

1997~2006년 제주지역 강수 분석 데이터의 신뢰도 평가

강창희, 한성빈, 정덕상, 김덕수, 변종철, 홍상범

제주대학교 자연과학대학 화학과

요 약

1997년부터 2006년까지 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 271, 486개의 강수 시료를 채취하여 그 성분을 분석하고 데이터의 신뢰도를 확인하였다. 강수 분석 데이터의 정확도는 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 확인하였다. 연구기간 중 강수 분석 데이터를 이온 수지 비교법으로 비교해 본 결과 상관계수는 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 0.978~0.980, 전기전도도 비교법에 의한 상관계수는 0.964~0.974, 그리고 산분을 비교법에 의한 상관계수는 0.914~0.952 범위를 나타내어 분석 신뢰도는 매우 높은 것으로 조사되었다. 또 T_{Cation} 과 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$ 간의 편차를 비교해 본 결과, 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 259개와 458개 데이터가 신뢰도 평가 기준인 0.5 이하의 값을 보였고, 전체적으로 1 이하의 값을 나타내었다. 또한 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$ 와 $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) * 100 / \sigma_{\text{mea}}$ 간의 편차는 분석 데이터의 대부분이 25% 이만의 값을 보였다. 이러한 방법으로 강수 분석 데이터의 정확도를 다양한 방법으로 확인해 본 결과, 본 연구의 강수 분석 데이터는 대체적으로 신뢰도가 높은 것으로 평가되었다.

1. 서 론

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 (전영신 등, 1994; 김나경 등., 2003; 2004; Park et al., 2003). 이미 심각한 산성비의 피

해를 받고 있고 인접국가들 간의 분쟁을 겪은 북미, 북서유럽 등은 산성비에 대한 정책 수립과 연구에 심혈을 기울이고 있으며, 향후 대책에 대한 논의가 다양하게 이루어지고 있다.

산성비를 유발하는데 가장 기여도가 큰 오염물질은 SO_2 와 NO_x 이다. 동북아시아 지역에서 인위적 오염원에 의하여 배출되는 SO_2 의 배출량은 이미 산성비의 피해가 크게 문

제가 되고 있는 유럽과 북미의 발생량과 거의 유사한 수준을 나타내는 것으로 조사되고 있다. 세계은행과 아시아개발은행의 지원을 받아 Hordijk 등이 수행한 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」의 결과를 보면 아시아 지역의 SO₂ 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg) 보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 것으로 조사되었다(Arndt *et al.*, 1997). 이 중 기여도가 가장 큰 중국의 경우 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지하는 것으로 나타나고 있다. 또 아시아지역의 SO₂ 배출량은 연평균 4.7%로 증가하여 1997년에 46.4 Tg으로, 2020년에는 최대 80~110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측하고 있다. 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다도 많을 것으로 추측된다(Guttikunda *et al.*, 2003; Arndt *et al.*, 1997; Carmichael *et al.*, 1997; Fujita *et al.*, 1991).

중국의 오염물질은 아황산가스의 23%, 먼지의 18%가 한반도로 장거리 이동되는 것으로 나타나고 있고, 그 양은 매년 5~10%의 증가율을 보이고 있다. 반면 한국의 아황산가스 발생량은 석탄산업의 사양화, 정유사의 탈황시설, 가정 연료의 천연가스 사용 증가 등으로 오히려 매년 2%정도 감소하고 있어, 한국의 산성비 피해에 대한 중국의 기여도는 시간이 갈수록 더 커질 것으로 예측된다(김신도 등, 1997). 또 Shim 등이 연구를 보면 1994~1998년을 기준으로 아황산가스는 연평균 40%, 질소산화물은 49%가 중국으로부터 유입되어 강수로 침적되는 것으로 나타나

고 있다(Shim and Park, 2004). 그리고 일본 전력중앙연구소의 Ichikawa 등은 1992년에 일본 내 20개 산성비 측정소에서 관측한 결과를 토대로 일본의 산성비 기여도를 중국 영향 약 50%, 한국 영향 약 15%, 그리고 일본 자체 영향이 약 35%인 것으로 발표한다. 또한 1998년에는 Lagrangian 모델을 이용하여 추정된 결과에서 일본에 침적되는 황화합물의 국가별 기여도가 각각 중국 25%, 한국 16% 정도인 것으로 발표하였다(Ichikawa *et al.*, 1998).

이러한 산성비관련 연구는 미량의 오염물질들을 분석해야 하기 때문에 데이터에 대한 신뢰도 중요하고, 정도관리(QA/QC)를 통해 정확도와 정밀도를 평가해야 한다(Kang *et al.*, 2002; 2003; 강창희 등., 1999; 2006). 본 연구는 국내 청정지역인 한라산 1100 고지와 상대적으로 오염도가 더 큰 제주도 지역에서 강수를 채취하여 강수에 함유된 여러 이온 성분들을 분석한 결과이다. 그리고 분석 데이터의 정도관리 시에 보편적으로 이용되고 있는 이온수지(ion balance) 비교법과 전기전도도(electric conductivity) 비교법 외에 산분율(acid fraction) 비교법을 비롯한 몇 가지 방법으로 제주지역 강수의 분석 신뢰도를 종합적으로 평가한 결과이다.

2. 실험방법

2.1 강수 시료의 채취

한라산 1100 고지(33°21'N, 126°27'E)의 경우는 1997년부터 2006년까지 자동강수채취기를 사용하여 총 271개를 채취하였다. 제주도

지역 (33°26'N, 126°33'E)에서는 1997년부터 2006년까지 총 486개의 시료를 채취하였고, 초기(1997년 5월)에는 자체 제작한 수동채취기를, 그 이후부터는 1100 고지와 동일한 자동강수채취기를 사용하였다. 자동채취기는 국내 신일상사의 모델 SL-4-001 (채수구 내경 253 mm)로 강수 센서가 부착되어 있어서 비가 내리기 시작하면 덮개가 자동으로 열리고 비가 그치면 자동으로 닫혀서 토양이나 해염입자의 유입이나 건식침적(dry deposition)의 영향을 최소화 할 수 있도록 제작되었다. 한라산 1100 고지 측정소는 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점의 제2횡단도로변에서 서쪽으로 약 500 m 떨어진 곳에 위치하고 있으며, 컨테이너와 전기시설을 갖추고 있다. 또한 제주시 측정소는 해발 300 m에 위치한 제주대학교 자연과학대학 옥상에 강수채취기를 설치하여 매 강우별로 시료를 채취하였다. 강수채취기의 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 오염을 방지하였고, 채취된 강수는 실험실로 옮긴 후 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하고, 일부는 밀봉하여 -20 °C 냉동고에 보관한 상태에서 주요 이온 분석에 사용하였다.

2. 2 강수 시료의 분석

강수의 pH는 pH meter (ORION사, 모델 720A/모델 81-02 전극)를 사용하여 측정하였고, 전기전도도는 conductivity meter (TOA사, 모델 CM-11P/CVP-101P 전극 및 ORION사, 모델 105/011050 전극)를 사용하여 측정하였다. 강수이온의 양이온은 원자흡수분광광도법(GBA, 모델 Avanta-P) 및 인도 페놀법을, 음이온은 이온크로마토그래피법 (Dionex, 모델 DX-500, IonPac AG4A-SC/IonPac

AS4A-SC column)을 이용하여 분석하였다 (강창희 등, 1999). 그러나 2001년 이후에는 두 대의 Metrohm Modula IC를 결합시킨 이온크로마토그래프 시스템을 사용하여 한번의 시료주입으로 주요 양이온과 음이온을 동시에 분석하였다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column)를 사용하여 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 20 μL , eluent = 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid의 조건으로 분석하였다. 또 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 음이온은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column)를 사용하여 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 100 μL , eluent = 1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3 , suppressor solution = 0.1 % H_2SO_4 의 조건으로 분석하였다. 그리고 F^- , CH_3COO^- , HCOO^- 은 Dionex, DX-500와 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 컬럼을 사용하여 기울기용리 (gradient elution)법으로 분석하였고, 기기조건은 flow rate = 0.8 mL/min, injection volume = 230 μL , eluent = 1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3 이다. 이러한 IC 분석의 기기조건을 요약하면 <Table 1>과 같다.

빗물의 pH가 6.0 이상이 되면 대기중 이산화탄소와 평형관계에 있는 HCO_3^- 의 농도가, 빗물의 pH가 8.0 이상이면 CO_3^{2-} 의 농도가 중요하게 된다. 이산화탄소와 평형 관계에 있는 개방 시스템 (open system)에 대해서 다음과 같은 식을 적용할 수 있는데 이식을 이산화탄소와 평형을 이루고 있는 빗물의 $[\text{HCO}_3^-]$ 농도 ($[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH}-11.3)}$)를 추정

Table 1. Instrumental Conditions for Ion Chromatography system

Parameter	Cation	Anion	Organic acid
Instrument	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC	Dionex DX-500
Column	Metrosep Cation 1-2-6	Metrosep A-SUPP-4	Metrosep A-SUPP-4
Eluent	4.0 mM tartaric acid/ 1.0mM pyridine-2,6- dicarboxylic acid	1.8mM Na ₂ CO ₃ / 1.7mM Na ₂ CO ₃	1.8mM Na ₂ CO ₃ / 1.7mM Na ₂ CO ₃
Suppressor	-	Metrohm 753 (0.1 % H ₂ SO ₄)	Dionex ASRS-I 4mm
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	0.8 mL min ⁻¹
Injection Volume	100 µL	20 µL	230 µL

하는데 적용할 수 있다 (Snoeyink and Jenkins., 1980).

3. 결과 및 고찰

강수 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 크게 달라질 수 있으며, 분석 데이터에 대한 신뢰도를 확인해야 한다. 분석 데이터의 신뢰도 확인 방법으로는 주로 음이온과 양이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지 비교법과 측정전도도와 이론 전도도를 비교하는 전기전도도 비교법, 두 가지가 이용되고 있다. 그러나 이 두 방법 외에도 산분율을 비교하는 방법을 이용하면, pH와 측정전도도 뿐만 아니라 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 분석 데이터를 이러한 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 전기 전도도 비교법, 그리고 산분율 비교법으로 평가하였다(강창희 등., 1999; Sequeira *et al.*, 1995; Harrison *et al.*, 1983; 김상백 등,

2006). 그리고 이러한 여러 방법들을 병행하여 강수분석 데이터의 정확도를 비교하면 계통오차 추정할 수 있고, 또 오류가 있는 분석 데이터들을 효과적으로 확인할 수 있는 장점이 있다.

3. 1 이온수지 비교

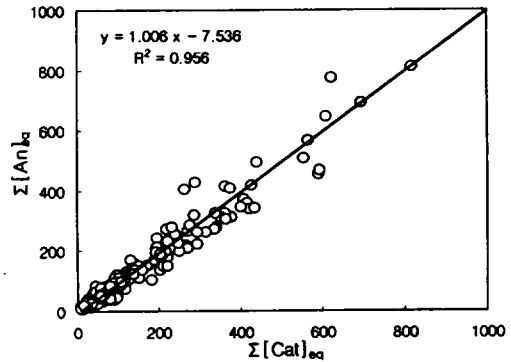
용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 그러나 용액내의 모든 성분들을 전부 분석할 수는 없으므로 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 강수 시료의 경우 대체적으로 용액의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간에 상관성은 높게 나타난다. 그리고 일반적으로 이 두 양의 상관계수가 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가되고 있다. 본 연구에서 수행한 강수 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도의 합 (T_{Cation})과 음이온 당량농도의 합 (T_{Anion})을

다음 식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구하여 간접적으로 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 평가하였다(심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982). 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g/mL}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다.

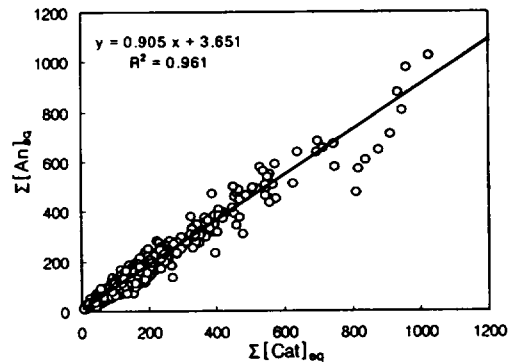
$$T_{\text{Cation}} = \sum_{i=1}^m C_i Z_i / W_i \quad \dots\dots\dots(1)$$

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

분석된 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 <Figure 1>에 표시하였다. 비록 강수에 용해된 모든 이온들을 다 분석하지는 않았지만 분석이 이루어진 주요 성분들 즉, H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , HCOO^- , F^- , CH_3SO_3^- 의 음이온들에 대해 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합을 구한 결과 상관계수(r)는 한라산 1100 고지와 제주시 지역의 강수에서 각각 0.978과 0.980의 값을 나타내었다. 따라서 두 양간의 상관성이 매우 크고, 분석 데이터의 정확도도 매우 양호한 것으로 평가되었다. 또 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들, 즉 강수에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하거나 분석과정에서의 오차에 기인한 편차의 크기를 알아보기 위하여 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차(% imbalance)를 조사하고, 그 결과를 <Table 2>에 수록하였다(Ayers *et al.*, 1991).



(a)



(b)

Figure 1. Correlations of $[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ for ionic precipitation components at (a) 1100 Site and (b) Jeju City.

분석 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여 T_{Cation} 과의 관계를 <Figure 2>에 도시하였다. 일반적으로 강수 분석에서 데이터의 분산도는 0.5를 기준으로 그 이하일 때, 즉 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5 범위 내에 있을 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 평가하고 있다(심상규 등, 1994). 이때 0.5의 기준은 연구자의 연구목적에 따라서 다소 유동적으로 설정되기도 한다. 본 연구의 분석 결과를 보면 한라산 1100 고지와 제주시 지역 시료 총 271와 486개 중에서 250

Table 2. Data quality control (QC) parameters and % imbalance

Regression result		% imbalance	
1100 Site			
Number of point	271	<10% imbalance	94
Slope	1.006	10%-20% imbalance	71
Intercept	-7.536	20%-50% imbalance	85
Correlation coefficient(r)	0.978	>50% imbalance	21
Jeju City			
Number of point	486	<10% imbalance	195
Slope	0.905	10%-20% imbalance	122
Intercept	-3.651	20%-50% imbalance	141
Correlation coefficient(r)	0.980	>50% imbalance	28

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

개, 458개 데이터가 0.5 내의 범위를 만족시키고 있고, 이러한 결과로 보아 분석 결과의 신뢰도는 비교적 높은 것으로 평가할 수 있다. 또한 일본 환경청 연구(1989)에 의하면 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$, 또는 $(T_{\text{Anion}} - T_{\text{Cation}}) / T_{\text{Anion}}$ 값이 1보다 크면 측정 오차가 주원인일 수 있다고 보고한 바 있다. 본 연구의 강수 분석 데이터에서는 이 값이 모두 1보다 작은 값을 나타내는 것으로 조사되었다. 또 <Figure 1>과 <Figure 2>의 결과를 종합해 보면 이온물질의 농도가 낮은 시료일수록 % imbalance가 큰 값을 보여 분산도가 커지지만, 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮아지고, 반대로 이온물질의 농도가 높은 시료일수록 % imbalance가 작으며 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}} = 0$ 에 근접) 이온 수지의 상관성에 대한 기여도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이기 때문에 미량분석을 요하는 실험에서는 보편적으로 나타나는 현상이며, 강수의 이온 농도가 낮을 때에는 보다 완화된 기준을 적용해야 함을 보여준다.

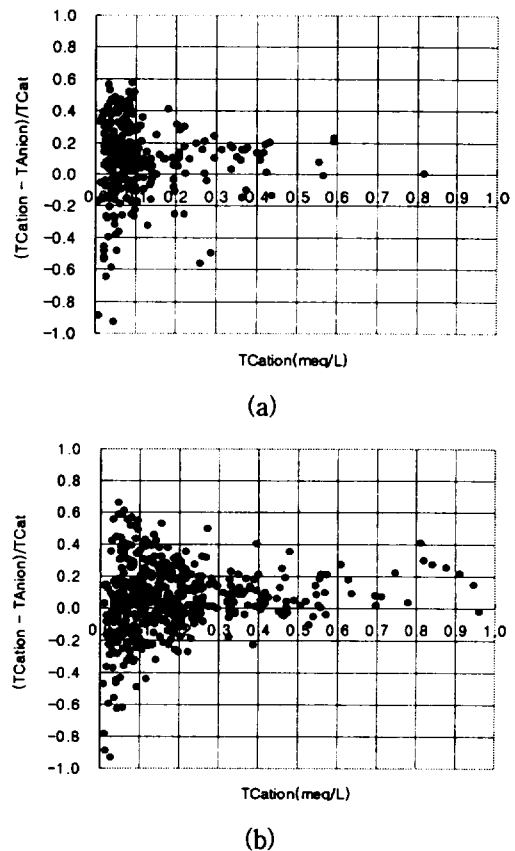


Figure 2. Scattergrams of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus T_{Cation} at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

3. 2 전기전도도 비교

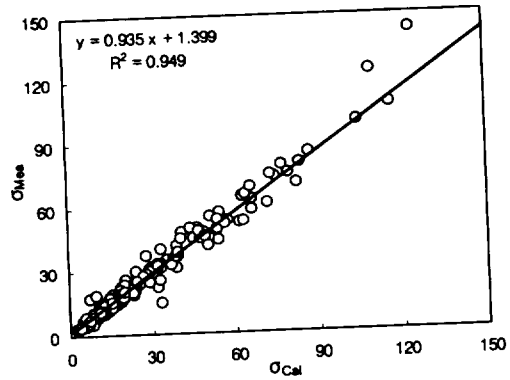
용액의 전기전도도는 전하를 띤 이온이 용액 내에서의 이동에 기인한 값으로, 양이온과 음이온의 농도를 측정하면 전도도 값을 예측할 수 있다. 용액에서 강전해질은 거의 완전히 이온화되고, 용액의 이온 농도는 용해된 전해질의 농도에 비례한다. 또 아주 묽은 용액에서 이온농도는 '0'에 가까워지고, 이처럼 이온들 간의 상호작용이 크지 않을 때 성분들의 몰 전도도는 각 이온들의 양에 비례하여 결정 된다(안운선, 1996). 일반적으로 강수 용액의 전기전도도는 이온세기(ionic strength)가 10^{-4} M 이하인 경우에 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강수에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기전도도를 나타내고, 계산에 의해 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 강수 분석 시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도는 다음의 식에 의해 계산할 수 있고, 이 값을 측정 전도도와 비교하면 분석오차 또는 전기전도도의 측정 오차를 확인할 수 있으며, 분석 데이터의 계통오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996). 식에서 $\Lambda_{eq,H}$ 는 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq,i}$ 와 $\Lambda_{eq,i}$ 는 i 이온의 당량농도($\mu\text{eq/L}$)와 당량전도도($\mu\text{S/cm}$)이다.

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq,H} + \sum_i [Ion]_{eq,i} \Lambda_{eq,i} \dots (3)$$

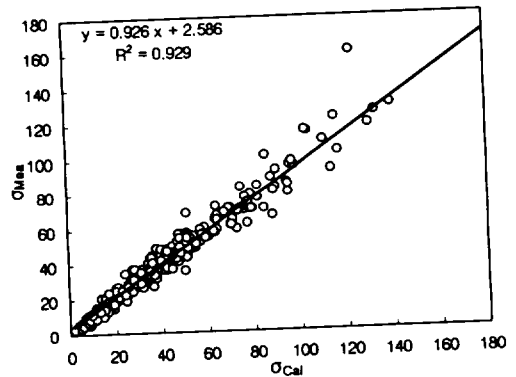
Table 3. Equivalent ionic conductance for selected ions ($\mu\text{S/cm}$).

H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
349.8	80.0	71.5	76.4	44.5	73.6	50.1	73.5	59.5	53.1

각 이온 성분들의 당량농도와 위의 식을 이용하여 이론 전도도(σ_{Cal})를 계산하였다. 그리고, 이론 전도도와 측정 전도도(σ_{Mea}) 간의 상관관계를 <Figure 3>에 나타내었다. 사용된 각 이온의 전도도 값은 <Table 3>과 같다 (Miles and Yost., 1982).



(a)



(b)

Figure 3. Correlation of σ_{Mea} Versus σ_{Cal} in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

결과에서 보듯이 두 전도도 간의 상관계수 (r)는 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.974, 0.964의 값을 보여 아주 우수한 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구의 분석 결과들이 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 의미한다. 또 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여 $(\sigma_{\text{Mea}} - \sigma_{\text{Cal}}) / \sigma_{\text{Mea}}$ 와 σ_{Mea} 간의 관계를 <Figure 4>에 도시하였다. 결과에서 전도도의 차이가 0.5 미만이면 비교적 신뢰성이 높다고 평가할 수 있다. 또한 Galloway 등에 따르면 $(\sigma_{\text{Mea}} - \sigma_{\text{Cal}}) * 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 값을 기준으로 이 값이 10 %

미만일 경우 분석 데이터의 신뢰도가 우수한 것으로 평가하고 있다. 그러나 지속된 연구에서 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없을 경우에는 이를 다소 완화하여 기준 값을 25 % 이내로 설정하고 있다 (Likens *et al.*, 1987; Galloway *et al.*, 1978).

이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 을 가로축, 이론 전도도와 측정 전도도 차의 백분율, $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) * 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 를 세로축으로 두 값을 함께 비교하였다. <Figure 5>에서 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 이들 값은 각각 0.5와 25 %를 기준으로 한라산 1100 고지에서는 271개 시료 중 250개, 제주시 시료에서는 486개 시료 중 448개가 이 범위를 만족시키고 있다. 또 대체적으로 두 지역 모두 측정 전도도에 비해 이론 전도도 값이 조금 낮은 경향을 보였고, 일부 시료들에서는 양이온에 비해 음이온의 농도가 훨씬 높은 경향을 나타내었다. 또 앞에서 확인한 신뢰도의 기준(이온수지 25%, 전도도차 25%)을 기초로 <Figure 5>의 결과를 살펴보면 한라산 1100 고지의 경우가 제주시 지역에 비해 상대적으로 분산도가 다소 큰 경향을 나타내었다(심상규 등, 1994; Galloway *et al.*, 1978). 또한 두 지역에서 모두 전도도보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타났는데 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상이다. 이러한 특성을 나타내는 강수 분석의 경우 데이터의 QA (quality assurance)를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 더 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

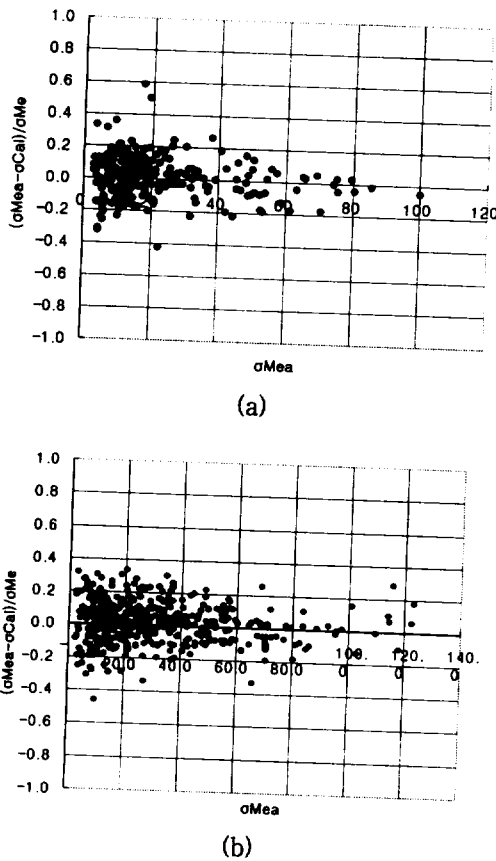


Figure 4. Scattergrams of $(\sigma_{\text{Mea}} - \sigma_{\text{Cal}}) / \sigma_{\text{Mea}}$ versus σ_{Mea} at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

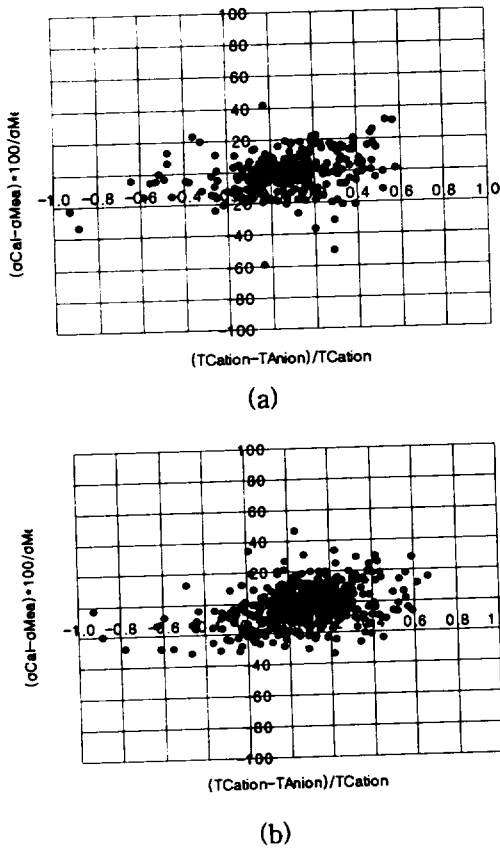


Figure 5. Scattergrams of $(\sigma_{Cal} - \sigma_{Mea}) * 100 / \sigma_{Mea}$ versus $(T_{Cation} - T_{Anion}) / T_{Cation}$ at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

<Figure 5>에서 일반적으로 이온 수치는 잘 일치하나 전도도의 차이가 큰 경우에는 전도도 측정이 잘못 되었거나 양이온, 음이온 농도 측정치가 동시에 크거나 또는 작은 경우에 가능하다. 또 음이온이 양이온보다 약간 작고, 계산으로 구한 전도도가 측정 전도도보다 작은 시료들의 경우에는 다음의 가능성들이 있다. 즉, 측정된 하나 이상의 음이온의 농도가 너무 작거나 농도를 무시 할 수 없는 중요한 음이온이 측정되지 않을 경우를 생각할 수 있다. 그리고 미생물에 오염되어 미생물이 NH_4^+ 이온을 분해할 경우에는

NH_4^+ 이 제거됨에 따라 pH 값이 낮아지게 된다. 이 경우 pH 값이 낮아지면 HNO_3 , HCl 의 포화 증기압이 증가하게 되어 NO_3^- 나 Cl^- 성분들이 기체상으로 이동하고 액상에 존재하는 이온의 농도가 감소하게 된다 (Kim *et al.*, 1993). 선행 연구에 따르면 이러한 미생물의 오염을 막는 방법으로는 필터를 사용하거나 미생물을 죽이는 약품을 넣는 방법이 있다. 또한 약품을 사용하면 강수 중의 유기산의 분해를 크게 억제시킬 수 있는 것으로 알려지고 있다 (Sanhueza and Elbert., 1989; Galloway and Keene., 1989). 본 연구의 경우, 제주도 지역은 시료 채취 직후 약품의 처리가 가능하기 때문에 NO_3^- , Cl^- 성분, 그리고 유기산 분석 시의 오차가 그리 크지 않을 것으로 보인다. 그러나 1100 고지 강수의 경우 주로 1주일 간격으로 시료를 채취하였기 때문에 미생물에 의한 분해 가능성이 크고, 이러한 오차 가능성이 제주도 지역의 강수 시료의 분석에 비해 상대적으로 클 것으로 판단된다.

3. 3 산분율 비교

빗물에 용해된 이온들의 산분율 (acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온이나 음이온의 농도를 알면 식 (4)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 또한 산분율은 모든 이온들의 농도 분석 결과가 없어도 용액의 전도도와 수소이온농도를 측정하고, 용액 내에 존재하는 모든 양이온과 음이온의 농도가 중 평균당량전도도 (concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 알면 식 (5)에 의해 식 (4)와는 다른 방법으로 계산이 가능하다 (Kramer *et al.*, 1996). 그리고 두 가지 방법으로 계산된 AF 값을 서로 비교하

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

Equations	Unit	Remarks
$\sigma = [H^+] \Lambda_{eqH^+} + \sum [Ion]_{eqi} \Lambda_{eqi}$	$\mu S/cm$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda}_{eqAn} = \sum_j w_{eqj} \Lambda_{eqj}$	$\mu S/cm$	Conc.-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

면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다. 식에서 $\bar{\Lambda}_{eqCat}$ 는 양이온(H^+ 제외)의 농도가중 평균당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eqAn}$ 은 음이온의 농도가중 평균당량전도도이다. 또 Λ_{eqH^+} 는 H^+ 의 당량 전도도이다. 산분율을 계산에 필요한 관계식을 요약하여 <Table 4>에 수록하였다.

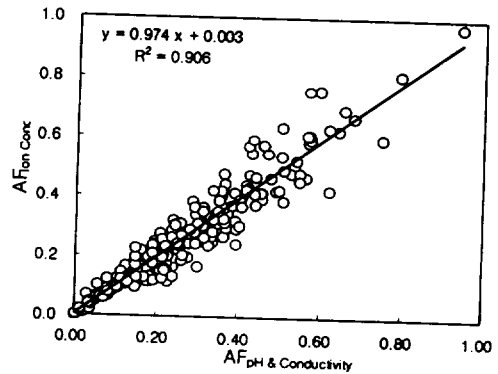
$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \dots(4)$$

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCat} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda_{eqH^+} + \bar{\Lambda}_{eqCat}} \dots\dots(5)$$

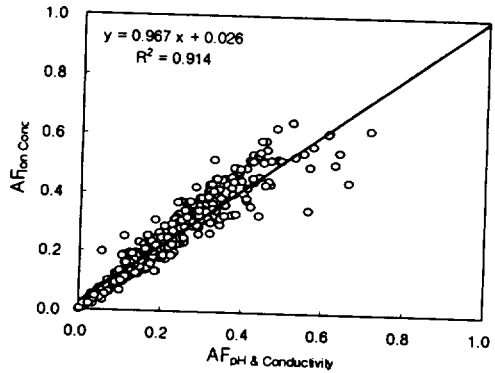
이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석농도를 이용하여 AF를 계산하고, 또 pH와 측정된 전기 전도도를 이용하여 계산한 값을 서로 비교하면 앞에서 이용한 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법을 동시에 포함하는 보다 포괄적인 방법으로 분석 정밀도를 확인할 수 있다.

본 연구 기간 동안 한라산 1100 고지의 271개 강수시료와 제주도 지역의 486개 강수시료들에 대해, 측정된 pH 및 각 양이온(또는 음이온) 성분들의 분석 결과로부터 식 (4)에 의해 산분율을 구하였다. 또 각 시료들에 대해 측정된 pH, 전기전도도와 평균당량전도

도를 이용하여 식 (5)에 의해 산분율을 계산하였다. 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관성을 <Figure 6>에 비교하였다.



(a)



(b)

Figure 6. Correlation of $AF_{Ion\ Conc.}$ Versus $AF_{pH \& \text{Conductivity}}$ in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

<Figure 6>에서 보는 바와 같이 이 두 경우의 AF 간에는 상관계수(r)가 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.952, 0.914로 비교적 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1997년부터 2006년까지 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 271, 486개의 강수 시료를 채취하여 강수의 주요 성분을 분석하였다. 그리고 분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법, 또 산분을 비교법을 비롯한 몇 가지 방법으로 제주지역 강수의 분석 신뢰도를 종합적으로 평가하였다. 이온수지 비교법에 의해 양이온과 음이온 당량농도합 간의 상관계수(r)를 비교해 본 결과 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.978, 0.980로 양호한 상관성을 나타내었다. 그리고 측정 전도도와 강수분석 데이터로부터 계산한 이론 전도도 간의 상관계수는 한라산 1100 고지와 제주시에서 각각 0.974와 0.964로 전기전도도 비교법에 의한 결과 역시 큰 상관성을 보였다. 또 수소이온과 각 이온의 농도로부터 계산한 산분율과 전도도, 수소이온농도, 평균당량전도도를 이용하여 계산한 산분율 간의 상관계수를 비교해 본 결과, 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.952, 0.914로 비교적 높은 상관관계를 나타내었다. 이처럼 세 방법에 의한 상관계수가 0.914~0.980의 범위를 보이는 것으로 보아 본 연구이 분석 데이터는 비교적 높은 신뢰도를 나타내고 있는 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

- 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 PM2.5 미세분진의 오염 특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정지역 강우의 분석 : 1997~1998년 한라산 1100고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
- 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민 (2006) 1997-2005년 제주시 지역 강수의 산성화 및 중화 특성 연구, 한국대기환경학회지, 22(4), 487-498.
- 김상백, 최병철, 오숙영, 김산, 강공언 (2006) 한반도 배경지역 (안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성, 한국대기환경학회지, 22(1), 15-24.
- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 PM2.5 이온 농도 특성: 1998-2002 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성: 1998~2002년 PM2.5와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
- 김신도 (1997) 2000년대 서울시의 대기 오염물질 배출량 예측 및 관리방안 연구, 서울시립대 수도권 개발 연구 보고서.
- 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98~104.
- 일본 환경청 (1989) 산성비 등 측정 매뉴얼, 37.
- 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (1999) 황사

- 시 서울과 안면도의 대기중 에어로졸 수
중농도 특성. *한국대기환경학회지*, 15(5),
575-586.
- Arndt R.L., Carmichael G.R., Streets D.G.,
and Bhatti N. (1997) Sulfur dioxide
missions and sectorial contributions to
sulfur deposition Asia, *Atmospheric
Environment*, 31, 1553-1572.
- Ayers G.P., M.J. Manton (1991) Rainwater
composition at two BAPMON regional
stations in SE Australia, *Tellus*, 43,
379-389.
- Fujita S, Y. Ichikawa and R.K. Kawaratnai
(1991) Preliminary inventory of sulfur
dioxide emissions in East Asia,
Atmospheric Environment, 25A, 1409
-1411.
- Galloway J. N., and G.E. Likens (1978) The
collection of precipitation for chemical
analysis, *Tellus*, 30, 75~81.
- Galloway, J.N., and W.C. Keene, (1989)
Processes controlling the concentrations
of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , $HCOOH_T$ and
 CH_3COO_T in precipitation on Bermuda,
Tellus, 41B, 427~443.
- Guttikunda, S.K., G.R. Carmichael, G.
Calori, C. Eck, J.H. Woo (2003) The
contribution of megacities to regional
sulfur pollution in Asia, *Atmospheric
Environment*, 37(1), 11-22.
- Harrison R. M., and C.A. Pio (1983) A
comparative study of ionic composition
of Rainwater and Atmospheric Aerosols
: Implications for the mechanism of
Acidification of Rainwater, *Atmospheric
Environment*, 17(12), 25-39.
- Ichikawa Y., Hayami H., and Fujita S.
(1998) A long-range transport model
for East Asia to estimate sulfur
deposition in Japan, *J. Applied
Meteorology*, 37, 1364-1374.
- Kang C. H., W.H. Kim, W.Lee (2003)
Chemical Composition Characteristics of
Precipitation at Two Sites in Jeju
Island, *Bulletin of the Korean Chemical
Society*, 24(3), 363-368.
- Kang C. H. and W.H. Kim (2002) Studies
on Pollution Characteristics and Sources
of Precipitation in Jeju Island, *J.
Korean Society for Atmospheric
Environment*, 18(E4), 191-201.
- Kim Y. P., J. H. Seinfeld and P. Saxena
(1993) Atmospheric gas-aerosol
equilibrium II. Analysis of common
approximations and activity coefficient
calculation methods. *Aerosol Sci.
Technol.*, 19, 182-198.
- Kramer M., M. Schule, L. Schutrz (1996)
A method to determine rainwater
solute from pH and conductivity
measurements, *Atmospheric Environment*,
30(19), 3291-3300.
- 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.
- Miles L.J., K.J. Yost (1982) Quality analysis
of usings precipitation Chemistry
data for New York, *Atmospheric*

- Environment*, 16(12), 2892-2898.
- Park M. H., Y. P. Kim, and C. H. Kang (2003) Aerosol composition change due to dust storm: Measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea, *Water, Air, & Soil Pollution : Focus* 3(2) (*dust workshop special issue*), 117-128.
- Sanhueza, E. and W. Elbert (1989) Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah, *Tellus*, 41B, 170-176.
- 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.
- 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.
- Snoeyink V. L., and D. Jenkins (1980) *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 163.

Reliability evaluation of analytical data for precipitation components at Jeju Island during 1997~2006

ABSTRACT

The total 271 and 486 precipitation samples were collected at 1100 Site of Mt. Halla and Jeju city respectively, during the period of 1997 to 2006. The pH and electric conductivity of precipitation were measured, and the major ionic species as well as organic acids have been analyzed by ion chromatographic method. The reliability of analytical data in this study was evaluated by the comparisons of ion balances, electric conductivities, and acid fractions. From the comparison of ion balances, the correlation coefficient(r) showed good linearity with the value of 0.980 and 0.978 at the 1100 site and the Jeju city respectively. In the comparison between the calculated and measured conductivities of precipitation analytical data, the correlation coefficient showed 0.964 and 0.974 at two observation sites respectively, with good linear relationship. Also, by the result of comparison between two acid fractions, the correlation coefficients were 0.914 and 0.952 at two observation sites respectively, showing a good linearity. Moreover, the values of ' $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ ' and ' $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) * 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ ' were mostly less than 0.5 and 25 % respectively, for all analytical data. Based on the results of above various verifications, it was found that the analytical data of precipitation in this study could be highly reliable.