

## 제주시 지역 강수의 특성 분석 : 1997-1998년 빗물의 산성화 특성

강창희, 김원형, 홍상범, \*이기호  
자연과학대학 화학과, \*해양과학대학 환경공학과

### Characteristic Analysis of Precipitations in Cheju City : Acidification of Rainwater in 1997-1998

Chang-Hee Kang, Sang-Beom Hong, Won-Hyung Kim, Ki-Ho Lee  
*Dept. of Chemistry, Cheju National University, Cheju, 690-756, Korea*  
*Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju,*  
*690-756, Korea*

The precipitation samples were collected in Cheju city and the major soluble ions were analyzed during the period of October in 1996 to August in 1998. The volume-weighted mean value of pH was 4.82, and that of electric conductivity was 23.3 $\mu$ S/cm. The mean concentrations of ions in Cheju city have been found in the order of  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . The comparison between several correlation coefficients has been applied for the investigation of analytical reliabilities, such as equivalent concentrations sum, the measured and calculated conductivity, and the acid fraction. It showed a value of over 0.936 so that the analytical data has been in good reliability. Also, the ionic strengths of the precipitation were obtained as well as the effect of the sea-salt components. The origins of the precipitation components in Cheju city were studied with a factor analyzing way, and they showed the most probable factor as anthropogenic, oceanic, soil-sourced, respectively. The concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  was higher than that of  $\text{HCOOH}$ , and there was also a small contribution in acidity by organic acids. From the MSA analyses, it was

found that the air in Cheju city has been influenced by the pollution from the other areas. The neutralization factors were 0.36-0.56 for  $\text{NH}_4^+$ , 0.12-0.25 for  $\text{Ca}^{2+}$ , and the free acidity was 19-60%. The results of multiple regression analysis has shown that the acidification contribution of acidic gas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) was about 24%.

## 서론

산성비는 1852년 영국의 R. A. Smith가 산성가스가 식물에 악영향을 끼친다는 것을 처음으로 관찰한 이래 1872년의 보고서에서 "acid rain"이란 용어를 처음으로 사용하였고, 석탄 연소가 빗물의 산도를 변화시키는 주요 인자라고 발표하였다(Cowling, 1982 ; Erisman et al., 1995). 강수의 산성화는 화산 활동, 해양에서 발생하는 DMS(dimethyl sulfide)의 산화, 낙뢰, 유기물의 분등 자연적으로 발생하는 산성 물질들에 의해서 일어날 수 있으나 화석연료의 사용과 큰 관련성을 갖고 있고 산업시대의 최대 산물로 인식되고 있다. 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안되는 기간에 인위적 요인에 의해 강수의 산성화가 급진전되고 있으며, 최근 고도의 산업화와 함께 급격히 심화되고 있다. 강수의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질로는 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물을 들 수 있으며 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물( $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{ROO}\cdot$  등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 이외에도 염소, 유기산, MSA(methane sulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있지

만 일반적으로 이들의 영향은 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 기여도가 낮은 편이다.

산성비는 산업시대의 보이지 않는 페스트로 불리워져 왔으며 일반적으로 오늘날 가장 심각한 환경문제중의 하나로 인식되고 있다. 산성비는 강, 호수, 하천을 산성화시킬 뿐만 아니라 산림과 식생을 파괴하고, 건물과 구조물들을 부식시키며 인간의 건강에 크게 영향을 미친다. 이러한 산성비의 영향이 큰 관심사로 부각되기 시작한 것은 1972년 스톡홀름에서 개최된 유엔환경회의에서 산성비에 의해 물고기가 폐죽음을 당했다는 스웨덴 농림수산부의 보고서가 발표되면서부터이다. 이 후 여러 국가에서 호수, 산림, 식생에 대한 피해 사례가 연이어 보고되었으며, 이러한 피해가 넓은 지역으로 확산되면서 피해 유형도 보다 더욱 복잡한 양상으로 나타나기 시작하였다. 특히 남부 스칸디나비아 지역, 유럽 서부의 공업지대, 북미 동부지역의 경우 연료 사용량이 많은 중공업 밀집 지역으로 현재도 pH 4.0에 가까운 산성비가 빈번히 내리고 있으며 이들 지역에서는 산성비 문제가 국가간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제로 비화되기도 하였다(정상립과 임근욱, 1992). 산성비는 중공업의 발전과 밀접한 관계가 있으며, 북미, 서유럽 등의 선진국 뿐만 아니라 구

소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 그러나 아직 까지 오염문제가 비교적 큰 문제로 부각되고 있는 지역은 북미나 서유럽같은 선진 공업지역이다(김양균외, 1990).

「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」보고서에 의하면 1990년에 3,400만톤이던 아시아 지역의 SO<sub>2</sub> 총 배출량이 2020년에는 1억1천만톤 정도로 증가하고, 북미와 유럽 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 예측하고 있다. 이 경우 중국, 한국, 태국 등의 지역에서는 연간 평방 m 당 10g 정도의 황이 대지에 축적되고, 중국의 일부 공업지역에서는 연간 평방 m 당 27g 정도의 황이 낙하할 것으로 예상되고 있다. 이처럼 SO<sub>2</sub> 배출량이 크게 증가하는 것은 연료의 석탄 의존율이 높기 때문이며 1990년에 약 75%이던 석탄 의존율이 2020년에 약 73%로 여전히 높을 것으로 예상되기 때문이다. 특히 우리나라와 인접한 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문에 이미 많은 양의 SO<sub>2</sub>를 방출하고 있고 앞으로 도 그 양이 더욱 증가될 것으로 보인다(Arndt et al., 1995 ; Foell et al., 1995 ; Carmichael et al., 1995). 중국은 12억의 인구나 세계 3위의 넓은 국토를 갖고 있으면서 아직 연료의 대부분을 석탄에 의존하고 있어 세계 유수의 공해대국으로 부상되고 있고, 좀더 장기적으로 보면 석유, 천연가스의 소비량도 크게 증

가할 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것이고 이들 대기 오염물질 역시 한반도의 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 예상된다. 이처럼 중국의 동부 공업지대에서 발생된 아황산 가스는 장거리 이동 현상에 의해 중국 연안 및 한반도 등에 집중적으로 낙하되고 이 경우 우리나라에서는 강한 산성비가 지금보다 훨씬 더 빈번히 내릴 것으로 예상된다.

우리나라에서는 1983년 이후 환경부에서 서울을 비롯한 대도시 및 주요 공업단지를 중심으로 전국적인 산성비 측정망이 운영되고 있다. 또 최근에는 대기오염물질의 장거리 이동, 특히 중국으로부터의 영향을 감시하기 위하여 제주도, 강화도, 태안반도에 측정소를 마련하여 빗물은 물론 가스상 오염물질 측정과 에어로졸 분석을 지속적으로 수행하고 있다(문길주외, 1997; Carmichael et al., 1997; 박경윤외, 1994; 이호근외, 1995; 서명석외, 1995; 장광미외, 1996; 김기현외, 1997). 제주지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역으로 알려져 있으나 최근 중국의 오염 영향을 크게 받고 있는 것으로 추측되고 있다. 따라서 제주지역에서의 빗물 성분 분석결과는 제주지역의 대기오염 관리는 물론 갈수록 심각해지는 중국오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다. 본 연구는 제주시 지역에서 1997년과 1998년 강수를 연속적으로 채취하여 pH, 전기전도도를 측정하고, 여러 이온 성분들을 분석하여 그 결과로부터 제주시 지

역 빗물의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

## 실 험

### 1. 강수 시료의 채취

빗물채취기는 제주대학교 교수아파트(33°26'50"N, 126°33'27"E) 3층 건물 옥상에 설치하여 1996년 10월부터 1997년 5월까지 수동채취기로 채취하였고 1997년 6월부터 1998년 8월까지 자동채취기를 설치하여 매 강우시 마다 빗물을 채취하였다. 채취된 빗물은 성분의 변화를 방지하기 위하여 가능한 한 단시간 내에 실험실로 옮겨 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하였고, 분석용 시료는 밀봉하여 4°C 냉장보관 후 분석에 사용하였다. 또한 일부는 분취하여 -20°C 냉동고(lab freezer)에 보관한 상태에서 필요시 실온에서 녹인 후 유기산, MSA 분석 시료로 이용하였다.

### 2. 강수 시료의 분석

#### 2.1 pH 및 전기전도도 측정

채취한 빗물 시료는 실험실로 옮겨 일부를 분취하고 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH 및 전기전도도를 측정하였다. pH meter는 미국 Orion사의 Model 720A 및 Model 81-02 전극을 사용하였고, conductivity meter는 미국 YSI사의 Model 34와 Model 3040 전극, 일본 TOA사의 Model CM-11P와 Model CVP-101P

전극을 병행 사용하였다.

#### 2.2 강수 이온 분석

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 Ion Chromatography 법으로 동시에 분석하였고, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 99.999\%$ ,  $\text{KNO}_3 = 99.99\%$ ,  $\text{NaCl} = 99.99\%$ )과 초순수(17.8M $\Omega$ )를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC 분석시 이들 음이온의 분리조건은 flow rate = 1.0mL/min, sample volume = 50 $\mu$ L, eluent = 2.4mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /2.25mM  $\text{NaHCO}_3$ 이며, 분리관은 IonPac AG4A-SC guard column, IonPac AS4A-SC separator column, suppressor는 ASRS를 사용하였다.  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  성분 역시 IC법으로 분석하였으며, 분석 조건은 flow rate = 2.5mL/min, sample volume = 25 $\mu$ L, eluent = 0.25mM NaOH과 5mM NaOH이다. 이 때 분리관은 IonPac AG11 guard column 및 IonPac AS11, suppressor는 ASRS, 검출기는 Conductivity Detector를 사용하였다(Andreae et al., 1987; Hofmann et al., 1997; Jaffrezo et al., 1998). 또한  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$  양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며,  $\text{NH}_4^+$ 는 Indophenol법으로 분석하였다. 이 때 금속이온 분석용 표준용액은 Merck사의 1000ppm 표준용액을 희석하여 사용하였고,  $\text{NH}_4^+$  분석용 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급 시약( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (99.999%)과 초순수를 사용하여 조제하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 강수시료 분석 결과

제주시 지역에서 1996년 10월 26일부터 1998년 8월 31일까지 채취한 총 108개의 강수 시료들에 대해 pH 및 전기전도도를 측정하고, 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 1에 수록하였다. 강수의 부피가중평균 pH는 4.82로 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었으며 부피가중평균 전기전도도는 23.3 $\mu$ S/cm의 값을 보였다. 또한 주요 성분들의 당량농도는  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

$\text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 이 때  $\text{H}^+$ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고,  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도는  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH}-11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(김건의, 1994 ; Avila, 1996 ; Stumm et al., 1981). 분석 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 것은  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Na}^+$ 으로 제주도 지역의 강수는 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 미량 성분인 유기산의 농도는 2 $\mu$ eq/L 정도의 농도를 보였으며, MSA 성분은 0.07 $\mu$ eq/L의 농도를 보였다.

Table 1. The pH, conductivity( $\mu$ S/cm), and volume-weighted mean concentration ( $\mu$ eq/L) of rainwater ions

pH	Conductivity								
4.82	23.3								
$\text{H}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$
15.2	20.4	71.6	5.5	9.9	14.3	42.0	18.0	72.6	0.6
$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCOO}^-$	$\text{HCOOH}_T$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}_T$	$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$				
0.3	1.86	2.02	1.50	2.81	0.07				

\*  $\text{HCOOH}_T = \text{HCOO}^- + \text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}_T = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

$$[\text{A}]_{\text{tot}} = \frac{([\text{H}^+] + \text{K})[\text{A}^-]}{\text{K}}, (\text{K} = \text{산해리상수})$$

### 2. 분석 신뢰도 조사

일반적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 주로 양이온과 음이온간의 이온수지를 비교하는 방법과 측정 전도도와 이론 전도도를

비교하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 두 가지 방법외에 추가로 산분율을 비교할 경우 pH, 측정전도도, 각종 성분들의 농도를 포괄적으로 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 신뢰도를 평가할 수 있다. 본

연구에서는 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법 등으로 분석 신뢰도를 확인하였다.

## 2.1 이온수지 비교

용액에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 이온수지(ion balance) 즉 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 그러나 존재하는 양이온과 음이온을 모두 분석하는 것이 어렵기 때문에 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 시료의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있으므로 일반적으로 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수가 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. 분석 결과들에 대해 양이온의 당량농도 합( $T_{\text{Cation}}$ )과 음이온의 당량농도의 합( $T_{\text{Anion}}$ )을 다 음식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구한 결과를 Figure 1에 도시하였다(심상규외, 1994 ; Miles *et al.*, 1982).

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

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

식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량이며,  $m$ 은 양이온의 수,  $n$ 은 양이온과 음이온의 수이다. 또 분석 결과들에 대해 이러한 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편

차(% imbalance)를 조사하여 그 결과를 Table 2에 수록하였다(Ayers *et al.*, 1991).

본 연구의 분석 데이터들은 Figure 1에서 보듯이 전체적으로 상관계수( $r$ )가 0.960의 값을 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었고 분석 데이터의 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여  $T_{\text{Cation}}$ 과의 관계를 Figure 2에 도시하였다. 일반적으로 빗물 분석에서 데이터의 분산도는 0.5를 기준으로 0.5 이하일 때 즉 이들의 관계에서  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5의 범위내에 들 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다(심상규외, 1994). 본 연구의 분석 결과를 보면 총 108개의 데이터 중에서 7개를 제외한 모든 데이터들이 0.5이내의 범위를 만족시키고 있어 분석 결과의 신뢰도가 비교적 높은 것으로 확인되었다.

Figure 1과 Figure 2의 결과를 종합하면 이온물질의 농도가 낮을 수록 % imbalance는 증가하지만 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮고, 농도가 높은 시료일수록 % imbalance가 감소하고 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성이 낮은 시료들에 대해서는 재분석을 하거나 오차의 원인을 확인할 필요가 있다.

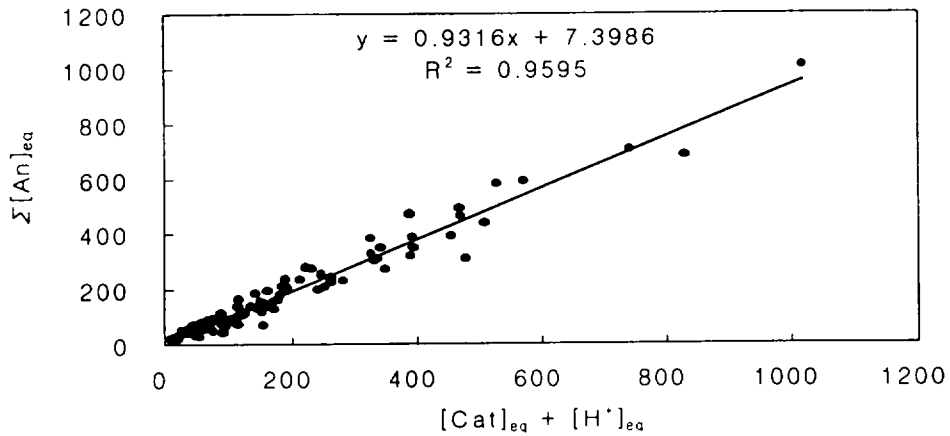


Figure 1. Correlation of  $[An]_{eq}$  versus  $[Cat]_{eq} + [H]_{eq}$  in precipitations

Table 2. Data quality control parameters and % imbalance

Regression result		% imbalance	
Number of point	108	<10% imbalance	42
Slope	0.9316	10%- 20 %imbalance	31
Intercept	7.3986	20%- 50 %imbalance	28
Correlation coefficient(r)	0.960	>50% imbalance	7

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

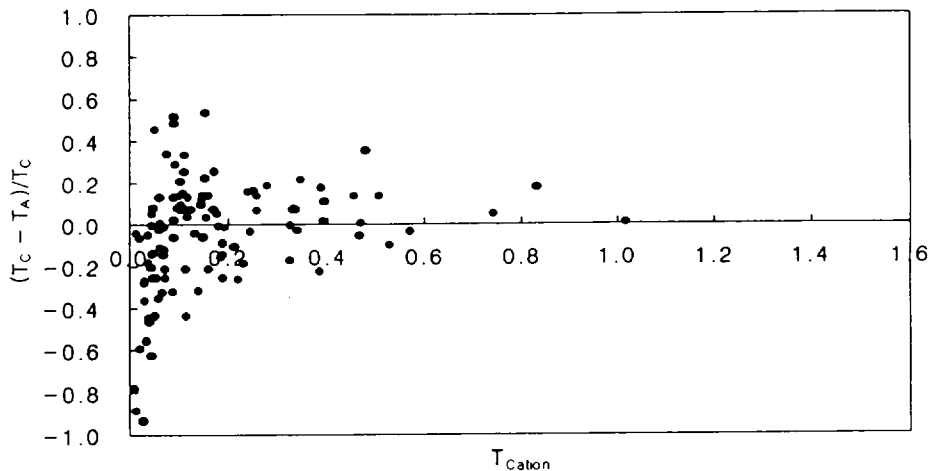


Figure 2. Scattergram of  $(T_{Cation} - T_{Anion}) / T_{Cation}$  versus  $T_{Cation}$

## 2.2 측정 전도도와 이론 전도도의 비교

빗물 분석시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도를 다음의 식에 의해 계산하고 그 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수

있고, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer et al., 1996).

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

식에서  $\Delta_{eq, H^+}$ 는 수소이온의 당량 전도도,  $[Ion]_{eq, i}$ 와  $\Delta_{eq, i}$ 는 i 이온의 당

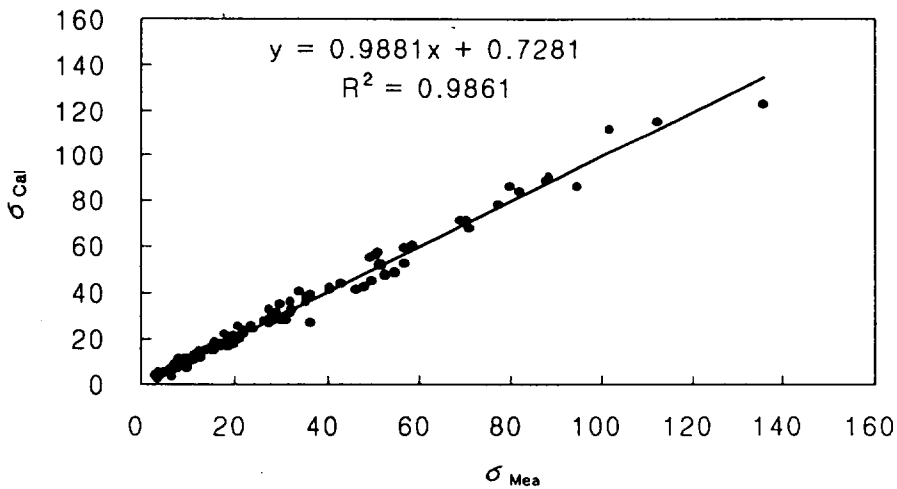


Figure 3. Correlations of  $\sigma_{Cal}$  versus  $\sigma_{Mea}$  in precipitations

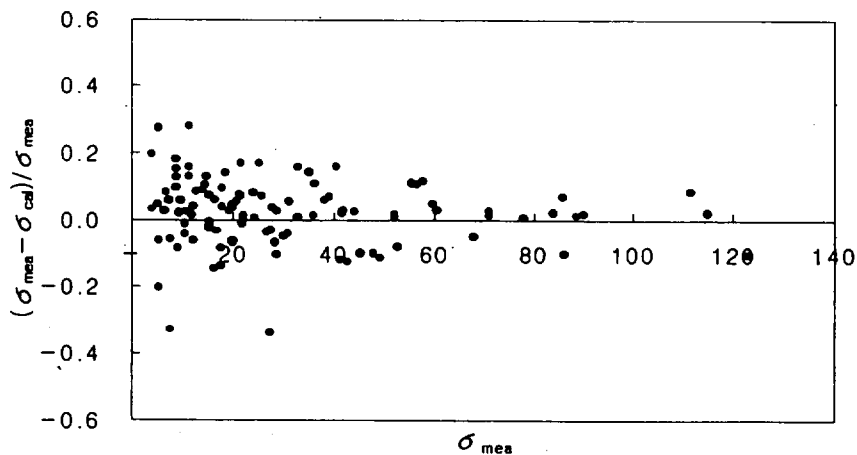


Figure 4. Scattergrams of conductivity difference versus  $\sigma_{mea}$ .



량농도( $\mu\text{eq/L}$ )와 당량전도도( $\mu\text{S/cm}$ )이다. 당량농도 데이터를 이용하여 윗식에서 수소이온 및 각 이온들의 당량농도로부터 계산한 이론 전도도( $\sigma_{\text{Cal}}$ )와 측정 전도도( $\sigma_{\text{Mea}}$ )와의 상관관계를 Figure 3에 나타내었다. 두 전도도 간에는 상관계수( $r$ )가 0.993의 값을 보여 아주 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 결과들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여  $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) / \sigma_{\text{mea}}$ 와  $\sigma_{\text{mea}}$  간의 관계를 Figure 4에 도시하였다. 그림에서  $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) / \sigma_{\text{mea}}$  값이 0.25를 기준으로 0.25 이하일 때 분석 데이터의 신뢰도가 비교적 양호한 것으로 평가하고 있다(심상규외, 1994 ; Galloway *et al.*, 1978).

또한 이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로

$(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 을 가로축으로, 계산 전도도와 측정 전도도차의 비율 즉  $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) / \sigma_{\text{mea}}$ 를 세로축으로 두 값의 관계를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 원점을 중심으로 분산도가 작을 수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. 앞에서 확인한 신뢰도의 기준을 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면 양이온 분석 오차가 더 큰 경향을 보이고 있고 전도도 측정 오차나 음이온 분석 오차는 상대적으로 작은 특징을 보이고 있다(Miles *et al.*, 1982). 또한 전도도 보다는 이온수지 비교시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타났는데 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 용액에서 종종 나타나는 현상이며 이런 특성의 빗물 분석에서는 데이터의 QA를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

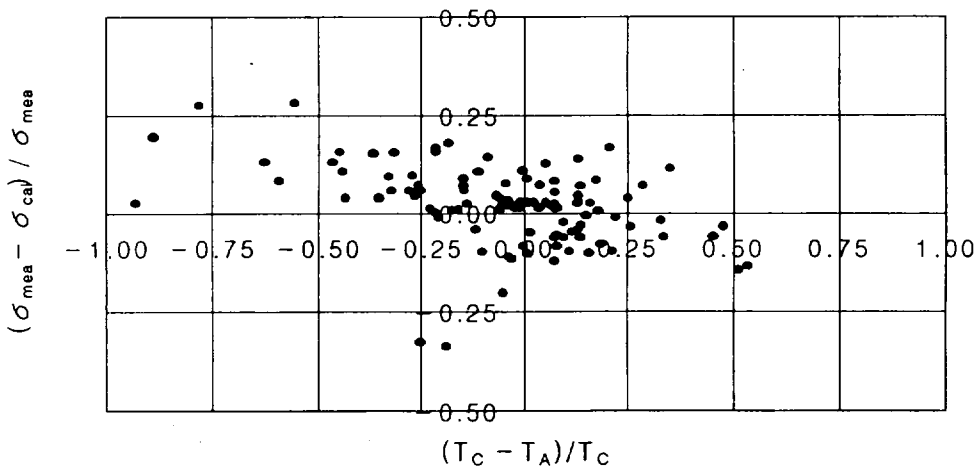


Figure 5. Scattergram of conductivity difference versus  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$

### 2.3 산분율 측정

빗물에 용해된 이온들의 산분율 (acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온 또는 각 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하게 된다. 그러나 산분율은 모든 이온들의 농도 분석 결과가 없어도 용액의 전도도 및 수소이온농도를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도를 이용해서 식(2)에 의해 계산이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF 값을 비교하면 분석 신뢰도를 확인할 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

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

$$AF = \frac{\bar{A}_{eq_{Ca}} + \bar{A}_{eq_{An}}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \bar{A}_{eq_{H^+}} + \bar{A}_{eq_{Ca}}} \dots(2)$$

식에서  $\bar{A}_{eq_{Ca}}$ 는 양이온들의 농도

가중 평균 당량 전도도이고,  $\bar{A}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균 당량 전도도이며  $\bar{A}_{eq_{H^+}}$ 는  $H^+$ 의 당량 전도도이다. 이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석 농도를 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 신뢰도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 채취한 108개 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 계산하여 이 두 산분율의 상관관계를 Figure 6에 도시하였다. 두 AF간의 상관계수(r)는 0.936으로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

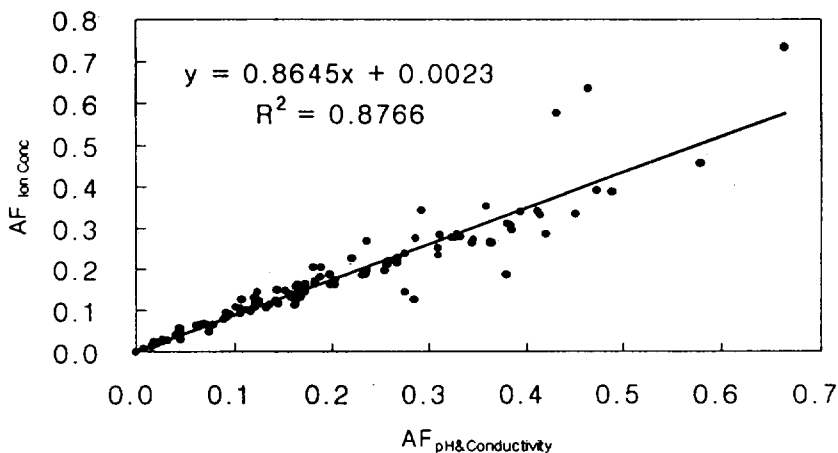


Figure 6. Correlation of AF<sub>Ion Conc.</sub> versus AF<sub>pH & Conductivity</sub>.

### 3. 빗물 이온의 특성

#### 3.1 이온세기 및 조성

빗물의 이온세기(ionic strength)를 구한 결과 단순평균한 이온세기는 1997년에  $2.3\text{mM} \pm 2.3\text{mM}$ , 1998년에는  $2.4\text{mM} \pm 2.5\text{mM}$ 의 값을 보였다. 또 강수의 이온세기별 강하 빈도를 보면 약 50% 정도의 시료들이 순수한 빗물의 기준인  $\leq 10^{-4}\text{M}$  이하의 이온세기를 보였고 나머지는 오염된 상태의 강수가 내렸음을 알 수 있었다(Sequeira et al., 1995).

빗물에 용해된 성분의 조성(%)을 비교한 Figure 7을 보면 제주지역 빗물은 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 해양 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 함량은 양이온의 63%, 음이온의 54% 정도로 해양 성분들이 많이 함유되어 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방 그리고 고지대에서  $\text{NH}_4^+$  또는  $\text{Ca}^{2+}$ 이 가장 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있으나 제주 시 지역의 빗물 이온 조성은 이러한 내륙지방의 경향과는 차이가 있었다.

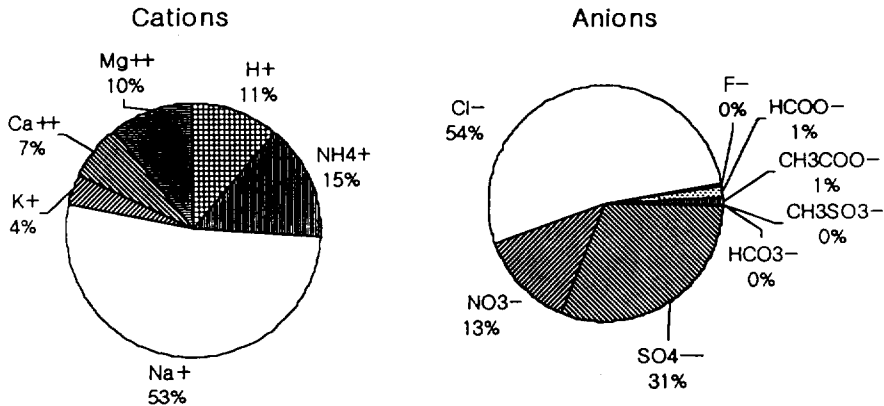


Figure 7. Ion Compositions(%) of rainwater in Cheju city

#### 3.2 계절별 농도 변화 경향

산성 음이온 성분인  $\text{NO}_3^-$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 대부분 인간의 활동과 관련이 큰 성분들로 겨울철에 가장 높은 농도를 보였다.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 1차적으로 대기중으로 배출된 기체상 오염물질( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ )이 대기중에서 화학적인 변환을 거친 2차 오염물질로 주변지역의 발생원과 장거리 이동에

의한 원거리 오염원의 영향을 함께 고려하여 계절별 경향을 검토할 필요가 있다. 주변지역의 오염원을 살펴보면  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 화석연료 연소 가스의 배출이 오염원으로 작용하지만 자동차에 의한 기여가 가장크며(박경운외, 1994), 토양중의  $\text{NH}_4^+$ 이 질화 세균에 의해서  $\text{NO}_3^-$ 으로 전환되어 토양 입자가 대기중으로 유입되면서 강수에 용해될 수도 있다.

제주지역의 SO<sub>2</sub> 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다(이동근, 1995). 또 제주지역 'SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인 (biogenic) 기원이라는 보고도 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 따라서 미생물의 활동이 활발한 여름철 우기에 토양 입자의 유입에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 영향은 클 것이고, 해양기원의 SO<sub>2</sub>는 DMS농도와 관련이 크고 해양생물의 활동이 활발한 여름철에 농도가 증가할 것으로 판단된다. 그러나 연구결과 계절적으로는 겨울철에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 'SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 다른 계절에 비해 높은 값을 보였고 토양으로부터 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 유입이나 해양 기원의 'SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 기여는 기상조건에 따라서 부분적일수는 있으나 전체적인 변화 경향에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

염기성 양이온 성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 'Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>의 계절별 농도 변화 경향을 보면 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 성분이 산성 음이온 성분과 가장 비슷한 농도 경향을 보였고, 'Ca<sup>2+</sup>는 일반적으로 봄철, 다음으로는 겨울철에 높은 농도를 보였다. 'Ca<sup>2+</sup>는 토양입자의 지표 성분으로 황사 등의 영향에 의해 봄철에 농도가 증가하는 것으로 보이며 K<sup>+</sup>의 농도는 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>과 비슷한 경향을 나타내었다.

### 3.3 요인 분석

빗물에 용해된 여러 성분들을 분석한 데이터를 이용하여 SPSS 프로

그램으로 요인분석(factor analysis)을 실시하고 제주시 지역 빗물 성분에 영향을 미치는 주요 요인들을 조사하였다. MSA(measure of sampling adequacy)를 구한 결과 0.739로 본 연구의 데이터들은 요인 분석에 적합한 것으로 조사되었으며 추출한 요인의 수는 고유값을 1이상, 누적 퍼센트 75%를 기준으로 정하였다(황인조의, 1998 ; 김종수의, 1996). Table 3의 결과와 같이 본 연구의 경우 4개의 인자를 추출했을 때 전체 요인 중 84%의 설명력을 보였다. 이 중 첫 번째 요인은 29%로 H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 'SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 성분들이 높은 인자 적재치를 보여 인간활동에 기인한 인위적 오염원의 영향으로 판단된다. 두 번째 요인은 해양기원의 비산 해염 인자로 27%의 영향을 보이고 있고 conductivity, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>가 높은 적재치를 보여주고 있다. 세 번째 요인은 15%의 설명력을 보였고 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, 'Ca<sup>2+</sup>가 높은 적재치를 나타내어 토양기원의 인자로 판단된다. 네 번째 요인은 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>와의 높은 상관성을 보이면서 13%의 설명력을 보이고 있으며 이는 식물과 자동차 배출가스에 의한 영향으로 보인다. 요인분석 결과의 특징을 살펴보면 H<sup>+</sup> 성분이 인간의 활동과 밀접한 요인과의 높은 적재치를 보여주고 있고 토양기원의 인자가 독립적으로 요인을 형성하고 있는 특징을 보였으며, 제주시 지역 빗물의 전도도는 비산 해염 입자의 영향을 많이 받고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3. Results of varimax factor matrix in Cheju city

components	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Conductivity	0.587	0.776		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.902			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.882			
Cl <sup>-</sup>		0.988		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			0.879	
F <sup>-</sup>	0.602			
HCOO <sup>-</sup>				0.948
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>				0.943
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.690			
H <sup>+</sup>	0.802			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.829			
Na <sup>+</sup>		0.989		
K <sup>+</sup>		0.587	0.663	
Ca <sup>2+</sup>			0.904	
Mg <sup>2+</sup>		0.979		
Eigen Value	4.36	4.00	2.32	1.89
Pct. of Var.	29.0	26.7	15.5	12.6
Cum. Pct.	29.0	55.7	71.2	83.8

### 3.4 유기산과 MSA의 특성

유기산의 기원을 규명하기 위한 방법으로는 우기와 건기의 유기산 성분의 농도를 비교하는 방법과 HCOOH와 CH<sub>3</sub>COOH의 농도비를 비교하는 방법이 있다. 첫 번째 방법은 식물에 의한 유기산의 직접 방출과 식물 또는 해양에서 방출된 올레핀류의 탄화수소가 라디칼반응을 거쳐 유기산이 된다는 이론에 근거를 두고 있다. 여기서 주로 기여하는 휘발성 유기화합물은 isoprene과 monoterpene이며 특히 isoprene의 경우 열대 숲지역에서 상당량 발생

한다(Likene *et al.*, 1987). 또 해양 미생물에 의해 방출되는 alpha-olefins의 광산화에 의해서도 유기산이 생성될 수 있으며 이러한 결과로 해양의 생물학적인 활동이 가장 큰 봄과 여름철에 유기산의 강하가 가장 클 것으로 추정되고 있다(Galloway *et al.*, 1989 ; Keene *et al.*, 1988). 해양에서 방출되는 ethene과 propene 역시 HCOOH와 CH<sub>3</sub>COOH를 생성할 수 있으며 이렇게 생성된 HCOOH와 CH<sub>3</sub>COOH는 우기인 봄과 여름철에 건기에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이고 동일한 기원에 의해 방출되고 있으므로 유기산 성분

들간에는 높은 상관성을 나타낼 것이다(Chebbi *et al.*, 1996). 두 번째 방법은 유기산의 조성비를 이용하는 것으로 초목 또는 화석연료가 불완전 연소되거나 식물에서 직접 방출되는 유기산의 경우 대체적으로  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 가  $\text{HCOOH}$ 보다 높은 농도를 보인다(Kesselmeier *et al.*, 1998). 반면에 청정지역 낙엽수림에서는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 보다  $\text{HCOOH}$ 가 높은 농도를 보이는 것으로 조사되었는데 이는 1차적으로 방출된 휘발성 isoprene의 광산화반응에 의해  $\text{HCOOH}$ 가 생성되기 때문이다(Legrand *et al.*, 1996; Chebbi *et al.*, 1996; Sanhueza *et al.*, 1992; Granby *et al.*, 1997).

제주시 지역 빗물에서 유기산의 계절별 부피가중평균농도를 조사한 결과  $\text{HCOOH}$ 와  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도

가 4계절 중 봄철에 가장 높고, 식물의 성장기간(3월~8월)과 비성장기간(9월~2월)으로 구분하여 농도를 비교해 본 결과 성장기간에 높은 농도를 보였다. 또  $\text{HCOOH}$ 보다는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 농도가 큰 경향을 보였으며,  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 비는 식물의 성장기와 비성장기의 변화정도가 0.55/0.29로 식물의 비성장기보다 성장기에 더 큰 값을 나타내었다(Table 4). 또한 RMA(reduced major axis) regression으로 두 유기산음이온간의 상관성(Figure 8)을 조사해 본 결과 두 성분간에는 높은 상관성을 나타내었으며 이는  $\text{H}_3\text{COOH}_T$ 와  $\text{HCOOH}_T$  두 성분이 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높다는 것을 의미한다.

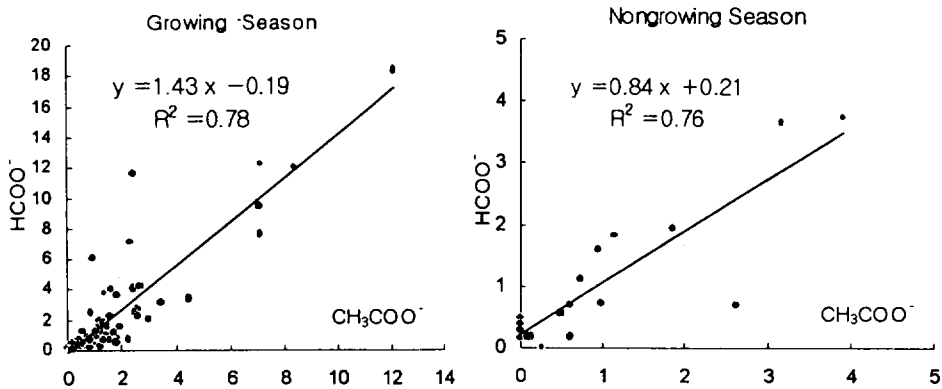


Figure 8. Reduced major axis(RMA) regressions between formate and acetate

봄철의 농도 증가가 뚜렷하고, 식물의 비성장기보다 성장기에  $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$  값이 증가하는 것은 식물에 의한 영향으로 판단된다. 그리고  $\text{HCOOH}$ 보다  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 가 더 높은 농도를 보이고 있는 것은 식물의

에 다른 요인에 의해 유기산이 생성되고 있음을 의미한다. 제주지역은 해양의 영향을 크게 받고 있고 산업 시설이 거의 없는 청정지역이기 때문에 해양 기원의 유기산도 고려해 볼 수 있다. 아직까지 해양 기원의

유기산에 대한 연구는 많이 부족한 상태이나 Bermuda에서 연구한 결과를 보면 해양미생물로부터 발생되는 알파-올레핀의 광산화 반응과 해양 표면에서 식물성 플랑크톤으로부터 방출되는 isoprene에 의해 유기산이 생성된다는 보고가 있다(Chebbi *et al.*, 1996). 그렇지만 해양의 영향이 큰 섬 지역의 경우 내륙에 비해 일반적으로 유기산의 농도가 낮고 본 연구에서도 내륙에 비해 낮은 농도를 보이고 있다. 또한 인위적인 기원에 의한 유기산의 생성 역시 중요한 요인이며 유기산을 방출할 수 있는 오염원으로 자동차, 난방 등에 의한

화석연료의 연소를 고려할 수 있다 (Khare *et al.*, 1997). 자동차의 배출가스에서 발생하는 유기산은 HCOOH에 비해 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 높고 알려져 있으며 제주도 지역의 HCOOH/CH<sub>3</sub>COOH의 비도 1보다 작은 값을 보이고 있어 자동차가 주 발생원으로 기여했을 가능성이 있다. 그러나 자동차외의 다른 인위적 요인도 함께 고려해야 할 것으로 보이며 이를 확인하기 위해서는 자동차 배출가스의 추적자로 사용할 수 있는 CO나 NO<sub>x</sub>의 측정이 동시에 이루어지고 좀 더 종합적으로 해석이 되어야 할 것으로 보인다.

Table 4. The comparison of formic acid and acetic acid concentration (arithmetic mean,  $\mu\text{mol/L}$ ) in rainwater during growing and nongrowing seasons

<sup>a</sup> Growing season			<sup>b</sup> Nongrowing season		
Formic acid	Acetic acid	FA/AA	Formic acid	Acetic acid	FA/AA
2.63	4.75	0.55	1.33	4.62	0.29

<sup>a</sup>Growing season (from March to August)

<sup>b</sup>Nongrowing season (from September to February)

한편 빗물의 미량 성분인 MSA를 분석한 결과 평균농도는 0.21 $\mu\text{eq/L}$ 로 아주 낮은 값을 보였다. 제주도 지역에서 채취한 빗물의 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 함량과 브라질에서의 분석결과를 Table 5에 비교하였으며 대체적으로 브라질에서 보다는 제주지역의 빗물에서 MSA의 함량이 높은 농도를 보이고 있음을 알 수 있다. 하지만 제주도 지역 시료에서는 시료중 MSA의 농도범위가 대략 20ppb에서 60ppb이었으며 검출한계(10ppb) 근

처의 시료들과 검출 한계 미만의 시료가 많이 포함되어 있어서 일부 시료들은 다소의 오차를 포함하고 있는 것으로 보인다.

제주도 지역 빗물의 MSA의 농도(단순평균농도)를 계절별로 비교해보면 1998 여름 > 1997 가을 > 1997 봄 > 1997 여름 > 1998 봄 > 1997 겨울 순으로 나타났다. 흔히 MSA는 해양기원 DMSP(dimethylsulfoniopropionate)가 박테리아에 의해 생분해되어 발생하는 CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>와 OH 라디

칼의 광화학반응에 의해서 생성되고 해수의 온도가 높은 여름철에 MSA의 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다(Ginzburg *et al.*, 1998; Hansen, 1991). 제주시의 경우 1998년 여름에 MSA의 농도가 가장 큰 값을 보이고 있으나 1997년 여름의 농도는 그리 높지 않은 것으로 나타났다. 따라서 전체적으로 계절별 경향은 해석하기 어려웠으며 일반적으로 알려진 사실과는 다소 차이가 있었다.

Table 5. Concentration comparisons (arithmetic mean,  $\mu\text{eq/L}$ ) of methanesulfonic acid(MSA) in rainwater

	*Brasil	Cheju City
Mean	0.12	0.21
Min	0.04	0.02
Max	0.28	0.63
S.D.		0.13

\* Volume-weighted mean (Andreae *et al.*, 1988)

MSA는 해양기원의 DMS가 산화되는 과정에서 생성되기 때문에  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 생성이 해양의 생물에 의한 것인지 인위적인 것인지를 구분하기 위한 추적자로 이용될 수 있다. 이것은 MSA와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 주로 미세 에어로졸에 존재하며 대기의 수송과 강하 특성이 비슷하기 때문에 MSA와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비를 알면  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원을 확인할 수 있기 때문이다(Legrand *et al.*, 1998). DMS의 OH 라디칼에 의한 산화반응은 반응경로

에 따라 MSA/ $\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비가 달라질 수 있고 주요 반응 경로로 부가(addition)와 추출(abstraction) 반응에 의해 진행될 수 있다. 그리고 부가반응 경로의 주요 생성물로는 MSA, 추출반응 경우는  $\text{SO}_2$ 가 생성되는 데 온도가 주요 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다(Allen *et al.*, 1997). 제주도 지역의 경우 1997년 여름, 1998년 봄에 다소 높은 농도를 보였고  $\text{SO}_4^{2-}$ /MSA의 비는 326으로 아주 높게 나타났다. Arimoto 등은 PEM-West A 실험결과를 기초로 동북아시아의 여러 지역에서  $\text{SO}_4^{2-}$ /MSA의 값이 청정지역의 기준(18)보다 상당히 높게 나타나는 이유를 주변의 오염된 공기가 다량 유입되고 있기 때문이라고 해석하고 있으며, 이러한 외부의 영향을 검토할 필요가 있을 것으로 보인다(Arimoto *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996).

#### 4. 산성화 특성

제주도 지역의 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량 농도를 조사하여 Table 6에 나타내었다(Legrand *et al.*, 1996). 제주도 지역에서 산성 음이온의 당량 합이 염기성 양이온의 당량 합보다 약간 큰 값을 보였으며 또한 산성 음이온 5종의 상대적인 조성비를 조사해 본 결과 제주도의 경우 92%가 무기산( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )이 기여하며, 유기산 성분의 기여도는 7%로 유기산에 의한 기여도는 그리 높지 않은 것으로 확인되었다.



Table 6. Volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq/L}$ ) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater in Cheju city

Cations		Anions	
H <sup>+</sup>	15.20	nss SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21.84
nss Ca <sup>2+</sup>	6.76	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18.03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20.41	F <sup>-</sup>	0.62
total	42.37	HCOO <sup>-</sup>	1.86
		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.50
		CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.07
		total	43.92

#### 4.1 중화인자

중화인자(neutralization factor)를 구하여 염기성 인자들의 중화율과 산성물질 중의 기체성분의 %를 계산하여 보았다. 중화인자는 다음의 식으로부터 구할 수 있으며 식에서 [<sup>+</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], [<sup>+</sup>Ca<sup>2+</sup>]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다 (Galloway *et al.*, 1989).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[Ca^{2+}]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

Table 7에 윗식에 의해 계산한 중화인자를 계절별로 구하여 나타내었다. 연구 기간 중 대표적인 염기성 성분인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>에 의한 중화는 0.61로 나타났다. 두 성분 중 NH<sub>3</sub>에 의한 중화율은 36%~56%인 반면 Ca<sup>2+</sup>에 의한 중화는 12%~25%로 대체적으로 NH<sub>3</sub>에 의한 중화 작용

이 큰 것으로 조사되었다. 특히 봄과 여름철에 NH<sub>3</sub>에 의한 중화 작용이 큰 것으로 나타났으며 Ca<sup>2+</sup>에 의한 중화는 봄철에 크게 일어나고 있음을 확인하였다. 또한 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 free acidity는 19%~60%의 범위를 보였고 1997년 가을과 겨울에 free acidity가 50% 이상의 큰 값을 나타내는 특징을 보였다.

Table 7. Comparison of neutralization factors by NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>

Season	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<sup>1)</sup> Ca <sup>2+</sup>	<sup>2)</sup> Free acidity(%)
1997, Spr	0.56	0.25	30
Sum	0.36	0.22	43
Fall	0.39	0.16	60
Win	0.40	0.09	51
1998, Spr	0.48	0.13	19
Sum	0.53	0.12	30
Mean	0.46	0.15	35

1) <sup>1)</sup>Ca<sup>2+</sup> : non sea salt Ca<sup>2+</sup>

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

또한 제주도 지역 빗물에서 무기산의 산성화 기여율은 92% 이상을 차지했으며 산성화 및 중화과정에서 가장 기여도가 큰 주요 산성 음이온과 염기성 양이온 상관성을 조사하였다. (H<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)와 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)간의 상관성을 조사해 본 결과 두 양간의 상관계수(r)가 0.906으로 비교적 큰 값을 보였다. 이는 빗물의 산성화 및 중화과정에서 이들 성분이 주로 작용하고 있고 다른 성분들의 기여도는 상대적으로 크지

않았음을 의미한다.

#### 4.2 다변량 회귀분석

SPSS 통계 프로그램을 이용하여 다변량 회귀 분석(multiple regression analysis)법으로 빗물의 주요 산성 음이온에 대한 염기성 양이온들의 상대적인 기여도를 조사하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$  각각에 대해서  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분을 회귀분석하여 제주도 지역 빗물의 산성도와 중화에 대한  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ 의 상대적인 기여율을 파악하고, 빗물의  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  중에서 자유산성도(free acidity)에

기여하는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 양을 조사하여 Table 8에 수록하였다(Kaya *et al.*, 1997 ; 황인조 *et al.*, 1998). 또 Table 9는 각 다중회귀식과 회귀식에 포함된 독립변수들의 참여 기여율을 계산한 것으로 이는 각 종속 변수에 영향을 주는 독립변수 각각의 상대적 중요도를 의미한다. 다변량 회귀분석 결과 제주도 지역 빗물은 85%의  $\text{SO}_4^{2-}$  중에 13%는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 11%는  $\text{CaSO}_4$ , 61%는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로,  $\text{NO}_3^-$ 는 68% 중에서 11%가  $\text{HNO}_3$ , 3%는  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 54%는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 형태로 존재하는 것으로 조사되었다.

Table 8. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1)

Dep.Var.	Multiregression Equations	R <sup>2</sup>
$\text{SO}_4^{2-}$	$0.261+1.004[\text{H}^+]+0.646[\text{Ca}^{2+}]+0.548[\text{NH}_4^+]$	0.84
$\text{NO}_3^-$	$1.742+0.486[\text{H}^+]+0.196[\text{Ca}^{2+}]+0.364[\text{NH}_4^+]$	0.68

Table 9. Fractions of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  explained by  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

Independent variable	% explained by $[\text{H}^+]$	% explained by $[\text{Ca}^{2+}]$	% explained by $[\text{NH}_4^+]$	Total explained (%)
$\text{SO}_4^{2-}$	13	11	61	85
$\text{NO}_3^-$	11	3	54	68

## 결론

제주도 지역에서 1996년 10월부터 1998년 8월까지 빗물 시료를 채취하고 빗물중의 주요 수용성 성분들을 분석하여 그 결과로부터 분석 신뢰도를 조사하고, 제주 지역 빗물의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결

론을 얻을 수 있었다.

1. 제주도 지역 빗물의 가중평균 pH는 4.82로 대체적으로 약산성을 나타냈으며, 빗물의 가중평균 전기전도도는 23.3S/cm의 범위로 비교적 순수한 상태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.

2. 빗물에 용해된 수용성 성분 분

석 결과 가중평균농도는  $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > CH_3SO_3^-$ 의 순으로 조사되었다.

3. 분석 데이터의 신뢰도를 확인하기 위하여 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구한 결과  $r = 0.960$ 이었고, 당량농도로부터 계산한 이론 전도도와 측정 전도도간의 상관계수는  $r = 0.993$ 로 조사되어 우수한 상관성을 보였다. 또 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수는  $r = 0.936$ 로 역시 우수한 상관성을 보였다. 이러한 결과로부터 분석 데이터들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. 빗물의 이온세기는 제주도 지역에서 1997년에  $2.3mM \pm 2.3mM$ , 1998년에는  $2.4mM \pm 2.5mM$ 의 값을 보였다. 또 빗물의 성분 중 해염성분이 차지하는 비율은 제주시가 양이온의 63%와 음이온의 54%를 차지하는 것으로 조사되었다.

5. 제주도 지역 빗물에 용해된 성분의 기원을 확인하기 위하여 요인분석을 실시한 결과 인위적 요인이 29%, 해양 영향이 27%, 토양 영향이 16%, 식물과 자동차 기원이 13% 정도 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

6. 빗물 중의  $HCOOH$ 와  $CH_3COOH$ 을 분석하여 유기산의 특징과 빗물 산성화의 기여도를 조사한 결과 식물의 성장기와 비성장기 모두  $CH_3COOH$ 가  $HCOOH$ 보다 큰 농도를 보였으며 유기산의 산성화 기여도는 7% 정도인 것으로 확인되었다.

7. 빗물의 MSA성분을 분석하고

$SO_4^{2-}/MSA$ 의 질량비를 구한 결과 326의 값을 보였으며 외부로부터 오염된 공기가 제주 지역으로 유입되고 있을 가능성이 큰 것으로 보인다.

8. 빗물의 산성화 특성을 조사하기 위하여 중화인자를 구하고 회귀분석을 실시한 결과 중화인자는  $NF_{NH_4^+}$ ,  $NF_{Ca^{2+}}$ 가 각각 0.36~0.56, 0.12~0.25의 값을 보였으며, 빗물의 free acidity는 19%~60%로 나타났다. 또 다변량 회귀분석을 실시한 결과 제주지역의 경우 산성기체의 산성화 기여도는 대략 24%로 조사되었다.

## 참 고 문 헌

1. 김건, 박종웅, 한화진, 허황(1994), "환경화학 : 자연수", 천문각, PP121~123.
2. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희(1997), 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161~170.
3. 김양균외 (1990), 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I), (II), 과학기술처 연구보고서.
4. 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필(1996), "SPSS/PC+ 바로쓰기 : 요인분석", 홍진출판사, PP88~152.
5. 문길주의 (1997), 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 과학기술처 연구보고서.
6. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994), 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전

- 학회지, 10(4), 252~259.
7. 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995), 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 253~262.
  8. 심상규, 강창희, 김용표(1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98~104.
  9. 이동근(1995), 산성비 원인물질 저감방안에 관한 연구 I - 저감 기술선택모형개발을 중심으로 -, KETRI/1995/RE-17 연구보고서, 15~17.
  10. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995), 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245~252.
  11. 장광미, 이호근, 서명석, 박경윤, 강창희, 허철구, 심상규 (1996), 1994년 자료에 나타난 제주도 고산에서의 SO<sub>2</sub> 농도 변화특성, 한국대기보전학회지, 12(5), 541~554.
  12. 정상립, 임근욱 (1992), "산성비 : 산성비의 논쟁배경", 원탑문화, PP3~4.
  13. 황인조, 김동술(1998), Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11~23.
  14. Allen A. G., A. L. Dick, and B. M. Davison(1997), Sources of atmospheric methane sulphonate, non-sea-salt sulphate, nitrate and related species over the temperate south pacific, Atmospheric Environment, 31(2), 191~205.
  15. Andreae M. O., R. W. Talbot, T. W. Andreae, and R. C. Harriss(1988), Formic and Acetic Acid over the Central Amazon region, Brazil, J. Geophys. Res., 93(D2), 1616~1624.
  16. 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.
  17. Arndt R. L., G. R. Carmichael (1995), Long-range transport and deposition of sulfur in asia, Water, Air and Soil Pollution, 85, 2283~2288.
  18. 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.
  19. Ayers G. P. and M. J. Manton (1991), Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, Tellus, 43, 379~389.
  20. Carmichael G. R., M. Fern, S. Adikary, J. Ahmad, M. Mohan, M. S. Hong, L. Fook, C. M. Liu, M. Soedomo, G. Tran, K. Suksomsank, D. Zhao, R. Arndt and L. L. Chen(1995), Observed regional distribution of sulfur dioxide in asia, Water, Air and

- Soil Pollution, 85, 2289~2294.
21. 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.
  22. Chebbi A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233~4249.
  23. Cowling E. B. (1982), Acid precipitation in historical perspective, *Environ. Sci. Tech.*, 16(2).
  24. Erisman J. W., G. P. J. Draaijers (1995), "Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication :General Introduction", Elsevier New York, p13.
  25. 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.
  26. Galloway J. N., and G. E. Likens (1978), The collection of precipitation for chemical analysis, *Tellus*, 30, 75~81.
  27. Galloway J. N., W. C. Keene (1989), Processing controlling the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427~443.
  28. Gao Y., R. Arimoto, R. A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu(1996), Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12,610.
  29. Ginzburg B., I. Chalifa, J. Gun, I. Dor, O. Hadas ,O. Lev, (1998), DMS Formation by Dimethylsulfoniopropionate Route in Freshwater, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2130
  30. Granby K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997), Urban and semi-rural observations of carboxylic acid and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403~1415.
  31. Hansen L. D. and D. J. Eatough (1991), "Organic chemistry of the atmosphere : Organic Oxysulfur Compounds in the Atmosphere", CRC Press, pp. 222~224.
  32. 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.
  33. Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998), Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric*

- Environment, 32(14/15), 2705~2708.
34. 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.
  35. Keene W. C., and J. N. Galloway (1988), The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview if surrent understanding, *Tellus*, 40B, 322~334.
  36. Kesselmeier. J., K. Bode, C. Gerlach., E. M. Jork (1998), Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions, *Atmospheric Environment*, 32(10), 1765~1775.
  37. Khare P., G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, S. S. Srivastava (1997), HCHO, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central india, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3872~3873.
  38. Kramer M., M. schule, L. schutz (1996), A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291~3300.
  39. Legrand M., and M. D. Angelis (1996), Light carboxylic acids ic Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4129~4132.
  40. Legrand M., and E. C. Pasteur (1998), Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys Res.*, 103(D9), 10,991~10,992.
  41. 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.
  42. Miles L. J., and K. J. Yost (1982), Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for new york, *Atmosphenic Environment*, 16(12), 2892~2898.
  43. Sanhueza E., M. C. Arias, L. Donoso, N. Graterol, M. Hermoso, I. Marti, J. Romero, A. Rondon, and M. Santana(1992), Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region, *Tellus*, 44B, 54~62.
  44. 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.
  45. Stumm W. and J. J. Morgan (1981), "Aquatic chemistry", Wiley, New York, p180.