metrohm Modula IC를 결합시킨 이온 크로마토그래프 시스템을 사용하여 한번의 시료주입으로 주요 양이온과 음이온을 동시에 분석하였고 자세한 분석 조건은 Table 2.와 같다.

Table 2. Instrumental Conditions for Ion Chromatography system

	Anion analysis	Cation analysis
System	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep A-SUPP-4	Metrosep Cation 1-2-6
Eluent	1.8 mM Na ₂ CO ₃ / 1.7 mM Na ₂ CO ₃	4.0 mM tartaric acid/ 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid
Suppressor	0.1% H ₂ SO ₄	Non-suppressor type
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹
Injection Volume	20 uL	100 uL

3. 역궤적 분석

역궤적 분석은 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다(김나경 등, 2004). 이 때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14 층으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 1500 m 고도를 기준으로 하였으며, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120 시간)로 설정하였다. 또 측정지점의 좌표는 제주대학교(33°26' N, 126°33' E) 지점을 설정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 신뢰도 조사

빛물 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 달라질 수 있다. 따라서 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 반드시 확인할 필요가 있다(김상백 등, 2006 ; Sequeira *et al.*, 1995). 일반적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 주로 양이온과 음이온간의 이온수지를 비교하는 방법, 측정 전도도와 이론 전도도를 비교하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 두 가지 방법 외에 산분율을 비교할 경우 pH, 측정전도도, 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 정밀도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 신뢰도를 확인하였다(홍상범, 1998).

1) 이온수지(ion balance) 비교

이온수지 비교의 원리는 강수 중에 존재하는 수용성 이온성분 중 음이온과 양이온 당량농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것이다. 따라서 어떤 강수시료의 이온성분을 분석한 결과 양이온과 음이온 농도의 총합이 각각 이온밸런스를 나타내지 않았다면 그것은 첫째 양이온이나 음이온 중 측정되지 않는 것이 있거나 둘째로 이온 성분의 측정에 문제(errors)가 있다는 것을 의미한다(강공언 등, 1996). 그러나 용액내의 모든 성분들을 전부 분석할 수는 없으므로 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 강수 시료의 경우 대체적으로 용액의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간에 상관성은 높게 나타나며 일반적으로 이 두 양의 상관계수가 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가되고 있다. 본 연구에서 수행한 강수 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도의 합(T_{Cation})과 음이온 당량농

도의 합(T_{Anion})을 다음 식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구하여 간접적으로 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 평가하였다(이보경, 1999; 심상규 등, 1994). 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g/mL}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다.

$$T_{\text{Cation}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i$$

$$T_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

분석된 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 1에 표시하였다. 만일 경우에 용해된 이온들이 분석 항목에 포함된 H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , HCOO^- , F^- , CH_3SO_3^- 의 음이온만으로 구성되어 있다면 이론적으로 각 양이온 당량농도의 합과 각 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 또 양이온 당량농도와 음이온 당량농도의 총합이 같다면 두 양간의 상관관계를 나타낸 점들은 그래프의 대각선(기울기=1)상에 존재해야 하며 상관계수(r)가 1의 값을 나타내야 한다.

또 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들은 경우에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하는 편차와 분석과정에서의 오차에 기인한 편차로 판단된다. 분석 결과들에 대해 이러한 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차(% imbalance)를 조사하고 그 결과를 Table 3에 수록하였다(Ayers *et al.*, 1991).

본 연구의 분석 데이터들은 Figure 1에서 보듯이 전체적으로 상관계수(r)가 0.991의 값을 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었고 분석 데이터의 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 일반적으로 빗물 분석에서 데이터의 분산도는 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5의 범위내에 들 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다(심상규 등, 1994). 이때 0.5의 기준은 설정 원칙

에 따라 정하기보다는 연구자의 연구목적에 따라서 임의로 설정되기도 한다. 초창기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 이 후 연구에서는 25%로 설정하고 있으며 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 다소 완화하는 것이 일반적이다(Liken *et al* ., 1987). 이러한 방법으로 본 연구의 분석 데이터에 대한 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여 T_{Cation} 과의 관계를 Figure 2에 도시하였다. Figure 2의 결과와 같이 본 연구의 분석 데이터는 전체 438개 중에서 95%가 0.5, 67%가 0.20, 40%가 0.1의 범위 내에 존재하였고, 이러한 결과로부터 본 연구의 분석 데이터는 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비는 농도가 높을수록 낮아 양이온합과 음이온합 간의 불균형도(% imbalance)가 감소하고, 농도가 낮을수록 상대적으로 증가하는 경향을 보였다(심상규 등, 1994). Figure 2의 결과를 종합하면 이온물질의 함량이 적은 시료일수록 %imbalance가 크게 벗어나지만(분산이 크다) 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮은 것을 알 수 있고, 이온물질의 함량이 큰 시료일수록 %imbalance의 결과는 우수하며($T_{\text{C}} - T_{\text{A}} / T_{\text{C}} = 0$ 에 가깝다), 또한 이온 수지의 상관성에 대한 기여도가 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들에 대해서는 반드시 재분석을 실시할 필요가 있다.

Table 3. Data quality control(QC) parameters and % imbalance in Jeju City

	Regression result		% imbalance	
	Number of point	438	<10% imbalance	174
Slope	0.892	10%-20% imbalance	118	27%
Intercept	5.648	20%-50% imbalance	122	28%
Correlation coefficient(r)	0.978	>50% imbalance	24	5%

* % imbalance = $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / 0.5 \times (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$

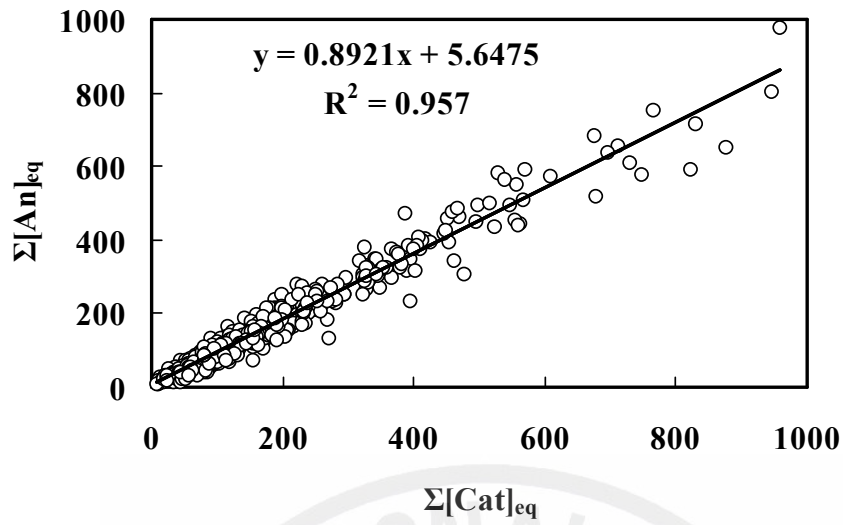


Figure 1. Correlation of $[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ vs. $[\text{An}]_{\text{eq}}$ for ionic precipitation components.

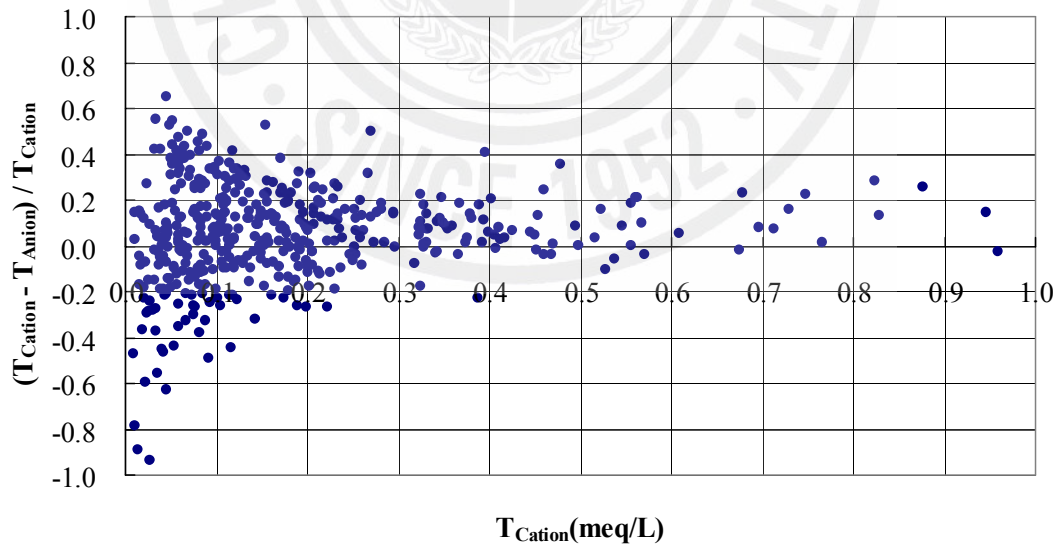


Figure 2. Scattergram of T_{Cation} vs. $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ for ionic precipitation components.

2) 전기 전도도 비교

강수 시료는 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이온 성분들의 당량 전도도와 이온농도를 이용하여 계산한 이론전도도와 측정전도도 간에도 양호한 상관성을 보여야 하며, 이 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다.

용액의 전기전도도는 전하를 띤 이온의 이동에 의한 것으로, 양이온과 음이온의 농도를 측정하여 그 결과를 이용하면 전도도 값을 예측할 수 있다. 용액에서 강 전해질 즉 이온결합 물질이나 센 산의 경우 거의 완전히 이온화되고, 용액의 이온 농도는 용해된 전해질의 농도에 비례한다. 또 무한히 묽은 용액에서 농도는 '0'에 가까워지고 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들에 의해 결정된다(안운선, 1996). 강수 용액의 전기전도도는 이온세기가 10^{-4} M 이하인 경우에 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강수에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기전도도 값을 나타내고, 계산에 의해 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 강수 분석 시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도는 다음의 식에 의해 계산하고, 그 값을 측정 전도도와 비교하면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수 있으며, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq\ H^+} + \sum_i [Ion]_{eq\ i} \Lambda_{eq\ i}$$

식에서 $\Lambda_{eq\ H^+}$ 는 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq\ i}$ 와 $\Lambda_{eq\ i}$ 는 i 이온의 당량농도 ($\mu\text{eq/L}$)와 당량전도도 ($\mu\text{S/cm}$)이다. 각 이온 성분들의 당량농도와 위의 식을 이용하여 이론 전도도(σ_{Cal})를 계산하고, 이론 전도도와 측정 전도도 (σ_{Mea})간의 상관관계를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.983의 값을 보여 아주 우수한 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구의 분석 결과들이 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 의미한다. 또 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여 $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) / \sigma_{\text{mea}}$ 와 σ_{mea} 간의 관계를 Figure 4에 도시하였다. 결과에서 전도도의 차이가 0.5 이내를 만족시키면 비교

적 신뢰성이 높다고 볼 수 있다. 즉, Figure 4에서 $(\sigma_{mea} - \sigma_{cal}) \times 100 / \sigma_{mea}$ 값이 25%를 기준(Galloway의 경우 10%를 기준으로 하고 있음)으로 그 이하의 값을 나타내면 비교적 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 평가할 수 있다(심상규 등, 1994).

이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로 $(T_{Cation} - T_{Anion}) / T_{Cation}$ 을 가로축, 이론 전도도와 측정 전도도 차의 백분율, $(\sigma_{Cal} - \sigma_{Mea}) \times 100 / \sigma_{Mea}$ 를 세로축으로 두고 두 값 간의 관계를 Figure 5에 나타내었으며, 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. Figure 5에서 보듯이 대체적으로 측정 전도도와 이론 전도도 값의 분산도는 낮게 나타났다. 그리고 양이온의 농도가 대체적으로 높은 경향을 보였고, 일부 시료들에서는 양이온에 비해 음이온의 농도가 훨씬 높은 경향을 보이기도 하였다. 또 앞에서 확인한 신뢰도의 기준(25% 이온수지, 25% 전도도차)을 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면 전도도보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산도가 크게 나타났다. 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상으로 이 경우, 데이터의 QA(quality assurance)를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 더 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

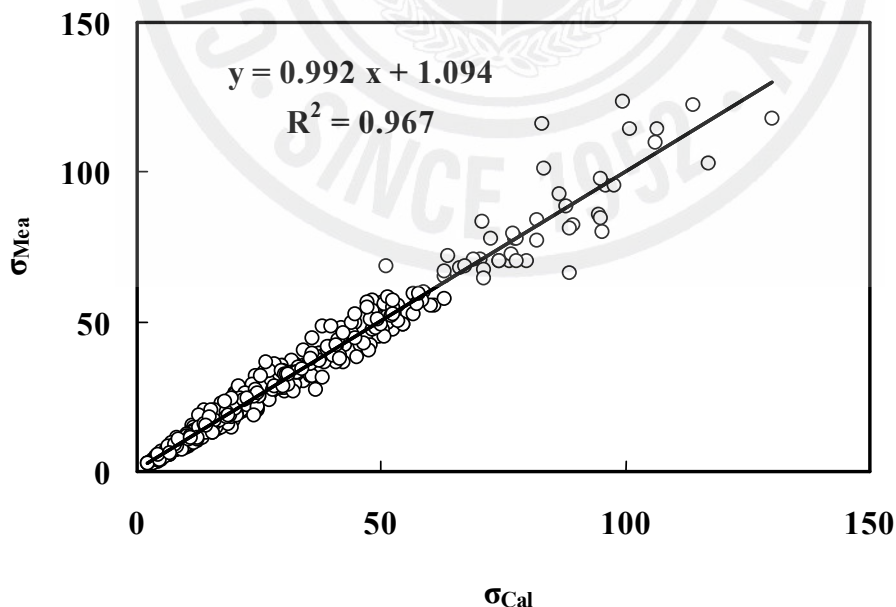


Figure 3. Correlation of σ_{Cal} vs. σ_{Mea} in precipitation at Jeju City.

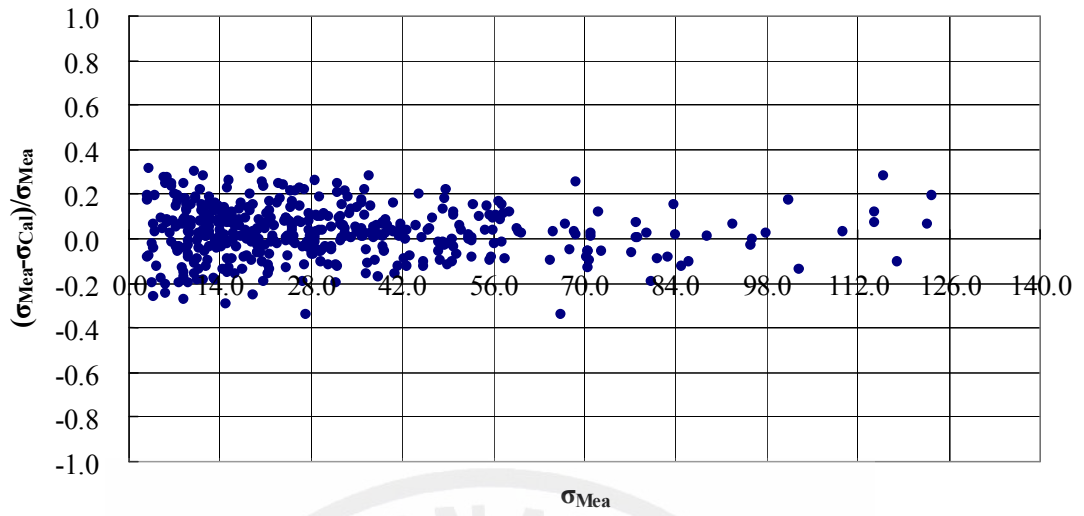


Figure 4. Scattergram of σ_{Mea} vs. $(\sigma_{Mea} - \sigma_{Cal}) / \sigma_{Mea}$ in precipitation at Jeju City.

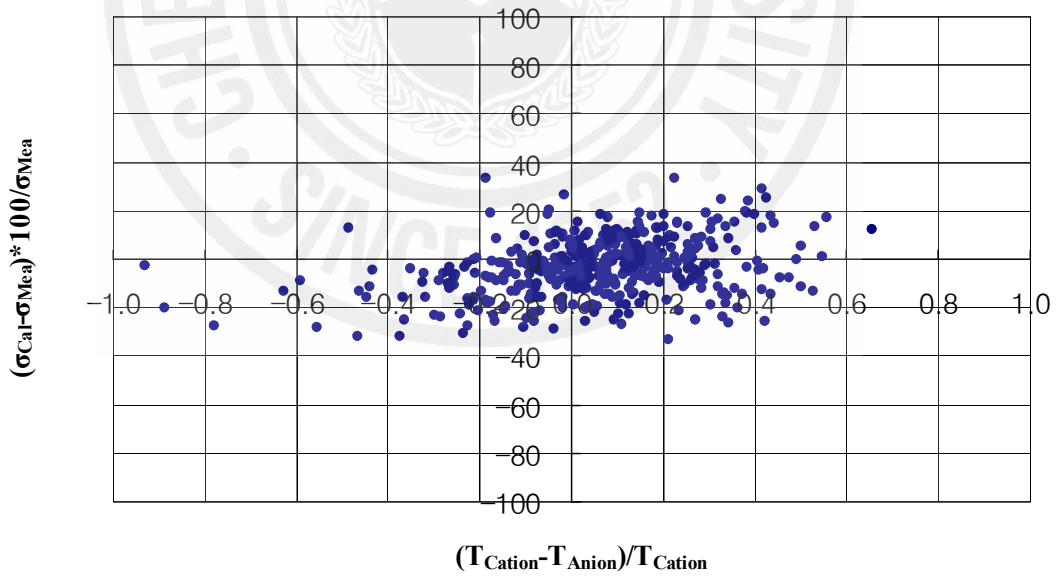


Figure 5. Scattergram of $(T_{Cation} - T_{Anion}) / T_{Cation}$ vs. $(\sigma_{Cal} - \sigma_{Mea}) * 100 / \sigma_{Mea}$ in precipitation at Jeju City.

3) 산분율 비교

빗물에 용해된 이온들의 산분율 (acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온 또는 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 또 산분율은 용액의 전도도와 수소이온농도를 측정하고, 용액 내에 존재하는 모든 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도 (concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 알면 식(2)에 의해 식(1)과는 다른 방법으로 계산이 가능하다(Kramer *et al.*, 1996). 그리고 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 서로 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다.

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \dots\dots\dots (1)$$

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCat} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda_{eqH^+} + \bar{\Lambda}_{eqCat}} \dots\dots\dots (2)$$

식에서 $\bar{\Lambda}_{eqCat}$ 는 양이온 (H^+ 제외)의 농도가중 평균 당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eqAn}$ 은 음이온의 농도가중 평균당량전도도이다. 또 Λ_{eqH^+} 는 H^+ 의 당량 전도도이다. 이러한 산분율 계산식을 요약하여 Table 4에 수록하였다.

이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석농도를 이용하여 AF를 계산하고, 또 pH와 측정된 전기 전도도를 이용하여 계산한 값을 서로 비교하면 앞에서 이용한 이온수지 비교법과 전기 전도도 비교법을 동시에 포함하는 보다 포괄적인 방법으로 분석 정밀도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 채취한 438개 시료들에 대해 측정된 pH와 분석 결과로부터 식(1)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정된 pH와 전기 전도도를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을 계산하였다. 또한 이 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 Figure 6에 도시하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 AF간에는 상관계수(r)가 0.955로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 4. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

Equation	Unit	Meanig
$\sigma = [H^+] \Lambda_{eqH^+} + \sum [Ion]_{eqi} \Lambda_{eqi}$	$\mu S/cm$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda}_{eqAn} = \sum_j w_{eq_j} \Lambda_{eq_j}$	$\mu S/cm$	Conc.-weighted average equivalent conductivity
$\bar{\Lambda}_{eqCat} = \sum_k w_{eq_k} \Lambda_{eq_k}$	$\mu S/cm$	
$AF = \frac{[H^+]}{[An]} = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCat} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{(\frac{\sigma}{[H^+]}) - \Lambda_{eqH} + \bar{\Lambda}_{eqCat}}$	—	Acid fraction

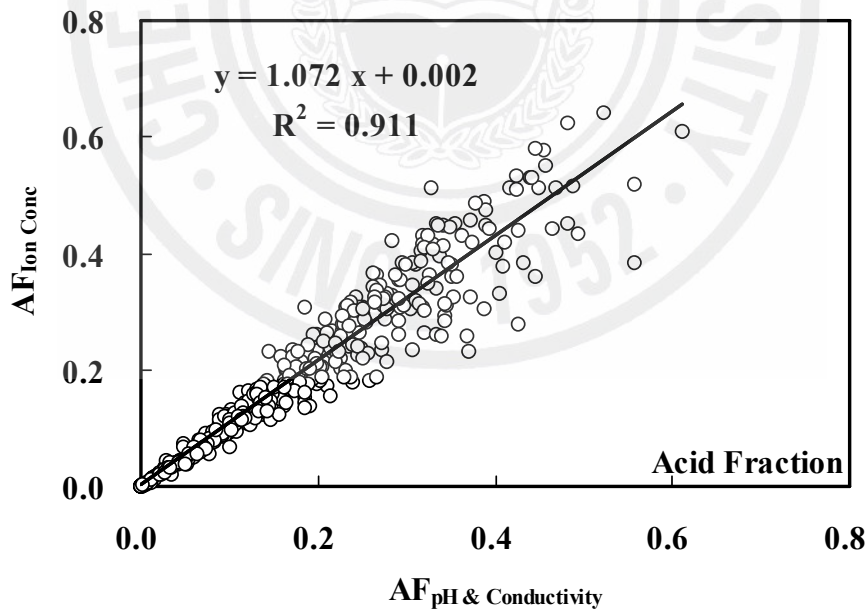


Figure 6. Correlation of AF_{pH & Conductivity} VS. AF_{Ion Conc.} in precipitation at Jeju City

2. 강수 성분의 조성

1) 이온세기와 조성 비교

이온세기(ionic strength)를 측정하면 강수의 오염 정도를 간접적으로 평가할 수 있다. 그리고 그 결과가 10^{-4} M 이하의 값을 보일 경우 강수는 비교적 순수한 상태를 유지하는 것으로 볼 수 있다(Sequeira and Lung, 1995). 제주도 지역 강수의 이온 세기별 발생빈도를 그림으로 도시하여 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 제주도 지역 강수의 이온세기(ionic strength)는 단순평균 이온세기가 0.23 ± 0.20 mM의 값을 보였고, 전체 시료 중 약 31% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내었다.

제주도 지역에서 1997년 초부터 2005년 말까지 채취한 총 438개 강수 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 6에, 그리고 각 이온의 조성비를 Figure 8에 나타내었다. 이때 H^+ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO_3^- 의 농도는 $[HCO_3^-] = 10^{(pH - 11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(Avila, 1996; 김건 등, 1994; Stumm and Morgan, 1981). 또 표에서 $nss-SO_4^{2-}$ 과 $nss-Ca^{2+}$ 은 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)은 다음의 식에 의해 계산된 값이다.

$$\begin{aligned} [nss-SO_4^{2-}] &= [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+] \\ [nss-Ca^{2+}] &= [Ca^{2+}] - 0.044 \times [Na^+] \end{aligned}$$

식에서 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[nss-Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$, $[Na^+]$ 는 각 성분의 농도(μ eq/L)를 나타낸다. 그리고 계수 0.121과 0.044는 해수에서 SO_4^{2-}/Na^+ 과 Ca^{2+}/Na^+ 의 비를 의미한다.

또한 Table 5에 해수와 강수 중 Na^+ 이온에 대한 주요이온성분(Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})의 당량농도비를 나타내었다. 강수 중의 Na^+ 이온이 모두 해염에서 기원된 것으로 가정하면, 해수와 강수에서 Na^+ 이온에 대한 주요 이온성분의 당량농도비를 비교함으로써 각 이온의 해염기원의 비율을 판단할 수 있다. Na^+ 이

온에 대한 Cl^- , K^+ , Mg^{2+} 이온의 당량 비는 각각 0.98, 0.05, 0.22로 해수에서의 당량농도비 1.18, 0.02, 0.23과 대체적으로 근사한 값을 나타내고 있다. 이는 이들 성분의 대부분은 해염에서 기원되고 있음을 의미하는 결과이다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 이온은 해수에서의 당량농도비($\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.12$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.04$)에 비해 더 높은 비율($\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.51$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.16$)을 나타내었다. 이는 이들 성분들이 주로 해염 이외의 다른 발생원에 의해 유래되었음을 의미하는 결과이다(김상백 등, 2006).

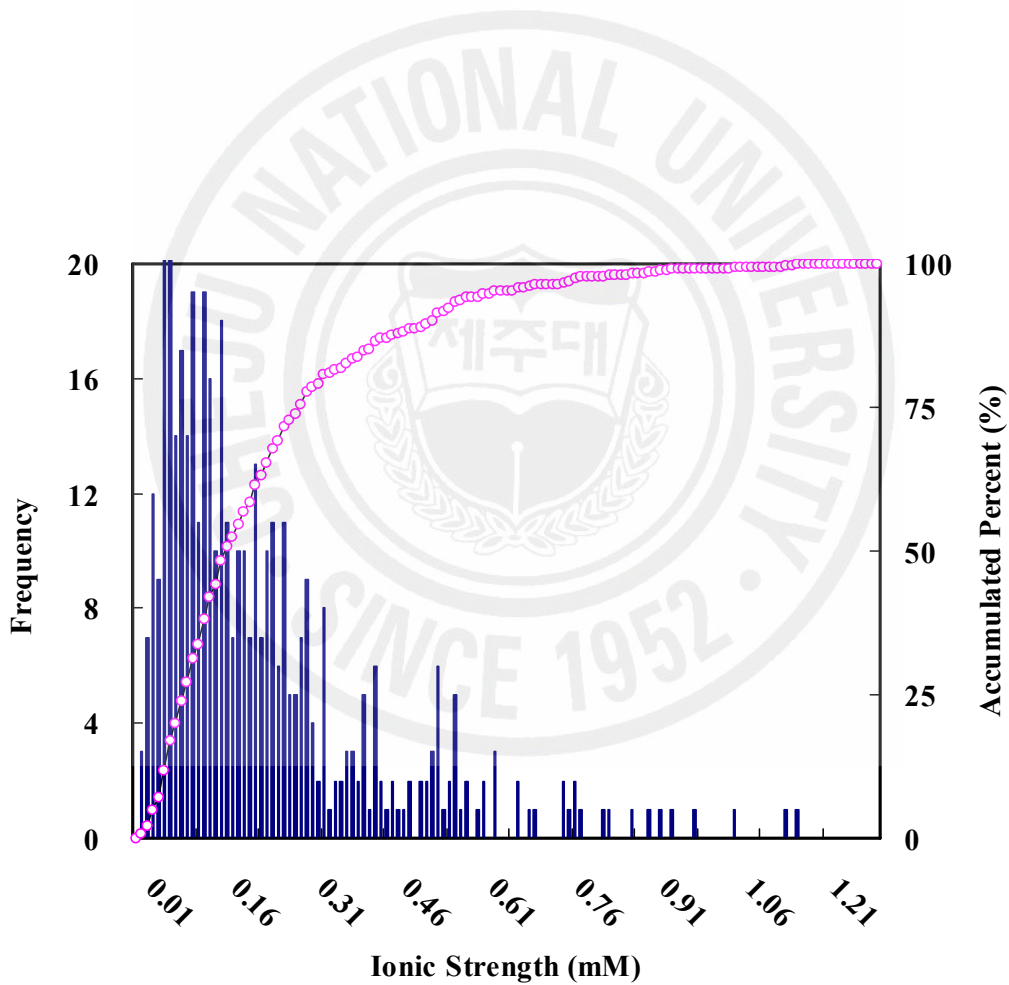


Figure 7. Ionic strengths and their frequencies in precipitation at Jeju City.

Table 5. Ratios of major ions with respect to Na^+ concentration for seawater and precipitation.

	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$	K^+/Na^+	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$
Seawater	1.18	0.12	0.02	0.23	0.04
This study	0.98	0.51	0.05	0.22	0.16

측정된 강수의 부피가중평균 pH는 4.8로 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 $23.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조사되었다. 강수의 산성도에 관한 환경부(1999) 자료에 따르면 1994~1998년 사이에 국내 강수의 부피 가중 평균 pH는 4.7~4.9 범위로 지역 간 또는 시간에 따른 큰 변동을 보이지 않는 것으로 조사되었다. 본 연구 결과 역시 이러한 선행 연구와 비슷하게 지속적으로 약한 산성을 띠고 있는 것으로 나타났다. 또 연구 기간의 pH 빈도 분포를 보면 최빈값은 4.7이고 94%가 pH 5.6 이하를 보였으며, pH 4.5 이하의 경우가 33%를 차지한 것으로 조사되었다. 이 같은 강수의 산성도 결과는 한반도 주변국인 일본, 중국의 배경 지역 및 한반도 배경지역의 평균 pH (~4.8)와 거의 일치하는 것이다. 그러나 배경농도 지역에서 pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도가 ~80%, pH 4.5 이하의 강산성우 발생 빈도가 10~30%로 조사된 선행 연구 결과에 비하면, pH는 다소 높지만 산성비의 발생 빈도는 비교적 많은 것으로 확인되었다(김상백 등, 2006).

제주시 지역 총 438개 주요 강수 성분들의 당량농도를 비교해 보면 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 이러한 강수 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 것은 Na^+ 와 Cl^- 로 제주시 지역의 강수는 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 다음으로는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , H^+ 등의 성분들이 높은 농도를 나타내었는데, 이들 성분들은 대부분 인간의 활동에 의해 발생되어 대기 중으로 유입되는 대표적인 인위적 기원의 성분들이다. 그 다음으로는 토양 기원의 nss-Ca^{2+} 이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. 반면에 미량 성분인 HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 농도는 각각 1.5, 0.9 $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 값을 보였고, 해양에서 유

래되는 것으로 알려진 MSA(methane sulfonic acid)는 0.03 $\mu\text{eq/L}$ 로 아주 낮은 농도를 나타내었다.

본 연구의 측정결과를 국내의 주요 배경농도지역 (안면도, 울진, 고산)의 측정자료와 비교 한 결과(Figure 9), 해양 기원성분 (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 고산(100.7, 98.6, 21.6 $\mu\text{eq/L}$) 지역 다음으로 제주시(71.3, 69.9, 15.8 $\mu\text{eq/L}$)가 높은 농도를 보였다. 한반도 도서지역 강수에서 이들 성분들은 육지에서 멀리 떨어져 있고 규모가 작은 섬 일수록 바다의 영향을 많이 받고, 지역별로는 풍속이 강한 동해연안이 서해보다 높게 관측되는 경향을 보인다(최재천 등, 2001). 안면도(46.6, 46.4, 10.4 $\mu\text{eq/L}$)는 서해에 접해 있는 지점으로서 서풍의 바람이 불 경우에만 바다의 영향을 직접적으로 받지만 그 외에는 내륙의 영향을 받기 때문에 섬보다는 해염 성분이 적은 것으로 나타나고 있다(최재천 등, 2001). 그러나 제주도 고산지역은 해안가에 접하고 있어서 이 지역의 강수에 해염이 많이 혼입되는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 대도시나 내륙지방, 그리고 고지대에서는 NH_4^+ , Ca^{2+} 등이 가장 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 배경농도지역은 네 곳 모두 해안가에 위치하고 있어서 내륙과는 다소 다르게 해염기원 성분들의 농도가 높게 나타나고 있다(강창희 등, 1999; 김상백 등, 2006).

nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 대부분 인간의 활동에 의해 대기 중으로 유입되는 대표적 인위적 기원의 성분들이다. 제주시 지역의 경우, 이들 성분들의 농도가 각각 28, 18.3, 26.2 $\mu\text{eq/L}$ 로, 고산(14.1, 17.1, 15.9 $\mu\text{eq/L}$), 울진(18.8, 15, 13.6 $\mu\text{eq/L}$)보다는 높고, 안면도(30.6, 20.4, 26.5 $\mu\text{eq/L}$)보다는 근소하게 낮은 경향을 보였다. 이를 국내에서 청정지역으로 잘 알려진 고산과 비교하면, 제주시 지역이 nss-SO_4^{2-} 는 약 1.98배, NO_3^- 는 1.07배, NH_4^+ 는 1.64배 정도 높은 농도를 보이고 있다. 또 제주시 지역과 고산지역의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 비를 비교해 본 결과, 같은 제주도에 위치하고 있음도 불구하고 제주시(1.53)와 고산(0.82)이 차이를 보여 두 성분의 발생 요인이 서로 동일하지 않음을 암시한다. 이는 제주도 지역에서 발생되는 자체 오염원 보다는 외부에서 유입된 대기오염물질이 제주도 지역의 대기 질에 영향을 주고 있을 가능성을 시사하는 결과이다(강창희 등, 1999).

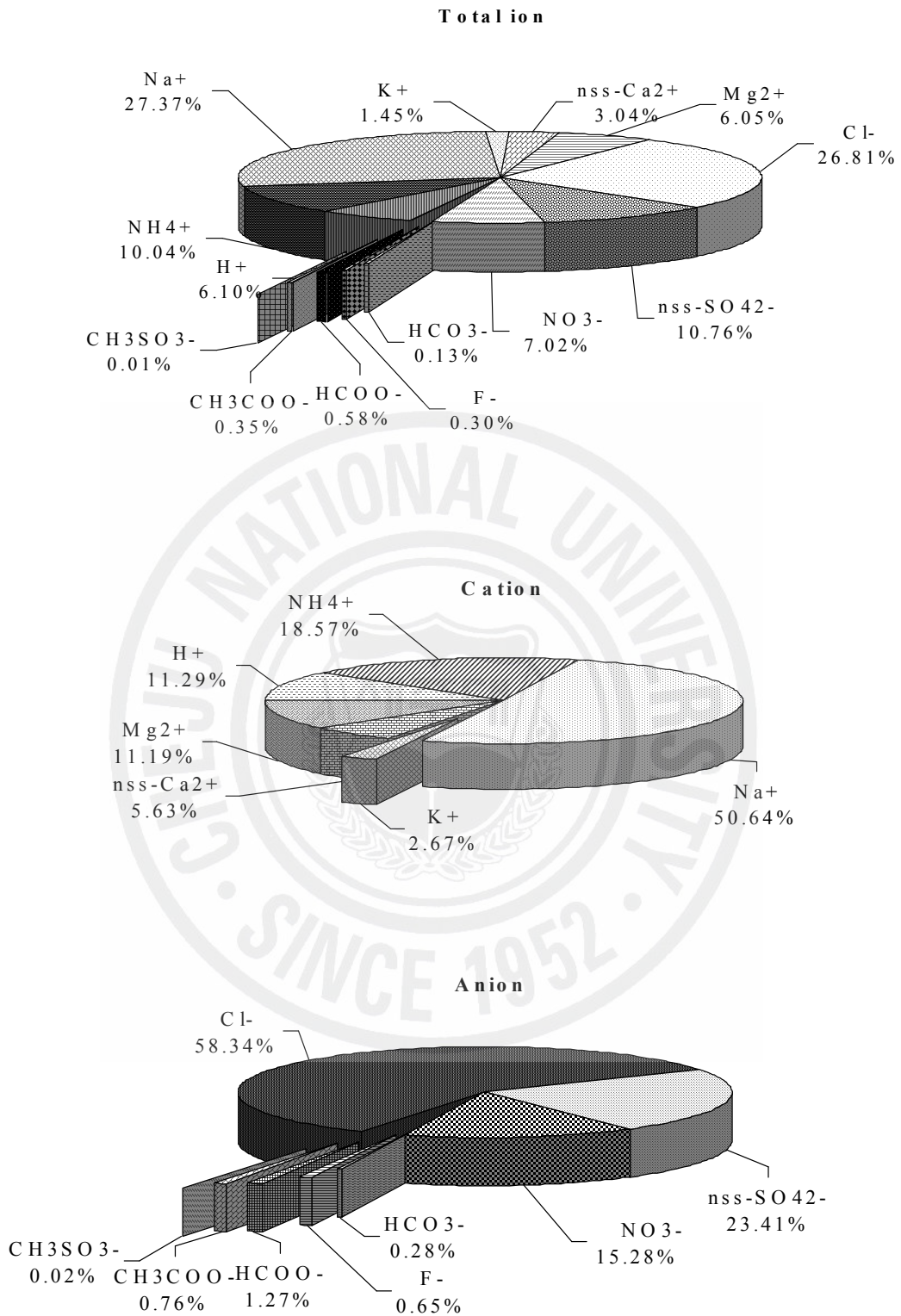


Figure 8. Compositions of ionic precipitation components at Jeju City.

Table 6. pH, conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$) and volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Jeju City and other comparable sites.

	Jeju	Anmyon	Uljin	Gosan		Jeju	Anmyon	Uljin	Gosan
pH	4.8	4.8	4.9	4.9	nss-SO ₄ ²⁻	28	30.6	18.8	14.1
Con	23				NO ₃ ⁻	18.3	20.4	15	17.1
H ⁺	15.9				Cl ⁻	69.9	46.4	70.2	98.6
NH ₄ ⁺	26.2	26.5	13.6	15.9	HCO ₃ ⁻	0.3			
Na ⁺	71.3	46.6	66	100.7	F ⁻	0.8	1.9	0.5	0.7
K ⁺	3.8	2.7	3	4	HCO ₂ ⁻	1.5			
nss-Ca ²⁺	7.9	13.3	14.0	11.2	CH ₃ CO ₂ ⁻	0.9			
Mg ²⁺	15.8	10.4	15.8	21.6	CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03			

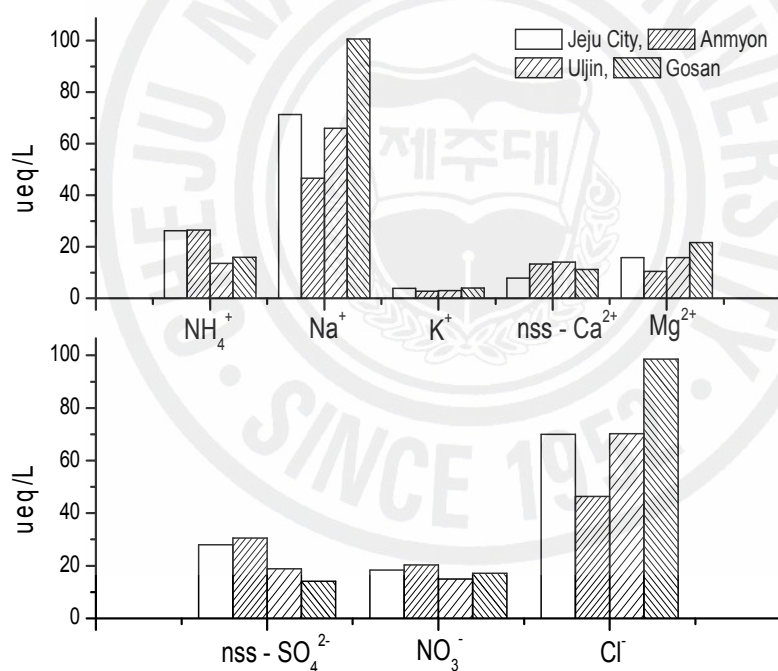


Figure 9 Comparison of concentrations of ionic precipitation components at Jeju City and background sites in Korea. (The concentration data have been measured during 1997–2004 at Jeju City and Anmyon, and 1998–2004 at Uljin and Gosan)(김상백 등, 2006).

2) 연도별 농도 비교

1997년부터 2005년까지 강수 성분의 농도 변화를 연도별로 비교하여 Table 7과 Figure 10에 나타내었다. 이 결과에서 보면 해염 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 함량은 48~74%로, 특히 Na^+ 과 Cl^- 는 그래프 상에서 거의 동일한 거동을 보이고 있고, 최근 3년간 이들 성분의 조성비는 50%를 유지하였다. 이는 두 성분이 동일한 기원임을 의미하며, 이 지역의 강수가 해양의 영향을 많이 받고 있다는 증거이다. 이 중 Na^+ 은 38.5~136.4 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2002년에 136.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고, 1999년에 38.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. Cl^- 성분 역시 이와 유사하게 40.2~121.1 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2002년에 121.1 $\mu\text{eq/L}$, 1997년에 40.2 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도를 나타내었다. 또 인위적 오염원 성분들의 경우, nss-SO_4^{2-} 는 16.0~45.5 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 보였고, 2005년에 45.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 1999년에 16.0 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. 다음으로 NH_4^+ 은 14.3~54.8 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 54.8 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 1999년에 14.3 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 보였다. 또 NO_3^- 은 10.6~29.0 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 29.0 $\mu\text{eq/L}$, 1999년에 10.6 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도를 나타내었다. 이들 인위적 오염기원 성분들의 전체 함량은 16~37%를 차지하였고, 최근 3년의 조성비는 30% 정도를 유지하는 것으로 조사되었다. 또한 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 의 경우 2.1~14.2 $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2001년에 14.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 최고 농도, 1998년에 2.1 $\mu\text{eq/L}$ 의 최소 농도를 나타내었으며, 5% 미만의 조성을 나타내었다.

Table 7. Volume-weighted mean pH, conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of components in precipitation at Jeju City during 1997–2005.

Year	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
pH	4.9	4.9	5.0	4.8	4.6	4.7	4.8	4.9	4.8
No. of data	61	46	50	43	46	44	57	49	42
Conductivity	18.6	24.5	13.3	20.5	28.9	27.7	17.9	21.4	34.6
H ⁺	16.6	13.2	10.0	14.7	21.3	21.0	16.1	12.4	17.8
NH ₄ ⁺	18.9	19.4	14.3	16.3	22.5	20.4	28.1	40.8	54.8
Na ⁺	40.2	91.5	38.5	46.7	76.3	136.4	48.8	66.7	96.7
K ⁺	4.1	10.5	3.5	2.1	3.4	2.0	1.1	1.4	6.1
nss-Ca ^{2+a}	9.0	2.1	4.4	9.7	14.2	9.8	7.0	2.2	13.0
Mg ²⁺	7.0	18.0	11.7	12.2	17.8	22.8	12.2	11.7	28.6
nss-SO ₄ ^{2-b}	31.8	30.3	16.0	27.5	39.1	22.6	20.3	19.1	45.5
NO ₃ ⁻	16.8	16.9	10.6	16.2	23.8	19.4	14.2	17.8	29.0
Cl ⁻	40.2	92.4	40.9	53.8	76.6	121.1	44.4	70.5	88.9
HCO ₃ ⁻	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3
F ⁻	0.6	0.4	0.3	0.6	2.2	1.3	1.3	-	-
HCOO ⁻	1.0	2.5	1.9	1.3	3.1	0.6	2.9	-	-
CH ₃ COO ⁻	0.8	1.7	1.0	1.3	1.7	0.4	1.1	-	-
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.0 ₅	0.0 ₇	0.0 ₂	0.0 ₂	0.0 ₅	0.0 ₁	0.0 ₅	-	-

^a $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 0.04 \times [\text{Na}^+]$. ^b $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.25 \times [\text{Na}^+]$

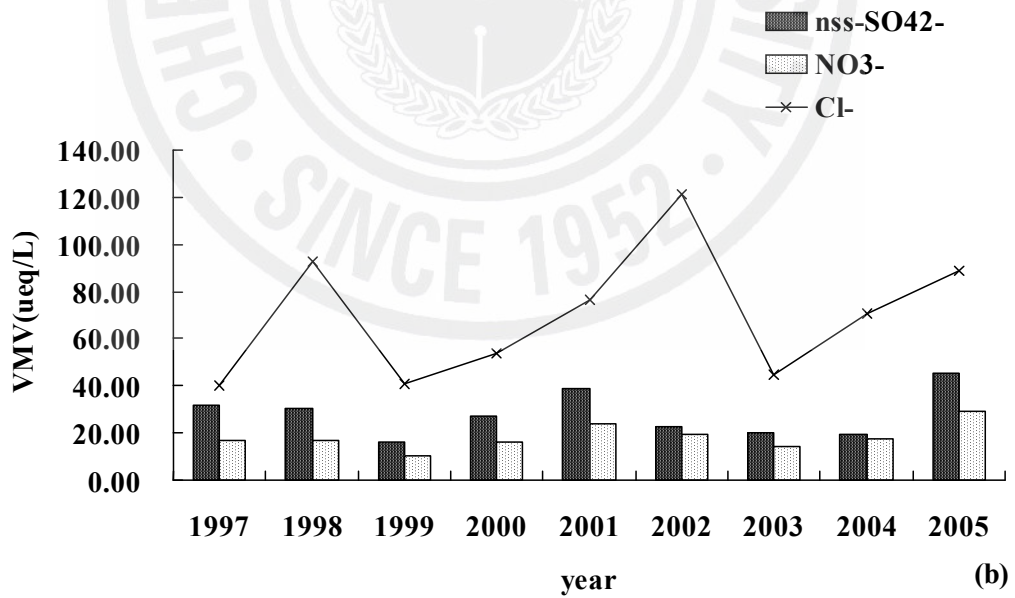
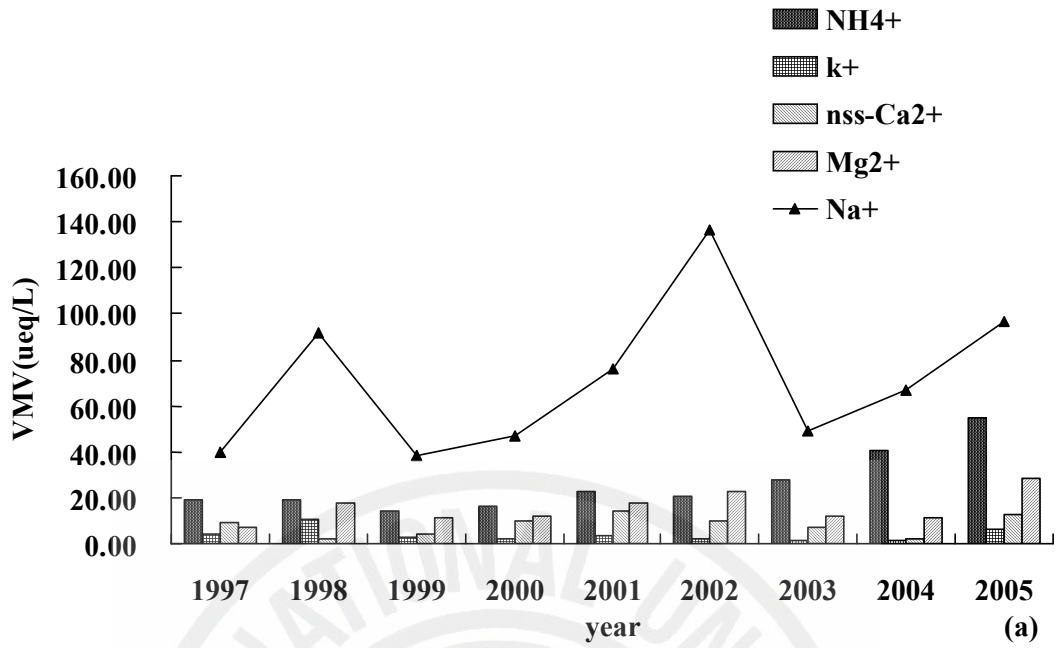


Figure 10. Yearly comparisons of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at Jeju City.

3) 계절별 농도 비교

강수에 의한 대기오염물질의 습식침적은 크게 구름에 의한 세정(rain out)과 강수에 의한 세정(wash out)으로 구분된다. 즉, 강수에 유입되는 물리적 과정에 따라 대기 물질이 먼저 구름 방울에 유입되거나 빙정핵이 되는 과정을 거쳐서 강수에 포착되는 것을 rain out이라 하고, 강수 입자가 낙하 중에 대기 중의 부유 물질을 직접적으로 포착하는 것을 wash out이라 한다. 보통 비나 눈이 내리는 경우 지상의 공기가 청정화 되는 것은 강수 입자의 낙하에 따라서 하층 대기 중의 오염 물질이 wash out되기 때문이다. 지상에서 채집되는 강수 성분에는 rain out과 wash out 과정에 의한 대기 물질이 혼합되어 있다. 따라서 일련의 강수에 포함된 물질의 농도는 일반적으로 처음에는 높으나 강수가 지속될수록 낮아져 일정한 값을 유지하게 되는데, 나중의 낮은 농도는 rain out에 의한 것이며 처음의 고농도는 주로 wash out의 작용에 의한 것으로 볼 수 있다(현진욱, 2005). 따라서 강수에 용해된 여러 성분들은 대기 중에서 구름에 용해되어 응결핵의 성분(rain out)과 강하 시 흡수되는 대기성분(wash out)에 의해 영향을 받는다. 또 강수량, 강수 강도, 강수 지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등이 빗물의 조성에 큰 영향을 미치게 된다. 구름의 생성, 성장과정에서 대기 중으로 방출된 기체상 SO_2 , NO_x 와 이들의 산화에 의해 형성되는 황산염, 질산염 등은 응결핵으로 작용하고, 또 이러한 성분들은 에어로졸의 주요 성분이 되기도 한다. 에어로졸은 세정효과에 의해 빗물에 용해되어 여러 화학반응을 거쳐 산성비를 유발하기도 한다(이호근 등, 1995; 허철구 등, 1994). 이러한 세정효과를 확인하기 위하여 강수 중 수용성 성분들과 강수량, 풍속과의 상관성을 조사한 결과, 강수량과는 모든 이온의 농도가 반비례하지만 풍속이 클수록 이온의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 강수량이 많을수록 희석효과가 큰 반면 풍속이 클수록 농도가 증가하는 것은 토양이나 해양으로부터 대기 중으로 유입되는 분진량이 증가하면서 강수에 의한 세정효과가 커지기 때문인 것으로 보인다(홍상범, 1998).

Figure 11에 주요 강수 성분들과 pH, 전기전도도에 대한 계절별 변화추이를 비교하였다. Figure 11에서 보듯이 pH는 겨울철에는 가장 낮고 여름철에 높은 반면, 전기전도도는 겨울철에 높고 여름철에 낮은 역상관 관계를 나타내었다. 이러한 특징은 주요 강수 성분들의 계절별 변화 추이와도 매우 밀접한 관계를 보

이다. 즉, Na^+ 와 Cl^- 를 제외한 모든 강수 성분들의 농도가 여름철에 가장 낮고, 겨울철에 가장 높은 경향과도 잘 일치한다. 제주지역의 풍향을 보면 봄에는 북서풍, 여름에는 남동풍, 가을에는 북동풍, 그리고 겨울에는 북풍 계열이 주류를 이루고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 이는 세정효과가 크고 남동풍이 우세한 여름철에 청정한 대기질을 유지하고, 세정효과가 작고 상대적으로 북서풍이 우세한 겨울철에 대기질이 악화되고 있음을 의미한다.

특히 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분들의 경우 겨울철에 농도가 가장 높고, 다음으로 봄, 가을의 순으로 높은 추세를 보였다. 그림에서 보면 인간의 활동과 밀접한 관련성을 갖는 NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 성분은 두 지역에서 모두 겨울과 봄철에 높은 농도를 보였고 다음으로 가을철에 높았으며, 여름철에 가장 낮은 경향을 나타내었다. 제주지역 nss-SO_4^{2-} 의 경우 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3%~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이라는 보고가 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 이 경우 미생물의 활동이 활발한 여름철에 농도가 상승할 것으로 예측되지만, 연구결과 계절적으로는 겨울철과 봄철에 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 다른 계절에 비해 높은 값을 보였고, 해양 기원의 nss-SO_4^{2-} 기여는 기상조건에 따라서 부분적일 수는 있으나 전체적인 변화 경향에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 조사되었다. NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 는 1차적으로 대기중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_2 , NO_x)이 대기중에서 화학적인 변환을 거친 2차 오염물질로 주변지역의 발생원과 장거리 이동에 의한 원거리 오염원의 영향을 함께 고려하여 계절별 경향을 검토할 필요가 있다(홍상범, 1998). 주변지역의 오염원을 살펴보면, NO_3^- 의 경우 화석연료 연소가스의 배출이 오염원으로 작용하지만 자동차에 의한 기여가 가장 크다. SO_2 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9% 정도로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다(이동근, 1995). 하지만 북서계열 풍향이 우세한 시기에 농도가 증가하는 것으로 보아 대륙에서 발생한 대기오염물질의 유입과도 무관하지 않을 것으로 추정된다. NH_4^+ 은 일반적으로 유기물의 분해에 의해 발생되기 때문에 비료 살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향이 큰 봄철과 여름철에 높은 농도를 보일 것으로 보이나 Figure 11에서 알 수 있듯이 이러한 일반적인 예측과는 다소 다른 결과를 나타내었다. 이는 제주시 지역이 농, 축산업의 범주에서 많이 벗어나기 때문에 나타

나는 현상으로 추정된다.

nss-Ca²⁺는 토양, 먼지의 지표성분으로 겨울철과 봄철에 거의 비슷한 수준으로 높은 농도를 보이고, 여름과 가을에는 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 북풍과 북서풍이 우세한 계절에 nss-Ca²⁺ 농도가 크게 증가하는 것으로 보아 지역적인 영향보다는 대륙에서 이동한 토양입자의 영향에 기인하는 것으로 추정된다(박민하 등, 2002).

반면에 해양기원의 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ 농도는 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 이들 해양기원의 성분들은 다른 요인들보다 풍속에 대한 상관성이 비교적 높게 조사되었다. 이는 해양으로부터 비산된 해염 입자의 발생량이 풍속에 비례하여 증가하기 때문인 것으로 해석된다(허철구 등, 1994년; 홍상범, 1998).



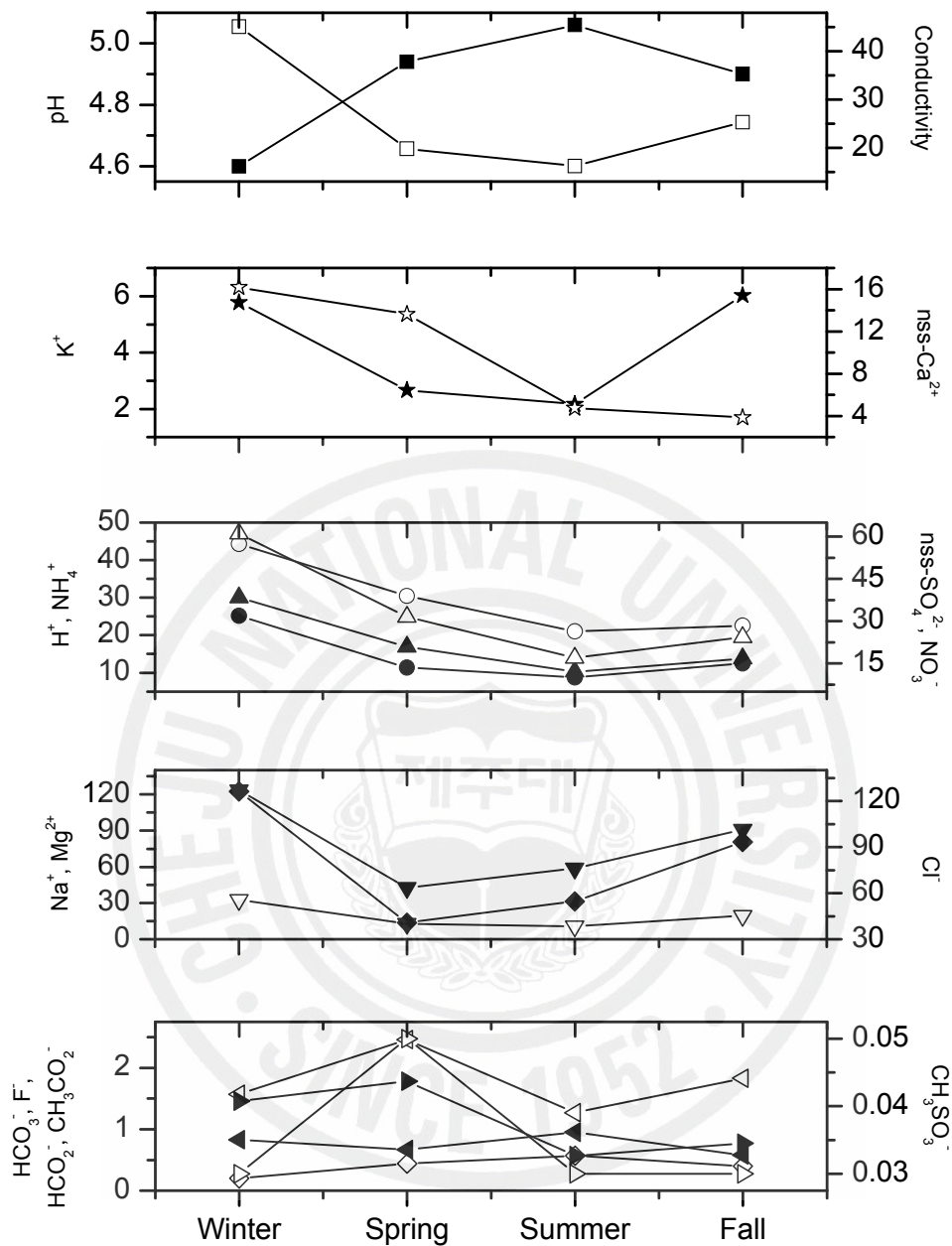


Figure 11. Seasonal variations of volume-weighted mean concentrations (ueq/L) of pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and ionic components in precipitation at Jeju City. (■; pH, □; conductivity, ★; K⁺, ☆; nss-Ca²⁺, ○; NH₄⁺, △; nss-SO₄²⁻, ▲; NO₃⁻, ●; H⁺, ▼; Na⁺, ∇; Mg²⁺, ◆; Cl⁻, ◀; F⁻, ▶; CH₃CO₂⁻, ◊; HCO₃⁻, ◁; HCO₂⁻, ▷; CH₃SO₃⁻)

3. 강수의 산성화 및 중화 특성

1) 성분들 간의 상관성

제주시 지역 빗물을 구성하고 있는 각 성분들의 상관관계를 살펴보기 위하여 각 성분들 간의 상관계수를 구하였고, 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 표의 결과와 같이 이온들 중에는 해염성분인 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.98로 가장 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 해염성분인 NaCl 이 상당량 대기 중으로 유입되고 있음을 나타내는 증거이며, 제주도가 바다로 둘러싸인 지리적 특징에 의한 결과로 보인다.

또한 대표적인 인위적 오염물질인 NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 상관성을 조사해 본 결과, NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 은 0.83의 높은 상관계수를 나타내었다. 또 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수는 0.76, NO_3^- 과 NH_4^+ 의 상관계수는 0.74의 값을 나타내었다. 이처럼 이들 성분들이 상호 간에 높은 상관성을 나타내는 것은 이들이 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 형태로 존재할 가능성이 큼을 의미한다.

Mg^{2+} 은 Na^+ , Cl^- 두 성분과의 상관계수가 각각 0.63, 0.65의 높은 값을 나타내었고, 이는 Mg^{2+} 의 기원이 해염임을 나타내는 결과이다. 또한 nss-Ca^{2+} 과 HCO_3^- 의 상관계수가 0.78로 나타나는 것으로 보아, Ca^{2+} 이 토양 중에서 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 의 형태로 존재할 가능성이 높은 것으로 추정된다.

유기산 음이온들(HCOO^- , CH_3COO^-) 간의 상관성을 조사해 본 결과, 이들 간에는 상관계수가 0.788로 높은 값을 나타내었다. 이는 두 성분이 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높음을 의미한다. 반면에 이들과 염을 형성할 수 있는 양이온들과의 상관성은 크지 않았다. 이는 제주시 지역 유기산 음이온이 염보다는 산의 형태로 빗물에 유입되고 있고, 대기 중에서 유기산 성분들의 비반응성을 보여주는 결과이다. 그리고 유기산의 대기에서 제거 과정이 대부분 습식강하와 건식강하에 의해 이뤄진다는 연구결과와 일치하는 것이다(Chebby *et al.*, 1996). 하지만 특징적으로 HCOO^- 와 nss-Ca^{2+} 가 0.443, CH_3COO^- 와 nss-Ca^{2+} 가 0.392의 상관계수를 보여, 다른 양이온들보다는 높은 상관성을 나타내고 있다. 이는 적은 양이나마 토양기원의 nss-Ca^{2+} 과 염을 생성하고 있을 가능성이 있음을 의미한다. 유기산 음이온이 염의 형태로 빗물에 유입되

는 것은 염기성 인자들이 비교적 풍부하고 pH가 높은 지역의 경우 가능하다는 보고도 있다(Kumar *et al.*, 1993). 또 유기산 음이온(HCOO^- , CH_3COO^-)이 토양 인자인 nss-Ca^{2+} 과의 상관성(0.443, 0.392)과 토양 유기물의 분해 시 많이 생성되는 NH_4^+ 와의 상관성(0.198, 0.211)은 유기산이 토양으로부터 직접 방출되었을 가능성이 있는 것으로 해석된다(Chebbi *et al.*, 1996). 그리고 유기산음이온(HCOO^- , CH_3COO^-)과 HCO_3^- (0.321, 0.292), NO_3^- (0.201, 0.253), nss-SO_4^{2-} (0.270, 0.327) 성분들과의 상관관계가 nss-Ca^{2+} 를 제외한 다른 이온들보다 더 큰 것으로 보아 유기산 음이온의 생성 과정에서 자동차 매연이나 난방시설 등과 같은 오염물질이 기여했을 가능성도 배제할 수 없다(Kumar *et al.*, 1993). 반면에 MSA는 nss-SO_4^{2-} (0.236), NO_3^- (0.222), Na^+ (0.208), NH_4^+ (0.206)로 대체적으로 낮은 상관성을 보였다.

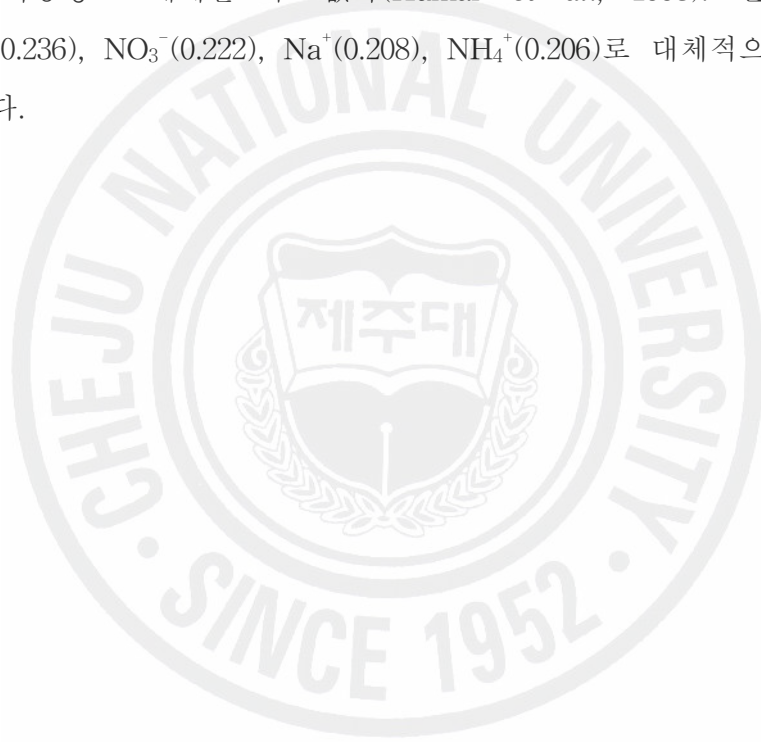


Table 8. Cross correlation for ionic precipitation components at Jeju City.

Component	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻
H ⁺	1	0.301	0.166	0.089	0.129	0.494	0.179	-0.233	0.068	0.030	0.093	0.116	-0.085	0.433
NH ₄ ⁺	0.301	1	0.209	0.414	0.302	0.742	0.212	0.182	0.408	0.198	0.211	0.206	0.409	0.764
Na ⁺	0.166	0.209	1	0.426	0.633	0.419	0.986	0.098	0.025	0.041	0.017	0.208	0.325	0.379
K ⁺	0.089	0.414	0.426	1	0.431	0.423	0.444	0.326	0.202	0.095	0.145	0.030	0.456	0.521
Mg ²⁺	0.129	0.302	0.633	0.431	1	0.500	0.646	0.152	0.102	0.143	0.126	0.175	0.299	0.522
NO ₃ ⁻	0.494	0.742	0.419	0.423	0.500	1	0.415	0.173	0.325	0.201	0.253	0.222	0.496	0.829
Cl ⁻	0.179	0.212	0.986	0.444	0.646	0.415	1	0.094	0.018	0.038	0.016	0.204	0.317	0.378
HCO ₃ ⁻	-0.233	0.182	0.098	0.326	0.152	0.173	0.094	1	0.138	0.321	0.292	0.096	0.783	0.306
F ⁻	0.068	0.408	0.025	0.202	0.102	0.325	0.018	0.138	1	0.162	0.124	0.005	0.299	0.387
HCOO ⁻	0.030	0.198	0.041	0.095	0.143	0.201	0.038	0.321	0.162	1	0.788	-0.027	0.443	0.270
CH ₃ COO ⁻	0.093	0.211	0.017	0.145	0.126	0.253	0.016	0.292	0.124	0.788	1	0.078	0.392	0.327
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.116	0.206	0.208	0.030	0.175	0.222	0.204	0.096	0.005	-0.027	0.078	1	0.179	0.236
nss-Ca ²⁺	-0.085	0.409	0.325	0.456	0.299	0.496	0.317	0.783	0.299	0.443	0.392	0.179	1	0.621
nss-SO ₄ ²⁻	0.433	0.764	0.379	0.521	0.522	0.829	0.378	0.306	0.387	0.270	0.327	0.236	0.621	1

2) 산성화 특성

강수의 산성도를 평가하기 위한 방법으로 자유산성도(free acidity)가 이용된다. 자유산성도는 H^+ 을 내놓는 물질의 당량농도 합과 대기화학적으로 염기성으로 작용하는 물질의 당량농도 합을 구하여 중화 정도를 파악하는 것이다(Draaijers et al., 1997; 김석진 등, 1994). 제주시 지역 강수에서 산성음이온 농도와 염기성양이온 농도의 합, 중화인자, 자유산성도를 조사하여 Table 9에 비교하였다. 특히, 이들의 강수의 산성도 차이에 따른 특성을 조사하기 위하여, 4 가지 pH 구간을 설정하고 각각의 값들을 비교하였다.

일반적으로 강수의 산성화 원인 물질로 생각할 수 있는 이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 이다. 그러나 제주지역은 해안에 인접해 있고 강수 중의 Na^+ , Cl^- 이온이 해수와 유사한 비율로 존재 하므로 Cl^- 이온이 강수 pH에 미치는 영향은 무시할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 강수의 대표적 산성원인 물질은 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NO_3^- 으로 추정할 수 있다. 같은 방법으로 강수의 대표적 산성 중화물질은 $nss-Ca^{2+}$ 과 NH_4^+ 이온으로 추정할 수 있다(김상백 등, 2006). 표의 결과에서 보듯이 산성 음이온 5 종의 상대적 조성비는 산성도에 따라 무기산 이온인 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NO_3^- 의 기여율이 88~96%로, 주로 이들 성분에 의해 강수의 산성화가 진행되는 것으로 조사되었다.

반면에 유기 음이온 성분들에 의한 기여도는 2.5~10.0%로 유기산에 의한 기여도는 그리 높지 않은 것으로 확인되었다. 유기산은 무기산에 비해 약산이며 상대적으로 양이고, 토양이나 수계, 식물의 표면에 떨어지면 미생물의 활동으로 바로 생분해되기 때문에 환경생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져 있다. 세계 여러 청정지역에서 산성화에 대한 유기산의 기여도를 보면 San Carlos, Katherine, Amsterdam 지역이 각각 66%, 41%, 13% 정도이고, Poker Flat과 Bermuda 지역에서는 유기산의 기여도가 그리 크지 않은 것으로 나타나고 있다. 또 미국의 Virginia 지역에서는 유기산이 16% 정도 기여하고 있고, NADP 자료에서는 유기산의 기여도가 18% ~ 35% 정도인 것으로 발표되었다(Keene et al., 1984). 그러나 제주 지역의 경우 유기산의 산성화 기여도는 이들 지역에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 것으로 조사되었다(이보경, 1999; Keene, 1984).

한편, 강수의 산성도에 대한 유기산의 기여도가 상대적으로 높은 열대청정지역의 경우 빗물의 산성도가 대략 5.0 정도로 조사되고 있어 지금까지 알려진 산성비의 기준인 5.6 과는 다소 차이가 있는 것으로 나타나고 있다. 뿐만 아니라 NH_3 나 CaCO_3 와 같은 염기성 화합물이 없는 곳에서 자연기원의 화합물만에 의해 강수 pH가 약 5.0이 될 수 있음이 밝혀졌다(Charlson and Rodhe, 1982). 이러한 결과를 토대로 산성비의 기준을 5.6 이 아니라 5.0이 적합하다는 의견도 제기되고 있다 (Galloway *et al.*, 1982).

만일 빗물의 산성화가 표 4에 포함된 성분들에 의해 일어난다면 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 본 연구의 결과에서는 강수의 산성도가 커질수록 음이온 농도의 합이 양이온 농도의 합에 비해 크고, 산성도가 작아짐에 따라 음이온에 비해 양이온 농도의 합이 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 중화인자와 자유산성도 간에 밀접한 관계가 있고, 강수의 산성도가 클수록 중화인자의 값은 감소하며, 자유산성도는 증가함을 의미한다. 그리고 강수의 실제 산성도와 자유산성도는 매우 밀접한 관계에 있음을 확인할 수 있었다. 또 연구 결과에서 자유산성도는 산성도가 증가함에 따라 6.0%에서 43.1%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 9. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralization factors by NH_4^+ and nss-Ca^{2+} in precipitation.

5.0 < pH \leq 5.5				5.5 < pH			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H^+	6.6	nss-SO_4^{2-}	12.1	H^+	2.3	nss-SO_4^{2-}	23.0
nss-Ca^{2+}	3.2	NO_3^-	9.0	nss-Ca^{2+}	22.9	NO_3^-	12.1
NH_4^+	17.4	F^-	0.6	NH_4^+	22.1	F^-	0.9
-	-	HCOO^-	1.7	-	-	HCOO^-	1.6
-	-	CH_3COO^-	0.8	-	-	CH_3COO^-	1.1
Total	27.3	Total	24.2	Total	47.3	Total	38.6
$NF_{\text{NH}_4^+}$			0.83	$NF_{\text{NH}_4^+}$			0.63
$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$			0.15	$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$			0.65
Free			27.3	Free			6.0
Acidity(%)				Acidity(%)			
pH \leq 4.5				4.5 < pH \leq 5.0			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H^+	50.4	nss-SO_4^{2-}	71.8	H^+	17.8	nss-SO_4^{2-}	29.1
nss-Ca^{2+}	14.7	NO_3^-	49.8	nss-Ca^{2+}	7.3	NO_3^-	19.0
NH_4^+	46.6	F^-	1.0	NH_4^+	28.6	F^-	0.9
-	-	HCOO^-	1.7	-	-	HCOO^-	1.6
-	-	CH_3COO^-	1.4	-	-	CH_3COO^-	0.9
Total	111.6	Total	125.7	Total	53.8	Total	51.6
$NF_{\text{NH}_4^+}$			0.38	$NF_{\text{NH}_4^+}$			0.60
$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$			0.12	$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$			0.15
Free			40.1	Free			34.6
Acidity(%) ^a				Acidity(%)			

^a Free acidity (%) : $[\text{H}^+]_{\text{eq}}/\Sigma(\text{acidic anions})$

3) 중화 특성

대기 중의 산성물질들은 대부분 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH₃, CaCO₃이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 강수의 중화는 다음의 식(3)과 식(4)로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 그 정도를 평가할 수 있다.

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots(3)$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots(4)$$

식에서 [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway et al., 1989). 본 연구의 강수분석 데이터를 이용하여 중화인자를 구해본 결과, NH₃에 의한 중화율은 pH < 4.5인 강산성의 강수인 경우에 39% 정도이고, 강수의 pH가 증가할수록 서서히 증가하여 pH가 5.5 이상의 경우 69%까지 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. CaCO₃에 의한 중화는 강산성의 강수의 경우 12% 정도이나 강수의 산성도가 낮아짐에 따라 65%에 가까운 값을 보였다. 또한 강수의 산성도가 pH > 5의 경우에는 NH₃와 CaCO₃에 의한 중화 기여율의 합이 거의 100%에 이르는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 강수에 해리되는 산성 물질을 중화시킬 수 있는 충분한 염기성 물질이 존재한다는 것을 보여주는 것이다. 특히 pH가 5.6 이상의 경우, CaCO₃에 의한 중화 기여율이 증가하여, NH₃의 중화 기여율과 거의 비슷한 값을 나타내었다. 이는 염기성 토양입자가 강수에 유입되어 pH가 상승되었음을 의미한다.

또한 주요 산성 음이온인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 합, 그리고 H⁺, 주요 염기성 양이온인 NH₄⁺, nss-Ca²⁺의 합 간의 상관성을 조사하여 Figure 12에 나타내었다. 최종적인 강수의 pH는 산성 음이온 농도의 합과 염기성 양이온 농도의 합의 상대적인 양에 의해 결정된다. 따라서 강수 pH 변화에 따른 이들 이온의 농도 변화를 검토할

필요가 있다. 이를 위해 산성 음이온 농도의 합 ($[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)과 수소이온 및 염기성 양이온의 농도 합 ($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 상관성을 비교하였다. 이때 이들 두 양 간의 상관성이 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 반면에 상관성이 낮을수록 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya and Tuncel, 1997; 강공연 등, 1997). 본 연구에서 강수의 pH의 변화에 따른 이들의 상관성을 조사하였다. 그 결과, 모두 결정계수 (r^2)가 0.70이상의 비교적 큰 값을 나타내었다. 그리고 회귀분석을 실시한 결과, pH 5 이하인 경우 기울기가 1에 매우 근접한 값을 보이고 있으나, 1:1 관계식을 보면 주로 산성 음이온 농도의 합이 더 크게 나타나고 있다. 그러나 pH가 5 이상의 경우에는 기울기가 1보다 작은 값을 보이고, 1:1 관계식에서 H^+ 과 염기성 양이온 농도 합이 산성 음이온 농도의 합에 비해 크게 나타나고 있다. 이러한 결과는 산성음이온과 염기성 양이온의 상대적 양에 의해 결정되는 강수의 산성도를 잘 설명해주고 있다. 즉, 산성도가 증가할수록 산성 음이온 농도의 합이 H^+ 과 염기성 양이온 농도의 합보다 상대적으로 크고, 산성도가 감소할수록 H^+ 과 염기성 양이온 농도의 합이 산성 음이온 농도의 합보다 더 증가하는 특성을 보여주고 있다.

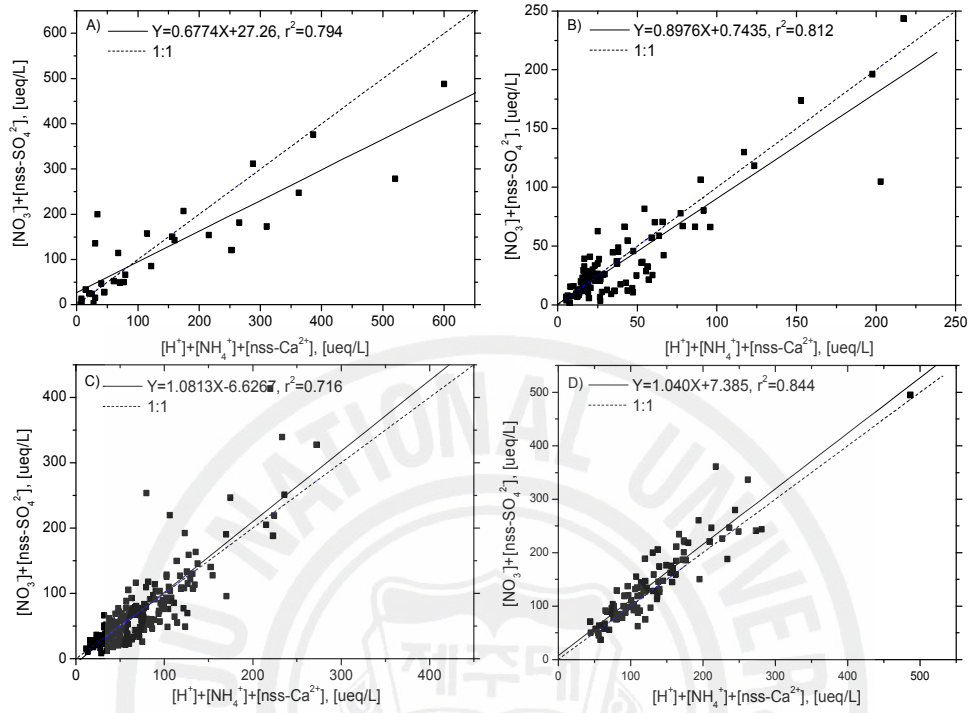


Figure 12. Scattergrams of $[H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}]$ vs. $[NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}]$ according to pH divisions of precipitation (A; $pH > 5.5$, B; $5.0 < pH \leq 5.5$, C; $4.5 < pH \leq 5.0$, D; $pH \leq 4.5$)

4) 요인 분석

강수에 용해된 여러 성분들의 성분 분석과 함께 이들 성분들이 주로 어떤 배출원과 연계되어 있는지의 여부를 파악하는 것은 중요하다. 이를 위해 빗물에 용해된 여러 성분들을 분석한 데이터를 이용하여 SPSS 프로그램으로 요인분석(Varimax factor analysis)을 실시함으로써 제주도 지역 빗물 성분에 영향을 미치는 주요 요인들을 조사하였다. 각 요인들은 동일 오염원에서 배출된 성분을 반영하는 것으로 특정 오염원의 영향을 설명할 수 있다.

요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 이용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 즉, 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화할 수 있고, 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들을 축소하여 하나의 요인으로 묶고, 둘째, 중요도가 낮은 변수를 제거하며, 셋째, 특성이 알려진 변수들을 상호 관련 있는 변수를 한 요인으로 묶음으로써 독립적인 특성을 파악하고, 넷째, 측정도구의 타당성을 판정한다. 이 때 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이러한 일련의 통계적 분석을 통해 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(김나경 등, 2004). 대개 이러한 여러 변수들 간의 상관 매트릭스(matrix)에서 상관계수(r)가 크면 높은 상관성을 갖고, 각 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 그리고 상관계수를 통해 서로 유사한 변수들끼리 묶어준 후에 적재값이 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 이때 최적 인자는 고유값 1을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1 이하의 값을 취할 때도 있다(고희철, 2003; 원태현, 정성원, 1999).

제주도 강수분석 데이터의 경우, 4개의 인자를 추출했을 때 전체요인 중 74.5%의 설명력을 보였다(Table 10.) 이 중 첫 번째 인자는 23.9%의 설명력을 보였고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내어 비산 해염입자들의 영향으로 추정된다.

두 번째 요인은 21.3%의 설명력을 보였고, H^+ , NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 성분들이 높은 인자 적재값을 나타내는 것으로 보아 인간활동에 기인한 인위적 오염원의 영향으로 추정된다. 세 번째 요인은 15.9%의 설명력을 보였고, K^+ , HCO_3^- , $nss-Ca^{2+}$ 이 높은 적재값을 나타내어 토양기원의 인자로 판단된다. 네 번째 요인은 13.5%의 설명력을 보였고, $HCOO^-$, CH_3COO^- 만이 큰 적재값을 나타내어 식물과 자동차의 배출가스에 의한 인자로 평가된다.

이러한 요인분석 결과의 특징을 종합적으로 살펴보면, 제주시 지역 강수는 해상에 기인한 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 요인들에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 평가된다. 그리고 그 다음으로는 토양 입자의 유입, 식물기원의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

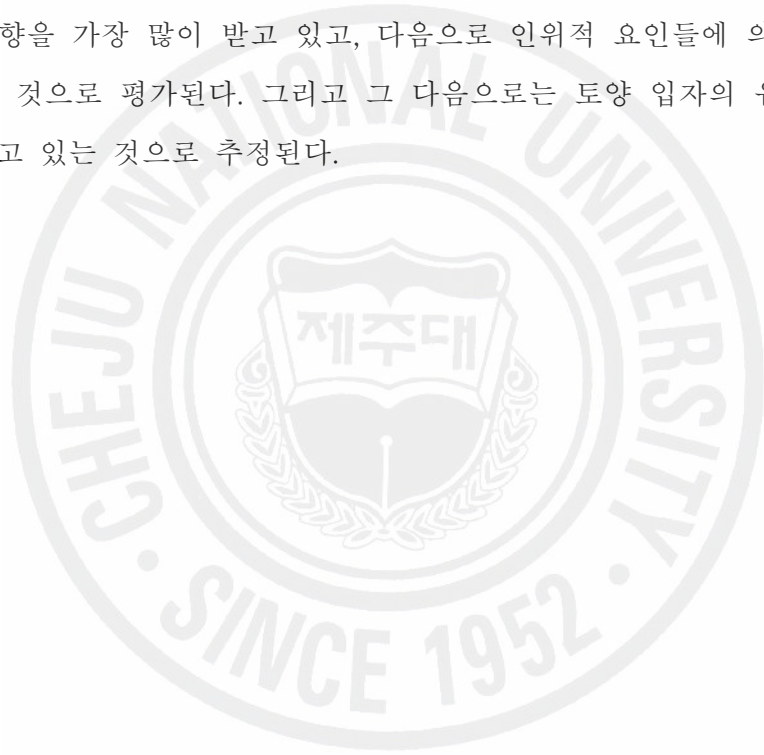


Table 10. Results of varimax factor matrix for the precipitation components at Jeju city.

Components	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4
H ⁺	0.240	0.516	-0.576	0.093
NH ₄ ⁺	0.146	0.789	0.162	0.212
Na ⁺	0.957	0.142	0.079	-0.059
K ⁺	0.489	0.163	0.570	0.059
Mg ²⁺	0.899	0.205	0.218	0.027
NO ₃ ⁻	0.311	0.851	0.040	0.153
Cl ⁻	0.968	0.119	0.058	-0.056
HCO ₃ ⁻	0.124	0.182	0.886	-0.015
F ⁻	-0.219	0.451	0.202	-0.068
HCOO ⁻	-0.043	0.111	0.039	0.935
CH ₃ COO ⁻	-0.049	0.127	-0.014	0.931
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.268	0.307	-0.020	-0.056
nss-Ca ²⁺	0.277	0.476	0.765	0.111
nss-SO ₄ ²⁻	0.269	0.830	0.265	0.190
Eigenvalue	3.3	3.0	2.2	1.9
Variance %	23.9	21.3	15.9	13.5
Cummulative %	23.9	45.2	61.1	74.5

4. 역궤적 분석

강수의 산성화에는 대체로 황산화물과 질소산화물의 기여도가 크고, 이외에 유기산, MSA 등이 어느 정도 기여하고 있다. 동북아시아에서 배출되는 인위적 대기 오염물질 역시 이들 성분들이 주류를 이루고 있다. 2002년을 기준으로 중국, 일본, 한국의 배출량을 비교해 보면, 황산화물이 각각 19,266,000톤, 585,506톤, 501,753톤이다. 또 질소산화물의 경우 일본과 한국이 각각 869,113톤, 1,106,260톤을 배출하고 있고, 중국은 이보다 훨씬 더 많은 양을 배출하는 것으로 조사되고 있다. 그리고 중국의 경우 석탄 사용에 기인한 아황산가스 배출이 가장 큰 비중을 차지하고 있는 반면에 상대적으로 한국과 일본은 질소산화물이 많이 배출되는 특성을 나타낸다. 또 아황산가스 배출량이 질소산화물에 비해 배출량 규모면에서 10배 이상 많은 것으로 나타나고 있다. 이러한 황산화물과 질소산화물은 기체 또는 염 상태로 다른 대기오염물질들과 함께 장거리 이동이 가능하다.

대기오염물질의 국가 간 월경(trans-boundary) 문제가 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되면서 장거리이동 현상을 규명하기 위한 방법으로 역궤적 분석법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 고층 기상자료를 이용하여 일정 시간별로 공기의 이동을 추적하고 유적선을 분석하는 방식으로 행해진다. 본 연구에서는 9년간의 총 438개 강수시료 중 인위적 기원의 지표성분인 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 성분을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다(Sinya and Hiroshi, 2006). 이들 농도가 높은 상위 10%(44개)와 농도가 낮은 하위 10%(44개)를 선택하고, 역궤적 분석을 통하여 이 시기의 대기 이동 경로를 추적하였다(Figure 13~15). 역궤적 분석 결과는 제주도를 중심으로 주변지역을 I(중국대륙), II(한국 및 시베리아 지역), III(일본 및 북태평양 지역)의 세 구역으로 나누고, 측정 지점으로 이동한 공기 덩어리(air parcel)의 이동 경로를 비교하였다.

먼저 nss-SO_4^{2-} 농도를 기준으로 상위 10%와 하위 10%에 해당하는 시기의 공기 이동 경로를 비교해 보았다. 그림에서 보듯이 nss-SO_4^{2-} 은 농도가 높을 때 약 84.1%가 중국대륙에서, 11.4%가 일본 및 북태평양지역에서 발원한 공기가 제주 지역으로 유입되었다. 반면에 농도가 낮을 때에는 22.7% 정도가 중국대륙에서, 65.9%

가 일본 및 북태평양에서 발원한 공기가 제주 지역으로 유입된 것으로 나타났다.

또 NO_3^- 의 경우를 보면, 고농도 시 약 88.6% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주 지역으로 이동하였다. 반면에 9.1%가 일본 및 북태평양지역, 2.3%가 우리나라와 시베리아 지역에서 발원된 공기가 제주지역으로 이동하였다. 그러나 저농도 시에는 약 31.8% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주 지역으로 이동하였고, 63.7%가 일본 및 북태평양지역, 4.5%가 우리나라와 시베리아 지역에서 발원되어 제주 지역으로 공기가 유입된다. 이처럼 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도가 상대적으로 높은 경우에는 공기의 이동 경로가 주로 중국 대륙 > 일본 및 북태평양 > 한국 및 시베리아의 순인 것으로 조사되었다. 반면에 농도가 낮은 경우에는 공기의 유입 경로가 일본 및 북태평양 > 중국 대륙 > 한국 및 시베리아 순으로 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 대체적으로 공기가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동하는 서풍계열의 풍향일 때 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도가 상승하는 경향을 보인다. 반면에 공기가 북태평양을 거쳐 제주지역으로 이동하는 남풍계열의 풍향일 때 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

또한 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도포가 각각 상위 10%일 때와 하위 10%일 때 강수의 pH 변화를 Figure 16에 도시하였다. Figure 16의 결과와 같이, 이들 성분들은 상위 10% 고농도 시에 강수의 pH가 4.5에서 최빈수를 나타내었다. 반면에 하위 10% 저농도 시에는 강수 시료의 pH가 5.0~5.5 범위를 나타내어, 저농도 시에 산성도가 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 산성 음이온의 농도 변화에 따른 공기의 이동 경로와 강수의 산성도 변화를 종합적으로 고려하면, 제주 지역 강수의 산성도는 공기의 이동 경로와 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 특히, 공기가 중국대륙을 경유하여 제주도로 이동할 때 상대적으로 강수의 산성도가 상승하고 있음을 확인할 수 있었다(Zhiwei et al., 2006).

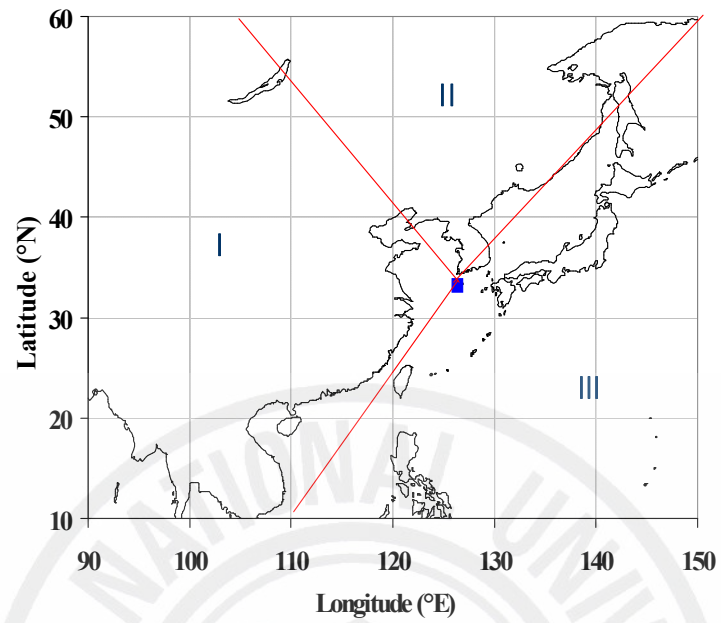


Figure 13 Sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Jeju; I: China, II: Korea & Siberia, III: Japan & North Pacific Ocean.

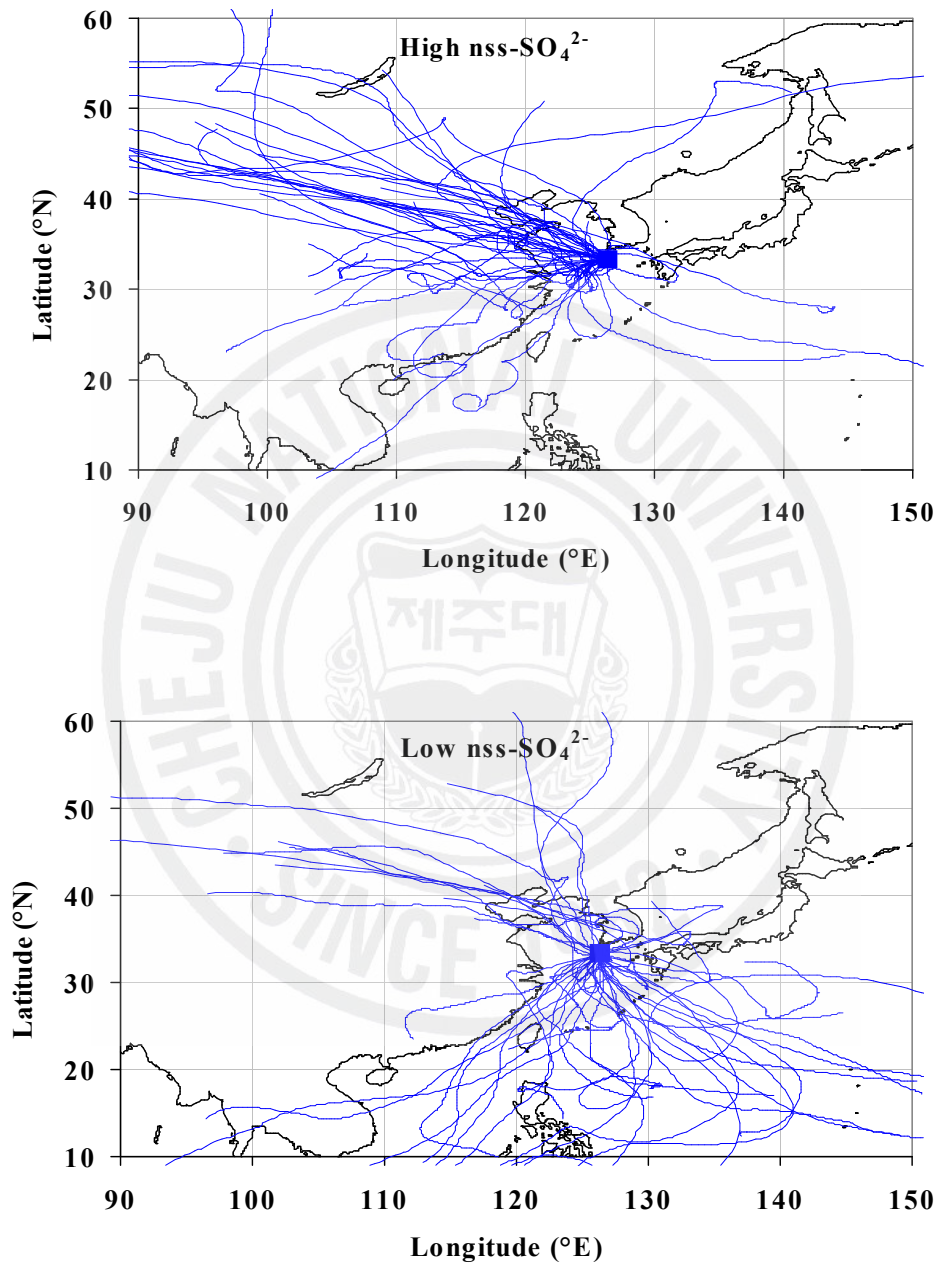


Figure 14. Backward trajectories corresponding to high (upper figure) and low (lower figure) 10% of nss-SO₄²⁻ concentrations.

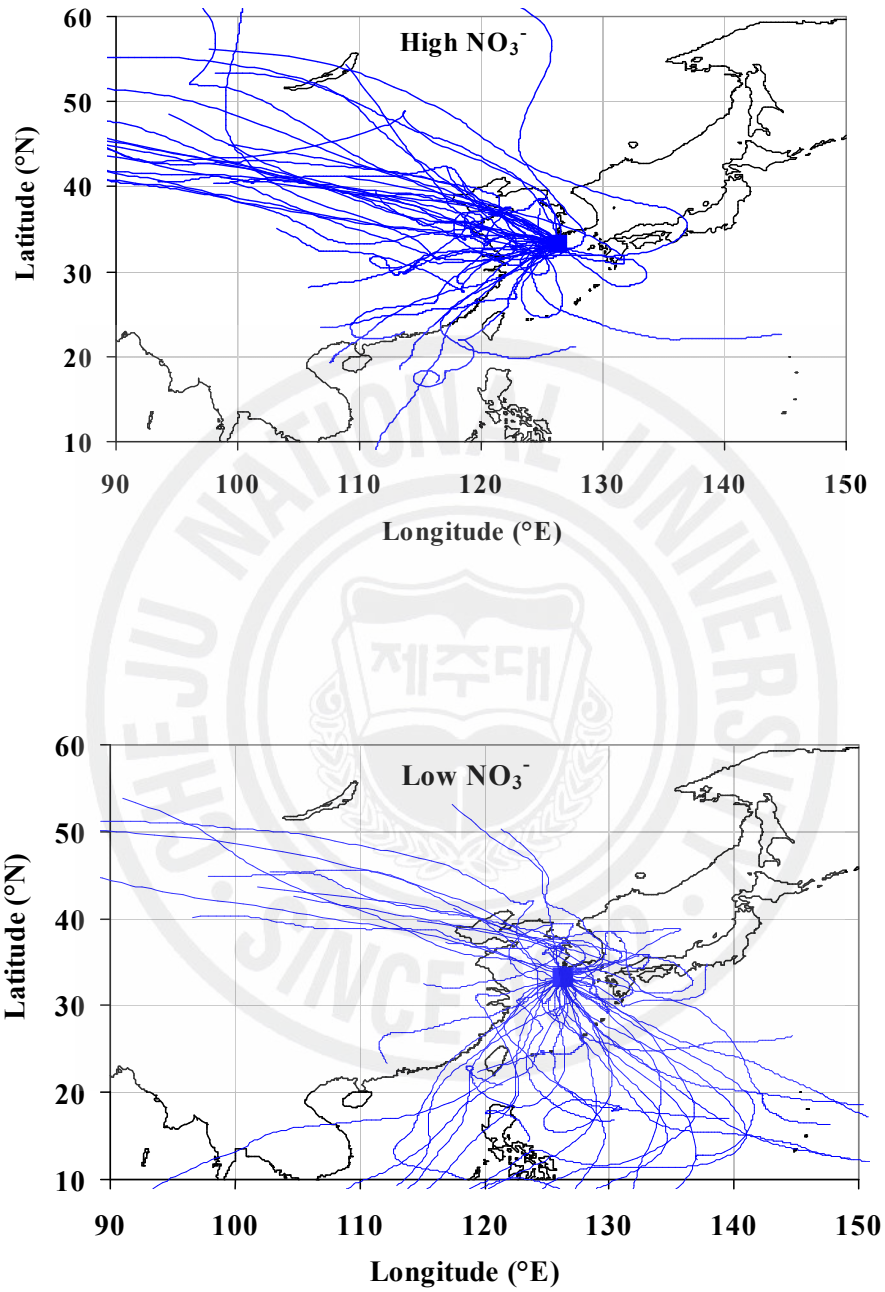


Figure 15 Backward trajectories corresponding to high (upper figure) and low (lower figure) 10% of NO₃⁻ concentrations.

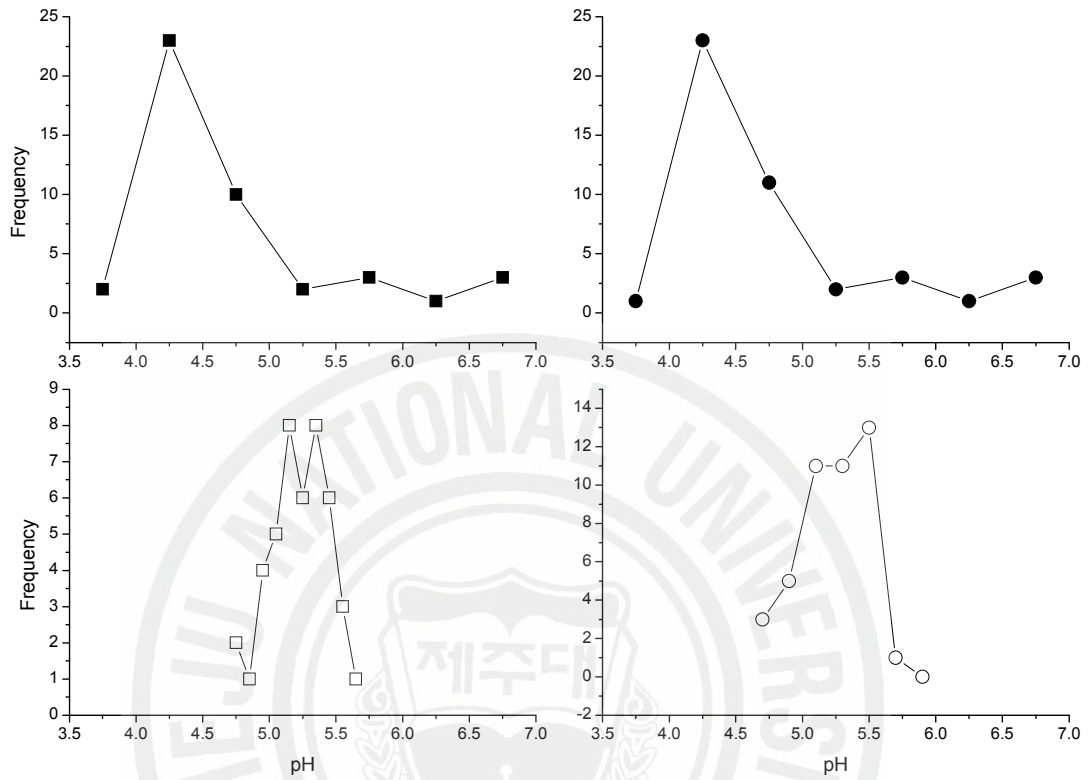


Figure 16. pH frequency distributions of precipitation corresponding to high 10% and low 10% of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} (■; high 10% of NO_3^- □; low 10% of NO_3^- , ●; high 10% of nss-SO_4^{2-} , ○; low 10% of nss-SO_4^{2-})

IV. 결 론

1997년부터 2005년까지 5년간 제주시 지역에서 총 438개의 강수 시료를 채취하여 주요 성분들을 분석하였다. 또 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고, 강수의 오염 특성을 다각도로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 강수 분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 조사한 결과, 상관계수(r)가 각각 0.991, 0.994, 0.977로 양호한 신뢰도를 나타내었다.
2. 연구 기간의 제주시 지역 강수는 부피가중평균 pH가 4.8로 약산성을 나타내었고, 부피가중평균 전기전도도는 23.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다, 이온세기는 0.23 ± 0.20 mM로 전체 시료 중 약 31% 정도가 순수한 빗물의 기준인 10^{-4} M 이하의 이온세기를 보였다. 또 주요 강수 성분의 농도는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로, 비교적 해양의 영향이 큰 것으로 조사되었다.
3. 제주시 지역 강수는 해염 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})이 48~74%, 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)이 16~37%, 토양 성분(nss-Ca^{2+})이 약 5%의 조성을 나타내었다.
4. 강수 성분의 농도변화를 계절별로 비교한 결과, pH는 겨울철에는 가장 낮고 여름철에 높은 반면, 전기전도도는 겨울철에 높고 여름철에 낮은 역상관 관계를 나타내었다. 또 Na^+ 과 Cl^- 를 제외한 모든 성분들의 농도가 여름철에 가장 낮고, 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다.
5. 강수 성분들의 상관성을 조사해 본 결과, Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수는 0.98로 가장 높았다. 또 다음으로 NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 이 0.83, nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 이 0.76, NO_3^- 과 NH_4^+ 이 0.74로 높은 상관관계를 나타내었다. 이러한 결과로부터 해염성분인 NaCl이 상당량 대기 중으로 유입되고 있고, 인위적 기원의 성분들은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 등의 상태로 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

7. 강수의 산성화 요인을 조사해 본 결과, nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 기여율이 88~96%이고, 유기산의 기여율은 2.5~10.0% 정도로 조사되었다. 또 중화율과 자유산성도는 강수의 pH에 따라 다른 결과를 보였고, NH_3 에 의한 중화율은 38~83%, CaCO_3 에 의한 중화율은 12~65%이었다. 그리고 강수의 자유산성도는 pH가 낮아질수록 6.0%에서 40.1%로 증가하여, 실제 강수의 산성도와 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

8. 요인분석법으로 강수 성분의 기원을 추적한 결과, 제주도 강수는 해양에 기인한 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 요인들에 의한 영향을 많이 받고 있는 것으로 평가되었다. 그리고 그 다음으로는 토양 입자의 유입, 식물기원의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

9. 역궤적 분석을 실시한 결과, nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도가 높은 상위 10% 강수들의 경우, 공기의 이동경로가 중국대륙, 북태평양과 일본, 그리고 한국과 시베리아 지역 순으로 높은 빈도를 보였다. 그리고 이때 강수의 pH는 약 4.5 정도에서 최빈수를 나타내었다. 반면에 농도가 낮은 하위 10% 강수들의 경우, 공기의 이동 경로가 일본 및 북태평양, 중국 대륙, 한국과 시베리아 지역 순으로 높은 빈도를 보였고, 이때 pH는 5.0~5.5의 범위를 나타내는 것으로 조사되었다.

V.참 고 문 헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국 대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강공언, 이주희, 김희강(1996) 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석, 한국 대기보전학회지, 12(3), 323-332.
3. 강창희, 김원형, 한진석, 선우 영, 문길주 (2003) 1997-2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세 분진의 오염 특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
4. 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997-1998년 한라산 1100고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
5. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, P98.
6. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성:1998-2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
7. 김상백, 최병철, 오숙영, 김산, 강공언 (2006) 한반도 배경지역 (안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성, 한국대기환경학회지, 22(1), 15-24.
8. 김석진, M.Krieter, 정재춘, 정형근 (1994) 산성강수와 물의순환, 한국대기보전학회지, 10(3), 163-166.
9. 김용표 (1999) 동북아시아지역 대기오염 현황 : 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(2), 211-217.
10. 문길주, 김용표 (1997) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(II), 32pp.
11. 박경윤, 서명석, 이호근, 장광미(1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경 농도 측정 및 분석 한국대기보전학회지. 10(4) 252-259
12. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기

- 오염물질의 변화: 1992 ~ 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
13. 박정호, 최금찬, Mikio Kasahara(1996) 강수에 의한 대기 에어로졸 입자의 세정 특성 한국대기보전학회지, 12(2), 159-165.
 14. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
 15. 안운선 (1996) “물리화학 : 평형전기화학”, 청문각, PP386~390.
 16. 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 아카데미, 고려정보산업, p370-375.
 17. 이동근 (1995), 산성비 원인물질 저감방안에 관한 연구 I -저감기술선택모형개발을 중심으로-, KETRI/1995/RE-17 연구보고서, 15~17.
 18. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, P170.
 19. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
 20. 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남욱, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로졸 특성 연구, 기상연구소 (MR990A20).
 21. 정용승(1990) 대기오염물질의 장거리 이동사례 및 황사발원지 추적, 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(II) 중에서 국립환경연구원보 195-253
 22. 최재천, 오성남, 김정식, 김주공 (2001) 한반도 도서지역의 산성오염물질 강하량과 이동경로 사례분석, 한국기상학회지, 37(4) 329-346
 23. 환경부 (1999) 지구규모 대기환경 기초 및 기반 기술-산성비 감시 및 예측 기술 개발, 환경부 보고서
 24. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997년-1998년 강수의 산성화 및 중화 특성, 석사학위논문, P75.
 25. 허철구, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학

- 교 환경연구논문집, 2(1), 59~75.
26. 현진욱(2005) 1997-2003 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, 석사 학위 논문, P77
27. Andreae M. O., R. W. Talbot, and S. M. Li(1987), Atmospheric measurements of Pyruvic and Formic Acid, *J. Geophys. Res.*, 92(D6), 6639~6641.
28. Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationship in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
29. Avila A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmospheric Environment*, 9, 1363-1365.
30. Arimoto, R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, B. J. Ray (1996), Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011~2023.
31. Ayers G.P., M.J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMON regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379 - 389.
32. Carmichael G. R., M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
33. Charlson, R. J., and H. Rodhe (1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 683-685
34. Chebbi A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233~4249.
35. Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi and H.M. Cho (1998) Number Concentration of Aerosol in Seoul During the Spring time of 1998 Proceedings on 14th

- International Clean Air & Environment Conference, 8-22 October 1998, Melbourne, Australia.
36. Chun. Y.S, K.O. Boo, J.Y. Kim, S.U. Park and M.H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(16), 18461-18469.
37. Draaijers G.P., E.P. Van Leeuwen, P. G. H. De Jong and J.W. Erisman (1997) Base-cation deposition in Europe - Part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest netrition, *Atmospheric Environment*, 31(24), 4159~4163.
38. FiNaL run meteorological data (2005) <http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/fnl.pl>
39. Foell W., C Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J. P. Hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylenstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, Zhao D (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
40. Galloway J. N., G. E. Likens, W. C. Keene, J. M. Miller (1982), The composition of precipitation in remote areas of the world, *Journal of Geophysical Reserch* , 87(11), 8771~8786.
41. Galloway J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO^- and CH_3COO^- in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
42. Hofmann U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork, J. Kesselmeier (1997), Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions, *Atmospheric Environment*, 31(9), 1277~1278.
43. Hybrid single particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (2005) http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info
44. Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998), Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705~2708.

45. Kang Chang-Hee, Won-Hyung Kim and Won Lee (2003) Chemical Composition Characteristics of Precipitation at Two Sites in Jeju Island, Bull. Korean Chem. Soc., 24(3), 363-368.
46. Kaya G., and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey, Atmospheric Environment, 31(23), 3989.
47. Keene W. C. and J. N. Galloway (1984), Organic acidity in precipitation of north america, *Atmospheric Environment*, 18(11), 2491~2497.
48. Kramer M., M. schule, L. schutrz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, Atmospheric Environment, 30(19), 3291- 3300.
49. Kumar N., U. C. Kulshrestha, A. Saxena, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava (1993), Formate and Accetate in Monsoon rainwater of Agra, India, *J. Geophys. Res.*, 98(D3), 5135~5137.
50. Likene G. E., W. C. Keene, J. M. Miller, and J. N. Galloway (1987) Chemistry of Precipitation from a Remote, Terrestrial Site in Australia, *J. Geophys. Res.*, 92(D11), 13,300-13,301.
51. Oravisjarvi K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinanen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} Particles in the urban air of a town situated close to a steel works, Atmospheric Environment, 37, 1013-1022.
52. Park S. U., Eun-Hee Lee (2003) Long-range transport contribution to dry deposition of acid pollutants in South Korea. Atmospheric Environment, 37, 3967-3980.
53. Peters K., and O. Klemm (1989) Acid fraction: a simple and useful measure in rain scavenging studies, Atmospheric Environment, 23(5), 1157-1162.
54. Sequeira R., and F. Lung (1995) Acritical data analysis and interpretation of

- the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
55. Sinya Setoa,, Hiroshi Harab (2006) Precipitation chemistry in western Japan: Its relationship to meteorological parameters. *Atmospheric Environment*, 40, 1538-1549.
56. Streets D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985-1997, *Atmospheric Environment*, 34, 4413-4424.
57. Stumm W. and J. J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry*, Wiley, New York, 180pp.
58. Takahashi A., S. Fujita (2000) Long-term trends in nitrate to non-sea salt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 4551-4555.
59. Zhiwei Hana,b,, Hiromasa Uedaa, Tatsuya Sakurai. (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime. *Atmospheric Environment*, 40, 2360-2373.

<ABSTRACT>

Total 438 precipitation samples were collected in Jeju City between 1997 and 2005, and their major ionic components were analyzed. The reliability of analytical data of precipitation has been evaluated by the comparison of ion balance, electric conductivity and acid fraction. In the results, it was found that their correlation coefficients were in the range of 0.977~0.994, indicating the good quality of collected data. The volume-weighted mean pH and electric conductivity were 4.8 and 23.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, with the ionic strength of 0.23 ± 0.20 mM. The marine (Na^+ , Mg^{2+} , and Cl^-), anthropogenic (nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+) and soil (nss-Ca^{2+}) species have contributed to the ionic components of precipitation samples with 43~74 %, 16~37% and ~5%, respectively. The seasonal variations of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} showed a distinct seasonality with higher concentrations in winter than summer, indicating an increase of fossil fuel consumption and a possibility of long-range transport of those pollutants from continental area along the dominant winter westerly. The levels of nss-Ca^{2+} also were appeared the highest in winter and increased comparatively in spring season, possibly due to the soil influences including the Asian Dust. The acidification contribution of nss-SO_4^{2-} and NO_3^- showed 88~96%, and the free acidity was in the range of 6.0~40.1%. The backward trajectories for the case of upper 10% nss-SO_4^{2-} and NO_3^- levels have passed through the China continent before their arrival to Jeju. The precipitation of pH below 4.5 has been occurred frequently when the trajectory's path lied over the China continents. On the other hand, the air masses from the North Pacific area were characterized by lower 10% of nss-SO_4^{2-} and NO_3^- concentration, which demonstrated that air mass from the North Pacific was the cleanest among air masses moved to Jeju.