

## 2009~2010년 제주지역 강우의 오염 특성 연구 Pollution Characteristics of Rainwater at Jeju Island during 2009~2010

김기주 · 부준오 · 김원형 · 이운상 · 현동림 · 강창희\*

제주대학교 화학과

(2013년 9월 30일 접수, 2013년 11월 19일 수정, 2013년 11월 29일 채택)

Ki-Ju Kim, Jun-Oh Bu, Won-Hyung Kim, Yoon-Sang Lee,  
Dong-Rim Hyeon and Chang-Hee Kang\*

Department of Chemistry, Jeju National University

(Received 30 September 2013, revised 19 November 2013, accepted 29 November 2013)

### Abstract

The collection of rainwater samples was made at Jeju area during 2009~2010, and the major ionic species were analyzed. In the comparison of ion balance, conductivity, and acid fraction for the validation of analytical data, the correlation coefficients showed a good linear relationship within the range of 0.966~0.990. The volume-weighted mean pH and electric conductivity were 4.9 and 17.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectively, at the Jeju area. The volume-weighted mean concentrations of ionic species in rainwater were in the 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 ionic strength of rainwater was  $0.26 \pm 0.21$  mM during the study period. The composition ratios of ionic species were such as 50.1% for the marine sources ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), 30.9% for the anthropogenic sources ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), and 4.7% for the soil source ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ), and 3.1% for organic acids ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). From the seasonal comparison, the concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ , and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  increased in winter and spring seasons, indicating a reasonable possibility of long range transport from Asia continent. Especially, the acidifying contributions by major inorganic acids ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ ) and organic acids ( $\text{HCOO}^-$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) were 87.6% and 12.4%, respectively. In comparison by sectional inflow pathway of air mass during the rainy sampling days, the concentrations of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were relatively high when the air mass was moved from the China continent into Jeju area.

**Key words** : Rainwater components, Jeju Island, Ionic strength, Acidification, Neutralization

### 1. 서 론

대기오염은 국지적인 오염원 영향은 물론 장거리 이동에 의해 주변으로 확산되는 오염물질의 영향을 함께 받는다. 산성비를 유발하는 주요 반응성 대기오

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : [changhee@jejunu.ac.kr](mailto:changhee@jejunu.ac.kr)

염물질의 경우, 쉽게 국경을 넘어 주변국으로 이동하기 때문에 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 비화될 소지를 안고 있다. 특히 한반도를 포함한 동아시아 지역은 급속한 산업화의 영향으로 다량의 오염물질이 발생되고 있고, 월경(transboundary)성 오염물질이 국가 간 환경문제로 부각될 수 있다(Chun *et al.*, 1994). 동아시아지역의 산성비 문제는 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」결과가 보고되면서 그 심각성이 부각되었다(Kim *et al.*, 2006). 그리고 일부 연구에 따르면 아시아 지역 SO<sub>2</sub> 방출량은 1990년에 2,900만 톤이었지만 2020년에는 총 배출량이 8,000~11,000만 톤까지 증가할 수도 있을 것으로 예측하고 있다(Streets *et al.*, 2000; Carmichael *et al.*, 1997; Foell *et al.*, 1995).

동북아시아지역에서는 중국이 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 한국, 북한 등의 순으로 배출량이 많은 것으로 나타나고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). NASA INTEX-B mission의 결과를 보면 아시아지역 SO<sub>2</sub> 총 배출량은 2006년 기준으로 4710만 톤이며 이 중 중국의 배출량이 3100만 톤을 차지하고 있는 것으로 알려지고 있다. 그리고 2001년부터 2006년까지 배출량이 36% 증가한 것으로 보고되고 있다. 질소산화물 배출량 역시 빠른 속도로 증가하고 있다. 질소산화물은 아시아 총 배출량 3671만톤 중 2080만톤 정도가 중국에서 배출되고 있고, 배출량은 2001년부터 2006년까지 55% 증가하였다(Zhang, *et al.*, 2009).

반면에 한국의 이황산가스 발생량은 석탄산업의 사양화와 정유사의 탈황시설, 가정연료의 천연가스 사용 증가로 오히려 매년 2% 정도 감소하고 있어서 한국의 산성비 피해에 대한 중국의 영향은 시간이 지날수록 더 커질 것으로 예측된다. Shim and Park (2004)이 1990~1996년 중국의 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> 배출량을 기준으로 평가한 결과를 보면, 황은 연평균 40%, 질소는 49%가 중국으로부터 장거리 이동에 의해 유입된 것으로 추정하고 있다. 또 한·중·일 LTP 공동연구에 따르면 한반도에 침적되는 황산화물의 약 20% (46만5천 톤)가 중국에서 유입된 것으로 나타나고 있다. 이러한 원인은 중국이 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있고, 석탄의 황 함량이 1990년에 1.27%, 2000년에 1.08% 등으로 비교적 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 이에 반해 우리나라는 연간 SO<sub>2</sub> 배출량

이 약 50만 톤으로 동아시아 지역의 87%를 차지하고 있는 중국에 비해 약 5% 정도의 수준을 나타내고 있어서 중국의 영향이 점차 확대될 수 있다(Kang *et al.*, 1999).

산성비가 심각한 환경문제로 부각되었던 북미와 유럽의 경우 1980년대부터 체계적으로 산성비를 관리해오고 있다. 미국에서는 National Acid Precipitation Assessment Program (NADP)을 통해 200개 이상의 지정 측정소에서 산성비를 장기간 모니터링하고 있다. 유럽 역시 European Monitoring and Evaluation Program (EMEP)으로 30여 국가에서 80개 이상의 측정소에서 1980년대부터 산성비를 모니터링해오고 있다. 그리고 지속적인 관리와 SO<sub>2</sub> 발생량 감소로 이 지역의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 감소하는 추세를 보이고 있다(Okuda *et al.*, 2005). 그러나 동아시아지역의 산성비 문제는 1990년대 들어 더욱 심화되고 있다. 특히 중국을 중심으로 발생량이 증가하고 있고, 중국 동남부와 중부 지역에서 2004년 기준으로 30% 이상을 배출하고 있다(Huang *et al.*, 2008).

동아시아지역에서는 1993년에 산성비 전문가들이 참석한 국제회의가 일본에서 개최되었다. 그리고 그 후 지속적인 국제협의를 통해 동아시아지역 산성우 모니터링에 대한 국제 공동연구의 필요성이 제기되었다. 이러한 일련의 노력으로 2001년에는 한국, 중국, 일본 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성비 모니터링 네트워크(EANET, Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)가 본격 가동되었다. 그리고 산성비 피해를 줄이기 위한 국제협력 기반을 조성하였고, 이 지역의 산성우 모니터링 결과가 속속 보고되고 있다(EANET, 2013; Fujita *et al.*, 2000).

일본의 경우 1980년대부터 측정망을 구축하여 체계적으로 운영 중이며, 현재 50개 이상의 지동측정망을 구축하여 관리 중에 있다. Tokyo의 9개 지정 측정소에서 1990~2002년의 12년간 장기 측정된 결과를 보면, pH는 4.23~4.62, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 각각 43.5~76.2, 23.5~73.6 µeq/L를 나타내고 있다(Okuda *et al.*, 2005). 또한 중국에서도 최근 동남부의 산업단지 및 대도시를 중심으로 산성비 측정 결과들이 속속 발표되고 있다. Huang *et al.* (2008a, 2008b)이 동북아 주요 도시지역에서 강수의 화학조성을 비교한 결과를 보면, 중국의 Beijing, Nanjing, Shenzhen 지역 강수의 pH는 각각 6.01, 5.15, 5.02로 일본과 한국의 4.52,

4.70보다도 더 약한 산성을 띠고 있다. 그러나 이들 세 지역의  $\text{SO}_4^{2-}$  농도는 각각 24.89, 241.8, 74.3  $\mu\text{eq/L}$ 로 도쿄(50.2  $\mu\text{eq/L}$ ), 서울(70.9  $\mu\text{eq/L}$ ), 홍콩(48.6  $\mu\text{eq/L}$ )에 비해 훨씬 더 높은 농도를 나타내고 있다.  $\text{NO}_3^-$  농도 역시 세 지역에서 각각 84.1, 39.6, 22.1  $\mu\text{eq/L}$ 로 도쿄(30.5  $\mu\text{eq/L}$ ), 서울(29.9  $\mu\text{eq/L}$ ), 홍콩(18.9  $\mu\text{eq/L}$ )보다는 아주 높은 경향을 보이고 있다.

제주지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 자체오염원의 발생이 낮은 청정지역이다. 또한 지리적으로 한반도, 중국, 일본의 중앙에 위치하여 이들 인접 지역으로부터 유입되는 오염물질의 장거리 이동 영향을 평가하는데 아주 적합한 지역이다(Hong *et al.*, 2011). 본 연구는 제주지역에서 강우시료를 채취하여 주요 오염성분을 분석한 결과이다. 그리고 이를 기초로 강우 오염물질의 발생기원과 오염 특성을 조사하고, 강우의 산성화와 중화 반응에 관여하는 주요 성분의 기여도를 확인하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 강우 시료 채취

강우 시료는 제주대학교 자연과학대학 옥상(33.26° N, 126.33° E)에 강우 채취기를 설치하여 2009년 1월부터 2010년 12월까지 매 강우별로 채취하였으며 총 시료의 수는 93개이다. 연구에 사용한 강우채취기(Shinil, SL-4-001, Korea)는 빗물 센서가 부착된 자동 시스템으로 강우 전후에 커버가 자동으로 개폐되도록 제작되었다. 강우채취기의 채수구는 내경이 253 mm인 스테인레스강 재질이며, 내부는 테프론으로 코팅되어 있다. 채수구는 시료 채취 전후에 탈이온수로 세척하여 오염을 방지하였다. 채취한 시료는 실험실로 옮긴 후 일부를 분취하여 pH와 전기전도도를 측

정하였고, 분석용 시료는  $-20^\circ\text{C}$  냉동고에 보관한 상태에서 주요 이온성분 분석에 이용하였다. 또 일부는 소량을 분취하여 클로로포름 한두 방울을 가한 후  $-20^\circ\text{C}$  냉동고에 보관한 상태에서 유기산 분석에 이용하였다.

### 2.2 강우 시료 분석

강우의 pH는 pH 미터(ORION, 720A/81-02 Electrode, USA)를 사용하여 측정하였다. 강우 시료 일부를 분취하여 온도를  $25^\circ\text{C}$  정도로 조절한 후 측정하였고, pH 미터는 Orion사의 pH 4.10과 6.97 완충용액(low ionic strength buffer)을 사용하여 교정하였다. 전기전도도는 전도도 미터(Thermo Electron, ORION 3 STAR, 013005MD Electrode, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 시료의 온도는 약  $25^\circ\text{C}$ 가 되도록 조절하였고, 전도도미터는 NaCl 표준용액(141.3  $\mu\text{S/cm}$ )을 사용하여 교정하였다.

강우 이온 분석에는 IC(Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하였고, 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 Metrosep Cation C4-150 column, 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ )은 Metrosep A-SUPP-5 column을 이용하여 분석하였다. 또한 유기산과 일부 미량 성분( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) 분석에는 Metrohm, Modula IC(Metrosep A-SUPP-16 column)와 Dionex, DX-500 IC(IonPac AG11/IonPac AS11 column)를 이용하였다. IC 분석 시 검정곡선은 각 성분의 농도 범위에 따라 주요 이온성분은 0.10~10 mg/L, 유기산과 미량 성분들은 10~500  $\mu\text{g/L}$ 의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 표준용액은 1차 표준물질(Aldrich Chemical, ~99.999%)을 사용하여 1000 mg/L 용액을 조제한 후 이를 초순수로 적절히 희석하여 사용하였다. 이때 검정곡선의 직선성은 상관계수( $r$ )가 0.999 이상이 되도록 기기조건을 조절하였다. 또한 IC

Table 1. Instrumental conditions for ion chromatography analysis.

	Cation analysis	Anion analysis	Organic acid analysis	
IC Column	Metrohm Modula IC Metrosep Cation C4-150	Metrohm Modula IC Metrosep A-SUPP-5	Metrohm Modula IC Metrosep A-SUPP-16	Dionex DX-500 IonPac AG11/ IonPac AS11
Eluent	4.0 mM nitric acid	1.0 mM $\text{NaHCO}_3$ / 3.2 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	25.0 mM NaOH/ 3.0 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5 mM NaOH/ 5.0 mM NaOH
Suppressor	non-suppressed	100 mM $\text{H}_2\text{SO}_4$	100 mM $\text{H}_2\text{SO}_4$	ASRS
Flow Rate	1.0 mL $\text{min}^{-1}$	0.7 mL $\text{min}^{-1}$	1.5 mL $\text{min}^{-1}$	1.2 mL $\text{min}^{-1}$
Injection Volume	50 $\mu\text{L}$	50 $\mu\text{L}$	50 $\mu\text{L}$	200 $\mu\text{L}$

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

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

의 기기검출한계 (IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차를 구하고 여기에 Student-t 값 (98% 신뢰수준에서 3.14)을 곱하여 구하였으며, 강우 이온 분석 시의 IC 조건과 기기검출한계 (IDL)는 표 1~2와 같다.

**2.3 역계적 분석**

역계적 분석에는 미국 해양대기청 (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)의 HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였고, 기상자료는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다 (Draxler and Rolph, 2013; Kim *et al.*, 2004). 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4~5일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 고려하여 역계적 분석의 모사시간을 5일 (120시간), 측정 지점의 좌표는 제주대학교 (33.26° N, 126.33° E)를 기점으로 설정하였다. 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 분석 데이터의 QA/QC**

강우 성분은 용해된 미량 성분을 분석해야 하기 때문에 시료 채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 결과가 크게 달라질 수 있다. 본 연구에서는 분석 결과의 정확도 향상을 위해 이온수지, 측정 전도도와 이론 전도도, 산분율 (Acid fraction) 비교법으로 데이터의 정도 보증 및 관리 (QA/QC)를 실시하였다. 일반적으로 강우 분석 데이터의 QA/QC는 주로 양이온과 음이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지 비교법, 측정 전도도와 계산 전도도를 비교하는 전기 전도도 비교법이 많이 이용되고 있다.

**Table 3. Comparison of ion balance, electric conductivity and acid fraction by linear regression analysis (n=93).**

Parameter	Correlation coefficient (r)	Slope	Intercept
Ion Balance	0.971	1.039	8.372
Conductivity	0.990	0.909	1.425
Acid Fraction	0.966	1.306	0.004

그러나 추가로 산분율 비교법을 적용할 경우, 이온 농도는 물론 pH, 전도도를 포괄하여 종합적으로 데이터의 정확도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 아래의 (1), (2) 식에 의해 산분율을 계산하였고, 두 식에 의해 계산된 산분율 (AF)을 비교하여 데이터의 신뢰도를 평가하였다 (Krämer *et al.*, 1996). 식에서  $\bar{\Lambda}_{eq, Cat}$ 는 양이온 (H<sup>+</sup> 제외)의 농도가중 평균당량전도도이고,  $\bar{\Lambda}_{eq, An}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도,  $\Lambda_{eq, H^+}$ 는 H<sup>+</sup>의 당량전도도이다.

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \tag{1}$$

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}_{eq, Cat} + \bar{\Lambda}_{eq, An}}{\left[ \frac{\sigma}{[H^+]} - \Lambda_{eq, H^+} + \bar{\Lambda}_{eq, Cat} \right]} \tag{2}$$

연구 기간의 강우 분석 데이터를 위의 세 가지 방법으로 비교하여 그 결과를 표 3에 수록하였다. 표의 결과와 같이 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 이온수지는 상관계수 (r)가 0.971을 나타내었다. 또 이온 분석농도로부터 이론적으로 계산한 전도도와 실제 측정된 전도도 간에는 상관계수가 0.990으로 높은 상관관계를 나타내었다. 그리고 위의 식에 의해 두 가지 방법으로 계산한 산분율 간에는 상호 상관계수가 0.966을 나타내었다. 이처럼 세 가지 방법에 의해 비교한 상관계수가 모두 높은 상관

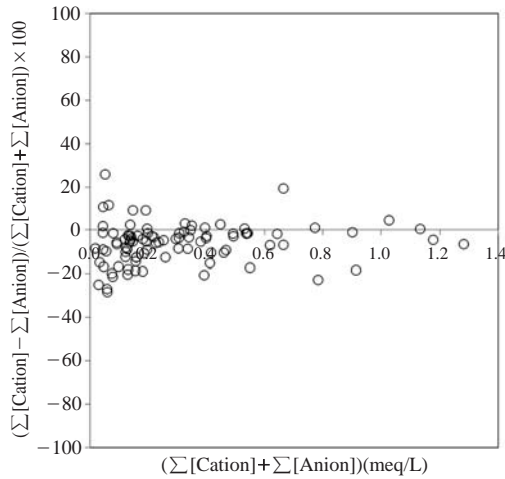


Fig. 1. Scattergram of  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$  versus  $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$ .

성을 보였고, 본 연구의 분석 데이터들은 비교적 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 추정된다.

또한 양이온과 음이온 농도합 간의 편차를 확인하기 위하여 두 값의 불균형도(% imbalance)를 조사하였다. 이를 위해 이온농도합( $\Sigma[\text{Cation}] + \Sigma[\text{Anion}]$ )에 대한 불균형도( $(\Sigma[\text{Cation}] - \Sigma[\text{Anion}]) / (\Sigma[\text{Cation}] + \Sigma[\text{Anion}]) \times 100$ )의 분산도를 확인하였고 그 결과를 그림 1에 도시하였다. 일반적으로 강우 분석에서 데이터의 분산도가 25% 이하이면 분석 데이터가 비교적 양호한 결과를 나타내는 것으로 평가하고 있다. 이 기준은 연구자의 연구목적에 따라 다소 차이를 보인다. Galloway *et al.* (1982)은 초기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 이후 여러 연구들에서 25%로 설정하고 있다. 이처럼 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없을 경우 어느 정도 완화된 기준을 적용할 수 있다(Liken *et al.*, 1987). 본 연구에서는 이온 농도가 낮을수록 % imbalance가 크고, 높을수록 낮은 경향을 나타내었다. 그리고 총 93개의 데이터 중에서 3개를 제외한 나머지 데이터들이 25% 미만의 범위를 보여 양이온과 음이온이 비교적 양호한 균형을 유지하는 것으로 평가되었다.

### 3.2 강우 이온 농도 및 계절 특성

#### 3.2.1 강우 이온 농도

제주 지역에서 2년간 채취한 총 93개 강우 시료들

Table 4. The volume-weighted mean pH, conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and ionic concentrations ( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of rain-water.

Components	Spring (n=26)	Summer (n=34)	Fall (n=20)	Winter (n=13)	Overall (n=93)
Precipit. (mm)	579	1382	496	324	2781
pH	4.9	4.9	4.9	4.6	4.9
Conductivity	19.4	12.9	22.9	28.0	17.8
$\text{H}^+$	12.1	12.6	14.1	22.9	13.9
$\text{NH}_4^+$	23.4	13.6	17.1	35.8	18.9
$\text{Na}^+$	48.0	27.3	78.0	55.9	44.0
$\text{K}^+$	2.4	2.6	5.8	2.9	3.2
$\text{Mg}^{2+}$	13.3	11.3	22.1	15.2	14.1
nss- $\text{Ca}^{2+}$	17.5	6.1	7.2	17.1	10.0
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	34.5	21.0	28.8	53.3	28.9
$\text{PO}_4^{3-}$	0.8	0.7	3.5	14.4	2.8
$\text{NO}_2^-$	0.2	2.2	4.6	1.4	2.1
$\text{NO}_3^-$	20.5	12.2	18.3	30.4	17.1
$\text{Cl}^-$	50.0	31.4	81.2	58.8	47.3
$\text{HCO}_3^-$	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4
$\text{F}^-$	1.4	1.2	1.3	1.1	1.2
$\text{HCOO}^-$	6.3	3.5	2.5	4.1	4.0
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	3.9	1.9	2.3	3.0	2.5
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.0 <sub>8</sub>	0.0 <sub>9</sub>	0.0 <sub>8</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.0 <sub>9</sub>

에 대한 pH, 전기전도도, 이온성분 농도를 표 4에 수록하였다. 표에서  $\text{HCO}_3^-$  농도는  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH} - 11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(Avila, 1996). 또 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 과 nss- $\text{Ca}^{2+}$ 은 비해염(non-sea salt) 황산과 칼슘 농도로 “[nss- $\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.121 \times [\text{Na}^+]$ ”와 “[nss- $\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 0.044 \times [\text{Na}^+]$ ” 식에 의해 계산한 결과이다(Seto *et al.*, 2000). 식에서  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Na}^+]$  농도는 모두 당량농도( $\mu\text{eq}/\text{L}$ )이다.

제주지역 강우의 부피가중평균 pH는 4.9로 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸고, 부피가중평균전기전도도는  $17.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 조사되었다. 또 연구 기간의 pH 빈도와 주요 성분들의 분포를 조사해 본 결과, 그림 2에서 보는 바와 같이 pH 5.0 이하가 전체의 54.9%이었고, 이 중 pH 4.5~5.0가 전체의 40.9%로 가장 많은 비율을 차지하였다. 그리고 pH에 따른 이온성분의 농도는 pH 4.5 이하에서 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NH}_4^+$ 과 nss- $\text{Ca}^{2+}$ 에 비해 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 pH 5.5 이상에서는 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 에 비해 상대적으로  $\text{NH}_4^+$ , nss- $\text{Ca}^{2+}$  농도가 더 높은 경향을 보였다.

또 연구기간의 이온성분 농도는 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,

Cl<sup>-</sup> 함량이 43.3%를 차지하여 해양 영향을 많이 받은 것으로 조사되었다. 다음으로 2차 오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 함량이 30.9% 비율을 차지하였다. 그리고 토양 지표성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>은 전체의 4.7%의 조성을 보였다.

또한 본 연구의 제주지역 강우 분석결과를 국내 청정지역인 고산과 안면도, 그리고 외국의 일본 Okinawa, 중국 Shenzhen과 Shanghai, 타이완 남부지역과 비교해 본 결과, 표 5와 같이, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 농도는 Shenzhen을 제외한 나머지 지역보다 1.1~7.6배 낮았다.

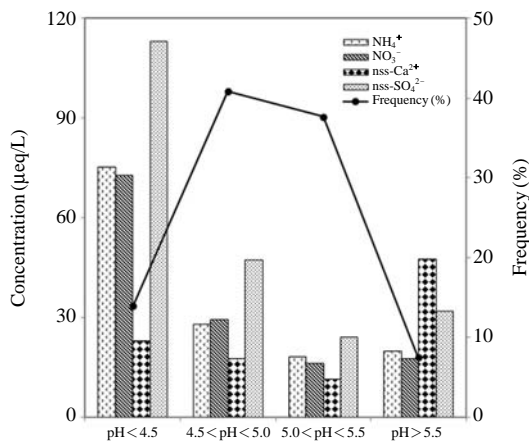


Fig. 2. Major ionic concentrations corresponding to the pH ranges of rainwater.

그리고 2차 오염 물질 (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 농도는 중국의 Shenzhen과 Shanghai, 타이완 남부 지역에 비해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 1.2~5.7배, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 각각 0.9~2.9, 1.7~4.4배 더 낮은 농도를 나타내었다. 반면에 국내 청정지역인 고산과 안면도에 비해서는 채취 시기가 다르지만 세 성분이 모두 1.3~2.0배 더 낮은 농도를 나타내었다.

3. 2. 2 강우 성분의 계절 특성

강우 시료를 계절별로 분류하여 각각의 pH, 전기전도도, 이온농도를 비교하였다(표 4). 비피가중 pH는 봄, 여름, 가을에는 모두 4.9 정도로 유사하나 겨울에는 4.6으로 더 낮았다. 또 전기전도도는 여름철에 12.9 µS/cm로 가장 낮고, 겨울철에 28.0 µS/cm로 높은 경향을 보여 강우량에 따른 이온농도의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 또한 강우의 이온세기를 구하여 강우의 오염도를 비교해 보았다. 이온세기는 강우의 오염 정도를 간접적으로 평가하는 기준으로 10<sup>-4</sup> M 이하의 값을 보일 때 강우가 비교적 순수한 상태를 유지한다고 볼 수 있다. 본 연구기간 제주지역 강우는 전체적으로 0.20±0.18 mM의 이온세기를 나타내었고, 38.7% 정도가 순수한 빗물의 특성을 보였다. 이를 계절별로 보면 봄에 0.22±0.19 mM, 여름 0.14±0.15 mM, 가을 0.26±0.21 mM, 겨울 0.25±0.11 mM로 겨울이 가장 높고, 상대적으로 여름에 낮은 경향을 보이고 있다. 그리고 계절별로는 각각 30.8, 58.8,

Table 5. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations (µeq/L) of rainwater in Jeju Island and other sites.

Site	This study	Gosan <sup>a</sup>	Anmyeon <sup>b</sup>	Okinawa <sup>c</sup>	Shenzhen <sup>d</sup>	Shanghai <sup>e</sup>	Southern Taiwan <sup>f</sup>
pH	4.9	4.74	4.81	4.93	4.56	4.49	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.9	36.0	26.5	9.5	33.5	80.68	50.2
Na <sup>+</sup>	44.0	57.8	46.6	308.0	11.2	50.11	97.1
K <sup>+</sup>	3.2	8.1	2.7	9.4	1.75	14.89	10.9
Ca <sup>2+</sup>	11.9	15.4	15.2	25.2	35.4	203.98	53.4
Mg <sup>2+</sup>	14.1	14.6	10.4	63.9	3.26	29.64	32.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	34.3	47.6	42.3	53.9	64.7	199.59	40.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.1	24.8	20.4	7.0	21.9	49.80	15.7
Cl <sup>-</sup>	47.3	79.1	46.4	351.0	20.6	58.34	63.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.8	-	-	-	-	0.33	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.1	-	-	-	-	0.23	-
F <sup>-</sup>	1.2	-	1.9	-	1.72	11.01	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.4	-	-	-	-	-	-
HCOO <sup>-</sup>	4.0	-	-	-	0.10	0.06	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2.5	-	-	-	0.03	0.36	-
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	-	-	-	-	0.00 <sub>3</sub>	-

<sup>a</sup>EANET (2013), <sup>b</sup>Kim et al. (2005), <sup>c</sup>Sakihama et al. (2008), <sup>d</sup>Huang et al. (2010), <sup>e</sup>Huang et al. (2008a, 2008b), <sup>f</sup>Tasi et al. (2011)



35.0, 7.7% 정도가 순수 빗물의 특성을 나타내었다 (Tsai *et al.*, 2011; Sequeira and Lung, 1995).

강우 성분들 중  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  해염성분은 겨울철과 겨울철에 각각 78.0, 81.2  $\mu\text{eq/L}$ 와 55.9, 58.8  $\mu\text{eq/L}$ 로 여름철에 비해 약 2.5~3.0배 높은 농도를 보였다. 이처럼 가을, 겨울철에 높은 농도를 나타내는 것은 낮은 강우량과 강한 바람에 의한 해염 영향으로 보인다.

강우의 산성화와 가장 관련이 큰  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$  농도는 계절별로 큰 차이를 보였다.  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 겨울철에 53.3  $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높으나 여름철에 21.0  $\mu\text{eq/L}$ 로 2.5배 차이를 보였다.  $\text{NO}_3^-$  농도 역시 겨울에 30.4  $\mu\text{eq/L}$ , 여름에 12.2  $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 차이를 보였고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 함께 강우량 차이, 북서풍 계열이 우세한 시기의 장거리 이동 영향 등을 종합적으로 고려해야 할 것으로 보인다.  $\text{NH}_4^+$  농도 역시  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 유사하게 겨울철 (35.8  $\mu\text{eq/L}$ )에 높고, 여름철 (13.6  $\mu\text{eq/L}$ )에 낮아  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 동일한 계절적 발생기원 특성을 나타내는 것으로 추정된다.

반면에  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 봄철과 겨울철이 각각 17.5, 17.1  $\mu\text{eq/L}$ 로 여름철 (6.1  $\mu\text{eq/L}$ )보다 약 3배 더 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 봄과 겨울철에 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 가 농도가 높은 것은 제주지역의 주 풍향과 관련이 큰 것으로 보인다. 봄철에는 북서 계열, 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있고, 이 시기에  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 높은 것은 대륙에서 이동한 토양입자들이 대기 중으로 유입되어 조성에 영향을 미친 것으로 추정된다. 특히 황사가 집중되는 봄철에 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 의미한다.

### 3. 4 강우의 산성화 및 중화 특성

#### 3. 4. 1 산성화 특성

강우의 산성화를 유발하는 주요 물질은  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , 유기산 등이 대표적이다. 따라서 강우의 산성 음이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  농도를 측정하면 이들의 산성화 기여율을 유추할 수 있다. 그러나 청정지역의 경우  $\text{Cl}^-$ 는 주로 해염에서 유입되고 강우의 pH에 미치는 영향은 미미한 것으로 조사되고 있다. 따라서 대표적인 강우 산성화 물질은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 유기산 이온의 양을 측정하여 추정할 수 있다. 반면에 이러한 산성 물질은 주로  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  등

의 염기성 물질에 의해 중화되고 있고, 강우의 염기성 양이온인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  농도를 측정하면 중화도를 유추할 수 있다 (Kim *et al.*, 2006). 강우의 산성도를 평가하기 위한 방법으로는 자유산성도 (free acidity)가 이용된다. 자유산성도는  $\text{H}^+$ 을 내놓는 물질의 당량농도 합과 대기화학적으로 염기성으로 작용하는 물질의 당량농도 합을 구하여 중화 정도를 파악하기 위한 것으로 “Free acidity (%) =  $\frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{\sum[\text{acidic anions}]_{\text{eq}}} \times 100$ ” 식에 의해 구할 수 있다 (Draaijers *et al.*, 1997; Galloway and Keene, 1989). 이렇게 구한 제주지역 강우의 자유산성도는 28.5% 이었으며, 계절별로는 봄철이 22.0%로 가장 낮고, 여름철에 35.8%로 가장 높은 결과를 나타내었다.

제주지역 강우에서 각 산성화 원인 물질의 기여도를 알아보기 위하여 다음의 식에 의해 산성화 기여율을 조사하였다. 식에서  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분의 당량농도 합이며,  $[X]$ 는 이들 성분 각각의 당량농도이다 (Hong *et al.*, 2011).

Acidity contribution (%)

$$= \frac{[X]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

이 식에 의해 제주지역 강우에서 무기산 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )과 유기산 ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )의 산성화 기여율을 계산하였고, 그 결과를 표 6에 수록하였다. 표의 결과와 같이 연구기간에 무기산에 의한 산성화 기여율이 87.6%로 제주지역 강우의 산성화는 주로 이들 무기산 성분들에 의해 진행되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 계절별로는 무기산에 의한 산성화 기여율이 84.3~92.2%의 범위를 나타내었다. 겨울철에 무기산에 의한 산성화 기여율이 가장 높은 반면에 장마기간에 가장 낮은 기여율을 나타내었다.

Table 6. Acidity contributions (%) of acidic anions in rain-water.

Season	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Spring	52.9	31.4	9.7	6.0
Summer	54.4	31.6	9.1	4.9
Fall	55.5	35.3	4.8	4.4
Winter	58.7	33.5	4.5	3.3
Overall	55.0	32.6	7.6	4.8

반면에 유기산에 의한 산성화 기여율은 12.4%로 무기산에 비해 훨씬 더 낮은 결과를 나타내었다. 계절별 유기산에 의한 산성화 기여율은 7.8~15.7%의 범위를 나타내었고, 봄철에 유기산에 의한 산성화 기여율이 가장 높았으며, 겨울철에 낮은 기여율을 나타내었다. 특히 식물의 성장기인 봄과 여름철에는 유기

산에 의한 산성화 기여율이 높은 반면에, 식물의 비성장기인 가을과 겨울철에는 낮은 특성을 나타내었다.

3. 4. 2 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화 기여도는 다음의 식으로부터 중화인자(NF, neutralization factor)를 구하여 평가할 수 있다. 식에서 [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], [nss-Ca<sup>2+</sup>]는 각 성분의 당량농도이다(Galloway and Keene, 1989).

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

Table 7. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate.

Season	NF(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	NF(nss-Ca <sup>2+</sup> )
Spring	0.39	0.39
Summer	0.35	0.25
Fall	0.34	0.18
Winter	0.39	0.25
Overall	0.37	0.27

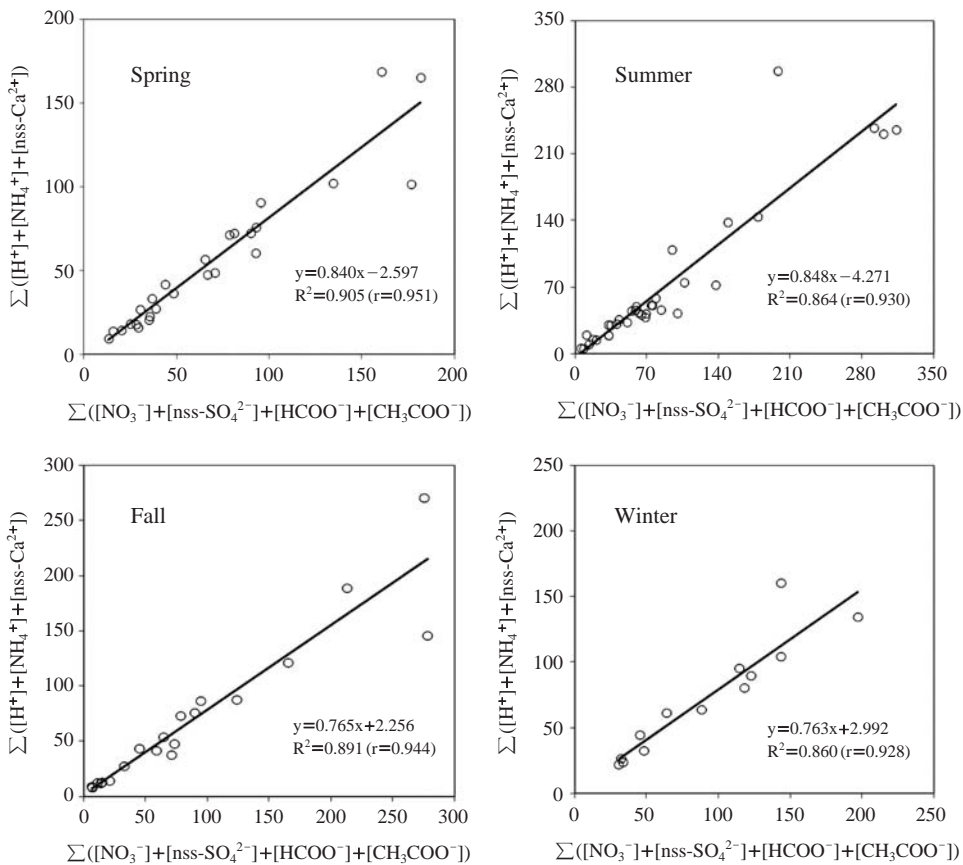


Fig. 3. Seasonal comparison of correlations between  $\sum([H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}])$  and  $\sum([NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-])$ .



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

위 식에 의해 계산한 제주지역 강우의 중화인자는  $NH_4^+$ 에 의한 중화인자가 0.37이었고,  $nss-Ca^{2+}$ 에 의한 중화인자는 0.27을 나타내었다. 그리고 계절별 중화인자는 표 7과 같이 봄철에  $NH_4^+$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 에 의한 중화인자가 모두 0.39를 나타내어 다른 계절에 비해 이 두 가지 성분에 의한 중화인자가 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 봄철 황사의 영향으로 판단된다. 가을철에는 각각 0.34, 0.18로 두 가지 성분에 의한 중화인자가 가장 낮은 수치를 나타내었다. 따라서 제주지역에서는 암모니아에 의한 중화가 가장 많이 일어나며, 암모니아와 탄산칼슘에 의한 중화율 합이 52~78%로 대부분이 이 두 가지 성분에 의해 중화되고 있음을 알 수 있었다.

주요 산성 음이온인 ( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ )의 합과 수소이온과 염기성 양이온 ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ )의 합 간의 상관성을 조사하여 그림 3에 나타내었다. 즉, 산성 음이온 농도 합 ( $[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]$ )과 수소이온 및 염기성 양이온 농도 합 ( $[H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}]$ ) 간의 상관성이 클수록 강우의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 반대로 이들의 상관성이 낮을수록 강우의 산성화 및 중화는 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다 (Kaya and Tuncel, 1997). 그림 3과 같이 제주지역의 계절별 강우의 산성화 물질과 중화 물질의 상관성을 조사해 본 결과, 상관계수(r)가 0.936으로 비교적 큰 값을 보였다. 계절별로는 겨울철에 0.928로 다른 계절에 비해 비교적 낮은 상관성을 보였으며, 봄철과 여름철, 가을철에는 각각 0.951, 0.930, 0.944를 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 제주지역 강우의 산성화 및 중화과정에서 이들 성분 외에 다른 산성 음이온과 염기성 양이온의 기여도는 그리 크지 않은 것으로 추정된다.

### 3.5 강우 성분의 유입 경로

동아시아 지역의 대기오염물질의 장거리 이동 문제는 국가 간의 중요 현안 과제이며 이에 대한 현황 파악과 조사가 필요하다. 북미지역에서는 1980년대 후반부터 산성오염물질의 장거리 이동 현상에 대한

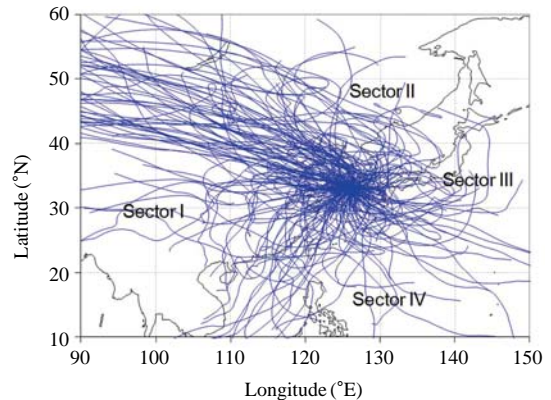


Fig. 4. Backward trajectories of air mass inflows on rain-water sampling dates.

연구가 수행되었다. 그리고 일본의 경우에는 1990년 초반부터 서해 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다 (Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 또한 1990년대에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A와 B의 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는  $SO_2$ 에 의해 영향을 받는 것으로 나타나고 있다 (Thronton *et al.*, 1999, 1997). 이처럼 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가 간 월경 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다.

강우 성분의 유입 경로를 추적하기 위하여 강우시료 채취 시기의 기류 이동을 HYSPLIT4 역궤적 분석법으로 추적하였다 (Draxler and Rolph, 2013). 그리고 역궤적 분석 결과를 기초로 그림 4와 같이 제주도를 중심으로 주변지역을 I (중국대륙), II (한반도), III (동해), IV (북태평양) 네 구간으로 구분하여 기단의 이동경로를 비교하였다. 연구기간에 기류는 중국대륙에서의 유입 빈도가 가장 높고, 동해에서의 빈도가 가장 낮았다.

구간별로 강우 이온의 농도를 비교한 결과, 그림 5와 같이 주요 이온 성분들은 I구간에서 기류가 이동했을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV구간에서는 상대적으로 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 강우의 산성화와 중화에 영향을 미치는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  성분들을 중심으로 구간별 농도를 비교해 본 결과,  $nss-SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 은

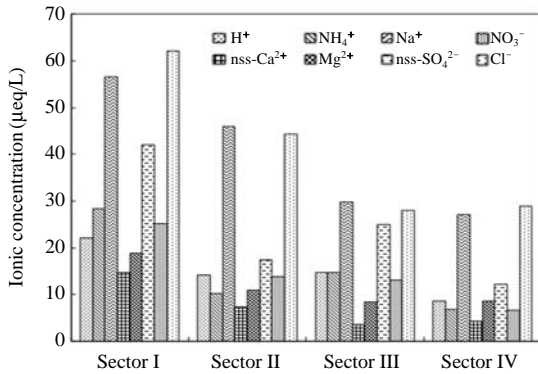


Fig. 5. Sectional ionic concentrations in accordance with the inflow pathway of air mass.

중국대륙에서 기류가 유입되는 I구간에서 각각 42.0, 25.1 µeq/L로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 한반도에서 기류가 이동한 II구간에서는 이들 성분의 농도가 각각 17.4, 13.8 µeq/L, 동해에서 이동한 III구간에서는 각각 25.0, 13.2 µeq/L로 서로 다소 높거나 비슷한 농도를 나타내었다. 그러나 북태평양에서 기류가 유입된 IV구간에서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 12.3, 6.5 µeq/L로 다른 구간들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 또한 nss-Ca<sup>2+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 성분 역시 I구간에서 각각 14.7, 28.5 µeq/L로 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV구간에서는 이들의 농도가 각각 4.4, 6.9 µeq/L로 훨씬 더 낮은 경향을 보였다. 이러한 역학적 분석 결과들을 종합해 보면, 제주지역 강우에서 인위적 기원 성분과 토양기원 성분들은 대체적으로 기단이 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높은 경향을 보이고 있다. 반면에 기류가 북태평양이나 동해에서 유입이 되었을 때는 이들 성분들의 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 이러한 결과로 미루어 보아 제주지역 강우는 중국의 오염 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

4. 결 론

제주지역 강우의 주요 이온성분을 분석한 결과로부터 오염특성을 조사한 결과, 강우의 부피가중 평균 pH는 4.9로 약산성을 나타내었다. 전기전도도는 17.8 µS/cm, 이온세기는 0.20±0.18 mM로 38.7% 정도가

순수강우의 수준을 유지하였으며 가을이 높고 상대적으로 여름철에 더 낮은 경향을 보였다. 강우 산성도에 따라 pH 4.5 이하일 때 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 높은 반면, pH 5.5 이상일 때 상대적으로 nss-Ca<sup>2+</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 계절별로는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 주로 겨울과 봄철에 높은 농도를 보이고 여름철에 낮은 농도를 나타내었다.

무기산(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 산성화 기여율은 87.6%이었으며, 계절별로는 겨울철에 92.2%로 가장 높고, 장마기간에 82.1%로 낮게 나타났다. 또 유기산(HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)의 산성화 기여율은 12.4%이었고, 장마기간에 높고 겨울철에 낮은 경향을 보였다. 반면에 NH<sub>3</sub>에 의한 중화율은 37%이었고, 계절별로는 봄철에 39%로 가장 높고 여름철에 33%로 낮게 나타났다. 그리고 CaCO<sub>3</sub>에 의한 중화율은 27%로 봄철에 가장 높고 가을철에 낮은 경향을 보였다. 또한 산성 음이온 농도합((nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>])과 수소와 염기성 양이온 농도 합([H<sup>+</sup>]+[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]+[nss-Ca<sup>2+</sup>]) 간의 상관계수는 0.936이고, 계절별로는 0.907~0.975의 범위를 보여 이들 성분들이 강우의 산성화와 중화에 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었다.

역학적 분석법으로 기류이동 구간별 강우이온 농도를 비교해 본 결과, 주요 인위 기원 성분들은 대체로 기단이 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높은 경향을 보여 중국의 오염 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호: NRF-2010-0025296).

References

Avila, A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, Atmos. Environ., 9, 1363-1365.  
 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.
- Chun, Y.S., H.M. Cho, and W.T. Kwon (1994) Trajectory analysis on acid rain observed in the central part of Korea during 1992 to 1993, *J. KAPRA*, 10(3), 175-182.
- 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, *Atmos. Environ.*, 31(24), 4159-4163.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website ([http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)).
- EANET, Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (2013) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001-2011, Network Center for EANET (<http://www.eanet.asia/product/>).
- 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, and D. Zhao (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in asia, *Water, Air & Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
- Fujita, S., A. Takahashi, J.H. Weng, L.F. Huang, H.K. Kim, C.K. Li, F.T.C. Hunag, and F.T. Jeng (2000) Precipitation chemistry in East Asia, *Atmos. Environ.*, 34, 525-537.
- Galloway, J.N., G.E. Likens, W.C. Keene, and J.M. Miller (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, 87(11), 8771-8786.
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCOOH}_T$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}_T$  in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bando, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia, *Water, Air & Soil Pollution*, 130, 373-378.
- Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bando, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997)  $\text{SO}_2$  and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *J. Aerosol Research*, 12, 91-95.
- Hong, S.B., W.H. Kim, H.J. Ko, S.B. Lee, D.E. Lee, and C.H. Kang (2011) Characteristics of formate and acetate concentrations in precipitation at Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 101, 427-437.
- 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.
- Huang, K., G. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, and A. Tang (2008a) The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 89, 149-160.
- Huang, Y., Y. Wang, and L. Zhang (2008b) Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China, *Atmos. Environ.*, 42, 3740-3750.
- Kang, G.U., I.K. Oh, and H.K. Kim (1999) Seasonal variations of acidity and chemistry of precipitation in Iksan Area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15(4), 393-402. (in Korean with English abstract)
- Kaya, G. and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmos. Environ.*, 31(23), 3987-3992.
- Kim, N.K., Y.P. Kim, C.H. Kang, and K.C. Moon (2004) Characteristics of nitrate concentration measured at Gosan: Measurement data of  $\text{PM}_{2.5}$  and TSP between 1998 and 2002, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(1), 119-128. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.B., B.C. Choi, S. Kim, S.Y. Oh, J.C. Choi, S.Y. Bang, and K.S. Cho (2005) The characteristics for precipitation acidity at KGAWO in Anmyeon, *J. Korean Meteorological Society*, 41(4), 651-660.
- Kim, S.B., B.C. Choi, S.Y. Oh, S. Kim, and G.U. Kang (2006) Acidity and chemical composition of precipitation at background area of the Korean Peninsula (Anmyeon, Uljin, Gosan), *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 15-24. (in Korean with English abstract)
- Krämer, M., M. Schüle, and L. Schütz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmos. Environ.*, 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.
- NASA, National Aeronautics and Space Administration (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.html](http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2006/gas_transport_prt.html)).
- 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, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419-4449.
- Sakihama, H., M. Ishiki, and A. Tokuyama (2008) Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan. *Atmos. Environ.*, 42(10), 2320-2335.
- Seto, S., M. Oohara, and Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
- Shim, J.M. and S.U. Park (2004) Acidic loadings in South Korean ecosystems by long-range transport and local emissions, *Atmos. Environ.*, 38(33), 5623-5636.
- 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, *Atmos. Environ.*, 29(18), 2439-2447.
- Streets, D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985~1997, *Atmos. Environ.*, 34, 4413-4424.
- 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, *J. Geophys. Res.*, 104, 5845-5854.
- 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, *J. Geophys. Res.*, 102, 28489-28499.
- 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, *Atmos. Environ.*, 45, 3535-3547.
- Zhang, Q., D.G. Streets, G.R. Carmichael, K.B. He, H. Huo, A. Kannari, Z. Klimont, I.S. Park, S. Reddy, J.S. Fu, D. Chen, L. Duan, Y. Lei, L.T. Wang, and Z.L. Yao (2009) Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5131-5153.