



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](#)

碩士學位論文

제주지역 강수 오염성분의
분석 및 유입경로 연구

濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

盧奎男

2016年 8月

제주지역 강수 오염성분의 분석 및 유입경로 연구

指導教授 姜 昌 禧

盧 奎 男

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2016年 6月

盧奎男의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 教育大學院

2016年 6月

A Study on Analysis and Inflow Pathways
of Pollution Components of Precipitation
at Jeju Island

Gyou-Nam Roh

(Supervised by professor Chang Hee Kang)

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

2016. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....
.....
.....

.....
Date

MAJOR OF CHEMICAL EDUCATION
GRADUATE SCHOOL OF EDUCATION
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
국문 초록	vi
I. 서 론	1
II. 연구 방법	4
1. 측정기기	4
1) 강수 채취기	4
2) Ion Chromatography	4
3) pH Meter 및 Conductivity Meter	4
2. 연구방법	5
1) 시료채취	5
2) 시료분석	5
III. 결과 및 고찰	9
1. 분석 데이터 QA/QC	9
1) 이온수지 비교	9
2) 전기전도도 비교	12
3) 산분율 비교	15
2. 강수성분 분석 결과	17
1) 강수성분의 농도	17
2) 계절별 강수성분 농도	22
3. 강수의 오염특성	29
1) 강수의 이온세기	29
2) 강수의 산성도	29
3) 산성화 기여도 평가	32
4) 중화 기여도 평가	34

5) 강수성분 발생기원	39
4. 강수성분의 유입경로	43
IV. 결 론	49
V. 참고문헌	51
Abstract	58

List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	8
Table 2. Instrumental conditions for IC analysis.	8
Table 3. Data quality control parameters and %imbalance.	12
Table 4. Equations for the calculation of conductivity and acid fraction.	16
Table 5. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of precipitation at Jeju area and other sites.	20
Table 6. Seasonal concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of ionic precipitation species.	25
Table 7. The volume-weighted mean pH and electric conductivity ($\mu\text{S/cm}$) of precipitation.	30
Table 8. Concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of major ionic species in accordance with different pH ranges.	31
Table 9. Seasonal free acidity.	33
Table 10. Seasonal acidity contributions (%) by major anions in precipitation. ...	34
Table 11. Seasonal neutralization factors by NH_4^+ and nss-Ca^{2+}	35
Table 12. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors, and neutralizing substances in precipitation.	36
Table 13. Seasonal volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors, and neutralizing substances in precipitation. ...	37
Table 14. Correlation coefficients of ionic species in precipitation.	40
Table 15. Results of rotated Varimax factor matrix for the ionic precipitation species.	42
Table 16. Ionic concentrations of precipitation and their ratios in accordance with inflow pathways of air masses by clustered back trajectory.	47

List of Figures

Figure 1. Sampling site of precipitation at Jeju Island.	5
Figure 2. Correlation between the sums of equivalence concentrations of anions ($\Sigma[\text{Anion}]$) and cations ($\Sigma[\text{Cation}]$) in precipitation samples.	11
Figure 3. Scattergram of the percent (%) imbalance versus the sums of cations and anions.	12
Figure 4. Correlation between the measured electric conductivity (σ_{Mea}) and the calculated electric conductivity (σ_{Cal}) for precipitation samples.	14
Figure 5. Scattergram of $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) / \sigma_{\text{Mea}} \times 100$ versus % imbalance for the precipitation components.	14
Figure 6. Correlation between the acid fractions calculated by pH & electric conductivity ($\text{AF}_{\text{pH\&Conductivity}}$) and analytical ionic concentrations (AF_{Anal}). ..	16
Figure 7. Composition ratio of ionic species in precipitation.	19
Figure 8. Comparison of the concentration of ionic species at Jeju area and other sites.	21
Figure 9. Seasonal variations of pH, electric conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and ionic concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) in precipitation.	26
Figure 10. Seasonal comparison of the composition ratios of precipitation components.	28
Figure 11. Frequency distribution of ionic strength during the study period. ...	29
Figure 12. Concentrations of major ionic species in relation to pH ranges.	31
Figure 13. Correlation of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ vs $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}])$	37
Figure 14. Seasonal correlations of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ vs $\Sigma([\text{NO}_3^-] + \text{nss-SO}_4^{2-})$	38
Figure 15. Clustered 5-day back trajectories of air masses corresponding to sampling date at Jeju Island.	46

Figure 16. Comparison of ionic concentrations corresponding to the inflow pathways of air masses. 48

국문 초록

2012~2014년에 제주지역에서 강수시료를 채취하여 주요 이온성분을 분석하였다. 이온수지 비교법, 전기 전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 테이터의 신뢰도를 확인한 결과, 상관계수가 0.904~0.967로 양호한 신뢰도를 나타내었다.

강수의 부피가중평균 pH는 4.9로 제주지역 강수는 약 산성을 띠고, pH 4.5 ~ 5.0 구간에서 산성비 발생빈도가 39.3%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 전기전도도는 34.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 이온세기는 $0.246 \pm 0.248 \text{ mM}$ 로 전체 시료 중 38.5%가 순수 강우의 기준인 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내었다.

강수성분들의 부피가중평균당량농도($\mu\text{eq}/\text{L}$)는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{NO}_2^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로, 해양기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 64.4%, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 이 24.3%이었다. 계절별로는 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 성분은 겨울에 높고 여름철에 낮았으며, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} 성분은 겨울철에 높은 농도를 보였다.

강수의 산성화는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 에 의한 기여율이 52.8%, 40.1%로 나타났으며, NH_4^+ 과 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화인자는 0.45, 0.19를 보였다. 강수성분의 상관성은 Mg^{2+} 와 Cl^- , Na^+ 와 Cl^- 의 상관계수가 각각 0.97, 0.95로 높고, NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 상관계수가 각각 0.92, 0.67로 비교적 높았다.

요인분석으로 강수성분의 발생기원을 확인한 결과, 해양의 영향과 인위적 오염원에 의한 영향이 크고, 다음으로 토양기원 성분 순으로 나타났다.

역계적근집분석법으로 기류유입 경로별 강수성분 농도를 비교한 결과 중국대륙으로부터 기류가 이동했을 때 높고, 북태평양에서 기류가 이동했을 때 상대적으로 낮은 경향을 보였다.

I. 서론

대기오염은 산업혁명 이래 꾸준히 문제 제기 되고 있다. 대기오염물질이 발생하는 원인으로서는 화산폭발, 산불, 황사 등과 같은 자연적 요인과 공장 매연, 자동차 배기가스, 화석연료 연소 등의 인위적 요인으로 구분할 수 있다. 이 중 문제가 되는 오염물질은 대부분 인간의 활동이나 산업생산 등에 의해 배출되고 있다.

강수의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질로는 화석연료의 연소과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이다. 이들을 강한 산성 물질로 전환시키는 과정에는 오존, 탄화수소, 과산화수소, 과산화물($\text{HCOO}\cdot$, $\text{RCOO}\cdot$ 등) 등이 중요한 역할을 하고 있으며, 특히 황산염은 강수 중에 가장 많이 포함된 오염물질로 그 농도에 따라 생태계에도 크게 영향을 끼친다. 이외에도 염소, 유기산, MSA(methane sulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하지만 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 낮은 편이다(강창희 등, 1999).

산성비에 영향을 주는 오염물질은 국지적인 오염원의 영향뿐만 아니라 장거리를 이동하는 대기오염물질의 영향을 받고 있다. 특히 대기오염물질의 장거리 수송에 의한 국가 간 월경(transboundary) 문제는 인접국가들 간에 아주 민감한 분쟁거리로 부각되기도 한다(전영신 등, 1994). 한국을 포함한 동아시아지역에서는 대기질 악화에 의한 환경문제가 제기되면서 이 지역의 산성비 연구가 집중 보고되었다(김상백 등, 2006). 1993년에는 동아시아지역의 전문가들이 참석한 국제회의가 일본에서 최초로 개최되었다. 이후 지속적인 국제협의를 통해 동아시아지역의 산성우 모니터링에 관한 국제 공동연구의 필요성이 제기되었다. 2011년에는 한국, 일본, 중국 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성비 모니터링 네트워크(EANET)가 가동되면서 이 지역의 산성비 모니터링 결과가 속속 보고되었다(EANET Report, 2003 ~ 2008; Fujita *et al.*, 2000).

「아시아 지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서에 의하면 동아시아 지역에서의 SO_2 배출량은 1990년에 2,900만 톤이었으나, 2020년에는 총 배출량이 8,000 ~ 11,000만 톤까지 증가할 것으로 예측하고 있다(Carmichael *et al.*,

1997). 특히, 중국의 SO₂ 배출량은 2006년에 NASA 연구(INTEX-B mission)를 통해 밝혀진 대로 아시아 총 배출량 4,710만 톤 가운데 3,100만 톤을 배출하고 있으며, 2001년부터 2006년까지의 SO₂ 배출량은 36% 증가한 것으로 보고하고 있다(NASA, 2006). 한·중·일 LTP 공동연구에 의하면 한반도에 쌓이는 황산화물의 약 20%(46만5천 톤)가 중국에서 유입되는 것으로 조사되고 있다. 이러한 원인으로는 중국이 사용하는 에너지의 대부분은 석탄에 의존하고 있으며, 석탄의 황 함유량이 1990년에 1.27%, 2000년에는 1.08% 등으로 비교적 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 또한, 동북아시아 4개국(한국, 일본, 중국, 대만) 중에서 중국의 질소산화물(NO_x) 배출량은 70%로, 아시아 배출량 3,670만 톤 중에서 2,080만 톤을 차지하는 것으로 조사되었다. 산업체와 자동차 사용량 증가에 따라 질소산화물 배출량은 계속적으로 증가할 것으로 예측하고 있다(Huang *et al.*, 2008).

하지만 우리나라는 연간 SO₂ 배출량이 약 50만 톤 정도로 동북아시아 4개국 중 4.6%를 차지하고 있으며, 4개국 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비해서는 약 5% 정도로 매우 미미하다. 또한 한국의 연간 질소산화물 배출량은 4개국 중 8%를 차지하며, 중국과 일본에서는 각각 약 70%와 15%를 배출하는 것으로 보고되고 있다(강공언 등, 1999).

최근 빈번하게 발생하고 있는 고농도 미세먼지는 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 수송되는 것으로 나타나고 있다. 중국 동부지역에서는 짙은 연무 현상이 자주 발생하고 있으며 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 확인되고 있다. 중국의 풍하 측에 위치한 우리나라는 이러한 장거리 수송 오염물질의 영향을 많이 받고 있다(Park *et al.*, 2012). 중국의 동부 산업지역은 한반도의 약 170 ~ 500 km로 인접해 있어 대기오염 물질이 서해를 통해 이동할 경우 1 ~ 2일이면 도달할 수 있는 거리이다(정용승, 1990). 오염물질들은 이동과정에서 광화학반응에 의해 2차 오염물질 생성하여 강수의 산성화를 유발시킬 수 있다.

환경부에서는 1983년 이후부터 대도시 및 주요 공업단지를 중심으로 산성비 측정망을 운영하고 있으며, 최근에는 오염물질의 장거리 이동, 특히 중국으로부터의 영향을 감시하기 위하여 제주도, 태안반도, 강화도에 측정소를 설치하여 빗물은 물론 가스상 오염물질 측정과 에어로졸 분석을 계속적으로 수행하고 있다(문길주 등, 1997; Carmichael *et al.*, 1997; 이호근 등 1995).

제주도는 국내 다른 지역들과 달리 산업시설이 거의 없어서 자체 오염원이 영향이 매우 적은 지역이다. 또한 지리적으로 한반도, 중국, 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아시아 지역에서 발생한 대기 오염물질의 이동과 그 영향을 분석하는데 유리한 입지적, 환경적 조건을 갖추고 있다(김명광 등 2007).

본 연구에서는 제주지역 강수를 채취하여 주요 오염성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 제주지역 강수의 산성화 및 중화 특성, 강수성분의 발생기원, 강수성분의 유입경로 등을 다각도로 조사하였다. 이러한 연구결과는 제주지역 강수의 오염특성 규명은 물론 중국대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 장거리 수송 오염물질의 영향을 평가하는데 필요한 기초자료로 활용할 수 있다.

II. 연구 방법

1. 측정기기

1) 강수 채취기

강수 채취기(Shinil, Model SL-4-001, Korea)는 채수구 내경이 253 mm인 자동 시스템이다. 채취기는 수분감지센서가 부착되어 있어서 강수 시에 자동으로 덮개가 열리도록 설계되어 있다. 또한 채수구 외부에는 히터가 설치되어 겨울철 강설 시에도 시료를 채취할 수 있는 시스템이다.

2) Ion Chromatography

강수의 수용성 이온성분들은 Metrohm사의 Modula Ion Chromatography를 사용하여 분석하였다. 주요 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrosep Cation C6 분리관, 음이온(Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) 분석에는 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하였다. 그리고 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)과 미량 이온(F^- , CH_3SO_3^-)은 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하였으며, 검출기는 모두 Conductivity detector로 이온성분들을 검출하였다.

3) pH Meter 및 Conductivity Meter

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

2. 연구방법

1) 시료채취

강수시료는 제주대학교 자연과학대학 옥상(33°26' N, 126°33' E)에 강수 채취기를 설치하여 2012년 1월부터 2014년 12월까지 매 강수별로 채취하였으며, 총 시료의 수는 135개이다. 강수시료의 채취지점은 Figure 1에 도시하였다. 강수 채취기의 채수구는 오염을 방지하기 위해 시료채취 전·후에 증류수로 세척하였다.

채취한 강수시료는 실험실로 옮겨 pH와 전기전도도를 측정한 후 일부를 분취하여 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 그 중 일부는 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관 한 후 유기산 분석 등의 미량성분 분석용 시료로 사용하였다 (Kang *et al.*, 2003).

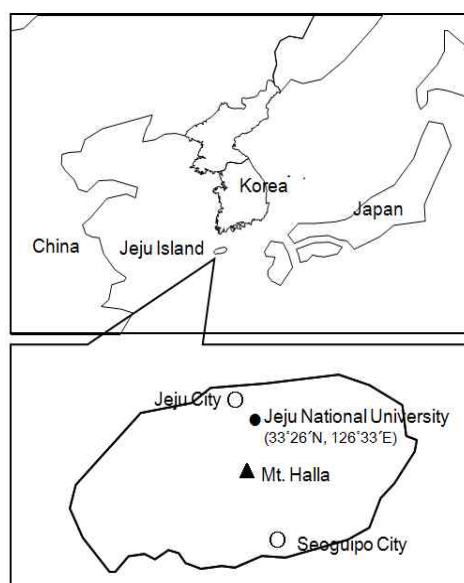


Figure 1. Sampling site of precipitation at Jeju Island.

2) 시료분석

(1) pH 측정

강수시료 일부를 분취하여 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH를 측정하였으며, pH Meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 및 6.97 완충용액을 사용하여 보정한 후 사용하였다.

(2) 전기전도도 측정

전기전도도 역시 강수시료 일부를 분취하여 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 측정하였으며, Conductivity Meter는 1.0×10⁻³ M KCl 용액(146.8 μS/cm)과 5.0×10⁻⁴ M KCl 용액(73.8 μS/cm)을 사용하여 보정한 후 사용하였다. KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준물질(99.99%)과 초순수(18MΩ)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

(3) 양이온 분석

강수시료의 양이온(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺) 성분은 냉동 보관된 시료를 분석 직전에 4℃ 냉장실에서 해동한 후 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 걸러낸 후 여액을 사용하여 분석하였다. 양이온은 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였으며, 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질과 초순수로 실험실에서 조제하여 사용하였다. 양이온 분석에는 Metrosep Cation C6 분리관을 사용하였으며, 분리조건은 유속 0.9 mL/min, 시료주입부피 25 μL, 용리액 3.0 mM nitric acid이다.

양이온 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석한 표준편차를 이용하여 구하였으며, 기기검출한계(98% 신뢰수준)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

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

(4) 음이온 분석

강수의 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻)은 양이온 분석과 동일한 방법으로 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였다. 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 표준용액을 사용하여 작성하였으며, 표준용액은 1차 표준물질((NH₄)₂SO₄ =

99.999%, $\text{KNO}_3 = 99.99\%$, $\text{NaCl} = 99.99\%$, $\text{K}_3\text{PO}_4 = 98\%$, $\text{NaNO}_2 = 97\%$)과 초순수로 조제하여 사용하였다. 음이온 분석에는 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하였다. 분리조건은 유속 0.8 mL/min, 시료주입부피 100 μL , 용리액 7.5 mM Na_2CO_3 , 200 mM sulfuric acid suppressor 용액이다.

음이온 분석의 IC 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 양이온 분석과 동일한 방법으로 구하였으며, Table 1과 같다.

(5) 유기산 분석

유기산 이온(HCOO^- , CH_3COO^-) 및 미량이온(F^- , CH_3SO_3^-) 성분은 -20°C 에 냉동보관한 강수시료를 4°C 냉장실에서 녹인 후 Ion Chromatography법으로 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 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하여, 200 mM sulfuric acid suppressor 용액, 55°C column temperature의 조건으로 4종 이온을 동시에 분석하였다. 용리조건은 유속 0.8 mL/min, 시료주입부피 100 μL , 7.5 mM Na_2CO_3 용리액이다. 유기산 및 미량이온 분석의 IC 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 양이온 분석과 동일한 방법으로 구하였으며, Table 1과 같다. 여기에 강수시료의 양이온, 음이온, 유기산, 미량이온 분석을 위한 IC 기기조건을 요약하면 Table 2와 같다.

Table 1. 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)	2.2~18.7	1.5~9.6	4.4~17.9	2.4~17.7	2.6~14.8
CV (%)	0.8~4.9	0.4~2.1	0.8~5.5	0.2~7.7	0.8~4.4
Species	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻
IDL (µg/L)	1.5~25.3	1.2~11.3	1.2~8.0	21.8~25.1	11.6~12.0
CV (%)	0.1~7.3	0.1~3.2	0.2~2.0	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	

Table 2. Instrumental conditions for IC analysis.

Instrument	Cation	Anion & Organic Acid
IC	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep Cation C6	Metrosep A-SUPP-16
Eluent	3.0 mM nitric acid	7.5 mM Na ₂ CO ₃
Suppressor	-	Metrohm 753 (200 mM, H ₂ SO ₄)
Flow rate	0.9 mL/min	0.8 mL/min
Injection volume	25 µL	100 µL

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 데이터 QA/QC

2012부터 2014년까지 채취한 강수시료는 총 135개이며, 강수성분은 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 강수시료의 분석은 용해된 미량 성분을 측정하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석방법 등에 따라 결과가 달라질 수 있다. 따라서 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 확인할 필요가 있다(김상백 등, 2006; Sequeira *et al.*, 1995). 분석 데이터의 신뢰도 확인을 위한 정도보증/정도관리(QA/QC, Quality assurance/Quality control)는 주로 양이온과 음이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지(Ion balance) 비교법과 이론전도도와 측정전도도를 비교하는 전기전도도(Electric conductivity) 비교법이 가장 많이 사용된다(김상백 등, 2006). 그러나 여기에 산분율(Acid fraction) 비교법을 추가하면 pH, 측정전도도, 이온성분 농도에 대해 종합적으로 데이터의 정확도를 평가할 수 있다(Krämer *et al.*, 1996).

본 연구에서는 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인하였고, 그 결과는 다음과 같다(강창희 등, 2007; 홍상범, 1998).

1) 이온수지 비교

용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용액에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합이 정확히 일치해야 한다(김강진 등, 1991; Hu *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2008). 하지만 용액 속에 모든 성분들을 전부 분석하는 것은 불가능하므로 실제로 두 값 사이에는 약간의 차이를 보인다.

그러나 강수시료의 경우는 대체로 유사한 성분들이 포함되어 있어서 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관성이 크면 분석 데이터의 정확도가 양호한 것으로 평가할 수 있다.

양이온 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도의 합(T_{Anion})을 아래의 (1), (2) 식으로 계산하여 이온수지(ion balance)를 비교하였다(Miles *et al.*, 1982; 심상규 등, 1994; 이보경, 1999; Tiwari *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2003).

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

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

위 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g/L}$), 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 양이온 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관관계를 Figure 2에 나타내었다.

만일 강수에 포함되어 있는 성분이 H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} 양이온과 Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , HCO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 음이온뿐이라면 이론적으로는 양이온과 음이온 당량농도 합이 정확히 일치해야 하며, 두 양의 상관계수(r)는 1이어야 한다.

본 연구의 분석 데이터는 Figure 2의 결과와 같이 상관계수(r)가 0.967로 상관성이 큰 것으로 확인되었다. 그래프에서 선을 벗어나는 점들은 강수에 용해된 모든 이온 성분을 분석 대상에 포함시키지 못했기 때문에 발생하는 편차와 분석과정에서 발생한 오차에 기인한 편차로 판단된다(Ayers *et al.*, 1991).

또한 식 (3)을 이용해 양이온 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 불균형도(% imbalance)를 계산하고, 결과를 Table 3에 수록하였다.

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

데이터의 분산정도를 확인하기 위해 가로축을 ' $(T_{\text{Cation}}+T_{\text{Anion}})$ ', 세로축을 '불균형도(% imbalance)'로 하여 그 결과를 Figure 3에 도시하였다. 일반적으로 강수분석에서 데이터의 불균형도가 25% 이하이면 분석 데이터가 양호하다고 평가하고 있

다. 이 기준은 설정 원칙보다는 연구자의 연구목적에 따라 다소 차이를 보이는데, 초창기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 이 후 연구에서는 25%로 설정하고 있으며 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 어느 정도 완화할 수 있다(Galloway *et al.*, 1982; Liken *et al.*, 1987; 김기주 등, 2013).

본 연구에서는 총 135개의 데이터 중에서 2개를 제외한 모든 데이터들이 25% 범위를 만족시켜, 분석결과가 양호한 것으로 나타났다. Figure 3의 결과를 보면 이온물질의 함량이 적은 시료인 경우 불균형도가 크고, 함량이 큰 시료일 경우 불균형도가 낮은 경향을 보이고 있다. 이러한 경향성은 상대오차의 개념이며 미량분석이 필요한 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이다. 그리고 이러한 방법으로 신뢰도 조사를 실시하는 경우 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들은 재분석을 해야 한다(강창희 등, 2007).

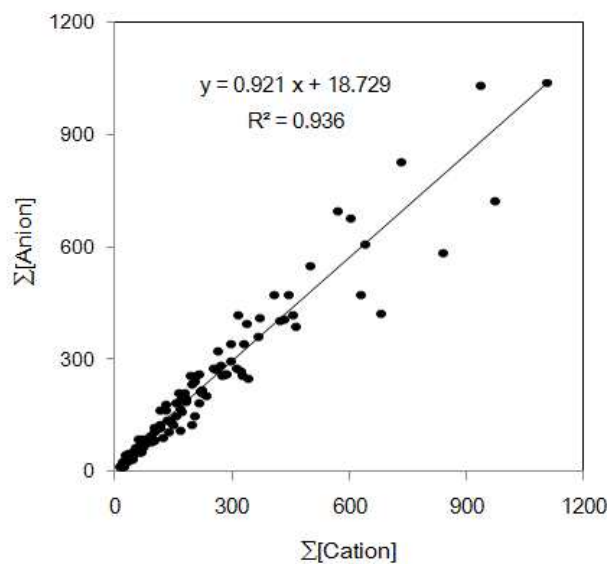


Figure 2. Correlation between the sums of equivalence concentrations of anions ($\Sigma[\text{Anion}]$) and cations ($\Sigma[\text{Cation}]$) in precipitation samples.

Table 3. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression result		% imbalance	
Number of point	135	< 5% imbalance	54
Slope	0.921	5%-15% imbalance	63
Intercept	18.72	15%-25% imbalance	16
Correlation coefficient(r)	0.967	> 25% imbalance	2

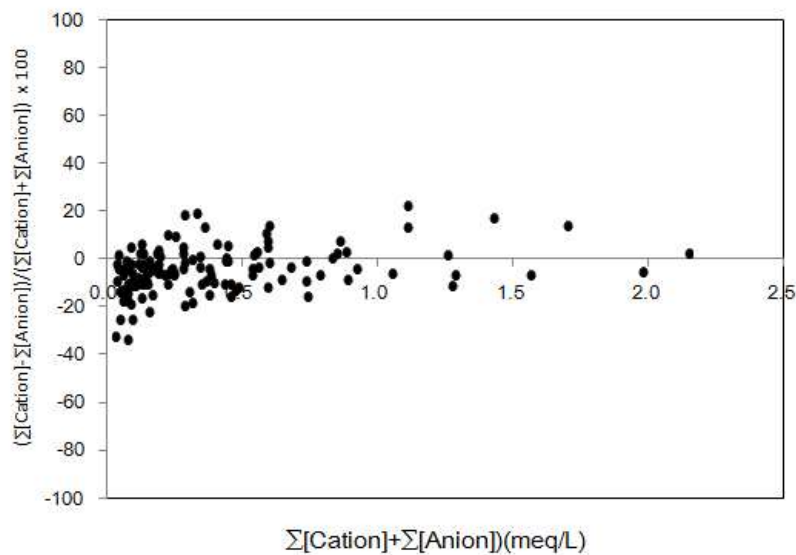


Figure 3. Scattergram of the percent (%) imbalance versus the sums of cations and anions.

2) 전기전도도 비교

용액의 전기전도도는 전해질의 농도에 따라 결정되며 양이온과 음이온의 농도를 측정하면 그 크기를 예측할 수 있다. 용액에서 이온의 농도가 묽을수록 0에 가까워지며, 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들의 양에 의해 결정된다(안운선, 1996). 일반적으로 용액의 이온세기가 10^{-4} M 이하인 경우에는 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

강수시료는 비교적 이온함량이 낮기 때문에 당량전도도 및 이온농도로 계산한

이론전도도와 실제 측정된 측정전도도를 비교하여 양호한 상관성을 보인다면, 분석 데이터의 신뢰도와 정확도를 확보할 수 있다. 또한, 이론전도도와 측정전도도를 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정오차를 확인할 수 있으며, 이를 통해 분석결과의 계통오차를 줄일 수도 있다(Krämer *et al.*, 1996).

이론전도도는 강수성분 분석결과로부터 식 (4)에 의해 계산할 수 있다.

$$\sigma = [H^+]A_{eq,H^+} + \sum_i [Ion]_{eq,i}A_{eq,i} \dots\dots\dots (4)$$

위의 식에서 $[H^+]$ 는 수소이온의 당량농도($\mu\text{eq/L}$), A_{eq,H^+} 은 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq}$ 와 $A_{eq,i}$ 는 i 이온의 당량농도($\mu\text{eq/L}$)와 당량전도도($\mu\text{S/cm}$)이다.

강수시료의 수소이온과 다른 이온들의 당량농도와 당량전도도 데이터로부터 이론전도도(σ_{Cal})를 계산하여 이를 측정전도도(σ_{Mea})와 비교하였다. ‘이론전도도’를 가로축, ‘측정전도도’를 세로축으로 하여 상관관계를 Figure 4에 도시하였다. 그래프에서 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.949로 높은 상관성을 보여주었으며, 본 연구의 분석 데이터들이 높은 분석 신뢰도를 보여주고 있음을 의미한다.

또한, 이온수지와 전기전도도와의 상관관계를 하나의 그래프에 구현하면 종합적으로 분석 신뢰도를 확인할 수 있으므로, ‘불균형도(%)’, $\frac{(T_{Cation} - T_{Anion})}{(T_{Cation} + T_{Anion})} \times 100$ 을

가로축, ‘ $\frac{\sigma_{Cal} - \sigma_{Mea}}{\sigma_{Mea}} \times 100$ ’을 세로축으로 그 결과를 Figure 5에 도시하였다.

Figure 5에서 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도는 높다고 볼 수 있다. 이온수지 비교법에서 확인한 신뢰도($\pm 25\%$, % imbalance)를 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면, 이온수지보다는 전기전도도 비교 시에 데이터의 분산경향이 크게 나타남을 알 수 있다.

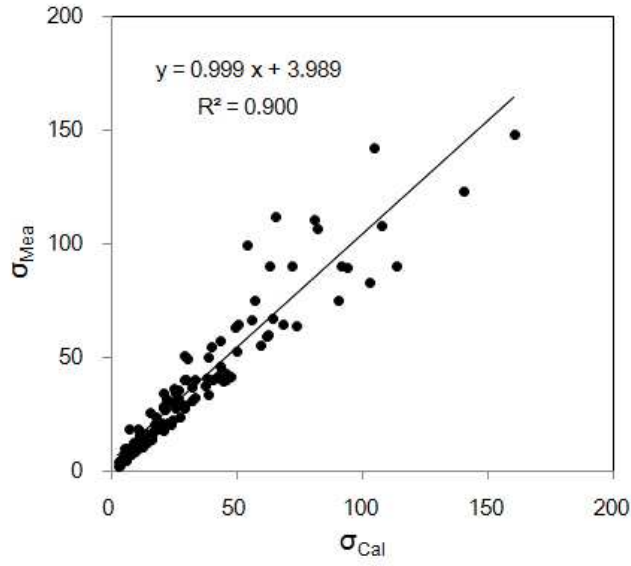


Figure 4. Correlation between the measured electric conductivity (σ_{Mea}) and the calculated electric conductivity (σ_{Cal}) for precipitation samples.

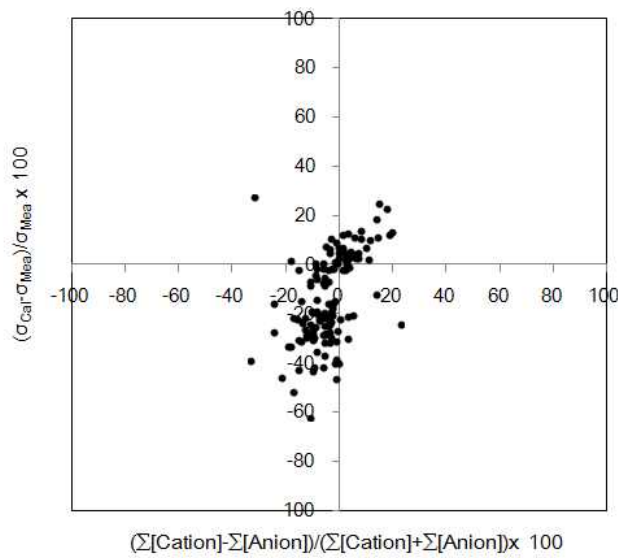


Figure 5. Scattergram of $(\sigma_{Cal} - \sigma_{Mea}) / \sigma_{Mea} \times 100$ versus % imbalance for the precipitation components.

3) 산분율 비교

산분율(Acid fraction, AF)은 용액 속에 용해된 이온농도에 대한 수소이온 농도의 분율을 의미한다. 강수시료에 대한 산분율은 두 가지 방법으로 구할 수 있으며, 계산된 산분율 값을 서로 비교하면 분석 데이터의 정밀도를 확인 할 수 있다 (Krämer *et al.*, 1996).

산분율은 분석결과로부터 얻은 수소이온 농도와 양이온 또는 음이온 농도를 식 (5)에 대입하여 구할 수 있다. 또한, 산분율은 양이온이나 음이온의 분석결과가 없더라도 용액의 전기전도도와 수소이온농도(또는 pH)를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중평균당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식 (6)에 의해서도 이론적으로 계산이 가능하다.

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

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

식 (5)에서 [Cat]은 양이온 당량농도(μeq/L), [H⁺]는 수소이온 당량농도, [An]은 음이온 당량농도이다. 식 (6)에서 $\bar{\Lambda}_{eqCr}$ 는 양이온(H⁺ 제외)들의 농도가중평균당량전도도(μS/cm), $\bar{\Lambda}_{eqAn}$ 은 음이온들의 농도가중평균당량전도도, Λ_{eqH^+} 는 H⁺의 당량전도도이다. 위 식 (5), (6)을 계산하기 위해 추가로 필요한 식은 Table 4에 수록하였다.

강수시료로부터 구한 분석 데이터로부터 식 (5)와 (6)을 이용하여 산분율을 계산하였으며, 두 가지 식으로 구한 산분율 간의 상관관계를 Figure 6에 도시하였다. 두 산분율 간에는 상관계수(r)가 0.904의 값으로 우수한 상관성을 보여주었다.

이처럼 이온수지 비교법(r=0.967), 전기전도도 비교법(r=0.949), 산분율 비교법(r=0.904)에서 보여준 높은 상관성은 본 연구에서 분석한 데이터들이 높은 신뢰도를 나타내고 있음을 확인하였다.

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

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

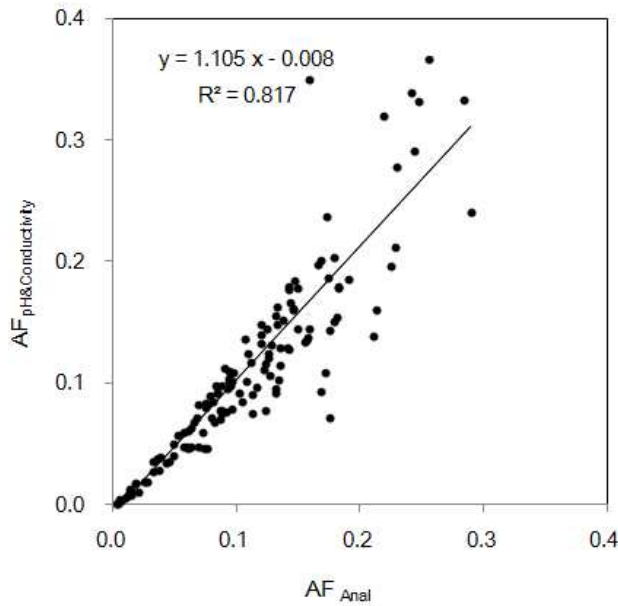


Figure 6. Correlation between the acid fractions calculated by pH & electric conductivity($\text{AF}_{\text{pH\&Conductivity}}$) and analytical ionic concentrations(AF_{Anal}).

2. 강수성분 분석 결과

1) 강수성분의 농도

2012년부터 2014년까지 채취한 강수의 pH와 강수성분을 분석하였다. 이때 H⁺의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였으며, HCO₃⁻의 농도는 [HCO₃⁻] = 10^(pH-11.3)의 식으로 계산한 결과이다(Avila, 1996; 김건 등, 1994; Stumm *et al.*, 1981). nss-SO₄²⁻과 nss-Ca²⁺은 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)으로 식 (1), (2)에 의해 계산한 결과이다(Seto *et al.*, 2000).

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.121 \times [\text{Na}^+] \dots\dots\dots (1)$$

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

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.

연구기간 동안 주요 강수성분들의 부피가중평균당량농도(μeq/L)을 조사한 결과 크기별로 Na⁺ > Cl⁻ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Mg²⁺ > H⁺ > nss-Ca²⁺ > PO₄³⁻ > K⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > NO₂⁻ > HCO₃⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻순으로 나타났다. 강수성분들 중 농도가 높은 이온은 Na⁺, Cl⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻순으로 각각 87.34, 78.10, 38.12, 27.55, 20.60, 20.16 μeq/L이었다. 이들 성분들 중 Na⁺, Cl⁻은 해양기원 성분들이며, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 성분은 인간의 활동에 의해 발생하는 인위적 기원의 성분들이다. 반면에 CH₃COO⁻ 와 HCOO⁻ 농도는 1.64, 1.52 μeq/L로 낮은 수치를 보이고, 해양기원의 MSA(methane sulfonic acid) 역시 0.01 μeq/L로 미미하였다.

또한, 강수성분들의 당량농도 조성비를 비교하여 Figure 7에 제시하였다. 해양기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺의 당량 조성비는 64.4%로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 그중에서 Na⁺이 31.0%, Cl⁻ 27.7%, Mg²⁺ 5.6%으로 나타났다. 그 다음으로 주요 2차 오염물질인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 당량 조성비는 24.3%이며, 토양 기원의 지표성분인 nss-Ca²⁺의 당량 조성비는 2.8%를 보였다. 인위적 기원 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻중에 nss-SO₄²⁻은 9.8%, NH₄⁺은 7.3%, NO₃⁻은 7.2% 순으로 조사되었다.

SO_4^{2-} 은 다양한 연소과정에서 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).

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 벼락이나 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).

결과적으로 제주지역 강수성분은 해양의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 추정되며, 이러한 결과는 일반적인 내륙의 강수조성과는 다소 다른 결과이다(김상백 등, 2006; 강창희 등, 1999).

또한, 제주지역 강수의 주요 성분 분석 결과를 국내 배경지역으로 고산(Network Center., 2005), 안면도(김상백 등, 2005), 국외 배경지역으로 일본 Okinawa (Sakihama *et al.*, 2008), 중국 Shenzhen (Huang *et al.*, 2010), Shanghai (Huang *et al.*, 2008), 타이완 남부지역(Tsai *et al.*, 2011)의 측정 결과와 상호 비교하여 Table 5와 Figure 8에 제시하였다.

주요 인위적 기원인 2차 오염물질인 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 농도는 제주지역에서 각각 38.12, 20.60, 20.16 $\mu\text{eq/L}$ 로 나타났다. 국내 배경지역인 고산, 안면도와 비교해 본 결과, 3가지 성분 모두 0.6~1.0배 낮은 농도를 보였다. 이를 통해 제주지역은 2차 오염물질의 영향이 상대적으로 적음을 짐작할 수 있다.

하지만, 국외 배경지역인 일본의 청정지역인 Okinawa와 비교해 보면, NO_3^- 은 2.9배, NH_4^+ 은 2.2배 더 높고, SO_4^{2-} 은 0.7배 낮은 결과가 나타났다. 중국의 산업지역인 Shenzhen, Shanghai, 그리고 타이완 남부지역과 비교해 보면 SO_4^{2-} 은 0.2~0.9배, NO_3^- 은 0.4~1.3배, NH_4^+ 는 0.3~0.6배로 나타났으며, 타이완 남부지역의 NO_3^- 농도만을 제외하고 제주지역의 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 농도가 낮게 나타나는 것을 확인하였다.

해염기원의 Na^+ , Cl^- 농도는 본 연구에서 각각 87.34, 78.10 $\mu\text{eq/L}$ 이며, 중국의 Shenzhen과의 비교에서는 Na^+ 농도는 7.8배, Cl^- 농도는 3.8배 높게 나타났다. Shanghai 와 타이완 남부지역보다는 Na^+ 은 0.6~1.7배, Cl^- 은 1.2~1.3배 더 높았다. 반면에 일본의 Okinawa는 제주지역에 비해 Na^+ , Cl^- 농도가 각각 3.5배, 4.5배 높은 값을 나타내었다. 또 다른 해염성분인 Mg^{2+} 은 Shenzhen보다는 4.9배 높게 나왔지만, Shanghai와 타이완 남부지역보다는 약 0.5배 낮았다. 이처럼 해염성분의 농도가 높은 것은 본 연구를 수행한 제주지역이 바다와 인접해 있기 때문인 것으로 추정된다.

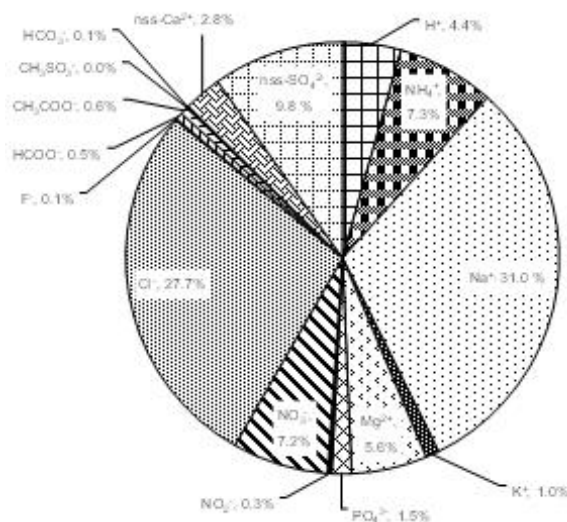


Figure 7. Composition ratio of ionic species in precipitation.

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

Site	^a This study	^b Gosan	^c An-myeon	^d Oki-nawa	^e Shen-zhen	^f Shang-hai	^g Southern Taiwan
pH	4.91	4.74	4.81	4.93	4.56	4.49	-
NH ₄ ⁺	20.60	36.0	26.5	9.5	33.5	80.68	50.2
Na ⁺	87.34	57.8	46.6	308.0	11.2	50.11	97.1
K ⁺	2.81	8.1	2.7	9.4	1.75	14.89	10.9
Ca ²⁺	11.76	15.4	15.2	25.2	35.4	203.98	53.4
nss-Ca ²⁺	7.92	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	15.90	14.6	10.4	63.9	3.26	29.64	32.6
SO ₄ ²⁻	38.12	47.6	42.3	53.9	64.7	199.59	40.5
nss-SO ₄ ²⁻	27.55	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	20.16	24.8	20.4	7.0	21.9	49.80	15.7
Cl ⁻	78.10	79.1	46.4	351.0	20.6	58.34	63.1
PO ₄ ³⁻	4.14	-	-	-	-	0.33	-
NO ₂ ⁻	0.86	-	-	-	-	0.23	-
F ⁻	0.35	-	1.9	-	1.72	11.01	-
HCO ₃ ⁻	0.41	-	-	-	-	-	-
HCOO ⁻	1.52	-	-	-	0.10	0.06	-
CH ₃ COO ⁻	1.64	-	-	-	0.03	0.36	-
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.01	-	-	-	-	0.00 ₃	-

^aPrecipitation in Jeju Island during the period from January 2009 to December 2010.

^bPrecipitation in Gosan during the period from entire year of 2004. (Network Center., 2005).

^cPrecipitation in Anmyeon during the period from 1997 to 2004. (김상백 등, 2005).

^dPrecipitation in Tokyo during the period from June 1990 to May 2002. (Okuda *et al.*, 2005).

^ePrecipitation in Shenzhen during the period from March 2005 to November 2009 (Huang *et al.*, 2010).

^fPrecipitation in Shanghai during the entire year of 2005. (Huang *et al.*, 2008).

^gPrecipitation in Southern Taiwan during the period from May 2005 to December 2008 (Tsai *et al.*, 2011).

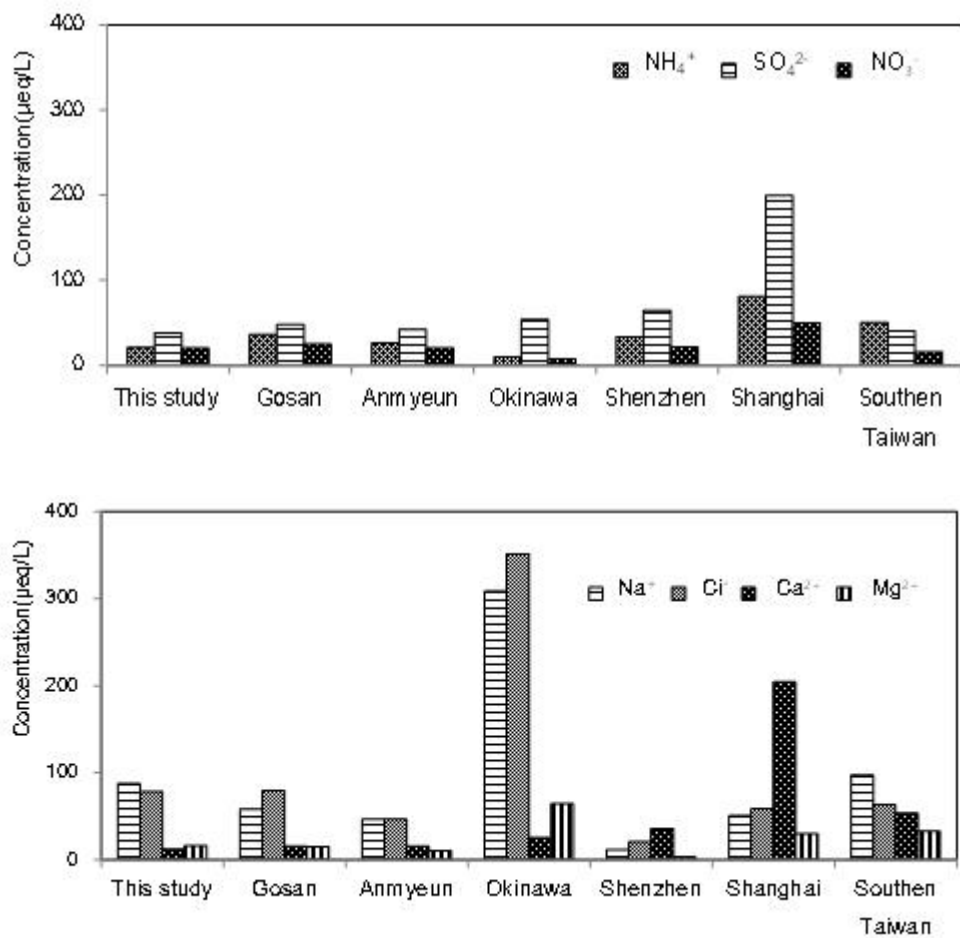


Figure 8. Comparison of the concentration of ionic species at Jeju area and other sites.

2) 계절별 강수성분 농도

연구기간 동안 총 135개의 강수시료를 계절별로 봄철(n=32), 여름철(n=46), 가을철(n=26), 겨울철(n=31)로 분류하였다. 계절별 강수성분들의 평균 농도를 분석한 결과를 Table 6, Figure 9에 제시하였다.

강수성분의 당량농도는 계절별로 봄철에 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCOO}^- > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순이었으며, 여름철에는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 로 나타났다.

가을철에는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 조사되었으며, 겨울철에는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순이었다.

대부분의 강수성분들의 농도는 겨울철에 가장 높고, 여름철에 낮은 경향을 보이고 있다. 홍상범(1998)은 강수 중 수용성 성분과 강수량과 풍속과의 상관성을 조사한 결과, 강수량과는 모든 이온의 농도가 반비례하지만 풍속이 클수록 이온의 농도는 증가하는 경향을 확인하였다.

본 연구에서 시료 채취 시의 총 강수량은 4,494.1 mm이다. 그리고 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 716.1, 2155.2, 947.4, 675.4 mm 정도로 여름과 겨울에 약 3.2배의 차이를 보이고 있다. 따라서 이러한 강수량의 차이와 겨울철 풍향에 따른 중국대륙에서의 대기오염 물질 유입, 겨울철 풍속의 증가 등에 의해 겨울철이 여름철에 비해 이온 성분들의 농도가 높게 나타나는데 기여하는 것으로 판단된다.

인간 활동과 밀접한 관련이 있는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- , NH_4^+ 농도는 계절별로 차이를 보였다. 먼저, nss-SO_4^{2-} 은 봄철과 겨울철에 각각 36.8, 68.3 $\mu\text{eq/L}$ 의 수치로 높은 값을 보이고, 가을철과 여름철에 각각 29.1, 11.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 낮았다. SO_4^{2-} 은 1차적으로 대기 중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_2)이 대기 중에서 광화학반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 주변 지역의 발생원은 물론 장거리 이동 오염원의 영향도 함께 고려해야 한다. 결국 봄철과 겨울철에 한반도에 불어오는 북서 계열과 북풍 계열의 풍향에 의해 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 받아 nss-SO_4^{2-} 의

농도가 높게 나온 것으로 보인다. 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-} 으로 전환된다. 본 연구에서 SO_4^{2-} 농도는 다른 계절에 비해 오히려 봄철과 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 조사되고 있다(이호근, 1995). 그러나 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(부준오, 2013; 이동은, 2014).

NO_3^- 은 봄철과 겨울철에 농도가 20.8, 49.8 $\mu\text{eq/L}$ 의 값을 보이고, 가을, 여름철에는 21.9, 9.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 나타났다. nss- SO_4^{2-} 와 마찬가지로 봄철과 겨울철에 농도가 높은 것으로 미루어 볼 때, 북서 계절과 북풍 계절의 풍향에 의한 것으로 추정된다. NO_3^- 은 화석연료 사용량과 관련이 크며 특히 자동차에 의한 기여가 가장 큰 것으로 나타나고 있다(박경윤 등, 1994).

NH_4^+ 의 경우도 nss- SO_4^{2-} , NO_3^- 와 유사하게 봄(27.3 $\mu\text{eq/L}$)과 겨울철(44.2 $\mu\text{eq/L}$)에 높은 값을 나타내고 있으며, 가을(20.7 $\mu\text{eq/L}$)과 여름철(10.9 $\mu\text{eq/L}$)순으로 낮았다. 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 2차 오염 물질인 황산염, 질산염 등을 생성한다.

결국 인위적 오염성분인 NH_4^+ , nss- SO_4^{2-} , NO_3^- 은 유사한 계절적 경향을 보여줌으로써 동일한 형태로 제주지역 대기에 영향을 주고 있다는 점을 시사하고 있다.

여기에 이들 성분들의 계절별 강수성분들의 조성비를 Figure 10에 도시하였다. nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 강수성분들 중에서 24.3%를 차지하고 있으며, 계절별로는 봄, 여름, 가을, 겨울철 순으로 nss- SO_4^{2-} 은 16.9, 5.9, 8.8, 11.8%, NO_3^- 은 9.5, 5.2, 6.6, 8.6%, NH_4^+ 은 12.5, 5.8, 6.3, 7.6%를 보여주고 있다. 이들 세 이온 모두 봄철에 가장 높고, 여름철에 낮은 조성을 나타내고 있음을 확인하였다. 봄철에는 중국에서 불어오는 황사의 영향으로 인위적 기원의 오염성분들의 조성비가 높은 것으로 추정된다.

해염성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 농도는 겨울철(167.5, 150.1, 32.7 $\mu\text{eq/L}$)이 가장 높게 나타났으며, 다음으로 가을철(106.1, 98.5, 21.5 $\mu\text{eq/L}$) 순이었다. 이처럼 겨울과 가을철에 높은 농도를 나타내는 것으로 보아 강한 바람에 의한 해염성분의 유입이 일어난 것으로 판단된다(박경윤 등, 1994; Carmichael *et al.*, 1997).

연구기간 동안에 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 조성비(%)는 64.4%로 나타났다. 계절 별로 봄, 여름, 가을, 겨울철 순으로 Na^+ 은 20.2, 36.2, 32.1, 29.0%이며, Cl^- 은 19.4, 31.0, 29.8, 26.0% 순으로 나타났다. Mg^{2+} 은 4.4, 5.4, 6.5, 5.7%으로 인위적 오염성분들과는 달리 여름철에 높은 조성비를 보여주고 있다.

토양의 지표 성분인 nss-Ca^{2+} 은 봄과 겨울철에 각각 10.3, 22.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 여름철에 비해 약 3.0 ~ 6.8배, 가을철에 비해 약 1.8 ~ 4.0배 더 높은 값을 나타내었다.

이처럼 토양기원의 nss-Ca^{2+} 이 봄철과 겨울철에 농도가 높은 것은 제주지역의 주 풍향과 관련이 있는 것으로 보인다. 봄철에는 북서 계절, 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있고, 이 시기에 nss-Ca^{2+} 농도가 높은 것은 대륙에서 이동한 토양입자들이 대기 중으로 유입되어 조성에 영향을 미친 것으로 추정된다(박민하 등, 2002). 특히 황사가 집중되는 봄철에 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주지역 대기에 유입되고 있음을 의미한다(부준오, 2013; 이동은, 2014). nss-Ca^{2+} 의 조성비를 확인한 결과에서도 봄철과 겨울철이 각각 4.7%, 4.0%로 여름철보다 1.8%보다 높게 나타났다.

Table 6. Seasonal concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of ionic precipitation species.

	Spring (n=32)	Summer (n=46)	Fall (n=26)	Winter (n=31)	Overall (n=135)
H^+	15.48	5.37	14.58	27.62	12.26
NH_4^+	27.30	10.91	20.72	44.22	20.60
Na^+	43.99	68.37	106.14	167.47	87.34
K^+	2.39	1.66	3.63	5.78	2.81
Mg^{2+}	9.65	10.27	21.48	32.68	15.90
nss- Ca^{2+}	10.30	3.36	5.78	22.92	7.92
nss- SO_4^{2-}	36.80	11.05	29.06	68.28	27.55
PO_4^{3-}	2.81	4.45	4.88	3.55	4.14
NO_2^-	0.85	0.88	0.85	0.82	0.86
NO_3^-	20.79	9.89	21.92	49.79	20.16
Cl^-	42.31	58.47	98.48	150.07	78.10
HCO_3^-	0.32	0.93	0.34	0.18	0.41
F^-	0.57	0.26	0.23	0.60	0.35
HCOO^-	2.59	0.96	1.15	2.71	1.52
CH_3COO^-	1.77	1.89	1.03	1.56	1.64
CH_3SO_3^-	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01

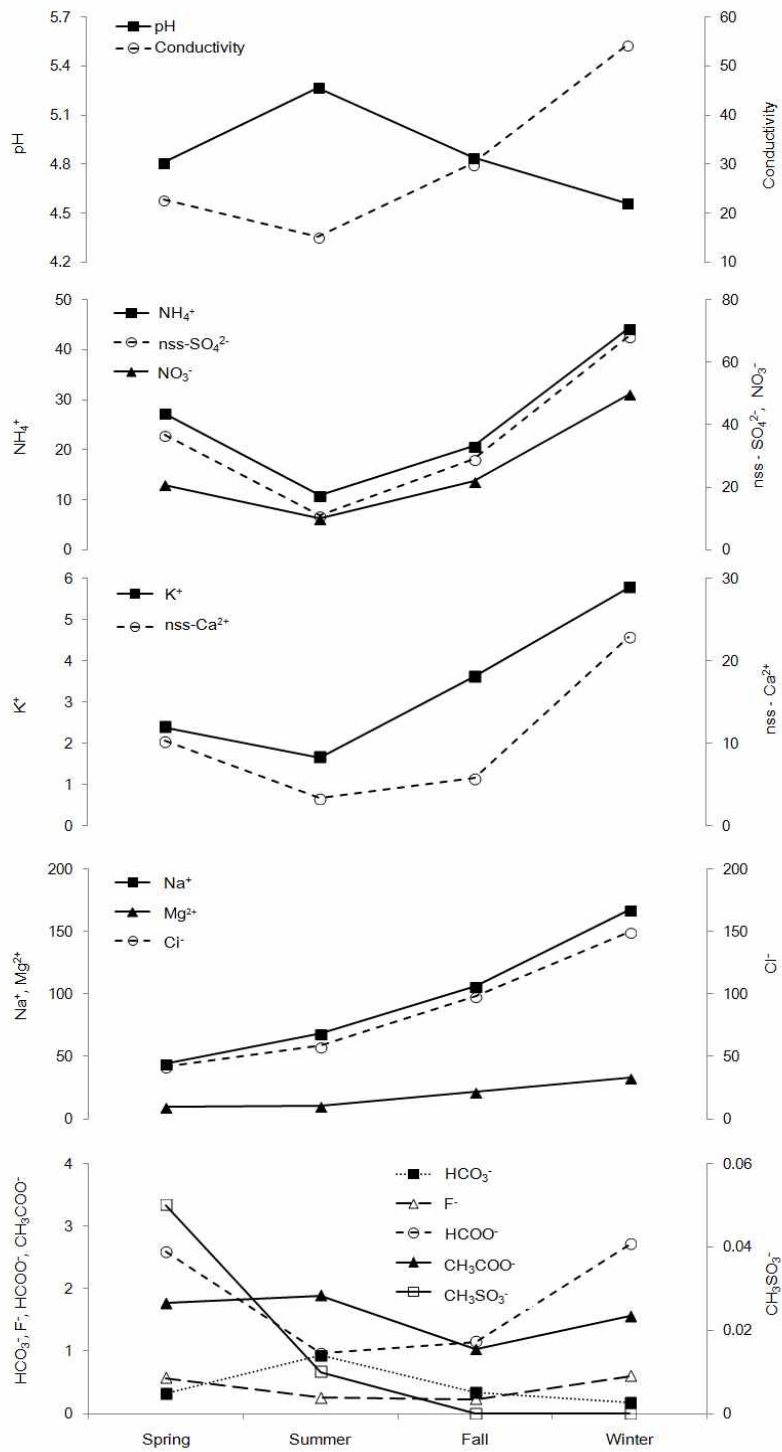
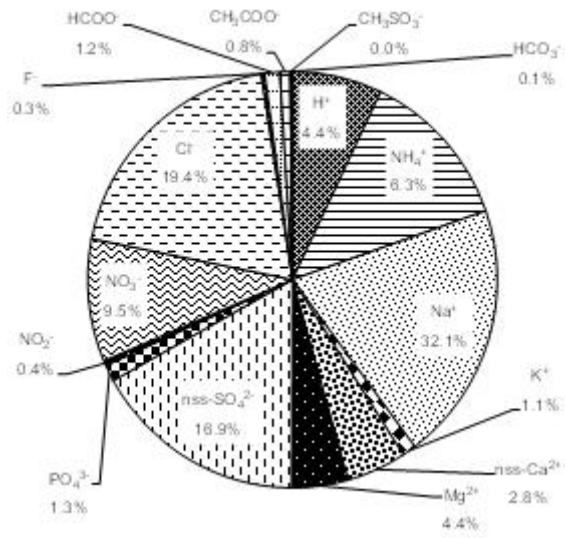
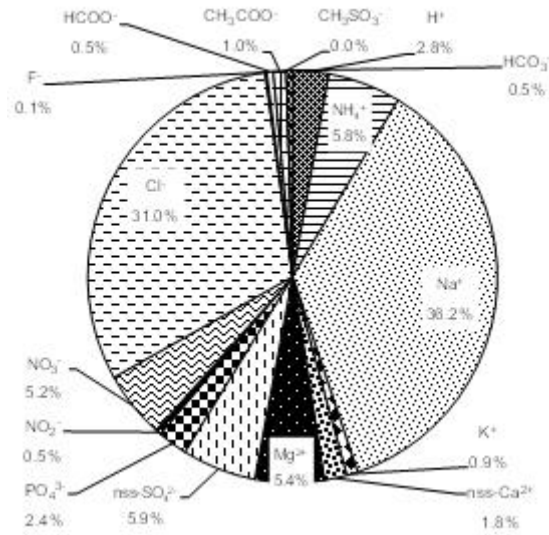


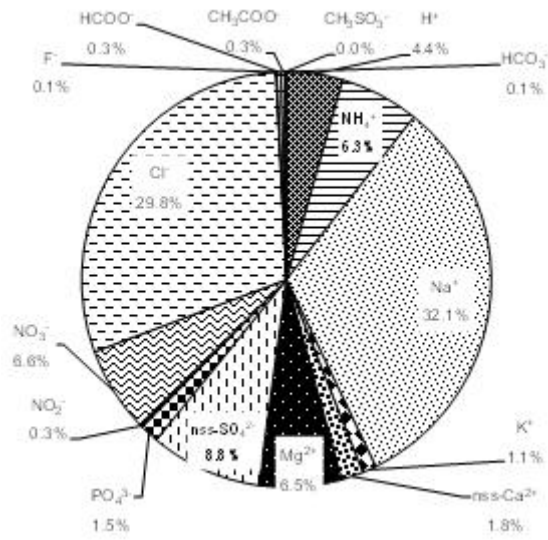
Figure 9. Seasonal variations of pH, electric conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), and ionic concentrations (ueq/L) in precipitation.



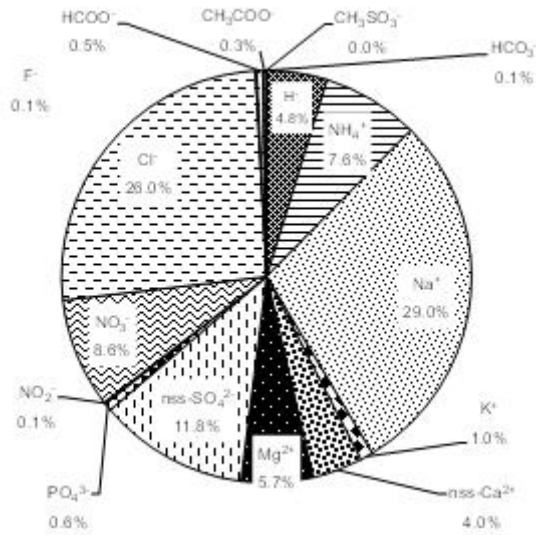
<Spring>



<Summer>



<Fall>



<Winter>

Figure 10. Seasonal comparison of the composition ratios of precipitation components.

3. 강수의 오염특성

1) 강수의 이온세기

용액 내의 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 3년간에 걸쳐 채취한 강수의 이온세기를 구하여 그 빈도를 Figure 11에 도시하였다. 이온 세기는 평균 0.246 ± 0.248 mM 수준을 나타내었고, 전체 강수의 약 38.5% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 보여줌으로써 제주지역 강수는 비교적 순수한 상태인 것으로 판단된다.

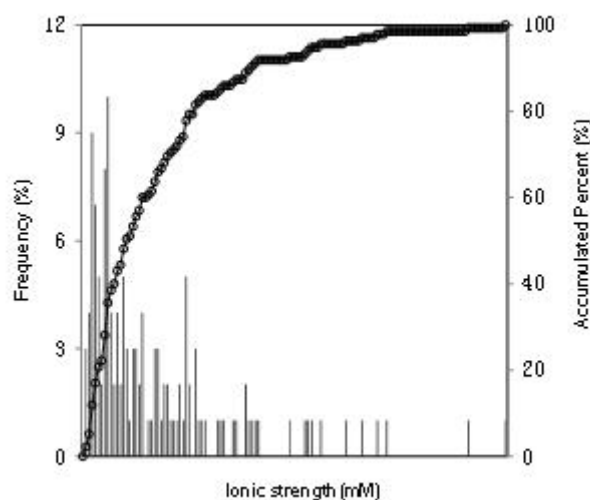


Figure 11. Frequency distribution of ionic strength during the study period.

2) 강수의 산성도

연구기간의 강수량을 가중한 부피가중평균(Volume-weighted arithmetic mean; VWM) pH는 4.91로 제주지역에서는 대부분 약산성의 비가 내렸음을 알 수 있었으며, 전기전도도는 평균 $34.4 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 나타났다. 계절별로 강수의 pH는 겨울철(pH 4.56)에 가장 낮고, 여름철(pH 5.27)에 가장 높았다. 그 결과를 Table 7에 제시하였다. 이러한 차이는 겨울철에 북서풍의 영향으로 인한 중국에서의 산성 오염성분의

유입, 난방 등에 의한 에너지 사용량 증가 등이 강수의 산성화에 영향을 준 것으로 판단된다.

김상백 등(2006)은 pH 구간별로 산성비 발생빈도를 조사해본 결과 한반도 배경 지역에서는 pH 5.6 이하의 산성비 발생 빈도가 ~ 80%, pH 4.5 이하의 강 산성비 발생 빈도는 10 ~ 30%로 보고하였으나, 본 연구에서는 pH 5.6 이하의 산성비 발생 빈도가 90.4%로 비교적 높게 나타났으며, pH 4.5 이하의 강산성비 발생 빈도는 14.8%를 보였다.

또한, pH 구간별 주요 성분의 농도를 비교하기 위하여 'pH 4.5이하', 'pH 4.5 ~ 5.0', 'pH 5.0 ~ 5.5', 'pH 5.5 이상' 의 네 구간으로 구분하였다. 그리고 산성비 발생 빈도 및 산성화와 중화에 주로 영향을 미치는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 과의 관계를 조사하였으며, 그 결과를 Table 8에 제시하였다.

먼저 pH 구간별 산성비 발생 빈도를 살펴보면 'pH 4.5 ~ 5.0' 빈도가 39.3%로 가장 높은 비율을 차지하고 있다. 다음으로는 'pH 5.0 ~ 5.5'가 31.9%를 차지하여 이 pH 구간의 강수가 71.2%를 차지하는 것으로 조사되었다. pH 구간별 산성화와 중화에 주로 영향을 미치는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 성분들의 농도 변화를 Figure 12에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 모든 pH 구간에서 산성화에 영향을 주는 $nss-SO_4^{2-}$ 이 NO_3^- 농도가 모두 높은 경향을 보이고 있다. 반면에 pH 4.5 이상에서는 중화에 영향을 미치는 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 의 농도가 상대적으로 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

Table 7. The volume-weighted mean pH and electric conductivity (μ S/cm) of precipitation.

	Spring (n=32)	Summer (n=46)	Fall (n=26)	Winter (n=31)	Overall (n=135)
Precipitation (mm)	716.1	2155.2	947.4	675.4	4,494.1
pH(VWM)	4.81	5.27	4.84	4.56	4.91
Conductivity	22.9	15.2	30.1	54.4	25.5

Table 8. Concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of major ionic species in accordance with different pH ranges.

Species	< pH 4.5	4.5 < pH < 5.0	5.0 < pH < 5.5	pH 5.5 <	Overall
No. of Samples	20	53	43	19	135
Frequency of pH (%)	14.8	39.3	31.9	14.1	100
pH(VWM)	4.33	4.75	5.23	5.74	4.91
nss-SO ₄ ²⁻	124.19	51.81	22.28	23.85	27.55
NO ₃ ⁻	73.20	36.53	19.66	23.28	20.16
NH ₄ ⁺	85.28	36.44	17.34	24.94	20.60
nss-Ca ²⁺	36.26	14.95	10.07	10.96	7.92

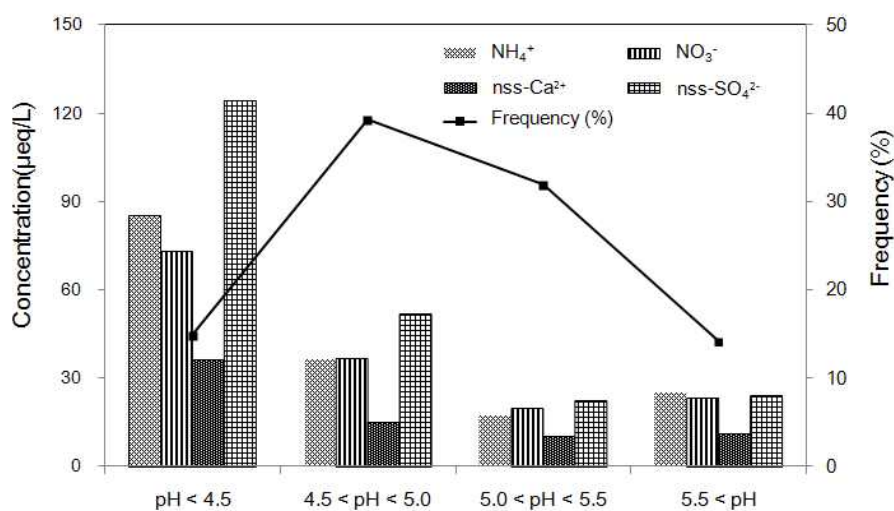
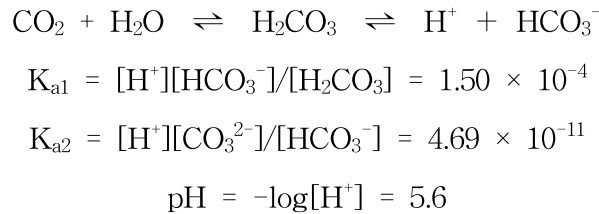


Figure 12. Concentrations of major ionic species in relation to pH ranges.

3) 산성화 기여도 평가

대기 중의 CO₂는 빗물과 반응하여 화학평형상태를 유지한다. 빗물에 용해된 H₂CO₃은 이온화 되어 H⁺을 내놓기 때문에 약산성을 띠고 있다. 따라서 정상적인 깨끗한 빗물이라도 pH는 5.6 정도이며, 이를 산성비의 기준으로 정하고 있다.



일반적으로 강수의 산성화를 일으키는 물질들은 H₂SO₄, HNO₃, HCl, 유기산 등이 대표적이다. 따라서 강수의 산성 음이온인 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 농도를 측정하면 이들의 산성화 기여율을 유추할 수 있다. 그러나 제주지역은 섬이기 때문에 Cl⁻은 주로 해염에서 유입된다고 볼 수 있어 Cl⁻ 이온이 강수의 pH에 미치는 영향은 무시할 수 있다. 따라서 대표적인 산성화 원인 물질은 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등의 무기산이며, 이 외에도 미량으로 존재하는 유기산이 영향을 미치고 있다.

강수의 산성도를 평가하기 위한 방법으로 자유산성도(Free acidity)가 이용된다. 자유산성도는 산성 음이온 농도에 대한 수소이온(H⁺)의 비율로 나타내며, 식 (3)과 같다(Zhang *et al.*, 2006).

$$\text{Free acidity}(\%) = \frac{[\text{H}^+]_{\text{ca}}}{\sum [\text{acidic anions}]_{\text{ca}}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

계절별로 산성 음이온(NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)과 수소이온(H⁺) 농도를 사용하여 자유산성도(free acidity)를 계산하여 Table 9에 제시하였다. 연구기간 동안에 자유산성도는 25.5%이고, 겨울철에 22.7%로 가장 낮은 수치를 보여주었다.

Table 9. Seasonal free acidity.

Season	Free acidity (%)
Spring	26.0
Summer	26.4
Fall	26.6
Winter	22.7
Overall	25.5

또한, 강수의 산성화에 영향을 주는 산성화 유발 성분의 기여도를 확인하기 위하여 식 (4)에 의해 산성화 기여율(Acidity Contribution, AC)을 구하였다.

$$AC(\%) = \frac{[X^-]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)에서 $[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]$ 는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- 성분의 당량농도 합이며, $[X^-]$ 는 이 중 어느 한 성분의 당량농도이다.

이 식에 의해 무기산(SO_4^{2-} , NO_3^-)과 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-)의 산성화 기여율을 계산하였으며, 그 결과를 Table 10에 제시하였다. 연구기간에 무기산에 의한 산성화 기여율이 92.9%로 제주지역 강수의 산성화는 이들 무기산 성분에 의해 진행된다는 사실을 확인하였다. 계절별 무기산에 의한 산성화 기여율은 90.7 ~ 96.0%의 범위를 보여주고 있다. 무기산 중에서도 $nss-SO_4^{2-}$ 의 기여율은 52.8%로 절반 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

그에 반해 유기산에 의한 산성화 기여율은 7.1%로 무기산에 비해 매우 낮은 수치를 나타내었다. 계절별 유기산에 의한 산성화 기여율은 4.0 ~ 9.3%로 조사되었다. 특히 식물의 생장이 잘 일어나는 봄철(9.3%), 여름철(8.8%)에는 유기산에 의한 산성화 기여율이 높게 나타나지만, 식물의 생장이 잘 일어나지 않는 가을철(5.2%)과 겨울철(4.0%)에는 낮게 나타났다.

Table 10. Seasonal acidity contributions (%) by major anions in precipitation.

Season	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Inorganic acid	Organic acid
Spring	54.1	36.6	5.7	3.7	90.7	9.3
Summer	49.1	42.2	4.4	4.4	91.2	8.8
Fall	53.0	41.8	2.4	2.7	94.8	5.2
Winter	56.6	39.4	2.4	1.5	96.0	4.0
Overall	52.8	40.1	3.9	3.2	92.9	7.1

4) 중화 기여도 평가

일반적으로 강수의 주요 산성물질들은 H₂SO₄, HNO₃, HCl, 유기산 등이다. 그리고 이러한 산성 물질들은 주로 NH₃, MgCO₃, CaCO₃ 등의 염기성 물질에 의해 중화되며 강수의 염기성 양이온인 NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺ 농도를 측정하면 중화도를 유추할 수 있다(김상백 등, 2006). 이 중에서도 NH₃와 CaCO₃이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화 반응 기여 정도는 중화인자(neutralization factor, NF)로 평가할 수 있다. 중화인자 값이 클수록 해당 이온에 의한 중화 기여도가 크다고 할 수 있다. 식 (5), (6)은 중화인자를 구하는 계산식이며, [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989; Zhang *et al.*, 2012).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots (5)$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots (6)$$

위 식에 의해 계산한 NH₄⁺에 의한 중화인자는 0.45이었고, nss-Ca²⁺에 의한 중화인자는 0.19로 나타났으며, 계절별 중화인자는 Table 11에 수록하였다.

계절별로는 봄철에 nss-Ca²⁺에 의한 중화인자가 0.23으로 나타나 다른 계절에 비해 높은 특징이 나타났다. 이는 봄철에 황사의 영향으로 토양입자가 유입되면서 탄산칼슘이 빗물의 중화에 기여했기 때문인 것으로 판단된다(이동은, 2014).

또한, NH_4^+ 에 의한 중화인자가 여름철에는 0.53으로, 다른 계절에 비해 가장 높게 나타났다. 가을철에는 중화인자가 각각 0.38, 0.13으로 중화인자가 가장 낮게 조사되었으며, 겨울철에는 각각 0.47, 0.20의 수치로 조사되었다.

결국 제주지역에서는 nss-Ca^{2+} 에 비해 NH_4^+ 에 의한 중화가 많이 일어나고 있으며, NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 에 의한 중화율의 합이 51 ~ 71%의 수치를 나타내고 있어 주로 두 가지 성분에 의해 중화되고 있는 것으로 조사되었다.

Table 11. Seasonal neutralization factors by NH_4^+ and nss-Ca^{2+} .

NF(NH_4^+)		NF(nss-Ca^{2+})	
Spring	0.45	Spring	0.23
Summer	0.53	Summer	0.18
Fall	0.38	Fall	0.13
Winter	0.47	Winter	0.20
Overall	0.45	Overall	0.19

또한, 강수의 산성화와 중화에 영향을 주는 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량농도 합을 계절별로 조사하여 Table 12, 13에 나타내었다.

산성 음이온의 당량농도의 합은 모든 계절에서 염기성 양이온 당량농도 합에 비해 크게 나타났다. 산성 음이온 당량농도의 합은 겨울철에 가장 높은 수치를 보이고 있으며, 여름철에 가장 낮았다. 산성 음이온 중 가장 높은 조성을 차지하고 있는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 당량농도는 겨울철에 68.3, 49.8 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 큰 값을 보였다. 이처럼 겨울철에 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 높게 나타나는 것은 인위적 오염물질의 증가에 의한 영향일 것으로 판단된다.

만약 대기 중에서 산, 염기 중화반응이 Table 12에 포함된 성분들에 의해서만 일어난다면 산성 음이온 당량농도 합과 염기성 양이온 당량농도 합은 같아야 한다. 하지만 실제로는 이들 두 값 사이에는 약간의 차이를 보인다(Treier *et al.*, 2004; Legrand *et al.*, 1998). 이는 분석과정에서 발생한 오차이거나 이들 외의 다른 성분들에 의한 중화반응 기여 가능성을 의미한다. 제주지역은 해염의 영향이 가장 크기 때문에 해염 내의 염기성 성분들에 의한 중화가 일어날 가능성이 큰 것

으로 판단된다(부준오, 2013).

제주지역 강수의 산성화에 기여도가 높은 주요 산성 음이온(NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , HCOO^- , CH_3COO^-)의 상대 짝이온은 H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 이다. 이들 산성 음이온 당량농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$)과 수소이온 및 염기성 양이온 당량농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 관계에서 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).

Figure 13과 같이 제주지역의 강수의 산성화 물질과 중화 물질의 상관성을 조사해 본 결과 연구기간 동안의 상관계수(r)는 0.958로 매우 큰 값을 보였다. Figure 14와 같이 겨울철에 상관계수가 0.914로 다른 계절에 비해 가장 낮은 상관성을 보였으며, 여름, 가을철에는 각각 0.953, 0.966으로 조사되었다. 반면에 봄철에는 0.980의 매우 높은 상관성을 나타내어 봄철에는 이들 성분들이 산성화 및 중화에 더 많은 기여를 하고 있음을 알 수 있었다. 결국 제주지역 강수의 산성화 및 중화과정에서 이들 성분 외에 다른 성분들의 기여도는 크지 않음을 확인하였다.(부준오, 2013).

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

Cations		Anions	
H^+	12.26	nss-SO_4^{2-}	27.55
nss-Ca^{2+}	7.92	NO_3^-	20.16
NH_4^+	20.60		
Total	40.78	Total	47.71

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^+	15.48	nss-SO_4^{2-}	36.80	H^+	5.37	nss-SO_4^{2-}	11.05
nss-Ca^{2+}	10.30	NO_3^-	20.79	nss-Ca^{2+}	3.36	NO_3^-	9.89
NH_4^+	27.30			NH_4^+	10.91		
Total	53.08		57.59	Total	19.64		20.94

Fall				Winter			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H^+	14.58	nss-SO_4^{2-}	29.06	H^+	27.62	nss-SO_4^{2-}	68.28
nss-Ca^{2+}	5.78	NO_3^-	21.92	nss-Ca^{2+}	22.92	NO_3^-	49.79
NH_4^+	20.72			NH_4^+	44.22		
Total	41.08		50.98	Total	94.76		118.07

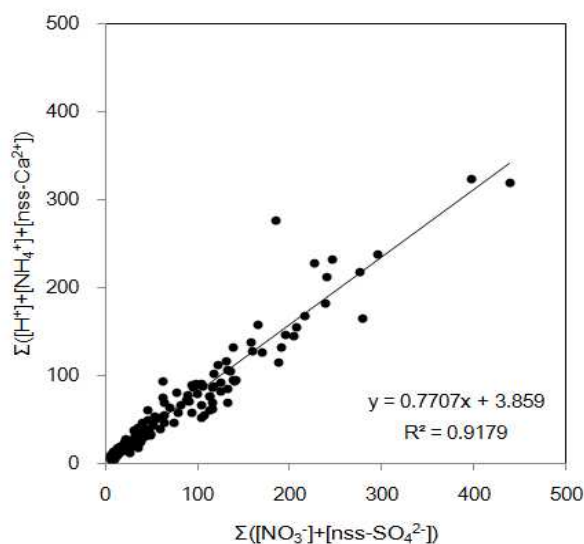
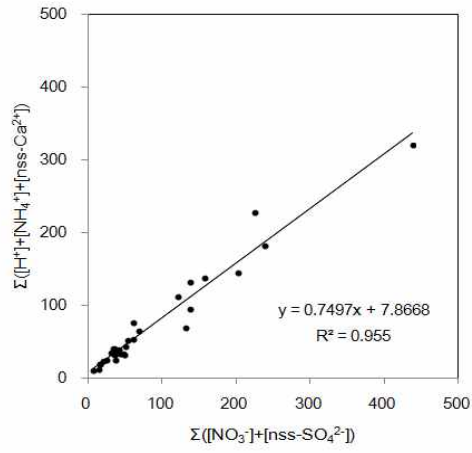
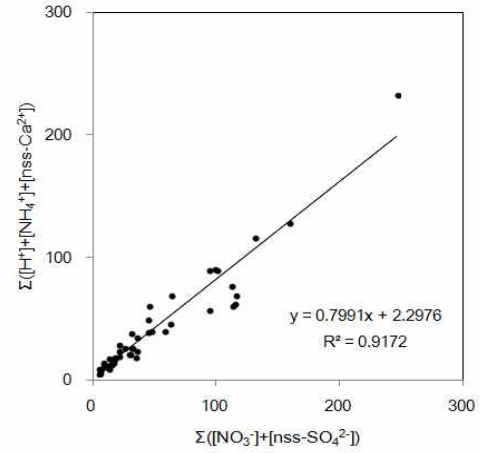


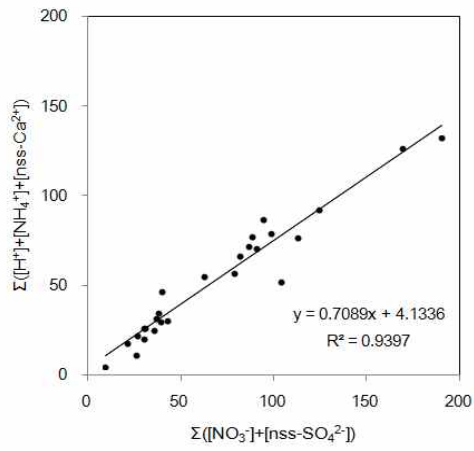
Figure 13. Correlation of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ vs $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}])$.



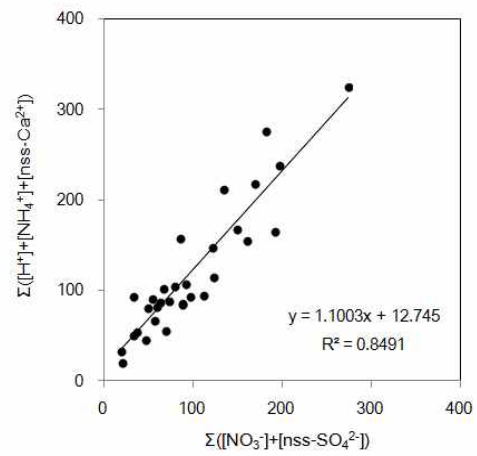
<Spring>



<Summer>



<Fall>



<Winter>

Figure 14. Seasonal correlations of $\Sigma([H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}])$ vs $\Sigma([NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}])$.

5) 강수성분 발생기원

(1) 강수성분들 간 상관성

제주지역 강수성분들의 발생기원 별 특징을 살펴보기 위하여 각 성분들 간의 상관성을 조사하였다. 이를 위해 통계프로그램(SPSS)을 이용하여 각 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 14에 나타내었다. 주요 이온성분들 중에서는 Mg^{2+} 은 Cl^- 과 상관계수가 0.97의 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 Na^+ 성분과 Cl^- , Mg^{2+} 의 상관계수가 각각 0.95, 0.94로 높은 상관성을 나타내었다. 이는 제주지역 강수의 경우에는 해수의 비산에 의한 해염 영향을 많이 받고 있음을 의미한다. 또한 $MgCl_2$, $NaCl$ 등의 형태로 강수에 유입되었을 가능성을 암시하고 있다.

NH_4^+ 와 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 의 상관계수가 0.92, 0.67로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 또 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 의 상관계수는 0.81로 우수한 상관성을 나타내고 있다.

이러한 결과로 보아 주요 2차 오염물질인 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 은 $(NH_4)_2SO_4$ 나 NH_4NO_3 형태로 강수에 유입되었을 것으로 추정된다.

K^+ 은 Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ 와의 상관계수가 각각 0.71, 0.66, 0.65로 다소 높은 값을 보여주고 있어, K^+ 은 해염의 영향을 받고 있다고 판단된다. 유기산의 경우에는 CH_3COO^- 은 $HCOO^-$ 와 0.40으로 비교적 낮은 상관성을 보여주고 있다.

Table 14. Correlation coefficients of ionic species in precipitation.

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
H ⁺	1.00													
NH ₄ ⁺	0.78	1.00												
Na ⁺	0.47	0.48	1.00											
K ⁺	0.58	0.48	0.65	1.00										
nss-Ca ²⁺	0.37	0.55	0.62	0.54	1.00									
Mg ²⁺	0.56	0.56	0.94	0.71	0.73	1.00								
nss-SO ₄ ²⁻	0.84	0.92	0.64	0.65	0.73	0.76	1.00							
NO ₃ ⁻	0.71	0.67	0.67	0.62	0.67	0.79	0.81	1.00						
Cl ⁻	0.49	0.52	0.95	0.66	0.63	0.97	0.69	0.73	1.00					
HCO ₃ ⁻	-0.65	-0.51	-0.34	-0.39	-0.23	-0.34	-0.53	-0.50	-0.28	1.00				
F ⁻	0.35	0.53	0.39	0.31	0.78	0.45	0.63	0.51	0.39	-0.31	1.00			
HCOO ⁻	0.36	0.54	0.30	0.24	0.51	0.33	0.53	0.38	0.27	-0.27	0.48	1.00		
CH ₃ COO ⁻	0.14	0.20	0.20	0.07	0.10	0.21	0.20	0.12	0.19	-0.15	0.15	0.40	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	-0.11	-0.12	-0.10	-0.10	-0.08	-0.11	-0.12	-0.14	-0.09	0.17	0.02	-0.08	-0.04	1.00

(2) 요인분석

강수성분의 발생기원은 성분들 간에 어떤 배출원과 관계되어 있는지를 파악하는 것이 중요하다. 오염 배출원의 특성과 강수성분들과의 관련성을 파악하기 위해 통계프로그램(SPSS)으로 요인분석(factor analysis)을 실시하여, 제주지역의 강수성분에 영향을 끼치는 주요 요인들을 조사하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(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 판정으로 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(김나경 등, 2004; 현진욱, 2005).

이러한 변수 간의 상관 matrix에서 상관계수(r)가 크면 높은 상관성을 갖게 되고 변수 간 발생원이 유사하다고 추론할 수가 있으며, 상관계수를 통해 서로 유사한 변수들끼리 묶어준 후에 적재값이 클수록 변수 간 발생원이 유사함도 추론할 수 있다(부준오, 2013; 이동은, 2014). 이 때 최적인자는 고유값(eigenvalue) 1.0을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1이하의 값을 취할 수도 있다(고희철, 2003; 원태현 등, 1999).

본 연구에 사용된 강수 데이터에 대한 요인분석을 실시한 결과는 Table 15에 나타내었다. 요인분석에서는 고유값 1이상의 4개의 인자를 추출하였고, 79.7%의 설명력을 보였다.

이 중 첫 번째 인자는 32.5%의 설명력을 보였고, 해양기원과 인위적 기원이 혼재된 Cl^- (0.95), Mg^{2+} (0.94), Na^+ (0.93), NH_4^+ (0.72), K^+ (0.70), NO_3^- (0.65)이 높은 적재값을 보여주었다.

두 번째 인자에서는 24.6%의 설명력을 보였고, 인위적 기원인 NH_4^+ (0.76), nss-SO_4^{2-} (0.71)이 높은 적재값을 나타내었다.

세 번째 인자는 11.8%의 설명력을 보였고, F^- (0.74)와 nss-Ca^{2+} (0.61)이 높은 인자 적재값을 나타내었으며, 네 번째 요인은 10.8%의 설명력을 보였고, HCO_3^- (0.66), CH_3COO^- (0.88)이 높은 적재값을 보였다. 이들은 주로 식물기원에 의한 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

이러한 요인분석 결과를 종합적으로 정리해 보면, 연구기간 중의 제주지역 강수는 해양의 영향과 인위적 오염원에 의한 영향을 가장 많이 받고 있으며, 다음으로 토양기원 성분의 영향, 식물기원 성분의 영향 순으로 받고 있는 것으로 조사되었다.

Table 15. Results of rotated Varimax factor matrix for the ionic precipitation species.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
H^+	0.34	0.86	0.03	0.03
NH_4^+	0.32	0.76	0.29	0.22
Na^+	0.93	0.17	0.05	0.14
K^+	0.70	0.40	0.03	-0.06
nss-Ca^{2+}	0.61	0.24	0.61	0.18
Mg^{2+}	0.94	0.26	0.13	0.13
nss-SO_4^{2-}	0.54	0.71	0.34	0.18
NO_3^-	0.65	0.57	0.20	0.06
Cl^-	0.95	0.18	0.07	0.12
HCO_3^-	-0.13	-0.81	0.10	-0.08
F^-	0.28	0.32	0.74	0.22
HCOO^-	0.10	0.35	0.42	0.66
CH_3COO^-	0.11	0.01	-0.09	0.88
CH_3SO_3^-	-0.11	-0.25	0.52	-0.26
Eigenvalues	4.6	3.4	1.6	1.5
Variance (%)	32.5	24.6	11.8	10.8
Cumulated (%)	32.5	57.1	68.9	79.7

4. 강수성분의 유입경로

대기오염 물질은 확산 영역이 넓고 장거리 이동이 가능하기 때문에 국지적인 오염이 결국은 주변 국가에 영향을 미친다(이동은, 2014). 일본의 경우에는 1990년 초반부터 서해 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997).

1990년대에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission) - West A와 B의 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는 SO₂에 의해 영향을 받는 것으로 조사되었다(Thronton *et al.*, 1999, 1997).

따라서 우리나라에 영향을 미치는 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 현황과 악과 조사가 필요한 상태이다. 제주지역은 외부에서 유입된 여러 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되고 있어, 측정기간의 기류 이동경로를 추적해보면 이러한 오염물질의 유입경로를 파악할 수 있다(고희정 등, 2015). 대기 중 오염물질의 장거리 이동현상을 규명하기 위해 역궤적 분석을 기초로 하여 궤적군집 분석(trajjectory cluster analysis)을 실시하였다.

본 연구에서는 135개의 강수시료 채취날짜에 대해 역궤적 분석을 실시하여 강수성분의 오염물질의 유입경로를 추적하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 기상자료로는 GDAS(Global Data Assimilation System)를 사용하였다. 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, 연직구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 ~ 5일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 정하고, 해발 고도는 1500 m, 측정 지점의 좌표는 제주대학교(33°26' N, 126°33' E)지점으로 설정하였다(부준오, 2013).

총 135일의 역궤적 분석일 중 객체 간 유사성이 상대적으로 낮은 1일을 제외한 134일을 대상으로 궤적군집 분석을 실행한 결과 기류의 유입경로는 3개의 군

집으로 분류되었는데, 3개의 군집 유형은 중국대륙(Cluster I)이 37% (50일), 한반도(Cluster II)가 54%(72일), 북태평양(Cluster III) 9%(12일)로 분류 되었다(고회정 등, 2015). 이중 한반도에서 유입된 기류의 빈도가 가장 많았던 것으로 조사되었다. 궤적군집 분석을 실행한 결과는 Figure 15에 나타내었다.

연구기간 동안 기류의 유입경로에 따른 강수성분의 농도를 상호 비교하기 위해 각 Cluster별로 이온성분의 평균농도를 구하였고, 그 결과를 Table 16, Figure 16에 나타내었다. 강수의 산성화와 중화에 영향을 미치는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $nss-Ca^{2+}$, NH_4^+ 성분들의 농도를 각 Cluster별로 비교한 결과 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 은 중국대륙에서 기류가 유입되는 Cluster I에서 각각 76.0, 51.6 $\mu eq/L$ 로 가장 높은 농도를 보여주었다. 그리고 한반도에 정체된 기단에서 이동한 Cluster II에서는 각각 32.9, 23.4 $\mu eq/L$ 로 나타났다. 북태평양에서 기단이 유입된 Cluster III에서는 두 성분의 농도가 각각 33.5, 31.5 $\mu eq/L$ 로 나타났다. $nss-Ca^{2+}$ 와 NH_4^+ 성분 역시 Cluster I에서 각각 28.0, 51.2 $\mu eq/L$ 로 가장 높은 농도를 나타내었으며, Cluster II에서는 7.6, 25.6 $\mu eq/L$, Cluster III에서는 두 성분의 농도가 14.0, 35.8 $\mu eq/L$ 로 조사되었다.

각각의 오염성분들에 대한 Cluster들 간의 비를 조사한 결과, $nss-SO_4^{2-}$ 은 Cluster I에서 기류가 유입이 되었을 때가 Cluster II 및 Cluster III에 비해 2.3배 정도 높은 농도를 보여주었다. 그리고 Cluster II와 Cluster III에서는 비슷한 농도가 나타났다. NO_3^- 은 Cluster I이 Cluster II에 비해 2.2배, Cluster III에 대해서는 1.6배 더 높은 농도를 보였다. 이러한 결과를 토대로 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 성분은 중국대륙에서 가장 많이 유입되고 있는 것으로 조사되었다.

$nss-Ca^{2+}$ 와 NH_4^+ 은 Cluster I에서 기류가 유입되었을 때가 Cluster II에 비해 각각 3.7배, 2.0배 높은 농도를 보였으며, Cluster III에 비해서는 각각 2.0배, 1.4배 높은 농도 값을 보여 이들 두 성분 역시 중국대륙에서 기류가 이동했을 때 농도가 가장 높은 것으로 나타났다.

이러한 궤적군집 분석결과들을 종합해 보면, 연구기간 동안에 제주지역 강수에서 인위적 기원 성분과 토양기원 성분들은 대체적으로 기류가 중국대륙에서 유입되었을 때 농도가 높은 경향을 보여주고 있다. 반면에 기류가 북태평양에서 유입되거나 한반도에서 정체된 기단이 유입이 되었을 때는 상대적으로 이들 성분

들의 농도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 그리고 북태평양에서 유입되는 기류 (Cluster III)에는 중국의 남부지역 및 동남아시아에서 유입되는 경우가 관찰됨에 따라 이 지역에서 발생한 오염성분들이 제주지역 강수오염에 영향을 주어 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} , NH_4^+ 성분들의 농도가 높게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

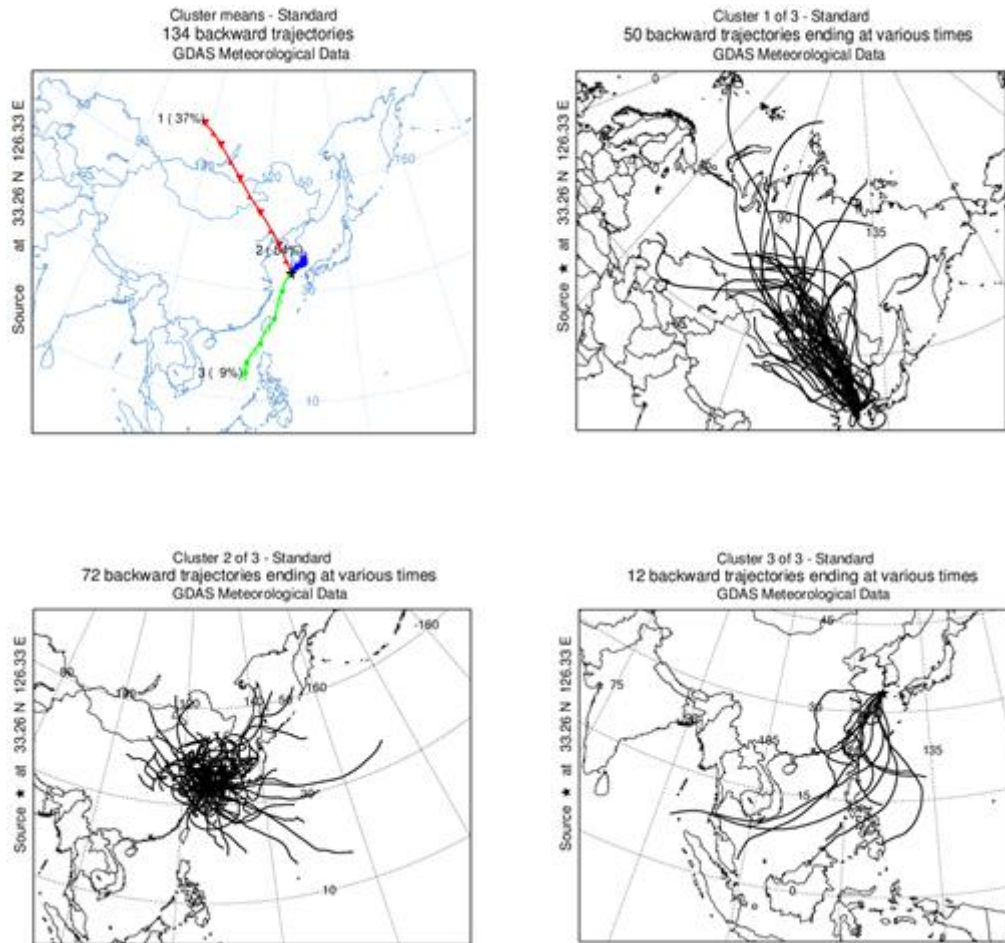


Figure 15. Clustered 5-day back trajectories of air masses corresponding to sampling date at Jeju Island.

Table 16. Ionic concentrations of precipitation and their ratios in accordance with inflow pathways of air masses by clustered back trajectory.

Species	Concentration ($\mu\text{eq/L}$)			Ratio	
	Cluster I (n=50)	Cluster II (n=72)	Cluster III (n=12)	Cluster I / Cluster II	Cluster I / Cluster III
H^+	24.6	11.9	10.3	2.1	2.4
NH_4^+	51.2	25.6	35.8	2.0	1.4
Na^+	153.4	62.2	13.9	2.5	11.0
K^+	6.1	2.5	1.5	2.4	4.1
nss- Ca^{2+}	28.0	7.6	14.0	3.7	2.0
Mg^{2+}	32.4	11.8	5.5	2.7	5.9
nss- SO_4^{2-}	76.0	32.9	33.5	2.3	2.3
PO_4^{3-}	4.0	3.4	4.5	1.2	0.9
NO_2^-	0.9	0.9	1.1	1.0	0.8
NO_3^-	51.6	23.4	31.5	2.2	1.6
Cl^-	145.1	56.5	13.8	2.6	10.5
HCO_3^-	0.6	1.0	0.9	0.6	0.7
F^-	0.7	0.4	0.6	1.8	1.2
HCOO^-	4.0	1.8	1.0	2.2	4.0
CH_3COO^-	2.6	1.5	0.8	1.7	3.3
CH_3SO_3^-	0	0	0	0	0

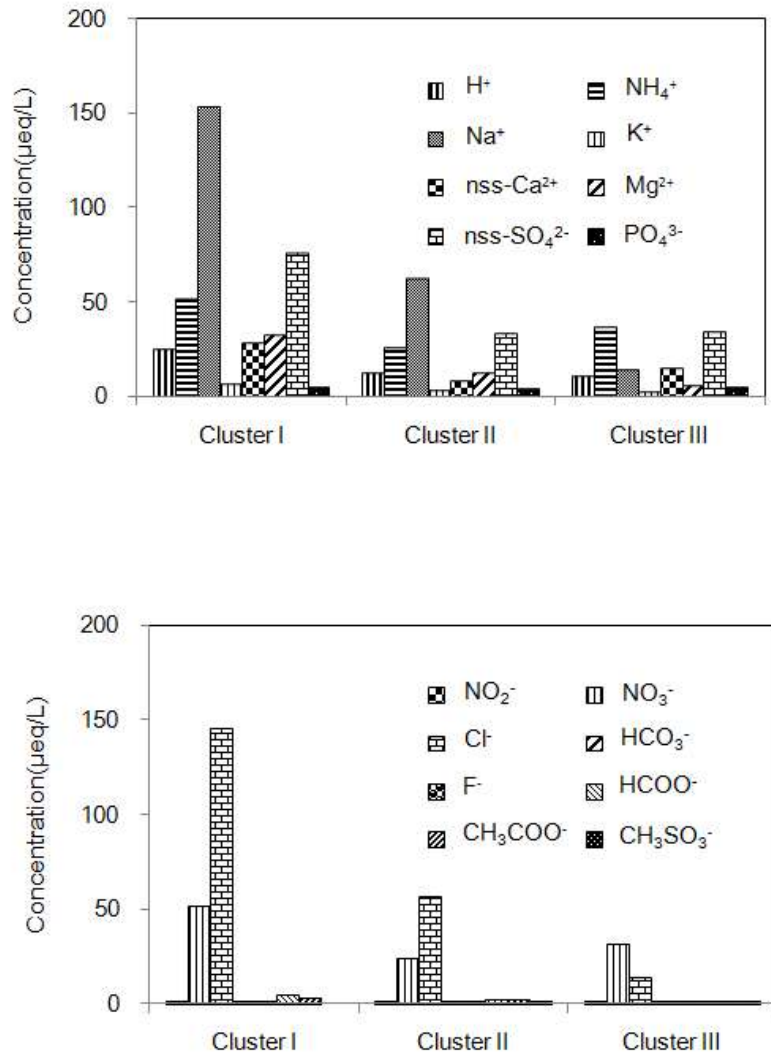


Figure 16. Comparison of ionic concentrations corresponding to the inflow pathways of air masses.

IV. 결 론

제주지역에서 강수시료를 채취하여 주요 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고, 강수성분의 특성을 다각도로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 강수분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 확인한 결과 상관계수(r)는 0.967, 0.949, 0.904로 양호한 신뢰도를 보였다.
2. 제주지역 강수의 부피가중평균 pH는 4.9, 계절별로는 pH 4.6 ~ 5.3 범위로 약 산성을 나타내었다. 전기전도도는 34.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, (계절별 19.5 ~ 63.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 이온세기는 0.246 ± 0.248 mM로 38.5%가 순수 강수의 수준을 유지하였다.
3. 강수성분의 부피가중평균농도($\mu\text{eq}/\text{L}$)는 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{NO}_2^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 성분은 겨울에 높고 여름철에 낮았으며, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} 성분도 겨울철에 높은 농도를 보였다. 산성비 발생 빈도는 pH 4.5 ~ 5.0가 39.3%로 가장 높은 비율을 차지하였고, pH가 낮을수록 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 농도도 증가하는 경향을 보였다.
4. 무기산(nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)의 산성화 기여율은 92.9%이었으며, 겨울철에 96.0%로 가장 높게 나타났다. 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)의 기여율은 7.1%이었고, 봄철에 가장 높고, 겨울철에 가장 낮은 경향을 보였다. 또한 NH_3 에 의한 중화율은 45%이고, 계절별로는 여름철에 53%로 가장 높고, 가을철에 38%로 가장 낮게 나타났다. CaCO_3 에 의한 중화율은 19%이고, 봄철에 가장 높고, 가을철에 낮은 경향을 보였다.
5. 산성 음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$)과 수소이온과 염기성 양이온 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 상관계수는 0.960으로 이들 성분들이 강수의 산성화와 중화에 중요한 역할을 하는 것으로

판단된다.

6. 강수성분의 상관성은 Mg^{2+} 와 Cl^- , Na^+ 와 Cl^- 간 상관계수가 각각 0.97, 0.95로 높고, 다음으로 Na^+ 와 Mg^{2+} , $nss-SO_4^{2-}$ 와 NH_4^+ 간에 0.94, 0.92로 높은 상관성을 보였다. 요인분석법으로 발생기원을 조사한 결과, 연구기간 중의 제주지역 강수는 해양의 영향과 인위적 오염원에 의한 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 토양기원, 식물기원의 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다.
7. 역계적군집분석법으로 기류 유입 경로별 강수성분 농도를 비교한 결과 강수성분은 기류가 중국대륙으로부터 이동했을 때 농도가 높고, 북태평양에서 기류가 이동했을 때 상대적으로 낮은 경향을 보여, 제주지역 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

V. 참고문헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국 대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 PM2.5 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. 고희정, 임은하, 송정민, 김원형, 강창희, 이해영, 이철규 (2015) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기류 이동 경로별 조성 변화: 2013년 측정, 한국대기환경학회지, 31(1), 22-23.
7. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, p98.
8. 김강진, 김하석, 이대운, 이원, “정량분석 : 평양의 체계적 처리”, 자유아카데미, p75-76, 1991.
9. 김진, 박종웅, 한화진, 허황, “환경화학 : 자연수”, 청문각, p121-123, 1994.
10. 김관수, 황인조, 김동술 (2002) 수원지역대기중 PM10 염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
11. 김기주, 부준오, 김원형, 이윤상, 현동립, 강창희 (2013) 2009~2010년 제주지역 강우의 오염 특성 연구, 한국대기환경학회지, 29(6), 818-829.
12. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998 ~ 2002년 PM2.5와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1),

119-128.

13. 김명광, 김오진, 이현영 (2007) 제주도에서 관측된 산성비 사례 연구, 건국대학교 기후연구, 2(1) 35.
14. 김상백, 조천호, 오숙영 (2006) 한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 계절별 화학적 특성, 한국기상학회 봄철 학술대회 논문집.
15. 김상백, 최병철, 김산, 오숙영, 최재천, 방소영, 조경숙 (2005) 안면도 지구대기 감시관측소에서의 강수 산성도 특성 분석, 한국기상학회지, 41(4), 651-660.
16. 문질주, 김용표 (1997) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(Ⅱ), p32.
17. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
18. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992 ~ 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
19. 방소영, 백광욱, 정진도, 남재철, 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구 (2004), 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
20. 배수야, 김용표 (2003), 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회지, 19(4), 451-465.
21. 부준오 (2013), 2009 ~ 2010년 제주지역 강우성분의 계절 특성, 석사학위 논문, 26 -63.
22. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
23. 안운선, “물리화학:평형전기화학”, 청문각, P386 ~ 390, 1996.
24. 원태현, 정성원, “한글 SPSS 아카데미 : 요인분석”, 고려정보산업, P370-375, 1999.
25. 이동은 (2014), 제주지역 강수성분 장기 모니터링 및 오염특성 연구, 박사학위 논문, 39 -75.
26. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, p170.

27. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245- 252.
23. 전영신, 조하만, 권원태 (1994) 한반도 중부지방에서 관측된 1992~1993년 산성비의 특성과 공기 이동 경로 분석, 한국대기보전학회지 10(3), 175-182.
28. 정용승 (1990), 대기오염물질의 장거리 이동사례 및 황사발원지 추적, 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(Ⅱ), 국립환경연구원보 195-253.
29. 한진석, 최성현, 김지인, 유은진, 김영란, 김보경 (2011) 환경시험검사 QA/QC 핸드북, 국립환경과학원 (NIER NO. 2011-08-1294).
30. 현진욱 (2005) 1997 ~ 2003년 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, 석사학위 논문, p77.
31. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997~1998년 강수의 산성화 및 중화 특성, 석사학위 논문, p75.
32. Anardenne, J. A., G. R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers and L. Hordijk(1999) Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Ayers, G. P. and M. J. Manton (1991) precipitation composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379-389.
37. 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.
38. EANET report (2008, 2007, 2006, 2005, 2004, 2003) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region.
39. 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.
40. Galloway, J. N., G. E. Likens, W. C. Keene, J. M. Miller (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world, *Journal of Geophysical Research*, 87(11), 8771 ~ 8786.
41. Galloway, J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COOH_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427 ~ 443.
42. 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.
43. Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO_2 and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *Journal of Aerosol Research*, 12, 91-95.
44. Hu, G. P., R. Balasubramanian, and C. D. Wu (2003) Chemical characterization of precipitation at Singapore, *Chemosphere*, 51, 747-755.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. Kang Chang-Hee, Won-Hyung Kim and Won Lee (2003) Chemical Composition Characteristics of precipitation at Two Sites in Jeju Island, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(3), 363–368.
49. 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.
50. Krämer, M., M. Schüle, and L. Schütz (1996) A method to determine precipitation solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291–3300.
51. 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.
52. 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.
53. Miles, L. J., and K. J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for New York, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892 ~ 2898.
54. NASA (2006) “NASA Embarks On International Study Of Air Pollution Flowing Into U.S. From Abroad”;
http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2006/gas_transport_prt.htm
55. Network Center for EANET (2005) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004.
56. 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.

57. Park, G.H. J.W. Jeong, and J.G. Cho (2012) Evaluation of Pollution Characteristics and Chemical Composition of PM_{2.5} in the Ambient Air of Busan(III), *The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment*, 22(1), 142-159.
58. Sakihama, H., M. Ishiki, A. Tokuyama (2008) Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan, *Atmospheric Environment*, 42, 2320-2335.
59. Sequeira, R., and F. Lung (1995) A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of precipitation from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439 ~ 2447.
60. Seto, S., M. Oohara, Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
61. Stumm, W., and J. J. Morgan (1981) "Aquatic chemistry", *Wiley*, New York, P180.
62. 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.
63. 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.
64. Tiwari, S., D. M. Chate, D. S. Bisht, M. K. Srivastava, and B. Padmanabhamurty (2012) precipitation chemistry in the North Western Himalayan Region, India, *Atmospheric Research*, 104-105, 128-138.
65. 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.
66. 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.

67. Zhang, G. S., J. Zhang, and S. M. Liu (2006) Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea, *Atmospheric Research*, 85, 84-97.
68. Zhang, N., Y. He, J. Cao, K. Ho, and Z. Shen (2012) Long-term trends in chemical composition of precipitation at Lijiang, southeast Tibetan Plateau, southwestern China, *Atmospheric Research*, 106, 50-60

Abstract

The collection of precipitation samples was made at Jeju area during 2012-2014, and their major ionic components have been analyzed by ion chromatography. In the comparison of ion balance, electric conductivity, and acid fraction for the validation of analytical data, the correlation coefficients showed a good linear relationship within the range of 0.904~0.967.

During the study period, the volume-weighted mean pH and electric conductivity were 4.9 and 34.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectively. The precipitation was weak acidic, showing high frequency of 39.3% in the range of pH 4.5-5.0. The ionic strength of precipitation was 0.246 ± 0.248 mM, indicating 38.5% of total precipitation within a pure precipitation criteria.

The volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of the ionic species in precipitation were in order of $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$. The marine (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) and anthropogenic (NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-) species have contributed to the total ionic components of precipitation samples by 64.4% and 24.3%, respectively.

NO_3^- and nss-SO_4^{2-} concentrations showed a distinct seasonality with higher concentration in winter compared to summer. The concentrations of Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} increased in winter. The acidity contributions by sulfuric and nitric acids were 52.8% and 40.1%, respectively. The neutralization factors by NH_4^+ and nss-Ca^{2+} were 0.45 and 0.19, respectively. The correlation coefficients between Mg^{2+} and Cl^- , Na^+ and Cl^- , NH_4^+ and nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- , were 0.97, 0.95, 0.92, and 0.67, respectively.

Based on the factor analysis, the precipitation components were influenced by the order of marine > anthropogenic > soil sources at Jeju area.

The back trajectory cluster analysis of the samples showed the precipitation components displayed the high concentration of the components when air masses flowed from the Chinese continent. On the other hand, their concentrations were lower when from the North Pacific Ocean.