



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

2008년 제주지역 강수의 오염
및 산성화 연구

濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

梁榮秀

2011年 8月

碩士學位論文

2008년 제주지역 강수의 오염
및 산성화 연구

濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

梁榮秀

2011年 8月

2008년 제주지역 강수의 오염
및 산성화 연구

指導教授 姜 昌 禧

梁 榮 秀

이 論文을 教育學 碩士學位 論文으로 提出함

2011年 8月

梁榮秀의 教育學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 教育大學院

2011年 8月

Pollution and Acidification Characteristics of
Precipitation at Jeju Island in 2008

Young-Soo Yang

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2011. 8

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Won Hyung Kim, Professor of Chemistry

(Name and Signature)

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

목 차

국문초록	7
ABSTRACT	8
List of Tables	9
List of Figures	10
I. 서 론	12
II. 실 험	17
1. 측정기기	17
2. 시료 채취 및 분석	18
1) 강수 시료의 채취	18
2) 강수 시료의 분석	19
3) 양이온 분석	20
4) 음이온 분석	20
3. 역래적 분석	21
III. 결과 및 고찰	22
1. 분석 신뢰도 조사	22
1) 이온수지 비교	22
2) 전기전도도 비교	27
3) 산분율 비교	31
2. 강수 성분의 조성	33
1) 강수 성분 분석 결과	33
2) 강수의 이온세기	35
3) 계절별 강수특성 비교	38
4) 연도별 농도 비교	42
5) 타 지역과의 강수이온 농도 비교	44

3. 강수의 산성화 및 중화 특성	48
1) 산성화 특성	48
2) 중화 특성	53
4. 강수 성분의 발생 기원	54
1) 성분들 간의 상관성	54
2) 요인분석	57
5. 강수 성분의 유입 경로	60
IV. 결론	65
V. 참고문헌	67

국문초록

제주지역의 강수시료를 채취하여 주요 이온성분들을 분석하였다. 분석 데이터의 신뢰도를 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분을 비교법으로 확인한 결과, 상관계수가 0.991, 0.973, 0.941로 양호한 신뢰도를 나타내었다. 강수의 부피가중평균 pH는 4.6, 전기전도도는 27.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 이온세기는 $0.29 \pm 0.20 \text{ mM}$ 로 제주지역 강수는 약산성을 나타내었고, 전체 시료 중 약 29% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내었다. 강수 성분들의 부피가중 평균당량농도는 $\text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로, 빗물이온들 중 해양 기원의 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 은 전체 이온 중에 약 47%, 인위적 기원의 성분인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 전체 이온 중에 약 36% 정도를 차지하고 있어 제주지역의 강수는 대체적으로 해양 기원의 성분과 인위적 기원의 성분들이 많이 유입되는 것으로 조사되었다. 계절별로는 인위적 기원의 성분인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 과 해양기원의 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 겨울철에 높은 농도를 보였고, 여름철에 낮은 농도를 보였다. 토양기원의 성분인 nss-Ca^{2+} 은 겨울과 봄철에 높은 농도를 나타내었고, 여름과 가을철에 낮은 농도를 나타내었다. 강수의 산성화 기여율을 조사해 본 결과, NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 의 기여율이 약 94%로, 주로 이들 두 성분에 의해 강수의 산성화가 진행되는 것으로 조사되었다. 또 자유산성도는 약 33%의 값을 나타내었다. 강수의 중화는 NH_3 에 의한 중화율이 약 34%로 나타났고, CaCO_3 에 의한 중화율은 약 19%로 나타났다. 요인분석에 의해 강수의 오염 특성을 조사해 본 결과, 제주지역 강수는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 나타났고, 그 다음으로 인위적 요인에 의한 영향, 다음으로 토양 입자의 유입에 의한 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 또한 역궤적 분석을 실시하여 기류의 유입경로별 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 농도를 비교해 본 결과, 이들 성분의 농도가 높을 때에는 공기가 중국에서 제주지역으로 이동하였고, 농도가 낮을 때에는 북태평양지역에서 제주지역으로 유입되었음을 확인 할 수 있었다.

ABSTRACT

The precipitation samples of Jeju Island in 2008 had been collected and the major dissolved ions were analyzed. The analytical reliabilities for the sampling data by three different methods were in the range of 0.941 ~ 0.991, showing a good linear relationship. The volume-weighted mean pH was 4.6 and the volume-weighted mean electric conductivity was 27.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The mean ionic strengths of the precipitation were 0.29 ± 0.20 mM. The volume-weighted mean concentrations of the precipitation components were in the order of $\text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$. The contents of seasalt components (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) were about 47% of the total ions. The seasonal comparison of the precipitation components resulted nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , and nss-Ca^{2+} showing high concentrations in winter and spring seasons, indicating a reasonable possibility of long range transport of those pollutants from China continent. The fact that the correlation coefficient between Na^+ and Cl^- is 0.996 explains an introduction to the aerosol in Jeju area as NaCl form. Similarly, the high correlation coefficients of nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ indicates the existence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ mostly. The acidification by nss-SO_4^{2-} and NO_3^- at Jeju Island showed about 94%, and the free acidity was in the range of about 33%. The factor analysis showed oceanic $>$ soil \approx anthropogenic $>$ biogenic. The backward trajectory analysis shows that the air masses in case of the upper 25% levels of nss-SO_4^{2-} and NO_3^- have passed through the China continent before the arrival to Jeju. On the other hand, the air masses from the North Pacific area have been characterized by the lower 25% levels of nss-SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations, indicating that the air masses from the North Pacific are the cleanest among the whole moved to Jeju Island.

List of Tables

Table 1. Data quality control (QC) parameters and % imbalance.	25
Table 2. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.	32
Table 3. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components.	35
Table 4. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of components in precipitation during 2003–2008.	43
Table 5. Geophysical conditions of EANET Wet Deposition Monitoring Sites.	45
Table 6. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Jeju Island and other comparable sites in 2008.	46
Table 7. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of components in precipitation at Xi'an in China during 2003~2008.	47
Table 8. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of components in precipitation at Oki in Japan during 2003~2008.	47
Table 9. Free acidity (%) and Volume-weight mean concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of basic cations and acidic anions in precipitation.	50
Table 10. Comparison of neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 in precipitation.	53
Table 11. Cross correlation for ionic precipitation components.	56
Table 12. Results of varimax factor matrix for the precipitation components.	59

List of Figures

Figure 1. Location of sampling site in Jeju Island.	18
Figure 2. Rain sampler installed at Jeju National University.	19
Figure 3. Correlation of T_{Cation} versus T_{Anion} for ionic precipitation components.	25
Figure 4. Scattergram of T_{Cation} versus $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ in precipitation.	26
Figure 5. Correlation of $\sigma_{\text{Measurement}}$ versus $\sigma_{\text{Calculation}}$ in precipitation.	29
Figure 6. Scattergram of $\sigma_{\text{Measurement}}$ versus $(\sigma_{\text{Measurement}} - \sigma_{\text{Calculation}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ in precipitation.	29
Figure 7. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus $(\sigma_{\text{Measurement}} - \sigma_{\text{Calculation}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ in precipitation.	30
Figure 8. Correlation of $AF_{\text{pH}} \& \text{Conductivity}$ versus $AF_{\text{Ion Concentration}}$ in precipitation.	32
Figure 9. pH frequency distributions of precipitation.	35
Figure 10. Composition ratios of ionic precipitation components.	36
Figure 11. Ionic strengths and their frequencies in precipitation.	37
Figure 12. Seasonal variations of volume-weighted mean pH, conductivity and concentrations of ionic components in precipitation.	41
Figure 13. Location of EANET Wet Deposition Monitoring Sites.	45
Figure 14. Acidity contributions of acidic anions in precipitation.	52
Figure 15. Correlations of $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{nss-SO}_4^{2-}])$ versus $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ in precipitation.	53
Figure 16. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-SO_4^{2-} concentrations.	62

Figure 17. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower figure) 25% of NO_3^- concentrations. 63

Figure 18. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper figure) and low (lower figure) 25% of nss-Ca^{2+} concentrations. 64

I. 서 론

강수의 산성화는 화산 활동, 낙뢰, 유기물의 분해, 해양의 DMS (dimethyl sulfide) 산화 등 자연적으로 발생하는 산성 물질들에 의해서도 일어날 수도 있다. 그러나 대부분은 화석연료의 사용에 기인하고 있으며, 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안 되는 기간에 급진전되고 있다. 특히 최근 급속한 산업화와 에너지 사용량 증가로 인위적 요인에 의해 강수의 산성화가 급격히 심화되고 있다. 강수의 산성화를 유발하는 대표적인 오염물질로는 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이다. 이 물질들은 오존, 과산화수소, 과산화물($\text{HOO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ 등), 탄화수소 등과의 산화반응으로 강한 산성물질로 전환된다. 이외에도 염소, 유기산, MSA (methane sulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있지만 일반적으로 이들의 영향은 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 기여도가 낮은 편이다.

산성비는 국지적인 오염원의 영향은 물론 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 동시에 받기 때문에 산성 오염물질과 같은 대기오염물질의 월경(trans-boundary) 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다(전영신 등, 1994). 최근에는 급속한 경제발전과 산업화의 영향으로 우리나라를 포함한 동아시아지역이 이러한 산성비 문제에 봉착하고 있으며, 앞으로 인접 국가들 간에 민감한 환경문제로 비화될 소지를 안고 있다. 동아시아지역의 대기질 악화에 관한 환경문제가 대두되면서 1990년대 이 지역의 산성비에 관한 연구가 집중 보고되었고(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. 마침내 2001년에는 한국, 중국, 일본 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성

비 모니터링 네트워크(EANET)가 본격 가동되기 시작하면서 이 지역의 산성우 모니터링 결과가 속속 보고되고 있다(EANET Report, 2003~2008; Fujita *et al.*, 2000). 특히 동북아시아지역은 세계 인구 1/3 이상이 밀집되어 있고 급속한 경제 성장, 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.*, 2001).

세계은행과 아시아개발은행의 지원을 받아 네덜란드 Wageningen대 Hordijk 등이 수행한 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 결과를 보면 아시아지역의 SO₂ 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 것으로 조사되었다(Arndt *et al.*, 1997; Foell *et al.*, 1995). 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(Foell *et al.*, 1995). 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측된다(Arndt *et al.*, 1997; Carmichael *et al.*, 1997). 그러나 Streets 등의 모델링 연구에 의하면 1990년과 1997년의 아시아지역 SO₂ 총 배출량은 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2% 정도가 증가한 것으로 나타나고 있다. 이는 Hordijk 등이 「Rains-Asia」 project에서 추정한 결과에 비해서는 상대적으로 낮은 증가율이다(Streets *et al.*, 2000). 그러나 여전히 대부분의 아시아 국가들이 고속 경제성장을 유지하고 있어서 중국, 인도 등을 위시한 아시아 국가들에서 배출되는 SO₂의 양은 지속적으로 증가할 것으로 보이며, 이로 인한 강수의 산성화 및 오염도는 점차적으로 심화될 것으로 예측된다.

특히 우리나라와 인접한 중국은 연평균 약 10%의 급속한 경제성장으로 에너지 수요가 급증하고 있다. 그러나 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고

있어 세계 평균 석탄 의존도인 28%를 훨씬 웃돌고 있고, 대부분 황 함량이 높은 석탄을 사용하고 있다. 중국 석탄의 황 함유량은 1.12~1.31%로 동북아시아 주변 국가인 한국(0.20~1.00%), 일본(0.20~0.50%), 대만(0.15~1.00%)보다 훨씬 높다 (Streets *et al.*, 2000; Takahashi and Fujita, 2000). 중국환경연감 자료에 나타난 1993~1995년의 아황산가스 배출량을 보면, 1994년에는 1.7%, 1995년에는 3.6%가 증가하였고, 1995년 중국의 아황산가스 배출량은 18,908,273 톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 산둥(Shandong; 2,319,157 톤), 사천(Sichuan; 2,232,803 톤), 하북(Hebei; 1,162,326 톤)과 상해(Shanghai; 488,564 톤), 북경(Beijing; 382,924 톤), 청도(Qingdao; 351,601 톤), 천진(Tianjin; 326,375 톤) 등의 도시지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국 동부지역에 위치하고 있다(Chun *et al.*, 2001; 김용표, 1999; 전영신 등, 1999; Chun *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2008). 이에 반해 우리나라의 연간 SO₂ 배출량은 500,000 톤 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일본, 중국, 대만) 중 4.6%를 점유하며, 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비해서는 약 5% 정도이다(강공언 등, 1999).

이처럼 중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것이고 이들 대기오염물질 역시 한반도의 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 예상된다.

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%가 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 있어 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(Shim and Park, 2004; Huang et al., 2010).

동북아지역의 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고 이에 대한 협력방안을 논의하기 위하여 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia)이 수행되고 있다. 2004년에 열린 이 회의에서는 중국 대련, 일본 오키, 제주도 고산 등 3국의 합의된 8개 지점과 서해안지역에서 지표 및 상층의 대기오염물질(SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, PM_{2.5})을 공동 측정된 결과를 발표하였다. 이에 따르면 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적되는 전체 황산화물 465,000 톤 중 약 20%에 해당하는 93,509.7 톤이 중국으로부터 한반도로 이동한 것으로 발표되었다(환경부, 2004).

이렇게 중국의 동부 공업지대에서 발생된 아황산가스는 장거리 이동 현상에 의해 중국 연안 및 한반도 등에 집중적으로 낙하되고, 이 경우 우리나라에서는 강한 산성비가 지금보다 훨씬 더 빈번히 내릴 것으로 예상된다. 이러한 중국의 오염 영향에 대해 일본에서는 이미 오래 전부터 지속적으로 다양한 연구를 수행해 오고 있으며, 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 발표한 적이 있다. 또 1998년에는 Lagrangian 모델을 이용하여 추정된 결과에서 일본에 침적되는 황화합물의 국가별 기여도가 각각 중국 25%, 한국 16% 정도인 것으로 발표하였다(Ichikawa et al., 1998).

그러나 우리나라에서는 이러한 중국의 영향에 대한 확실한 근거 자료를 아직 확보하지 못한 상태이며 최근 들어 이에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 실정이다. 이러한 대기오염문제는 중국, 일본을 포함한 주변지역 국가들이 공동실태조사, 기술협력, 인적교류 확대 등 공동대처를 통해 풀어 나가는 것이 가장 이상적인 해결 방법이라 할 수 있다. 이를 위해 우리는 중국 공해에 대한 피해를 평

가하고, 아황산가스 발생 저감, 산성비 대책 등을 해결하고 감시하기 위한 기초 자료를 지속적으로 확보해 나가야 할 것으로 보인다.

제주지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 자체오염원이 거의 없는 청정지역이며, 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 중요한 지역이다(Hong *et al.*, 2011). 본 연구에서는 2008년 제주지역의 강수를 연속적으로 채취하여 강수 성분들을 분석하였으며, 분석 결과를 이용하여 강수의 산성화 및 중화특성, 그리고 오염물질의 발생기원을 규명하였다.

II. 실험

1. 측정 기기

1) 강수 채취기

강수채취기는 신일상사의 모델 SL-4-001(채수구 내경 253 mm)을 사용하였다. 이 강수채취기는 자동시스템으로 수분감지센서가 부착되어 있어서 비가 내리기 시작하면 덮개가 자동으로 열리고 비가 그치면 자동으로 닫히도록 제작되었다.

2) Ion Chromatograph

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

4) pH Meter 및 Conductivity Meter

빗물의 pH는 미국 ORION사의 모델 720A pH Meter와 ORION사의 모델 81-02 pH Ross Electrode를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 미국 ORION사의 모델 3 STAR와 ORION사의 013005MD 전극을 사용하여 측정하였다.

2. 시료의 채취 및 분석

1) 강수시료의 채취

강수시료는 북위 33°26', 동경 126°33', 해발고도 304 m인 제주시내 제주대학교 자연과학대학 건물 옥상에 강수채취기(신일상사, 모델 SL-4-001)를 설치하여 2008년 제주지역 강수 총 49개를 채취하였다. 강수시료 채취 지점과 강수채취기는 Figure 1, 2에 나타내었다. 강수채취기는 채수구 내경이 253 mm인 자동시스템이며, 빗물센서가 부착되어 있어서 강수 시에는 자동으로 덮개가 열리고 강수가 끝나면 덮개가 닫히도록 설계되어 있다. 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 최대한 청결을 유지하였다. 채취된 강수는 실험실로 옮겨 일부를 분취한 후 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 밀봉하여 -20℃에서 냉동보관한 후 주요 이온 분석에 사용하였다. 또 일부는 소량 분취하여 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관하고, 유기산 분석에 이용하였다(Kang *et al.*, 2003).

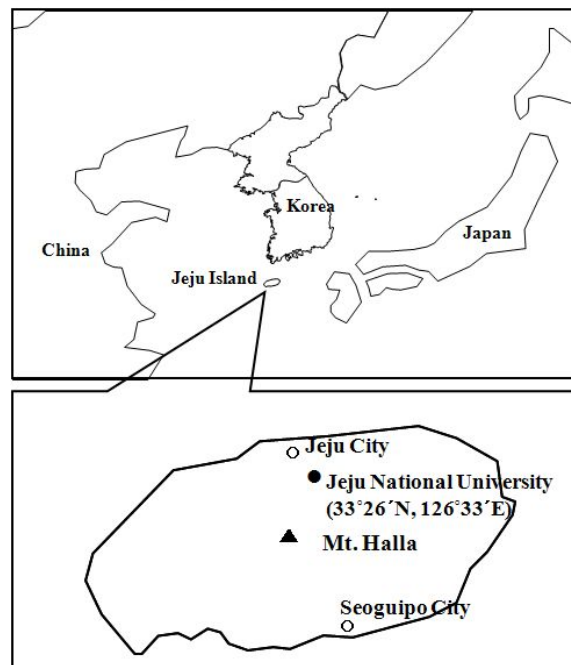


Figure 1. Location of sampling site in Jeju Island.

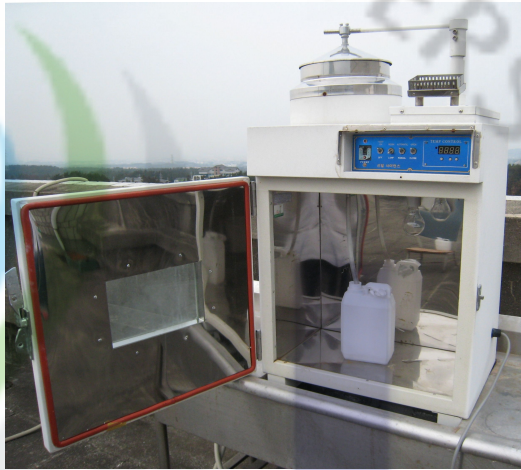


Figure 2. Rain sampler installed at Jeju National University.

2) 강수시료의 분석

(1) 수소이온농도(pH) 측정

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

(2) 전기전도도 측정

전기전도도 역시 시료소량을 분취하여 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 전기전도도 미터(ORION 3 STAR)와 전극(ORION 013005MD)을 사용하여 측정하였다. 전기전도도 측정기는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(25℃에서 이론전도도 146.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(25℃에서 이론전도도 73.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하여 보정하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약(99.99%)과 초순수(17.8 M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하였다.

3) 양이온 분석

강수의 양이온 성분들은 -20°C 냉동 보관한 시료를 분석 전에 4°C 의 냉장실에서 녹인 후 분석하였으며, 필요시 시료를 $0.45\ \mu\text{m}$ membrane filter로 여과하였다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 Metrohm Modula IC 및 Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하여 flow rate = $1.0\ \text{mL}/\text{min}$, injection volume = $20\ \mu\text{L}$, eluent = $4.0\ \text{mM}$ tartaric acid / $1.0\ \text{mM}$ pyridine-2,6-dicarboxylic acid 조건에서 분석하였다.

4) 음이온 분석

(1) SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 분석

강수의 음이온 성분들은 -20°C 냉동 보관한 시료를 분석 전에 4°C 의 냉장실에서 녹인 후 분석하였으며, 필요시 시료를 $0.45\ \mu\text{m}$ membrane filter로 여과하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Metrohm Modula IC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관을 사용하여 flow rate = $1.0\ \text{mL}/\text{min}$, injection volume = $100\ \mu\text{L}$, eluent = $1.8\ \text{mM}$ NaHCO_3 / $1.7\ \text{mM}$ Na_2CO_3 , suppressor solution = 0.1% H_2SO_4 조건으로 분석하였다.

(2) 유기산 분석

강수의 미량성분인 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)과 F^- , CH_3SO_3^- 음이온은 -20°C 에서 냉동 보관한 시료를 4°C 의 냉장실에서 녹인 후 ion chromatography법으로 분석하였다. IC는 DX-500 및 IonPac AG11 / IonPac AS11 분리관, ASRS (SRS $100\ \text{mA}$ suppressor), Conductivity Detector (range = $1\ \mu\text{S}$)를 사용하였으며, IC 분석조건은 flow rate = $2.5\ \text{mL}/\text{min}$, sample volume = $25\ \mu\text{L}$, eluent = $0.25\ \text{mM}$ NaOH 과 $5\ \text{mM}$ NaOH 이다. 이 때 용리액은 기울기 용리법 (gradient elution)을 채택하여, 처음 5분간 $0.25\ \text{mM}$ NaOH 을 $2.5\ \text{mL}/\text{min}$ 의 속도로 흘리고 이어 4분

동안 5 mM NaOH을 흘려준 다음 계속해서 7분 이상 0.25 mM NaOH을 흘려주었다 (Andreae *et al.*, 1987; Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998). 검정 시 사용한 표준용액의 농도는 F^- , $HCOO^-$, CH_3COO^- , $CH_3SO_3^-$ 모두 10, 50, 100, 200 $\mu g/L$ 이며, 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다 (Andreae *et al.*, 1987; Brooks *et al.*, 2006).

3. 역궤적 분석

역궤적 분석은 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다 (김나경 등, 2004). 이 때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 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. 또 측정지점의 좌표는 제주지역의 북위 33°26', 동경 126°33' 지점으로 설정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 신뢰도 조사

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

1) 이온수지 비교

이온수지(ion balance) 비교의 원리는 강수 중에 존재하는 수용성 이온성분 중 음이온과 양이온 당량농도의 총합이 서로 같아야 한다는 것이다. 따라서 어떤 강수시료의 이온성분을 분석한 결과 양이온과 음이온 당량농도의 총합이 각각 이온밸런스를 나타내지 않았다면 그것은 첫째 양이온이나 음이온 중 측정되지 않는 것이 있거나 둘째로 이온 성분의 측정에 문제가 있다는 것을 의미한다(강공언 등, 1996). 그러나 용액 내의 모든 성분들을 전부 분석할 수는 없으므로 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 강수 시료의 경우 대체적으로 용액의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간에 상관성은 높게 나타나며 일반적으로 이 두 양

의 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 식 (1)과 식 (2)에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구하여 간접적으로 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 평가하였다(이보경, 1999; 심상규 등, 1994). 식 (1)과 식 (2)에서 C_i 는 이온 i 의 농도 ($\mu\text{g/L}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 이온식량, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수를 나타낸다.

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

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

분석된 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 3에 표시하였다. 만일 경우에 용해된 이온들이 분석 항목에 포함된 H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , HCOO^- , F^- , CH_3SO_3^- 의 음이온만으로 구성되어 있다면 이론적으로 각 양이온 당량농도의 합과 각 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 또 양이온 당량농도와 음이온 당량농도의 총합이 같다면 두 양간의 상관관계를 나타낸 점들은 그래프의 대각선상에 존재해야 하며 상관계수(r)가 1의 값을 나타내야 한다.

그러나 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들은 경우에 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 농도합과 음이온 농도합 간의 불균형도(% imbalance)를 조사하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다.

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

Figure 3의 결과와 같이 본 연구의 분석결과에서는 양이온 당량농도의 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도의 합(T_{Anion}) 간 상관계수(r)가 0.991의 값을 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었다. 일반적으로 빗물 분석에서 데이터의 분산도는 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.50의 범위 내에 들 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다(심상규 등, 1994). 이 때 0.50의 기준은 설정 원칙에 따라 정하기보다는 연구자의 연구목적에 따라서 임의로 설정되기도 한다. 초창기 연구에서 0.10로 제한할 것을 제안하였으나 이 후 연구에서는 0.25로 설정하고 있으며 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 다소 완화하는 것이 일반적이다(Liken *et al.*, 1987). 이러한 방법으로 분석 데이터에 대한 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여 T_{Cation} 과의 관계를 Figure 4에 도시하였다. Figure 4를 보면 2008년 제주지역 강수시료 총 49개 중에서 98%가 0.50, 45%가 0.20, 25%가 0.10의 범위 내에 존재하였고, 이러한 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도가 비교적 양호한 것으로 확인되었다. 또 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비는 농도가 높을수록 낮아 양이온합과 음이온합 간의 불균형도(% imbalance)가 감소하고, 농도가 낮을수록 상대적으로 증가하는 경향을 보였다(심상규 등, 1994). 이 결과들을 종합하면 이온물질의 함량이 적은 시료일수록 불균형도(% imbalance)가 크게 벗어나며 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮은 것을 알 수 있고, 이온물질의 함량이 큰 시료일수록 불균형도(% imbalance)의 결과는 우수하며 이온 수지의 상관성에 대한 기여도가 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들에 대해서는 반드시 재분석을 실시할 필요가 있다.

Table 1. Data quality control (QC) parameters and % imbalance.

Regression result		% imbalance	
Number of point	49	<10% imbalance	12 25%
Slope	1.318	10%-20% imbalance	10 20%
Intercept	-11.61	20%-50% imbalance	26 53%
Correlation coefficient(r)	0.989	>50% imbalance	1 2%

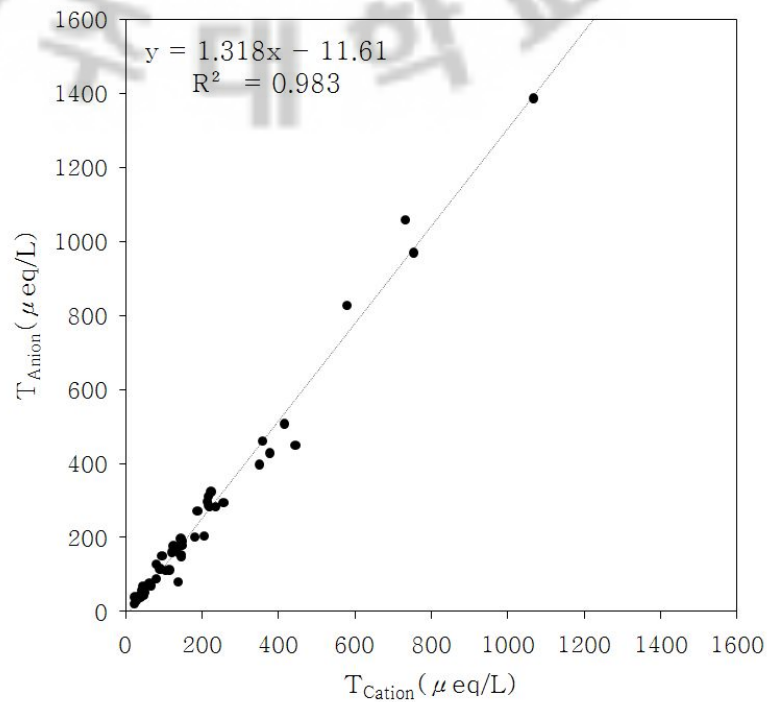


Figure 3. Correlation of T_{Cation} versus T_{Anion} for ionic precipitation components.

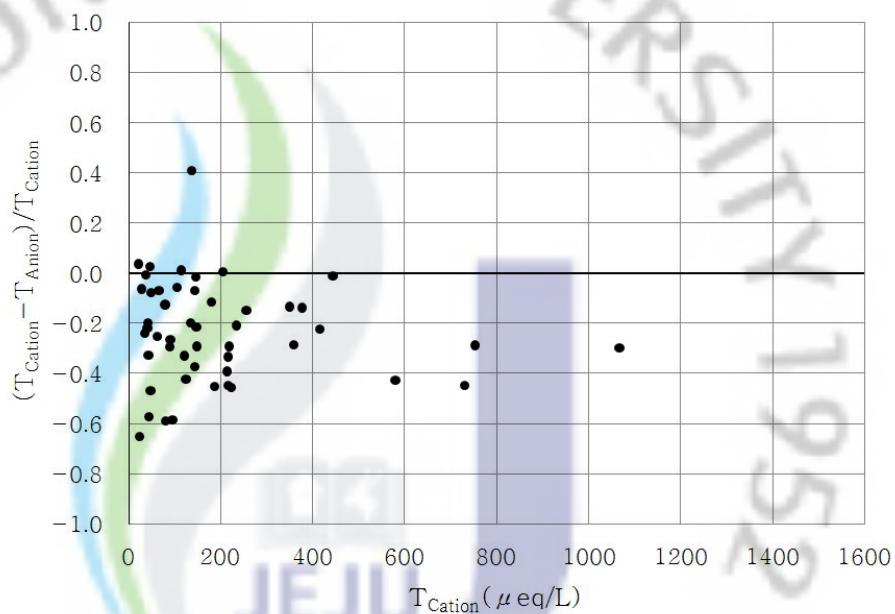


Figure 4. Scattergram of T_{Cation} versus (T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation} in precipitation.

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 강전해질 즉 이온결합 물질이나 센 산의 경우 거의 완전히 이온화되므로 용액의 이온 농도는 용해된 전해질의 농도에 비례한다. 또 무한히 묽은 용액에서 농도는 0에 가까워지고 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들에 의해 결정된다(안운선, 1996). 강수 용액의 전기전도도는 이온세기가 10^{-4} M 이하인 경우에 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강수에 용해된 이온함량이 클수록 큰 전기전도도 값을 나타내고, 계산에 의해 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 강수 분석 시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론전도도는 식 (4)에 의해 계산하고, 그 값을 측정전도도와 비교하면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수 있으며, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

$$\sigma = [H^+] \Lambda eq_{H^+} + \sum_i ([Ion] eq_i \Lambda eq_i) \dots\dots\dots (4)$$

식 (4)에서 Λeq_{H^+} 는 수소이온의 당량전도도, $[Ion] eq_i$ 와 Λeq_i 는 i이온의 당량농도($\mu eq/L$)와 당량전도도($\mu S/cm$)이다. 식 (4)를 이용하여 이론전도도($\sigma_{Calculation}$)를 계산하고, 이론전도도와 측정전도도($\sigma_{Measurement}$) 간의 상관관계를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.973의 값을 보여 아주 우수한 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 분석 결과들이 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 의미한다. 또 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여 $(\sigma_{Measurement} - \sigma_{Calculation}) / \sigma_{Measurement}$ 와 $\sigma_{Measurement}$ 간의 관계를

Figure 6에 도시하였다. $\sigma_{\text{Measurement}}$ 에 대한 $(\sigma_{\text{Measurement}} - \sigma_{\text{Calculation}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ 가 0.50를 기준으로 그 이하의 값을 나타내면 비교적 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 평가할 수 있다(심상규 등, 1994).

이온수지와 전기전도도를 동시에 비교하여 종합적으로 분석데이터의 신뢰도를 평가하기 위해서 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 과 $(\sigma_{\text{Calculation}} - \sigma_{\text{Measurement}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ 를 상호 비교해 볼 필요가 있다. 이를 위해 가로축에는 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 을 세로축에는 $(\sigma_{\text{Calculation}} - \sigma_{\text{Measurement}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ 를 두어 두 값 간의 관계를 조사하였다. 이 결과에서 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 데이터의 정밀도가 높다고 평가할 수 있다. Figure 7의 결과와 같이 두 값 간의 관계는 대체적으로 측정전도도와 이론전도도 값의 분산도는 낮게 나타났다. 그리고 음이온의 농도가 대체적으로 높은 경향을 보였고, 일부 시료들에서는 음이온에 비해 양이온의 농도가 높은 경향을 보이기도 하였다. 또 앞에서 확인한 신뢰도의 기준을 기초로 Figure 7의 결과를 살펴보면 전기전도도 비교보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산도가 크게 나타났다. 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상으로 이 경우, 데이터의 QA (quality assurance)를 위해 전기전도도 비교법을 이용하는 것이 더 효과적임을 알 수 있었다(Sequeira *et al.*, 1995).

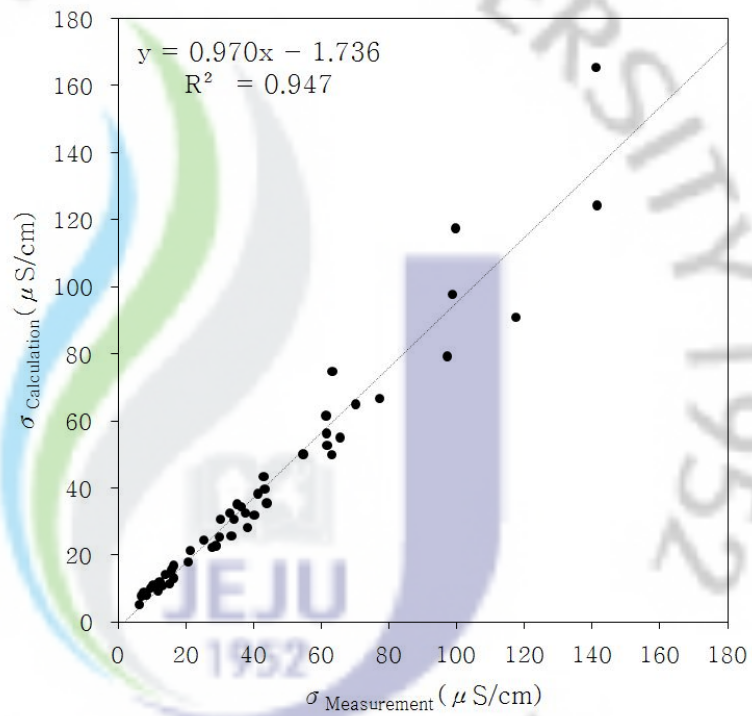


Figure 5. Correlation of $\sigma_{\text{Measurement}}$ versus $\sigma_{\text{Calculation}}$ in precipitation.

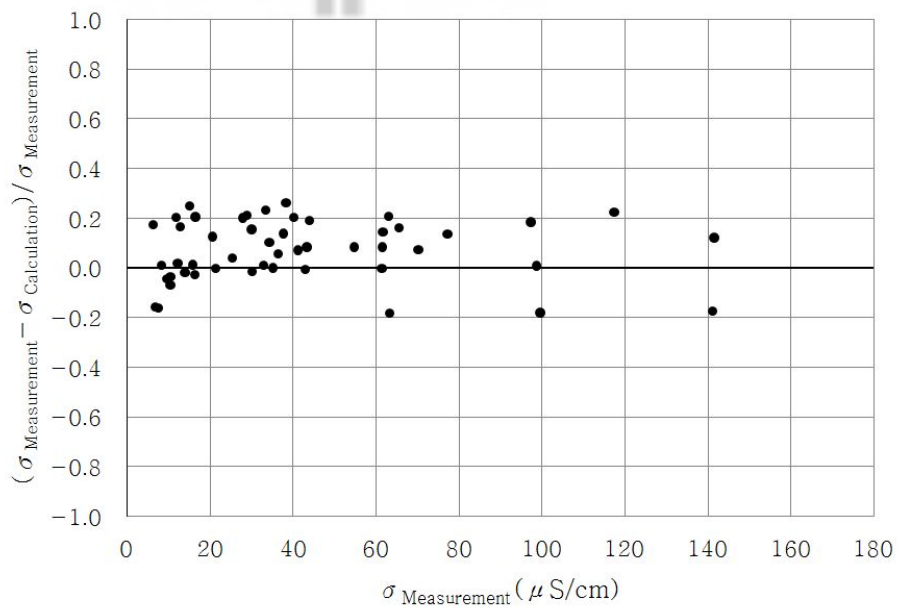


Figure 6. Scattergram of $\sigma_{\text{Measurement}}$ versus $(\sigma_{\text{Measurement}} - \sigma_{\text{Calculation}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ in precipitation.

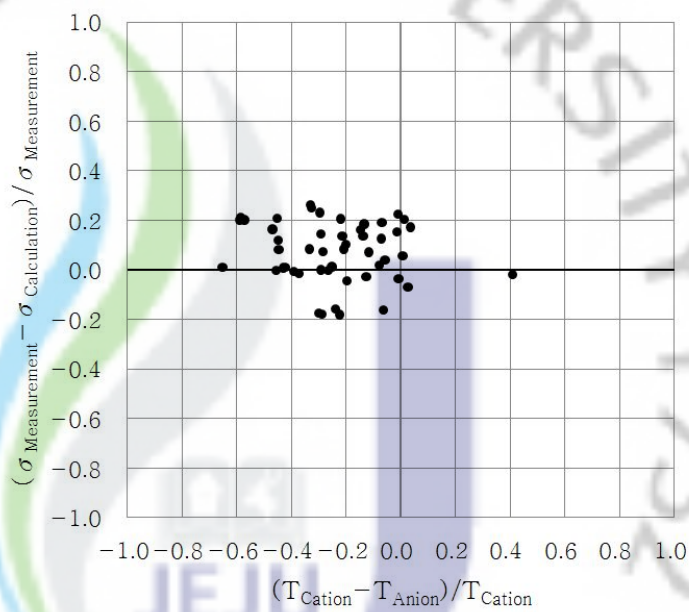


Figure 7. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus $(\sigma_{\text{Measurement}} - \sigma_{\text{Calculation}}) / \sigma_{\text{Measurement}}$ in precipitation.

3) 산분율 비교

빛물에 용해된 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 수소이온농도와 각 양이온 또는 음이온의 농도를 알면 식 (5)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 또 산분율은 용액의 전기전도도와 수소이온농도를 측정하고, 용액 내에 존재하는 모든 양이온과 음이온의 농도가중 평균 당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 알면 식 (6)에 의해 식 (5)와는 다른 방법으로 계산이 가능하다(Kramer *et al.*, 1996). 그리고 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 서로 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다.

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

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}eq_{Cat} + \bar{\Lambda}eq_{An}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda eq_{H^+} + \bar{\Lambda}eq_{Cat}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)에서 $\bar{\Lambda}eq_{Cat}$ 는 양이온(H^+ 제외)의 농도가중 평균 당량전도도이고, $\bar{\Lambda}eq_{An}$ 은 음이온의 농도가중 평균 당량전도도이다. 또 Λeq_{H^+} 는 H^+ 의 당량전도도이다. 이러한 산분율 계산식을 요약하여 Table 2에 수록하였다.

그리고 이와 같은 방법으로 양이온과 음이온의 분석농도를 이용하여 AF를 계산하고, 또 pH와 측정된 전기전도도를 이용하여 계산한 AF값을 서로 비교하면 앞에서 이용한 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법을 동시에 포함하는 보다 포괄적인 방법으로 분석 정밀도를 확인할 수 있다.

2008년 제주지역에서 채취한 총 49개 시료들에 대해 측정한 pH와 분석 결과로부터 식 (5)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정한 pH와 전기전도도를 이용하여 식 (6)에 의해 산분율을 계산하였다. 또한 이 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 Figure 8에 도시하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 AF간의 상관계수(r)가 0.941로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 분석 데이터들은 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 2. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

Equation	Unit	Meanig
$\sigma = [H^+] \Lambda eq_{H^+} + \sum_i ([Ion] eq_i \Lambda eq_i)$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda} eq_{An} = \sum_i (weq_i \Lambda eq_i)$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Conc.-weighted average equivalent conductivity
$\bar{\Lambda} eq_{Cat} = \sum_k (weq_k \Lambda eq_k)$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Conc.-weighted average equivalent conductivity
$AF = \frac{[H^+]}{[An]} = \frac{\bar{\Lambda} eq_{Cat} + \bar{\Lambda} eq_{An}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda eq_{H^+} + \bar{\Lambda} eq_{Cat}}$	—	Acid fraction

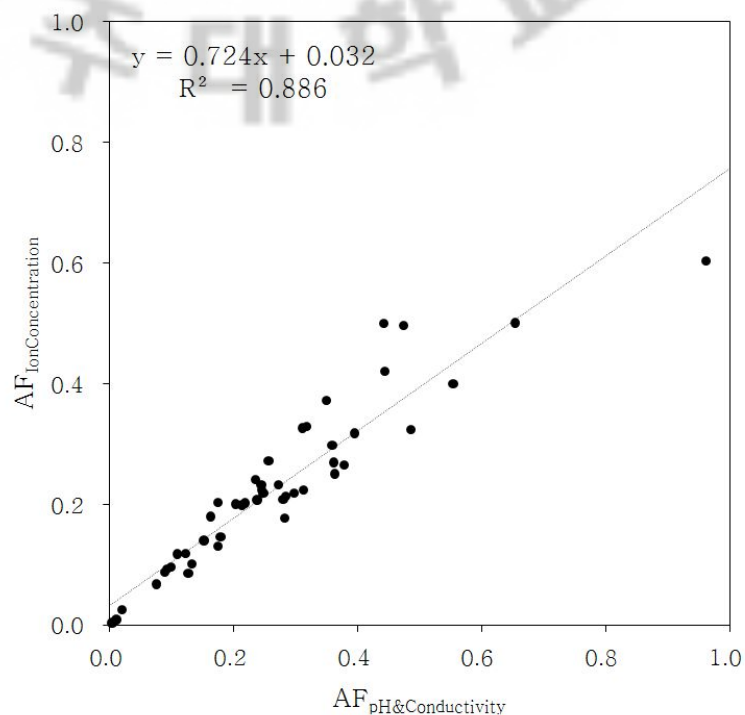


Figure 8. Correlation of $AF_{\text{pH \& Conductivity}}$ versus $AF_{\text{Ion Concentration}}$ in precipitation.

2. 강수 성분의 조성

1) 강수 성분 분석 결과

2008년에 제주지역에서 채취한 총 49개 강수 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다. 그리고 pH 구간별 강수 빈도를 Figure 9에 나타내었다. 이 때 H^+ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO_3^- 의 농도는 $[HCO_3^-]=10^{(pH-11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(Avila, 1996; Stumm and Morgan, 1981). 또 nss- SO_4^{2-} 과 nss- Ca^{2+} 인 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)은 식 (7)과 식 (8)에 의해 계산된 값이다.

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+] \dots\dots\dots (7)$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.044 \times [Na^+] \dots\dots\dots (8)$$

식 (7)과 식 (8)에서 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[nss-Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$, $[Na^+]$ 는 각 성분의 농도($\mu eq/L$)를 나타낸다. 그리고 계수 0.121과 0.044는 해수에서 SO_4^{2-}/Na^+ 과 Ca^{2+}/Na^+ 의 비를 의미한다.

Table 3. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu S/cm$) and concentrations ($\mu eq/L$) of precipitation components.

pH	4.63	nss- SO_4^{2-}	42.0
Conductivity	27.4	NO_3^-	25.3
H^+	23.6	Cl^-	67.2
NH_4^+	22.2	HCO_3^-	0.21
Na^+	39.2	F^-	1.26
K^+	3.86	HCO_2^-	1.71
nss- Ca^{2+}	11.7	$CH_3CO_2^-$	1.25
Mg^{2+}	10.6	$CH_3SO_3^-$	0.11

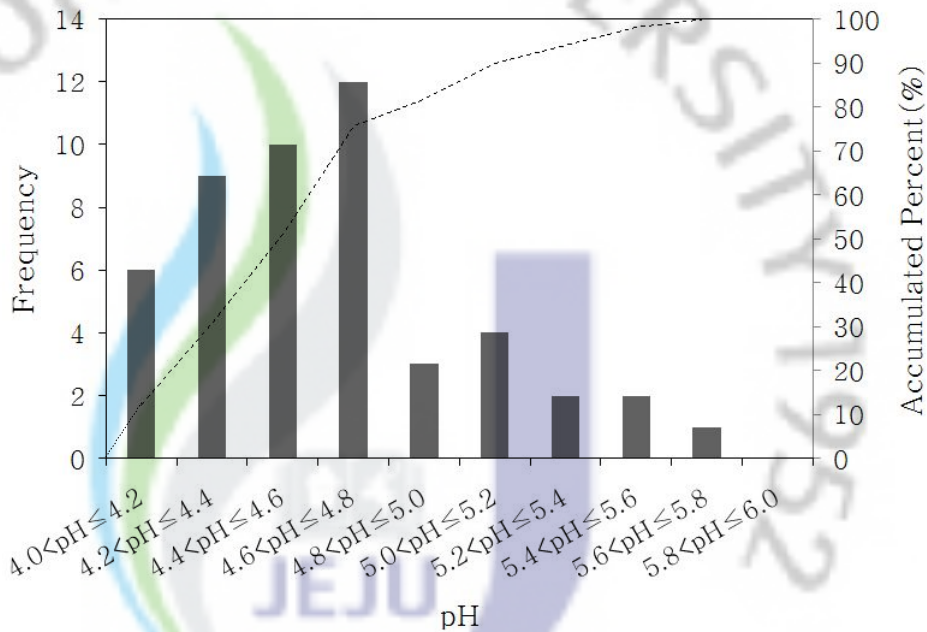


Figure 9. pH frequency distributions of precipitation.

우선 강수의 pH를 보면, pH 구간별 빈도분포가 최빈값이 $4.6 < \text{pH} \leq 4.8$ 범위에 있고, 약 98%가 pH 5.6 이하를 보였으며, pH 5.0 이하의 경우가 약 82%를 차지하였다. 그리고 측정된 강수의 부피가중 평균 pH는 4.6으로 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중 평균 전기전도도는 $27.4 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조사되었다.

주요 강수 성분들의 부피가중 평균 당량농도($\mu\text{eq}/\text{L}$)는 $\text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 나타났다. 이러한 강수 성분들 중 높은 농도를 보인 것은 Na^+ , Cl^- 와 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 로 해양으로부터 비산되어 대기 중으로 유입되는 해양 기원의 성분과 인간의 활동에 의해 발생되어 대기 중으로 유입되는 인위적 기원의 성분들이다. 다음으로는 토양기원의 nss-Ca^{2+} 이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. 반면에 강수 성분들 중 HCOO^- 와 CH_3COO^- 그리고 해양에서 유래되는 것으로 알려진 MSA (methane sulfonic acid)는 아주 낮은 농도를 나타내었다.

또한 강수 성분의 조성(%)을 조사해 본 결과, Figure 10의 결과와 같이 빗물

이온들 중 양이온 성분의 조성은 약 44%, 음이온 성분의 조성은 약 56% 정도를 차지하였다. 그리고 해양 기원의 성분으로 알려져 있는 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 은 전체 이온 중에 약 47% 그리고 양이온 중에 약 57%, 음이온 중에 약 48% 정도를 차지하였다. 또 인위적 기원의 NO_3^- , NH_4^+ 은 전체 이온 중에 약 36%, 그리고 양이온의 20%, 음이온의 48% 정도를 차지하는 것으로 조사되었다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방 빗물에서 이온 성분은 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 이 보다 높은 농도를 보이는 것으로 보고되고 있다 (Safai *et al.*, 2004). 그러나 제주지역의 강수 이온 조성은 이러한 내륙지방의 경향과는 차이를 보였으며, 상대적으로 해양 성분의 기여도가 큼을 알 수 있었다.

2) 강수의 이온세기

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). 2008년 제주지역 강수에 대해 이온세기별 발생빈도를 조사하였고, 그 결과를 Figure 11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 제주지역 강수의 단순평균 이온세기는 0.29 ± 0.20 mM의 값을 보였고, 전체 시료 중 약 29% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 나타내어 순수한 빗물 기준을 하회하는 것으로 조사되었다.

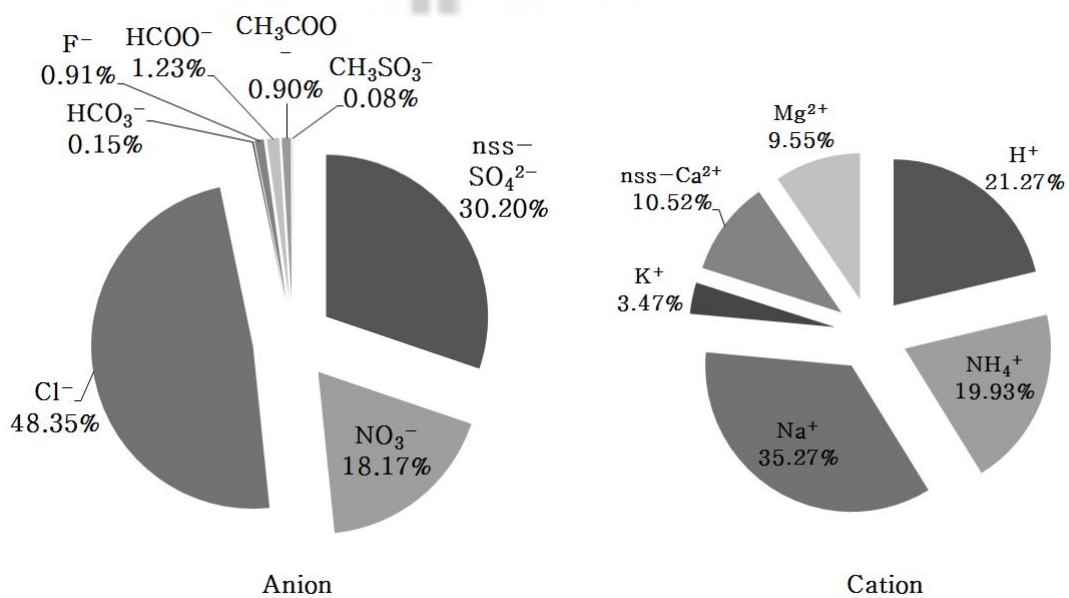
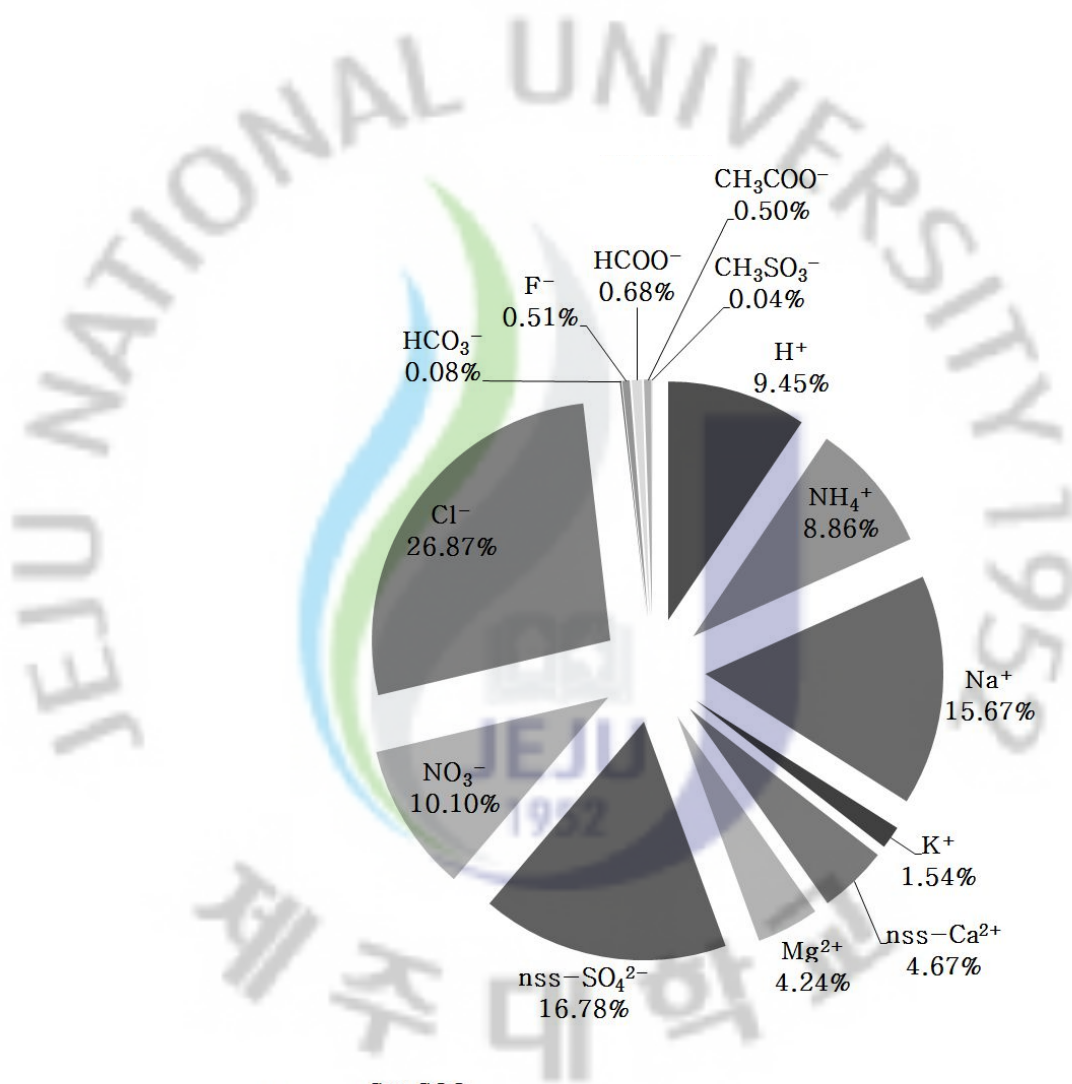


Figure 10. Composition ratios of ionic precipitation components.

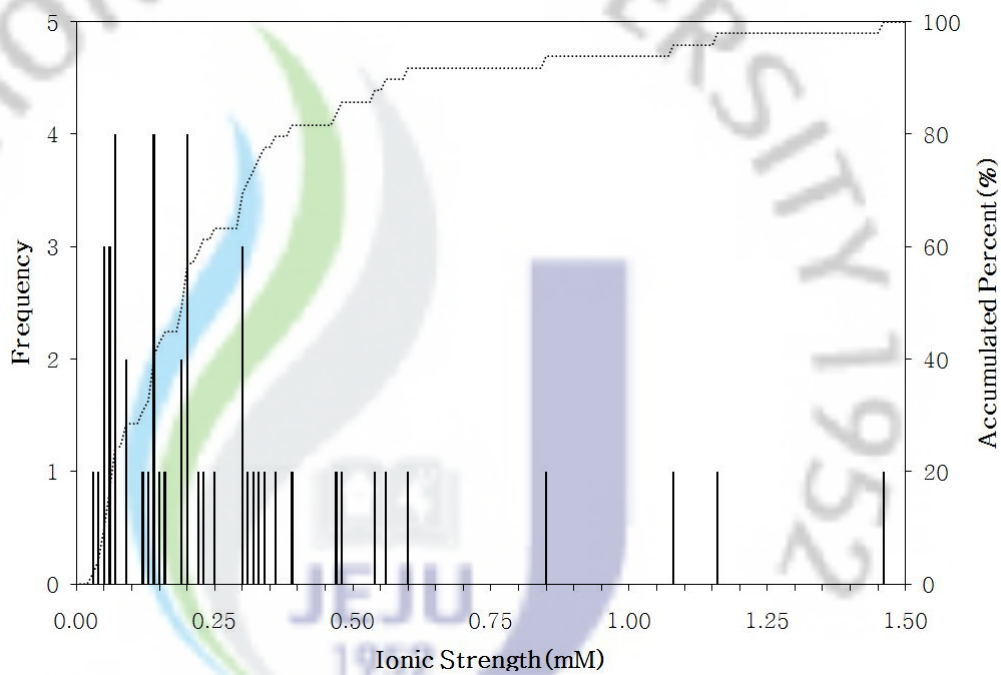


Figure 11. Ionic strengths and their frequencies in precipitation.

3) 계절별 강수 특성 비교

강수에 의한 대기오염물질의 습식침적은 크게 구름에 의한 세정(rain out)과 강수에 의한 세정(wash out)으로 구분된다. 즉, 강수에 유입되는 물리적 과정에 따라 대기 물질이 먼저 구름 방울에 유입되거나 빙정핵이 되는 과정을 거쳐서 강수에 포착되는 것을 rain out이라 하고, 강수 입자가 낙하 중에 대기 중의 부유 물질을 직접적으로 포착하는 것을 wash out이라 한다. 보통 비나 눈이 내리는 경우 지상의 공기가 청정화 되는 것은 강수 입자의 낙하에 따라서 하층 대기 중의 오염 물질이 wash out되기 때문이다. 지상에서 채집되는 강수 성분에는 rain out과 wash out 과정에 의한 대기 물질이 혼합되어 있다. 따라서 일련의 강수에 포함된 물질의 농도는 일반적으로 처음에는 높으나 강수가 지속될수록 낮아져 일정한 값을 유지하게 되는데, 나중의 낮은 농도는 rain out에 의한 것이며 처음의 고농도는 주로 wash out의 작용에 의한 것으로 볼 수 있다(현진욱, 2005; Aikawa and Hiraki, 2009). 따라서 강수에 용해된 여러 성분들은 대기 중에서 구름에 용해되어 응결핵의 성분(rain out)과 강하 시 흡수되는 대기성분(wash out)에 의해 영향을 받는다. 또 강수량, 강수 강도, 강수 지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등이 빗물의 조성에 큰 영향을 미치게 된다. 구름의 생성, 성장과정에서 대기 중으로 방출된 기체상 SO_2 , NO_x 와 이들의 산화에 의해 형성되는 황산염, 질산염 등은 응결핵으로 작용하고, 또 이러한 성분들은 에어로졸의 주요 성분이 되기도 한다. 에어로졸은 세정효과에 의해 빗물에 용해되어 여러 화학반응을 거쳐 산성비를 유발하기도 한다(이호근 등, 1995; 허철구 등, 1994). 이러한 세정효과를 확인하기 위하여 강수 중 수용성 성분들과 강수량, 풍속과의 상관성을 조사한 결과, 강수량과는 모든 이온의 농도가 반비례하지만 풍속이 클수록 이온의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 강수량이 많을수록 희석효과가 큰 반면 풍속이 클수록 농도가 증가하는 것은 토양이나 해양으로부터 대기 중으로 유입되는 분진량이 증가하면서 강수에 의한 세정효과가 커지기 때문인 것으로 보인다(홍상범, 1998).

2008년 제주지역에서 채취한 총 49개 강수 시료들을 겨울철 7개, 봄철 14개, 여름철 15개 그리고 가을철 13개로 나누어 부피가중 평균 pH, 전기전도도 그리

고 주요 강수 성분들의 부피가중 평균 당량농도($\mu\text{eq/L}$)의 계절별 변화추이를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 볼 수 있듯이 pH는 겨울철에는 낮고 여름철에 높게 나타나고, 전기전도도는 겨울철에 높고 여름철에 낮게 나타났다. 이러한 특징은 주요 강수 성분들의 계절별 변화 추이와도 매우 밀접한 관계를 보인다. 즉, Na^+ 와 Cl^- 를 제외한 모든 강수 성분들의 농도가 여름철에 가장 낮고, 겨울철에 가장 높은 경향과도 잘 일치한다. 제주지역의 풍향을 보면 봄에는 북서풍, 여름에는 남동풍, 가을에는 북동풍, 그리고 겨울에는 북풍 계열이 주류를 이루고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 이는 세정효과가 크고 남동풍이 우세한 여름철에 청정한 대기질을 유지하고, 세정효과가 작고 상대적으로 북서풍이 우세한 겨울철에 대기질이 악화되고 있음을 의미한다.

특히 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분들의 경우 겨울철에 농도가 가장 높게 나타나고, 다음으로 봄과 가을철에 높았으며, 여름철에 가장 낮은 경향을 나타내었다. 제주지역의 경우 nss-SO_4^{2-} 성분은 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이라는 보고가 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 이 경우 미생물의 활동이 활발한 여름철에 농도가 상승할 것으로 예측되지만, 연구결과 계절적으로는 겨울철에 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 다른 계절에 비해 높은 값을 보였고, 해양 기원의 nss-SO_4^{2-} 기여는 기상조건에 따라서 부분적일 수는 있으나 전체적인 변화 경향에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 조사되었다. nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 1차적으로 대기중으로 배출된 기체상 오염물질인 SO_2 와 NO_x 이 대기중에서 화학적인 변환을 거친 2차 오염물질로 주변 지역의 발생원과 장거리 이동에 의한 원거리 오염원의 영향을 함께 고려하여 계절별 경향을 검토할 필요가 있다(홍상범, 1998). 주변지역의 오염원을 살펴보면, NO_x 의 경우 화석연료 연소가스의 배출이 오염원으로 작용하지만 자동차에 의한 기여가 가장 크다. SO_2 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9% 정도로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다(이동근, 1995). 하지만 북서계열 풍향이 우세한 시기에 농도가 증가하는 것으로 보아 대륙에서 발생한 대기오염물질의 유입과도 무관하지 않을 것으로 추정된다. NH_4^+ 은 일반적으로 유기물의 분해에 의해 발생되기 때문에 비료 살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향이 큰 여름철에 높은 농도를 보일 것으로 보이나 Figure 12에서

알 수 있듯이 이러한 일반적인 예측과는 다소 다른 결과를 나타내었다. 이는 제주지역이 농·축산업의 범주에서 많이 벗어나기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

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

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

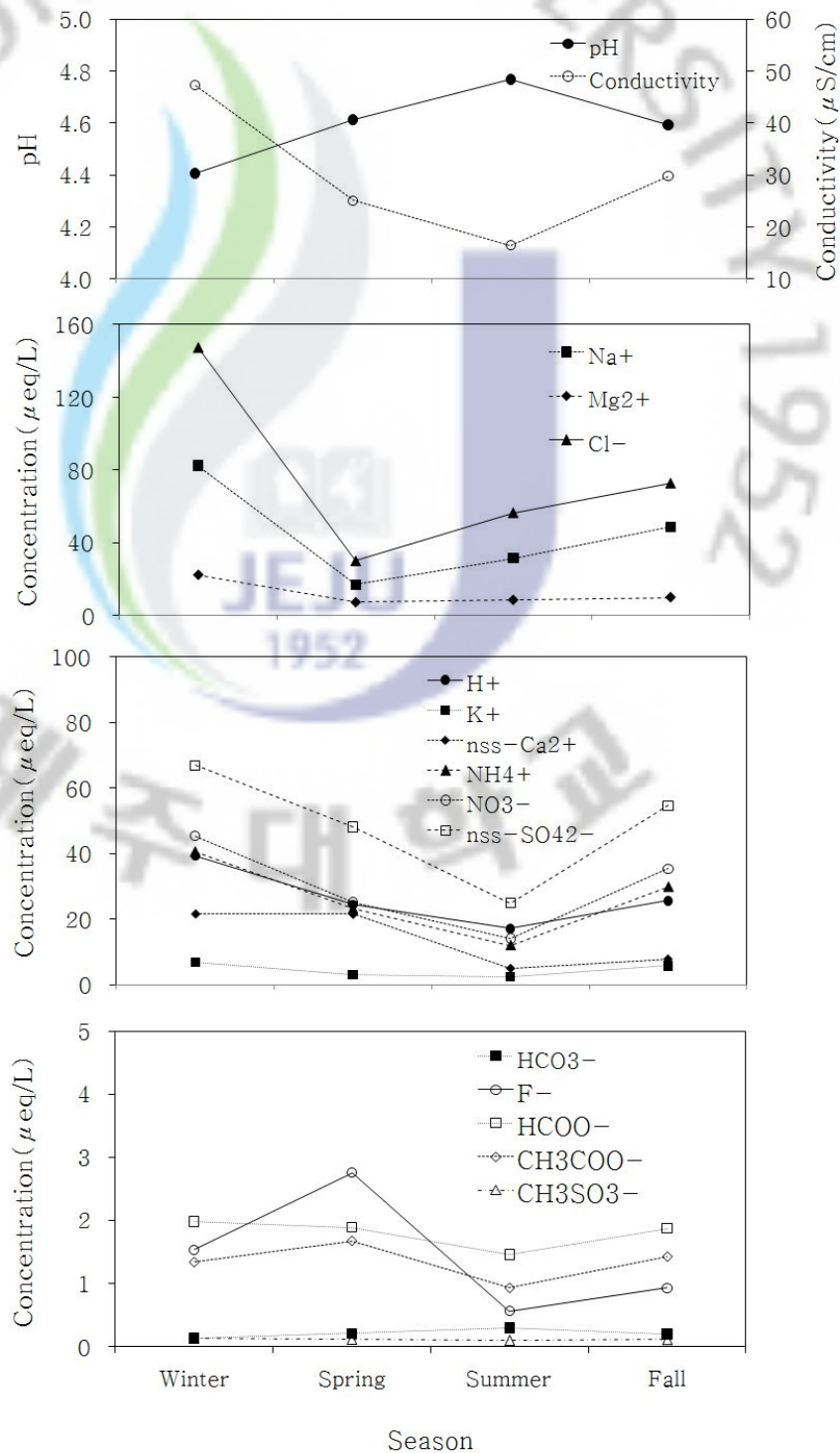


Figure 12. Seasonal variations of volume-weighted mean pH, conductivity and concentrations of ionic components in precipitation.

4) 연도별 농도 비교

2003년부터 2007년까지 제주지역에서 강수이온을 분석한 결과를 조사하여 이를 본 연구의 2008년 측정 결과와 상호 비교하였다(이순봉 등, 2009; 고희정 등, 2009). 그리고 이들 데이터를 종합하여 제주지역 강수 성분의 농도를 연도별로 비교하였다. Table 4의 결과와 같이 해염 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 함량은 약 43~59%로, 특히 Na^+ 과 Cl^- 는 그래프 상에서 거의 동일한 거동을 보이고 있고, 이들 성분의 평균 조성비는 약 54%를 유지하였다. 이는 두 성분이 동일한 기원임을 의미하며, 제주지역의 강수가 해양의 영향을 많이 받고 있다는 증거이다. 이 중 Na^+ 은 39.2~103.5 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 103.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고, 2008년에 39.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. Cl^- 은 Na^+ 와 유사하게 39.1~88.5 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 88.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높고, 2006년에 39.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. 또 인위적 오염원 성분들의 경우, nss-SO_4^{2-} 는 19.1~50.0 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 보였고, 2005년에 50.0 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 2004년에 19.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. 다음으로 NH_4^+ 은 16.3~50.9 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2004년에 50.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 2000년에 16.3 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 보였다. 또 NO_3^- 은 17.7~28.4 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 28.4 $\mu\text{eq/L}$ 로 최대, 2004년에 17.7 $\mu\text{eq/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. 이들 인위적 오염기원 성분들의 전체 함량은 약 24~40%를 차지하였고, 평균 조성비는 약 34% 정도를 유지하였다. 또한 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 의 경우 2.2~12.7 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 12.7 $\mu\text{eq/L}$ 로 최고 농도, 2004년에는 2.2 $\mu\text{eq/L}$ 의 최소 농도를 나타내었다. 그리고 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 의 함량은 0.9~4.9%를 차지하였고, 평균 조성비는 약 3.5% 미만을 유지하였다.

Table 4. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of components in precipitation during 2003~2008.

Species	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Mean
No. Samples	57	49	42	50	51	49	-
pH	4.8	4.9	4.8	4.7	4.7	4.6	4.8
Conductivity	17.9	21.4	34.6	21.0	23.8	27.4	24.4
H^+	16.1	12.4	17.8	21.4	21.7	23.6	18.8
NH_4^+	28.0	50.9	62.5	25.9	18.8	22.2	34.7
Na^+	48.7	66.7	103.5	40.1	65.2	39.2	60.6
K^+	1.1	1.4	6.1	2.4	3.5	3.9	3.1
nss- Ca^{2+}	7.0	2.2	12.7	10.5	10.8	11.7	9.2
Mg^{2+}	12.2	11.7	28.6	11.4	17.7	10.6	15.4
nss- SO_4^{2-}	20.2	19.1	50.0	37.4	32.6	42.0	33.6
NO_3^-	14.1	17.7	28.4	21.8	14.8	25.3	20.4
Cl^-	44.3	70.5	88.5	39.1	85.2	67.2	65.8
HCO_3^-	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
F^-	1.3	-	-	0.2	1.1	1.3	-
HCOO^-	2.9	-	-	1.6	0.7	1.7	-
CH_3COO^-	1.1	-	-	0.8	0.4	1.3	-
CH_3SO_3^-	0.05	-	-	-	-	0.11	-

5) 타 지역과의 강수이온 농도 비교

2008년 제주지역 강수이온의 농도를 주변의 중국, 일본의 주요 배경지역 측정 결과와 상호 비교하였다. 우리나라의 경우 서해에 위치한 강화(Kanghwa)지역과 비교하였고, 중국의 경우 내륙지방에 위치한 시안(Xi'an)과 황해에 인접한 동부의 시아멘(Xiamen), 그리고 일본은 대표적 배경지역인 오키(Okii)와 유스하라(Yusuhara) 지역의 측정 결과를 비교하였다. 이러한 비교 지점의 위치와 고도를 Figure 13과 Table 5에 정리하였다. 또한 이 비교지점에서의 강수성분 농도를 Table 6~7에 나타내었다(EANET Report, 2003~2008). 먼저 pH를 비교해 보면 중국의 시안지역의 경우 pH 6.9로 제주지역의 pH 4.6보다 높게 나타났다. 중국의 시안지역은 해발고도 1,800 m의 고산지역에 위치하고 있고, 주변 환경이 사막과 같은 토양입자가 다량 비산하는 지역 환경이 작용한 것으로 판단된다(김상백 등, 2006). 즉, 인위적 기원 성분인 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도는 시안지역이 각 280.9 $\mu\text{eq/L}$ 와 102.6 $\mu\text{eq/L}$ 로 제주지역의 42.0 $\mu\text{eq/L}$ 와 25.3 $\mu\text{eq/L}$ 보다 약 6.7배, 4.1배 높게 나타났다. 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 의 농도 역시 시안지역이 527.8 $\mu\text{eq/L}$ 로 제주지역의 11.7 $\mu\text{eq/L}$ 에 비해 약 45배 높게 나타났다. 특히 이 지역에서 pH가 높게 나타나는 것은 nss-Ca^{2+} 농도가 아주 높은 것으로 보아 토양 중의 CaCO_3 이 다량으로 빗물에 유입되기 때문인 것으로 추정된다.

2003년부터 2008년까지 제주지역과 한반도 주변국인 중국, 일본 배경지역의 강수 성분 농도를 보면, 토양기원과 인위적 기원 성분인 nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 농도는 시안지역이 각각 424.0 $\mu\text{eq/L}$, 231.3 $\mu\text{eq/L}$, 49.8 $\mu\text{eq/L}$ 로 제주지역의 9.2 $\mu\text{eq/L}$, 33.6 $\mu\text{eq/L}$, 20.4 $\mu\text{eq/L}$ 보다 약 46배, 7배, 2배 높게 나타나고 있어 시안지역이 제주지역보다 토양입자와 인위적 요인에 의한 영향을 더 많이 받는 것으로 추정된다. 해양기원의 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 농도는 보면 일본의 오키지역이 각각 318.0 $\mu\text{eq/L}$, 73.6 $\mu\text{eq/L}$, 359.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 제주지역의 60.6 $\mu\text{eq/L}$, 15.4 $\mu\text{eq/L}$, 65.8 $\mu\text{eq/L}$ 보다 약 5배 높게 나타나고 있어 오키지역이 제주지역보다 해양의 영향을 더 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 이 지역을 제외한 한반도의 강화와 중국의 시아멘 그리고 일본의 유스하라지역의 경우 pH 및 강수 성분의 농도가 제주지역과 거의 비슷한 수준을 나타내었다.

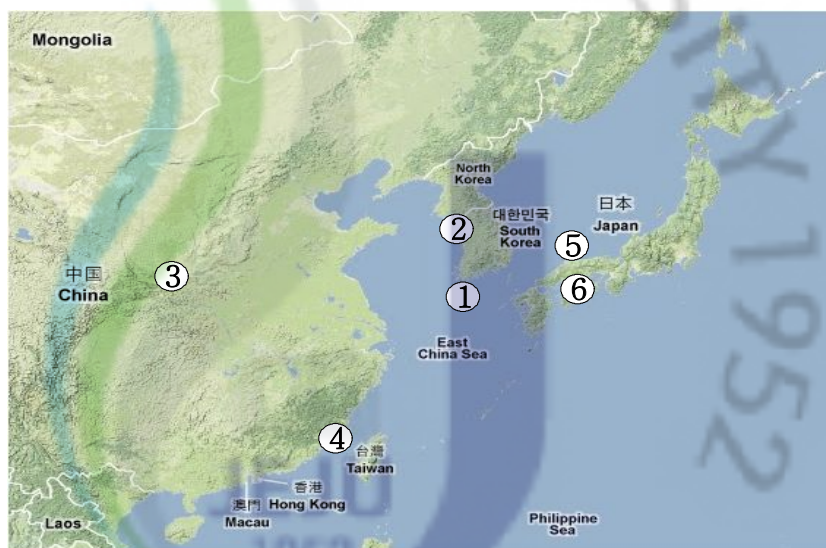


Figure 13. Location of EANET Wet Deposition Monitoring Sites.

Table 5. Geophysical conditions of EANET Wet Deposition Monitoring Sites.

Country	Name of sites	Latitude	Longitude	Height	Number
Korea	Jeju Island	33°26'N	126°33'E	304 m	1
	Kanghwa	37°42'N	126°17'E	150 m	2
China	Xi'an-Jiwozi	33°50'N	108°48'E	1800 m	3
	Xiamen-Xiaoping	24°51'N	118°02'E	686 m	4
Japan	Oki	36°17'N	133°11'E	90 m	5
	Yusuhara	33°22'N	132°56'E	790 m	6

Table 6. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Jeju Island and other comparable sites in 2008.

Country	Korea		China		Japan	
Name of sites Species	Jeju Island	Kanghwa	Xi'an	Xiamen	Oki	Yushara
pH	4.6	4.6	6.9	4.6	4.6	4.7
Conductivity	27.4	27.2	84.6	20.9	66.0	11.4
H ⁺	23.6	28.4	0.1	27.9	25.0	21.6
NH ₄ ⁺	22.2	35.4	31.6	33.0	15.7	7.5
Na ⁺	39.2	39.3	81.1	22.5	324.0	8.6
K ⁺	3.9	5.4	29.0	10.2	11.9	<1.0
nss-Ca ²⁺	11.7	10.0	527.8	30.2	7.9	3.0
Mg ²⁺	10.6	2.8	154.5	6.8	73.4	2.2
nss-SO ₄ ²⁻	42.0	25.6	280.9	55.6	32.8	19.4
NO ₃ ⁻	25.3	31.0	102.6	24.6	19.3	9.0
Cl ⁻	67.2	45.6	53.8	18.6	371.2	10.0

Table 7. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Xi'an site of China during 2003~2008.

Species	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Mean
pH	6.1	6.1	6.2	5.9	6.9	6.9	6.4
Conductivity	51.9	29.1	58.2	69.5	102.9	84.6	66.0
H ⁺	0.9	0.8	0.6	1.4	0.1	0.1	0.7
NH ₄ ⁺	82.7	37.1	37.8	48.6	11.2	31.6	41.5
Na ⁺	101.8	25.1	59.6	65.6	85.8	81.1	69.8
K ⁺	21.3	8.5	27.7	20.8	28.0	29.0	22.6
nss-Ca ²⁺	454.9	174.9	255.6	440.0	690.6	527.8	424.0
Mg ²⁺	67.9	33.1	61.9	81.2	97.6	6.8	58.1
nss-SO ₄ ²⁻	168.9	107.3	229.4	248.2	353.0	280.9	231.3
NO ₃ ⁻	42.8	26.4	9.3	50.7	66.8	102.6	49.8
Cl ⁻	70.1	14.8	38.4	33.2	44.1	53.8	42.4

Table 8. Volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of precipitation components at Oki island of Japan during 2003~2008.

Species	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Mean
pH	4.8	4.8	4.6	4.7	4.6	4.6	4.7
Conductivity	38.2	58.6	113.1	47.7	59.1	66.0	63.8
H ⁺	17.5	15.9	27.4	18.7	23.1	25.0	21.3
NH ₄ ⁺	8.8	10.9	15.8	12.8	15.7	15.7	13.3
Na ⁺	185.1	295.5	602.3	225.4	275.5	324.0	318.0
K ⁺	5.4	9.6	15.5	6.6	9.1	11.9	9.7
nss-Ca ²⁺	5.7	11.0	11.0	13.7	15.4	7.9	10.8
Mg ²⁺	42.5	68.7	139.8	53.8	63.5	73.4	73.6
nss-SO ₄ ²⁻	20.5	23.8	38.5	31.5	39.4	32.8	31.1
NO ₃ ⁻	12.9	17.0	21.8	18.2	23.8	19.3	18.8
Cl ⁻	200.7	321.4	696.3	252.9	311.9	371.2	359.1

3. 강수의 산성화 및 중화 특성

1) 산성화 특성

빗물은 깨끗하더라도 공기 중의 이산화탄소(CO₂)가 용해되기 때문에 pH가 중성을 나타내지 않고 산성을 띠게 된다. 순수한 물의 pH는 7.0이지만 공기 중에는 이산화탄소가 약 360 ppm 농도로 포함되어 있기 때문에 물에 용해된 이산화탄소는 다음과 같은 반응으로 화학 평형을 이룬다. 그리고 탄산 (H₂CO₃)은 수소이온(H⁺)을 해리하기 때문에 오염되지 않은 정상적인 빗물이라 하더라도 pH는 5.6 정도이고, 이를 산성비의 기준으로 정하고 있다.



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.45 \times 10^{-7}$$

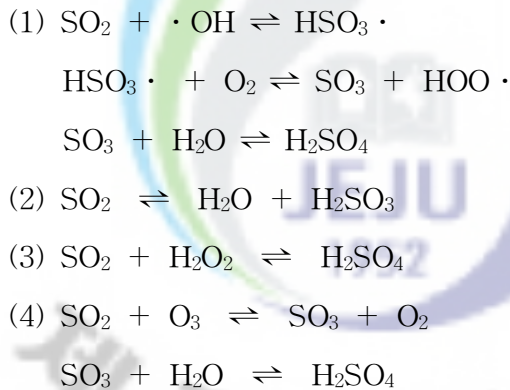
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 5.6$$

이처럼 이산화탄소의 영향만을 고려하면 산성비의 기준은 pH 5.6이지만 이외에 여러 산성 물질의 영향으로 빗물의 pH는 5.6 이하인 경우가 대부분이고, pH 4.0~4.5인 산성비가 빈번히 내리고 있다. 하지만 인위적 오염원의 영향이 거의 없고 강수의 산성화가 주로 유기산에 의해 일어나고 있는 열대 청정지역의 경우, pH가 대략 5.0 정도로 나타나고 있다. 이처럼 자연발생적 원인으로 강수 pH가 5.0 정도까지 낮아질 수도 있기 때문에 이를 토대로 산성비의 기준을 pH 5.6보다는 5.0이 적합하다는 의견도 제기되고 있다(Charlson and Rodhe, 1982; Galloway *et al.*, 1982).

산성비의 주요 원인인 아황산가스(SO₂)와 질소산화물(NO_x)은 자연적으로도 생성되지만 대부분 인위적인 활동으로 인해 정상치 이상으로 발생한다. 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 하이드록시 라디칼(·OH), 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂), 과산화물, 탄화수소 등과 반응 하여 황산, 질산 등과 같은 강한 산성물질로 전환되어 환경문제를 유발한다. 이러한 강산 물질이 대기 중에서 생성되는 대표적인 반응을 요약하면 다음과 같다(김 건 등, 1994).

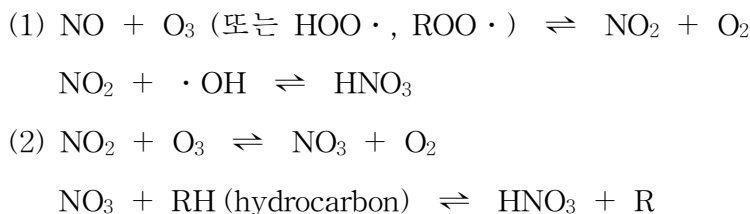
(황산화물의 산성화 반응)

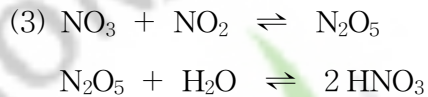
아황산가스가 대기 중에서 산화되거나 또는 빗물에 녹아 산화되면 산성 물질인 황산 (H_2SO_4) 또는 아황산(H_2SO_3)으로 전환된다. 이러한 빗물의 산성화는 다음과 같은 반응 과정을 거쳐서 일어난다. 대기 중에서 빗물의 산성화는 주로 (1)의 반응에 의해 기체상 반응으로 진행되고 있으며, (3)과 (4)의 반응은 빗물 속에서 일어나는 액체상 반응이다.



(질소산화물의 산성화 반응)

질소산화물 역시 산성비의 주요 원인으로 연소 과정에서 생기는 질소 산화물이 공기 중에서 질산(HNO_3)으로 변하여 빗물을 산성화시킨다. 질소산화물에 의한 빗물의 산성화는 주로 강산인 질산(HNO_3)에 의해 (1)의 반응을 거쳐 일어난다. 반응에서 (1)과 (2)의 반응은 기체상태에서 진행되며, (3)의 반응은 기체상에서 생성된 N_2O_5 가 빗물 속에서 물과 반응하는 액체상 반응이다. 산성비를 유발하는 질소산화물은 공기를 가열하면 항상 생기기 때문에 인간이 에너지를 사용하는 한은 계속해서 발생될 수밖에 없으며, 일반적으로 산성 오염물질을 분석해보면 질산이 거의 1/3을 차지한다.





2008년 제주지역 강수의 자유산성도(free acidity)를 조사해 보았다. 강수이온들 중 산성음이온 농도의 합과 수소이온 농도로부터 식 (9)에 의해 자유산성도를 계산하였고, 그 결과를 Table 9에 수록하였다. 표의 결과와 같이 강수의 실제 산성도를 나타내는 자유산성도는 약 33% 정도인 것으로 조사되었다.

$$\text{Free acidity (\%)} = ([\text{H}^+]_{\text{eq}} / \sum[\text{acidic anions}]_{\text{eq}}) \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

일반적으로 강수의 산성화를 유발하는 주요 물질들로 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등을 들 수 있다. 그러나 제주지역은 해안에 인접해 있고 강수 중의 Na^+ , Cl^- 이온이 주로 해염에 의해 유입되기 때문에 Cl^- 이온이 강수의 pH에 미치는 영향은 무시할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 강수의 대표적인 산성화 원인 물질은 nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , 유기산 이온 등으로 추정할 수 있다. 반면에 강수의 산성 물질을 중화시키는 물질은 NH_3 , CaCO_3 등으로부터 유래된 NH_4^+ , nss- Ca^{2+} 이온이 대표적이다 (김상백 등, 2006).

Table 9. Free acidity (%) and Volume-weight mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of basic cations and acidic anions in precipitation.

Basic cations		Acidic anions	
H^+	23.6	nss- SO_4^{2-}	42.0
NH_4^+	22.2	NO_3^-	25.3
nss- Ca^{2+}	11.7	F^-	1.26
-	-	HCOO^-	1.71
-	-	CH_3COO^-	1.25
-	-	CH_3SO_3^-	0.11
Total	57.5	Total	71.6
Free acidity		32.9	

제주지역 강수에서 산성음이온들의 산성화 기여도를 비교하기 위하여 각 성분의 상대 조성비를 조사하였다. Figure 14에서 보듯이 산성음이온 5종의 상대 조성비는 무기산 음이온인 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 기여율이 약 94%로, 주로 이들 성분에 의해 강수의 산성화가 진행되는 것으로 나타났다.

반면에 유기산 음이온 성분들에 의한 기여율은 약 6%로 그리 높지 않은 것으로 확인되었다. 유기산은 무기산에 비해 약산이며 상당히 적은 양이고, 토양이나 수계, 식물의 표면에 떨어지면 미생물의 활동으로 바로 생분해되기 때문에 환경 생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져 있다. 세계 여러 청정지역에서 강수의 산성화에 대한 유기산의 기여도를 보면 San Carlos, Katherine, Amsterdam 지역이 각각 66%, 41%, 13% 정도이고, Poker Flat과 Bermuda 지역에서는 유기산의 기여도가 그리 크지 않은 것으로 나타나고 있다. 또 미국의 Virginia 지역에서는 유기산이 16% 정도 기여하고 있고, NADP 자료에서는 유기산의 기여도가 18%~35% 정도인 것으로 발표되었다(Keene *et al.*, 1984). 그러나 제주지역의 경우 유기산의 산성화 기여도는 이들 지역에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 경향을 보이고 있다(이보경, 1999; Keene, 1984; Hong *et al.*, 2011).

주요 산성음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- 농도 합과, H^+ 및 주요 염기물질인 NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 농도 합 간의 상관성을 조사하여 Figure 15에 나타내었다. 산성음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)과 수소이온과 염기성양이온의 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 두 양 간의 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 0.915로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이는 제주지역 강수의 산성화와 중화 반응이 주로 이들 성분들에 의해 진행되고 있으며, 다른 성분들의 기여도는 그리 크지 않음을 의미한다(Kang *et al.*, 2009).

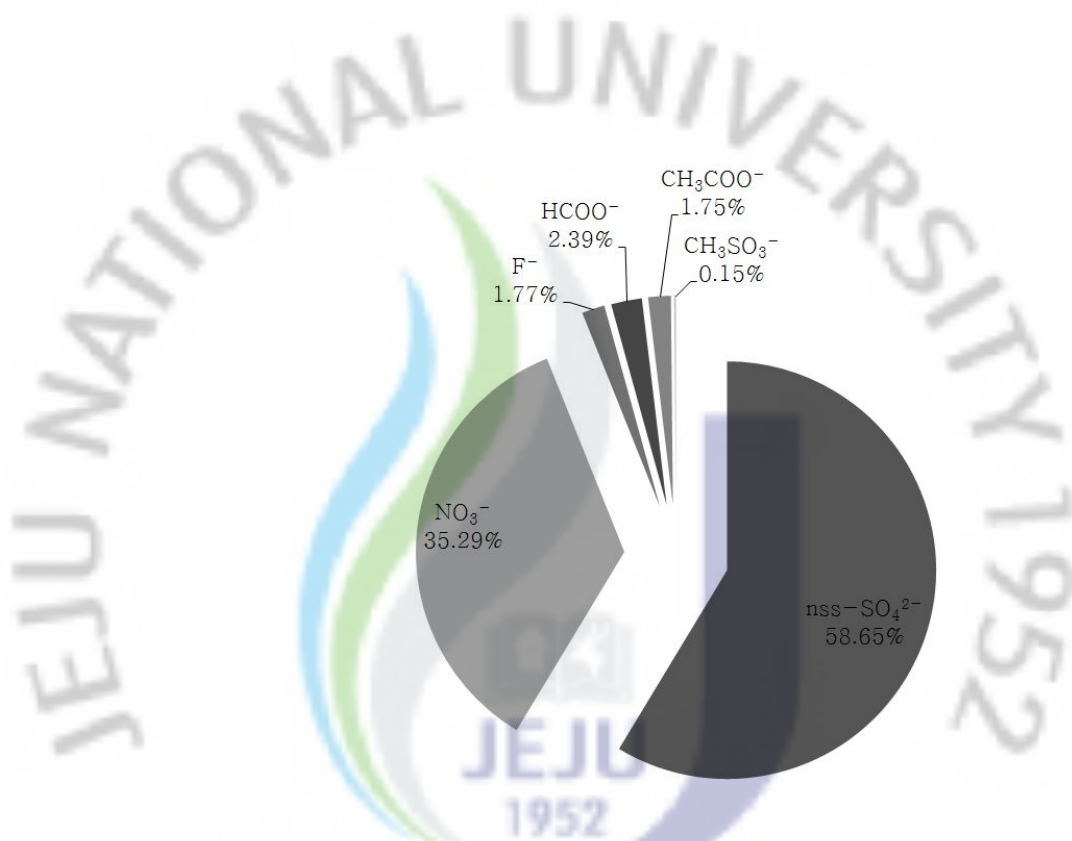


Figure 14. Acidity contribution of acidic anions in precipitation.

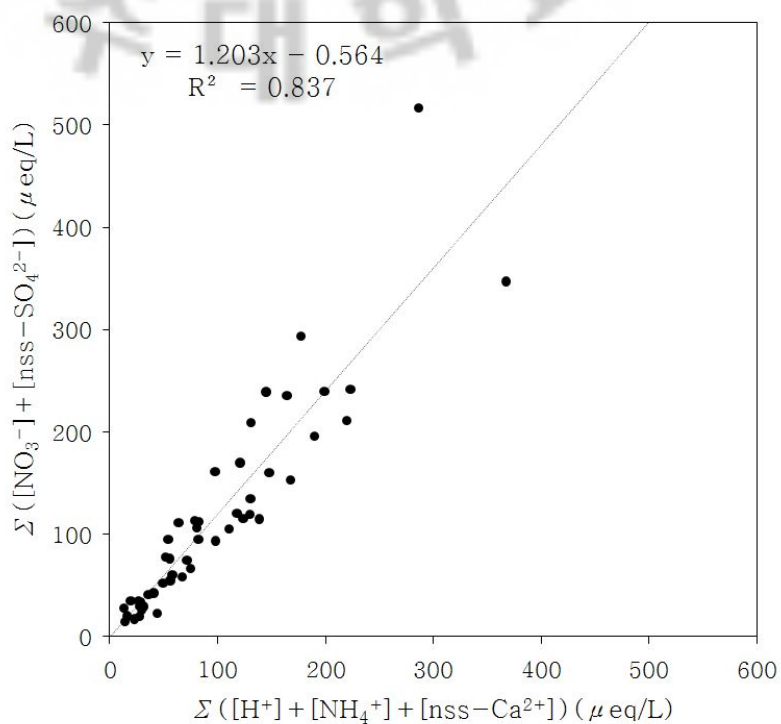


Figure 15. Correlations of $\Sigma([NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}])$ versus $\Sigma([H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}])$ in precipitation.

2) 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH₃, CaCO₃이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 강수의 중화는 식 (10)과 식 (11)로부터 중화인자 (neutralization factor, NF)를 구하여 그 정도를 평가할 수 있다. 식 (10)과 식 (11)에서 [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺]는 각 해당 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots (10)$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss - Ca^{2+}]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \dots\dots\dots (11)$$

2008년 제주지역 강수에서 NH₃, CaCO₃에 의한 중화인자를 위의 식에 의해 계산하였고, 그 결과를 Table 10에 수록하였다. Table 10의 결과와 같이 제주지역 강수에서 NH₃, CaCO₃에 의한 중화인자는 각각 0.34, 0.19인 것으로 조사되었다. 이러한 결과로 보아 제주지역의 강수에서 산성물질은 주로 NH₃와 CaCO₃에 의해 일어나고 있고, 특히 NH₃에 의한 중화가 가장 활발히 진행되었음을 확인 할 수 있었다.

Table 10. Comparison of neutralization factors by NH₃ and CaCO₃ in precipitation.

$NF_{NH_4^+}$	$NF_{Ca^{2+}}$
0.34	0.19

4. 강수 성분의 발생 기원

1) 성분들 간의 상관성

2008년 제주지역 빗물 성분들 간의 상관관계를 살펴보기 위하여 각 성분들 간에 상관계수를 구하였고, 그 결과를 Table 11에 나타내었다. 제주지역 강수 성분들 간에는 해염성분인 Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수(r)가 0.996으로 가장 높은 상관관계를 나타내었다. 또 Mg^{2+} 은 Na^+ , Cl^- 두 성분과의 상관계수가 각각 0.990, 0.990의 높은 값을 나타내었다. 이는 해염입자 성분인 NaCl , MgCl_2 이 상당량 대기로 유입되고 있음을 의미하며, 4면이 바다인 제주지역의 지리적 특징에 의한 결과로 보인다. 또 대표적인 인위적 오염물질인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 NH_4^+ 과의 상관성을 조사해 본 결과, nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 의 상관계수는 0.943이었고, NO_3^- 과 NH_4^+ 의 상관계수는 0.736을 나타내었다. 이처럼 이들 성분들이 상호 간에 높은 상관성을 나타내는 것은 이들이 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 등과 같은 형태로 제주지역 대기 중에 존재할 가능성이 큼을 의미한다. 또한 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 상관계수는 0.78로 비교적 높은 상관성을 나타내어 이들 성분들이 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 형태로 대기로 존재하고 있음을 의미한다. 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 크다. 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).

유기산 음이온들(HCOO^- , CH_3COO^-) 간의 상관성을 조사해 본 결과, 상관계수가 0.929로 다른 성분들과는 비교적 상관성이 낮으나 두 성분들 간에는 높은 값을 나타내었다. 이는 두 성분이 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높음을 의미한다. 그리고 제주지역 유기산 음이온이 염보다는 산의 형태로 빗물에 유입되고 있고, 대기 중에서 유기산 성분들의 비반응성을 보여주는 결과이다. 또 유기산의 대기에서 제거 과정이 대부분 습식강하에 의해 이루어짐을 의미하는 결과이다(Chebby *et al.*, 1996). 하지만 HCOO^- 와

nss-Ca²⁺가 0.460, CH₃COO⁻와 nss-Ca²⁺가 0.473, HCOO⁻와 NH₄⁺가 0.487, CH₃COO⁻와 NH₄⁺가 0.522의 상관계수를 보여, 다른 양이온들보다는 주요 염기성 양이온들과 높은 상관성을 나타내는 특징을 보였다. 이는 유기산 음이온이 토양 인자인 nss-Ca²⁺, 또 유기물의 분해 시 생성되는 NH₄⁺와 중화를 일으킨 염 상태로 존재하고 있을 가능성을 암시하는 결과이다(Chebbi *et al.*, 1996). 그리고 유기산 음이온과 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻ 성분들과의 상관계수를 보면, HCOO⁻과 NO₃⁻은 0.508, HCOO⁻과 nss-SO₄²⁻은 0.537, CH₃COO⁻과 NO₃⁻은 0.551, CH₃COO⁻과 nss-SO₄²⁻은 0.586의 상관계수를 보여, 유기산 음이온의 생성 과정이 자동차 매연, 난방시설 등과 같은 인위적 오염원에 의해 발생되었을 가능성도 있음을 의미한다(Kumar *et al.*, 1993).

Table 11. Cross correlation for ionic precipitation components.

Component	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻
H ⁺	0.428	-0.218	-0.181	-0.196	0.258	-0.192	-0.583	0.210	0.115	0.254	-0.040	-0.056	0.382
NH ₄ ⁺		0.482	0.519	0.511	0.736	0.484	0.060	0.188	0.487	0.522	0.543	0.519	0.943
Na ⁺			0.917	0.990	0.602	0.996	0.516	0.064	0.321	0.285	0.478	0.522	0.513
K ⁺				0.942	0.644	0.905	0.548	0.085	0.336	0.316	0.451	0.561	0.600
Mg ²⁺					0.628	0.990	0.482	0.077	0.335	0.295	0.491	0.577	0.556
NO ₃ ⁻						0.590	0.172	0.163	0.508	0.551	0.540	0.700	0.856
Cl ⁻							0.455	0.067	0.314	0.276	0.477	0.510	0.510
HCO ₃ ⁻								-0.049	0.057	-0.015	0.165	0.321	0.096
F ⁻									0.220	0.303	0.107	0.101	0.226
HCOO ⁻										0.929	0.393	0.460	0.537
CH ₃ COO ⁻											0.370	0.473	0.586
CH ₃ SO ₃ ⁻												0.555	0.572
nss-Ca ²⁺													0.664

2) 요인 분석

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

요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 이용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 즉, 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화할 수 있고, 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들을 축소하여 하나의 요인으로 묶고, 둘째, 중요도가 낮은 변수를 제거하며, 셋째, 특성이 알려진 변수들을 상호 관련 있는 변수를 한 요인으로 묶음으로써 독립적인 특성을 파악하고, 넷째, 측정도구의 타당성을 판정한다. 이 때 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이러한 일련의 통계적 분석을 통해 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(김나경 등, 2004). 대개 이러한 여러 변수들 간의 상관 매트릭스(matrix)에서 상관계수(r)가 크면 높은 상관성을 갖고, 각 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 그리고 상관계수를 통해 서로 유사한 변수들끼리 묶어준 후에 적재값이 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 이 때 최적 인자는 고유값(eigenvalue) 1.0을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1.0 이하의 값을 취할 때도 있다(고희철, 2003; 원태현 그리고 정성원, 1999; 김원형 등, 2008). 2008년 제주지역 강수 성분 분석 데이터들의 요인분석 결과를 Table 12에 나타내었다.

요인분석 시 고유값 1.0 이상인 5개의 인자를 추출했을 때 전체요인 중 88.8%의 설명력을 보였다. 이 중 첫 번째 인자는 30.7%의 설명력을 보였고, Na^+ , K^+ ,

Mg²⁺, Cl⁻가 높은 인자 적재값을 나타내어 제주지역 강수는 비산 해염입자들의 영향을 가장 많이 받는다고 추정할 수 있다. 두 번째 요인은 22.6%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺가 높은 인자 적재값을 나타내었다. 이는 인간 활동에 기인한 인위적 오염원의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음을 의미한다. 세 번째 요인은 15.0%의 설명력을 보였고, HCOO⁻, CH₃COO⁻가 높은 인자 적재값을 나타내어 식물 기원에 의한 영향을 받고 있는 것으로 보인다. 이러한 결과들을 종합적으로 검토해 보면, 2008년의 제주지역 강수는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 다음으로 인위적 요인과 토양 성분의 영향, 그 다음으로 식물 기원의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 12. Results of Varimax factor matrix for the precipitation components.

Components	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4	factor 5
H ⁺	-0.13	0.13	0.08	0.92	0.12
NH ₄ ⁺	0.38	0.67	0.23	0.44	0.07
Na ⁺	0.93	0.26	0.12	-0.15	0.01
K ⁺	0.89	0.32	0.13	-0.14	0.03
Mg ²⁺	0.93	0.30	0.12	-0.13	0.02
NO ₃ ⁻	0.47	0.67	0.29	0.23	0.03
Cl ⁻	0.94	0.24	0.11	-0.11	0.01
HCO ₃ ⁻	0.44	0.16	-0.04	-0.69	0.02
F ⁻	0.03	0.07	0.14	0.09	0.98
HCOO ⁻	0.15	0.26	0.93	0.02	0.06
CH ₃ COO ⁻	0.13	0.29	0.91	0.14	0.14
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.20	0.79	0.13	-0.14	0.04
nss-Ca ²⁺	0.29	0.75	0.27	-0.19	0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.39	0.74	0.29	0.36	0.09
Eigenvalue	4.3	3.2	2.1	1.9	1.0
Variance (%)	30.7	22.6	15.0	13.2	7.3
Cummulated (%)	30.7	53.3	68.3	81.5	88.8

5. 강수 성분의 유입 경로

2008년 제주지역에서 채취한 강수시료에서 인위적 기원의 지표 성분인 NO_3^- , nss-SO_4^{2-} 와 토양의 지표 성분인 nss-Ca^{2+} 을 대상으로 역궤적(backward trajectory) 분석을 실시하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 총 49개 강수시료 중 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 의 농도가 높은 상위 25%(12개 시료)와 농도가 낮은 하위 25%(12개 시료)를 선택하였다. 그리고 이들 시료 채취시기를 기준으로 역궤적 분석을 실시하여 이 시기에 공기 덩어리(air parcel)의 이동 궤적을 추적함으로써, 오염 성분의 유입 경로를 상호 비교하였다. 이 때 역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있다. 또 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것으로 알려져 있기 때문에 이를 감안하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다. 그리고 측정 지점의 좌표는 해발고도 1500 m를 기준으로 제주시내 제주대학교 자연과학대학 건물이 위치한 북위 33°26', 동경 126°33' 지점으로 설정하였다(강창희 등, 2007, 2006).

이러한 역궤적 분석 결과를 Figure 16, 17, 18에 나타내었다. 대체적으로 2008년의 강수채취 기간에 공기 덩어리의 이동은 중국대륙에서 한반도로 이동한 경우가 가장 많은 것으로 확인되었다. 그리고 Figure 16의 결과와 같이 nss-SO_4^{2-} 중심으로 역궤적 분석을 실시한 결과를 보면, nss-SO_4^{2-} 농도가 높을 때는 대부분 공기가 중국대륙에서 제주지역으로 이동되었으나 농도가 낮은 시기에는 북태평양지역에서 제주지역으로 이동되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 17과 같이 NO_3^- 을 기준으로 비교한 결과에서도 NO_3^- 성분의 농도가 높은 시기에는 기류가 중국대륙에서 제주지역으로 이동되었으나 반대로 농도가 낮은 시기에는 북태평양지역에서 제주로 이동되었음을 확인할 수 있었다. nss-Ca^{2+} 의 농도를 기준으로 비교한 Figure 18의 결과 역시 nss-Ca^{2+} 농도가 높은 시기에는 주로 기

류가 중국대륙에서 제주지역으로 이동되었으나 농도가 낮은 시기에는 북태평양 지역에서 제주지역으로 이동한 것으로 확인되었다. 이러한 역궤적 분석 결과를 종합적으로 정리해 보면, 대체적으로 공기 덩어리가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동하는 북서풍계열의 풍향일 때는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 성분의 농도가 모두 상승하는 경향을 보였다. 반면에 공기 덩어리가 북태평양을 거쳐 제주지역으로 이동하는 남풍계열의 풍향일 때는 이들 성분들의 농도가 상대적으로 더 낮아 제주지역 강수 성분의 농도는 중국대륙의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

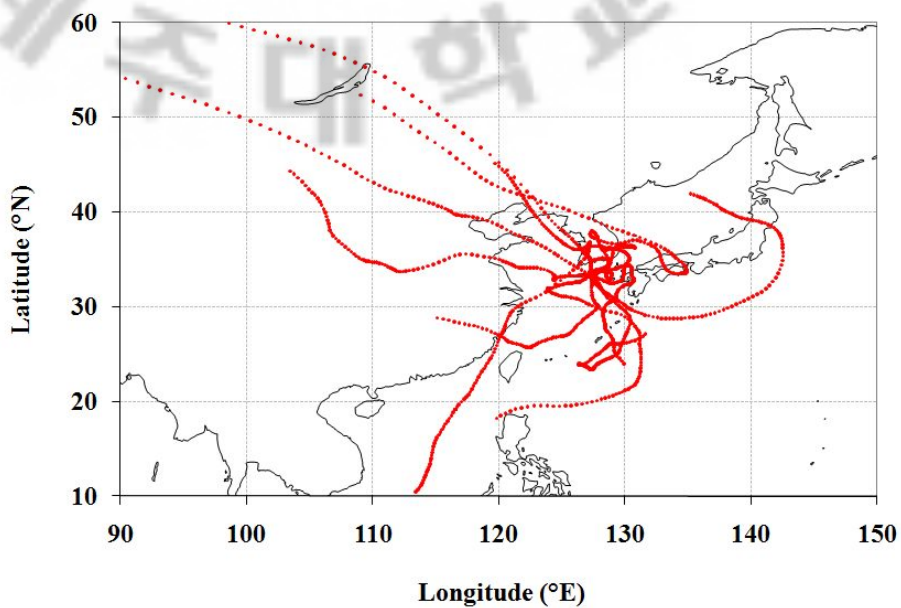
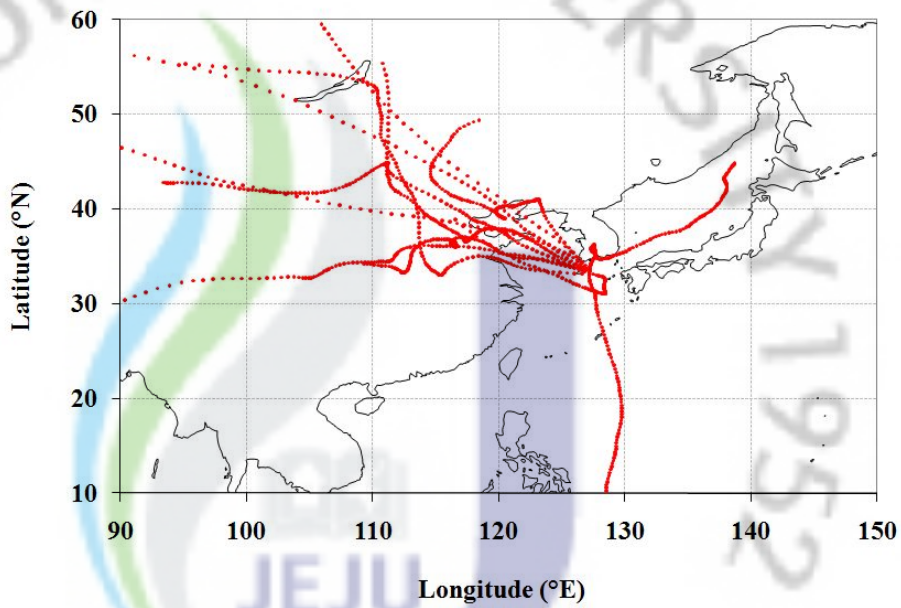


Figure 16. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-SO_4^{2-} concentrations.

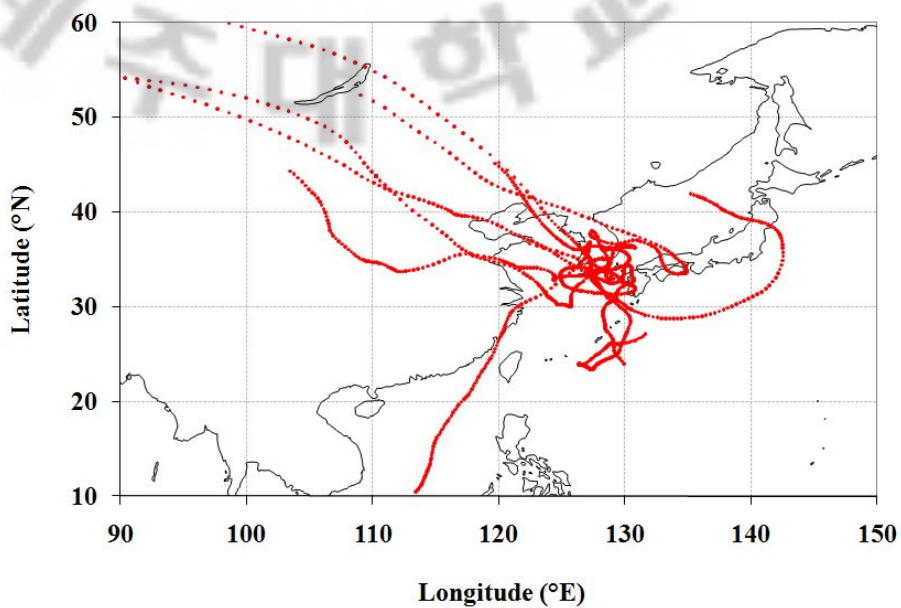
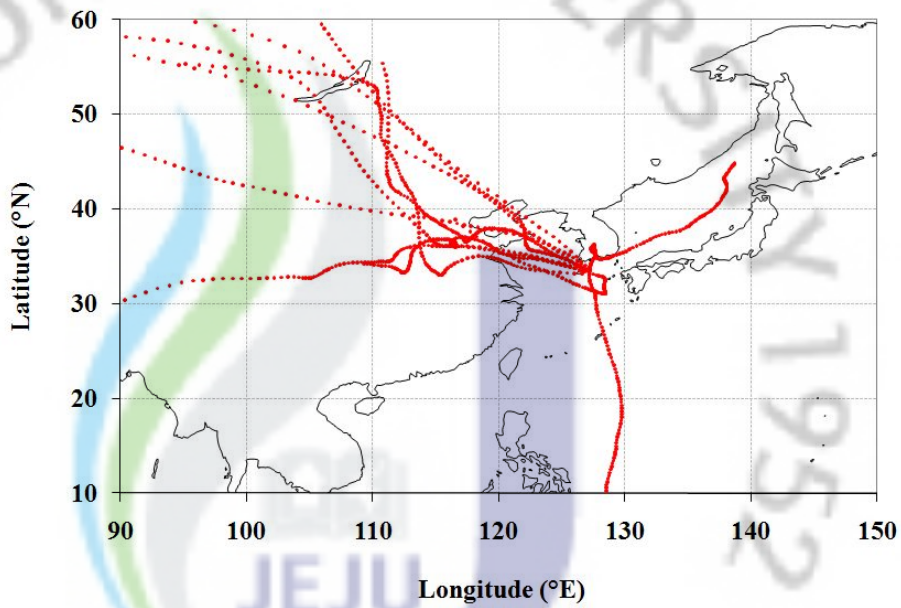


Figure 17. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of NO_3^- concentrations.

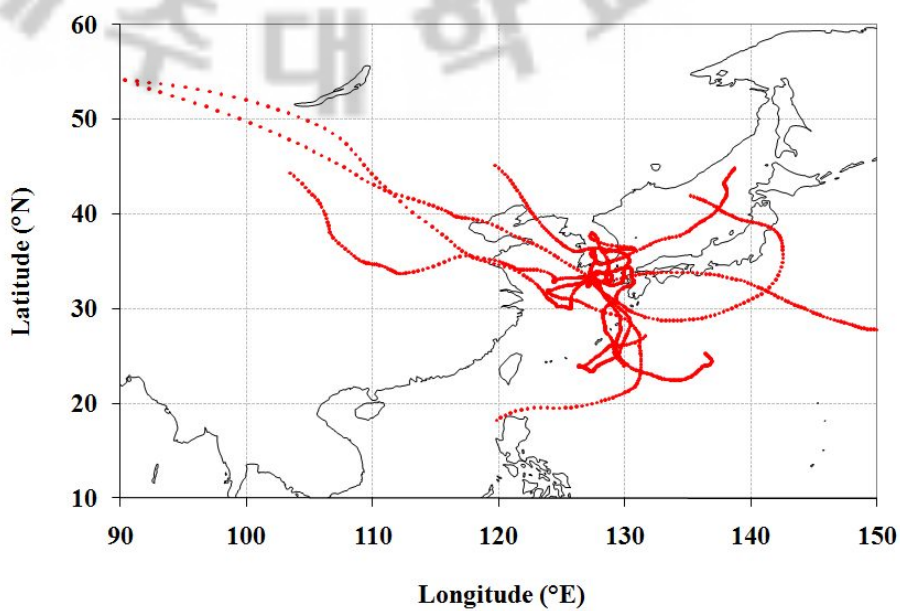
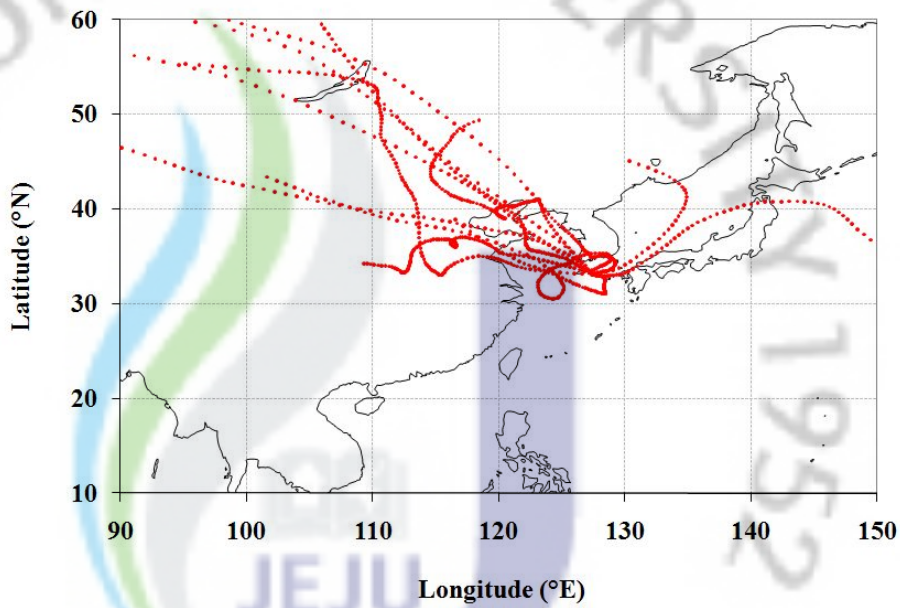


Figure 18. 5-Day backward trajectories corresponding to high (upper part) and low (lower part) 25% of nss-Ca^{2+} concentrations.

IV. 결 론

2008년에 제주지역 강수 시료를 채취하여 주요 성분들을 분석하였다. 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고, 강수의 오염 특성을 다각도로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 강수 분석 데이터의 정밀도를 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분율 비교법으로 조사한 결과, 상관계수(r)가 각각 0.991, 0.974, 0.941로 양호한 신뢰도를 나타내었다.
- 2) 제주지역 강수는 부피가중 평균 pH가 4.6으로 약산성을 나타내었고, 부피가중 평균 전기전도도는 27.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다, 이온세기는 $0.29 \pm 0.20 \text{ mM}$ 로 전체 시료 중 약 29% 정도가 순수한 빗물의 기준인 10^{-4}M 이하의 이온세기를 보였다. 또 주요 강수 성분의 부피가중 평균 농도는 $\text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로, 해염 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})이 약 47%, 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 약 36%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+})이 약 5%의 조성을 나타내었다.
- 3) 강수 성분의 농도변화를 계절별로 비교한 결과, pH는 겨울철에 낮고 여름철에 높은 반면, 전기전도도는 겨울철에 높고 여름철에 낮은 관계를 나타내었다. 또 Na^+ , Cl^- 와 유기산 음이온들을 제외한 모든 성분들의 농도가 여름철에 낮고, 겨울철에 높은 경향을 보였다.
- 4) 한반도 주변지역과 강수 성분의 농도를 비교해 본 결과, nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 농도는 중국의 시안지역이 제주보다 각각 46배, 7배, 2배 높았고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 농도는 일본의 오키지역이 제주지역보다 5배 정도 높게 나타났다.
- 5) 강수의 산성화 요인을 조사해 본 결과, NO_3^- 과 nss-SO_4^{2-} 의 산성화 기여율이 약 94%이고, 유기산의 기여율은 약 6%로 조사되었고, 자유산성도는 33%이

었다. 강수 산성물질의 중화 요인을 조사한 결과 NH_3 , CaCO_3 에 의한 중화인자가 각각 0.34, 0.19로, 제주지역의 강수는 주로 이들 두 성분들에 의해 중화가 일어나고 있음을 확인 할 수 있었다.

- 6) 강수 성분들의 상관성을 조사해 본 결과, Na^+ 과 Cl^- 의 상관계수가 0.996으로 가장 높고, 다음으로 nss-SO_4^{2-} 과 NH_4^+ 가 0.943, NO_3^- 과 NH_4^+ 이 0.736으로 높은 상관관계를 나타내었다. 그리고 이들 성분들은 NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 등의 형태로 강수 중에 유입되었을 것으로 추정된다.
- 7) 요인분석법으로 강수 성분의 발생기원을 조사해 본 결과, 제주지역 강수는 해양의 영향이 가장 크고, 그 다음으로 토양 입자와 인위적 오염원의 영향을 많이 받고 있는 것으로 평가된다.
- 8) 역궤적 분석법을 통해 기류 이동경로와 강수성분 농도와의 관계를 조사해 본 결과, 주로 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 의 농도가 높은 시기에는 기류가 중국 대륙으로부터 제주지역으로 이동하였고, 이들의 농도가 낮은 시기에는 북태평양에서 제주지역으로 이동되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 이러한 결과로부터 제주지역의 대기질은 중국의 오염 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

V.참 고 문 헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강공언, 이주희, 김희강(1996) 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석, 한국대기보전학회지, 12(3), 323-332.
3. 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성 : 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
4. 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민 (2006) 1997-2005년 제주지역 강수의 산성화 및 중화 특성 연구, 한국대기환경학회지, 22(4), 487-498.
5. 강창희, 김원형, 한진석, 선우 영, 문길주 (2003) 1997-2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세 분진의 오염 특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
6. 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997-1998년 한라산 1100고지와 제주도 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
7. 고희정, 강창희, 김원형, 송정민, 강희곤, 강혜림, 신승희, 장효정 (2009) 제주도 지역 주요 강수성분의 농도 변화 : 1997~2008년 측정, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 273-274.
8. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, P98.
9. 김건, 박종웅, 한화진, 허황 (1994) "환경화학 : 자연", 천문각, PP120.
10. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성:1998-2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
11. 김상백, 최병철, 오숙영, 김산, 강공언 (2006) 한반도 배경지역 (안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성, 한국대기환경학회지, 22(1), 15-24.
12. 김석진, M.Krieter, 정재춘, 정형근 (1994) 산성강수와 물의순환, 한국대기보전

- 학회지, 10(3), 163-166.
13. 김용표 (1999) 동북아시아지역 대기오염 현황 : 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(2), 211-217.
 14. 김원형, 강창희, 정덕상, 고희정, 이 원 (2008) 한라산 1100 고지 총부유분진 (TSP)의 조성 및 오염 특성, 분석과학, 21(4), 304-315.
 15. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992 - 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
 16. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
 17. 안운선 (1996) “물리화학 : 평형전기화학”, 청문각, P386~390.
 18. 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 아카데미, 고려정보산업, P370-375.
 19. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, P170.
 20. 이순봉, 강창희, 정덕상, 고희정, 김행범, 오용수, 강혜림 (2010) 제주도 고산지역 TSP, PM2.5 대기에어로졸의 조성 및 오염 특성, 분석과학, 23(4), 371-382.
 21. 이순봉, 고희정, 이민영, 조은영, 강창희 (2009) 국내 배경지역 강수의 산성화 및 중화 특성 : 2006년 측정, 지구환경, 3(1), 15-25.
 22. 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
 23. 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남육, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로솔 특성 연구, 기상연구소(MR990A20).
 24. 환경부 (2004) 우리나라에 쌓이는 대기오염물질 20%가 중국에서 날아와, 뉴스레터, 제 23호, 2004.11.19.
 25. 홍상범, 정덕상, 이순봉, 이동은, 신승희, 강창희 (2011) 제주도 해안과 산간지역 대기 에어로솔의 이온조성 비교, 분석과학, 24(1), 24-37.
 26. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997년-1998년 강수의 산성화 및

- 중화 특성, 석사학위논문, P75.
27. 허철구, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경연구논문집, 2(1), 59-75.
28. 현진욱(2005) 1997-2003 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, 석사학위 논문, P77.
29. Aikawa M. and T. Hiraki (2009), Washout/rainout contribution in wet deposition estimated by 0.5 mm precipitation sampling/analysis, *Atmospheric Environment*, 43, 4935 - 939.
30. 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.
31. Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998), Seasonal source-receptor relationship in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
32. 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.
33. Ayers G.P., M.J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMON regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379 - 389.
34. Brooks Avery Jr. G., Robert J. Kieber, Melanie Witt, Joan D. Willey (2006), Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory, *Atmospheric Environment*, 40, 1683 - 693.
35. 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.
36. Charlson, R. J., and H. Rodhe (1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 683-685.
37. Chebbi A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the Troposphere,

- Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233~4249.
38. Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi and H.M. Cho (1998) Number Concentration of Aerosol in Seoul During the Spring time of 1998 Proceedings on 14th International Clean Air & Environment Conference, 8-22 October 1998, Melbourne, Australia.
39. Chun. Y. S, K. O. Boo, J. Y. Kim, S. U. Park and M. H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(16), 18461-18469.
40. Draaijers G. P., E. P. Van Leeuwen, P. G. H. De Jong and J. W. Erisman (1997) Base-cation deposition in Europe-Part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest netrition, *Atmospheric Environment*, 31(24), 4159~4163.
41. EANET report (2009, 2008, 2007, 2006, 2005, 2004) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region.
42. 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.
43. Fujita S., A. Takahashi, J.H. Weng, L.F. Huang, H.K. Kim, C.K. Li, F.T.C. Huang, F.T. Jeng (2000), Precipitation chemistry in East Asia, *Atmospheric Environment*, 34, 525-537.
44. Galloway J. N., G. E. Likens, W. C. Keene, J. M. Miller (1982), The composition of precipitation in remote areas of the world, *Journal of Geophysical Reserch* , 87(11), 8771-8786.
45. Galloway J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOT and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.

46. 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.
47. 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
48. Huang D. Y., Y. G. Xu, B. Zhou, H. H. Zhang, J. B. Lan (2010), Wet deposition of nitrogen and sulfur in Guangzhou, a subtropical area in South China, *Environ Monit Assess*, 171, 429 - 439.
49. Huang K., G. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, A. Tang (2008), The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 89, 149 - 160.
50. Ichikawa Y., Hayami H., and Fujita S. (1998), A long-rang transport model for east Asia to estimate sulfur deposition in Japan, *J. Applied Meteorology*, 37, 1364-1374.
51. Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998), Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.
52. Kang C. H., Kim W. H., Ko H. J., Hong S. B. (2009), Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
53. Kang C. H., W. H. Kim and W. Lee (2003), Chemical Composition Characteristics of Precipitation at Two Sites in Jeju Island, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(3), 363-368.
54. Kaya G., and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3989.
55. Keene W. C. and J. N. Galloway (1984) Organic acidity in precipitation of north america, *Atmospheric Environment*, 18(11), 2491~2497.
56. Kramer M., M. schule, L. schutrz (1996) A method to determine rainwater

- solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291–3300.
57. Kumar N., U. C. Kulshrestha, A. Saxena, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava (1993) Formate and Acetate in Monsoon rainwater of Agra, India, *J. Geophys. Res.*, 98(D3), 5135–5137.
58. 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.
59. Oravajarvi K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinanen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to $PM_{2.5}$ Particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37, 1013–1022.
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.
64. Stumm W. and J. J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry*, Wiley, New York, PP180.
65. 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.

66. Zhiwei Hana, Hiromasa Uedaa, Tatsuya Sakurai. (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime. Atmospheric Environment, 40, 2360–2373.

