



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

제주지역 강수성분 장기 모니터링
및 오염특성 연구

濟州大學校 大學院

化 學 科

李 東 恩

2014年 2月



제주지역 강수성분 장기 모니터링 및 오염특성 연구

指導教授 姜昌禧

李東恩

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2014年 2月

李東恩의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 金原亨 
委 員 李鍾海 
委 員 南相好 
委 員 李南昊 
委 員 姜昌禧 

濟州大學校 大學院

2014年 2月



Long-Term Monitoring of Precipitation Components and Pollution Characteristics at Jeju Island

Dong Eun Lee
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Doctor of Philosophy

2014. 2.

This thesis has been examined and approved.

Won Hyoung Kim
Joung Hae Lee
Sang Ho Nam
Nam Ho Lee
Chang Hee Kang

Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY



목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	viii
I. 서 론	1
II. 연구 방법	6
1. 측정기기	6
2. 시료 채취 및 분석	7
1) 강수 시료 채취	7
2) 강수 시료 분석	8
3) 역궤적 분석	11
III. 결과 및 고찰	12
1. 분석 데이터 신뢰도 조사	12
1) 이온수지 비교	12
2) 전기전도도 비교	16
3) 산분율 비교	18
2. 강수 성분의 농도	20
1) 강수 이온 농도	20
2) 강수의 이온세기	27
3. 강수 성분의 장기 변화	30
1) 연도별 농도 비교	30
2) 계절별 특성 비교	37
4. 강수의 오염 특성	45
1) 산성화 특성	45
2) 중화 특성	50

5. 강수 성분의 발생기원	57
1) 농축 인자 비교	57
2) 성분들 간 상관성	60
3) 강수 성분의 발생 기원	63
4) 유기산의 기원 및 특성	69
6. 기류 유입경로별 조성 비교	75
1) 기류의 유입 경로	75
2) 기류 유입경로별 강수성분 비교	82
IV. 결 론	88
V. 참고문헌	90

List of Tables

Table 1. Instrumental conditions for IC analysis.	10
Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	10
Table 3. Data quality control parameters and % imbalance.	15
Table 4. Equations for the calculation of electric conductivity and acid fraction.	19
Table 5. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of precipitation in Jeju and other sites.	23
Table 6. Concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of ionic species in accordance with different pH ranges.	26
Table 7. Yearly volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S/cm}$), and concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of precipitation species during 1997~2011. ...	32
Table 8. Yearly source contribution for the major ionic precipitation species.	34
Table 9. Seasonal pH, conductivity ($\mu\text{S/cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of precipitation species.	41
Table 10. Acidity contributions (%) of inorganic and organic acids in precipitation.	48
Table 11. Seasonal neutralization factors by NH_3 and CaCO_3	51
Table 12. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in precipitation.	52
Table 13. Seasonal volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in precipitation.	53
Table 14. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1).	56

Table 15. Seasonal fractions of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} explained by H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+}	56
Table 16. Seawater enrichment factor for ionic precipitation species.	58
Table 17. Crustal enrichment factors for ionic precipitation species.	60
Table 18. Correlation coefficients of ionic species in precipitation.	62
Table 19. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species.	66
Table 20. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species in spring and summer.	67
Table 21. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species fall and winter.	68
Table 22. Seasonal arithmetic mean concentrations ($\mu\text{mol/L}$) of formic and acetic acids in precipitation.	72
Table 23. HCOOH_T and CH_3COOH_T concentrations ($\mu\text{mol/L}$) in precipitation during growing and non-growing seasons.	74
Table 24. Sectional ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) corresponding to the inflow pathways of air mass.	84

List of Figures

Figure 1. Sampling location and installed rain sampler.	7
Figure 2. Correlation of $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ in precipitation.	14
Figure 3. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$	15
Figure 4. Correlation of σ_{Mea} versus σ_{Cal} for the precipitation components. 17	17
Figure 5. Scattergram of $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ versus $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ for the precipitation components.	18
Figure 6. Correlation of $\text{AF}_{\text{pH\&Conductivity}}$ versus $\text{AF}_{\text{Anal.}}$	20
Figure 7. Concentration comparison of the ionic precipitation species at Jeju and other sites.	24
Figure 8. Composition ratio of ionic species in precipitation.	26
Figure 9. Concentration comparison of major ionic species and frequencies in accordance with different pH ranges	27
Figure 10. Frequency distribution of ionic strength during the study period. 28	28
Figure 11. Seasonal frequency distributions of ionic strength	29
Figure 12. Yearly concentration variation of cationic precipitation species.	33
Figure 13. Yearly concentration variation of anionic precipitation species.	33
Figure 14. Long-term variations of pH and electric conductivity between 1997 and 2011.	35
Figure 15. Long-term variations of nss-SO_4^{2-} concentrations between 1997 and 2011.	36
Figure 16. Long-term variations of NO_3^- concentrations between 1997 and 2011.	36
Figure 17. Long-term variations of NH_4^+ concentrations between 1997 and 2011.	37
Figure 18. Long-term variation of $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$ equivalent ratios between	

1992 and 2008.	37
Figure 19. Seasonal variations of pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of ionic species.	42
Figure 20. Composition ratio (%) of ionic precipitation species in four seasons.	44
Figure 21. Correlations of $\Sigma([\text{NO}_3^-]+[\text{nss-SO}_4^{2-}])$ versus $\Sigma([\text{H}^+]+[\text{NH}_4^+]+[\text{nss-Ca}^{2+}])$ in precipitation.	49
Figure 22. Correlation of $\Sigma([\text{H}^+]+[\text{NH}_4^+]+[\text{nss-Ca}^{2+}])$ versus $\Sigma([\text{NO}_3^-]+[\text{nss-SO}_4^{2-}]+[\text{HCOO}^-]+[\text{CH}_3\text{COO}^-])$	53
Figure 23. Seasonal correlations of $\Sigma([\text{H}^+]+[\text{NH}_4^+]+[\text{nss-Ca}^{2+}])$ versus $\Sigma([\text{NO}_3^-]+[\text{nss-SO}_4^{2-}]+[\text{HCOO}^-]+[\text{CH}_3\text{COO}^-])$	54
Figure 24. Seasonal concentration variations of formic and acetic acids in precipitation.	72
Figure 25. Yearly concentration variations of formic and acetic acids in precipitation.	73
Figure 26. General degradation scheme of carboxylic acid.	73
Figure 27. Concentration correlations between acetate and formate in growing (upper) and non-growing (lower) seasons.	74
Figure 28. Four sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis.	77
Figure 29. Frequency ratios for four sectional inflow pathways of air mass.	77
Figure 30. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-SO_4^{2-}	78
Figure 31. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of NO_3^- concentrations.	79
Figure 32. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of NH_4^+ concentrations.	80
Figure 33. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-Ca^{2+} concentrations.	81

Figure 34. Comparison of sectional ionic concentrations corresponding to the
inflow pathways of air mass. 85

Figure 35. Sectional comparison of ionic compositions corresponding to the
inflow pathways of air mass. 87

Abstract

The collection of the total 724 precipitation samples in Jeju area was made during 1997–2011, and their major ionic components were analyzed by ion chromatography. The concentrations of major inorganic ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) and organic acid species (HCOO^- , CH_3COO^-) were determined.

From the comparison in terms of ion balance, electric conductivity, and acid fraction of precipitation, it was found their correlation coefficients were in the range of 0.933 ~ 0.987, indicating a good quality of the collected data. During the study period, the volume-weighted mean pH and electric conductivity at Jeju area were 4.79 and 21.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. The precipitation was a weak acidic, showing 94% frequency below pH 5.6. The ionic strength of precipitation was 0.24 ± 0.27 mM, indicating 30.8% of total precipitation within a pure rainwater criteria.

The volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of the ionic species in precipitation were in the order of $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$. The marine (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-), anthropogenic (NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-) and soil (nss-Ca^{2+}) species have contributed to the total ionic components of precipitation samples by 43~74%, 16~40% and 0.7~5.3%, respectively.

The correlation coefficients between NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , and NH_4^+ showed high values, indicating the formation of ammonium sulfate and ammonium nitrate due to the neutralization of acidic precipitation substances. The correlation coefficient between Na^+ and Cl^- was 0.99, which indicated an introduction of sea salts to the precipitation in Jeju area.

The variation of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} concentrations showed a distinct

seasonality with higher concentration in winter compared to summer, indicating an increase of fossil fuel consumption and a possibility of long-range transport of air pollutants from continental area by the westerly wind in winter season. The nss-Ca²⁺ concentration was also shown the highest in winter. Furthermore, it has increased comparatively in spring season, possibly due to a soil influence including the Asian Dust.

The acidity contributions by sulfuric and nitric acids were 58.1 and 35.7%, respectively. Meanwhile the acidity contributions by formic and acetic acids were 3.7 and 2.5%, respectively. The free acidity was 33.0%, showing high in summer and low in spring. On the other hand, the neutralization factors by ammonia and calcium carbonate were 0.52 and 0.22, respectively, especially showing high neutralization contribution by calcium carbonate in spring season.

Based on the factor analysis, the precipitation components were influenced by the order of marine > anthropogenic > soil and biogenic sources at Jeju area. Furthermore, the back trajectory analysis explained that the concentrations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ and nss-Ca² were higher when the air masses came from China continent to Jeju area, on the other hand, their concentrations were lower when from the North Pacific Ocean.

I. 서 론

강수의 산성화는 화산, 낙뢰, 유기물 분해, 해양의 DMS (dimethyl sulfide) 산화 등 자연적으로 발생하는 산성 물질들에 의해서도 일어날 수 있다. 그러나 대부분은 화석연료의 사용에 기인하고 있으며, 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안 되는 기간에 급진전되고 있다(홍상범, 1998). 특히 강수의 산성화는 화석연료의 사용량 증가와 밀접한 관계가 있으며, 최근 급속한 산업화와 경제 성장에 따른 에너지 사용량 증가로 인위적 요인에 의해 급격히 심화되고 있어 산업시대의 산물로 인식되고 있다. 화석연료의 사용량 증가는 각종 대기 오염 물질과 더불어 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)을 발생시켜 강수의 산성화를 심화시키는 역할을 한다(부준오, 2013).

산성비는 1852년 영국의 R. A. Smith가 산성가스가 식물에 악영향을 끼친다는 것을 처음으로 관찰한 이래 1872년에 보고서에서 "acid rain" 란 용어를 처음 사용하였고 석탄연소가 빗물의 산도를 변화시키는 주요 요인이라고 발표하였다(Erisman *et al.*, 1995; Cowling, 1982). 산성비는 수중 생태계의 파괴, 농작물의 생산성 저하, 산림의 파괴(Casado *et al.*, 1989), 건축물의 부식(Camuffo, 1992) 등 인간의 건강에 크게 영향을 미쳤다. 이러한 산성비의 영향이 큰 관심사로 부각되기 시작한 것은 1972년 스톡홀름에서 개최된 유엔환경회의에서 산성비에 의해 물고기가 떼죽음을 당했다는 스웨덴 농림수산부의 보고서가 발표되면서 부터이다. 이후 여러 국가에서 호수, 산림, 식생에 대한 피해 사례가 연이어 보고되었으며 이러한 피해가 넓은 지역으로 확산되면서 피해 유형도 더욱 복잡한 양상으로 나타나기 시작하였다(홍상범, 1998).

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 국가 간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제로 비화되기도 하였다(정상림 등, 1992). 그리고 최근에는 선진국뿐만 아니라 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것

으로 조사되고 있다.(김양균 등, 1990)

동아시아 지역에서도 높은 인구 밀도와 급격한 에너지 사용량 증가로 인해 많은 양의 대기오염물질들이 방출이 되면서 강수의 산성화가 급진전되고 있다(Zhang *et al.*, 2007). 산성비를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료 연소 과정에서 발생하는 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)이다. 이들을 대기 중에 존재하는 오존, 과산화물(HCOO·, CH₃COO·), 탄화수소 등에 의해 산화되어 강한 산성 물질로 전환된다(Arsene *et al.*, 2007; 김건 등, 1994).

산성비는 국지적인 오염원 외에도 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 동시에 받기 때문에 산성 오염물질과 같은 대기오염물질의 월경(transboundary) 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다(김나경 등, 2004; 전영신 등, 1994). 이미 심각한 산성비의 피해를 받고 있고 인접국가들 간의 분쟁을 겪은 북미, 북서유럽 등은 산성비에 대한 정책 수립과 연구에 심혈을 기울이고 있으며 향후 대책에 대한 논의가 다양하게 이루어지고 있다(강창희 등, 2007).

최근에는 급속한 경제발전과 산업화의 영향으로 우리나라를 포함한 동아시아 지역은 이러한 산성비 문제에 봉착하고 있으며, 앞으로 인접 국가들 간에 민감한 환경문제로 비화될 소지를 안고 있다. 동아시아지역의 대기질 악화에 관한 환경문제가 대두되면서 1990년대에는 이 지역의 산성비에 관한 연구가 집중 보고 되었다(김상백 등, 2006). 그 결과 1993년 일본에서 동아시아지역 산성비 전문가들이 참석한 국제회의가 최초로 개최되었다. 이후 수차례의 지속적인 국제협의를 통해 동아시아지역의 산성우 모니터링에 대한 국제 공동연구의 필요성이 제기되었다. 2001년에는 한국, 중국, 일본 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성비 모니터링 네트워크(EANET)가 본격 가동되기 시작하면서 이 지역의 산성우 모니터링 결과가 속속 보고되고 있다(EANET, 2013; Fujita *et al.*, 2000).

동북아시아지역은 세계 인구 1/3 이상이 밀집되어 있고, 급속한 경제성장, 생산활동 증가로 대기오염이 급격히 심화되는 추세를 보이고 있다. 동북아시아 국가들 중에서도 중국은 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 한국, 북한 등의 순으로 나타나고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 세계은행과 아시아개발은행의 지원을 받아 네덜란드 Wageningen대 Hordijk 등이 수행한 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서에 의하면 동아시아

아 지역에서의 SO₂ 방출량은 1990년에 2,900만 톤이었지만, 2020년에는 총 배출량이 8,000~11,000만 톤까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Carmichael *et al.*, 1997).

특히 동아시아 국가들 중에서 중국은 급속한 공업화로 인해 가장 많은 대기 오염물질을 방출하고 있다. 중국의 SO₂ 배출량은 2006년에 NASA 연구(INTEX-B mission)를 통해 밝혀진 아시아 총 배출량 4,710만 톤 가운데 3,100만 톤을 배출하고 있다. 그리고 2001년부터 2006년까지 SO₂ 배출량이 36% 증가한 것으로 보고되고 있다(Zhang *et al.*, 2007). 또 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia) 공동연구에 따르면 한반도에 침적되는 황산화물의 약 20%(46만5천 톤)가 중국에서 유입된 것으로 나타나고 있다. 이러한 원인은 중국이 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있고, 석탄의 황 함량이 1990년에 1.27%, 2000년에 1.08% 등으로 비교적 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 이에 반해 우리나라는 연간 SO₂ 배출량이 약 50만 톤으로 동아시아 지역의 87%를 차지하고 있는 중국에 비해 약 5% 정도의 수준을 나타내고 있다(강공연 등, 1999).

중국의 질소산화물 배출량 역시 빠른 속도로 증가하고 있다. 동북아 4개국 중에서 중국의 질소산화물 배출량은 70%를 차지하고 있고, 아시아 배출량 3,670만 톤 중 2,080만 톤을 차지하고 있다. 더욱이 최근에 산업체와 자동차 사용량 증가에 따른 에너지 수요 확대 등으로 질소산화물 배출량은 계속해서 증가할 것으로 예측되고 있다(Huang *et al.*, 2008).

우리나라 대기 상층부의 바람 분포를 보면 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있다. 이는 중국에서 배출되는 대기 오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울에 서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 에어로졸 뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출되는 인위적 기원의 대기오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995).

중국의 오염물질은 아황산가스의 23%, 먼지의 18% 정도가 한반도로 장거리

이동되는 것으로 나타나고 있고, 그 양은 매년 5~10%의 증가율을 보이고 있다. 반면 한국의 아황산가스 발생량은 석탄산업의 사양화와 정유사의 탈황시설 및 가정 연료의 천연가스 사용 증가로 오히려 매년 2% 정도 감소하고 있어서 한국의 산성비 피해에 대한 중국의 기여도는 시간이 갈수록 높아질 것으로 예측된다. 또한 Shim 등에 의하면 1994~1998년 한국의 대기오염물질을 조사한 결과 아황산가스는 연평균 40%, 질소산화물은 49%가 중국으로부터 유입되어 강수로 침적되고 있는 것으로 조사된 바 있다(Huang *et al.*, 2010; Shim *et al.*, 2004).

그러나 우리나라에서는 이러한 중국의 영향에 대한 확실한 근거 자료를 아직 충분히 확보하지 못한 상태이며 최근 들어 이에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 실정이다. 이런 대기오염 문제는 중국, 일본을 포함한 주변지역 국가들이 공동실태 조사, 기술협력, 인적교류 확대 등 공동대처를 통해 풀어 나가는 것이 가장 이상적인 해결 방법이라 할 수 있다. 이를 위해 우리는 중국 공해에 대한 피해를 평가하고, 아황산가스 발생 저감, 산성비 대책 등을 해결하고 감시하기 위한 기초 자료를 지속적으로 확보해 나가야 할 것으로 보인다.

우리나라에서는 1983년 이후 환경부에서 서울을 비롯한 대도시 및 주요 공업 단지를 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(Carmichael *et al.*, 1997; 문길주 등, 1997; 김기현 등, 1997; 장광미 등, 1996; 이호근 등, 1995; 서명석 등, 1995; 박경윤 등, 1994; 강창희 등, 1992). 대기오염물질은 확산 영역이 넓고 장거리 이동이 가능하기 때문에 국지적인 오염이 결국은 모든 주변 국가들에 영향을 미친다. 이러한 주변 국가의 오염 영향을 파악하기 위해서는 자체적인 오염원이 없는 청정지역에서 오염물질의 농도를 지속적으로 측정해야 한다.

제주지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 또한 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 중요한 지역이다(Hong *et al.*, 2011). 특히 산성비의 경우, 국내에서도 많은 연구 결과들이 발표되고 있지만 대부분 1~2년 정도의 단기간의 연구

이고, 한정적이고 특정 사례분석에 대한 연구가 대부분이다. 최근에 미세먼지 문제를 비롯하여 황사, 산성비 등은 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련해서 심각한 환경문제로 부각되고 있다. 그리고 이와 관련된 연구들은 앞으로 불거질 소지가 큰 환경 문제에 대한 국가적 분쟁, 마찰에 대비하기 위하여 지속적인 상시 모니터링 연구가 필요하다. 산성비 역시 장기적인 변화를 관찰하고, 국가 차원의 적절한 대책과 정책 수립을 위하여 지속적인 상시 모니터링이 필요하며 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서 제주의 대기오염성분 분석 자료들은 우리나라의 대기오염 농도측정은 물론 대기환경의 장기적인 변화에 대한 연구나 인접 국가들의 영향을 평가하기 위하여 중요한 기초자료로 활용될 수 있다(Park *et al.*, 2003; Roet *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 1998, 2000; Huebert and Bates, 1998). 또한 한반도의 대기질에 영향을 미칠 수 있는 대기오염원과 그 이동경로를 규명하는데 중요한 자료로 활용될 수 있다(Kang *et al.*, 2003, 2002; 김원형 등, 2003).

본 연구에서는 1997년부터 2011년까지 장기간에 걸쳐 제주지역 강수를 채취하여 강수 오염성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고, 산성비의 오염특성을 다각도로 조사하였다. 이를 위해 강수의 산성화 및 중화반응 특성, 산성물질의 기원과 산성화 기여도, 대기 오염물질의 발생 기원과 장거리 이동 특성 등을 검토하였다. 그리고 이를 기초로 제주지역 강수의 오염특성을 종합적으로 규명하기 하고자 본 연구를 수행하였다.

II. 연구 방법

1. 측정기기

1) 강수 채취기

강수 채취기(Shinil, SL-4-001, Korea)는 채수구 내경이 253 mm인 자동시스템을 사용하였다. 자동 채취기는 수분감지 센서가 부착되어 있어서 강수 시 덮개가 자동으로 열리고 강수가 그치면 닫히도록 제작되었다. 또 채수구는 부식 방지를 위해 스테인레스강 재질을 사용했으며, 불순물의 흡착 및 오염 최소화를 위하여 내부 벽을 테프론으로 코팅하였다. 또 채수구 외부에는 히터가 설치되어 있어 동절기에 강설도 채취(4°C 유지)할 수 있는 시스템이며, 시료 채수병은 2 L 용량의 폴리에틸렌 용기를 사용하였다.

2) Ion Chromatograph (IC)

강수의 수용성 이온 성분들은 Metrohm사의 Modula Ion chromatograph와 Dionex 사의 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrosep Cation C4-150 분리관, 음이온(Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) 분석에는 Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다. 그리고 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)과 미량이온(F^- , CH_3SO_3^-)은 IonPac AG11/IonPac AS11 분리관과 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하여 분석하였고 검출기는 모두 Conductivity detector를 사용하였다.

3) pH Meter 및 Conductivity Meter

강수의 pH meter (ORION, 720A, USA)와 Combination pH Ross Electrode (ORION, 81-02, USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 Conductivity Meter (Thermo Electron, ORION 3 Star/013005MD electrode, USA)를 사용하여 측정하였다.

2. 시료 채취 및 분석

1) 강수 시료 채취

강수 시료는 제주대학교 자연과학대학 옥상(33°26'N, 126°33'E, 해수면 고도 304 m)에 강수 채취기를 설치하여 1997년 1월부터 2011년 12월까지 총 15년에 걸쳐 매 강수별로 총 724개 강수시료를 채취 하였다(Figure 1). 강수 채취기의 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 부유물질의 유입으로 인한 오염을 최대한 방지하였다. 채취된 강수 시료는 실험실로 옮겨 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 그리고 일부를 분취하여 pH와 전기전도도 측정하고 주요 강수 이온 성분을 분석에 이용하였다. 또 일부는 chloroform을 한두 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관한 상태에서 유기산 분석 등의 극미량 성분 분석용 시료로 이용하였다(Kang *et al.*, 2003).

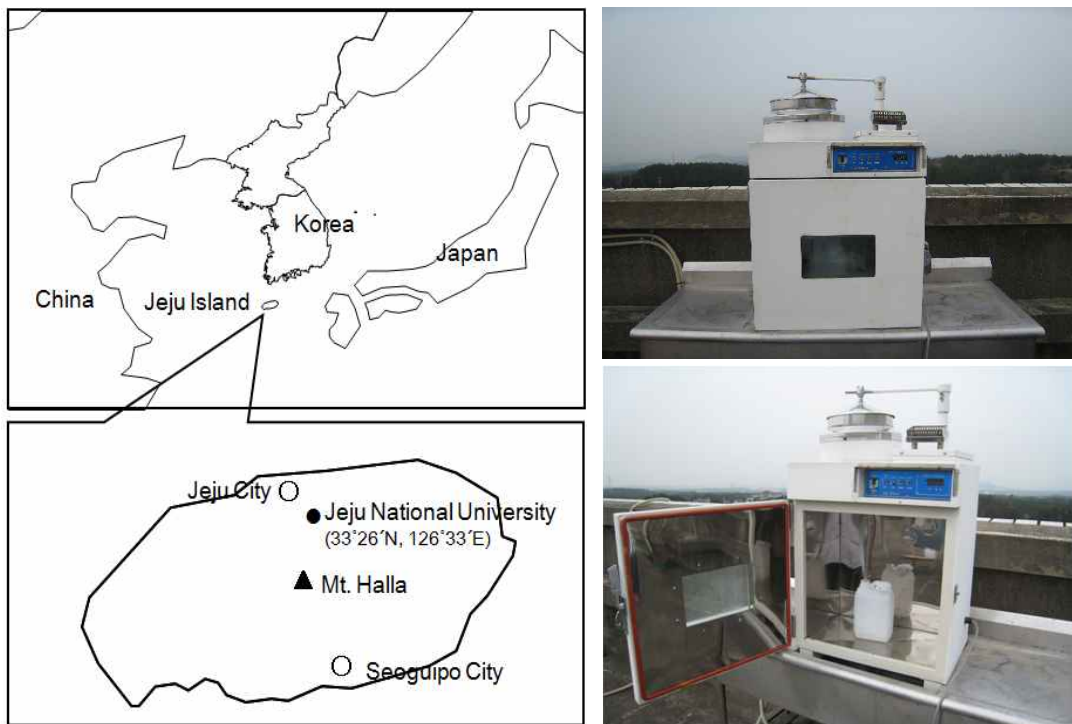


Figure 1. Sampling location and installed rain sampler.

2) 강수 시료 분석

(1) pH 및 전기전도도 측정

채취된 강수 시료는 실험실로 옮긴 후 일부를 분취하여 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH와 전기전도도를 측정하였다. 그리고 즉시 측정이 어려운 이온 분석용 시료는 다시 일부(~125 mL)를 취하여 -20°C 냉동고에 보관하였다. 강수 시료의 pH를 측정하기 전에 pH Meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 및 6.97 완충용액(25°C)을 사용하여 보정한 다음 측정하였다. 전기전도도 역시 시료 소량을 분취하여 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 Conductivity meter (TOA사, CM-11P, 일본; ORION사, 105, 미국)와 전극 (TOA, CVP-101P; ORION, 011050)을 사용하여 측정하였다. Conductivity Meter는 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ KCl 표준용액(이온전도도 = 25°C에서 146.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)과 $5.0 \times 10^{-4} \text{M}$ KCl 표준용액(이온전도도 = 25°C에서 73.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하여 교정 후 사용하였다. 이때 사용한 KCl 표준용액은 실험실에서 Aldrich 사의 순도 99.99% KCl을 초순수(~18 M Ω)에 용해시켜 제조된 용액을 사용하였다.

(2) 양이온 분석

강수의 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 성분은 냉동 보관한 시료를 분석 직전에 4°C 냉장실에서 녹인 후 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm , 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 이용하여 분석하였다. 양이온은 Ion Chromatograph법으로 동시에 분석하였고, 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC에 의한 양이온 분석은 Table 1과 같이 Metrosep Cation C4-150 분리관을 사용하였고, 분리조건은 용리액 유속 1.0 mL/min, 시료주입부피 50 μL , 4.0 mM nitric acid 용리액이다. 이때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)는 검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 표준편차를 이용하여 구하였고, 이렇게 구한 기기검출한계(98% 신뢰수준)와 변동계수(CV)는 Table 2와 같았다.

$$\text{표준편차(standard deviation) SD} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{변동계수(coefficient of variation) CV} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 (\%) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{IDL} = \text{SD} \times 3.14 \quad (98\% \text{ confidence level, } n = 7) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) 음이온 분석

강수의 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_2^-)은 양이온과 마찬가지로 강수 시료를 분취하여 여과 후 Ion Chromatograph법으로 동시에 분석하였다. 음이온 표준용액은 1차 표준물질(99.999% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99% KNO_3 , 99.99% NaCl)을 사용하여 조제하거나 IC용 1000 $\mu\text{g/L}$ 표준용액을 초순수로 적절히 희석하여 조제하였다. 그리고 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였다. 5종 음이온은 Table 1과 같이 Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 용리액 유속 0.7 mL/min, 시료주입부피 50 μL , 1.0 mM NaHCO_3 /3.2 mM Na_2CO_3 용리액, 100 mM sulfuric acid 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 이러한 음이온 분석의 IC 기기검출한계와 변동계수는 Table 2와 같다.

(4) 유기산 분석

강수의 유기산 이온(HCOO^- , CH_3COO^-) 및 미량 이온(F^- , CH_3SO_3^-) 성분은 -20°C 에 냉동 보관한 시료를 4°C 냉장실에서 녹인 후 Ion Chromatograph로 분석하였다. 표준검정곡선 작성 시 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 $\mu\text{g/L}$ 이며, 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다 (Andreae *et al.*, 1987). 유기산 분석에는 Dionex IC와 Metrohm IC를 병행하여 사용하였으며, 분리조건은 Table 1과 같다. Dionex IC의 경우, 분리관은 IonPac AG11과 IonPac AS11, ASRS (SRS 100 mA) 써프레스, 전도도검출기 (range = 1 μS)를 이용하여 기울기 용리법으로 분석하였다. 이 때 분리조건은 유속 1.2 mL/min, 시료주입부피 200 μL , 0.5 mM NaOH /5 mM NaOH 용리액이며, 용리액은 0.5 mM NaOH 용액을 유속 2.5 mL/min로 5분, 5 mM NaOH 용액으로 4분, 다시 0.5 mM NaOH 용액으로 7분 동안 흘려주었다 (Andreae *et al.*, 1987;

Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998). Metrohm IC에서는 Metrosep-A-SUPP-16 분리관, 200 mM sulfuric acid 써프레서 용액, 컬럼 온도 55°C의 조건으로 미량성분 4종을 동시에 분석하였다. 이 때 용리 조건은 용리액 유속 1.5 mL/min, 시료주입부피 100 µL, 25.0 mM NaOH/3.0 mM Na₂CO₃ 용리액이며, 이러한 IC 분석의 기기 조건을 요약하면 Table 1과 같다.

Table 1. Instrumental conditions for IC analysis.

Instrument	Cation	Anion	Organic acid	
IC	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC	Dionex IC	Metrohm IC
Column	Metrosep Cation C4-150	Metrosep A-SUPP-5	IonPac AG11, IonPac AS11	Metrosep A-SUPP-16
Eluent	4.0m nitric acid	1.0mM NaHCO ₃ , 3.2mM Na ₂ CO ₃	0.5mM NaOH, 5mM NaOH	25.0mM NaOH, 3.0mM Na ₂ CO ₃
Suppressor		Metrohm 753 (100mM, H ₂ SO ₄)	Dionex ASRS	Metrohm 753 (200mM, H ₂ SO ₄)
Flow rate	1.0mL/min	0.7mL/min	2.5mL/min	1.5mL/min
Injection volume	50µL	50µL	200µL	100µL

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).

Species	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
IDL (µg/L)	2.2~9.1	1.5~6.0	4.4~13.9	2.6~15.1	2.6~14.8
CV (%)	1.1~3.1	0.4~1.8	1.5~4.2	0.8~7.7	0.8~4.4
Species	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻
IDL (µg/L)	1.7~25.3	3.5~11.3	2.2~8.0	21.8~25.1	11.6~12.0
CV (%)	0.6~7.3	1.0~3.2	0.6~2.0	6.5~8.3	3.1~4.3
Species	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	
IDL (µg/L)	1.4~1.9	0.7~1.9	0.9~2.0	1.7~1.8	
CV (%)	0.9~1.2	0.4~1.2	0.6~1.3	1.1~1.2	

3) 역궤적 분석

역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다(Draxler and Rolph, 2013). 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 14층으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 해발고도 1500 m를 기준으로 하였으며, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다(강창희 등, 2006). 또 측정지점의 좌표는 제주지역의 북위 33°26', 동경 126°33' 지점으로 설정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 데이터 신뢰도 조사

강수시료의 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 결과가 크게 달라질 수 있다. 따라서 분석 데이터의 신뢰도 확보를 위한 정도관리/정도보증(QA/QC, quality assurance /quality control) 과정을 거칠 필요가 있다(한진석 등, 2011; Sequeira *et al.*, 1995; Harrison *et al.*, 1983). 일반적으로 강수 시료분석의 신뢰도를 확인하는 방법으로는 주로 양이온과 음이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지(Ion balance) 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도를 비교하는 전기전도도(Electric conductivity) 비교법이 가장 많이 사용되고 있다(김상백 등, 2006). 그러나 이외에 산분율(Acid fraction, AF) 비교법을 이용하면 pH, 측정전도도, 각종 이온성분 농도를 종합적으로 포괄하여 데이터의 정확도를 평가할 수 있다(Kramer *et al.*, 1996). 본 연구에서는 분석 데이터의 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 신뢰도를 확인하였다(강창희 등, 2007; 홍상범, 1998). 그리고 이러한 여러 방법들을 병행하여 강수분석 데이터의 정확도를 비교하면 계통오차를 추정할 수 있고, 또 오류가 있는 분석 데이터들을 효과적으로 확인할 수 있는 장점이 있다.

1) 이온수지 비교

모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합이 정확히 일치해야 한다(Huang *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2003; 김강진 등, 1991). 하지만 모든 성분들을 전부 분석하는 것이 불가능하기 때문에 실제로 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 강수 시료의 경우 대체적으로 용액의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있다. 따라서 주요 이온 성분들 간의 이온수지(ion balance) 즉 양

이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관성이 클수록 분석 데이터의 정확도가 우수한 것으로 평가할 수 있다. 본 연구에서는 양이온 당량농도 합 (Σ_{Cation})과 음이온 당량농도의 합(Σ_{Anion})을 아래의 식 (1), (2)로 계산하여 두 양 간의 이온수지를 비교하였다(Tiwari *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2003; 이보경, 1999; 심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982).

$$\Sigma_{\text{Cation}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Sigma_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

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. 이렇게 구한 양이온과 음이온 당량농도 합 간 상관관계를 Figure 2에 나타내었다. 만일 강수 성분이 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 음이온뿐이면 이론적으로 양이온과 음이온 당량농도 합은 정확히 일치해야 한다. 그리고 두 양의 상관계수(r)는 1의 값을 나타내야 한다. 본 연구의 분석 데이터는 Figure 2의 결과와 같이 상관계수(r)가 0.974로 큰 상관성을 보여 분석 데이터의 신뢰도는 양호한 것으로 확인되었다. 그러나 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들은 강수에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하는 편차와 분석과정에서의 오차에 기인한 편차로 판단할 수 있다(Ayers *et al.*, 1991). 그리고 식 (3)을 이용해 양이온 농도 합과 음이온 농도 합 간의 불균형도(% imbalance)를 조사하여 그 결과를 Table 3에 수록하였다.

$$\% \text{ imbalance} = (T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / (0.5 \times (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})) \quad \dots\dots\dots (3)$$

그리고 불균형도 즉 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ 와 $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$ 과의 관계로부터 데이터의 분산 정도를 확인한 결과를 Figure 3에 도시하였다. 일반적

으로 강수 분석에서 데이터의 분산도가 25% 이하이면 분석 데이터가 양호한 결과를 나타내는 것으로 평가되고 있다. 이 기준은 설정 원칙보다는 연구자의 연구목적에 따라 다소 차이를 보인다. Galloway 등은 초창기 연구에서 10%로 할 것을 제안하였으나 이 후 연구에서는 25%로 설정하고 있으며, 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 어느 정도 완화할 수도 있다(Liken *et al.*, 1987; Galloway *et al.*, 1982).

본 연구에서는 총 724개 시료의 분석 데이터 중에서 28개를 제외한 모든 데이터들이 25% 범위를 만족시켜 분석 결과가 비교적 양호한 것으로 평가되었다. 또 Figure 2, 3의 결과를 보면 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비는 농도가 높을수록 낮아 양이온 합과 음이온 합 간의 불균형도(% imbalance)가 감소하고, 농도가 낮을수록 상대적으로 증가하는 경향을 보였다(심상규 등, 1994). 이 결과들을 종합하면 이온물질 함량이 적은 시료일수록 불균형도(% imbalance)가 크고, 반면에 이온물질 함량이 큰 시료일수록 불균형도가 낮은 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들에 대해서는 반드시 재분석을 실시할 필요가 있다(강창희 등, 2007).

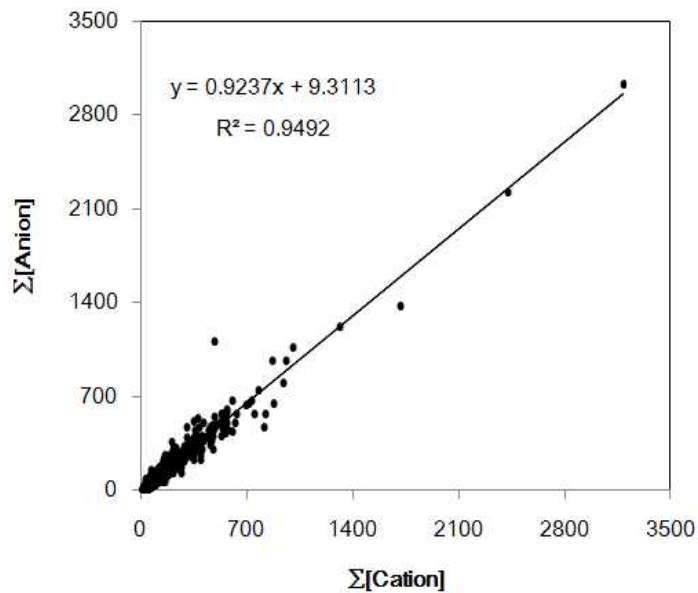


Figure 2. Correlation of $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ in precipitation.

Table 3. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression result		% imbalance	
Number of point	724	< 5% imbalance	489
Slope	0.9237	5%-15% imbalance	154
Intercept	9.3113	15%-25% imbalance	53
Correlation coefficient(r)	0.974	> 25% imbalance	28

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

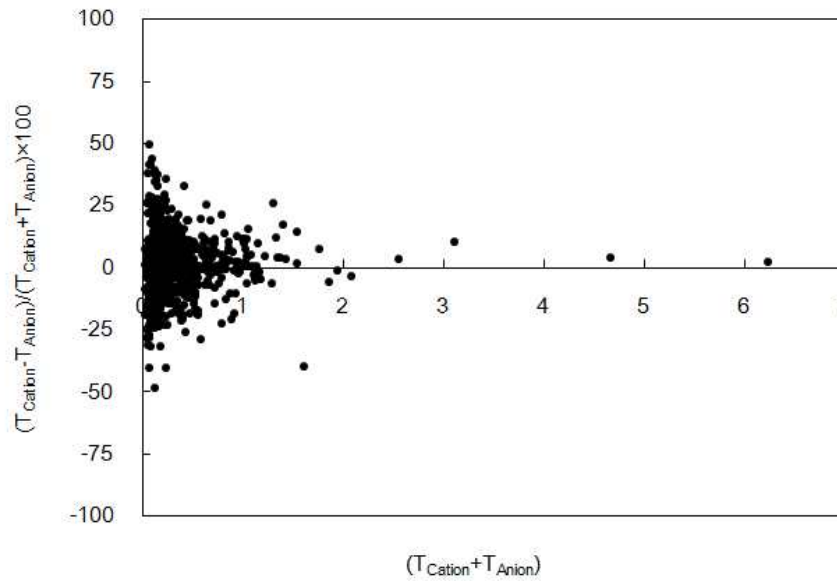


Figure 3. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$.

2) 전기전도도 비교

강수시료는 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이온 성분들의 당량전도도와 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 전기전도도는 전해질의 농도에 비례한다. 또한 용액이 무한히 묽을 경우 농도가 0에 가까워지고, 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들의 양에 의해 결정된다(안운선, 1996). 일반적으로 강수 용액의 이온세기가 10^{-4} M 이하인 경우에 이온 성분들의 당량 전도도 및 농도를 이용하여 용액의 전도도를 계산할 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강수에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기전도도 값을 나타낸다. 강수의 경우 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이러한 방법으로 이론 전도도를 계산하더라도 큰 오차를 발생시키지 않는다. 그리고 이렇게 계산한 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 분석 데이터의 정확도를 평가할 수 있다.

이론 전기전도도는 강수 이온성분 분석결과로부터 아래 식 (4)에 의해 계산할 수 있다. 그리고 이 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수 있다. 또한 이를 비교하면 분석 결과의 계통오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq_{H^+}} + \sum_i [Ion]_{eq} \Lambda_{eq} \dots\dots\dots (4)$$

위의 식 (4)에서 $\Lambda_{eq_{H^+}}$ 은 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq}$ 와 Λ_{eq} 는 i이온의 당량농도($\mu eq/L$)와 당량전도도($\mu S/cm$)이다. 당량농도 데이터와 위 식을 이용하여 수소이온과 다른 이온들의 당량농도로부터 이론 전기전도도(σ_{Cal})를 계산하였다. 그리고 이를 측정 전기전도도(σ_{Mea})와 비교하여 회귀분석법으로 상관관계를 조사한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 결과에서 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.987의 값을 보였다. 이와 같이 두 값 간에는 높은 상관성을 나타내었고, 이로부터 분

연구의 분석 결과들은 높은 분석 정확도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

또한 이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ 와 이론 전기전도도와 측정 전기전도도 차의 백분율, $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 간의 회귀분석을 실시하였고, 두 값의 관계를 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도가 크다고 볼 수 있다. 이온수지 비교법에서 확인한 신뢰도 ($\pm 25\%$, imbalance)를 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면, 전기전도도보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타났다. 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상이며, 이런 특성을 나타내는 강수 분석의 경우 데이터의 QA/QC를 위해 전기전도도 비교법을 이용하는 것이 더 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

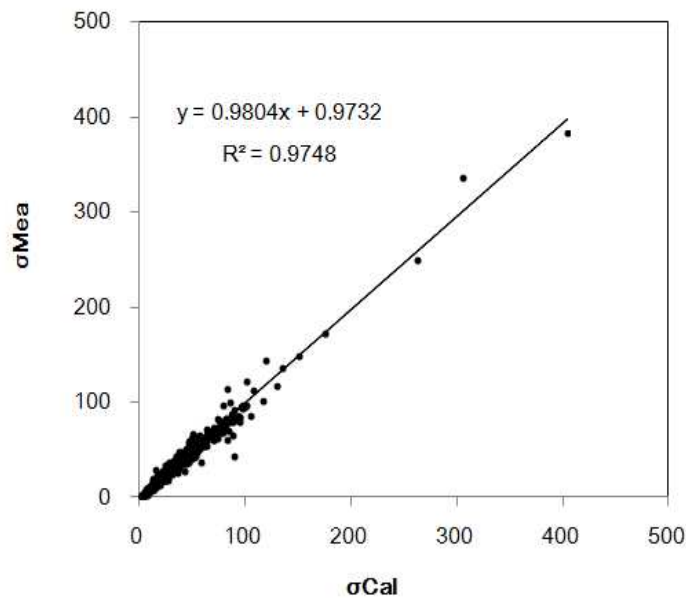


Figure 4. Correlation of σ_{Mea} versus σ_{Cal} for the precipitation components.

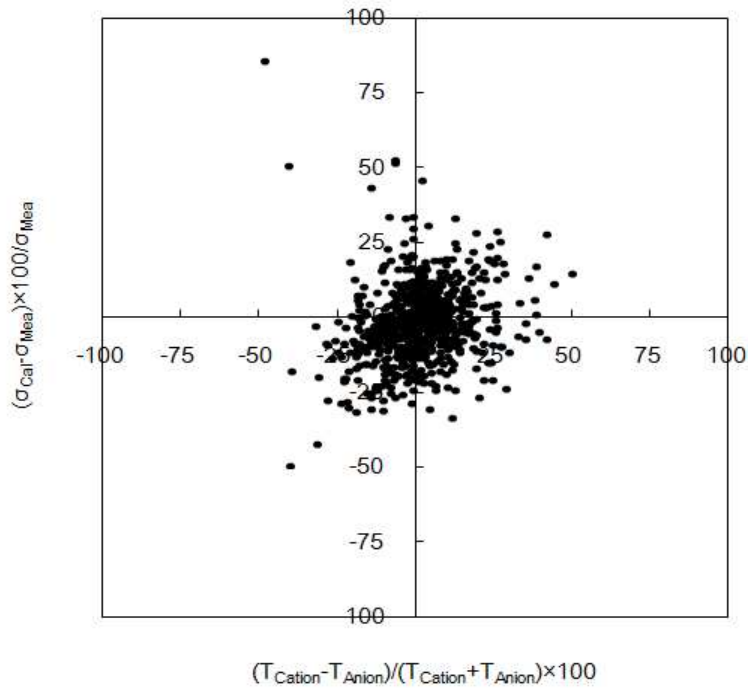


Figure 5. Scattergram of $(\sigma_{\text{Cat}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ versus $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ for the precipitation components.

3) 산분율 비교

강수 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 산도에 영향을 미치는 수소이온 농도와 이온 농도의 분율을 의미한다. 강수에 용해된 이온들의 산분율은 수소이온 농도와 양이온이나 음이온들의 분석 결과로 아래의 식 (5)을 이용하여 이론적으로 계산이 가능하다. 그러나 산분율은 양이온이나 음이온의 분석 결과가 없더라도 용액의 전도도나 수소이온농도(혹은 pH)를 측정하면, 양이온과 음이온의 농도가중평균당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식 (6)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 이 두 가지 방법으로 계산된 AF 값을 비교하면 분석 정확도를 확인할 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \dots\dots\dots (5)$$

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCat} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{\left[\frac{\sigma}{H^+}\right] - \Lambda_{eqH^+} + \bar{\Lambda}_{eqCat}} \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)에서 $\bar{\Lambda}_{eqCat}$ 는 양이온(H^+ 제외)들의 부피가중 평균 당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eqAn}$ 은 음이온들의 부피가중 평균 당량전도도이며, Λ_{eqH^+} 는 H^+ 의 당량전도도이다. 또 위 식과 관련된 나머지 식은 Table 4와 같다. 위의 식들을 이용하여 양이온과 음이온의 분석 농도로 부터 AF를 구하고, pH와 전기전도도를 이용하여 계산한 AF 값을 비교 이온수지와 전기전도도를 포함하는 보다 포괄적인 방법으로 분석 정확도를 확인할 수 있다.

본 연구기간 동안 채취한 총 724개의 시료에 대해 측정된 pH와 전기전도도, 분석 결과로부터 식 (5)와 (6)를 이용하여 산분율을 계산하였다. 또한 이 두 가지 결과로부터 얻어진 상관관계를 Figure 6에 도시하였다. Figure 6에서와 같이 이 두 가지 방법으로 계산한 AF 간에는 상관계수(r)가 0.933의 값으로 우수한 상관성을 보였다. 이처럼 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법과 함께 본 연구의 분석 데이터들은 높은 정확도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 4. Equations for the calculation of electric conductivity and acid fraction.

Equation	Unit	Meaning
$\sigma = [H^+] \Lambda_{eqH^+} + \sum [Ion]_{eqi} \Lambda_{eqi}$	$\mu S/cm$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda}_{eqAn} = \sum_j w_{eqj} \Lambda_{eqj}$	$\mu S/cm$	Concentration-weighted average equivalent conductivity
$\bar{\Lambda}_{eqCat} = \sum_k w_{eqk} \Lambda_{eqk}$	$\mu S/cm$	
$AF = \frac{[H^+]}{[An]} = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCat} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{\left[\frac{\sigma}{[H^+]}\right] - \Lambda_{eqH^+} + \bar{\Lambda}_{eqCat}}$	—	Acid fraction

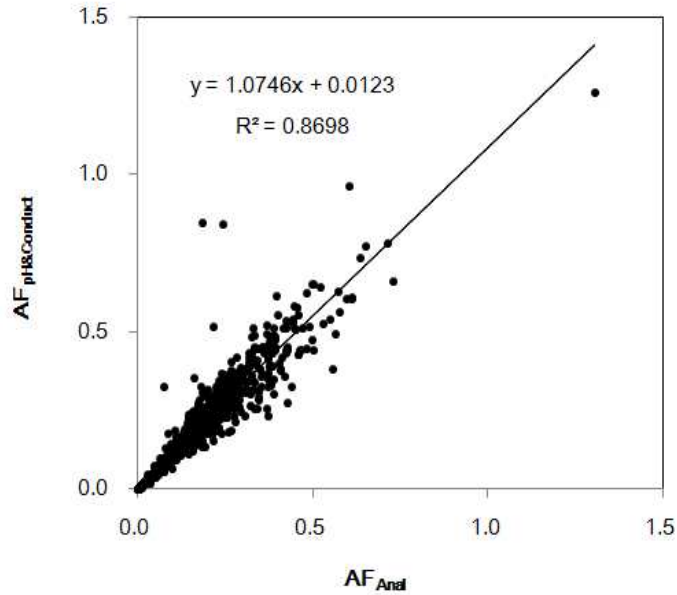


Figure 6. Correlation of $AF_{pH\&Conductivity}$ versus AF_{Anal} .

2. 강수 성분의 농도

1) 강수 이온 농도

보통 비나 눈이 내리는 경우 지상의 공기가 청정화 되는 것은 강수 입자의 낙하에 따라서 하층 대기 중의 오염물질이 세정(wash out) 되기 때문이다. 지상에서 채취되는 강수 성분에는 세정(rain out 및 wash out) 과정에 의한 대기 물질이 혼합되어 있다. 따라서 일련의 강수에 포함된 이온의 농도는 처음에는 높지만 강수가 지속되게 되면 그 농도가 낮아져 일정한 값을 유지하게 된다(현진욱, 2005).

또 강수량, 강수 강도, 강수 지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등이 강수의 조성에 영향을 미치게 되는데 구름의 생성, 성장과정에서 대기 중으로 방출된 기체상의 SO_x , NO_x 와 이들의 산화에 의해 형성되는 황산염, 질산염은 응결핵으로 작용하며 이러한 성분들은 에어로졸의 주요 성분이 되기도 한다(이호근 등, 1995; 허철구 등, 1994). 이와 같은 세정효과를 확인하기 위하여 강수량, 풍속과 이온 성분들의 농도를 비교한 결과 강수량과 이온의 농도와는 반비례 관계를 나

타냈지만 풍속과 이온 농도의 경우에는 풍속이 커질수록 이온 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 강수량에 의해서 세정효과가 크게 작용하기는 하지만 풍속이 커질수록 농도가 증가하는 것은 토양 등에서 대기 중으로 유입되는 분진량 증가에 의해 강수에 의한 세정효과가 커지기 때문인 것으로 해석하고 있다 (Zhang *et al.*, 2007; 홍상범, 1998).

본 연구에서 1997~2011년에 채취한 총 724개 강수 시료의 pH, 전기전도도와 주요 이온성분 분석결과를 타 지역과 비교하였고, 그 결과를 Table 5에 수록하였다. 이때 H⁺의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO₃⁻의 농도는 pH를 이용하여 $[HCO_3^-] = 10^{(pH-11.3)}$ 의 식으로 계산한 결과이다(Avila, 1996; 김건 등, 1994; Stumm *et al.*, 1981). 또 nss-SO₄²⁻과 nss-Ca²⁺은 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)으로 아래의 식 (1), (2)에 의해 계산한 결과이다(Seto *et al.*, 2000). 식에서 [SO₄²⁻], [Ca²⁺], [nss-SO₄²⁻], [nss-Ca²⁺], [Na⁺]은 각 이온의 당량농도(μeq/L)이며, 계수 0.121, 0.044는 해수에서 SO₄²⁻/Na⁺와 Ca²⁺/Na⁺의 비를 의미한다.

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.044 \times [Na^+] \quad \dots\dots\dots (2)$$

연구기간의 강수량을 가중한 부피가중평균(Volume-weighted arithmetic mean; VWM) pH는 4.79를 나타내었고, 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 21.9 μS/cm로 조사되었다. 이 같은 강수의 산성도는 한반도 주변국인 일본, 중국의 배경 지역 및 한반도 배경지역의 평균 pH(~4.8)와 거의 일치하는 것이다. 그리고 한반도 배경지역에서 pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도가 ~80%, pH 4.5 이하의 강산성우 발생 빈도가 10~30%로 조사되고 있다. 본 연구에서 제주시 지역의 산성비 빈도는 pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도가 94%, pH 4.5 이하의 강산성우 발생 빈도가 27%로 이보다 다소 높은 경향을 보이고 있다(김상백 등, 2006).

또한 주요 강수 이온성분들의 부피가중평균당량농도(μeq/L)는 Cl⁻ > Na⁺ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > H⁺ > Mg²⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > PO₄³⁻ > NO₂⁻ >

$\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 나타났다. 강수 성분들 중 비교적 높은 농도를 나타낸 것은 Cl^- , Na^+ 와 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분으로 각각 63.78, 61.49, 29.7, 23.75, 18.21 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 이들 성분들은 주로 해염 유입에 의한 해양기원 성분과 인간의 활동에 의해 발생하는 인위적 기원의 성분들이다. 그 다음으로는 토양기원의 nss-Ca^{2+} 이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. 반면에 HCOO^- 와 CH_3COO^- 농도는 1.87, 1.27 $\mu\text{eq/L}$ 로 훨씬 낮았고, 해양 기원의 MSA (methane sulfonic acid) 역시 0.04 $\mu\text{eq/L}$ 로 아주 낮은 농도를 나타내었다.

또한 Table 5에 제주지역 강수의 주요 이온성분 분석 결과를 타 지역과 비교하였다. 국내 청정지역인 고산(Network Center., 2005), 안면도(김상백 등, 2005), 또 일본 Okinawa (Sakihama *et al.*, 2008), 중국 Shenzhen (Huang *et al.*, 2010), Shanghai (Huang *et al.*, 2008), 타이완 남부지역(Tasi *et al.*, 2011)의 측정 결과를 본 연구와 상호 비교하였다.

먼저 주요 2차 오염물질인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 농도는 제주지역에서 각각 37.14, 18.21, 23.75 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. 이를 국내 배경지역인 고산, 안면도와 비교해 본 결과, 3가지 성분 모두 1.0~1.5배 낮은 농도를 나타내었다. 또 일본의 청정지역인 Okinawa와 비교해 보면, 제주지역이 NO_3^- 는 2.6배, NH_4^+ 는 2.5배 더 높고, SO_4^{2-} 는 1.5배 더 낮은 결과를 나타내었다. 그러나 이를 중국의 산업지역인 Shenzhen, Shanghai, 그리고 타이완 남부지역과 비교해 본 결과에서는 SO_4^{2-} 는 제주지역이 1.7~5.3배, NO_3^- , NH_4^+ 는 각각 0.9~2.7, 1.4~3.4배로 타이완 남부지역에서 NO_3^- 이 다소 낮은 경우를 제외하면 중국에서 훨씬 더 높은 농도를 나타내고 있다.

반면에 해염 기원의 Na^+ , Cl^- 농도는 본 연구에서 각각 61.49, 63.78 $\mu\text{eq/L}$ 로 중국의 Shenzhen에 비해 각각 5.5배, 3.1배 더 높고, 일본의 Okinawa 보다는 더 낮은 결과를 나타내었다. 특히 일본의 Okinawa는 제주지역에 비해 Na^+ , Cl^- 농도가 각각 5.0배, 5.5배 높은 값을 나타내었다(Figure 7). 이처럼 해염성분의 농도가 높은 것은 본 연구를 수행한 제주시 지역이 해양과 인접해 있어서 해염입자의 유입이 많았기 때문인 것으로 추정된다.

Table 5. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of precipitation in Jeju and other sites.

Site	This study	^a Gosan	^b An-myeun	^c Oki-nawa	^d Shen-zhen	^e Shang-hai	^f Southern Taiwan
pH	4.79	4.74	4.81	4.93	4.56	4.49	-
NH_4^+	23.75	36.0	26.5	9.5	33.5	80.68	50.2
Na^+	61.49	57.8	46.6	308.0	11.2	50.11	97.1
K^+	3.37	8.1	2.7	9.4	1.75	14.89	10.9
Ca^{2+}	11.30	15.4	15.2	25.2	35.4	203.98	53.4
nss- Ca^{2+}	8.60	-	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	14.54	14.6	10.4	63.9	3.26	29.64	32.6
SO_4^{2-}	37.14	47.6	42.3	53.9	64.7	199.59	40.5
nss- SO_4^{2-}	29.70	-	-	-	-	-	-
NO_3^-	18.21	24.8	20.4	7.0	21.9	49.80	15.7
Cl^-	63.78	79.1	46.4	351.0	20.6	58.34	63.1
PO_4^{3-}	2.61	-	-	-	-	0.33	-
NO_2^-	1.98	-	-	-	-	0.23	-
F^-	0.86	-	1.9	-	1.72	11.01	-
HCO_3^-	0.32	-	-	-	-	-	-
HCOO^-	1.87	-	-	-	0.10	0.06	-
CH_3COO^-	1.27	-	-	-	0.03	0.36	-
CH_3SO_3^-	0.04	-	-	-	-	0.00 ₃	-

^aNetwork Center for EANET., 2005, ^b김상백 등, 2005, ^cSakihama *et al.*, 2008, ^dHuang *et al.*, 2010, ^eHuang *et al.*, 2008, ^fTasi *et al.*, 2011.

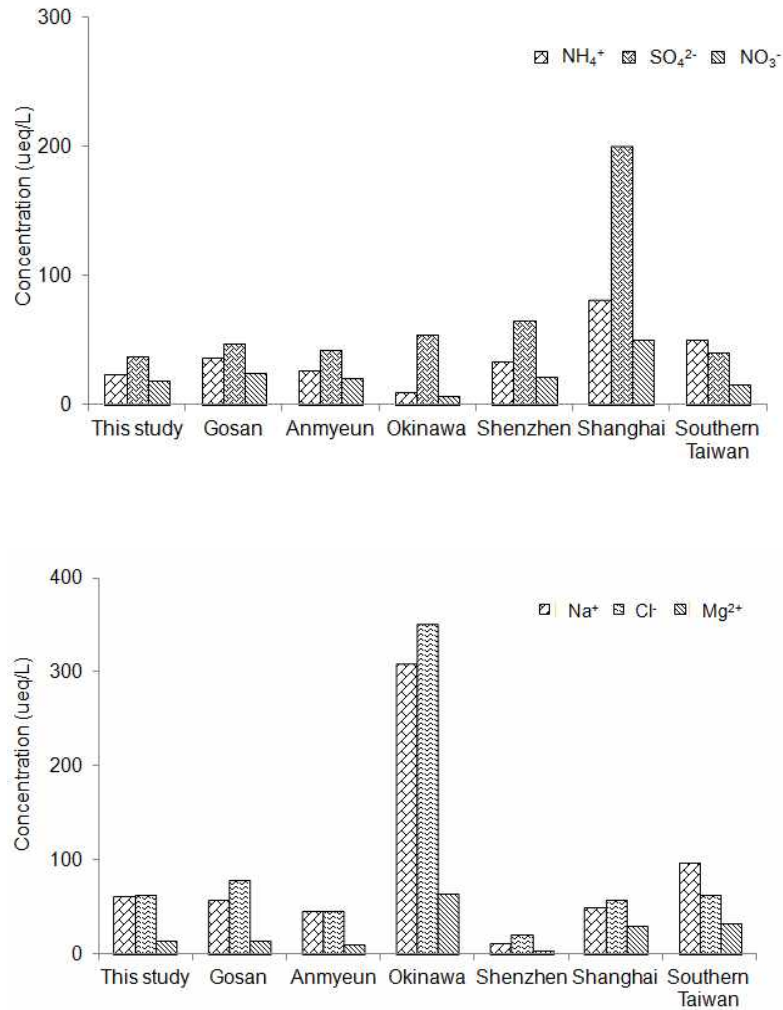


Figure 7. Concentration comparison of the ionic precipitation species at Jeju and other sites.

또한 강수성분의 조성(%)을 조사하여 그 결과를 Figure 8에 비교하였다. 먼저 인위적 기원의 2차 오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 성분은 전체 이온 중에 약 29%를 차지하는 것으로 조사되었다. 이 중 $nss-SO_4^{2-}$ 는 다양한 연소 과정에서 배출된 SO_x 가 광화학반응에 의해 H_2SO_4 로 변환되어 SO_4^{2-} 성분을 생성하게 되며(김관수 등, 2002), 인위적으로는 황 함유 화석연료의 연소나 각종 화학공장 등에서 배출되는 것으로 알려져 있다(배수야 등, 2003).

또 NO_3^- 역시 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO_4^{2-} 와 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 의 경우 낙뢰

나 산불(biomass burning) 등에 의해 자연적으로 발생되어 유입되기도 한다. 그러나 NO_3^- 의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이 크고 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(Anardenne *et al.*, 1999).

NH_4^+ 은 동물의 배설물, 토지경작, 산업공정 등에 의해 배출되며 산성강하물에 대해 중성화 기여도가 큰 물질이다(방소영 등, 2004). 그리고 비농업지역의 경우 NH_3 의 농도가 인구 밀도나 교통량 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다(이학성 등 1999). 일반적으로 대도시나 내륙 지방 빗물에서 이온 성분 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 이 보다 높은 농도를 보이는 것으로 보고되고 있다(Safai *et al.*, 2004). 그러나 제주 지역 강수 이온에서는 NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 이 각각 9.5%와 3.5%의 조성을 나타내어 이러한 내륙지방의 경향과는 차이를 보였으며 상대적으로 해양 성분의 기여도가 큼을 알 수 있다. 그리고 해양 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분은 전체 이온 중에 약 56% 정도를 차지하여 제주도 지역이 내륙에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 6은 강수 이온의 농도를 pH 범위별로 분류하여 정리한 결과이다. 먼저 pH 범위별 빈도를 보면, 제주지역 강수는 pH 4.5~5.0 빈도가 45.6%로 가장 많았던 것으로 조사되었고, 다음으로는 pH 4.0~4.5가 25.4%, pH 5.0~5.5가 21.5%를 차지하여 이 pH 범위의 강수가 92.5%의 비율을 차지하였다. 그리고 이 pH에서 산성도와 중화에 주로 영향을 미치고 있는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 성분들의 농도변화를 비교하였고, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

그림의 결과와 같이 총 724개의 시료 중 72.4%가 pH 5.0 이하의 범위를 나타내었고, 특히 pH 4.5 이하에서는 산성 음이온 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 상대적으로 더 높은 농도를 나타내고 있다(Yi *et al.*, 2010). 반면에 염기성 양이온 NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 은 상대적으로 pH 5.5 이상에서 더 높은 농도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

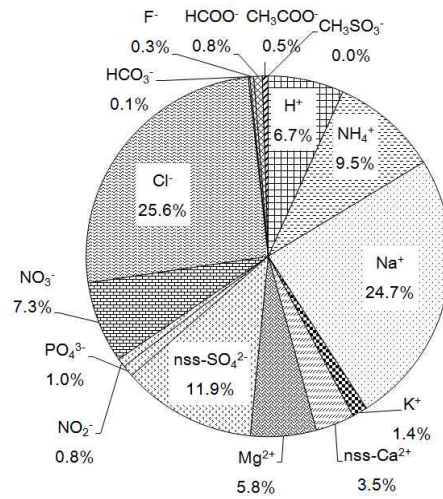


Figure 8. Composition ratio of ionic species in precipitation.

Table 6. Concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of ionic species in accordance with different pH ranges.

Species	>pH4.0	4.0<pH<4.5	4.5<pH<5.0	5.0<pH<5.5	pH5.5<
H ⁺	125.06	51.28	19.20	6.74	1.57
NH ₄ ⁺	59.37	55.98	32.87	21.62	45.09
Na ⁺	208.48	94.68	73.27	38.11	68.33
K ⁺	11.81	5.56	4.08	3.02	6.75
Ca ²⁺	49.34	25.34	18.53	12.10	81.36
Mg ²⁺	47.57	25.44	20.66	9.84	28.08
SO ₄ ²⁻	150.52	99.90	51.41	28.28	79.23
PO ₄ ³⁻	3.74	12.27	1.46	0.97	1.14
NO ₂ ⁻	2.65	2.41	2.67	1.96	0.91
NO ₃ ⁻	74.23	54.65	27.55	14.86	39.40
Cl ⁻	205.94	99.92	75.47	39.40	63.11
HCO ₃ ⁻	0.07	0.11	0.29	0.82	8.62
F ⁻	2.38	1.67	1.16	0.97	1.78
HCOO ⁻	7.63	3.02	2.76	2.26	4.28
CH ₃ COO ⁻	4.09	2.24	1.83	1.83	2.96
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.14	0.11	0.08	0.05	0.06
nss-Ca ²⁺	40.17	21.21	15.42	10.53	78.35
nss-SO ₄ ²⁻	125.30	88.44	42.58	23.71	70.96
No. of Samples	10	184	330	156	44

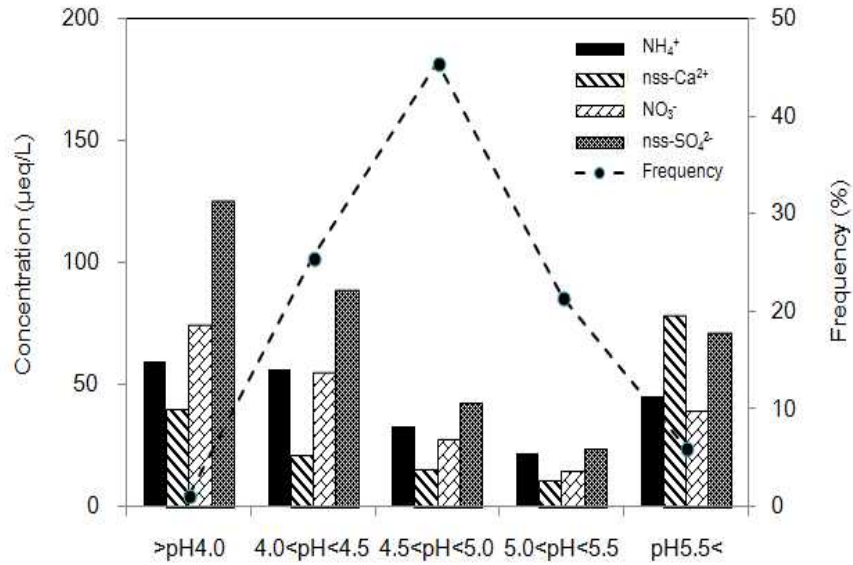


Figure 9. Concentration comparison of major ionic species and frequencies in accordance with different pH ranges.

2) 강수의 이온세기

용액 내의 전해질 이온의 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). 본 연구에서 15년간에 걸쳐 채취한 강수의 이온세기를 구하여 그 빈도를 Figure 10에 나타내었다. 또 이 기간의 강수 이온세기를 계절별로 구분하여 Figure 11에 도시하였다. 제주지역 강수의 이온세기는 평균 0.24 ± 0.27 mM 수준을 나타내었고, 전체 강수의 약 30.8% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내어 비교적 순수한 상태를 유지한 것으로 조사되었다.

계절별로 봄에 0.24 ± 0.22 mM, 여름에 0.15 ± 0.14 mM, 가을에 0.25 ± 0.20 mM, 겨울철에는 0.40 ± 0.48 mM로 겨울철에 가장 높고, 상대적으로 여름철에 낮은 이온세기를 나타내었다. 그리고 순수 강수의 계절별 빈도는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 29.3, 48.6, 23.0, 5.6%이었다. 이처럼 여름철에는 강수의 순수한 정도가 높은 비율을 나타낸 반면, 겨울철에는 순수도가 훨씬 낮고 강수 오염도는 겨울철에 영

향이 더 큰 것으로 나타났다(Tsai *et al.*, 2011; Sequeira *et al.*, 1995). 이는 갈수기인 겨울철 강수가 호우기인 여름철에 비해 상대적으로 오염도가 크다는 것을 의미하는 결과이다. 또한 다른 이유로 단순히 오염 물질의 유입 외에도 겨울철의 세찬 바람 영향으로 해염입자의 유입 영향을 많이 받기 때문인 것으로 보인다. 반면 여름철에 이온세기가 낮은 이유는 많은 강수량에 의한 세정효과로 이온세기가 상대적으로 낮은 것으로 판단된다(부준오, 2013).

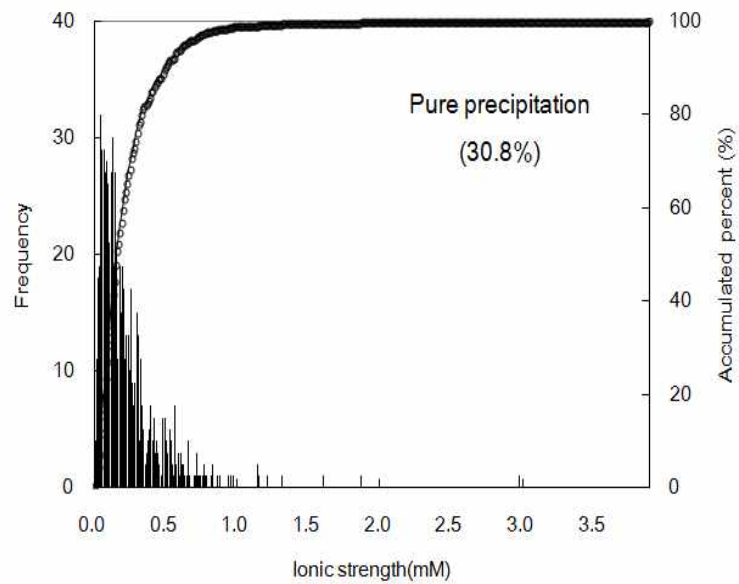


Figure 10. Frequency distribution of ionic strength during the study period.

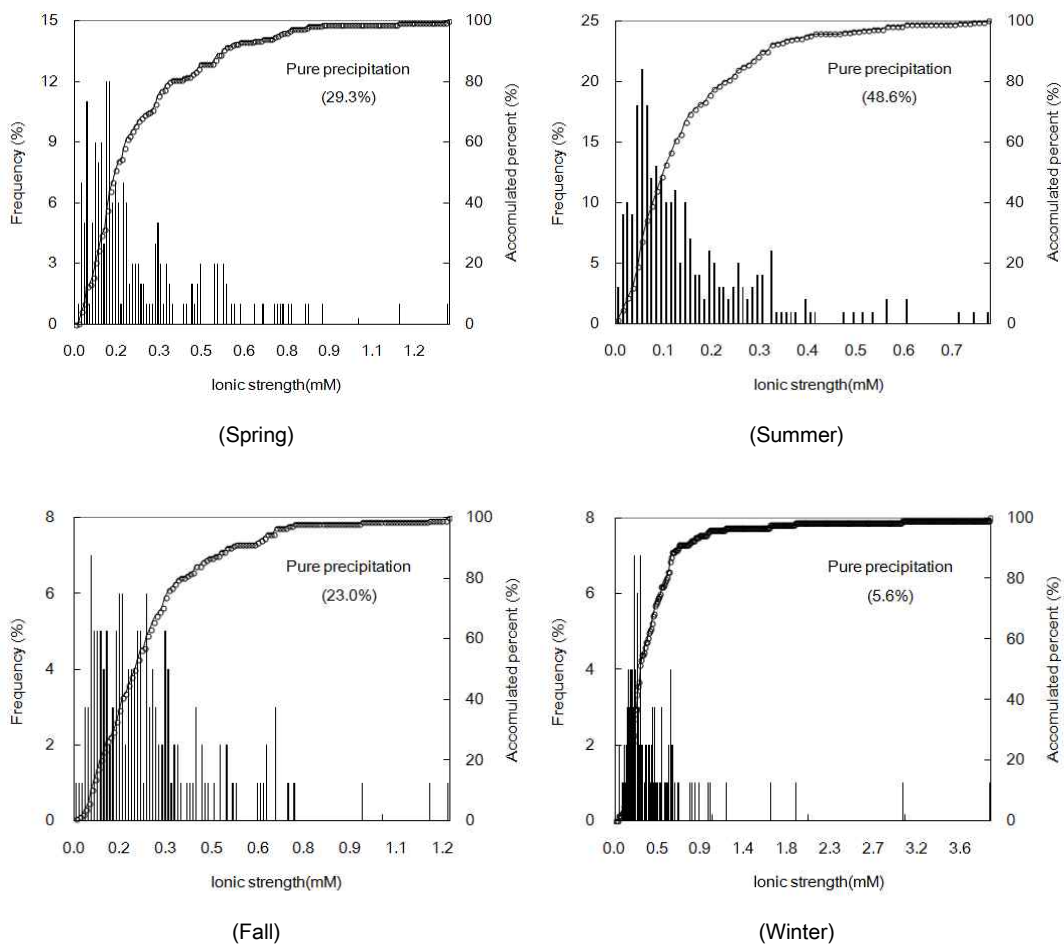


Figure 11. Seasonal frequency distributions of ionic strength.

3. 강수 성분의 장기 변화

1) 연도별 농도 비교

1997년부터 2011년까지 15년 간 제주지역에서 채취한 강수 성분의 농도변화를 연도별로 비교하여 Table 7에 수록하였다. 먼저 주요 2차 오염물질의 농도를 보면, nss-SO_4^{2-} 는 평균 29.7 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었고, 16.0~44.5 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 보였다. 연도별로는 2005년에 44.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고, 1999년에 16.0 $\mu\text{eq/L}$ 로 낮은 농도를 나타내었다. NO_3^- 농도 역시 평균 18.2 $\mu\text{eq/L}$ 와 10.6~25.9 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 보였고 2005년에 25.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대 1999년에 10.6 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다.

이처럼 2005년과 1999년의 큰 농도 차이는 시료 채취 시의 강수량 차이에 기인하는 것으로 추정된다. 2005년 시료채취 시 총 강수량은 814 mm이고, 1999년의 경우 2353 mm이다. 이처럼 강수량이 3배 가까이 차이가 나는 것은 2005년의 여름철 가뭄으로 호우기에 강수량이 크게 감소했기 때문이다. 그러나 1999년에는 6~8월 호우기에 강우일수가 많고 강수량도 다른 해에 비해 가장 많았기 때문이다. 반면에 NH_4^+ 은 15년 평균이 23.8 $\mu\text{eq/L}$ 이고, 9.6~56.4 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 나타내었다. 그리고 2005년에 56.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 2011년에 9.6 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내어 이들 두 성분들과는 최소 농도가 다소 다른 결과를 보였다.

또한 토양 지표성분인 nss-Ca^{2+} 은 평균농도가 8.6 $\mu\text{eq/L}$ 로 2.1~14.2 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였다. 그리고 2001년에 14.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 1998년에는 2.1 $\mu\text{eq/L}$ 의 최소 농도를 보여 앞의 2차 오염물질 성분들과는 서로 다른 연도별 추이를 나타내었다.

해양 기원의 Na^+ 농도는 61.5 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. 그리고 31.2~136.4 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보이고, 2002년에 136.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 2008년에 31.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. Cl^- 은 Na^+ 과 유사하게 평균농도가 63.8 $\mu\text{eq/L}$ 이며 39.2~121.1 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고 2002년에 121.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고 2006년에 39.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 낮아 Na^+ 과 동일한 변화를 보이고 있다(Figure 12, 13). 이처럼 이들 두 성분은 제주도가 사면이 바다로 타 육지 지역보다는 훨씬 더 높은

농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

또 강수의 주요 이온성분을 발생기원에 따라 크게 인위, 해양, 토양 기원으로 분류하여 비교하였다. 이들의 당량 조성비 변화를 1997년부터 2011년까지 연도별로 비교하였고, 그 결과를 Table 8에 제시하였다. 이들 성분들 중에는 해양기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 이 가장 높은 비율을 차지하였고, 그 당량 조성비는 평균 약 50%로 43~74%의 범위를 나타내었다. 다음으로는 주요 2차 오염물질(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)의 당량 조성비가 평균 약 29% 정도를 유지하였고, 16~40%의 범위를 나타내었다. 그 다음으로는 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 의 함량 조성비가 높았으며, 평균 약 3.5%를 차지하고 0.7~5.3%의 범위를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 제주지역 강수 성분은 해양의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 추정되며, 이러한 결과는 일반적인 내륙의 강수 조성과는 다소 다른 결과이다(김상백 등, 2006; 강창희 등, 1999). 다음으로는 인위적 오염원에 의한 영향이 큰 것으로 확인되었으며, 그 다음으로는 토양입자의 유입에 의한 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다.

Table 7. Yearly volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation species during 1997–2011.

Year	n.	Precp.	pH	Condt	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻
1997	60	856	4.78	18.5	16.7	18.5	40.4	3.8	8.3	6.9	31.1	16.7	40.5	0.3	0.6	1.1	0.9
1998	46	1436	4.88	24.4	13.2	19.4	91.5	10.5	2.1	18.0	30.3	16.9	92.4	0.4	0.4	2.5	1.7
1999	50	2353	5.00	13.3	10.0	14.3	38.5	3.2	4.4	11.7	16.0	10.6	40.9	0.5	0.4	1.9	1.0
2000	43	961	4.83	20.5	14.7	16.3	46.7	2.1	9.7	12.2	27.5	16.1	53.8	0.3	0.6	1.3	1.3
2001	46	1219	4.67	28.9	21.2	22.5	76.3	3.4	14.2	17.8	39.1	23.8	76.6	0.2	2.3	3.1	1.8
2002	44	1525	4.68	27.7	21.0	20.4	136.4	2.0	9.8	22.8	22.6	19.4	121.1	0.2	1.4	0.7	0.4
2003	57	1965	4.83	16.5	14.9	25.9	45.0	1.1	6.5	11.2	18.7	13.1	41.0	0.3	1.2	2.7	1.0
2004	48	1376	4.91	21.3	12.4	50.9	66.5	1.4	2.2	11.7	19.0	17.7	70.4	0.4	0.0	0.0	0.0
2005	40	814	4.76	30.0	17.2	56.4	85.8	5.2	10.9	21.5	44.5	25.9	73.4	0.3	0.0	0.0	0.0
2006	49	1378	4.67	21.0	21.5	25.9	40.1	2.4	10.5	11.4	37.4	21.8	39.2	0.2	0.2	1.6	0.8
2007	47	2121	4.67	22.2	21.4	17.6	58.8	3.2	9.0	16.3	30.5	13.5	76.4	0.2	1.1	0.7	0.4
2008	42	1308	4.62	25.3	23.9	19.9	31.2	3.3	10.5	8.7	38.9	23.0	54.8	0.2	1.2	1.6	1.2
2009	44	1248	4.74	20.0	17.9	22.1	47.0	3.3	10.0	16.0	35.1	19.5	54.2	0.2	1.4	3.6	2.7
2010	49	1539	4.96	16.0	10.9	16.6	40.5	3.1	10.1	12.3	24.5	15.4	40.5	0.5	1.1	4.5	2.3
2011	59	1536	4.84	23.3	14.5	9.6	77.7	2.7	10.9	19.6	30.2	19.7	81.7	0.4	1.1	2.6	3.5

*n = number of samples, Precp. = precipitation (mm). Condt = conductivity

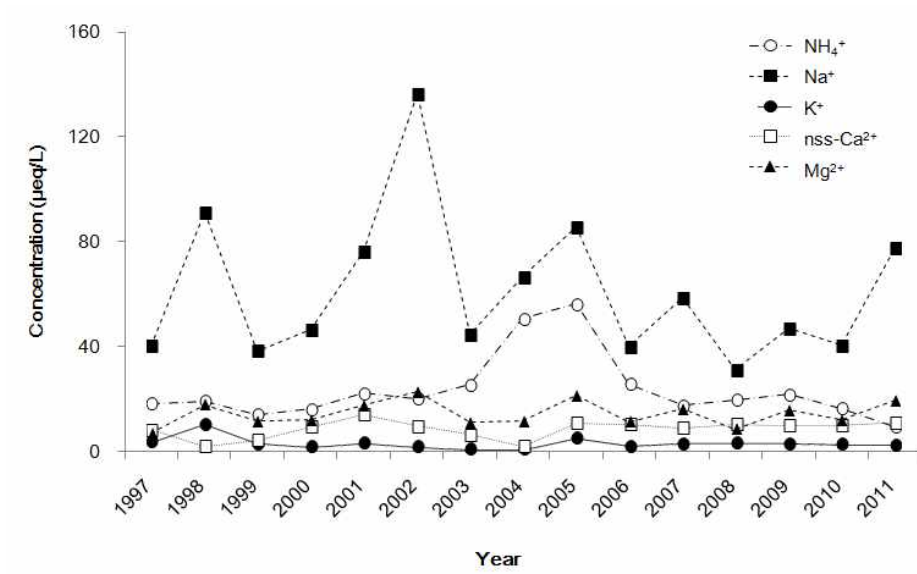


Figure 12. Yearly concentration variation of cationic precipitation species.

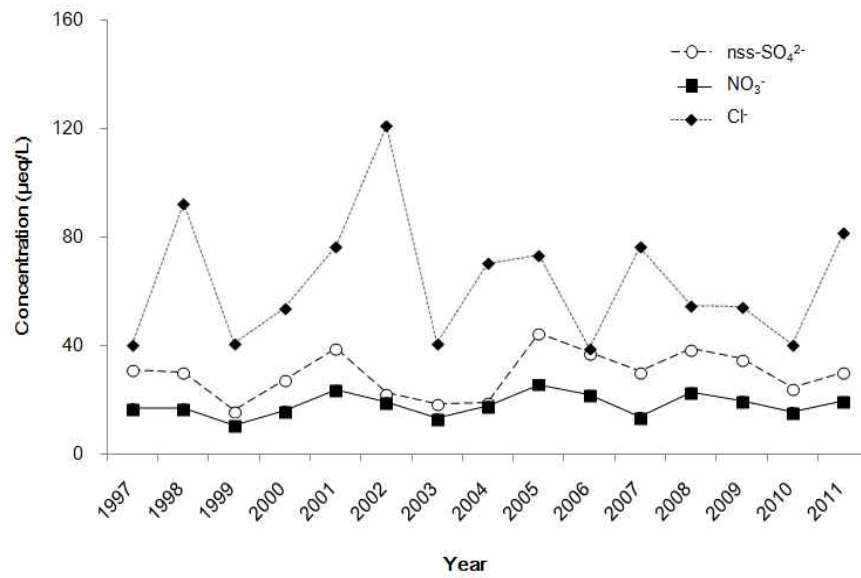


Figure 13. Yearly concentration variation of anionic precipitation species.

Table 8. Yearly source contribution for the major ionic precipitation species.

Year	Ratio (%)		
	Marine	Anthropogenic	Soil
1997	47.2	35.7	4.5
1998	67.4	22.2	0.7
1999	59.4	26.6	2.9
2000	55.6	29.6	4.8
2001	56.4	28.2	4.7
2002	74.1	16.5	2.6
2003	53.2	31.6	3.6
2004	58.8	34.7	0.9
2005	53.0	37.2	3.2
2006	42.6	40.0	4.9
2007	60.8	24.8	3.6
2008	43.3	37.4	4.8
2009	50.0	32.8	4.3
2010	49.1	29.7	5.3
2011	64.7	21.5	3.9

또한 강수의 pH와 전기전도도의 장기 변동추세를 Figure 14, 주요 성분의 농도 장기변동 추세를 Figure 15, 16, 17에 나타내었다. Figure 14에서 보듯이 강수의 pH와 전기전도도는 15년간 뚜렷한 변화를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 그러나 nss-SO_4^{2-} 은 15년간의 장기 변화에서 추세선의 기울기가 0.461로 다소 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 그리고 NO_3^- 은 추세선의 기울기가 0.252로 nss-SO_4^{2-} 보다 다소 낮은 증가 추세를 나타내었다. 다음으로 NH_4^+ 의 장기 변동 추세선은 기울기가 0.006로 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 에 비해 상대적으로 더 낮은 변화를 보이고 있는 것으로 조사되었다.

또한 NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 은 대부분 전구물질인 NO_x 와 SO_2 의 산화과정을 거쳐

생성된 질산과 황산으로부터 유래되고 있다. 그러나 일반적으로 질소산화물은 자동차 등을 비롯한 각종 에너지 사용량과 관련이 크고, 황산화물은 주로 석탄, 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되고 있어서 다소 다른 발생기원을 나타낸다. 따라서 이들 두 성분의 비율을 비교하면 에너지 소비 패턴의 변화를 유추할 수 있다.

동아시아 지역의 SO_2 의 배출량은 1996년을 정점으로 그 증가 속도가 다소 완만해진 것으로 조사되고 있다(한진석 등, 2004; Street *et al.*, 2003). 최근에 중국의 에너지 소비 패턴은 석유 에너지 사용량이 증가하고 있는 반면 석탄 사용량은 상대적으로 낮은 증가율을 보이고 있다. 따라서 이러한 추세가 제주지역 강수에 영향을 미치고 있는지 알아보기 위하여 연도별로 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 의 당량농도비 변화를 비교해 보았다. 그리고 연도별 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 성분비 변화 추세를 Figure 18에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비는 1997년부터 2011년까지 추세선의 기울기가 -0.0016 을 나타내었고, 이러한 결과로 보아 제주지역 강수에서 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 성분의 조성비는 아직 큰 변화가 없는 것으로 추정된다.

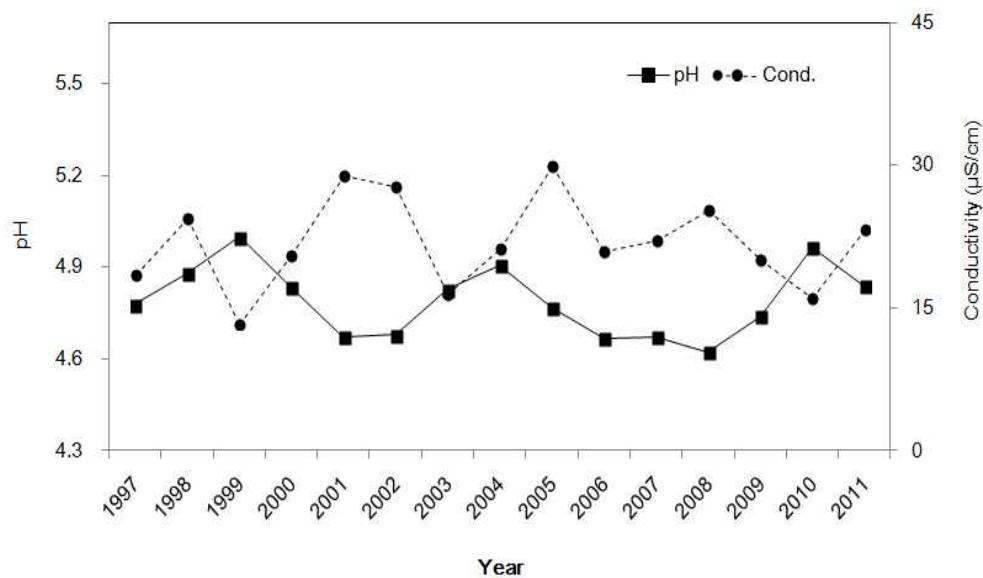


Figure 14. Long-term variations of pH and electric conductivity between 1997 and 2011.

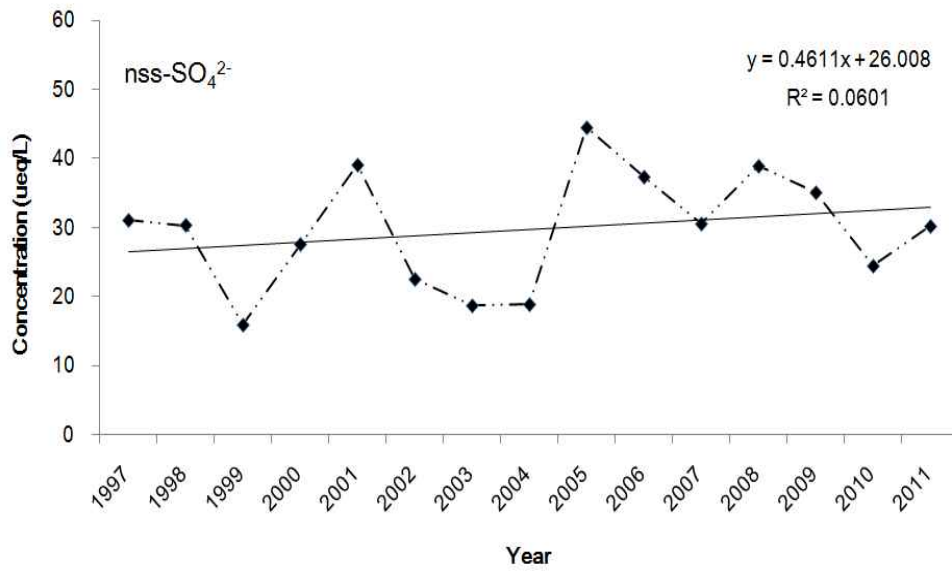


Figure 15. Long-term variations of nss-SO₄²⁻ concentrations between 1997 and 2011.

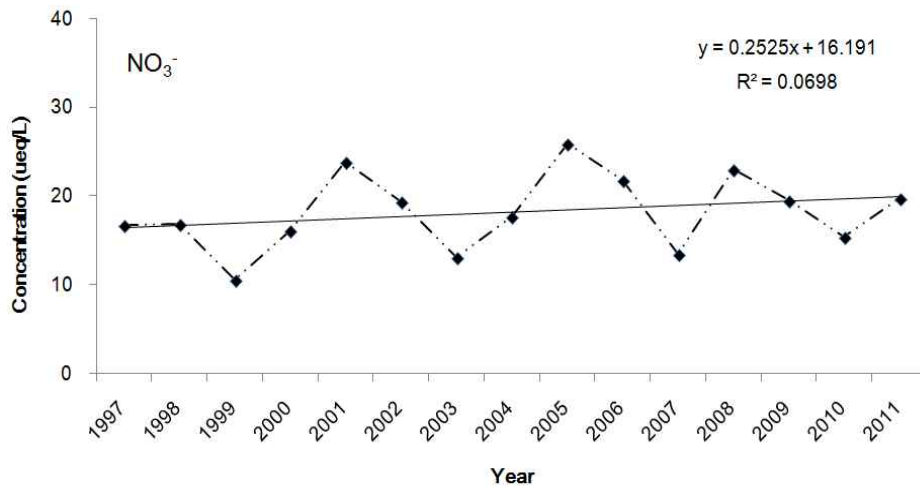


Figure 16. Long-term variations of NO₃⁻ concentrations between 1997 and 2011.

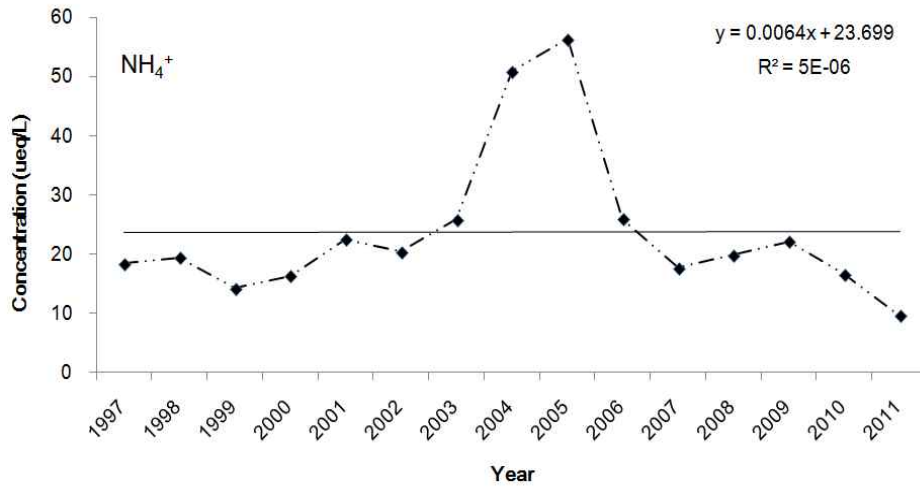


Figure 17. Long-term variations of NH_4^+ concentrations between 1997 and 2011.

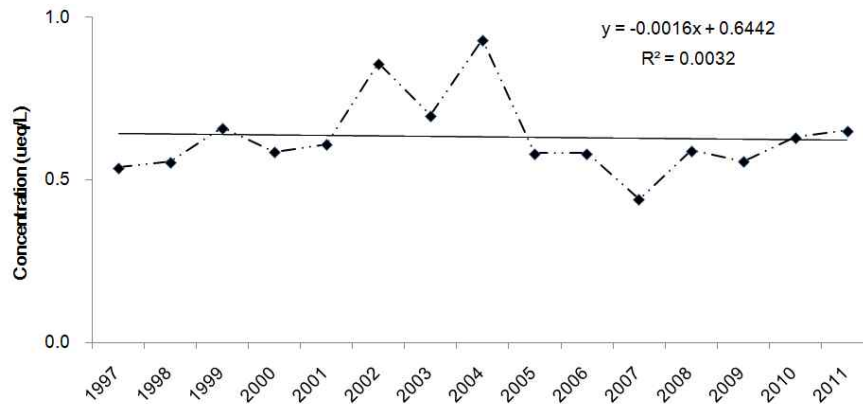


Figure 18. Long-term variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ equivalent ratios between 1997 and 2011.

2) 계절별 특성 비교

제주지역 강수성분의 농도가 계절에 따라 어떠한 변화를 나타내는지 확인해 보기 위하여 시료를 계절별로 봄(3~5월, n=191), 여름(6~8월, n=257), 가을(9~11월, n=152), 겨울(12~2월, n=124)로 분류하였다. 그리고 각 계절별로 pH, 전기 전도도, 이온농도를 분류하여 Table 9에 수록하였다. 표의 결과에서 보듯이 제주

지역 강수의 부피가중평균 pH는 4.79를 나타내었고, 계절별 pH는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 4.7, 4.9, 4.8, 4.5를 나타내었다. Figure 19의 결과와 같이 강수의 산성도는 겨울철에 가장 높고 여름에는 낮았다. 이러한 차이는 겨울철에 난방 등에 의한 에너지 사용량 증가와 갈수기인 겨울철의 강수량이 감소 등이 빗물의 산성화에 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다. 또 전기전도도는 연구기간 동안 평균 21.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고, 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 20.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 16.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 23.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 43.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 이 역시 pH와 마찬가지로 겨울철에 높고, 여름에 낮은 결과를 나타내었다.

강수 이온성분의 당량농도는 연구기간에 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 나타났다. 그리고 계절별로는 봄철에 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 여름에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{PO}_4^{3-}$ 순이었다. 가을에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^-$, 겨울에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 높았다.

Figure 19의 비교 결과에서 보듯이 모든 강수 성분들의 농도는 겨울철에 가장 높고, 여름철에 낮은 경향을 보이고 있다. 이러한 차이는 오염물질의 농도변화와 계절별 강수량이 동시에 영향을 미친 것으로 추정된다. 본 연구에서 시료 채취 시의 총 강수량은 21,633 mm이다. 그리고 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 3,774, 10,045, 5,543, 2,272 mm 정도로 여름과 겨울에 4배 이상 차이를 보이고 있다. 따라서 이러한 강수량의 변화와 겨울철 난방 등의 연료 사용 증가가 강수의 pH, 전기전도도, 그리고 이온성분들의 농도 차이에 크게 영향을 미친 것으로 보인다(Zhang *et al.*, 2007).

특히 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분들의 경우 겨울철에 농도가 가장 높고, 다음으로 봄, 가을의 순으로 높은 추세를 보였다. 성분들 중 인간 활

동과 밀접한 연관이 있는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 이 상대적으로 더 큰 계절별 차이를 보였다. 이런 결과는 에너지 사용량과 상관성이 큰 것으로 판단되며, 또 북서계열 풍향이 우세한 계절에 농도가 증가하는 것으로 보아 대륙에서 발생한 대기오염물질의 유입과도 무관하지 않을 것으로 추정된다.

먼저 nss-SO_4^{2-} 농도는 봄과 겨울철에 각각 37.6, 61.8 $\mu\text{eq/L}$ 의 수치로 높은 값을 나타냈으며 여름철에 19.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 봄과 겨울철에 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 높게 나타나는 것은 북서 계열과 북풍 계열의 풍향이 우세한 봄과 겨울철에 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 받은 것으로 추정된다. SO_4^{2-} 는 1차적으로 대기 중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_x)이 대기 중에서 광화학반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질이다. 이 경우 주변 지역의 발생원은 물론 장거리 이동 오염원의 영향도 함께 고려해야 한다. SO_4^{2-} 의 경우에는 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이라는 보고가 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 해양기원의 DMS가 미생물 활동으로 SO_4^{2-} 로 전환된다.

본 연구에서 SO_4^{2-} 농도는 다른 계절에 비해 오히려 봄과 겨울철에 더 증가하였다. 이는 해양기원의 황 화합물이 SO_4^{2-} 농도 변화에 미치는 영향이 그리 크지 않음을 의미한다. 제주지역의 SO_2 배출량은 화력발전이 55.9%, 난방 22.9%, 산업 활동 13.2%, 수송 분야 8.0% 정도로 기여하는 것으로 조사되고 있다(이호근, 1995). 그러나 제주지역은 산업시설이 많지 않고 인구밀도가 비교적 낮은 편이기 때문에 SO_2 에 의한 오염영향이 다른 지역에 비해 상대적으로 적다. 따라서 강수의 SO_4^{2-} 농도는 자체 오염보다는 외부로부터 유입된 오염원의 영향이 더 크게 나타나는 것으로 추정된다.

NO_3^- 는 봄과 겨울철에 농도가 22.1, 35.9 $\mu\text{eq/L}$ 의 값을 나타내었고 여름철에 12.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 낮은 값을 나타내었다. nss-SO_4^{2-} 와 마찬가지로 봄과 겨울철에 농도가 높은 것으로 미루어 볼 때 북서 계열과 북풍 계열의 풍향에 의한 것으로 추정된다. NO_3^- 는 화석연료 사용량과 관련이 크며 특히 자동차에 의한 기여가 가장 큰 것으로 나타나고 있다. 그리고 산불이나 낙뢰 등에 의한 자연발생적 요인 또는 토양 중 NO_3^- 가 토양입자와 함께 대기 중으로 유입되어 강수에 용해될 수도 있다.

NH_4^+ 은 일반적으로 유기물의 혐기성 분해에 의해 직접적으로 형성되며, 비료

살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향으로 발생된다. 그리고 산성 물질과의 중화반응에 의해 황산염, 질산염 등의 2차 오염물질을 형성한다. NH_4^+ 농도는 겨울(38.0 $\mu\text{eq/L}$), 봄(29.1 $\mu\text{eq/L}$), 여름(19.2 $\mu\text{eq/L}$) 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 와 유사하게 계절변화 경향을 나타내었다. 이들 성분의 조성을 확인한 결과(Figure 20) nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 함량이 연구기간 동안에 28.8% 조성을 차지하였다. 그리고 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 39.7%, 27.9%, 22.2%, 29.4%로 봄에 높고, 상대적으로 가을철에 다소 낮은 경향을 보였다.

해염의 주요 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 농도는 겨울에 높게 나타났다. 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. 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 가을과 겨울철에 각각 80.6, 114.3 $\mu\text{eq/L}$, 86.7, 120.0 $\mu\text{eq/L}$, 19.0, 27.4 $\mu\text{eq/L}$ 의 값을 나타내었다. 특히 이 시기에 낮은 농도를 보인 여름철(47.9, 49.2, 10.5 $\mu\text{eq/L}$)에 비해 큰 차이를 보였고, 이처럼 가을과 겨울철에 높은 농도를 나타내는 것은 강한 바람에 의한 해염입자의 비산이 활발했기 때문으로 판단된다(Carmichael *et al.*, 1997; 박경윤 등, 1994). 또 해염 성분의 조성을 확인한 결과 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 함량이 56.1%를 차지하여 가장 높은 조성비를 보였다. 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 35%, 52.7%, 60.6%, 50.7%로 가을철에 가장 높았다(Figure 20).

반면에 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 은 봄과 겨울철이 각각 17.0, 16.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 여름과 가을철에 비해 약 3~4배 더 높은 값을 나타내었다. 이처럼 nss-Ca^{2+} 이 봄과 겨울철에 농도가 높은 것은 봄철에는 북서 계열, 겨울에는 북풍이 주류를 이루기 때문인 것으로 보인다. 그리고 이 시기에 nss-Ca^{2+} 농도가 높은 것은 대륙에서 이동한 토양입자들이 대기 중으로 유입되어 조성에 영향을 미치기 때문인 것으로 추정된다(박민하 등, 2002). 특히 황사가 집중되는 봄철에 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 의미한다. 또한 이온 조성을 비교한 결과(Figure 20)에서도 봄

과 겨울철이 각각 7.6%, 3.6%로 봄철에 가장 높은 조성을 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 9. Seasonal pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation species.

Species	Spring (n=191)	Summer (n=257)	Fall (n=152)	Winter (n=124)	Overall (n=724)
pH	4.7	4.9	4.8	4.5	4.79
Conductivity	20.9	16.0	23.3	43.0	21.9
H ⁺	17.9	13.1	15.1	35.4	16.75
NH ₄ ⁺	29.1	19.2	20.1	38.0	23.75
Na ⁺	38.7	47.9	80.6	114.3	61.49
K ⁺	2.7	2.2	4.9	5.1	3.37
Mg ²⁺	12.4	10.5	19.0	27.4	14.54
nss-Ca ²⁺	17.0	5.5	4.3	16.5	8.60
nss-SO ₄ ²⁻	37.6	19.9	24.3	61.8	29.70
PO ₄ ³⁻	0.2	0.2	0.4	2.2	2.61
NO ₂ ⁻	0.1	0.4	0.5	0.4	1.98
NO ₃ ⁻	22.1	12.4	16.9	35.9	18.21
Cl ⁻	39.6	49.2	86.7	120.0	63.78
HCO ₃ ⁻	0.3	0.4	0.3	0.1	0.32
F ⁻	1.0	0.9	0.7	1.1	0.86
HCOO ⁻	3.1	1.7	1.5	2.3	1.87
CH ₃ COO ⁻	2.1	1.1	0.9	1.7	1.27
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.1	0.0	0.0	0.0	0.04

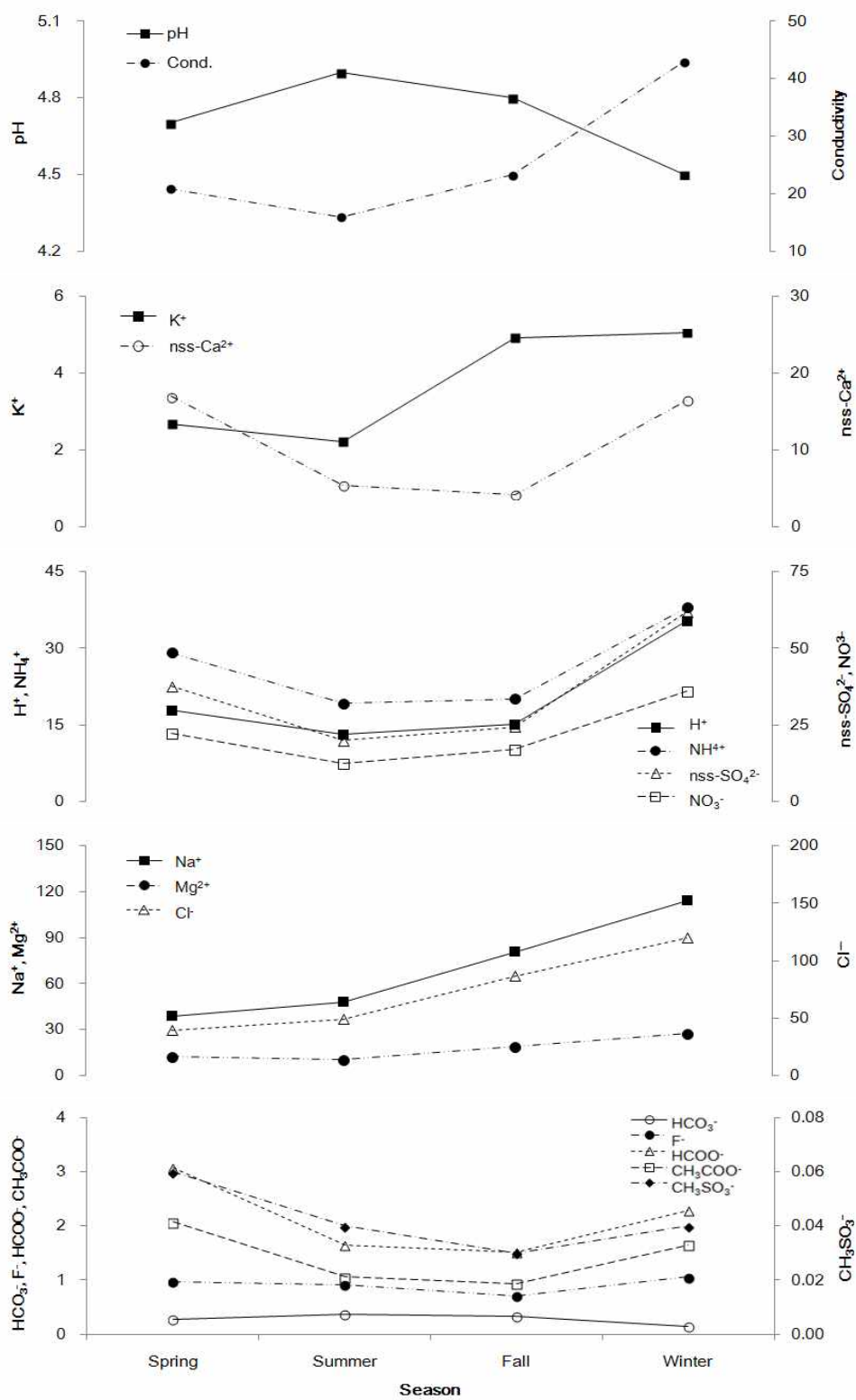
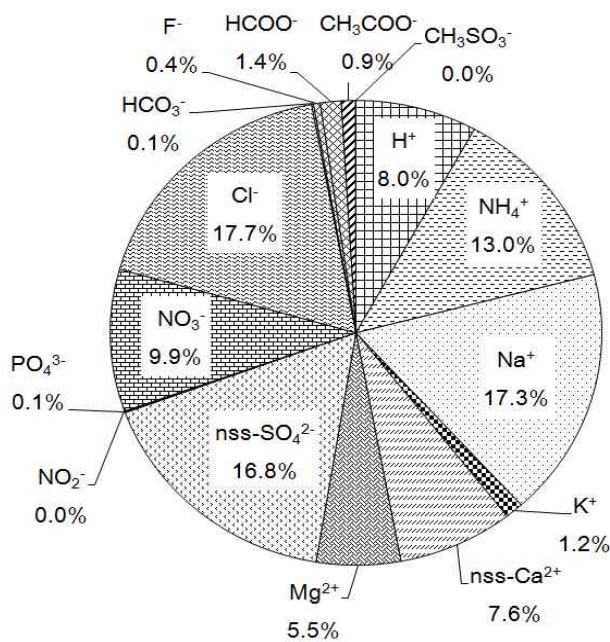
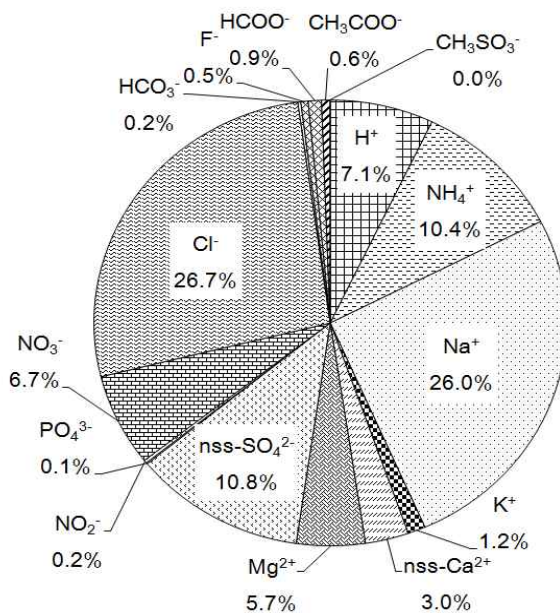


Figure 19. Seasonal variations of pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of ionic species.

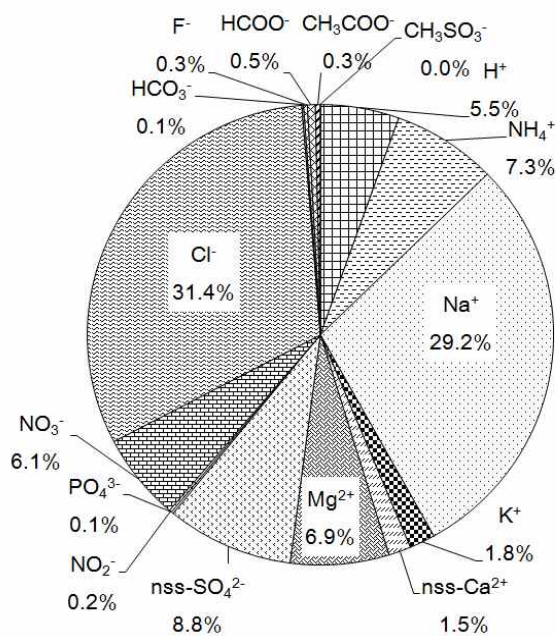


(Spring)

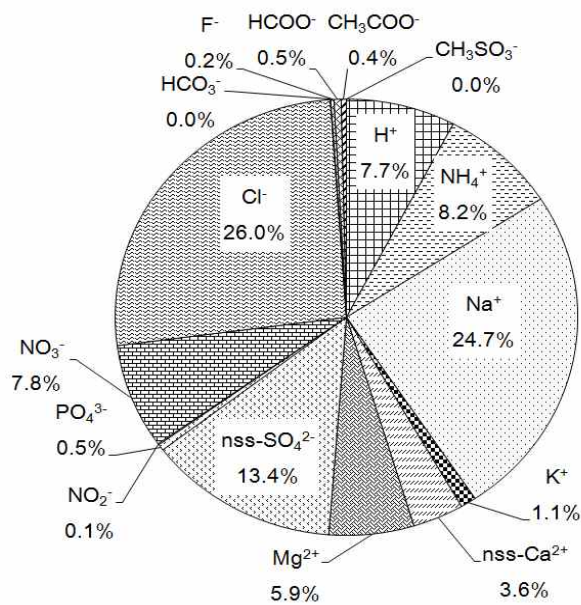


(Summer)

(continued)



(Fall)



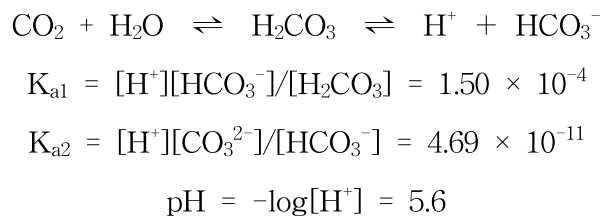
(Winter)

Figure 20. Composition ratio (%) of ionic precipitation species in four seasons.

4. 강수의 오염 특성

1) 산성화 특성

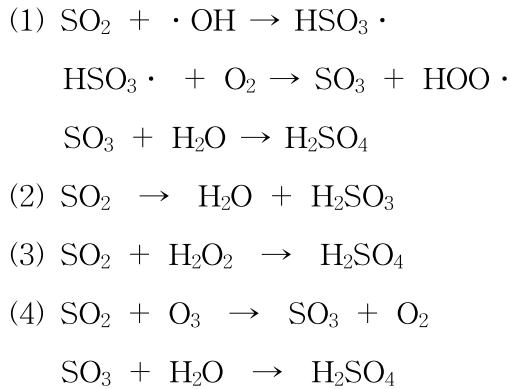
공기 중의 이산화탄소가 물에 용해되면 물은 아주 약한 산성을 띠게 된다. 아래의 반응과 같이 CO₂(약 380 ppm)가 25°C, 1 atm에서 물에 녹아 화학평형에 다다랐을 때 용액은 H₂CO₃의 해리반응으로 pH 5.6을 유지한다. 그리고 이 pH를 산성비의 기준으로 정하고 있다.



이처럼 산성비 기준은 pH 5.6이지만 다른 산성 물질의 용해 영향으로 빗물의 pH는 5.6 이하인 경우가 대부분이며, pH 4.0~4.5인 산성비가 빈번히 내리고 있다. 산성비의 주요 원인 물질인 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)은 일부 자연적으로도 생성되지만, 대부분은 인위적 활동에 의해 발생한다. 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 하이드록시 라디칼(·OH), 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂), 과산화물, 탄화수소 등과 반응하여 황산, 질산 등과 같은 강한 산성 물질로 전환된다(김건 등, 1994).

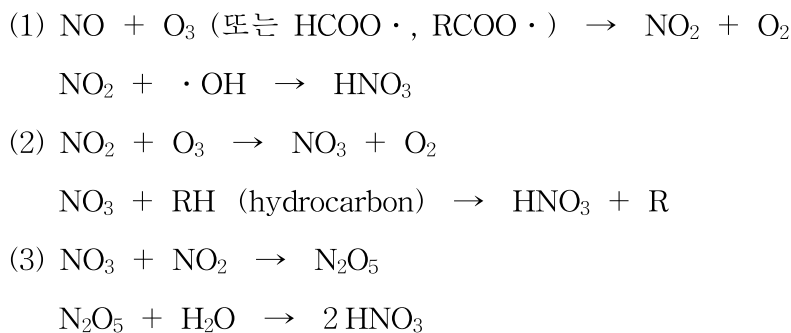
(황산화물의 산성화 반응)

아황산가스가 대기 중에서 산화되거나 또는 빗물에 녹아 산화되면 산성 물질인 황산(H₂SO₄) 또는 아황산(H₂SO₃)으로 전환된다. 이러한 빗물의 산성화는 다음과 같은 반응 과정을 거쳐 일어난다. 대기 중에서 빗물의 산성화는 주로 식(1)은 기체상 반응이고, 식(3)과 (4)는 빗물 속에서 일어나는 액체상 반응이다.



(질소산화물의 산성화 반응)

질소산화물 역시 산성비의 주요 원인으로 연소 과정에서 생기는 질소산화물이 공기 중에서 질산으로 변하여 빗물을 산성화시킨다. 질소산화물에 의한 빗물의 산성화는 주로 강산인 질산에 의해 (1)의 반응을 거쳐 일어난다. 반응에서 (1)과 (2)의 반응은 기체 상태에서 진행되며, (3)의 반응은 기체상에서 생성된 N_2O_5 가 빗물 속에서 물과 반응하는 액체상 반응이다. 산성비를 유발하는 질소산화물은 고온에서 산소와 질소가 분해되어 생성된다. 따라서 인간이 에너지를 사용하는 한은 계속해서 발생될 수밖에 없으며, 일반적으로 산성 오염물질 중 질산의 비율은 $\frac{1}{3}$ 정도이다(김건 등, 1994).



일반적으로 강수의 산성화를 유발하는 주요 물질은 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , 유기산 등이 대표적이다. 따라서 강수의 산성 음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 농도를 측정하면 이들의 산성화 기여율을 유추할 수 있다. 그러나 이 중 Cl^- 은 주로 해염(NaCl)으로부터 유입되는 것으로 조사되고 있다. 따라서 강수의 주요 산성화 원

인 물질은 황산, 질산, 유기산 등이며, 짝 음이온의 양을 측정하면 이들의 유입 정도를 추정할 수 있다. 반면에 이러한 산성 물질은 주로 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등의 염기성 물질에 의해 중화되고 있다. 따라서 강수의 염기성 양이온, NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} 농도를 측정하면 중화도를 유추할 수 있다(김상백 등, 2006).

또 강수의 산성도는 보통 자유산성도(free acidity)로 나타내고 있으며, 자유산성도는 산성 음이온 농도에 대한 수소이온(H^+)의 비율로 나타낸다(Zhang *et al.*, 2012).

$$\text{Free acidity (\%)} = ([\text{H}^+]_{\text{eq}} / \sum [\text{anions}]_{\text{eq}}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

이 식 (1)에 의해 계산한 자유산성도는 연구기간에 33.0%정도를 나타내었다. 그리고 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 27.4, 37.6, 33.1, 32.1%로 봄철에 가장 낮고 여름철에는 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

또한 제주지역 강수에서 각 산성화 유발 물질의 기여도를 알아보기 위하여 다음의 식에 의해 산성화기여율(Acidity Contribution, AC)을 조사하였다. 식 (2)에서 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{HCOO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^- 의 당량농도이며, $[\text{X}]$ 는 이 중 어느 한 성분의 당량농도이다.

$$\text{AC (\%)} = \frac{[\text{X}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

이 식에 의해 제주지역 강수에서 무기산(SO_4^{2-} , NO_3^-)과 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)에 의한 산성화기여율을 계산하였고, 그 결과를 Table 10에 수록하였다. 연구기간 전체적으로 이들 무기산에 의한 산성화 기여율은 93.8%로 제주지역 강수의 산성화는 주로 이들 무기산 성분들에 의해 진행되고 있음을 알 수 있었다.

계절별로는 산성화 기여율은 91.9~96.0%의 범위를 나타내었고, 겨울철에 그 기여도가 가장 높게 나타났다. 반면에 유기산에 의한 산성화기여율은 6.2%로 무기산에 비해 훨씬 더 낮은 결과를 나타내었다. 계절별 유기산의 산성화기여율은

4.0~8.1%의 범위를 나타내었고, 상대적으로 겨울철에 낮은 기여율을 나타내었다. 반면에 식물 성장이 활발한 봄, 여름철에는 각각 8.1, 8.0%로 유기산에 의한 산성화기여율이 높고, 이에 비해 가을, 겨울철에는 낮은 경향을 나타내었다. 그러나 이러한 유기산은 무기산에 비해 아주 약산이고 상당히 적은 양이며, 토양이나 수계, 식물의 표피에서 미생물의 활동으로 쉽게 생분해되기 때문에 환경생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져 있다.

국외의 일부 청정지역과 도시지역에서에서 산성화에 대한 유기산의 기여도를 비교해 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(이보경, 1999; Keene *et al.*, 1984). 그러나 제주지역의 경우 유기산의 산성화 기여도는 이들 지역에 비해 상대적으로 낮은 것으로 조사되었다.

Table 10. Acidity contributions (%) of inorganic and organic acids in precipitation.

Season	$\text{nss}^- \text{SO}_4^{2-}$	NO_3^-	HCOO^-	CH_3COO^-	Inorganic acid	Organic acid
Spring	57.9	34.0	4.7	3.4	91.9	8.1
Summer	56.6	35.4	4.8	3.2	92.0	8.0
Fall	55.8	38.6	3.4	2.2	94.4	5.6
Winter	60.7	35.3	2.3	1.7	96.0	4.0
Overall	58.1	35.7	3.7	2.5	93.8	6.2

한편 강수의 산성도에 대한 유기산의 기여도가 상대적으로 높은 열대 청정지역의 경우 강수의 산성도가 대략 pH 5.0 정도로 조사되고 있어 지금까지 알려진 산성비의 기준인 pH 5.6 과는 다소 차이가 있는 것으로 나타나고 있다. 뿐만 아

니라 NH_3 나 CaCO_3 와 같은 염기성 화합물이 없는 곳에서는 자연기원의 화합물 만으로도 강수 pH가 약 5.0이 될 수 있음이 밝혀졌다(Charlson and Rodhe, 1982). 이러한 결과를 토대로 산성비의 기준을 pH 5.6 이 아니라 pH 5.0이 적합하다는 의견도 제기되고 있다(Galloway *et al.*, 1982).

또한 주요 산성음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- 농도의 합과 H^+ 및 중화 작용을 나타내는 이온들의 NH_4^+ , nss- Ca^{2+} 농도 합 간의 상관관계를 조사하여 Figure 21에 나타내었다. 산성음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)과 수소이온과 염기성 양이온의 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 두 양 간에 상관성이 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어남을 의미한다. 반대로 두 양 간의 상관성이 낮을수록 강수의 산성화와 중화는 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya *et al.*, 1997).

본 연구의 결과에서는 이들 두 양간의 상관계수(r)가 0.883으로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이는 제주지역 강수의 산성화가 주로 H_2SO_4 , HNO_3 에 의해 일어나고 있고, 또 이에 대한 중화반응이 주로 NH_3 , CaCO_3 에 의해 진행되고 있음을 보여주며 다른 성분들의 기여도는 그리 크지 않음을 의미한다(Kang *et al.*, 2009).

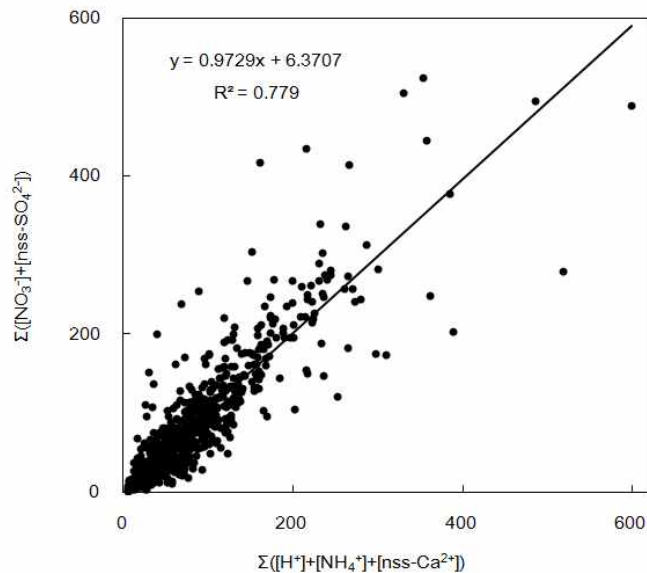


Figure 21. Correlations of $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}])$ versus $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ in precipitation.

2) 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며 이 중 NH_3 와 CaCO_3 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화 기여도는 다음의 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 평가할 수 있다(Tiwari *et al.*, 2012; Hansen *et al.*, 1982). 식 (3), (4)에서 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ 는 각 성분의 당량 농도를 나타낸다 (Galloway *et al.*, 1989).

$$\text{NF}_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

위 식에 의해 계산한 제주지역 강수의 중화인자를 Table 11에 나타내었다. 표의 결과와 같이 NH_4^+ 농도를 기준으로 계산한 중화인자는 0.52이었고, nss-Ca^{2+} 농도를 기준으로 계산한 중화인자는 0.22를 나타내었다. 계절별로는 봄철에 NH_4^+ 과 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화인자가 각각 0.54, 0.31를 나타내어 다른 계절에 비해 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화도가 가장 높은 특징을 나타내었다. 이는 봄철에 황사의 영향으로 토양입자가 유입되면서 탄산칼슘이 빗물의 중화에 기여했기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 여름철의 NH_4^+ 과 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화인자는 각각 0.59, 0.21 정도로 NH_4^+ 에 의한 중화가 다른 계절에 비해 가장 높게 나타났다. 또 가을철에는 이들에 의한 중화인자가 각각 0.49, 0.15로 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화인자가 가장 낮고, 겨울철에는 두 성분에 의한 중화인자가 각각 0.42, 0.22의 수치를 나타내었다. 따라서 제주지역 강수에서는 산성 물질의 중화는 주로 NH_3 에 의해 가장 많이 일어나고 있고, NH_3 , CaCO_3 두 물질에 의한 중화율이 64~85% 범위를 보여 이 두 가지 성분이 주로 중화반응에 기여하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 계절별로는 봄철에 이들에 의한 중화가 더 활발함을 알 수 있었다.

Table 11. Seasonal neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 .

NF (NH_4^+)		NF (nss- Ca^{2+})	
Spring	0.54	Spring	0.31
Summer	0.59	Summer	0.21
Fall	0.49	Fall	0.15
Winter	0.42	Winter	0.22
Overall	0.52	Overall	0.22

또한 계절별 강수의 산성화와 중화에 영향을 미치는 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량 농도 합을 조사하여 Table 12에 나타내었다. 만약 제주지역 대기 중에서의 산-염기 중화 반응이 Table 12에 포함된 성분들에 의해 일어나고 있다면, 이들 음이온의 당량농도 합과 양이온 당량농도 합은 같은 값을 보여야 한다. 하지만 실제로 산성 음이온과 염기성 양이온 모두를 정확하게 전부 분석하는 것은 어렵기 때문에 이들 두 값 간에는 차이를 보이게 된다(Treier *et al.*, 2004; Legrand *et al.*, 1998). 즉 이러한 차이는 분석 과정에서 발생하는 오차이거나 이들 외의 다른 성분들의 중화반응에 기여하기 때문이다. 특히 제주 지역의 경우, 해염의 영향이 크기 때문에 해염의 여러 산성, 염기성 물질들이 중화반응에 기여할 수도 있을 것으로 보인다.

Table 13에서 보는 바와 같이 산성 음이온 당량 농도의 합은 겨울철에 101.7로 가장 높은 농도를 나타내고 있으며 여름철에 35.1로 가장 낮은 농도를 보였다. 이 중 산성 음이온 중 가장 높은 조성을 차지하고 있는 nss- SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 당량 농도는 연구기간 동안에 각각 29.70, 18.21 $\mu\text{eq/L}$ 의 값을 나타내었다. 계절별로 봄철에 각각 17.0, 22.1 $\mu\text{eq/L}$ 이었고, 여름철에는 19.9, 12.4 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 또 가을철에 24.3, 16.9 $\mu\text{eq/L}$ 이었고, 겨울철에 61.8, 35.9 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 이처럼 겨울철에 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 이 가장 높은 농도를 나타내는 것은 겨울철 난방 등의 인위적 영향에 의한 오염으로 추정된다.

제주 지역 계절별 강수에서 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 이 산성화에 미치는 기여율은

90% 이상인 것으로 나타나고 있다. 그리고 이와 유기산을 합친 주요 산성 음이온(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^-)의 상대 짝이온은 H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 등이다. 따라서 이들 산성 음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$)과 수소이온 및 염기성 양이온 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 상관성이 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어난다고 볼 수 있다. 반대로 상관성이 낮을수록 강수의 산성화 및 중화는 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya *et al.*, 1997).

제주지역 강수에서 이들 성분들이 산성화와 중화에 미치는 영향을 확인하기 위하여 본 연구에서 분석한 산성 음이온과 수소이온과 염기성 양이온의 합 간의 상관성을 조사하였다. Figure 22과 같이 제주 지역의 계절별 강수의 산성화 물질과 중화 물질의 상관성을 조사해 본 결과 연구기간 동안의 상관계수(r)가 0.885이라는 비교적 큰 값을 보였다. 계절별(Figure 23)로는 봄철과 가을철, 겨울철에는 각각 0.893, 0.864, 0.841을 나타내었다. 반면에 여름철에는 0.928의 높은 상관성을 나타내어 여름철의 산성화 및 중화에는 이들 성분들이 더 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 또한 이들 두 성분들 간의 상관성이 높은 것으로 보아 제주 지역 강수 성분의 산성화와 중화에는 이들 성분들이 주로 영향을 미치고 있고, 이 외에 다른 성분들의 기여도는 크지 않는 것으로 추정된다.

Table 12. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in precipitation.

Cations		Anions	
H^+	16.75	nss-SO_4^{2-}	29.70
nss-Ca^{2+}	8.60	NO_3^-	18.21
NH_4^+	23.75	HCOO^-	1.87
		CH_3COO^-	1.27
Total	49.1	Total	51.05

Table 13. Seasonal volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in precipitation.

Spring				Summer			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H^+	17.9	nss-SO_4^{2-}	17.0	H^+	13.1	nss-SO_4^{2-}	19.9
nss-Ca^{2+}	17.0	NO_3^-	22.1	nss-Ca^{2+}	5.5	NO_3^-	12.4
NH_4^+	29.1	HCOO^-	3.1	NH_4^+	19.2	HCOO^-	1.7
		CH_3COO^-	2.1			CH_3COO^-	1.1
Total	64.0		44.3	Total	37.8		35.1

Fall				Winter			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H^+	15.1	nss-SO_4^{2-}	24.3	H^+	35.4	nss-SO_4^{2-}	61.8
nss-Ca^{2+}	4.3	NO_3^-	16.9	nss-Ca^{2+}	16.5	NO_3^-	35.9
NH_4^+	20.1	HCOO^-	0.3	NH_4^+	38.0	HCOO^-	2.3
		CH_3COO^-	0.9			CH_3COO^-	1.7
Total	39.5		42.4	Total	89.9		101.7

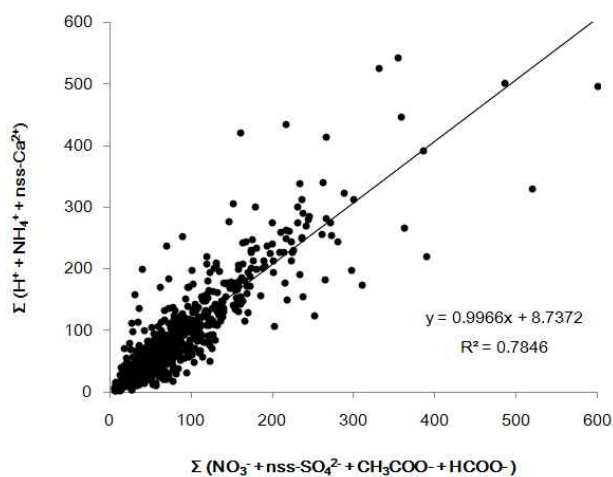


Figure 22. Correlation of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ versus $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])$.

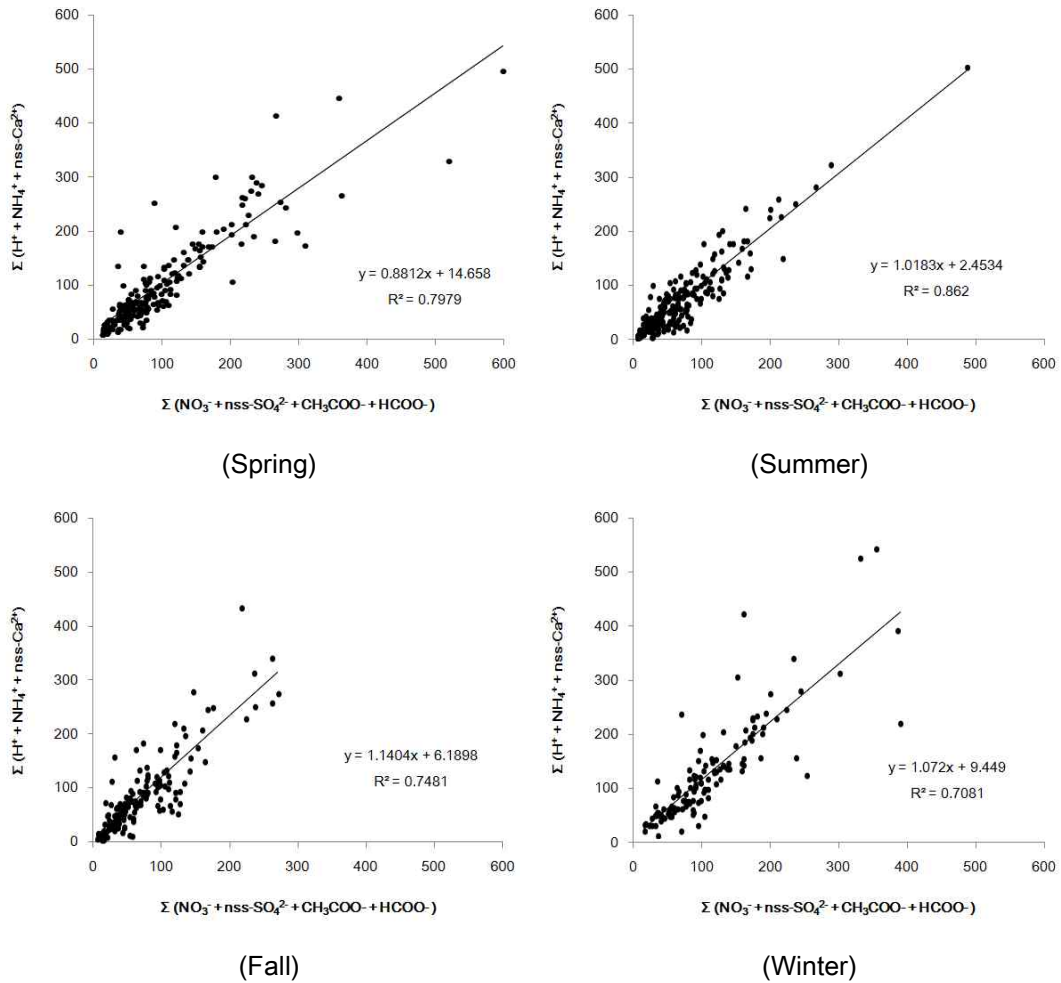


Figure 23. Seasonal correlations of $\Sigma([H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}])$ versus $\Sigma([NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-])$.

다변량회귀분석(Multiple regression analysis)법을 이용(SPSS 프로그램)한 통계 방법으로 주요 산성 음이온인 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 에 대한 염기성 양이온 H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 의 상대적인 기여도를 조사하였다. 즉 Table 14의 다중회귀식에 포함된 독립변수들($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^-)에 대한 종속변수들(H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$)의 참여기여율을 계산함으로써 각 종속변수에 영향을 주는 독립변수 각각의 상대 중요도를 파악하였다. 이를 위해 본 연구의 강수분석 결과로부터 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 각각에 대해 H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 의 다중회귀분석을 실시하였고, 그 결과를 Table 14에 수록하였다. 그리고 그 결과로부터 제주지역의 강수의 산성도와 중화

에 대한 NH_3 와 CaCO_3 의 상대적인 기여율을 파악하고, 또 강수에서 자유산성도에 기여하는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 비율을 조사하여 Table 15에 제시하였다(노형진, 2007; 황인조 등, 1998; Kaya et al., 1997).

Table 15의 다중회귀분석 결과와 같이 제주지역 강수에서 nss-SO_4^{2-} 은 전체 75.9% 설명력을 보였고, 이 중 21.9%가 H_2SO_4 , 24.5%가 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 29.5%가 CaSO_4 의 형태로 존재하는 것으로 추정되었다. 또 NO_3^- 의 경우에는 전체 64.3% 중에서 20.8%는 HNO_3 , 22.8%는 NH_4NO_3 , 20.7%는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 형태로 존재하는 것으로 추정되었다. 따라서 강수 성분들 중에서 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 대부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 나 NH_4NO_3 의 형태로 존재하고 있을 가능성이 큼을 확인할 수 있었다. 그리고 강수 성분을 계절별로 구분하여 실시한 다변량 분석결과 nss-SO_4^{2-} 의 봄, 여름, 가을, 겨울철 각각 전체 78.8%, 83.1%, 73.9%, 64.9%의 설명력을 보였다. 그리고 여름, 가을, 겨울철, 전체 68.6%, 80.4%, 64.3%, 54.5% 설명력을 보여 강수 성분들 중에서 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 대부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 나 NH_4NO_3 의 형태로 존재하고 있을 가능성이 큼을 알 수 있었다.

Table 14. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1).

Season	Dep.Var.	Multiregression Equations	R ²
Spring	nss-SO ₄ ²⁻	2.294+0.804[H ⁺]+0.679[NH ₄ ⁺]+0.489[nss-Ca ²⁺]	0.784
	NO ₃ ⁻	1.103+0.444[H ⁺]+0.411[NH ₄ ⁺]+0.184[nss-Ca ²⁺]	0.686
Summer	nss-SO ₄ ²⁻	4.086+0.832[H ⁺]+0.526[NH ₄ ⁺]+0.874[nss-Ca ²⁺]	0.830
	NO ₃ ⁻	1.640+0.397[H ⁺]+0.307[NH ₄ ⁺]+0.402[nss-Ca ²⁺]	0.803
Fall	nss-SO ₄ ²⁻	1.809+1.006[H ⁺]+0.389[NH ₄ ⁺]+0.922[nss-Ca ²⁺]	0.738
	NO ₃ ⁻	0.506+0.684[H ⁺]+0.333[NH ₄ ⁺]+0.582[nss-Ca ²⁺]	0.643
Winter	nss-SO ₄ ²⁻	9.439+0.497[H ⁺]+0.662[NH ₄ ⁺]+0.717[nss-Ca ²⁺]	0.648
	NO ₃ ⁻	0.3874+0.342[H ⁺]+0.377[NH ₄ ⁺]+0.412[nss-Ca ²⁺]	0.544
Overall	nss-SO ₄ ²⁻	0.144+0.759[H ⁺]+0.603[NH ₄ ⁺]+0.602[nss-Ca ²⁺]	0.759
	NO ₃ ⁻	0.288+0.466[H ⁺]+0.365[NH ₄ ⁺]+0.274[nss-Ca ²⁺]	0.642

* Dep.Var. : Dependent Variable

Table 15. Seasonal fractions of NO₃⁻ and nss-SO₄²⁻ explained by H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺.

Season	Independent variable	% Explained by [H ⁺]	% Explained by [NH ₄ ⁺]	% Explained by [nss-Ca ²⁺]	Total explained (%)
Spring	nss-SO ₄ ²⁻	18.8	27.4	32.6	78.8
	NO ₃ ⁻	18.1	28.9	21.6	68.6
Summer	nss-SO ₄ ²⁻	29.1	30.8	23.2	83.1
	NO ₃ ⁻	26.2	34	20.2	80.4
Fall	nss-SO ₄ ²⁻	33.1	18.1	22.7	73.9
	NO ₃ ⁻	27.6	19.1	17.6	64.3
Winter	nss-SO ₄ ²⁻	14.7	17.6	32.6	64.9
	NO ₃ ⁻	14.2	14	26.3	54.5
Overall	nss-SO ₄ ²⁻	21.9	24.5	29.5	75.9
	NO ₃ ⁻	20.8	22.8	20.7	64.3

5. 강수 성분의 발생기원

1) 농축 인자 비교

강수의 이온성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 인위적 오염, 토양 기원을 나타낸다. 이러한 성분들이 어떤 기원으로부터 유입되는 지를 판단하는 방법 중의 하나로 농축인자(Enrichment Factor, EF)를 이용한다. 농축인자는 각 기원에 대해 상대적인 농축정도를 판단하는 방법으로 지표성분을 중심으로 다른 성분의 상대농도비를 비교하여 산출할 수 있다. 제주지역 강수의 경우 해염과 토양성분이 상당량 함유되어 있을 것으로 판단된다. 먼저 본 연구의 해염의 영향은 해양농축인자(Seawater enrichment factor)를 구해 보면 보다 정량적으로 확인할 수 있고 해양농축인자는 해염의 지표성분을 기초로 해염성분의 조성을 비교해 보면 알 수 있다. 일반적으로 해염의 지표성분으로는 Na^+ 이 이용되고 있고 다음의 식 (1)에 의해 농축인자를 계산할 수 있다(Cheng *et al.*, 2011, 2010; Huang *et al.*, 2008).

$$EF = (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}} \dots\dots\dots (1)$$

식에서 $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중에서의 Na^+ 에 대한 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고 $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}}$ 는 강수 중의 Na^+ 에 대한 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 해염으로부터 유입되고 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 강수 중 성분으로 유입이 되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 성분으로 해석하고 있다(최만식 등, 1989).

연구기간 중 측정된 각 성분들의 농도와 계산한 평균 농도로부터 구한 해양농축인자를 Table 16에 나타내었다. 먼저 봄철의 경우 해양농축인자 값은 Cl^- 의 농축인자가 1.05의 EF값을 보여 이로 미루어보아 Cl^- 성분은 해염에서 유입이 되는 것으로 판단된다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 의 경우에는 32.51, 33.59의 비교적 큰 EF 값

을 보였다. 여름철과 가을철, 겨울철 모두 Cl^- (1.34, 1.15, 0.97)와 Mg^{2+} (3.02, 2.04, 1.47)의 농축인자가 1에 가까운 것으로 보아 주로 해염으로부터 유입되는 것으로 보인다.

그러나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 의 경우에는 모두 큰 EF 값을 나타내어 해염보다는 다른 요인에 의해 강수에 유입되는 것으로 판단된다. K^+ 의 경우에는 EF 값이 봄, 여름, 가을철에 비교적 높은 값을 보이지만 겨울철에는 4.76의 EF 값을 보여 어느 정도 해염의 영향을 받는 것으로 판단된다. 연구기간 전체적으로는 Cl^- 와 Mg^{2+} 의 해양농축인자가 각각 1.16, 2.75로 1에 가까운 값을 보여 대부분 해염에서 유입이 됨을 확인할 수 있었다. 그러나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 은 큰 EF 값을 나타내었고 주로 해양이 아닌 다른 요인에 의해 강수에 유입되었을 것으로 추정된다.

Table 16. Seawater enrichment factor for ionic precipitation species.

X	Seawater ratio	$(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$				
		Spring	Summer	Fall	Winter	Overall
K^+	0.04	9.98	17.69	10.69	4.76	11.97
Ca^{2+}	0.04	33.59	35.30	7.51	8.87	24.49
Mg^{2+}	0.12	3.78	3.02	2.04	1.47	2.75
SO_4^{2-}	0.25	32.51	54.74	14.77	12.71	33.29
Cl^-	1.80	1.05	1.34	1.15	0.97	1.16

또한 강수의 성분 중에는 비산된 토양입자가 빗물의 세정효과에 의해 유입될 수 있다. 이러한 토양입자의 영향은 지표성분인 Al, Si, Ca, Fe 등을 기준으로 토양의 조성을 비교하여 토양농축인자(Crust enrichment factor)를 구하면 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Ca^{2+} 을 기준으로 다음의 식 (2)으로부터 토양농축인자를 구하여 강수 성분의 발생기원을 추정하였다(Cheng *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2008).

$$EF = (C_X/C_{Ca^{2+}})_{rainwater} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust} \dots\dots\dots (2)$$

식 (2)에서 $(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$ 는 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였으며, 해양 농축 인자와 마찬가지로 토양농축인자가 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 되는 것으로 판단되며, 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입이 되고 있음을 의미한다.

연구 기간의 강수성분에 대한 토양농축인자를 구하여 Table 17에 수록하였다. 표에서 K^+ 와 Mg^{2+} 은 연구기간에 각각 1.53, 4.24의 수치를 나타내어 대부분 토양 입자로부터 유입된 것으로 보인다. 반면에 나머지 성분들은 비교적 높은 값을 나타내는 것으로 보아 다른 요인에 의해 유입되는 것으로 확인하였다. 이를 계절별로 비교해 보면 봄철의 Mg^{2+} 와 K^+ 토양농축인자는 각각 3.64, 1.26의 값을 나타내었다. 그리고 여름, 가을, 겨울 역시 모두 Mg^{2+} 와 K^+ 은 1에 가까운 값을 나타내었다. 이처럼 이들 두 성분의 토양농축인자가 작은 수치를 나타내는 것으로 보아 이들 성분은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 재비산 등에 의한 토양입자의 유입에 의해 강수에 용해되는 것으로 추정된다. 특히 Mg^{2+} 의 경우에는 해양농축 인자와 토양농축인자가 모두 1에 가까운 수치를 나타내어 해염과 토양의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 추정된다.

Na^+ 은 봄에 토양농축인자가 5.39를 나타내어 해염과 토양의 영향을 동시에 받는 것으로 보인다. 하지만 Na^+ 의 경우에는 여름철과 겨울철에는 비교적 높은 값을 나타내었고, 이 시기에는 토양보다는 다른 요인에 의해 강수에 유입되는 것으로 추정된다. 반면에 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ 은 토양농축인자가 모두 큰 값을 나타내어 토양보다는 다른 요인에서 유입되는 것으로 보인다. 계절별 비교에서도 이들 성분들은 모두 비교적 큰 EF 값을 나타내었고 특히 겨울과 봄철에 더 큰 차이를 보이는 것으로 조사되었다.

Table 17. Crustal enrichment factors for ionic precipitation species.

X	Crust ratio	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{rainwater} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$				
		Spring	Summer	Fall	Winter	Overall
K ⁺	0.66	1.26	1.46	2.25	1.22	1.53
Mg ²⁺	0.36	3.64	5.23	4.09	3.26	4.24
Na ⁺	0.76	5.39	12.21	18.69	10.07	11.40
NH ₄ ⁺	0.004	3088.84	3233.51	1602.99	723.77	2423.18
NO ₃ ⁻	0.004	3781.32	4583.63	3626.76	2128.16	3750.53
SO ₄ ²⁻	0.004	4582.40	4435.59	4764.87	3316.35	4351.76
Cl ⁻	0.004	1748.22	4538.39	5814.94	3308.04	3859.59

2) 성분들 간 상관성

제주 지역 강수 성분의 발생기원과 특징을 살펴보기 위하여 각 성분 간에 상관성을 조사하였다. 이를 위해 통계프로그램(SPSS)을 이용하여 각 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 18에 나타내었다. 주요 이온성분들 중에 해염성분인 Na⁺, Cl⁻의 상관계수(r)가 0.99으로 아주 높은 값을 나타내었다. 이는 해염성분인 NaCl이 상당량 대기 중으로 유입되고 있음을 나타내는 증거이다. 그리고 Mg²⁺은 Na⁺, Cl⁻ 두 성분과의 상관계수가 각각 0.99, 0.97로 매우 높은 상관성을 나타내었고, NaCl, MgCl₂ 등의 형태로 강수에 유입되었을 가능성을 암시하는 결과이다. 이는 사면이 바다로 제주지역 강수의 경우 해수의 비산에 의한 해염 영향을 비교적 많이 받고 있음을 의미한다.

또한 인위적인 오염물질인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻의 상관계수가 0.66, 0.60으로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 또 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 상관계수는 0.82로 이 역시 큰 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 주요 2차 오염물질인 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻은 (NH₄)₂SO₄나 NH₄NO₃ 형태로 강수에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또 K⁺은 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻와의 상관계수가 각각 0.90, 0.91, 0.88로 높은 값을 나타내었고 K⁺은 해염의 영향을 크게 받고 있는 것으로

판단된다. nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 상관계수도 0.58로 비교적 높은 상관성을 보였다. 그러나 nss-Ca^{2+} 은 대표적인 토양기원의 성분이며 NO_3^- 은 인위적 기원에 의해 발생한다. 이처럼 발생기원이 서로 다른 성분들이 비교적 큰 상관성을 나타내는 것은 국내 타 지역과는 다소 다른 경향이며, 질산이 토양에 흡착되어 중화되었을 가능성이 있음을 의미한다. 그리고 두 성분이 중화된 상태로 제주지역 대기에 유입된 것으로 보아 타 지역에서 장거리 이동했을 가능성이 큰 것으로 추정된다 (홍상범 등, 2011.; 이순봉 등, 2010; Kang *et al.*, 2009).

반면에 유기산의 경우에는 HCOO^- 와 CH_3COO^- 가 $r=0.45$ 의 상관성을 나타내었고 다른 성분들과는 비교적 낮은 상관성을 보이고 있다. 이는 제주 지역 유기산 음이온이 염보다는 산의 형태로 빗물에 유입되고 있고, 대기 중에서 유기산 성분들의 비반응성을 보여 주는 결과이다. 그리고 유기산의 대기에서 제거 과정이 대부분 습식 강하와 건식 강하에 의해 이루어지고 있다는 연구와 일치하는 결과이다(Chebbi *et al.*, 1996). 유기산 음이온이 염의 형태로 빗물에 유입되는 것은 염기성 인자들이 비교적 풍부하고 pH가 높은 지역의 경우 가능하다는 보고도 있다(Kumar *et al.*, 1993). 또 토양 유기물의 분해 시 많이 생성되는 NH_4^+ 와의 상관성(0.37, 0.16)은 유기산이 토양으로부터 직접 방출되었을 가능성이 있는 것으로 해석된다(Chebbi *et al.*, 1996).

Table 18. Correlation coefficients of ionic species in precipitation.

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	
H ⁺	1.00																
NH ₄ ⁺	0.44	1.00															
Na ⁺	0.25	0.06	1.00														
K ⁺	0.38	0.23	0.90	1.00													
nss-Ca ²⁺	0.21	0.31	0.72	0.72	1.00												
Mg ²⁺	0.23	0.09	0.99	0.91	0.77	1.00											
nss-SO ₄ ²⁻	0.56	0.66	0.61	0.68	0.68	0.64	1.00										
PO ₄ ³⁻	0.09	0.33	0.00	0.05	0.01	0.01	0.16	1.00									
NO ₂ ⁻	0.03	-0.04	0.19	0.16	0.10	0.20	0.06	0.25	1.00								
NO ₃ ⁻	0.50	0.60	0.56	0.59	0.58	0.60	0.82	0.15	0.15	1.00							
Cl ⁻	0.25	0.07	0.99	0.88	0.69	0.97	0.62	-0.01	0.17	0.55	1.00						
HCO ₃ ⁻	-0.26	-0.14	-0.09	-0.07	-0.05	-0.09	-0.17	-0.06	-0.06	-0.09	-0.09	1.00					
F ⁻	0.28	0.29	0.46	0.48	0.54	0.48	0.40	0.04	0.00	0.37	0.43	-0.10	1.00				
HCOO ⁻	0.32	0.37	0.30	0.37	0.46	0.32	0.43	0.12	-0.04	0.30	0.27	-0.14	0.41	1.00			
CH ₃ COO ⁻	0.05	0.16	-0.02	0.01	0.09	-0.01	0.09	0.05	-0.11	0.07	-0.03	-0.07	0.11	0.45	1.00		
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.19	0.30	0.52	0.53	0.59	0.55	0.49	0.07	0.24	0.36	0.51	-0.14	0.34	0.40	0.05	1.00	

3) 강수 성분의 발생 기원

강수의 오염특성을 확인하기 위해서는 용해된 성분들이 주로 어떤 배출원과 연계되어 있는지를 파악하는 것은 중요하다. 이러한 오염 배출원 특성을 파악하기 위하여 강수 분석 데이터를 기초로 통계프로그램(SPSS)으로 요인분석(Varimax factor analysis)을 실시하였다. 그리고 그 결과로부터 제주지역의 강수성분에 영향을 미치는 주요 요인들을 조사하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 구성 성분의 기원을 분별하고 유추하는데 유용하게 적용된다(강창희 등, 2003).

요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것으로서, 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며, 구체적으로 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 파악할 수 있고, 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써 이 때 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이로써 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(현진욱, 2005; 김나경 등, 2004).

이러한 변수 간의 상관 매트릭스에서 상관계수(r)가 크면 높은 상관성을 갖게 되고 변수 간 발생원이 유사하다고 추론할 수가 있다. 또 상관계수를 통해 서로 유사한 변수들끼리 묶어준 후에 적재값이 클수록 변수 간 발생원이 유사함을 추론할 수 있다. 최적인자는 고유값(eigenvalue) 1.0을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1.0이하의 값을 취할 수도 있다(김원형 등, 2008; 고희철, 2003; 원태현, 1999).

제주지역 강수성분들에 대한 요인분석 결과를 Table 19에 나타내었다. 요인분석에서는 고유값 1 이상의 3개의 인자를 추출하였고, 이 때 전체요인 중 64.2%의 설명력을 보였다. 이 중 첫 번째 인자는 24.8%의 설명력을 보였고 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 인자 적재값을 나타내어 해염입자들의 유입에 의한 성분으로 추정된다. 두 번째 요인은 22.0%의 설명력을 보였고 NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 가 높은 인

자 적재값을 나타내었고, 이들 성분들은 인간 활동에 기인하는 전형적인 인위 오염원 성분들이다. 세 번째 요인은 17.4%의 설명력을 보였고 HCOO^- , CH_3COO^- 외에 nss-Ca^{2+} 이 비교적 높은 인자 적재값을 나타내었고, 이들은 주로 식물, 자동차 등 연료의 불완전 연소, 토양 입자 등에 의해 유입되는 성분들이다.

이러한 요인분석 결과를 종합적으로 검토해 보면 연구기간 동안 제주지역 강수는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있고, 다음으로 인위적 오염물질의 영향, 그 다음으로는 식물 기원과 토양입자의 유입의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

그리고 이를 계절별로 분류하여 요인분석을 실시한 결과를 Table 20, 21에 나타내었다. 먼저 봄철의 요인분석 결과를 보면, 전체적으로 73.4%의 설명력을 나타내었다. 그리고 첫 번째 인자에서는 29.8% 설명력을 보이고 인위적 요인과 토양 성분의 혼합된 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 23.5%의 설명력을 보인 해양기원인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자에는 20.1% 설명력을 보였고, HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 이러한 요인분석 결과로 보아 봄철 강수성분은 인위적 기원과 토양입자에 의한 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 식물이 영향을 미친 것으로 추정된다.

여름철의 요인분석 결과에서는 전체적으로 68.5%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서 36.3% 설명력을 보이고 인위적 요인과 토양인자가 혼합된 NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 가 높은 적재값을 보였다. 두 번째 인자에서는 21.7% 설명력을 보였고 해양성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에서는 10.5% 설명력을 보였고, HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 이러한 요인분석 결과로 보아 여름철 강수는 인위적 기원과 토양 성분이 가장 크고 다음으로 해양에 의한 영향이 그 다음으로 식물이 영향을 미친 것으로 추정된다.

가을철은 전체적으로 65.1%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 29.8% 설명력을 보이고 NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 가 높은 적재값을 보였다. 두 번째 인자에서는 23.4% 설명력을 보였고 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에서는 11.9% 설명력을 보이고, HCOO^- , CH_3COO^-

등이 큰 적재값을 보였다. 이러한 요인분석 결과로 보아 가을철 강수성분은 인위적 기원과 토양 성분이 가장 크고, 해양에 의한 영향과 식물 순인 것으로 추정된다.

겨울철의 요인분석 결과에서는 전체적으로 75.8%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 48.5% 설명력을 보이고 여러 요인이 혼합된 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 15.4% 설명력을 보였고 CH_3COO^- , HCOO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 세 번째 인자에서는 11.8% 설명력을 보이고 NH_4^+ 성분이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과로 보아 겨울철에는 해양, 토양, 그리고 인위적 오염원이 동시에 영향을 미치며, 그 영향을 뚜렷하게 분리시키기가 어려운 것으로 추정된다.

이러한 요인 분석 결과를 종합적으로 정리해 보면 제주 지역 강수의 이온 성분은 해양의 영향을 가장 많이 받는 것으로 추정된다. 그리고 다음으로는 인위적 오염원 영향을 많이 받고 있고, 그 다음으로 토양입자, 식물 등의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 19. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH_4^+	0.18	0.87	0.00
Na^+	0.95	0.04	-0.01
K^+	0.56	0.42	0.13
nss- Ca^{2+}	0.29	0.51	0.55
Mg^{2+}	0.83	0.22	-0.01
nss- SO_4^{2-}	0.30	0.86	0.16
NO_3^-	0.38	0.80	0.07
Cl^-	0.95	0.03	-0.01
HCO_3^-	0.17	0.19	0.53
F^-	-0.17	0.36	0.19
HCOO^-	-0.06	0.03	0.89
CH_3COO^-	-0.09	0.07	0.87
CH_3SO_3^-	-0.06	0.23	0.19
Eigenvalues	3.22	2.86	2.26
Variance (%)	24.8	22.0	17.4
Cumulated (%)	24.8	46.8	64.2

Table 20. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species in spring and summer.

Species	Spring			Summer		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.86	0.20	0.03	0.90	-0.02	0.01
Na ⁺	0.10	0.96	0.21	0.01	0.97	-0.06
K ⁺	0.54	0.58	0.08	0.58	0.42	-0.17
nss-Ca ²⁺	0.64	0.22	0.61	0.84	-0.09	0.20
Mg ²⁺	0.24	0.90	0.27	0.12	0.94	0.00
nss-SO ₄ ²⁻	0.87	0.21	0.33	0.94	0.12	0.01
NO ₃ ⁻	0.80	0.31	0.18	0.90	0.16	0.08
Cl ⁻	0.05	0.97	0.14	0.03	0.97	-0.07
HCO ₃ ⁻	0.52	0.15	0.56	-0.05	-0.29	-0.25
F ⁻	0.29	-0.06	0.02	0.53	-0.06	0.18
HCOO ⁻	0.01	0.20	0.87	0.15	-0.07	0.84
CH ₃ COO ⁻	-0.03	0.15	0.89	0.06	-0.04	0.82
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.36	0.02	-0.14	0.26	0.25	-0.03
Eigenvalues	4.5	3.5	3.0	5.5	3.3	1.6
Variance (%)	29.8	23.5	20.1	36.3	21.7	10.5
Cumulated (%)	29.8	53.3	73.4	36.3	58.0	68.5

Table 21. Result of rotated Varimax factor analysis for the ionic precipitation species in fall and winter.

Species	Fall			Winter		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH_4^+	0.81	0.09	0.25	0.00	0.44	0.71
Na^+	0.17	0.94	-0.02	0.97	0.06	-0.13
K^+	0.13	0.64	0.01	0.74	-0.01	0.49
nss- Ca^{2+}	0.86	0.12	-0.11	0.83	0.11	0.38
Mg^{2+}	0.15	0.95	0.08	0.97	0.08	-0.10
nss- SO_4^{2-}	0.87	0.17	0.22	0.71	0.45	0.36
NO_3^-	0.76	0.21	0.26	0.62	0.30	0.31
Cl^-	0.18	0.95	0.02	0.96	0.03	-0.14
HCO_3^-	-0.06	-0.08	-0.27	0.10	-0.31	0.68
F^-	0.46	-0.01	0.19	0.56	0.44	0.13
HCOO^-	0.11	-0.06	0.79	0.42	0.70	-0.11
CH_3COO^-	0.08	-0.04	0.86	-0.04	0.87	0.00
CH_3SO_3^-	0.25	-0.01	0.29	0.51	0.37	0.11
Eigenvalues	4.5	3.5	1.8	7.3	2.3	1.8
Variance (%)	29.8	23.4	11.9	48.5	15.4	11.8
Cumulated (%)	29.8	53.2	65.1	48.5	63.9	75.8

4) 유기산의 기원 및 특성

대기 중의 유기산은 약 90%가 기체 상태로 존재하고 나머지는 주로 입자상으로 존재한다. 그리고 이 중 80%가 1.0 μm 미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다(Khwaja, 1995). 대기 중의 유기산은 자연적인 배출과 인위적인 배출로 구분되며, 자연적인 배출원은 식물에서 방출된 isoprene, 해양 미생물에 의한 ethene, propene 등의 광산화반응에 의해 발생한다. 또 인위적인 요인으로는 주로 화석연료의 불완전 연소에 의해 자동차와 난방연료에서 발생한다. 식물에서 직접 방출되는 유기산의 경우 보통은 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 더 높은 농도를 보이지만 isoprene의 광산화반응이 용이한 조건에서는 오히려 CH_3COOH 보다 HCOOH 가 높은 농도를 나타낸다.

그리고 식물에서 발생된 유기산은 건기보다 봄, 여름철에 농도가 높은 경향을 나타낸다. 반면에 자동차에서 발생하는 유기산의 농도는 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 높은 경향을 보이는 것으로 조사되고 있다. 유기산은 지표면으로 습식강하와 건식강하에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다. 이는 유기산의 대기 중에서의 안정성과 높은 극성으로 인해 빗물에 쉽게 용해되기 때문이다. 또한 대류권에 기체상으로 존재하는 유기산은 OH 라디칼과의 반응이 매우 느려서 대기 중에 일주일 이상 체류하는 것으로 알려져 있다.

한편 습식강하와 건식강하 중 어떠한 경로가 주요한지는 지역적인 특성에 따라 좌우되며 일반적으로 우기 때에 습식강하가, 건기 때에 건식강하가 주요한 경로가 된다. 이러한 제거 경로에 따라 유기산의 대기 체류 시간이 달라지고, 우기에는 1~2일 정도, 건기에는 수 일 정도 체류하는 것으로 보고되고 있다(Chebbi *et al.*, 1996; Sanhueza *et al.*, 1996).

본 연구에서는 강수의 유기산(HCOOH_T , CH_3COOH_T)의 계절별 가중 농도를 조사하였고 이를 Figure 24과 Table 22에 나타내었다. 전체 유기산 농도는 유기산 음이온의 농도로부터 아래 식 (3), (4)을 이용하여 계산하였다. 그리고 유기산의 기원을 알아보기 위해 HCOOH_T 와 CH_3COOH_T 의 비의 결과를 Table 22에 나타내었다(Skoog *et al.*, 1999).

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$[A]_{Tot} = [AH] + [A^-] \quad \dots\dots\dots (4)$$

K : Equilibrium constant

[A⁻] : Concentration of A⁻

[H⁺] : Hydrogen ion concentration

[AH] : Concentration of AH

[A]_{Tot} : Total concentration of A

유기산 음이온의 농도 비교에서는 모든 계절에서 HCOOH_T가 CH₃COOH_T에 비해 농도가 낮게 나타났다. 특히 봄철에 두 성분이 각각 3.39, 4.21 μmol/L로 높은 농도를 나타내는 것으로 미루어 볼 때 식물의 성장과 관련된 영향으로 추정된다. 그렇지만 HCOOH보다 CH₃COOH가 더 높은 농도를 보이고 있어 제주지역의 대기 중 유기산은 식물에 의한 영향이 상대적으로 낮을 것으로 보인다. 반면 겨울철에 CH₃COOH_T가 매우 높은 농도를 나타내는 것은 제주지역의 자동차 사용 증가를 비롯한 인위적인 배출에 의한 것으로 추정된다. 또 두 성분의 농도로 상대적인 비를 조사한 결과(Table 22)에서는 여름철의 경우 HCOOH/CH₃COOH의 비가 0.956으로 가장 높은 수치를 보였고, 상대적으로 겨울철에는 낮은 수치를 나타내었다. 겨울철에는 대기 온도가 낮아지면서 Figure 26와 같이 광화학 반응에 의한 라디칼 반응이 감소하게 되고 그로인해 유기산의 생성량도 낮아지게 된다. 또한 유기산 F/A의 비가 1 미만의 값을 나타내어 자동차 등의 인위적인 영향이 제주지역 강수 중 유기산 농도에 기여한 결과로 추정된다(Charbouillot *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2011; Pinto *et al.*, 2003).

자동차 등에서 화석연료와 연료에 첨가된 성분들이 불완전 연소하게 되면 그때 방출되는 유기산은 대기 중의 유기산과 종류는 비슷하다. 하지만 농도가 많게는 17배까지 크게 나타난다고 알려져 있고 터널 등에서의 연구결과는 약 1.5~2.3배 정도 CH₃COOH가 HCOOH보다 높은 농도를 보인다고 알려져 있다(Willey *et al.*, 2011; Chebbi *et al.*, 1996). 유기산의 기원에 대해 설명하는 방법 중 하나인 유기산 조성비를 이용하는 방법은 연구가 진행된 지역에 따라 그 결과 값에

차이를 나타낸다. 오염이 덜 된 청정지역에서는 낙엽수림 근처에서 가을과 겨울철에서 봄과 여름철로 갈수록 유기산 농도가 증가하는 동시에 F/A의 비를 증가시키는 결과를 나타낸다(Kieber *et al.*, 2002; Granby *et al.*, 1997). Andreae 등의 연구결과에서는 오염지역과 청정지역의 대기 분진과 빗물 용액 중에서 HCOOH 농도가 서로 비슷하여 HCOOH는 생물학적인 방출과 이어서 일어나는 광화학적인 반응이 대기 중 HCOOH의 대부분을 차지한다고 제안하였다(Charbouillot *et al.*, 2012; Andreae *et al.*, 1987).

그리고 연도별로는 대체로 비슷한 경향의 농도 변화를 보였으나 HCOOH_T와 CH₃COOH_T 각각 2010년과 2011년에 가장 높은 농도를 보였고, 2002년에는 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 F/A의 비는 2003년에 가장 높고 2011년에 가장 낮게 나타났었다(Figure 25).

또한 본 연구의 분석기간을 3월부터 8월까지 식물의 광합성이 활발한 성장기(Growing season)과 9월부터 2월까지 식물의 비성장기(Non-growing season)로 구분하여 농도 비교를 하였다(Table 23). 그 결과 성장기에 HCOO⁻가 CH₃COO⁻보다 높은 농도를 보였다. 그러나 HCOOH_T와 CH₃COOH_T의 농도로 환산한 결과에서는 CH₃COOH_T의 농도가 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 보아 성장기간에는 자연적인 영향이 큰 것으로 추정된다. 또한 비성장기에는 자연적인 영향보다 오히려 인위적 영향을 더 받는 것으로 추정된다. RMA(reduced major axis) regression으로 두 가지 유기산 음이온 간의 상관성을 조사하여 그 결과를 Figure 27에 나타내었다. 이러한 방법으로 유기산 음이온의 기원을 유추해 본 결과, Figure 27과 같이 성장기간에 두 성분 간 상관계수는 0.864, 비성장기간에 상관계수는 0.643으로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 따라서 제주지역의 유기산은 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높다는 것을 알 수 있었다.

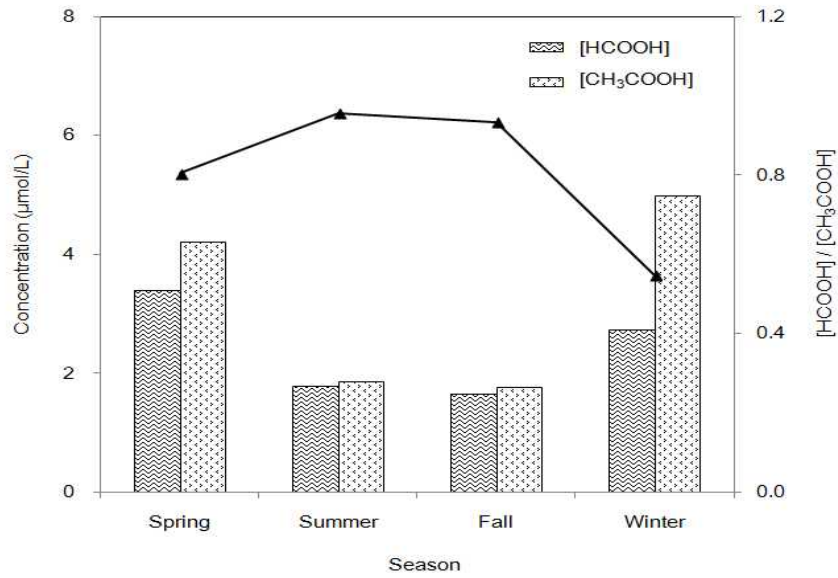


Figure 24. Seasonal concentration variations of formic and acetic acids in precipitation.

Table 22. Seasonal arithmetic mean concentrations ($\mu\text{mol/L}$) of formic and acetic acids in precipitation.

Season	Formic acid	Acetic acid	FA/AA
Spring	3.39	4.21	0.805
Summer	1.77	1.85	0.956
Fall	1.64	1.75	0.935
Winter	2.73	4.98	0.547
Overall	2.33	2.80	0.900

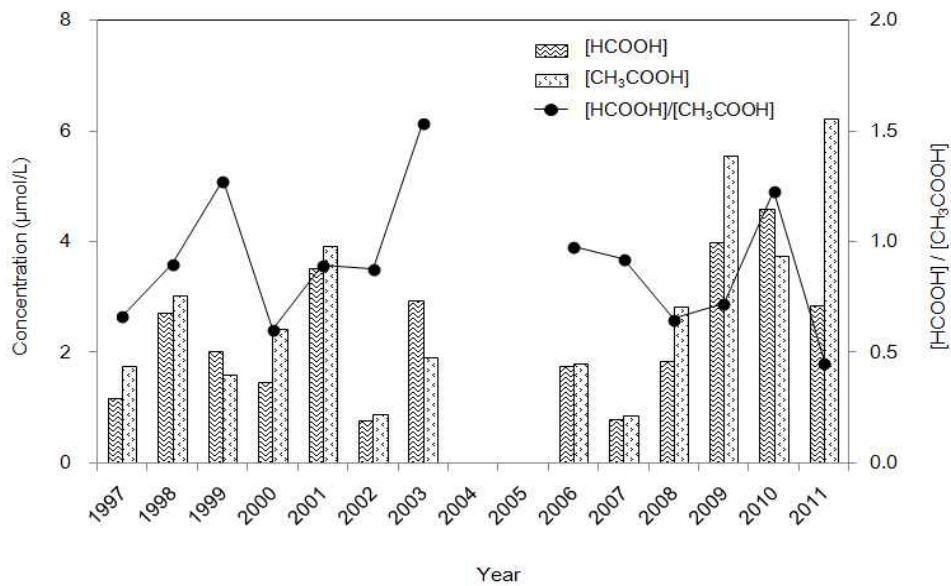


Figure 25. Yearly concentration variations of formic and acetic acids in precipitation.

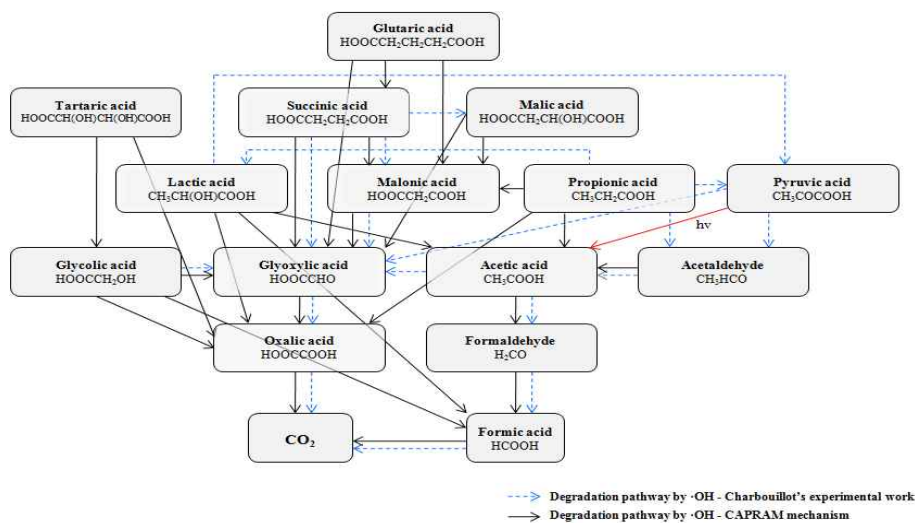


Figure 26. General degradation scheme of carboxylic acid (Charbouillot *et al.*, 2012).

Table 23. HCOOH_T and CH₃COOH_T concentrations (μmol/L) in precipitation during growing and non-growing seasons.

Season	Concentrations (AH+A ⁻)		HCOOH _T / CH ₃ COOH _T
	HCOOH _T	CH ₃ COOH _T	
^a Growing season	2.21	2.43	0.90
^b Non-growing season	1.94	2.53	0.77

^aGrowing season (from March to August)

^bNon-growing season (from September to February)

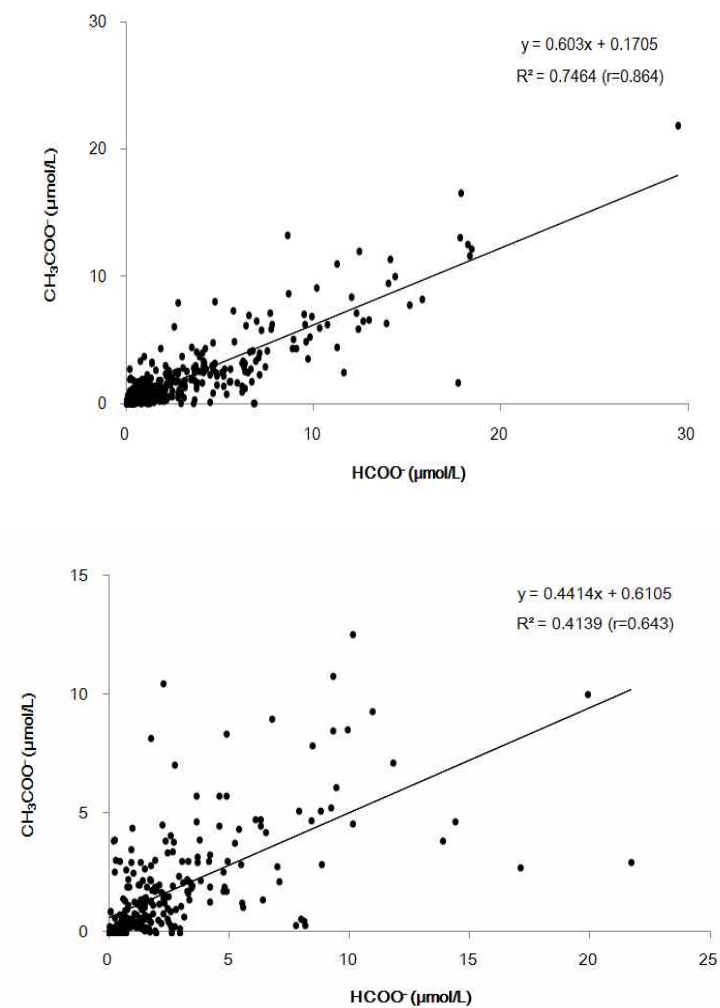


Figure 27. Concentration correlations between acetate and formate in growing (upper) and non-growing (lower) seasons.

6. 기류 유입경로별 조성 비교

1) 기류의 유입 경로

대기오염물질은 확산 영역이 넓고 장거리 이동이 가능하기 때문에 국지적인 오염이 결국은 모든 주변 국가들에 영향을 미친다. 동아시아 지역의 대기오염물질의 장거리 이동 문제는 국가 간의 중요 현안 과제이며 이에 대한 현황 파악과 조사가 필요하다.

북미지역에서는 1980년대 후반부터 산성오염물질의 장거리 이동 현상에 대한 연구가 수행되었다. 그리고 일본의 경우에는 1990년 초반부터 서해 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 또한 1990년대에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A와 B의 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는 SO_x 에 의해 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(Thronton *et al.*, 1999, 1997). 이처럼 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가 간 월경 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다(김나경 등., 2004; 전영신 등, 1994).

오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 방법으로 역궤적 분석(back trajectory analysis)법이 많이 이용되고 있다(Tiwari *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012). 이 방법은 고층 기상자료를 이용하여 일정 시간별로 공기의 이동을 추적하고 유적선을 분석하는 방식으로 행해진다.

본 연구에서는 724개의 강수시료 채취 일에 대한 역궤적 분석을 실시하여 강수 오염물질의 유입경로를 추적하였다. 역궤적 분석은 미국의 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다(Draxler and Rolph, 2013). 또 기상자료는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4~5일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간), 측정 지점의 좌표는 제주대학교(33°26'N, 126°33'E)을 기점으로 설정하였다. 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립

환경과학원, 2007).

이렇게 역궤적 분석법에 의해 기단(air mass)의 이동경로를 제주지역을 중심으로 공기의 유입 경로를 4개 구간으로 나누어 각 구간별 화학 조성을 비교하였다. 이동경로는 Figure 28과 같이 중국 대륙(I 구간), 한반도 및 시베리아 지역(II구간), 동해 및 일본(III구간), 북태평양(IV구간) 등으로 분류하여 역궤적 분석을 통해 공기 덩어리의 이동경로를 추적하였다. 그리고 총 724개 강수 시료를 대상으로 기단의 이동경로를 조사, 역궤적 분석 결과 Figure 29와 같이 기단의 권역별 유입빈도는 I 구간 63.1%, II구간 8.8%, III구간 9.0%, IV구간 19.1%의 빈도를 나타내어 강수채취 기간에 기류의 이동은 주로 중국대륙에서 한반도로 이동한 경우가 가장 많은 것으로 나타났다.

또한 강수시료 중 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 의 농도가 높은 상위 25%와 농도가 낮은 하위 25%에 해당하는 시기의 기류 이동경로를 비교해 Figure 30, 31, 32, 33에 나타내었다. 먼저 $nss-SO_4^{2-}$ 중심으로 역궤적 분석을 실시한 결과를 보면 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 높을 때는 대부분 기단이 중국대륙에서 제주지역으로 이동되었으나 농도가 낮은 시기에는 북태평양지역에서 제주지역으로 이동되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 NO_3^- 을 기준으로 비교한 결과에서도 NO_3^- 성분의 농도가 높은 시기에는 기류가 중국대륙으로부터, 농도가 낮은 시기에는 북태평양지역에서 제주로 이동되었음을 확인할 수 있었다. $nss-Ca^{2+}$, NH_4^+ 역시 앞의 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 와 동일한 경향을 나타내었다.

이러한 역궤적 분석 결과를 종합적으로 정리해 보면 대체적으로 기단이 중국 대륙을 거쳐 제주지역으로 이동하는 북서풍계열의 풍향일 때는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $nss-Ca^{2+}$, NH_4^+ 성분의 농도가 모두 상승하는 경향을 보였다. 반면에 기단이 북태평양에서 제주지역으로 이동하는 남풍계열의 풍향일 때는 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하여 제주지역 강수 성분의 농도는 중국대륙의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

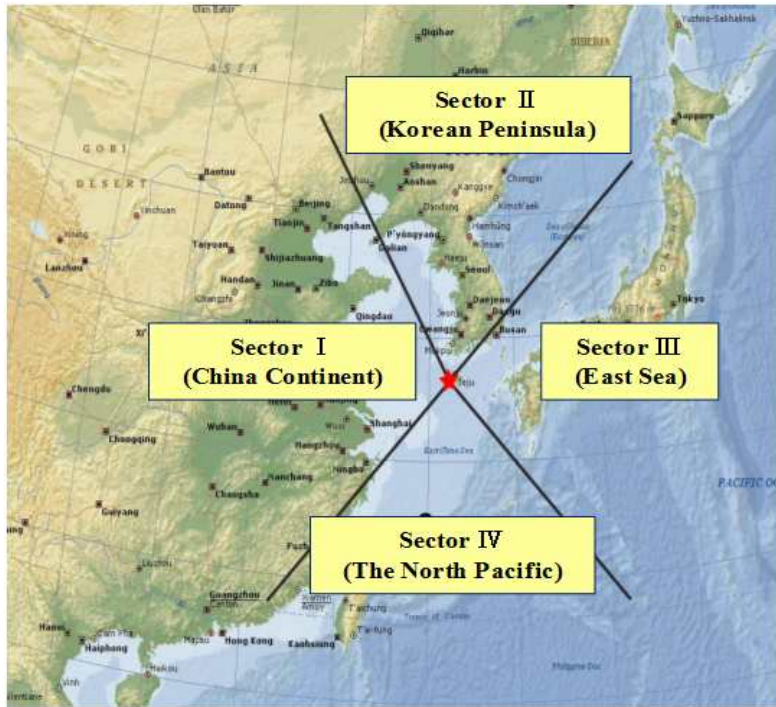


Figure 28. Four sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis.

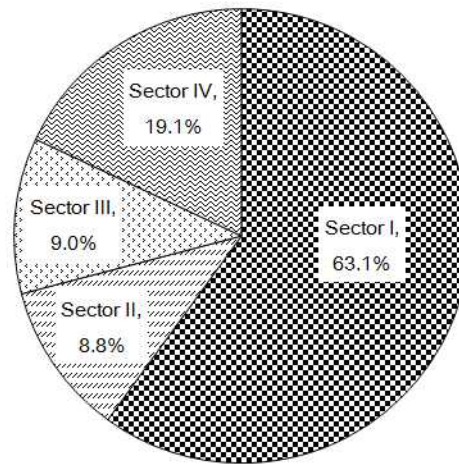


Figure 29. Frequency ratios for four sectional inflow pathways of air mass.

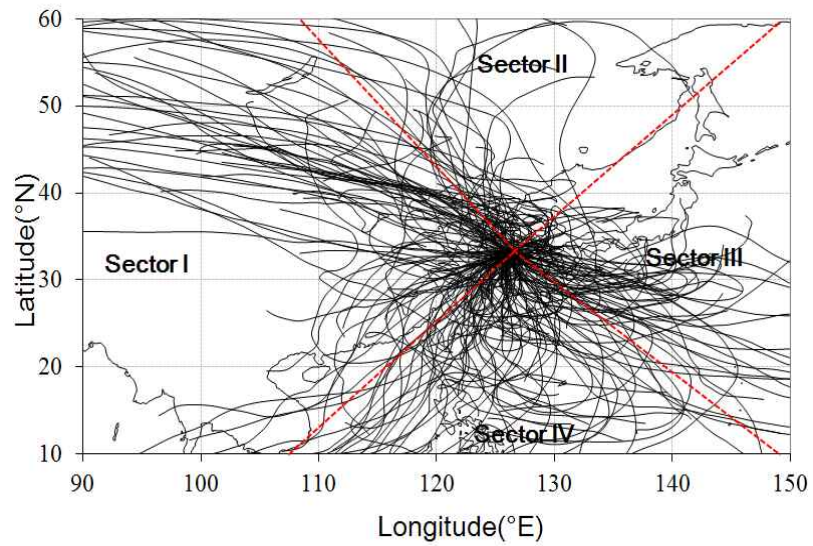
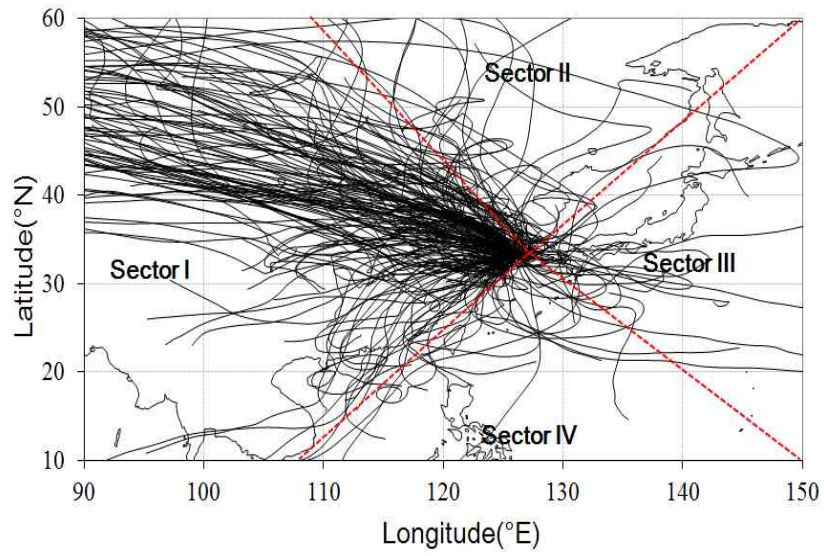


Figure 30. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-SO_4^{2-} concentrations.

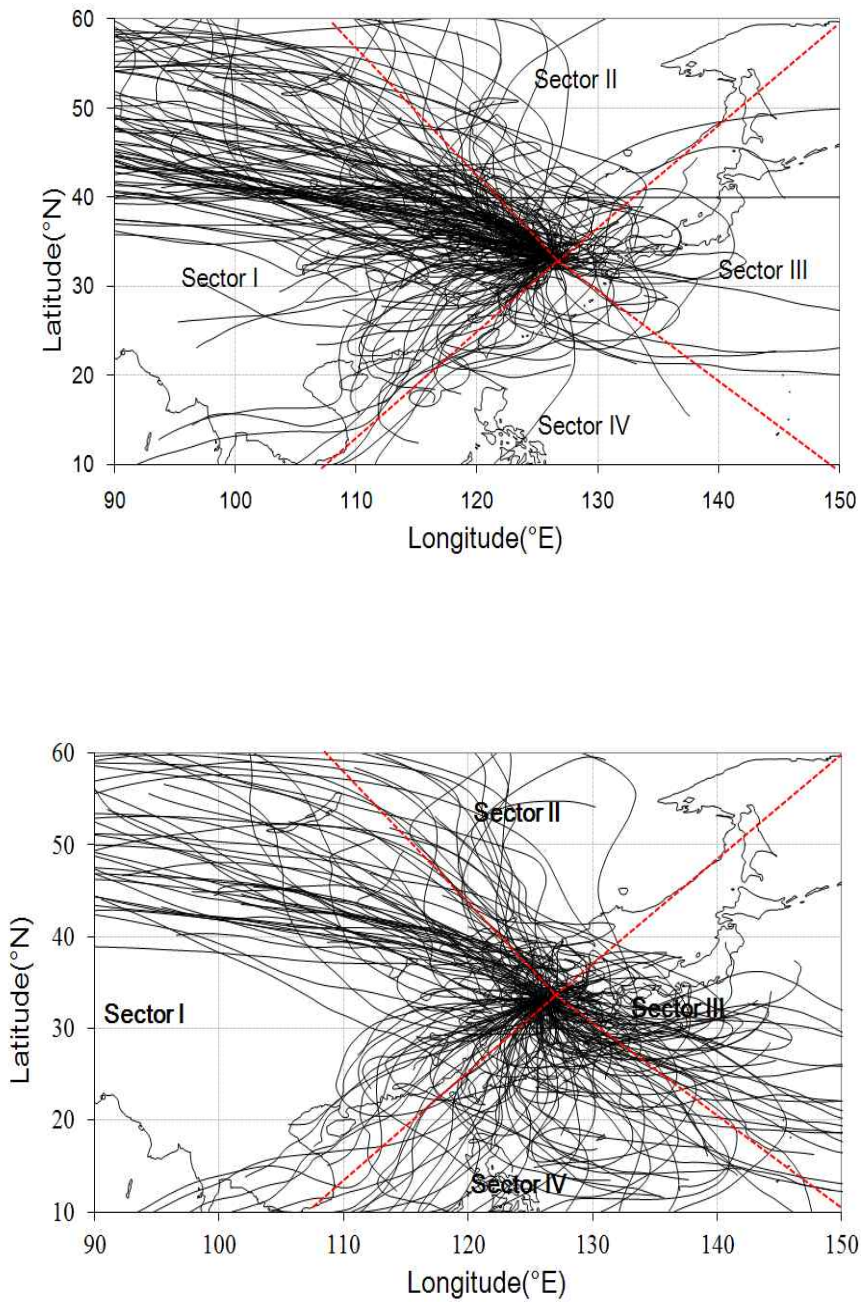


Figure 31. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of NO_3^- concentrations.

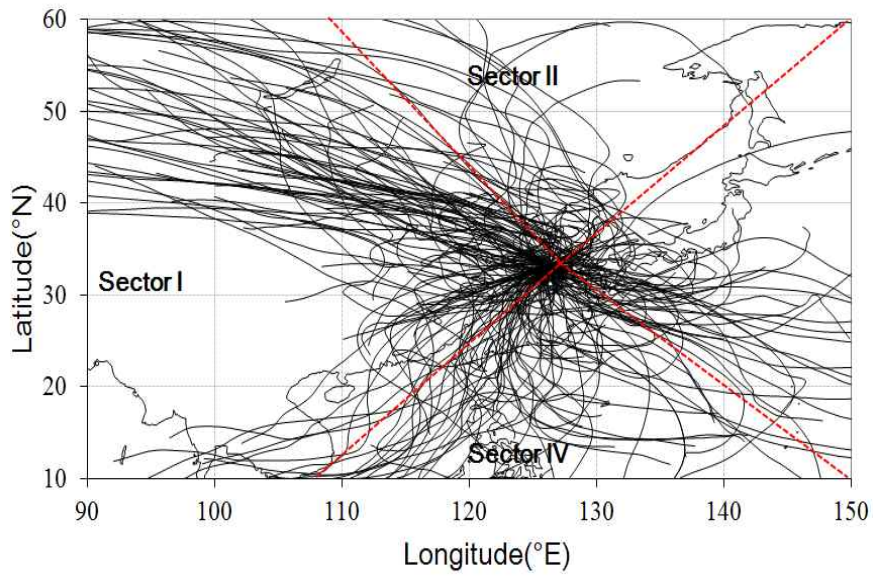
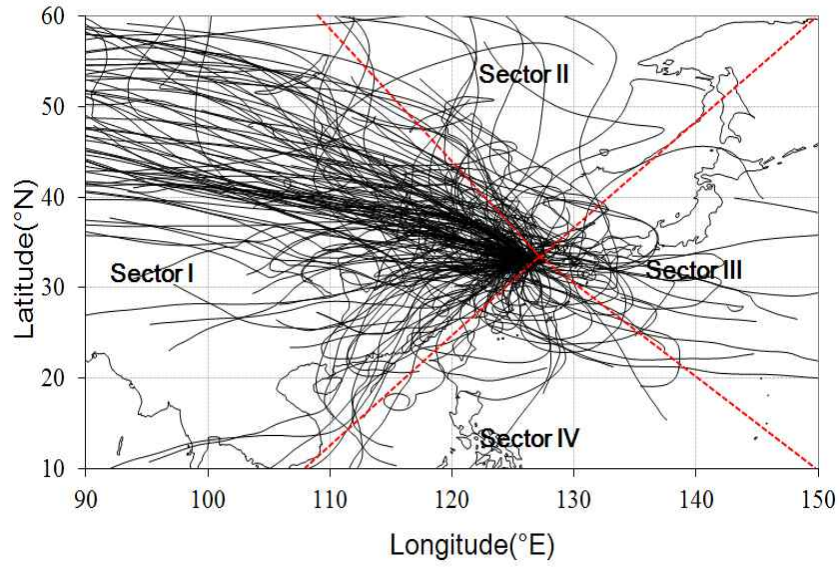


Figure 32. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of NH_4^+ concentrations.

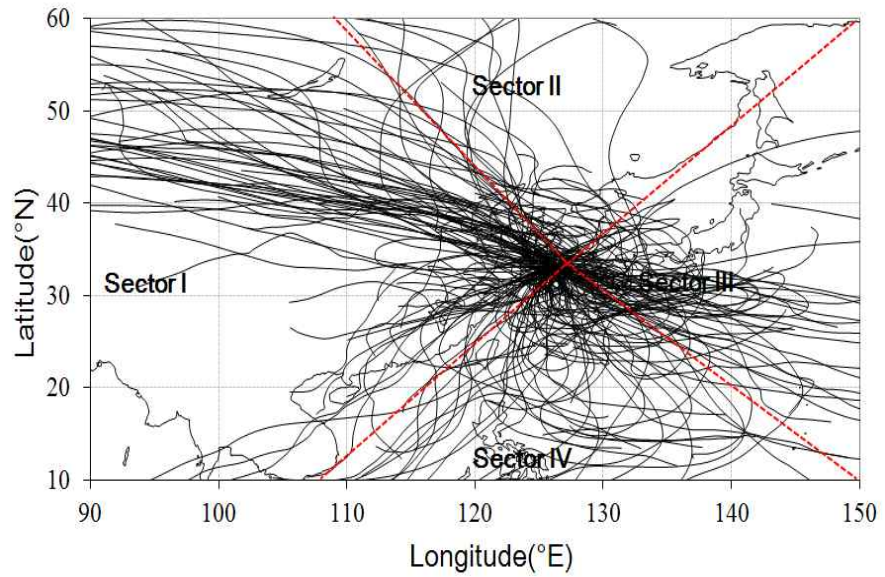
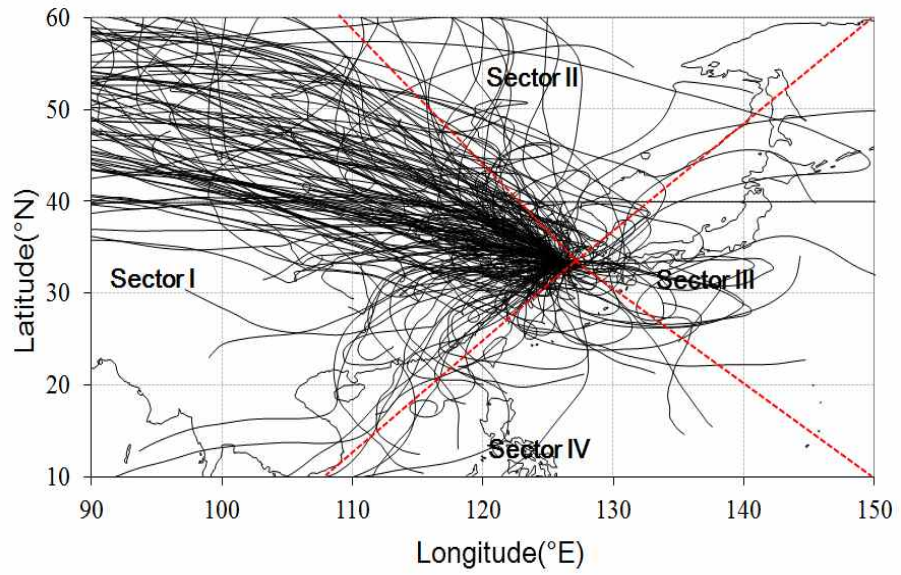


Figure 33. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-Ca²⁺ concentrations.

2) 기류 유입경로별 강수성분 비교

기류의 이동경로에 따른 강수 성분의 농도를 상호 비교하였다. 이를 위해 앞에서 기류의 이동을 4개 구간으로 구분한 결과로부터 각 구간별 이온성분의 평균농도를 구하였고, 그 결과를 Table 24에 수록하였다. 먼저 강수의 산성화와 중화에 크게 영향을 미치는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} , NH_4^+ 성분들의 농도를 각 구간별로 비교한 결과 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 중국대륙에서 기류가 유입되는 I구간에서 각각 41.5, 24.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 한반도에서 기류가 이동한 II구간에서는 이들 성분의 농도가 각각 30.7, 19.2 $\mu\text{eq/L}$, 동해에서 이동한 III구간에서는 각각 17.3, 12.0 $\mu\text{eq/L}$ 로 서로 다소 높거나 비슷한 농도를 나타내었다. 그러나 북태평양에서 기류가 유입된 IV구간에서는 두 성분의 농도가 각각 13.4, 9.8 $\mu\text{eq/L}$ 로 다른 구간들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 또 nss-Ca^{2+} 와 NH_4^+ 성분 역시 I구간에서 각각 12.5, 30.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV구간에서는 이들의 농도가 각각 3.3, 14.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 훨씬 더 낮은 경향을 보였다.

또한 각 구간별 강수성분의 농도는 nss-SO_4^{2-} 은 I구간에서 기류가 유입이 되었을 때가 IV구간에 비해 3.1배 정도 높은 농도를 나타내었다. 그리고 II구간에서는 IV구간에 비해 2.3배 정도 더 높았다. NO_3^- 은 I구간과 II구간이 IV구간에 비해 각각 2.5배, 2.0배 더 높은 농도를 보여 이들 두 성분은 대부분 중국대륙이나 한반도에서 유입되는 것으로 조사되었다. 그리고 nss-Ca^{2+} 와 NH_4^+ 은 I구간에서 기류가 유입이 되었을 때가 IV구간에 비해 각각 3.8배, 2.1배 높은 농도를 보였다. II구간에서는 IV구간에 비해 각각 2.5배, 1.6배 높은 농도 값을 보여 이들 두 성분 역시 중국대륙에서 기류가 이동했을 때 농도가 가장 높고, 다음으로 한반도에서 기류가 이동했을 때 높은 농도를 나타내었다.

그리고 Figure 34와 같이 주요 강수 이온성분들 대부분이 I구간에서 기류가 이동했을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV구간에서는 상대적으로 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 각 구간별 강수성분의 조성을 보면, Figure 35의 결과와 같이 I구간에서는 인위적인 성분인 NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 의 조성비가 35.8%, 해양성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 이 47.9%, 토양성분인 nss-Ca^{2+} 이 4.6%이었다. 그리고 II구간에서는 이들의 조성비가 각각 28.7%,

57.2%, 3.3%이었고, Ⅲ구간은 16.2%, 74.1%, 1.9%, Ⅳ구간은 19.9%, 69.3%, 1.8%를 나타내었다. 이처럼 이온성분의 조성을 각 구간별로 비교해 보면 중국대륙에서 기류가 이동할 때는 인위적인 기원의 성분들의 조성비가 가장 높은 반면, 기류가 북태평양에서 유입되었을 때는 해염성분의 조성비가 증가되는 경향을 보이고 있다.

그리고 이러한 역궤적 분석 결과들을 종합해 보면, 제주지역 강수에서 인위적 기원 성분과 토양기원 성분들은 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높은 경향을 보이고 있다. 반면에 기류가 북태평양이나 동해에서 유입이 되었을 때는 상대적으로 이들 성분들의 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 이러한 결과로 미루어 보아 제주지역 강수는 중국의 오염 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 24. Sectional ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) corresponding to the inflow pathways of air mass.

Species	Concentration ($\mu\text{eq/L}$)				Ratio	
	Sec I	Sec II	Sec III	Sec IV	Sec I/ SecIV	Sec II/ SecIV
H^+	22.1	18.7	13.8	9.7	2.3	1.9
NH_4^+	30.9	23.5	15.9	14.4	2.1	1.6
Na^+	54.8	63.5	98.5	56.9	0.9	1.1
K^+	3.3	2.9	2.7	3.7	0.9	0.8
nss- Ca^{2+}	12.5	8.4	5.3	3.3	3.8	2.5
Mg^{2+}	14.7	16.0	18.9	12.9	1.1	1.2
nss- SO_4^{2-}	41.5	30.7	17.3	13.4	3.1	2.3
PO_4^{3-}	0.7	1.1	0.2	0.1	7.0	11.0
NO_2^-	0.2	0.7	0.4	0.5	0.4	1.4
NO_3^-	24.4	19.2	12.0	9.8	2.5	2.0
Cl^-	59.9	66.3	89.6	61.3	0.9	1.1
HCO_3^-	0.2	0.3	0.4	0.5	0.4	0.6
F^-	1.0	0.8	1.0	0.6	1.7	1.3
HCOO^-	2.3	1.7	2.3	1.4	1.6	1.2
CH_3COO^-	1.8	1.0	1.2	0.6	3.0	1.7
CH_3SO_3^-	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0

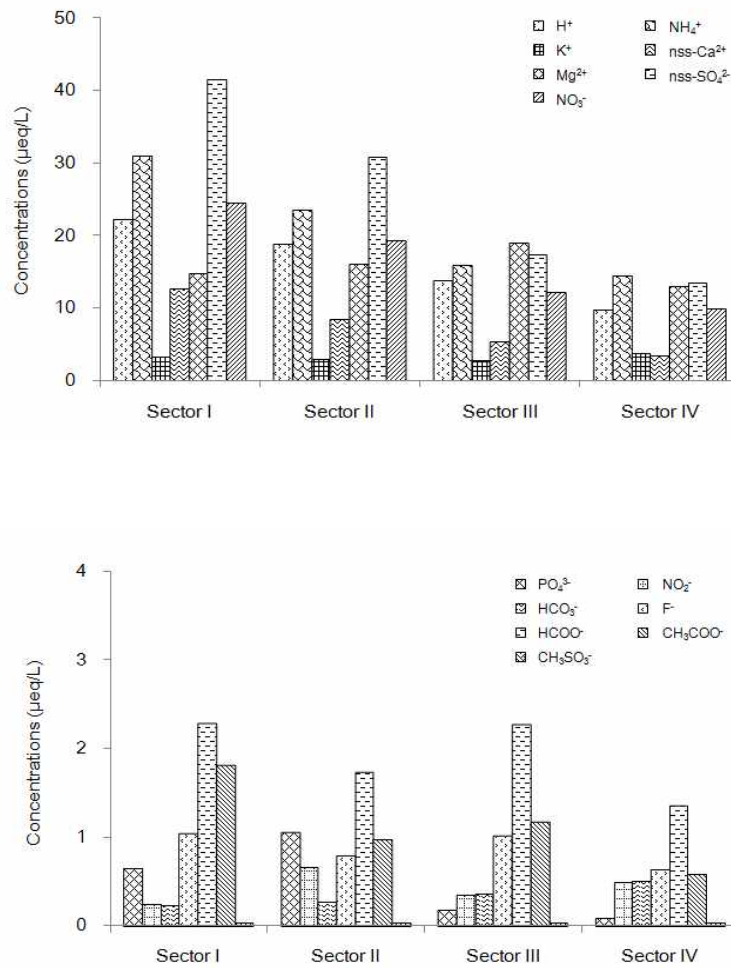
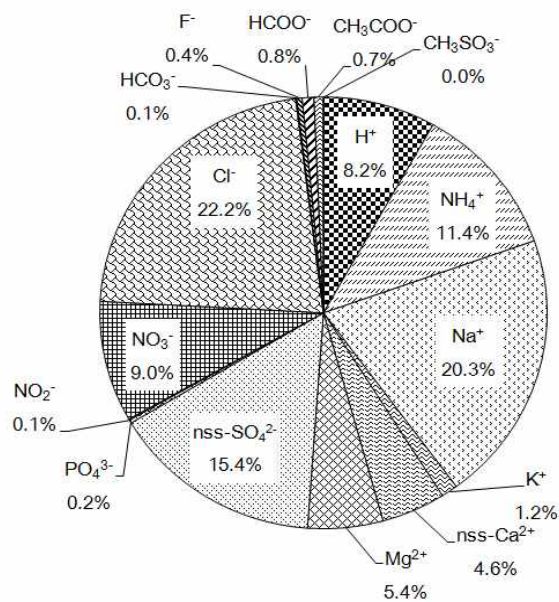
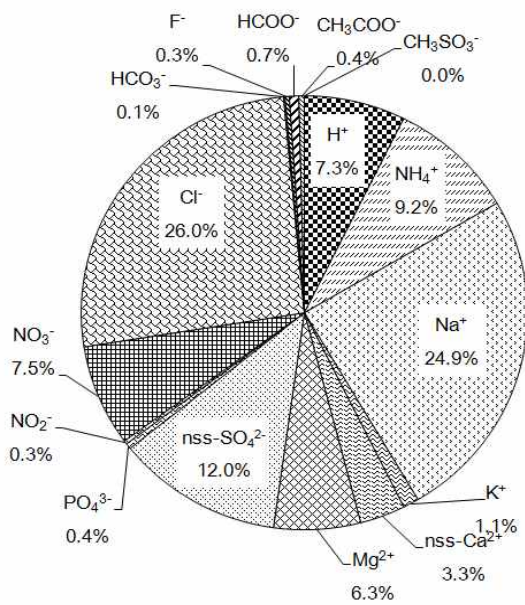


Figure 34. Comparison of sectional ionic concentrations corresponding to the inflow pathways of air mass.

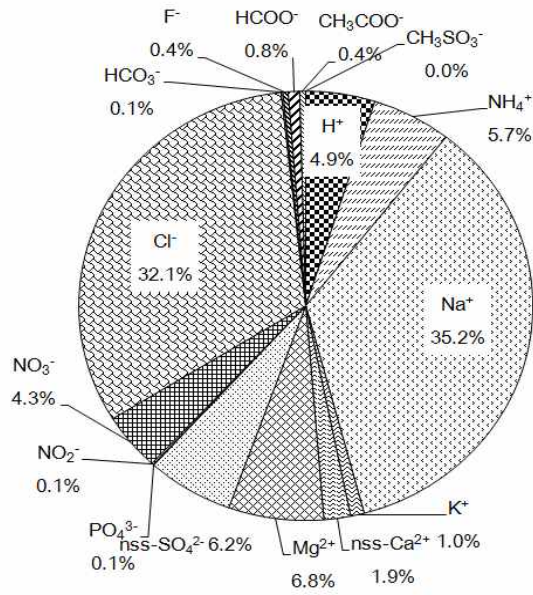


(Sector I)

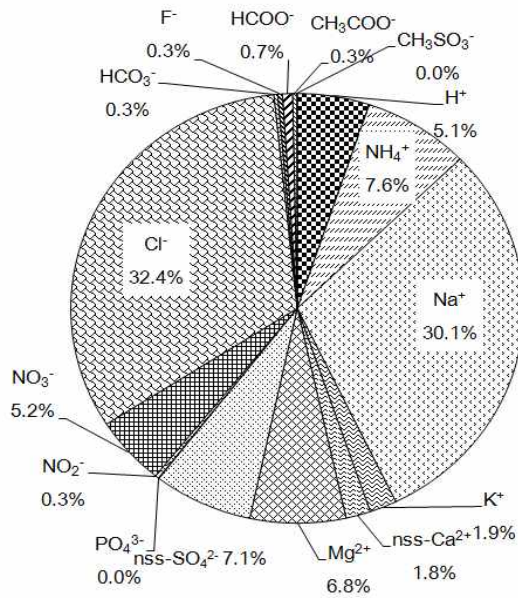


(Sector II)

(continued)



(Sector III)



(Sector IV)

Figure 35. Sectional comparison of ionic compositions corresponding to the inflow pathways of air mass.

IV. 결 론

제주 지역에서 1997~2011년에 강수시료를 채취하여 주요 강수 성분을 분석하였고, 그 결과로부터 강수의 오염 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

이온 수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 강수 성분 분석 데이터의 신뢰도를 조사한 결과, 상관계수(r)가 각각 0.974, 0.987, 0.933로 높은 상관성을 나타내었다.

제주지역 강수의 부피가중평균 pH는 4.79로 약산성을 띠었고, 계절별로는 pH 4.5~4.9의 범위를 나타내었다. 전기전도도는 21.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고, 계절별로는 16.0~43.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보였다. 그리고 이온세기는 0.24 ± 0.27 mM로 전체시료 중 30.8%가 순수강수의 수준을 유지하였다.

부피가중 평균 당량농도($\mu\text{eq}/\text{L}$)는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순이었다. 계절별로는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 성분은 겨울, 봄철에 높고 여름철에 낮았으며, Ca^{2+} 은 봄철에 높았다. 반면에 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분은 겨울철에 높은 농도를 보였다. 또 pH 4.5 이하에서는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 높지만, pH 5.5 이상일 때에는 상대적으로 nss-Ca^{2+} 과 NH_4^+ 의 농도가 증가하는 경향을 보였다.

강수 성분들 간의 상관성은 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 간에 가장 높았고, 다음으로 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ , NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 간에 상관성이 비교적 큰 것으로 조사되었다. 그리고 요인분석법으로 강수 성분의 발생기원을 조사한 결과 제주지역 강수 성분은 해양의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 다음으로 인위적 오염원 영향, 그 다음으로 토양입자의 유입 영향을 많이 받고 있는 것으로 평가되었다.

무기산의 산성화 기여율은 93.8%, 유기산의 산성화 기여율은 6.2%로 주로 황산과 질산이 제주지역 강수의 산성화에 기여하였고, 유기산의 기여도는 낮은 것으로 확인되었다. 반면에 산성물질의 중화에는 암모니아의 기여도가가 52%로 가장 높고, 다음으로 탄산칼슘이 22%의 기여도를 나타내었다. 계절별로는 여름철에 암모니아의 기여도가 높고, 봄철에는 탄산칼슘의 기여도가 상대적으로 더 높

은 경향을 나타내었다. 또 주요 산성 음이온($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)과 수소이온/염기성 양이온($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 농도 합 간의 상관계수는 0.883으로 이들 성분들이 강수의 산성화와 중화에 주로 기여하고 있음을 확인할 수 있었다.

역궤적 분석을 통해 기류 이동경로별 강수 성분의 농도를 비교해 본 결과, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} , NH_4^+ 의 농도가 높을 때(상위 25%) 기류가 주로 중국 대륙에서 제주지역으로 이동하였다. 반면에 이들 농도가 낮을 때(하위 25%)에는 기류가 주로 북태평양에서 제주로 이동하였고, 제주지역의 대기질은 중국이 오염 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

V. 참고문헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
3. 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민성, 심상규 (1999) 청정지역 강우의 분석 : 1997~1998년 한라산 1100고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
4. 강창희, 한성빈, 정덕상, 김덕수, 변종철, 홍상범(2007) 1997~2006년 제주지역 강수 분석 데이터의 신뢰도 평가, 기초과학연구소 제주대학, 20(1), 134-147.
5. 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민 (2006) 1997-2005년 제주시 지역 강수의 산성화 및 중화특성 연구, 한국대기환경학회지, 22 (4), 487-498.
6. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, 98.
7. 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특징과 거동에 관한 연구(Ⅲ).
8. 김강진, 김하석, 이대운, 이원, “정량분석 : 평향의 체계적 처리”, 자유아카데미, 75-76, 1991.
9. 김건, 박종웅, 한화진, 허황, “환경화학 : 자연수”, 청문각, 121-123.
10. 김관수, 황인조, 김동술(2002) 수원지역대기중 PM10 염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
11. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
12. 김상백, 조천호, 오숙영 (2006) 한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 계절별 화학적 특성, 한국기상학회 봄철 학술대회 논문집.
13. 김상백, 최병철, 김산, 오숙영, 최재천, 방소영, 조경숙 (2005) 안면도 지구대기감시관측소에서의 강수 산성도 특성 분석, 한국기상학회지, 41(4), 651-660.
14. 김양균 (1990), 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I), (II), 과학기술처 연구보고서
15. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대

- 기환경학회지, 19(2), 113-132.
16. 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필 (1996) SPSS/PC+ 바로쓰기 : 요인분석, 흥진출판사, 88-152.
 17. 노형진 (2007) SPSS에 의한 다변량 데이터의 통계분석 : 회귀분석, 효산, 319-360.
 18. 문길주, 김용표(1997) 동북아시아지역 대기오염 현황 ; 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(2), 211-217.
 19. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에 서의 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
 20. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992 ~ 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
 21. 방소연, 백광욱, 정진도, 남재철, 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구(2004), 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
 22. 배수야, 김용표(2003), 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회지, 19(4), 451-465
 23. 부준오 (2013) 2009~2010년 제주지역 강우성분의 계절 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
 24. 신동천, 정용, 김종만, 임영욱 (1994) 서울시 대기 부유 분진 중 중금속에 대한 발암 유해성 평가, 한국대기보존학회지, 10(2), 105-115.
 25. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
 26. 안운선 (1996) 물리화학 :평형전기화학, 청문각, 386-390.
 27. 양영수 (2011) 2008년 제주지역 강수의 오염 및 산성화 연구, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
 28. 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 아카데미 : 요인분석, 고려정보산업, 370-375.
 29. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, 170.
 30. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강(1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도 특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120
 31. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
 32. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})중의 금속 농도 특성, *Jour.*

Korean Earth Society, 26(6), 573-583.

33. 전영신, 조하만, 권원태, (1994) 한반도 중부지방에서 관측된 1992~1993년 산성비의 특성과 공기 이동 경로 분석, *한국대기보전학회지* 10(3), 175-182.
34. 정상림, 임근욱 (1992), “산성비 : 산성비의 논쟁배경”, 원탑문화, 3-4
35. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), *한국대기보전학회지*, 5(2), 72-83.
36. 한진석, 최성현, 김지인, 유은진, 김영란, 김보경 (2011) 환경시험검사 QA/QC 핸드북, 국립환경과학원 (NIER NO. 2011-08-1294).
37. 허철구, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, *제주대학교 환경연구논문집*, 2(1), 59-75.
38. 현진욱 (2005) 1997~2003년 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, *제주대학교 대학원, 석사학위 논문*.
39. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997~1998년 강수의 산성화 및 중화 특성, *제주대학교 대학원, 석사학위 논문*.
40. 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 14(1), 11-23.
41. Anardenne, J. A., G. R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers and L. Hordijk(1999) Anthropogenic NOx emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646.
42. 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.
43. Arimoto, R., 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.
44. Arsene, C., R. I. Olariu, and N. Mihalopoulos (2007) Chemistry composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006), *Atmospheric Environment*, 41, 9452-9467.
45. 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.
46. Ayers, G. P. and M. J. Manton (1991) Rainwater composition at two

- BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379–389.
47. Báez, A., R. Belmont, R. García, H. Padilla, M. C. Torres (2007) Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico, *Atmospheric Research*, 86, 61–75.
 48. Budhavant, K. B., P. S. P. Rao(2011) Influence of local sources rainwater chemistry over Pune region, India. *Atmospheric Research*, 100, 121–131.
 49. Cao. Y. Z., S. Wang, G. Zhang, J. Luo, and S. Lu (2009) Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China, *Atmospheric Research*, 94, 462–469.
 50. Carmichael, G. R., M. Ferm, 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.
 51. 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.
 52. Charbouillot, T., S. Gorini, G. Voyard, M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, A. M. Delort, G. Mailhot (2012) Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity, *Atmospheric Environment*, 56, 1–8.
 53. Chebbi, A., and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233–4249.
 54. Cheng, M. C., and C. F. You (2010) Sources of major ions and heavy metals in rainwater associated with typhoon events in southwestern Taiwan, *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 106–116.
 55. Cheng, Y., Y. Liu, M. Huo, Q. Sun¹, H. Wang, Z. Chen, Y. Bai (2011) Chemical characteristics of precipitation at Nanping Mangdang Mountain in eastern China during spring, *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23(8) 1350–358.
 56. Das, N, R. Das, G. R. Chaudhury, and S. N. Das (2010) Chemical composition of precipitation at background level, *Atmospheric Research*, 95, 108–113.

57. Draxler, R.R. and Rolph, G.D. (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).
58. EANET, Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (2013) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001-2011, Network Center for EANET(<http://www.eanet.asia/product/>).
59. Fei Song, Yuan Gao (2009) Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast, *Atmospheric Environment*, 43, 4903-4913.
60. 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.
61. Fujita, S., A. Takahashi, J. H. Weng, L. F. Huang, H. K. Kim, C. K. Li, F. T. C. Hunag, F. T. Jeng (2000) Precipitation chemistry in East Asia, *Atmospheric Environment*, 34, 525-537.
62. Galloway, J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COOH_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
63. 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 Research*, 87(11), 8771-8786.
64. Granby, K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403-1415.
65. Han, Z., H. Uedaa, T. Sakurai. (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime, *Atmospheric Environment*, 40, 2360-2373.
66. Hansen, D. A., and G. M. Hidy (1982) Review of questions regarding rain acidity data, *Atmospheric Environment*, 16(9), 2116-2117.
67. Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia,

- Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373–378.
68. Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO₂ and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *Journal of Aerosol Research*, 12, 91–95.
 69. 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.
 70. Hong, S. B., W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, D. E. Lee, C. H. Kang (2011) Characteristics of formate and acetate concentrations in precipitation at Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 101, 427–437.
 71. Hu, G. P., R. Balasubramanian, and C. D. Wu (2003) Chemical characterization of rainwater at Singapore, *Chemosphere*, 51(8), 747–755.
 72. Huang, D. Y., Y. G. Xu, B. Zhou, H. H. Zhang, and J. B. Lan (2010) Wet deposition of nitrogen and sulfur in Guangzhou, a subtropical area in South China, *Environ Monit Assess*, 171, 429–439.
 73. Huang, K., G. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, and A. Tang (2008) The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 89, 149–160.
 74. Huang, Y., Y. Wang, and L. Zhang (2008) Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986–2006 at Shenzhen City, China, *Atmospheric Environment*, 42, 3740–3750.
 75. Huang, X. F, X. Li, L. Y. He, N. Feng, M. Hu, Y. W. Niu, L. W. Zeng(2010) 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal Mega-city in South China, *Atmospheric Research*, 97, 185–193
 76. Jaffrezo, J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32 (14/15), 2705–2708.
 77. Kaya, G., and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3987–3992.
 78. Khare, P., G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava (1997) HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural

- tropical site in north central India, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3867-3875.
79. Khwaja, H. (1995) Atmospheric concentration of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.
 80. Kieber, R. J., B. Peake, J. D. Willey, and G. B. Avery (2002) Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater, *Atmospheric Environment*, 36, 3557-3563.
 81. Krämer, M., M. Schüle, and L. Schütz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.
 82. 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), 10991-10992.
 83. Likens, 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), 13300-13301.
 84. Miles, L. J., and K. J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for New York, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
 85. Moschonad, N., and S. Glavas (2002) Weak organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece, *Atmospheric Research*, 63, 147-157.
 86. Network Center for EANET (2005) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004.
 87. Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission source for the period 1980~2020, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 6843-6902.
 88. Oravijärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, 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*, 31(8), 1013-1022.

89. Peña, R. M., S. García, C. Herrero, M. Losada, A. Vázquez, T. Lucas (2002) Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain, *Atmospheric Environment*, 36, 5277-5285.
90. Pinto, J. P., G. R. Gladstone, and Y. L. Yung (2003) Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere, *Science*, 210(4466), 183-185.
91. Safai P. D., P. S. P. Rao, G. A. Momin, K. Ali, D. M. Chate, P. S. Praveen (2004), Chemical composition of precipitation during 1984-2002 at Pune, India, *Atmospheric Environment*, 38, 1705-1714.
92. Sakihama, H., M. Ishiki, A. Tokuyama (2008) Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan, *Atmospheric Environment*, 42, 2320-2335.
93. Sanhueza, E., L. Figueroa, and M. Santana (1996) Atmospheric Formic and acetic acids in Venezuela, *Atmospheric Environment*, 30, 1861-1873.
94. Sequeira, R., and F. Lung (1995) A critical 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.
95. Seto, S., A. Nakamura, I. Noguchi, T. Ohizumi, N. Fukuzaki, S. Toyama, M. Maeda, K. Hayashi, H. Hara (2002) Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan 1989-1998. *Atmospheric Environment*, 36, 3505-3517.
96. Seto, S., M. Oohara, Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
97. Shim J.M., S.U. Park (2004) Acidic loadings in South Korean ecosystems by long-range transport and local emissions, *Atmospheric Environment*, 38(33), 5623-5636.
98. Skoog, D. A., D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (1999) Analytical Chemistry-An Introduction(Seventh Edition), *Brooks/Cole*, 79-99.
99. Song, F., Y. Gao (2009) Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast, *Atmospheric Environment*, 43, 4903-4913.
100. 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.
101. Stumm, W., and J. J. Morgan (1981) "Aquatic chemistry", *Wiley*, New York, 180.
 102. 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.
 103. Tang, A, G. Zhung, Y. Wang, H. Yuan, Y. Sun(2005) The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3397–3406
 104. Thornton, D. C., A. R. Bandy, B. W. Blomquist, A. R. Driedger, and T. P. Wade (1999) Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean, 1991–1996, *Journal of Aerosol Research*, 104, 5845–5854.
 105. Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, R.W. Talbot, and J.E. Dibb (1997) Transport of sulfur dioxide from the Asian Pacific Rim to the North Pacific troposphere, *Journal of Aerosol Research*, 102, 28489–28499.
 106. Tiwari, S., D. M. Chate, D. S. Bisht, M. K. Srivastava, and B. Padmanabhamurty (2012) Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region, India, *Atmospheric Research*, 104–105, 128–138.
 107. Treier K., K. Pajuste, J. Frey (2004) Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994–2001, *Atmospheric Environment*, 38, 7009–7019.
 108. Tsai, Y. I., L. Y. Hsieh, S. C. Kuo, C. L. Chen, and P. L. Wu (2011) Seasonal and rainfall-type variations in inorganic ions and dicarboxylic acids and acidity of wet deposition samples collected from subtropical East Asia, *Atmospheric Environment*, 45, 3535–3547.
 109. Tu, J, H. Wang, Z. Zhang, X. Jin, W. Li (2005) Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992–2003, *Atmos. Res.*, 73, 283–298.
 110. US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997) Regional approaches to improving air quality, EPA/ 451-K-97-001, Research Triangle Park. NC.
 111. Uygur, N., F. Karaca, and O. Alagha (2010) Prediction of sources of

- metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models, *Atmospheric Research*, 95, 55-64.
112. Wang, H., and G. Han (2011) Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China, *Atmospheric Research*, 99, 190-196.
113. Wang, Y., M. Sun, P. Li, Y. Li, L. Xue, and W. Wang (2011) Variation of low molecular weight organic acids in precipitation and cloudwater at high elevation in South China, *Atmospheric Environment*, 45, 6518-6525.
114. Willey, J. D., D. A. Glinski, M. Southwell, M. S. Long, G. B. Avery Jr, and R. J. Kieber (2011) Decadal variations of rainwater formic and acetic acid concentrations in Wilmington, NC, USA, *Atmospheric Environment*, 45, 1010-1014.
115. WMO/GAW (2004) Manual or the GAW precipitation chemistry programme-guidelines, data quality objectives and standard operating procedures, *GAW precipitation chemistry science advisory group*, No 160, 34-55.
116. Yi, L., Y. Xiaolan, C. Hongbing, L. Weili, T. Jie, W. Shufeng (2010) Chemical characteristics of precipitation at three Chinese regional background stations from 2006 to 2007, *Atmospheric Research*, 96, 173 - 183.
117. Zhang, G. S., J. Zhang, and S. M. Liu (2007) Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea, *Atmospheric Research*, 85, 84-97.
118. Zhang, Q., D. Streets, G. Carmichael, K. B. He, H. Huo, A. Kannari, Z. Klimont, I. S. Park, S. Reddy, J. S. Fu, D. Chen, L. Duan, Y. Lei, L. T. Wang, and Z. L. Yao (2009) Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5131-5153.
119. Zhang, X., H. Jiang,*Q. Zhang, X. Zhang (2012) Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian, *Atmospheric Research*, 116, 151-160.

감사의 글

부족한 저에게 무한한 영광을 주신 강창희 지도교수님께 깊이 머리 숙여 감사드립니다. 또한 바쁘심에도 논문심사와 지도를 해주신 김원형 교수님, 이남호 교수님, 미흡한 저에게 여러 가르침을 주신 정덕상 교수님, 변종철 교수님, 김덕수 교수님, 이선주 교수님께 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 제 논문심사를 위해 여러 배려를 하여 주신 이종해 박사님, 남상호 교수님께도 깊이 감사드립니다.

연구실에서 도움과 지도를 아끼지 않은 고희정 박사님, 논문작성에 도움을 주신 송정민, 부준오 선생님과 연구실에 현동림, 이윤상님, 그리고 먼저 졸업한 원우 여러분께 고마운 마음 전합니다.

그리고 늘 참고 배려 해주는 사랑하는 아내와 딸 민진, 아들 기호 고맙고 사랑합니다.

끝으로 하늘에 계신 사랑하는 할머니, 존경하는 아버지께 이 영광을 바칩니다.