

碩士學位論文

1997 ~ 2003년 제주지역 강수 오염  
물질의 발생기원에 관한 연구

濟州大學校 大學院

化學科

玄 珍 旭

2005年 2月

碩士學位論文

1997 ~ 2003년 제주지역 강수 오염  
물질의 발생기원에 관한 연구

濟州大學校 大學院

化學科

玄 珍 旭

2005年 2月

1997 ~ 2003년 제주지역 강수 오염  
물질의 발생기원에 관한 연구

指導教授 金 原 亨

玄 珍 旭

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2005年 2月

玄珍旭의 理學 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 大學院

2005年 2月

Study on The Polluting Origins of Rainwater  
Components In Jeju Area from 1997 to 2003

Jin-Wuk Hyun

(Supervised by professor Won-Hyung Kim)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF  
NATURAL SCIENCE

2005. 2.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| ABSTRACT .....             | i   |
| List of Tables .....       | iii |
| List of Figures .....      | iv  |
| <br>                       |     |
| I. 서 론 .....               | 1   |
| II. 실 험 .....              | 6   |
| 1. 측정소 설치 .....            | 6   |
| 2. 측정기기 .....              | 6   |
| 3. 시료 채취 및 분석 .....        | 8   |
| 1) 강수 시료의 채취 .....         | 8   |
| 2) 강수 시료의 분석 .....         | 9   |
| 3) 음이온, 유기산 및 MSA 분석 ..... | 9   |
| 4) 양이온 분석 .....            | 10  |
| III. 결과 및 고찰 .....         | 12  |
| 1. 분석 신뢰도 조사 .....         | 12  |
| 1) 이온 수지 비교 .....          | 12  |
| 2) 전기 전도도 비교 .....         | 18  |
| 3) 산분율 비교 .....            | 23  |
| 2. 강수 성분의 조성 .....         | 26  |
| 1) 강수 성분의 조성 비교 .....      | 26  |
| 2) 강수의 이온 세기 .....         | 29  |
| 3) 연도별 농도 비교 .....         | 34  |
| 4) 계절별, 월별 농도 비교 .....     | 41  |
| 3. 강수 성분의 특성 .....         | 46  |
| 1) 상관관계 .....              | 46  |
| 2) 산성화 특성 .....            | 49  |
| 3) 중화 특성 .....             | 54  |

|                  |    |
|------------------|----|
| 4) 유기산의 영향 ..... | 57 |
| 5) 요인 분석 .....   | 58 |
| 4. 역궤적 분석 .....  | 62 |
| IV. 결론 .....     | 67 |
| V. 참고문헌 .....    | 70 |

## ABSTRACT

The total 571 samples of precipitation fallen during the period of 1997 to 2003 were collected at the 1100 Site of Mt. Halla and Jeju City, and the major soluble ions were analyzed. The analytical reliabilities of the sample data by three different methods were in the range of 0.958 ~ 0.989, showing a good linear relationship. The volume-weighted mean pH was 4.88 and 4.81, and the volume-weighted mean electric conductivity was 13.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 20.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  at the 1100 Site and Jeju City, respectively. The volume-weighted mean concentrations of precipitation components at the 1100 Site were in the order of  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , and those at Jeju City were in the order of  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , showing relatively high concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  at Jeju Island. The ionic strengths of the precipitation at the 1100 Site and Jeju City were  $0.15 \pm 0.16 \text{ mM}$  and  $0.21 \pm 0.19 \text{ mM}$ , respectively. The contents of seasalt components ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) at the 1100 Site were 45.8% of cations and 42.1% of anions, and those at Jeju City were 63.6% of cations and 59.3% of anions. The seasonal comparison of the precipitation components showed high concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  in winter and spring seasons, indicating a reasonable possibility of long range transport of those pollutants from China. The correlation coefficient between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  was 0.93 ~ 0.98, indicating an introduction to the aerosol in Jeju area as  $\text{NaCl}$  form. Similarly, the high correlation coefficients of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NH}_4^+$  indicates the existence of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , neutralizing the precipitation components each other. The acidification of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  anions at the 1100 Site and Jeju City showed 90.4% and 91.0%, respectively, and the free acidity was in the range of 30.4% ~ 40.9%. The factor analysis showed oceanic(47.6%) > soil and anthropogenic(18.2%) > biogenic(9.5%) at the 1100 Site, and oceanic(37.6%) > anthropogenic(17.2%) > biogenic and soil(12.0%) at Jeju City. The backward trajectory analysis for the

precipitation having high  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations showed South China > Mongolia = North China = Pacific > Korea > Japan at the 1100 Site, and South China > Mongolia > Pacific > Japan > North China = Korea at Jeju City, indicating high influx of aerosol from China and Mongolia.



## List of Tables

|   |    |
|---|----|
| Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis. ....   | 10 |
| Table 2. Data qualify control parameters and % imbalance. ....  | 17 |
| Table 3. List of equations for the calculation of conductivity and<br>acid fraction. ....   | 24 |
| Table 4. The pH, conductivity( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and volume-weighted mean<br>concentrations ( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of precipitation components at two<br>sites in Jeju Island and other comparable sites. .... | 28 |
| Table 5. Annual volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of<br>precipitation components at 1100 Site. ....  | 37 |
| Table 6. Annual volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of<br>precipitation components at Jeju City. ....  | 38 |
| Table 7. Cross correlation for ionic precipitation components at 1100 Site<br>.....   | 47 |
| Table 8. Cross correlation for ionic precipitation components at Jeju City<br>.....   | 48 |
| Table 9. Volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of protons,<br>possible proton donors and neutralizing substance. ....  | 51 |
| Table 10. Comparison of neutralization factors by $\text{NH}_4^+$ and $\text{nss-Ca}^{2+}$<br>at 1100 Site and Jeju City ....   | 55 |
| Table 11. Results of varimax factor matrix for the precipitation<br>components at 1100 Site. ....   | 60 |
| Table 12. Results of varimax factor matrix for the precipitation<br>components at Jeju City ....  | 61 |

## List of Figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1. Correlations of $[An]_{eq}$ versus $[Cat]_{eq}$ for ionic precipitation components at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....               | 15 |
| Figure 2. Scattergrams of $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$ versus $T_{Cation}$ at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....                          | 16 |
| Figure 3. Correlation of $\mu_{Mea}$ Versus $\mu_{Cal}$ in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....                                   | 20 |
| Figure 4. Scattergrams of $(\mu_{Mea}-\mu_{Cal})/\mu_{Mea}$ versus $\mu_{Mea}$ at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....                             | 21 |
| Figure 5. Scattergrams of $(\mu_{Cal}-\mu_{Mea})*100/\mu_{Mea}$ versus $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$ at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. .... | 22 |
| Figure 6. Correlation of $AF_{Ion\ Con.}$ Versus $AF_{pH \ \& \ Conductivity}$ in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....            | 25 |
| Figure 7. Frequency distributions of the ionic strength in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....                                   | 31 |
| Figure 8. Compositions(%) of ionic precipitation components in 1100 Site. ....  | 32 |
| Figure 9. Compositions(%) of ionic precipitation components in Jeju City. ....  | 33 |
| Figure 10. Yearly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at 1100 Site. ....                      | 39 |
| Figure 11. Yearly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at Jeju City. ....                      | 40 |
| Figure 12. Seasonal comparison of the concentrations of precipitation components at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....                           | 43 |
| Figure 13. Monthly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at 1100 Site. ....                     | 44 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 14. Monthly comparison of the concentrations of (a) cationic and<br>(b) anionic precipitation components at Jeju City. ....  | 45 |
| Figure 15. Acidity contributions(%) of acidic anions in precipitation<br>at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. ....   | 53 |
| Figure 16. Correlations of $\Sigma([\text{NO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}])$ versus $\Sigma([\text{H}^+]+[\text{NH}_4^+]+[\text{nss-Ca}^{2+}])$<br>at precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City. .... | 56 |
| Figure 17. Sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory<br>analysis starting from Jeju. ....  | 64 |
| Figure 18. Fraction of air parcel trajectories by each sector. ....   | 64 |
| Figure 19. Air parcel movement from North China and South China in March<br>18, 1998 and September 26, 1998. ....   | 65 |
| Figure 20. Air parcel movement from Pacific and Japan in July 26, 2002 and<br>June 28, 1997. ....   | 66 |

# I. 서 론

산성비는 국지적인 오염원의 영향은 물론 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 동시에 받기 때문에 산성 오염물질과 같은 대기오염물질의 월경(transboundary) 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다(전영신 등, 1994). 이미 심각한 산성비의 피해를 받고 있고 인접국가들 간의 분쟁을 겪은 북미, 북서유럽 등 선진국들에서는 산성비에 대한 정책수립과 연구에 많은 심혈을 기울이고 있으며, 향후 대책에 대한 활발한 논의가 다각적으로 이루어지고 있다.

미국과 캐나다는 산성우 문제에 대한 책임 소재와 방지 대책을 둘러싼 논쟁이 벌어져 1978년 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 연구그룹(US-Canada Research Consultation Group on the Long-Range Transport of Air Pollutants: LRTAP)을 결성하여 연구를 수행하였다. 결과, 캐나다에서 발생하는 산성우의 약 50% 이상이 미국으로부터, 또 미국 산성우의 15% 정도는 캐나다로부터 발생하여 이동되는 것으로 조사되었다.

또한 유럽에서는 1988년부터 1995년까지 EUROTRAC (EUREKA-project on the Transport and Chemical Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe)라는 공동 연구과제를 수행하여 오염물질의 장거리 이동 현상 및 그 피해를 조사하였다. 결과 특히 북서유럽의 선진 공업국들에서 산성비의 피해가 아주 심각한 것으로 드러났으며, 서독에서는 전국토의 1/3을 차지하는 산림 중에서 산성비에 의한 피해 면적이 55%나 되는 것으로 조사되었다. 그리고 네덜란드에서는 전체 산림 면적의 40%, 스위스 33%, 프랑스 20%가 산성비의 피해를 입고 있는 것으로 보고되고 있다(고희철, 2003; <http://www.gsf.de/eurotrac/>).

이외에도 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 연구를 통해 NASA는 사하라 사막에서 발생한 먼지 폭풍이 대서양을 지나서 멕시코만 까지 이동하며 연안에서 적조를 유발한다는 사실을 밝혀냈다(신혜정 등, 2002). 한편 아시아에서는 중국과 몽고의 사막 지역이나 황하 중류의 황토지역 등에서 발생한 황사가 북태평양을 건너 북아메리카까지 이동하는 것으로 조사되었다(Zhang *et al.*, 2003; Hayami *et al.*, 1998; Gregory *et*

*al.*, 1996; Duce *et al.*, 1980).

세계 인구의 1/3 이상이 밀집되어 있는 동북아시아지역 역시 급속한 경제 성장 및 생산 활동 증가로 인하여 대기오염이 급격히 심화되는 추세를 보이고 있다. 동북아시아 국가들 중에는 중국이 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 한국, 북한 등의 순으로 알려지고 있다(Carmichael *et al.*, 2001; Klmont *et al.*, 2001).

산성비를 유발하는데 가장 기여도가 큰 오염물질은 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>이다. 동북아시아 지역에서 인위적 발생원에 의하여 배출되는 SO<sub>2</sub>의 배출량은 이미 산성비의 피해가 크게 문제가 되고 있는 유럽과 북미의 발생량과 거의 유사한 수준을 나타내는 것으로 조사되고 있다.

세계은행과 아시아개발은행의 지원을 받아 네덜란드 Wageningen대 Hordijik 등이 수행한 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」의 결과를 보면 아시아 지역의 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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(Guttikunda *et al.*, 2003; Arndt *et al.*, 1997; Carmichael *et al.*, 1997, Fujita *et al.*, 1991).

그러나 Streets 등의 모델링 연구에 의하면 1990년과 1997년의 아시아 지역 SO<sub>2</sub> 총 배출량은 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2% 정도가 증가한 것으로 나타나고 있다. 이는 Hordijik 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 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 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 동북아 주변국가인 한국(0.20 ~ 1.00%), 일본(0.20~0.50%), 대만(0.15 ~ 1.00%)보다 훨씬 높은 저질 석탄을 사용하고 있다(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 18,908,273톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 山東(2,319,157톤), 四川(2,232,803톤), 河北(1,162,326톤)과 上海(488,564톤), 北京(382,924톤), 青島(351,601톤), 天津(326,375톤) 등의 도시지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국 동부 지역에 위치하고 있다(Chun *et al.*, 2001; 김용표, 1999; 전영신 등, 1999; Chun *et al.*, 1998). 이에 반해 우리나라의 연간 SO<sub>2</sub> 배출량은 500,000톤 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일본, 중국, 대만) 중 4.6%를 점유하며 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비해서는 약 5% 정도이다. 또 한국의 연간 NO<sub>x</sub> 배출량은 동북아시아의 4개국 중 8%를 점유하며 중국과 일본에서 각각 약 70%와 15%를 배출하는 것으로 조사되고 있다 (강공언 등, 1999).

이처럼 중국의 SO<sub>2</sub> 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 대기오염물질이 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(He *et al.*, 2003; Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995; Duce *et al.*, 1980).

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(김신도 등, 1997). 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).

지난 2004년 10월 28 ~ 30일에는 동북아시아의 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고 이에 대한 협력방안을 논의하기 위한 제 7차 한·중·일 장거리이동 대기오염물질에 관한 전문가 회의가 중국 샤먼(廈門)에서 개최되었다. 이 회의는 1995년 한국 측에서 제안하여 연간 1회 주기로 열리고 있으며, 한·중·일 장거리이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia) 결과에 대한 발표가 있었다. 이 국제공동연구사업은 국립환경연구원에 사무국을 두고 한국측이 주관해 오고 있고, 지금까지 중국 대련, 일본 오키 및 제주도 고산 등 3국의 합의된 8개 지점과 서해안지역에서 지표 및 상층의 대기오염물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>)들을 공동으로 측정하고 있다. 이번 회의에서는 각국에서 수행한 대기오염 측정 및 모델링 결과를 발표하였고, 이에 따르면 1998년 한 해 동안 우리나라에 침적되는 전체 황산화물 465,000톤 중 약 20%에 해당하는 93,509.7톤이 중국으로부터 한반도로 이동된다고 발표되었다. 이 내용은 한·중·일 3국간 장거리이동 대기오염물질 공동연구 1단계('99 ~ '04)사업의 결과로서 중국·일본 참석자들도 특별한 이의가 없이 동의함에 따라(의장 선언문 15번) 공식적으로 발표되었다(환경부, 2004; 동아일보, 2004).

이렇게 중국의 동부 공업지대에서 발생한 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).

반면 우리나라에서는 이러한 중국의 영향에 대한 확실한 근거 자료를 아직 확보하지 못한 상태이며 최근 들어 이에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 실정이다. 정부에서도 오염물질 배출량의 급속한 증가에 대비하기 위하여 1993년 10월에 체결된 「한·중환경협력협정」을 비롯해 「동북아환경협력회의(NEAC)」, 「북서태평양지역해양보전계획」, 「아태경제협력환경장관회의」 등을 통해 중국측과의 협조를 모색하고 있고, 산성비에 대한 공동조사를 요구하고 있다. 이러한 대기오염문제는 중국, 일본을 포함한 주변지역 국가들이 공동실태 조사, 기술협력, 인적교류 확대 등 공동대처를 통해 풀어나가는 것이 가장 이상적인 해결 방법이라 할 수 있다. 이를 위해 우리는 중국 공해에 대한 피해를 평가하고, 아황산가스 발생 저감, 산성비 대책 등을 해결하고 감시하기 위한 기초자료를 지속적으로 확보해 나가야 할 것으로 보인다.

제주지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 곳 중에 하나로 알려져 있고, 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국의 오염 영향을 측정하기 위하여 지리적으로 아주 적합한 위치에 있다(Topping *et al.*, 2004; Ma *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2004; He *et al.*, 2003; Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995). 본 연구는 국내에서 가장 청정지역으로 꼽히고 있는 한라산 1100 고지와 그리고 상대적으로 오염도가 클 것으로 예상되는 제주시 지역에서 1997년부터 2003년까지 강수를 연속적으로 채취하여 강수에 함유된 여러 성분들을 분석하고, 그 결과로부터 제주 지역 빗물의 특성을 다각도로 조사한 결과이다 (Decesari *et al.*, 2005; Kang *et al.*, 2003; Kang and Kim, 2002; 강창희 등, 1999).



## II. 실 험

### 1. 측정소 설치

강수 시료는 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 동시에 채취하였다. 한라산 1100 고지 측정소 (33°21' N, 126°27' E)는 제주도 한라산 중턱의 해발고도 1100m 지점에 컨테이너를 이용하여 설치하였다. 한라산 1100 고지 측정소는 제2횡단도로에서 서쪽으로 약 500m 떨어진 곳에 위치해 있으며, 측정소 주변에는 한국 통신망 운영국과 군 파견대가 있으나 이곳의 상주 인원이 소수이고, 이동오염원과 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 매우 적게 받는 청정지역이다. 측정소 컨테이너 내부에는 측정기기를 탑재하고 기기작동에 적합한 온도와 습도 유지를 위해 에어컨, 제습기 등의 설비를 갖췄고, AVR을 사용하여 안정한 전원을 공급시켰다. 또한 제주시 측정소는 제주대학교 자연과학대학 옥상 (33°26' N, 126°33' E)에 강수채취기를 설치하여 장비의 관리가 용이하고, 시료를 신속하게 처리할 수 있도록 하였다.

### 2. 측정 기기

#### 1) 강수 채취기

강수채취기는 한라산 1100 고지의 경우 초기부터 자동강수채취기를 사용하였으며, 제주시 지역의 경우 1997년 5월 이전에는 실험실에서 자체 제작한 수동채취기를 사용하였고 이후부터는 1100 고지와 동일한 자동강수채취기를 사용하였다. 자동채취기는 국내 신일상사의 모델 SL-4-001 (채수구 내경 253 mm)로 강수 센서가 부착되어 있어서 비가 내리기 시작하면 덮개가 자동으로 열리고 비가 그치면 자동으로 닫히도록 제작되었다. 수동채취기는 채수구의 내경이 337 mm이며 이온물질의 흡착과 화학반응을 방지하고 가소제 등 재질 성분이 용해되거나 산화되는 것을 방지하기 위하여 폴리에틸렌 재질의 원통을 제작하여 사용하였다.

## 2) Atomic Absorption Spectrophotometer

빗물의 수용성 양이온 성분은 원자흡수분광광도계 (GBC사, model Avanta-P)를 사용하여 분석하였고, atomizer는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head를 사용하였으며, Na, K, Ca, Mg-용 single hollow cathode lamp를 사용하였다.

## 3) 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 Ionpac AG4A-SC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4, 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하였고, 유기산 ( $F^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ) 분석에는 IonPac AG11 / IonPac AS11 분리관을 사용하였으며, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

## 4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중  $NH_4^+$ 은 indophenol법과 ion chromatography법을 병행하여 분석하였고, indophenol법을 위해 스위스 KONTRON사의 model UVIKON860 UV-Visible spectrophotometer를 사용하였다.

## 5) pH Meter 및 Conductivity Meter

빗물의 pH는 미국 ORION사 Model 920A pH Meter 및 ORION Combination pH Ross Electrode(Model 8013)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 미국 YSI Incorporated사의 Model 34 및 YSI Incorporated Model 3403 전극, 그리고 일본 TOA사의 Model CM-11P 및 TOA Model CVP-101P 전극을 사용하여 측정하였다.

### 3. 시료의 채취 및 분석

#### 1) 강수 시료의 채취

한라산 1100 고지의 강수 시료는 신일상사의 모델 SL-4-001 자동채취기 (채수구 내경 253 mm)를 사용하여 1997년 3월부터 2003년 12월까지 대략 6일 간격으로 채취하였고, 이 기간 동안 총 232개의 시료를 채취하였다. 제주도 강수 시료의 경우 제주대학교 자연과학대학 건물 옥상에 강수채취기를 설치하여 1997년 5월 이전에는 수동채취기로 매 강수별(event)로 채취하였고, 1997년 6월부터 2003년 12월까지는 자동채취기를 사용하여 매 강수별로 채취하였으며, 총 시료의 수는 369개이다. 본 연구에 사용된 강수 시료는 두 측정소에서 채취한 총 시료 중 특별한 이벤트 때 측정된 시료를 제외한 1100 고지는 224개, 제주도 지역은 347개를 사용하였다. 두 측정소에서 사용한 자동채취기는 빗물센서가 부착되어 있어서 강수 시에는 자동으로 덮개가 열리고 강수가 끝나면 덮개가 닫히도록 설계되어 있으며, 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 오염을 방지하였다. 채취된 강수 시료는 성분의 변화를 방지하기 위하여 가능한 단시간 내에 실험실로 옮겨 일부를 채취하여 -20 °C 냉동고 (lab freezer)에 보관하였으며, 이때 시료는 pH와 전기전도도 측정용, 이온 성분 분석용, 유기산 및 MSA 분석용 등 3가지로 분류시켜 보관하였다.

#### 2) 강수 시료의 분석

##### (1) 수소이온농도(pH) 측정

강수의 pH는 시료를 최대한 빨리 실험실로 옮겨 약 50 mL 정도를 분취(Nalgene PE bottle 사용)하고 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 23 ~ 25 °C 항온이 되도록 조절한 후 pH Meter를 사용하여 측정하였다. 또 즉시 측정이 어려운 경우에는 시료를 분취 후 -20 °C 냉동고에 보관했다가 측정 직전에 23 ~ 25 °C이 되도록 용해시켜 사용하였다. pH Meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 (25 °C), pH 6.97 (25 °C) 빗물용 완충용액을 사용하여 보정하였다.

## (2) 전기전도도 측정

전기전도도 역시 pH 측정 시에 분취한 시료를 사용하여 대략 23 ~ 25 °C 항온이 되도록 조절한 후 측정하였고, 즉시 측정이 어려운 경우에는 -20 °C 냉동고에 보관했다가 측정 전에 23 ~ 25 °C이 되도록 용해시켜 사용하였다. Conductivity meter는  $1.0 \times 10^{-3}$  M KCl 용액 (이론전도도 = 25 °C에서 146.8  $\mu$ S/cm)과  $5.0 \times 10^{-4}$  M KCl 용액 (이론전도도 = 25 °C에서 73.8  $\mu$ S/cm)을 사용하여 미리 기기 보정을 거친 후 사용하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약 (99.99%)과 초순수 (17.8 M $\Omega$ )를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

## 3) 음이온, 유기산 및 MSA 분석

### (1) $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ 의 분석

강수의 이온 성분은 앞에서 냉동 보관한 시료를 분석 전에 4 °C의 냉장실에서 용해하여 분석하였으며, 필요시 시료는 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 ion chromatography 법으로 동시에 분석하였다. 2001년 초까지는 Dionex사의 Dionex-500 IC 및 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하여 음이온을 분석하였고, 2001년 초 이후에는 Metrohm사의 Modula IC 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관을 사용하여 분석하였다. 이 때 Dionex-500 IC의 음이온 분석조건은 flow rate = 1.0 mL/min, sample volume = 50  $\mu$ L, eluent = 2.4 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 2.25 mM  $\text{NaHCO}_3$ 이며, Modula IC의 분석 조건은 flow rate = 1.0 mL/min, injection volume = 100  $\mu$ L, eluent = 1.8 mM  $\text{NaHCO}_3$  / 1.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , suppressor solution = 0.1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 이다.

### (2) $\text{F}^-$ , $\text{HCOO}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 분석

-20 °C에서 냉동 보관한 시료를 4 °C냉장고로 옮겨 녹인 후 ion chromatography법으로 분석하였다. IC는 DX-500 및 IonPac AG11 / IonPac AS11 분리관, ASRS (SRS 100 mA suppressor), Conductivity Detector (range = 1  $\mu$ S)를 사용하였으며, IC 분석조건은 flow rate = 2.5 mL/min, sample volume = 25  $\mu$ L, eluent = 0.25 mM NaOH과 5 mM NaOH이다. 이 때 용리액은 기울기 용리법 (gradient elution)을 채택하여, 처음 5분간 0.25 mM NaOH을 2.5 mL/min의 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). 검정시 사용한 표준용액의 농도는  $F^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CH_3SO_3^-$  모두 10, 50, 100, 200  $\mu\text{g/L}$ 이며, 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다 (Andreae *et al.*, 1987).

#### 4) 양이온 분석

$NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등의 수용성 양이온은 음이온과 마찬가지로 강수시료를 소량씩 분취하여 분석하였다. 이 중  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며 (Table 1.), 검량선 작성 시 표준용액은 Merck 및 Hayashi Pure Chemical 사의 1000 ppm 용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다.

Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis.

| AAS                  | $Na^+$       | $K^+$        | $Ca^{2+}$     | $Mg^{2+}$    |
|----------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Fuel Gas             | $C_2H_2/Air$ | $C_2H_2/Air$ | $N_2O/C_2H_2$ | $C_2H_2/Air$ |
| Slot Length          | 10 cm        | 10 cm        | 5 cm          | 5 cm         |
| Detection Wavelength | 589.0 nm     | 766.5 nm     | 422.7 nm      | 585.2 nm     |

한편  $NH_4^+$ 는 Indophenol 법으로 분석하였으며, 시료용액 5 mL를 정확히 취하고, 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochlorite 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 정량분석하였다.

그러나 2001년초 이후부터는 모든 양이온과 음이온을 ion chromatography법으로 동시에 분석하였다. IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었다.  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 의 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector, and Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column)를 사용하여 flow

rate = 1.0 mL/min, injection volume = 20  $\mu$ L, eluent = 4.0 mM tartaric acid / 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid의 조건으로 분석하였으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  음이온은 Metrohm Modula IC 와 A-SUPP-4 분리관을 사용하여 앞에서 기술한 조건으로 분석하였다.

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 분석 신뢰도 조사

강수 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 크게 달라질 수 있으며, 따라서 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 반드시 확인할 필요가 있다. 또한 강수의 분석 시 결과의 정확도를 평가하고 자료의 일관성을 유지하는 것은 필수적이다. 분석 데이터의 신뢰도 확인 방법으로는 주로 음이온과 양이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지 (ion balance) 비교법과 측정전도도와 이론 전도도를 비교하는 전기전도도 (electric conductivity) 비교법, 두 가지 방법이 많이 사용되고 있다. 이 두 방법 외에도 산분율을 비교하는 방법은 pH와 측정전도도 뿐만 아니라 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 분석 데이터의 신뢰도를 위의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 전기 전도도 비교법, 그리고 산분율 비교법으로 확인하고 평가하였다 (홍상범, 1998; Sequeira *et al.*, 1995; Harrison *et al.*, 1983).

##### 1) 이온 수지 비교

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

도를 평가하였다 (이보경, 1999; 심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982 ). 식에서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),  $Z_i$ 는 이온  $i$ 의 당량수,  $W_i$ 는 이온  $i$ 의 질량이며,  $m$ 은 양이온의 수,  $n$ 은 양이온과 음이온의 수이다.

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

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

분석된 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 1에 표시하였다. 비록 강수에 용해된 모든 이온들을 다 분석하지는 않았지만 분석이 이루어진 주요 성분들 즉,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 의 양이온과  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 음이온들에 대해 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합을 구한 결과 상관계수 ( $r$ )는 한라산 1100 고지와 제주도 지역의 강수에서 각각 0.973과 0.977의 값을 나타내었다. 또 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들, 즉 강수에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하거나 분석과정에서의 오차에 기인한 편차의 크기를 알아보기 위하여 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차 (% imbalance)를 조사하고, 그 결과를 Table 2에 수록하였다 (Ayers *et al.*, 1991).

Figure 1에서 보듯이 본 연구의 분석 데이터는 전체적으로 상관계수가 0.973 ~ 0.977의 범위를 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었고, 따라서 분석 데이터의 신뢰도가 매우 양호한 것으로 평가되었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여  $T_{\text{Cation}}$ 과의 관계를 Figure 2에 도시하였다. 일반적으로 강수 분석에서 데이터의 분산도는 0.5를 기준으로 0.5이하일 때, 즉 이들의 관계에서  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5라는 범위 내에 들 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다 (심상규 등, 1994). 이때 0.5의 기준은 설정 원칙에 따라 정하기보다는 연구자의 연구목적에 따라서 임의로 설정되기도 한다. 실제로 Galloway 등은 초창기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 그 후의 연구에서는 25%로 설정하고 있으며, 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 다소 완화하는 것이 일반적이다 (Liken *et al.*, 1987; Galloway *et al.*, 1978). 본 연



구의 분석 결과를 보면 한라산 1100 고지와 제주시 지역의 224개, 347개 데이터에서 0.5의 범위를 만족시키고 있고, 분석 결과의 신뢰도가 비교적 높은 것으로 확인되었다. Figure 1과 Figure 2의 결과를 종합하면 이온물질의 함량이 적은 시료일수록 % imbalance가 크게 벗어나 분산이 크지만, 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮게 됨을 알 수 있고, 이온물질의 함량이 큰 시료일수록 % imbalance의 결과는 우수하며 ( $T_C - T_A / T_C = 0$ 에 근접) 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.

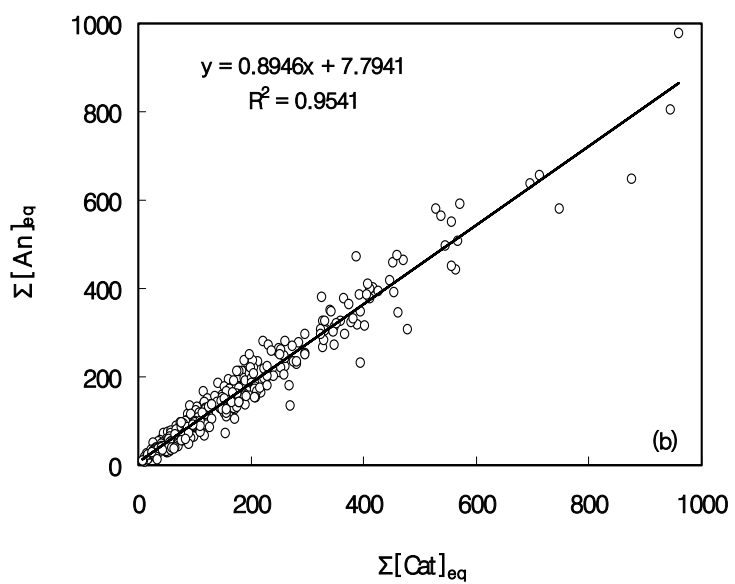
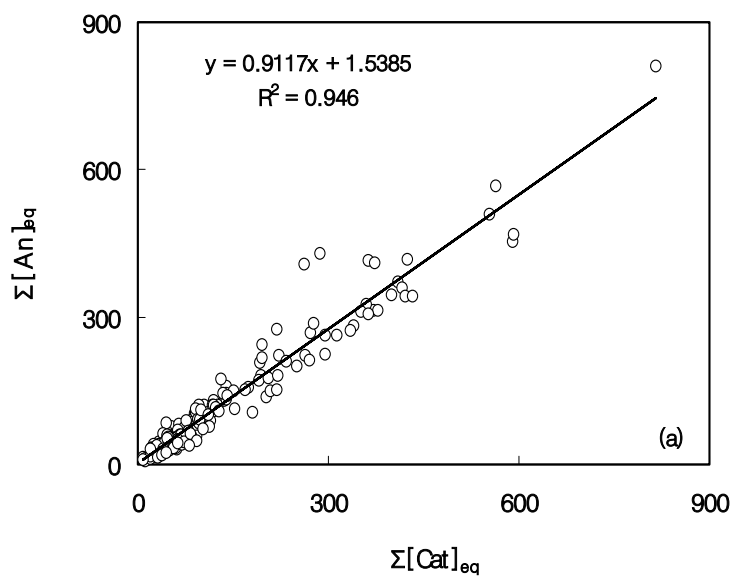


Figure 1. Correlations of  $[\text{An}]_{\text{eq}}$  versus  $[\text{Cat}]_{\text{eq}}$  for ionic precipitation components at (a) 1100 Site and (b) Jeju City.

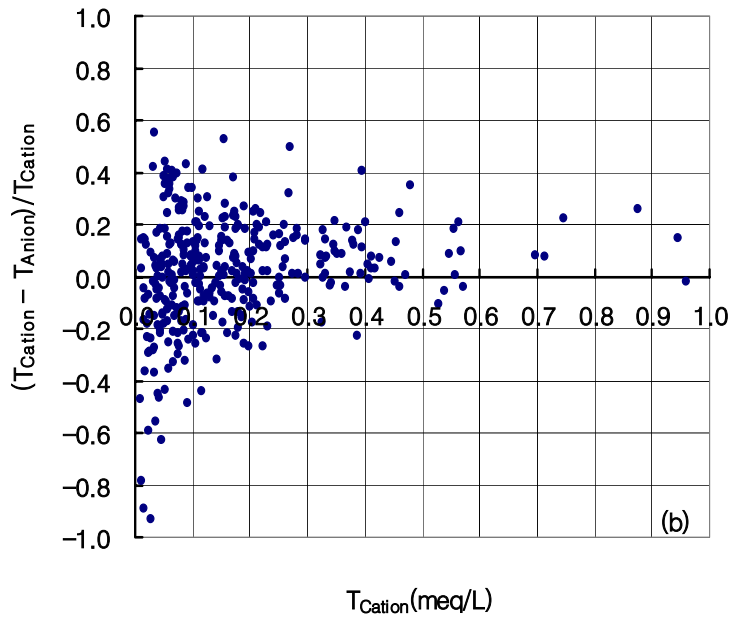
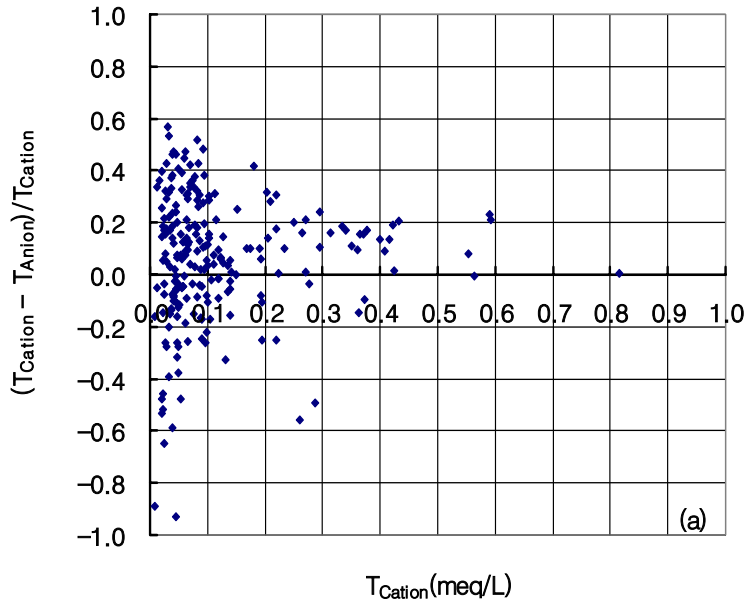


Figure 2. Scattergrams of  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$  versus  $T_{\text{Cation}}$  at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

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

| Regression result          |       | % imbalance       |     |
|----------------------------|-------|-------------------|-----|
| <u>1100 Site</u>           |       |                   |     |
| Number of point            | 224   | <10% imbalance    | 114 |
| Slope                      | 0.912 | 10%-20% imbalance | 41  |
| Intercept                  | 1.538 | 20%-50% imbalance | 55  |
| Correlation coefficient(r) | 0.973 | >50% imbalance    | 14  |
| <u>Jeju City</u>           |       |                   |     |
| Number of point            | 347   | <10% imbalance    | 218 |
| Slope                      | 0.895 | 10%-20% imbalance | 57  |
| Intercept                  | 7.794 | 20%-50% imbalance | 62  |
| Correlation coefficient(r) | 0.977 | >50% imbalance    | 10  |

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

## 2) 전기 전도도 비교

용액의 전기 전도도는 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 이온화되고, 용액의 이온 농도는 용해된 전해질의 농도에 비례한다. 또 무한히 묽은 용액에서 농도는 '0'에 가까워지고 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들에 의해 결정된다(안운선, 1996). 강수 용액의 전기 전도도는 이온세기가  $10^{-4}$  M 이하인 경우에 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강수에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기 전도도 값을 나타내고, 계산에 의해 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 강수 분석 시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도는 다음의 식에 의해 계산하고, 그 값을 측정 전도도와 비교하면 분석오차나 전기 전도도 측정 오차를 확인할 수 있으며, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996). 식에서  $\Lambda_{eq\ H^+}$ 는 수소이온의 당량전도도,  $[Ion]_{eq\ i}$ 와  $\Lambda_{eq\ i}$ 는 i 이온의 당량농도( $\mu\text{eq/L}$ )와 당량전도도( $\mu\text{S/cm}$ )이다.

$$\sigma = [H^+] \Lambda_{eq\ H^+} + \sum_i [Ion]_{eq\ i} \Lambda_{eq\ i}$$

각 이온 성분들의 당량농도와 위의 식을 이용하여 이론 전도도( $\sigma_{\text{Cal}}$ )를 계산하고, 이론 전도도와 측정 전도도( $\sigma_{\text{Mea}}$ )간의 상관관계를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 전도도 간의 상관관계수(r)는 한라산 1100 고지와 제주도 지역에서 각각 0.989, 0.987의 값을 보여 아주 우수한 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구의 분석 결과들이 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 의미한다. 또 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여  $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) / \sigma_{\text{mea}}$ 와  $\sigma_{\text{mea}}$  간의 관계를 Figure 4에 도시하였다. 결과에서 전도도의 차이가 0.5 이내를 만족시키면 비교적 신뢰성이 높다고 볼 수 있다. 즉, Figure 5에서  $(\sigma_{\text{mea}} - \sigma_{\text{cal}}) * 100 / \sigma_{\text{mea}}$  값이 25%를 기준(Galloway의 경우 10%를 기준으로 하고 있음)으로 그 이하의 값을 나타내면 비교적 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 평가할 수 있다(심상규 등, 1994; Galloway *et al.*, 1978).

이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 을 가로축, 이론 전도도와 측정 전도도 차의 백분율,  $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 를 세로축으로 두고 두 값 간의 관계를 Figure 5에 나타내었으며, 원점을 중심으로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 대체적으로 두 지역 모두 측정 전도도에 비해 이론 전도도 값이 조금 낮은 경향을 보이는 것으로 조사되었고, 일부 시료들에서는 양이온에 비해 음이온의 농도가 훨씬 높은 경향을 나타내었다. 또 앞에서 확인한 신뢰도의 기준 (이온수지 = 25%, 전도도차 = 25%)을 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면 한라산 1100 고지의 경우가 제주시 지역에 비해 상대적으로 분산도가 약간 큰 경향을 나타내었다. 또 두 지역에서 모두 전도도보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타났는데 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상이며, 이런 특성을 나타내는 강수 분석의 경우 데이터의 QA (quality assurance)를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 더 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 또한 제주시 지역에서는 매 강수 별로 시료를 채취하여 시료수가 더 많은 반면 한라산 1100 고지에서는 주로 6일 단위로 시료를 채취했기 때문에 시료의 수가 적어서 상대적으로 제주시 지역 데이터들이 더욱 큰 대표성을 나타냈으며, 분산도 또한 상대적으로 더 낮게 나타나는 특징을 보였다.

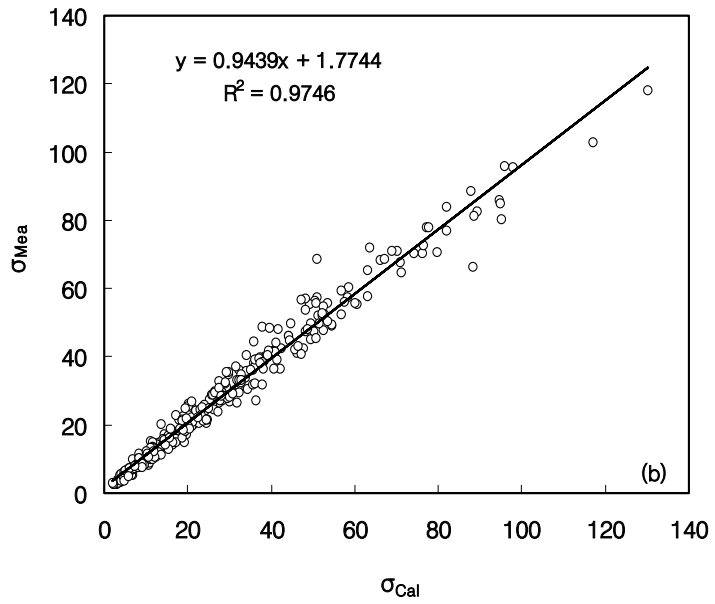
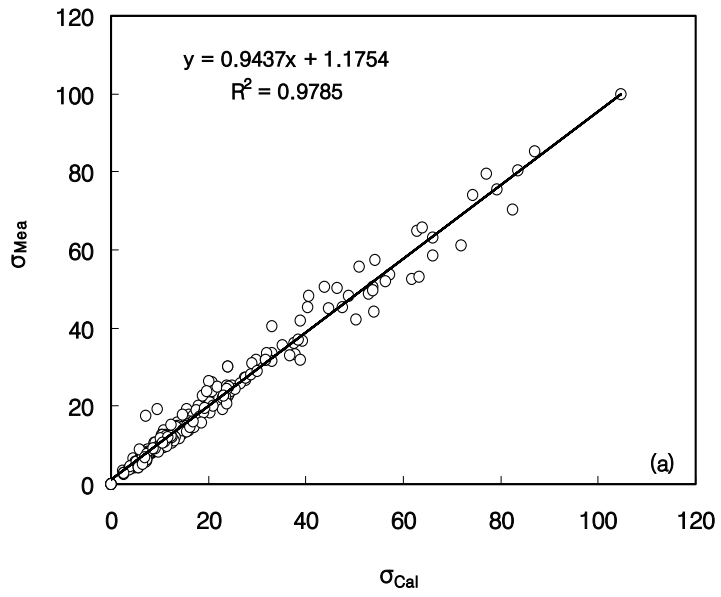


Figure 3. Correlation of  $\sigma_{Mea}$  Versus  $\sigma_{Cal}$  in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

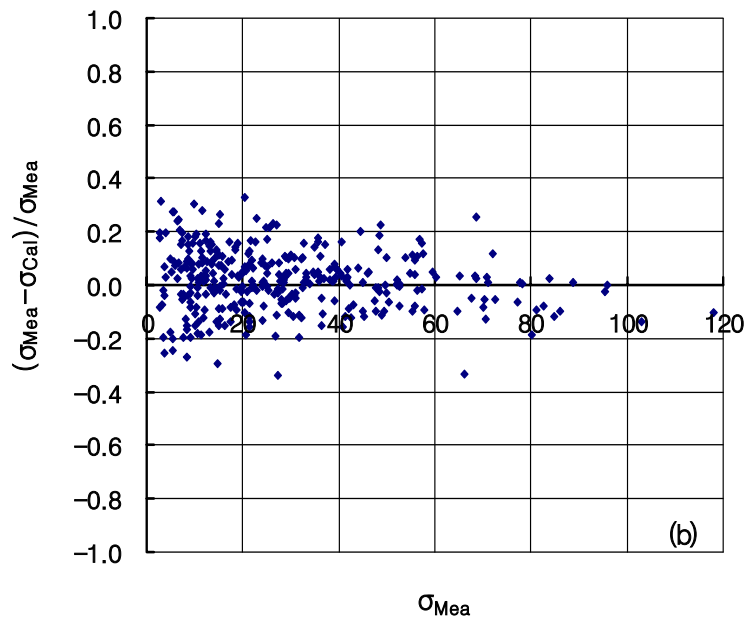
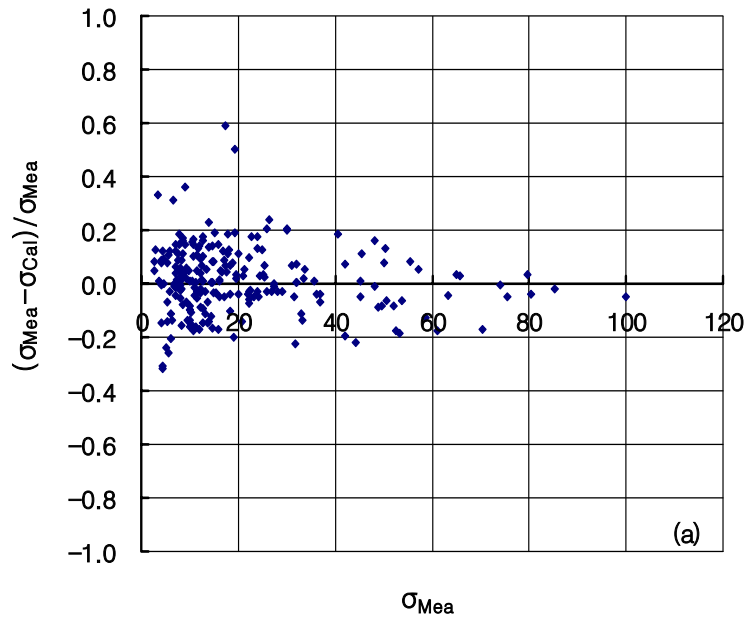
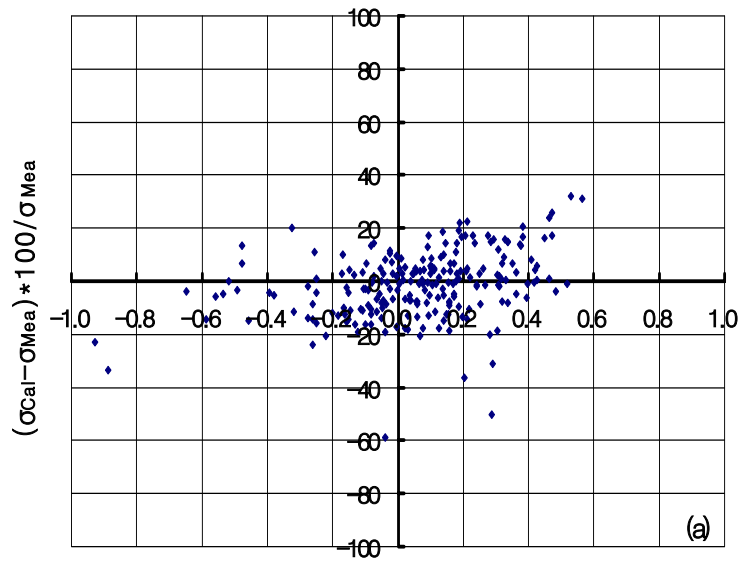
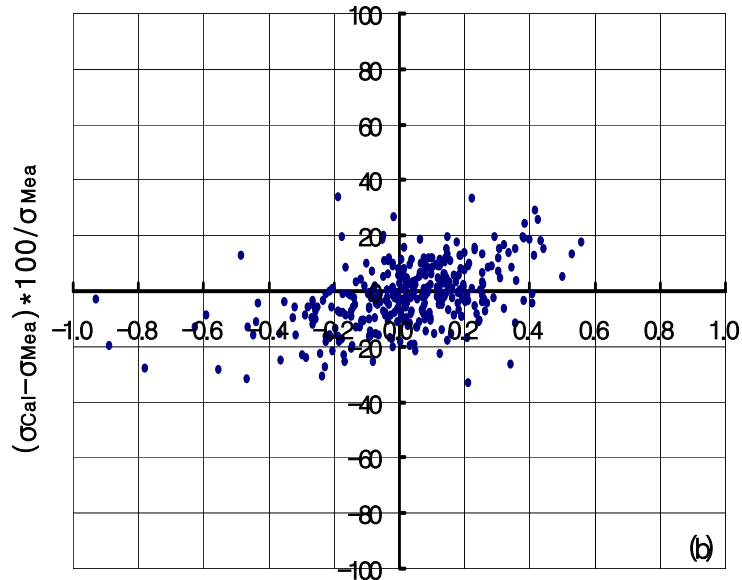


Figure 4. Scattergrams of  $(\sigma_{\text{Mea}} - \sigma_{\text{Cal}}) / \sigma_{\text{Mea}}$  versus  $\sigma_{\text{Mea}}$  at (a) 1100 Site and (b) Jeju City





$$\frac{(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})}{T_{\text{Cation}}}$$



$$\frac{(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})}{T_{\text{Cation}}}$$

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

### 3) 산분율 비교

빗물에 용해된 이온들의 산분율 (acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온 또는 각 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하게 된다. 또한 산분율은 용액의 전도도와 수소이온농도를 측정하고, 용액 내에 존재하는 모든 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도 (concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 알면 식(2)에 의해 식(1)과는 다른 방법으로 계산이 가능하다 (Kramer *et al.*, 1996). 그리고 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 서로 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다. 식에서  $\bar{\Lambda}_{eq_{Cat}}$ 는 양이온 ( $H^+$  제외)의 농도가중 평균 당량전도도이고,  $\bar{\Lambda}_{eq_{An}}$ 은 음이온의 농도가중 평균당량전도도이다. 또  $\Lambda_{eq_{H^+}}$ 는  $H^+$ 의 당량 전도도이다. 산분율 계산에 필요한 관계식을 요약하여 Table 3에 수록하였다.

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$AF = \frac{\bar{\Lambda}_{eq_{Cat}} + \bar{\Lambda}_{eq_{An}}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda_{eq_{H^+}} + \bar{\Lambda}_{eq_{Cat}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

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

본 연구 기간 동안 한라산 1100 고지의 224개 강수시료와 제주도 지역의 347개 강수 시료들에 대해 측정된 pH 및 각 양이온과 또는 음이온 성분들의 분석 결과로부터 식(1)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정된 pH와 전기 전도도를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을 계산하였다. 또한 이 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관성을 Figure 6에 비교하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 이 두 경우의 AF 간에는 상관계수(r)가 한라산 1100 고지와 제주도 지역에서 각각 0.958, 0.975로 비교적 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 3. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

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

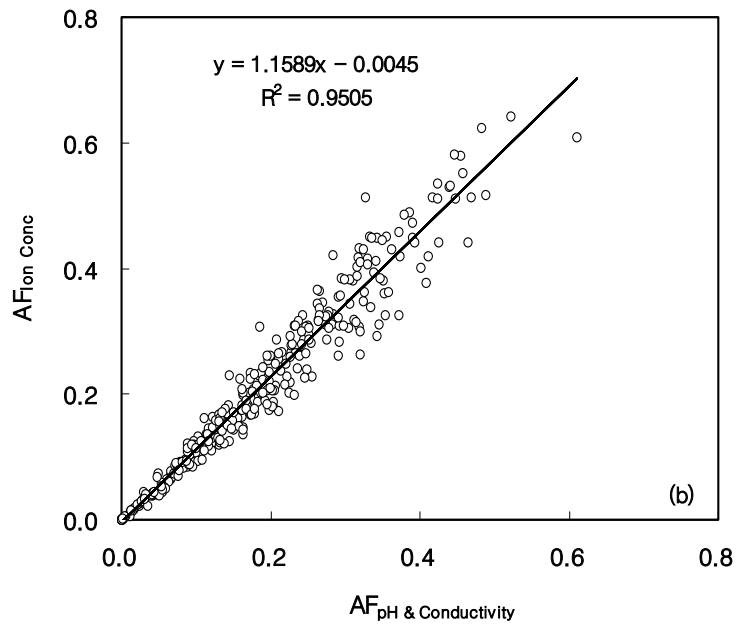
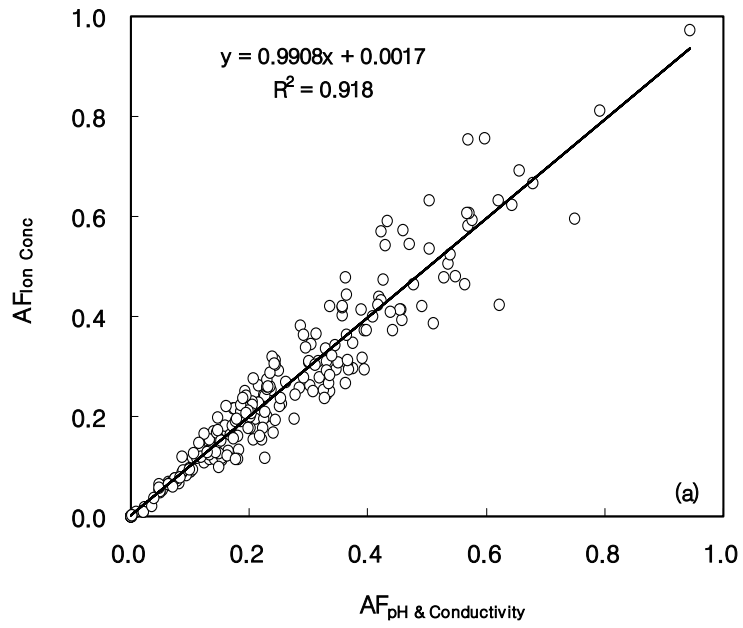


Figure 6. Correlation of  $AF_{\text{Ion Conc.}}$  Versus  $AF_{\text{pH \& Conductivity}}$  in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

## 2. 강수 성분의 조성

### 1) 강수 성분의 조성 비교

한라산 1100 고지와 제주시 지역 두 곳에서 1997년 초부터 2003년 말까지 채취한 각각 224개, 347개의 강수 시료들에 대해 pH 및 전기전도도를 측정하고, 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 4에 수록하였다. 표에서 1100 고지와 제주시 지역의  $H^+$ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고,  $HCO_3^-$ 의 농도는  $[HCO_3^-] = 10^{(pH-11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(Avila, 1996; 김건 등, 1994; Stumm *et al.*, 1981). 또  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 은 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)으로 다음의 식에 의해 계산된 값이다(Seto *et al.*, 2000). 식에서  $[nss-SO_4^{2-}]$ ,  $[nss-Ca^{2+}]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Na^+]$ 는 각 성분의 농도( $\mu eq/L$ )를 나타낸다.

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

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.121 \times [Na^+]$$

측정된 강수의 부피가중평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.88, 4.81의 값을 보여 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 두 지점에서 측정된 부피가중평균 전기전도도는 각각  $13.1 \mu S/cm$ ,  $20.9 \mu S/cm$ 의 값을 보였고, 제주시 지역의 전도도가 비교적 높게 나타났는데, 이는 한라산 1100 고지에 비해 제주시 지역이 해안가에 근접하고 있어서 해염 입자가 빗물에 유입되어 이 지역의 전도도에 영향을 준 것으로 판단된다(홍상범, 1998; Hansen *et al.*, 1982; Pack, 1980).

주요 강수 성분들의 당량농도를 비교해 보면 한라산 1100 고지에서  $Cl^- > Na^+ > nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > H^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > CH_3SO_3^-$ , 제주시 지역에서  $Na^+ > Cl^- > nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > H^+ > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > CH_3SO_3^-$ 의 순으로 나타났다(Table 4).

강수 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 것은 두 지역에서 모두  $Cl^-$ 과  $Na^+$ 으로 제주도 지역의 강수는 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 다음으로는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $NO_3^-$  등의 성분들이 높은 농도를 나타내었는데, 이들 성분들은 대

부분 인간의 활동에 의해 발생되어 대기 중으로 유입되는 대표적인 인위적 기원의 성분들이다. 그 다음으로는 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 대체적으로 높은 값을 나타내었다. 그러나 이들 성분들의 절대 농도는 한라산 1100 고지에 비해 제주시 지역에서 더 높은 농도를 나타내었고, 특히 해염기원의  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ 의 농도는 상대적으로 더 큰 차이를 보였다. 반면에 미량 성분인 유기산 ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )의 농도는  $1.00 \sim 1.99 \mu\text{eq/L}$ 의 값을 보였고, 이 성분들 역시 한라산 1100 고지보다는 제주시 지역에서 조금 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 해양에서 유래되는 것으로 알려진 MSA (methane sulfonic acid) 성분의 경우 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각  $0.07$ 과  $0.04 \mu\text{eq/L}$ 로 아주 낮은 농도를 나타내었다.

또한 한라산 1100 고지와 제주시 지역의 강수 분석 결과를 국내 서울과 춘천 안면도 지역(김만구 등, 1999), 그리고 국외 Hong Kong, Hiroshima, Patras (Tanner, 1999)에서의 강수 분석 결과와 비교하였는데, 제주 지역은 국내의 서울과 춘천, 외국의 홍콩 지역에 비해 훨씬 청정한 것으로 확인되었다. 이들 지역에 비해 일반적으로 인위적 기원의  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분들의 농도가 낮은 반면에 해염 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  농도는 서울과 춘천보다는 높고 섬 지역인 홍콩보다는 낮은 값을 나타내었다. 그리고 중소도시인 일본의 Hiroshima, 그리스의 Patras와 비교해 본 결과 대체적으로 제주시와 이들 지역에서 인위적 오염물질의 농도가 비슷한 반면 한라산 1100 고지 강수에서는 훨씬 농도가 낮은 경향을 보였다. 이외에도 1993년에 한국, 일본, 중국, 대만의 동북아시아 지역, 그리고 2001년에 남부 브라질의 여러 청정 지역과 도시 지역에서의 강수분석 데이터를 상호 비교한 결과 (Migliavacca *et al.*, 2004; Fujita *et al.*, 2000), 대체적으로 제주지역의 강수는 대도시 지역에 비해서는 오염도가 낮고 소도시나 청정지역과는 거의 유사한 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 특히 우리나라와 근접해 있고 북서풍의 풍상에 위치한 Beijing, Jinan, Nanjing의 경우에는  $\text{SO}_4^{2-}$  성분의 농도가 각각  $180 \sim 417$ ,  $195 \sim 273$ ,  $112 \sim 165 \mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분의 농도가 각각  $54 \sim 123$ ,  $49 \sim 72$ ,  $17 \sim 23 \mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분의 농도가 각각  $134 \sim 159$ ,  $92 \sim 86$ ,  $62 \sim 45 \mu\text{eq/L}$  범위를 보였다. 이는  $\text{SO}_4^{2-}$  성분을 기준으로 비교했을 때 그들 중국 지역이 한라산 1100 고지에 비해서  $4.5 \sim 16.5$ 배, 제주시 지역에 비해서  $3.4 \sim 12.6$ 배 가량 더 높은 농도이다. 또 일본의 대도시인 Tokyo의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$  성분의 농도가  $32 \sim 51 \mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NO}_3^-$  농도가  $25 \sim 34 \mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가  $19 \sim 24 \mu\text{eq/L}$  범위를 보여, 서울보다는 약간 낮고 제주시 지역

보다는 훨씬 높은 농도를 나타내고 있는 것으로 비교되었다. 반면에 일본의 청정지역인 Oki 섬과 Tushima 섬 지역에서는  $\text{SO}_4^{2-}$  성분의 농도가 각각 29 ~ 59, 27 ~ 42  $\mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NO}_3^-$  성분의 농도가 각각 8 ~ 16, 9 ~ 19  $\mu\text{eq/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분의 농도가 각각 9 ~ 15, 10 ~ 16  $\mu\text{eq/L}$  범위를 보였다. 이는  $\text{SO}_4^{2-}$  농도는 제주지역에 비해 조금 높고,  $\text{NO}_3^-$  성분은 유사하며,  $\text{NH}_4^+$  성분의 농도는 약간 낮은 값을 나타내는 것으로 비교된다.(Takahashi and Fujita, 2000)

Table 4. The pH, conductivity( $\mu\text{S/cm}$ ) and volume-weighted mean concentrations ( $\mu\text{eq/L}$ ) of precipitation components at two sites in Jeju Island and other comparable sites.

| Components                 | 1100 Site | Jeju City | Seoul <sup>a</sup> | Chun-chon <sup>a</sup> | An-myon <sup>a</sup> | Hong-Kong <sup>b</sup> | Hiro-shima <sup>c</sup> | Patras <sup>d</sup> |
|----------------------------|-----------|-----------|--------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| pH                         | 4.88      | 4.81      | 4.7                | 4.7                    | 4.6                  | 4.24                   | 5.0                     | 5.16                |
| Conduct.                   | 13.09     | 20.88     | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |
| $\text{H}^+$               | 13.28     | 15.48     | 21.3               | 20.7                   | 26.0                 | 57.7                   | 9.8                     | 7.0                 |
| $\text{NH}_4^+$            | 17.96     | 20.77     | 66.4               | 37.4                   | 34.6                 | -                      | 29.9                    | 16.3                |
| $\text{Na}^+$              | 26.00     | 67.92     | 10.5               | 7.0                    | 31.0                 | 44.0                   | 17.7                    | 90.2                |
| $\text{K}^+$               | 1.95      | 3.63      | 3.5                | 3.4                    | 3.4                  | 3.5                    | 1.2                     | 6.6                 |
| nss- $\text{Ca}^{2+}$      | 2.87      | 2.16      | 34.4               | 22.5                   | 19.7                 | 11.2                   | 10.0                    | 94.6                |
| $\text{Mg}^{2+}$           | 6.18      | 14.82     | 6.9                | 5.0                    | 10.7                 | 9.7                    | 5.7                     | 30.4                |
| nss- $\text{SO}_4^{2-}$    | 22.02     | 24.89     | 69.6               | 44.9                   | 41.5                 | 82.8                   | 40.2                    | 34.7                |
| $\text{NO}_3^-$            | 9.98      | 16.30     | 29.9               | 23.6                   | 17.9                 | 30.6                   | 15.5                    | 19.4                |
| $\text{Cl}^-$              | 26.06     | 66.49     | 18.2               | 12.9                   | 43.9                 | 47.3                   | 29.7                    | 114.3               |
| $\text{F}^-$               | 0.98      | 0.95      | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |
| $\text{HCO}_3^-$           | 0.38      | 0.32      | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |
| $\text{HCOO}^-$            | 1.33      | 1.99      | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$  | 1.00      | 1.12      | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |
| $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ | 0.07      | 0.04      | -                  | -                      | -                    | -                      | -                       | -                   |

<sup>a</sup>Precipitation in Seoul, Chunchon and Anmyon Island during the period from May 1996 to April 1998.

<sup>b</sup>Precipitation in Hong Kong during the period from March 1994 to April 1995.

<sup>c</sup>Precipitation in Hiroshima during the period from April 1984 to March 1988.

<sup>d</sup>Precipitation in Patras, Greece during the period from January 2000 to May 2001

## 2) 강수의 이온 세기

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. 연구 기간 동안 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강수의 이온세기를 구하고 이온세기별 발생빈도를 그림으로 도시하여 Figure 7에 나타내었다.

한라산 1100 고지와 제주시 지역 강수의 이온세기 평균은 각각  $0.15 \pm 0.16$  mM,  $0.21 \pm 0.19$  mM의 값을 보였으며, 전반적으로 제주시 지역이 한라산 1100 고지에 비해 이온 세기가 큰 값을 나타내었다. 이는 한라산 1100 고지에 비해 제주시 지역 강수에 이온 성분이 더 많이 포함되어 있으며, 제주시 지역의 오염도가 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 이러한 차이는 제주시 지역이 한라산 1100 고지에 비해 오염물질의 유입이 더 많은 원인 뿐만 아니라 제주시 지역은 바다와 인접해 있고 고도가 낮기 때문에 해양 입자의 유입 영향을 더 많이 받기 때문인 것으로 판단된다. 또한 순수한 빗물의 기준인  $\leq 10^{-4}$  M의 이온세기를 나타내는 강수는 한라산 1100 고지에서 약 56.95%, 제주시 지역에서 약 31.12%로 한라산 1100 고지에서 그 빈도가 더 높게 나타났으며, 순수한 상태를 벗어나는 강수의 빈도도 비교적 높은 것으로 평가된다(Sequeira *et al.*, 1995).

강수 성분의 조성(%)을 비교한 Figure 8, Figure 9의 결과를 보면, 두 지역의 빗물 이온들 중 해양 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 함량은 제주시 강수에서 양이온의 63.6%, 음이온의 59.3%, 그리고 1100 고지에서는 양이온의 45.8%, 음이온의 42.1% 정도를 이들 해양 성분들이 차지하고 있음을 나타내었다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방 그리고 고지대에서의 빗물 중의 이온 성분 분석 결과에서는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 이 보다 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있다(Safai *et al.*, 2004). 그러나 제주지역의 강수 이온 조성은 이러한 내륙지방의 경향과는 차이가 있음을 알 수 있었다. 한편 강화도의 경우를 보면  $\text{NH}_4^+$ 이 양이온의 48.5%,  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 음이온의 52.1%로 최대농도를 보이고 있어서 제주지역처럼 같은 도서 지역이면서도 다소 차이가 있으나 일본 해안지역(Matsue)의 경우는 제주도와 유사하게  $\text{Na}^+$ 가 양이온의 59.4%,  $\text{Cl}^-$ 이 음이온의 66.6%로 최대농도를 보이고 있는 것으로 조사 되었다(허철구 등, 1994). 또한 음이온( $\text{Cl}^-$ )의 농도를 비교해 보면, 바다 쪽에 가까운 제주시 지역이 내륙지역에 속하는 1100 고지보다 농도가 높은 경향을 보임을 알 수 있었다. 이는 비산 해양 입자와 산성물질간의 반응에 의해  $\text{Cl}^-$ 이 HCl 형태로 이탈되는 염소손실(chlorine loss) 효과에 기인한 것으로 보이며, 염



소손실 양 (%)은 아래의 관계식에 의하여 구할 수 있다. 이러한  $Cl^-$ 의 손실은 해염성분의 양이온과 음이온간의 이온수지의 불균형을 초래할 수도 있으며, 산성가스가 배출되는 지역을 경유하는 해염입자들은 이러한 반응에 의해 대기 중 산성물질의 농도를 변화시키는 것으로 알려져 있다 (황인조 등, 1998; Harkel, 1997 ; Hayami *et al.*, 1997).

$$Cl_{loss} = \frac{Cl_{seasalt} - Cl_{measured}}{Cl_{seasalt}} \times 100\%$$

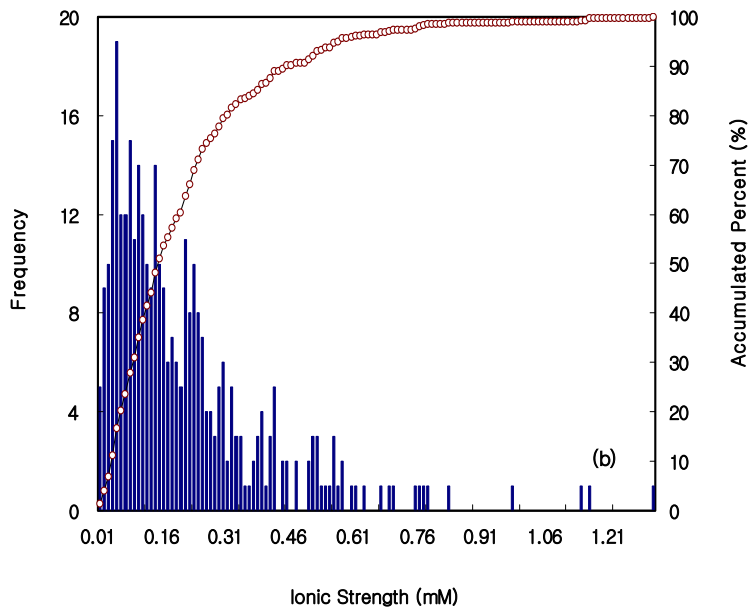
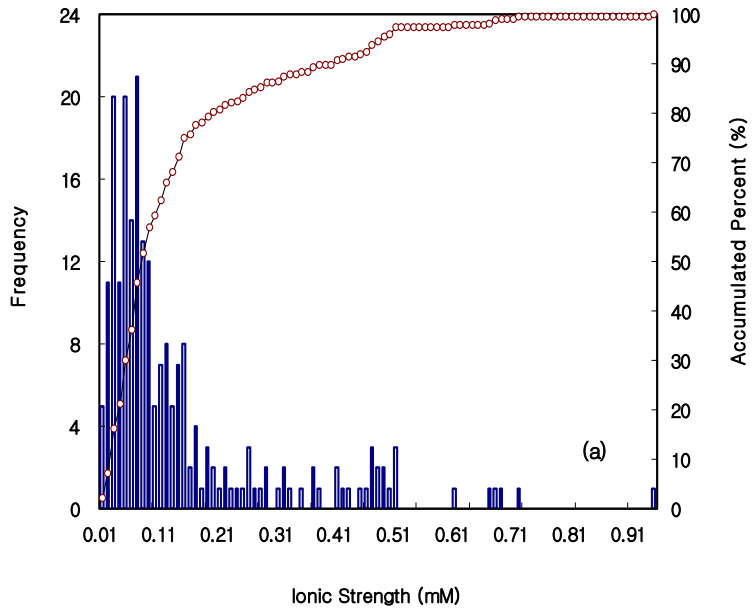


Figure 7. Frequency distributions of the ionic strength in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

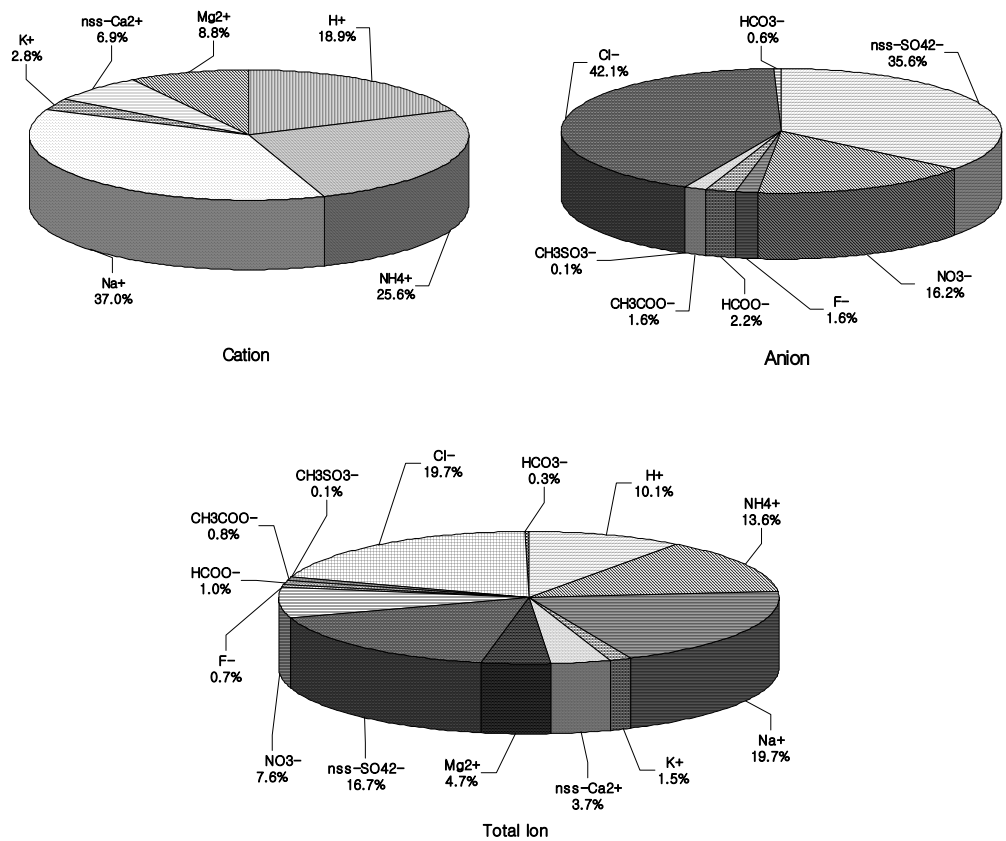


Figure 8. Compositions(%) of ionic precipitation components at 1100 Site.

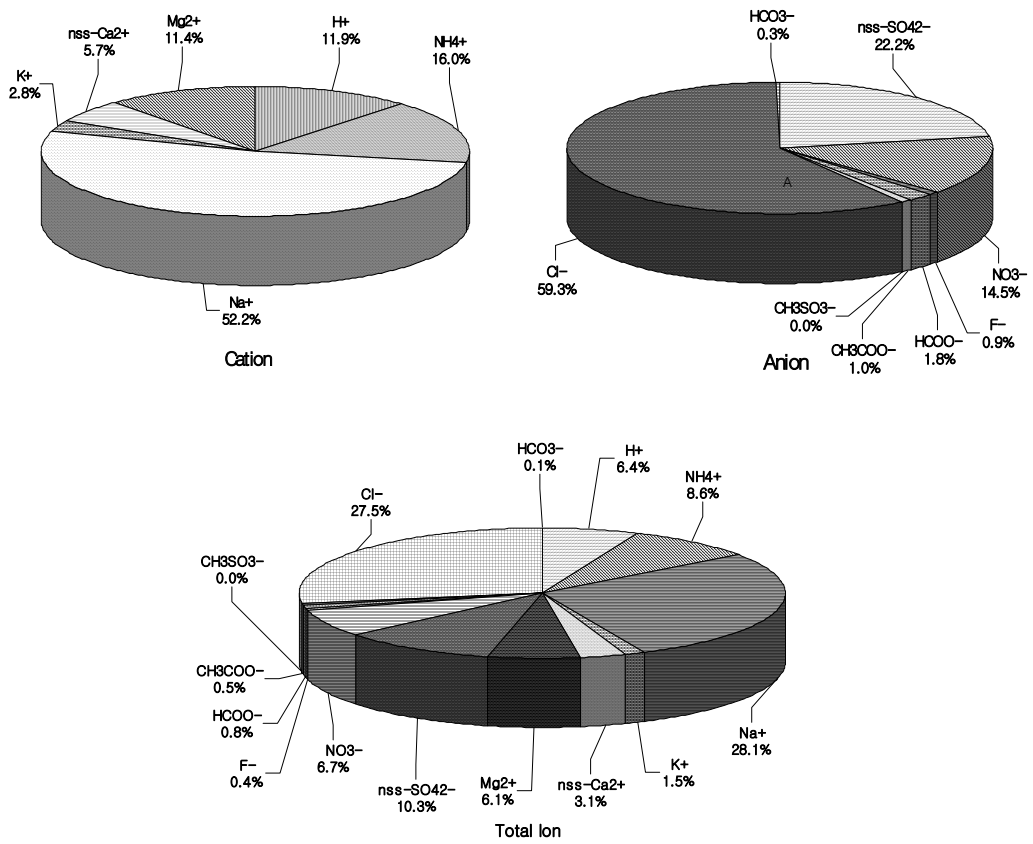


Figure 9. Compositions(%) of ionic precipitation components at Jeju City.

### 3) 연도별 농도 비교

강수에 의한 대기오염물질의 습성침적(wet removal)은 크게 구름 내에서의 세정(rain out)과 구름 밑의 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.

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<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>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).

또한 본 연구가 수행된 1997년부터 2003년까지 7년간 강수 성분의 농도변화를 연도별로 비교하여 Table 5 및 Table 6에 수록하였다. 이 기간에 한라산 1100 고지 강수에서 가장 높은 농도를 보인 성분은 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>이다. Na<sup>+</sup>의 경우 16.26 ~ 40.43 µg/L의 농도 범위를 나타내었고 1998년에 40.43 µg/L으로 가장 높고, 1999년에 16.26 µg/L로 가

장 낮은 농도를 나타내었고, 이와 유사하게  $\text{Cl}^-$  성분 역시 18.64 ~ 39.28  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 1998년에 39.28  $\mu\text{g/L}$ , 1999년에 18.64  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내었다.

다음으로 인위적 기원의 성분들을 보면  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 13.21 ~ 26.88  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2003년에 26.88  $\mu\text{g/L}$ , 1999년에 13.21  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내었다. 또  $\text{NH}_4^+$ 은 14.79 ~ 36.24  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2003년에 36.24  $\mu\text{g/L}$ , 1997년에 14.79  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내어  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 비슷한 경향을 보였다. 그리고  $\text{NO}_3^-$ 는 4.03 ~ 13.03  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2003년에 13.03  $\mu\text{g/L}$ , 1999년에 4.03  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내었다.

또 토양의 지표성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 2.91 ~ 7.92  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2001년에 7.92  $\mu\text{g/L}$ 로 최고 농도를, 1997년에 2.91  $\mu\text{g/L}$ 의 최소 농도를 나타내었다.

한편 제주도 지역 강수 성분에 대해 농도를 비교해 본 결과, 1100 고지에서와 마찬가지로 이온성분들 중에는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 가 가장 높은 농도를 보였다. 이들의 농도를 비교해 보면  $\text{Na}^+$ 는 38.40 ~ 135.21  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 나타내었고 2002년에 135.21  $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높고, 1999년에 38.40  $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. 이와 유사하게  $\text{Cl}^-$  성분 역시 39.62 ~ 119.99  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2002년에 119.99  $\mu\text{g/L}$ , 1997년에 39.62  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내었다.

제주도 지역에서 인위적 기원 성분들의 농도를 보면 먼저  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 15.95 ~ 39.08  $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 보였고, 2001년에 39.08  $\mu\text{g/L}$ 로 최대, 1999년에 15.95  $\mu\text{g/L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. 다음으로  $\text{NH}_4^+$ 은 14.20 ~ 27.99  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2003년에 27.99  $\mu\text{g/L}$ 로 최대, 1999년에 14.20  $\mu\text{g/L}$ 로 최소의 농도를 나타내어 1100 고지에서와 마찬가지로  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 비슷한 경향을 보였다. 또  $\text{NO}_3^-$ 는 10.54 ~ 23.82  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2001년에 23.82  $\mu\text{g/L}$ , 1999년에 10.54  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내었다.

또한 토양의 지표성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 경우 1.99 ~ 14.23  $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2001년에 14.23  $\mu\text{g/L}$ 로 최고 농도를, 1998년에 1.99  $\mu\text{g/L}$ 의 최소 농도를 나타내어 약 7.2배의 최대 편차를 보인 것으로 조사되었다.

이와 같이 1997년부터 2003년까지 모든 강수 성분들의 농도를 종합적으로 비교해 보면 모든 성분들이 한라산 1100 고지에 비해 제주도 지역에서 더 높은 농도를 나타내었다. 특히 해염 성분의 농도가 가장 큰 차이를 나타내는 것으로 조사되었고, 이러한 원인은 제주도 지역이 해안에 근접해 있고 저지대에 위치한 반면 1100 고지는 고지대에 위치하기 때문인 것으로 보인다. 그러나 전체적으로는 연도별로 한라산 1100 고지

에서  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  순의 농도를 보였고, 제주시 지역에서  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 농도 순위를 나타내어 두 지역에서 유사한 농도변화를 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 5. Annual volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq/L}$ ) of precipitation components at 1100 Site

| <b>Year</b> | <b>pH</b>   | <b>Cond.</b> | <b>H<sup>+</sup></b> | <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>nss-Ca<sup>2+</sup></b> |
|-------------|-------------|--------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| 1997        | 4.98        | 13.8         | 10.53                | 14.79                             | 33.10                 | 1.95                 | 2.91                       |
| 1998        | 4.84        | 15.8         | 14.29                | 17.20                             | 40.43                 | 4.51                 | 4.47                       |
| 1999        | 5.00        | 8.8          | 10.01                | 6.35                              | 16.26                 | 1.09                 | 2.91                       |
| 2001        | 4.87        | 13.5         | 13.34                | 18.22                             | 20.63                 | 2.99                 | 7.92                       |
| 2002        | 4.85        | 12.3         | 14.10                | 15.52                             | 26.46                 | 0.86                 | 7.00                       |
| 2003        | 4.76        | 15.5         | 17.22                | 36.24                             | 21.04                 | 1.11                 | 5.65                       |
| <b>Mean</b> | <b>4.88</b> | <b>13.3</b>  | <b>13.26</b>         | <b>18.05</b>                      | <b>26.32</b>          | <b>2.09</b>          | <b>5.14</b>                |

| <b>Mg<sup>2+</sup></b> | <b>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | <b>Cl<sup>-</sup></b> | <b>F<sup>-</sup></b> | <b>HCOO<sup>-</sup></b> | <b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b> | <b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> |
|------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|
| 5.80                   | 25.36                                  | 11.72                             | 34.11                 | 0.19                 | 0.38                    | 0.15                                 | 0.07  |
| 8.70                   | 28.19                                  | 12.10                             | 39.28                 | 0.42                 | 1.83                    | 1.30                                 | 0.05  |
| 5.09                   | 13.21                                  | 4.03                              | 18.64                 | 0.23                 | 1.59                    | 1.15                                 | 0.01  |
| 7.16                   | 21.78                                  | 10.36                             | 21.86                 | 2.10                 | 2.86                    | 2.99                                 | 0.01  |
| 6.06                   | 18.94                                  | 10.48                             | 24.87                 | 2.12                 | 1.06                    | 0.70                                 | 0.02  |
| 5.04                   | 26.88                                  | 13.03                             | 19.63                 | 1.19                 | 0.80                    | 0.53                                 | 0.25  |
| <b>6.31</b>            | <b>22.39</b>                           | <b>10.29</b>                      | <b>26.40</b>          | <b>1.04</b>          | <b>1.42</b>             | <b>1.14</b>                          | <b>0.07</b>                                     |



Table 6. Annual volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq/L}$ ) of precipitation components at Jeju City

| <b>Year</b> | <b>pH</b>   | <b>Cond.</b> | <b>H<sup>+</sup></b> | <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>nss-Ca<sup>2+</sup></b> |
|-------------|-------------|--------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| 1997        | 4.79        | 18.3         | 16.35                | 18.67                             | 39.57                 | 4.03                 | 8.83                       |
| 1998        | 4.90        | 23.4         | 12.62                | 18.55                             | 87.40                 | 10.07                | 1.99                       |
| 1999        | 5.00        | 13.3         | 10.00                | 14.20                             | 38.40                 | 3.14                 | 4.38                       |
| 2000        | 4.83        | 20.5         | 14.72                | 16.32                             | 46.72                 | 2.08                 | 9.71                       |
| 2001        | 4.67        | 28.9         | 21.23                | 22.47                             | 76.23                 | 3.35                 | 14.23                      |
| 2002        | 4.68        | 27.5         | 20.77                | 20.19                             | 135.21                | 2.02                 | 9.71                       |
| 2003        | 4.79        | 17.9         | 16.10                | 27.99                             | 48.68                 | 1.14                 | 7.02                       |
| <b>Mean</b> | <b>4.81</b> | <b>21.4</b>  | <b>15.97</b>         | <b>19.77</b>                      | <b>67.46</b>          | <b>3.69</b>          | <b>7.98</b>                |

| <b>Mg<sup>2+</sup></b> | <b>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | <b>Cl<sup>-</sup></b> | <b>F<sup>-</sup></b> | <b>HCOO<sup>-</sup></b> | <b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b> | <b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> |
|------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|
| 6.86                   | 31.30                                  | 16.06                             | 39.62                 | 0.63                 | 1.05                    | 0.88                                 | 0.05  |
| 17.21                  | 28.98                                  | 16.12                             | 88.28                 | 0.41                 | 2.42                    | 1.65                                 | 0.07  |
| 11.62                  | 15.95                                  | 10.54                             | 40.72                 | 0.36                 | 1.91                    | 1.00                                 | 0.02  |
| 12.16                  | 27.54                                  | 16.15                             | 53.81                 | 0.64                 | 1.35                    | 1.30                                 | 0.02  |
| 17.82                  | 39.08                                  | 23.82                             | 76.50                 | 2.28                 | 3.14                    | 1.77                                 | 0.05  |
| 22.59                  | 22.40                                  | 19.23                             | 119.99                | 1.34                 | 0.69                    | 0.40                                 | 0.01  |
| 12.16                  | 20.22                                  | 14.14                             | 44.32                 | 1.31                 | 2.93                    | 1.11                                 | 0.05  |
| <b>14.35</b>           | <b>26.49</b>                           | <b>16.66</b>                      | <b>66.18</b>          | <b>0.99</b>          | <b>1.93</b>             | <b>1.16</b>                          | <b>0.04</b>                                     |

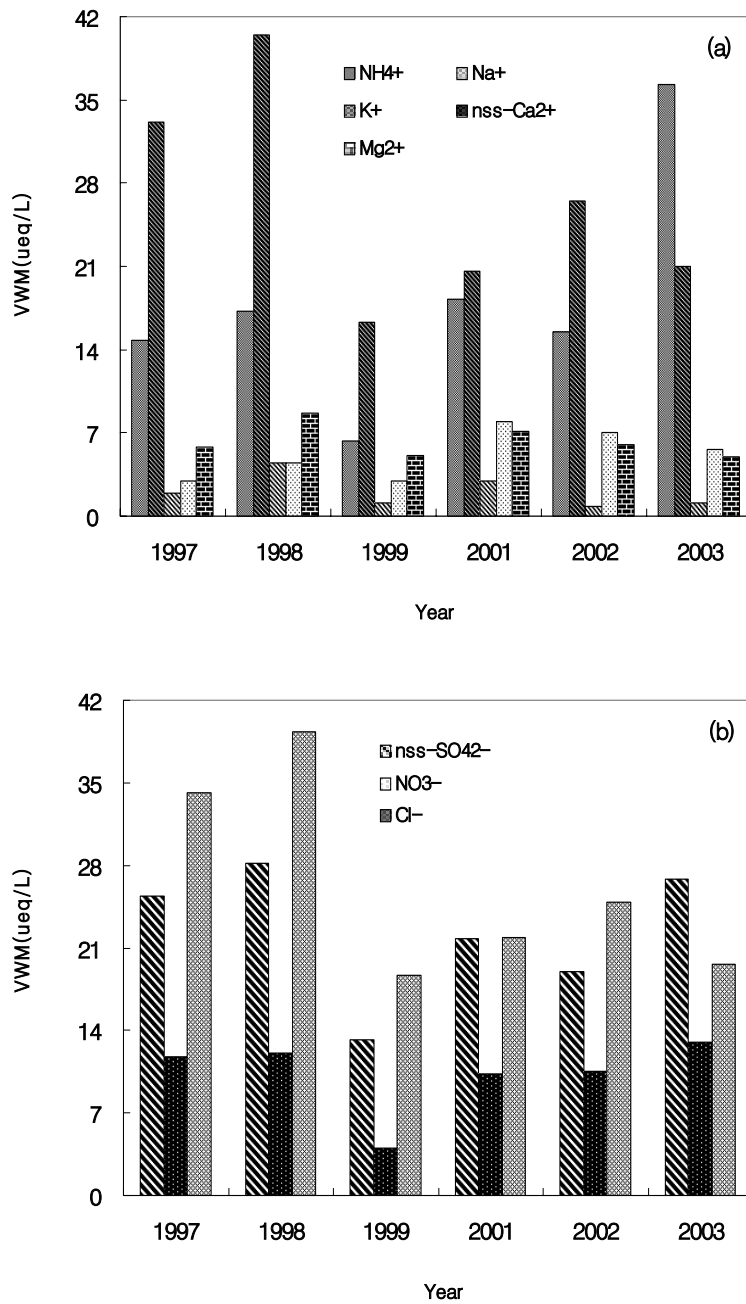


Figure 10. Yearly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at 1100 Site

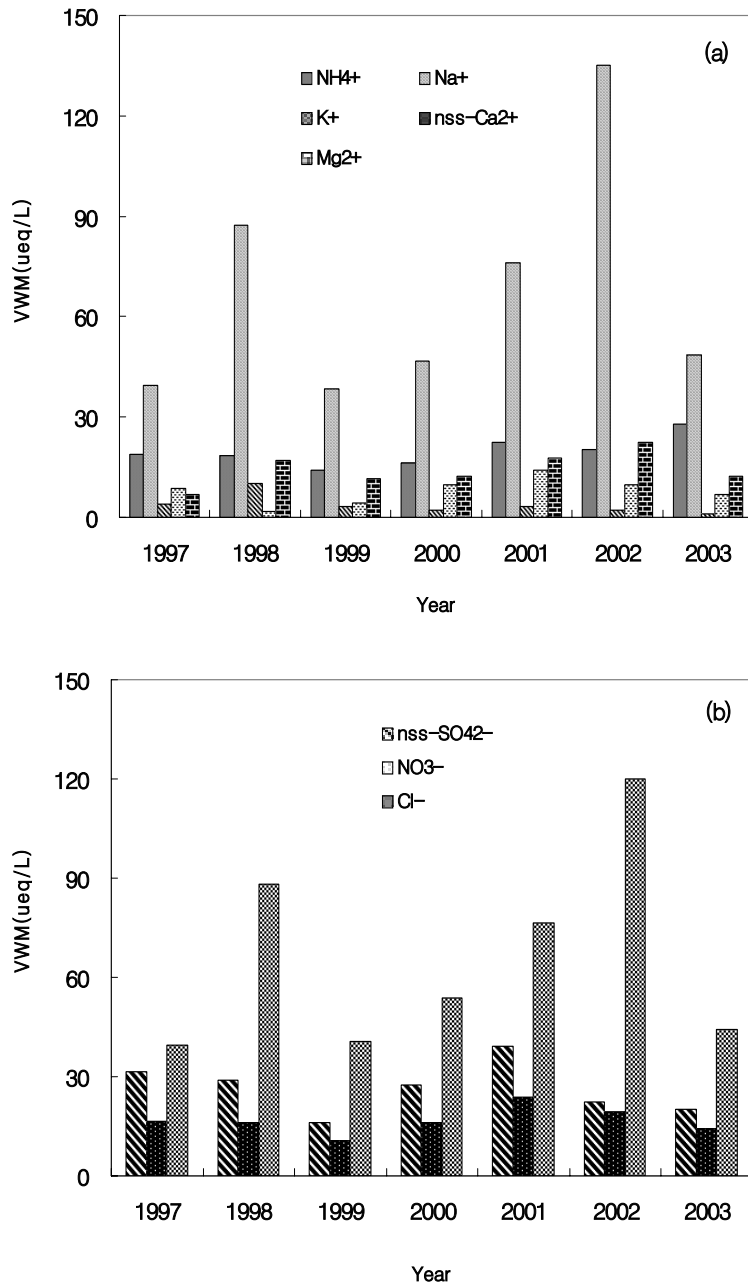


Figure 11. Yearly comparison of the concentrations of (a) Cation and (b) Anion precipitation components at Jeju City

#### 4) 계절별, 월별 농도 비교

한라산 1100 고지와 제주시 지역의 주요 강수 이온들의 계절별 농도 변화를 조사하여 Figure 12에 나타내었다. 그림에서 보면 인간의 활동과 밀접한 관련성을 갖는  $\text{NO}_3^-$  과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분은 두 지역에서 모두 겨울과 봄철에 높은 농도를 보였고 다음으로 가을철에 높았으며, 여름철에 가장 낮은 경향을 나타내었다. 제주지역  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 경우 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 겨울철과 봄철에  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도가 다른 계절에 비해 높은 값을 보였고, 해양 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  기여는 기상조건에 따라서 부분적일 수는 있으나 전체적인 변화 경향에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 조사되었다. 제주 지역의  $\text{SO}_2$  배출은 화력발전이 55.9%, 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있으나(이호근, 1995), 제주지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 아주 낮기 때문에 인위적 오염원에 의한 영향은 다른 대도시 지역에 비해 상대적으로 적고 특히 1100 고지에서는 그 영향이 훨씬 적을 것으로 예상된다. 제주지역의 풍향을 보면 봄에는 북서풍, 여름에는 남동풍, 가을에는 북동풍, 그리고 겨울에는 북풍 계열이 주류를 이루고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 이러한 결과를 고려해 볼 때 겨울과 봄철의 농도 증가는 자체 오염보다는 중국 대륙으로부터 장거리 이동된 대기오염물질이 제주 지역 대기에 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

대기에서 주로 염기성물질로부터 유래되는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{naa-Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  성분들의 계절별 농도 변화 경향을 보면,  $\text{NH}_4^+$  성분의 경우 1100 고지에서 봄철에 높은 농도 증가를 나타냈으나 제주시에서는 오히려 겨울철에 약간 증가하였을뿐, 뚜렷한 계절적 특성을 보이지 않았다. 또한 토양의 지표 성분인  $\text{Ca}^{2+}$ 은 봄철에 가장 높은 농도를 나타냈고, 다음으로 겨울철에 높은 농도를 보였으며,  $\text{K}^+$ 의 농도 역시 이와 비슷한 경향을 보였다. 이들 성분들은 1100 고지에서는 대체적으로 봄철에 양이온 성분들의 농도가 높게 나타났고, 제주시의 경우 오히려 겨울철에 농도가 높은 경향을 보였다.

일반적으로  $\text{NH}_4^+$ 은 유기물의 분해에 의해 발생되기 때문에 비료 살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향이 큰 봄철에 높은 농도를 보일 것으로 보인다. 1100 고지에서는 겨울철보다는 오히려 봄철에 농도가 더 높게 나타나 이러한 경향을 잘 반영

하고 있는 것으로 보이나 제주시 지역에서는  $\text{NH}_4^+$ 성분의 농도가 겨울에 가장 높고 다음으로 봄에 증가하는 경향을 보여,  $\text{NH}_4^+$ 의 발생이 인위적 요인에 의한 영향을 더 많이 받고 이을 가능성을 보여준다.  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 는 토양입자의 지표 성분으로 지역적인 오염원 이외에 외부의 유입 영향을 고려해야 할 것으로 보인다.  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 는 봄철에 가장 높은 농도를 보이고 겨울철에도 여전히 높은 농도를 나타내고 있는 것으로 보아 봄철에 편서풍을 타고 장거리 이동하는 황사 입자의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다(박민하 등, 2002).

반면에 해양기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  등은 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내고 있으며, 북서풍이 강한 겨울철에 해염입자의 비산이 가장 많이 일어나고 있는 것으로 판단된다.

또한 1997년 ~ 2003년까지 주요 강수 성분의 농도를 월별로 상호 비교하여 Figure 13, Figure 14에 나타내었다. 월별 농도의 변화는 앞서 언급한 계절적 농도의 변화와 비슷한 경향을 보이고 있다. 겨울철인 12월, 1월, 2월에 가장 높은 분석 농도를 보여주고 있고, 여름철인 6월, 7월, 8월과 초가을인 9월에 낮은 분석 농도를 나타냈다. 이것은 1100 고지 와 Jeju City 모두 같은 경향을 보였다. 12월~2월에 분석 농도가 높은 것은 북서풍의 영향으로 외부로부터 다량의 오염 물질의 유입에 의한 것으로 예상 할 수 있다. 가을철인 10월부터 분석 농도들이 증가함을 보이고 있다. 이것은 북서풍에 의한 외부 유입의 영향과 뿐만 아니라 지표에 부는 강한 바람에 의한 것이라 예상 된다. 3월~9월까지 서서히 농도 들이 낮아짐을 보여주고 있다. 날씨가 따뜻해지고 비가 내리는 날도 많아지면서 대기 중에 오염 물질들의 성분이 제거되는 것으로 보여진다(이보경, 1999).

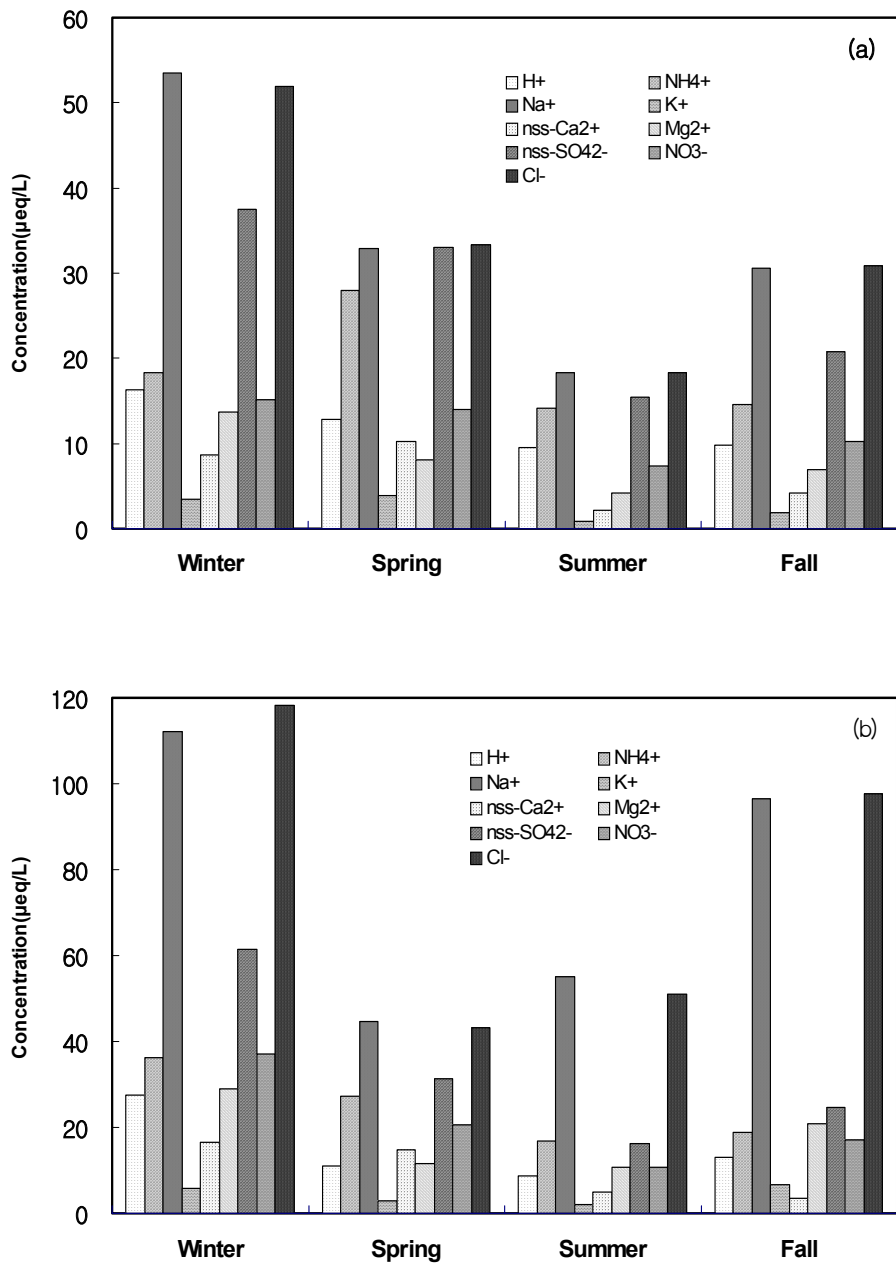


Figure 12. Seasonal comparison of the concentrations of precipitation components at (a) 1100 Site and (b) Jeju City.

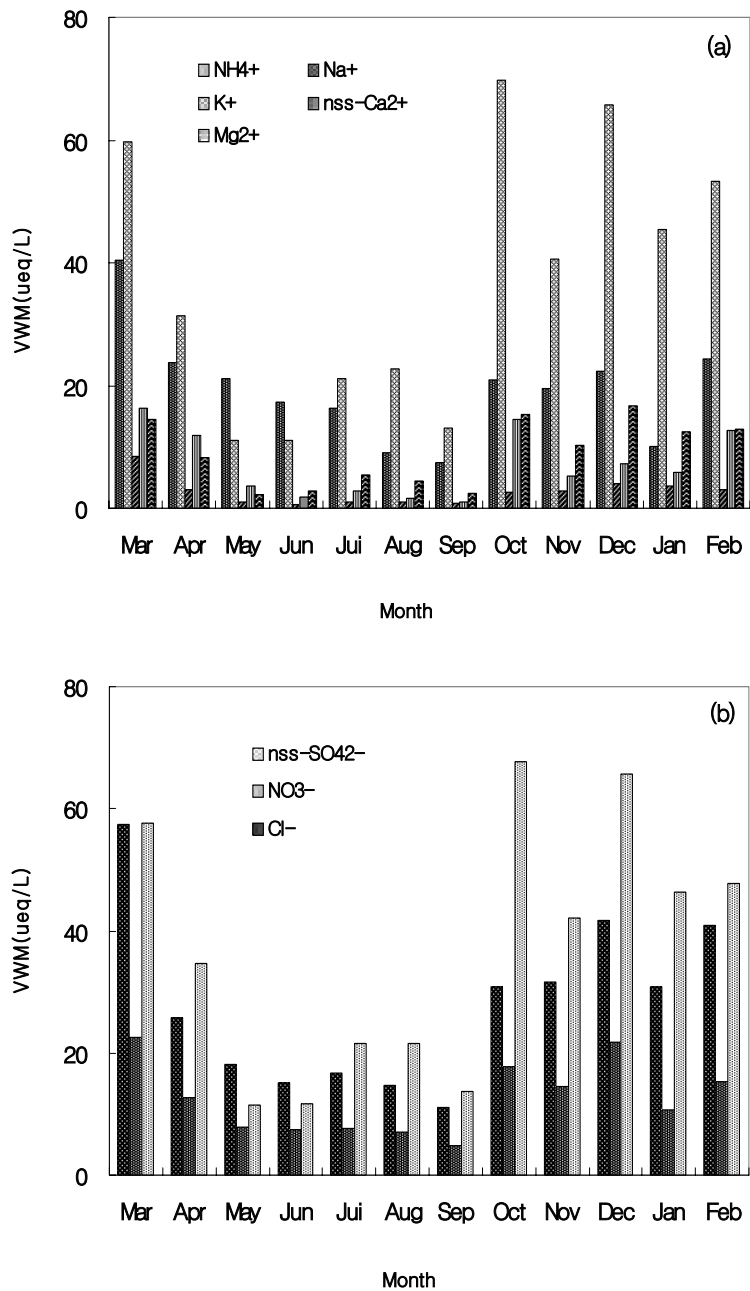


Figure 13. Monthly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at 1100 Site.

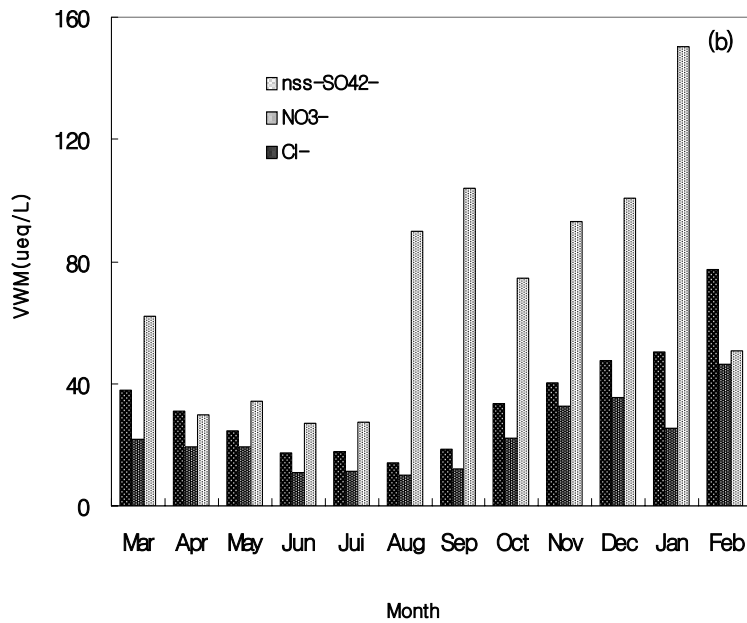
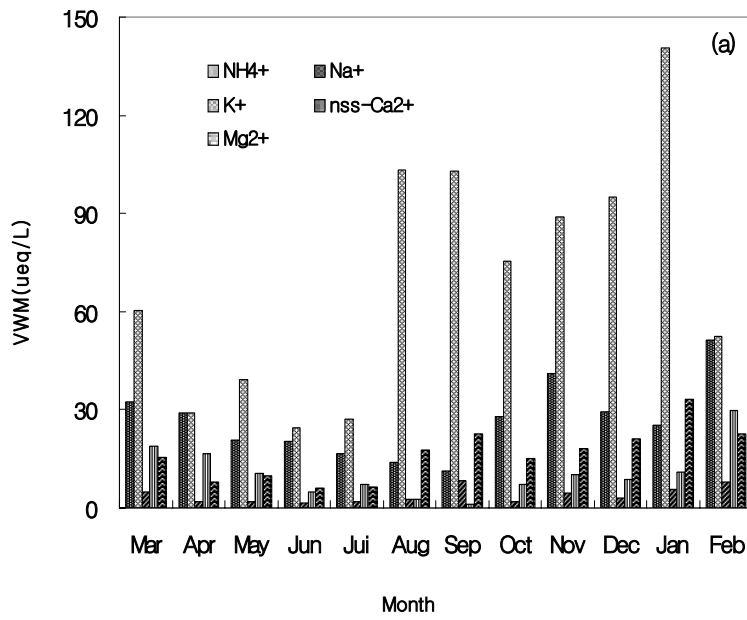


Figure 14. Monthly comparison of the concentrations of (a) cationic and (b) anionic precipitation components at Jeju City.



### 3. 강수 성분의 특성

#### 1) 상관관계

한라산 1100 고지와 제주시 지역의 빗물을 구성하고 있는 각 성분들 간의 관계를 살펴보기 위해서 각 성분들마다 상관성을 알아보고 에어로졸 구성 성분들간 발생기원과 특성을 살펴보기 위한 상관계수를 Table 7 ~ Table 8에 나타내었다.

우선 1100 고지에서 이온들의 상관성을 확인해 본 결과 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.93으로 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 1100 고지에서 해염성분인 NaCl이 상당량 1100 고지 대기 중으로 유입되고 있음을 나타내는 증거이며, 제주도가 바다로 둘러싸인 지리적 특징에 의한 결과로 보여진다. 또한 수용성 성분 중 대표적인 인위적 오염물질인  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수는 다음과 같이 나타났다. 먼저  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 인 경우 0.88의 높은 상관계수 값을 나타내었고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 인 경우 0.64의 값을 보였고,  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수는 0.66의 상관계수 값을 나타내었다. 결국 이들 성분이 주로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  상태로 존재하여 서로를 중화시키고 있음을 증명하고 있다.

또한  $\text{K}^+$ 와 다른 이온 간의 상관계수를 비교해 보면 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 와 각각 0.69, 0.72, 0.63 값을 나타내었다. 그리고, 유기산인  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 와는 0.72의 좋은 상관계수를 나타내었다. 이것은 두 성분이 발원지가 같음을 짐작 할 수 있으며 대개 그 발원지는 토양으로 알려져 있다. 그리고,  $\text{Mg}^{2+}$ 는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  두 성분과의 상관계수가 각각 0.93, 0.91의 높은 값을 나타내었다. 이것은  $\text{Mg}^{2+}$ 의 발원지가 해염이라는 것을 증명하고 있다.

제주시 지역에서 이온들의 상관성을 확인해 본 결과 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.98로 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 제주시 지역에서 해염성분인 NaCl이 상당량 제주시 지역 대기 중으로 유입되고 있음을 나타내는 것으로 제주시 지역이 바다와 인접한 곳에 위치하여 해염의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 보인다. 또한 수용성 성분 중 대표적인 인위적 오염물질인  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 인 경우 0.83의 높은 상관계수를 나타내었고,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NH}_4^+$ 인 경우 0.80의 상관계수를 보였으며  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 상관계수는 0.76의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 1100 고지와 마찬가지로

Table 7. Cross correlation for ionic precipitation components at 1100 Site

| Component                                    | H <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | nss-Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCOO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | F <sup>-</sup> |
|--|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|--|----------------|
| H <sup>+</sup>                               | 1              | 0.36                         | 0.35            | 0.17           | 0.17                 | 0.35             | 0.61                              | 0.64                         | 0.31            | -0.05             | -0.08                            | 0.10   | 0.09           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 0.36           | 1                            | 0.46            | 0.51           | 0.47                 | 0.49             | 0.64                              | 0.66                         | 0.48            | 0.44              | 0.43                             | 0.08   | 0.44           |
| Na <sup>+</sup>                              | 0.35           | 0.46                         | 1               | 0.69           | 0.47                 | 0.93             | 0.57                              | 0.60                         | 0.98            | 0.32              | 0.33                             | 0.11   | 0.28           |
| K <sup>+</sup>                               | 0.17           | 0.51                         | 0.69            | 1              | 0.36                 | 0.63             | 0.42                              | 0.38                         | 0.72            | 0.69              | 0.69                             | 0.10   | 0.45           |
| nss-Ca <sup>2+</sup>                         | 0.17           | 0.47                         | 0.47            | 0.36           | 1                    | 0.57             | 0.62                              | 0.61                         | 0.45            | 0.34              | 0.26                             | 0.26   | 0.47           |
| Mg <sup>2+</sup>                             | 0.35           | 0.49                         | 0.93            | 0.63           | 0.57                 | 1                | 0.59                              | 0.62                         | 0.91            | 0.29              | 0.28                             | 0.06   | 0.28           |
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>            | 0.61           | 0.64                         | 0.57            | 0.42           | 0.62                 | 0.59             | 1                                 | 0.88                         | 0.52            | 0.11              | 0.07                             | 0.07   | 0.39           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0.64           | 0.66                         | 0.60            | 0.38           | 0.61                 | 0.62             | 0.88                              | 1                            | 0.54            | 0.07              | 0.02                             | 0.15   | 0.29           |
| Cl <sup>-</sup>                              | 0.31           | 0.48                         | 0.98            | 0.72           | 0.45                 | 0.91             | 0.52                              | 0.54                         | 1               | 0.44              | 0.45                             | 0.08   | 0.34           |
| HCOO <sup>-</sup>                            | -0.05          | 0.44                         | 0.32            | 0.69           | 0.34                 | 0.29             | 0.11                              | 0.07                         | 0.44            | 1                 | 0.93                             | -0.08  | 0.56           |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | -0.08          | 0.43                         | 0.33            | 0.72           | 0.26                 | 0.28             | 0.07                              | 0.02                         | 0.45            | 0.93              | 1                                | -0.04  | 0.57           |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.10           | 0.08                         | 0.11            | 0.10           | 0.02                 | 0.06             | 0.18                              | 0.15                         | 0.08            | -0.08             | -0.04                            | 1  | 0.08           |
| F <sup>-</sup>                               | 0.09           | 0.44                         | 0.28            | 0.45           | 0.47                 | 0.28             | 0.39                              | 0.29                         | 0.34            | 0.56              | 0.57                             | 0.08   | 1              |

Table 8. Cross correlation for ionic precipitation components at Jeju City

| Component                                    | H <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | nss-Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCOO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | F <sup>-</sup> |
|--|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|--|----------------|
| H <sup>+</sup>                               | 1              | 0.30                         | 0.16            | 0.08           | -0.09                | 0.20             | 0.43                              | 0.52                         | 0.18            | 0.05              | 0.10                             | 0.19   | 0.08           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 0.30           | 1                            | 0.17            | 0.44           | 0.45                 | 0.26             | 0.80                              | 0.76                         | 0.19            | 0.20              | 0.20                             | 0.23   | 0.40           |
| Na <sup>+</sup>                              | 0.16           | 0.17                         | 1               | 0.40           | 0.28                 | 0.84             | 0.31                              | 0.36                         | 0.98            | 0.04              | 0.01                             | 0.10   | 0.02           |
| K <sup>+</sup>                               | 0.08           | 0.44                         | 0.40            | 1              | 0.42                 | 0.48             | 0.52                              | 0.41                         | 0.42            | 0.08              | 0.08                             | 0.09   | 0.16           |
| nss-Ca <sup>2+</sup>                         | -0.09          | 0.45                         | 0.28            | 0.42           | 1                    | 0.44             | 0.67                              | 0.53                         | 0.28            | 0.39              | 0.37                             | 0.11   | 0.27           |
| Mg <sup>2+</sup>                             | 0.20           | 0.26                         | 0.84            | 0.48           | 0.44                 | 1                | 0.43                              | 0.44                         | 0.86            | 0.14              | 0.11                             | 0.08   | 0.09           |
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>            | 0.43           | 0.80                         | 0.31            | 0.52           | 0.67                 | 0.43             | 1                                 | 0.83                         | 0.32            | 0.27              | 0.31                             | 0.25   | 0.38           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0.52           | 0.76                         | 0.36            | 0.41           | 0.53                 | 0.44             | 0.83                              | 1                            | 0.36            | 0.21              | 0.23                             | 0.24   | 0.33           |
| Cl <sup>-</sup>                              | 0.18           | 0.19                         | 0.98            | 0.42           | 0.28                 | 0.86             | 0.32                              | 0.36                         | 1               | 0.04              | 0.01                             | 0.11   | 0.01           |
| HCOO <sup>-</sup>                            | 0.05           | 0.20                         | 0.04            | 0.08           | 0.39                 | 0.14             | 0.27                              | 0.21                         | 0.04            | 1                 | 0.79                             | 0.05   | 0.18           |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | 0.10           | 0.20                         | 0.01            | 0.08           | 0.37                 | 0.11             | 0.31                              | 0.23                         | 0.01            | 0.79              | 1                                | 0.07   | 0.15           |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.19           | 0.23                         | 0.10            | 0.09           | 0.11                 | 0.08             | 0.25                              | 0.24                         | 0.11            | 0.05              | 0.07                             | 1  | 0.08           |
| F <sup>-</sup>                               | 0.08           | 0.40                         | 0.02            | 0.16           | 0.27                 | 0.09             | 0.38                              | 0.33                         | 0.01            | 0.18              | 0.15                             | 0.08   | 1              |

제주시 지역에서의 강수성분도  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  와 같은 상태로 존재하여 서로를 중화시키고 있음을 보여주는 것이다.

그리고  $\text{Mg}^{2+}$ 는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  두 성분과의 상관계수가 각각 0.84, 0.86의 높은 값을 나타내었다. 이는  $\text{Mg}^{2+}$ 의 발원지가 해염이라는 것을 확인시켜주는 셈이다.

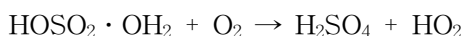
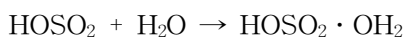
## 2) 산성화 특성

청정 대기 중의 이산화탄소 농도는 약 0.033% (330 ppm)정도이며, 순수한 빗물에 이러한 이산화탄소가 용해되어 포화되었을 때 pH는 5.6을 나타낸다. 산성비는 대기 중에 배출된 대기오염물질이 황산, 질산, 염산 등의 강산으로 변화하여 비, 안개, 눈에 용해되어 강수가 pH가 5.6 이하의 산성으로 떨어진 상태를 의미한다.

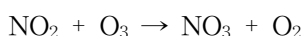
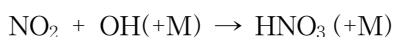
산업의 발달과 에너지의 사용 증가에 따른  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , 기타 대기오염물질의 배출 증가는 강수의 산성화를 급격히 촉진시키고 있다. 산성비의 원인으로는 크게 고정 발생원에 의한 오염과 이동 발생원에 의한 오염으로 나눌 수 있다. 고정발생원에 의한 오염으로는 공장, 화력발전소, 가정의 보일러, 소각로, 가열로 등 고정배출시설에서 발생하는 황산화물, 질소산화물, 염소가스 등이 대표적이다. 그리고 이동발생원에 의한 오염으로는 자동차, 항공기, 기차 등의 이동배출시설에서 배출되는 황산화물, 질소산화물, 탄화수소 등을 들 수 있다.

대기 중의 이산화황, 질소산화물은 황산이나 질산으로 변화되어 기체상, 액체상으로 존재하며, 에어로졸 형태의 고체미립자 표면에 부착되기도 한다. 이러한 강산 물질이 대기 중에서 생성되는 대표적인 반응을 요약하면 다음과 같다.(김건 등, 1994)

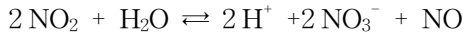
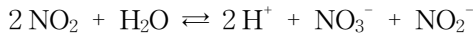
(OH 라디칼에 의해 이산화황이 황산으로 전환되는 반응)



( $\text{NO}_2$ 가 오존과 반응하여 질산이 생성되는 반응)



(NO<sub>2</sub>가 액체상에서 질산으로 전환되는 반응)



강수의 산성도를 평가하기 위한 방법으로는 중화인자를 구하여 해석하는 방법, 다변량분석에 의한 회귀분석 해석 방법, 세정효과를 이용한 해석 방법 등이 있다. 첫째, 중화인자를 이용한 방법은 H<sup>+</sup>을 내놓는 물질의 당량농도의 합과 대기화학적으로 염기성으로 작용하는 물질의 당량농도의 합을 구하여 산성화 및 중화 정도를 파악하는 것이다(Draaijers *et al.*, 1997; 김석진 등, 1994; Galloway *et al.*, 1989). 둘째, 통계적 방법인 다변량분석은 하나의 종속적인 인자에 둘 이상의 독립인자가 관여할 때 활용할 수 있는 것으로, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 종속인자에 H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등 염기성인자 성분들이 독립적인 인자로 기여하는 경우에 이러한 분석이 가능하게 된다(Kaya and Tuncel, 1997). 셋째, 산성기체와 분진의 세정효과를 이용한 방법은 산성기체의 경우 빗물에서 100% 해리되고, 분진중의 산성성분들은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 70%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 100% 해리될 수 있다는 실험결과를 기초로 아래의 수식에 따라 계산에 의해 산성도를 구하는 방법이다(Andreae *et al.*, 1988).

$$[SO_4^{2-}]_{rain} = \frac{[SO_2]}{[SO_2] + 0.7 \times [SO_4^{2-}]_{aerosol}}$$

$$[NO_3^-]_{rain} = \frac{[HNO_3]_{gas}}{[HNO_3]_{gas} + [NO_3^-]_{aerosol}}$$

한라산 1100 고지와 제주도 지역 강수의 산성 음이온 농도와 염기성 양이온 농도의 합을 조사하여 Table 9에 비교하였다. 만일 강수의 산성화가 표에 나나낸 성분들에 의해 일어난다면 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 실제 그 값은 약간의 차이를 나타내었다(Treier *et al.*, 2004; Legrand *et*

al., 1996). 이는 pH 측정이나 염기성 양이온 분석에 의한 오차이거나 아니면 일부 다른 성분들이 중화반응에 기여하고 있음을 의미하며, 제주 지역의 경우 해양의 영향을 많이 받기 때문에 해양의 염기성 성분들이 중화작용에 기여했을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Table 9에서 보면 1100 고지는 산성 음이온의 당량 합이 염기성 양이온의 당량 합보다 작게 나타났다. 그러나 제주지역에서는 산성 음이온의 당량 합이 염기성 양이온의 당량 합보다 약간 큰 값을 보였다. 이러한 이유로서 해양의 알칼리도에 의한 영향을 생각해 볼 수 있다. 즉, 제주지역의 강수 성분들은 해양의 영향을 지배적으로 받고 있으므로 해양의 알칼리성(sea-salt alkalinity)에 의한 중화반응이 일어났을 개연성을 고려할 수 있을 것으로 보인다(Galloway *et al.*, 1989). 또 두 지역에서 산성 음이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 농도를 비교하여 보면 한라산 1100 고지는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 각각 22.0, 10.0  $\mu\text{eq/L}$ 이고, 제주지역은 각각 24.9, 16.3  $\mu\text{eq/L}$ 로 제주지역이 상대적으로 산성 물질의 농도가 높은 것으로 조사되었다. 그리고  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비를 비교해 본 결과 1100 고지 경우는 2.2의 값을 보였으나 제주시 경우는 1.5의 값을 나타내었다(Takahashi and Fujita, 2000). 이처럼 두 성분의 비율이 다른 것은 발생 요인이 동일하지 않음을 의미하며, 제주지역에서 발생하는 자체 오염원보다는 외부에서 유입된 대기오염물질이 제주 지역의 대기질에 영향을 주고 있을 가능성을 암시한다.

Table 9. Volume-weighted mean concentrations( $\mu\text{eq/L}$ ) of protons, possible proton donors and neutralizing substances.

| 1100 Site            |      |                           |      | Jeju City            |      |                           |      |
|----------------------|------|---------------------------|------|----------------------|------|---------------------------|------|
| Cation               |      | Anion                     |      | Cation               |      | Anion                     |      |
| $\text{H}^+$         | 13.3 | $\text{nss-SO}_4^{2-}$    | 22.0 | $\text{H}^+$         | 15.5 | $\text{nss-SO}_4^{2-}$    | 24.9 |
| $\text{nss-Ca}^{2+}$ | 4.9  | $\text{NO}_3^-$           | 10.0 | $\text{nss-Ca}^{2+}$ | 7.4  | $\text{NO}_3^-$           | 16.3 |
| $\text{NH}_4^+$      | 18.0 | $\text{F}^-$              | 1.0  | $\text{NH}_4^+$      | 20.8 | $\text{F}^-$              | 1.0  |
| Total                | 36.1 | $\text{HCOO}^-$           | 1.3  | Total                | 43.6 | $\text{HCOO}^-$           | 2.0  |
|                      |      | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | 1.0  |                      |      | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | 1.1  |
|                      |      | Total                     | 35.3 |                      |      | Total                     | 45.3 |

또한 각 산성 음이온들의 산성화 기여도를 서로 비교하기 위해 음이온의 상대 조성비를 Figure 15에 비교하였다. 산성 음이온 5종의 상대적인 조성비를 보면 한라산 1100 고지 경우 무기산 이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 전체의 90.4%를 차지하였고, 유기산 이온인  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 기여율은 6.8%인 것으로 조사되었다. 그리고 제주도 지역은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 무기산 이온들이 91.0%를 차지하였고,  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 유기산 이온은 6.60%를 차지하였다. 이러한 결과로부터 제주도 강수의 산성화는 주로 무기산들에 의해 일어나고 있고, 약산인 유기산의 산성화에 미치는 영향은 10% 미만인 것으로 조사되었다(Kawamura *et al.*, 2001).

유기산은 무기산에 비해 약산이며 상당히 적은 양이고, 토양이나 수계 및 식물의 표면에 떨어지면 미생물의 활동으로 바로 생분해되기 때문에 환경생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나 강수의 산성도에 대한 유기산의 기여도가 상대적으로 높은 열대청정지역의 경우 빗물의 산성도가 대략 5.0 정도로 조사되고 있어 지금까지 알려진 산성비의 기준인 5.6과는 다소 차이가 있는 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과를 토대로 산성비의 기준을 5.6이 아니라 5.0이 적합하다는 의견도 제기되고 있다(Galloway *et al.*, 1982). 세계 여러 청정지역에서 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, NADP자료에서는 유기산의 기여도가 18% ~ 35% 정도인 것으로 발표되었다(Keene *et al.*, 1984; Galloway *et al.*, 1982). 그러나 제주 지역의 경우 유기산의 산성화 기여도는 이들 지역에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 하지만  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 유기산은 주로 식물에서 발생된 물질이 산화되는 과정에서 생성되고 있고, 상온에 방치할 경우 72시간 정도에 절반, 15일 이내에 90% 이상이 박테리아에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 경우 한라산 1100 고지에서는 시료 채취 주기를 대부분 6일 간격으로 했기 때문에 쉽게 분해되는 유기산의 특성을 고려해 볼 때 유기산의 분해로 인한 오차가 어느 정도 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다(이보경, 1999; Chapman, 1986; Keene, 1984).

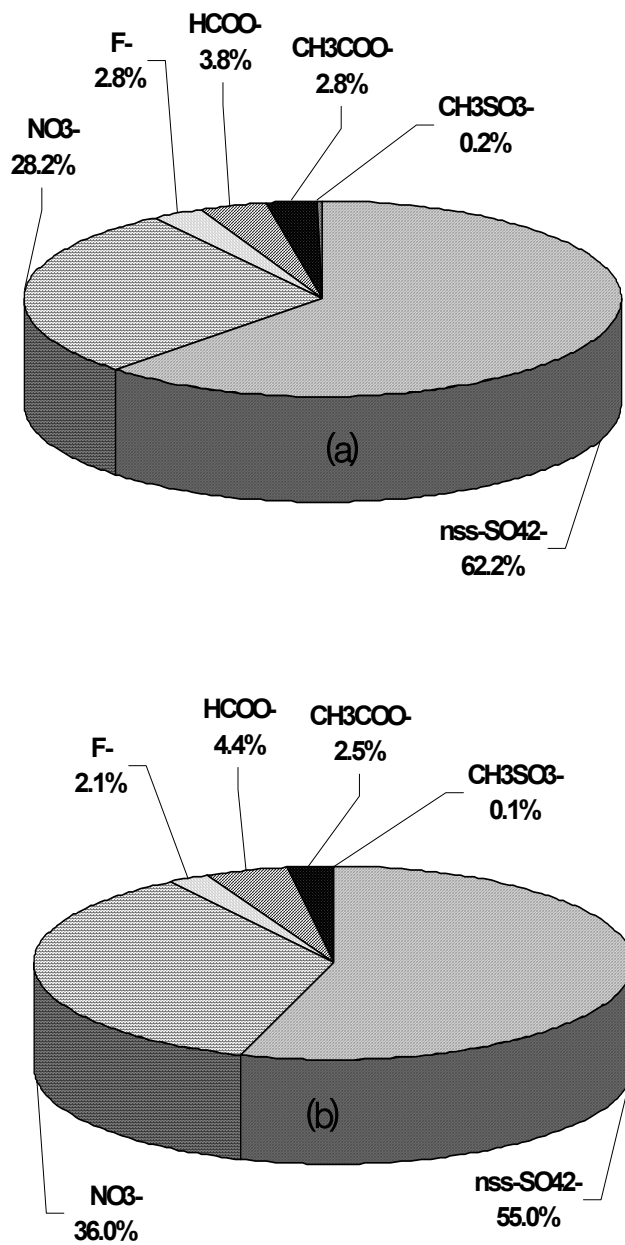


Figure 15. Acidity contributions(%) of acidic anions in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City



### 3) 중화 특성

대기 중의 산성물질들은 대부분  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 강수의 중화는 다음 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 그 정도를 평가할 수 있다. 식에서  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ 는 각 해당 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989).

$$NF_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

$$NF_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

윗 식에 의해 계산한 연도별 중화인자를 Table 10에 수록하였다. 본 연구 기간 중  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화인자는 1100 고지 0.454, 0.243이었고, 제주도 지역은 0.493, 0.221 정도로 나타나  $\text{NH}_3$ 의 중화 기여율은 제주도 지역이 약간 높은 반면  $\text{CaCO}_3$ 의 기여율은 1100 고지가 약간 높은 경향을 보였다. 대체적으로 제주지역의 강수는  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화가 가장 활발히 진행되었으며  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율이 45.4% ~ 49.3%인 반면  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 에 의한 중화는 22.1% ~ 24.3%인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 자유산도(free acidity)는 30.4% ~ 40.9%의 범위를 보였다.

또한 제주지역과 1100 고지 강수에서 주요 산성 음이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 합과,  $\text{H}^+$  및 주요 염기 물질인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 합 간의 상관성을 조사해 보았다. 즉, 산성 음이온 농도 합( $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ )과 수소이온 및 염기물질의 농도 합( $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ ) 간의 상관성을 조사했을 때 이들 두 양사이의 상관성이 크면 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 반대로 이들의 상관성이 낮을수록 강수의 산성화 및 중화는 이들 물질 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya *et al.*, 1997). Figure 16에서 보이는 것과 같이 이들 두 양간의 상관성은 상관계수(r)가 한라산 1100 고지 강수에서 0.857, 제주도 지역 강수에서 0.921으로 아주 큰 값을 나타내었다. 이는 두 지역에서 강수의 산성화 및 중화과정

이 주로 이들 성분들에 의해 결정되고 있으며, 다른 산성 및 염기성 성분들의 기여도는 그리 크지 않음을 의미한다.

Table 10. Comparison of neutralization factors by  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  at 1100 Site and Jeju City

| Year | 1100 Site       |                      |                   | Jeju City       |                      |                   |
|------|-----------------|----------------------|-------------------|-----------------|----------------------|-------------------|
|      | $\text{NH}_4^+$ | $\text{nss-Ca}^{2+}$ | *Free acidity (%) | $\text{NH}_4^+$ | $\text{nss-Ca}^{2+}$ | *Free acidity (%) |
| 1997 | 0.367           | 0.129                | 26.9              | 0.439           | 0.235                | 29.7              |
| 1998 | 0.383           | 0.097                | 37.9              | 0.420           | 0.088                | 25.0              |
| 1999 | 0.432           | 0.205                | 50                | 0.667           | 0.230                | 32.2              |
| 2000 | -               | -                    | -                 | 0.380           | 0.269                | 25.1              |
| 2001 | 0.514           | 0.387                | 35.6              | 0.410           | 0.335                | 26.9              |
| 2002 | 0.515           | 0.318                | 40.3              | 0.579           | 0.282                | 32.5              |
| 2003 | 0.557           | 0.171                | 51.7              | 0.564           | 0.251                | 38.9              |
| Mean | 0.454           | 0.243                | 40.9              | 0.493           | 0.221                | 30.4              |

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

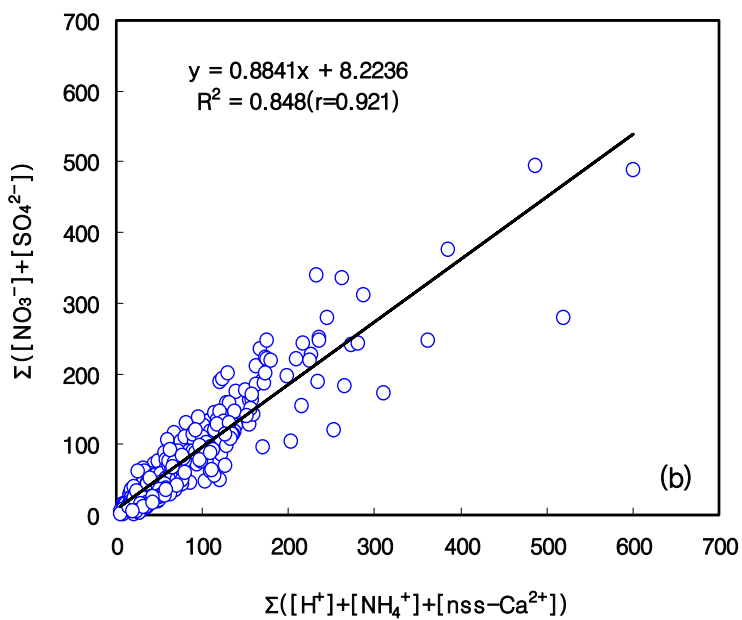
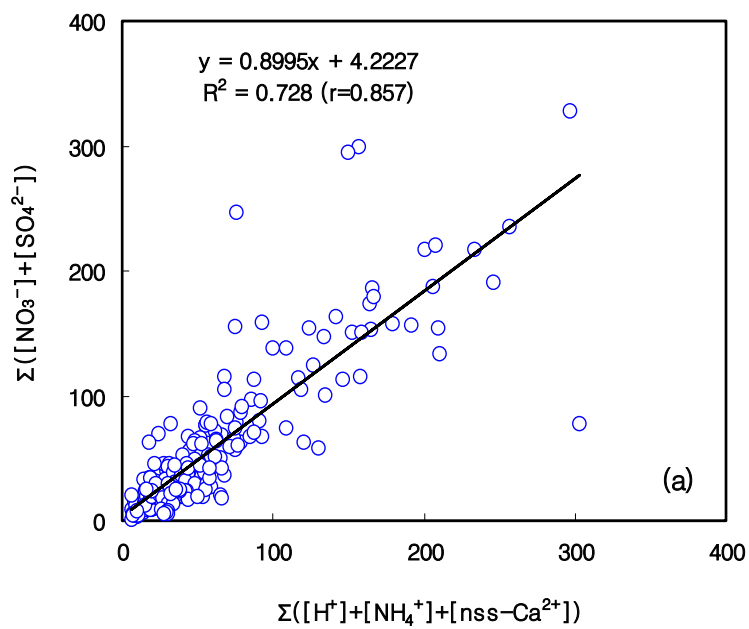


Figure 16. Correlations of  $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}])$  versus  $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$  in precipitation at (a) 1100 Site and (b) Jeju City

#### 4) 유기산의 영향

유기산은 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 1.0  $\mu\text{m}$  미만의 미세입자에 존재한다고 밝혀져 있다(Khwaja, 1995). 미국의 동부와 아마존만에서 pyruvic acid와 formic acid를 측정된 결과 pyruvic acid의 경우 대략 전체의 10~20%, HCOOH의 경우는 1~2%가 분진중에 있으며 나머지는 기체상에 존재한다는 사실을 밝혔다(Andreae *et al.*, 1987). 이렇게 대류권에 기체상으로 주로 존재하는 유기산들은 대기 중에서의 안정성과 높은 극성으로 인해 빗물에 쉽게 용해되기 때문에 지표면으로의 습식강하와 건식강하가 주를 이루는 것으로 알려져 있다(홍상범, 1998). 즉 제거 경로에 따라 유기산들의 대기 중 체류 시간은 달라지며 우기 때에는 1~2일 정도, 건기 때에는 수일 정도 체류한다고 보고되고 있다. 이러한 대기중 유기산의 체류시간에 따라 빗물용액중의 유기산의 농도가 영향을 받을 수 있는데 실제로 열대의 Savannah 지역에서는 유기산이 다른 성분들과 달리 미생물들에 의해 생분해되는 성질로 인하여 우기에 비해 건기에 상대적으로 유기산의 농도가 높은 것으로 조사되었다. 이러한 원인은 우기에 유기산 배출이 활발히 일어나고 동시에 미생물의 활동도 활발한 반면 건기에는 유기산의 대기중 체류시간이 훨씬 길기 때문이라고 여겨진다(홍상범, 1998; Chebbi *et al.*, 1996; Sanhueza *et al.*, 1996).

일반적으로 유기산은 강수에 주로 산의 형태로 유입되며, 대기에서 유기산의 제거 과정의 대부분 습식강하와 건식강하에 의해 이루어진다(Chebbi *et al.*, 1996). 또한 유기산은 암모니아와의 반응으로 카르복시산암모늄염을 형성하여 유기산의 분포를 응축상으로 이동시킨다는 연구 결과도 발표되었다(Grosjean *et al.*, 1989). 강수 성분들의 상관관계를 보면(Table 7, Table 8), 한라산 1100 고지의 유기산 음이온( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )과  $\text{NH}_4^+$ 의 상관성은 상관계수가 각각 0.44, 0.43이고, 제주도 지역의 경우 모두 0.20 정도인 것으로 확인되었다(오택섭, 1998). 또한 유기산음이온의 경우  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분들과의 상관관계 역시 1100 고지에서 < 0.18, 제주도 지역에서 0.21~0.31로 제주도 지역이 다소 높지만 전체적으로 그 상관성이 그리 크지 않은 것으로 확인되었다(Kumar *et al.*, 1993). 그리고 앞의 Figure 15에 나타난바와 같이 강수의 산성화에 대한 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )의 기여율 역시 한라산 1100 고지에서 약 6.6%, 제주도 지역에서 6.8%로 그 영향은 다른 주요 무기산들에 비해 상대적으로 매우 낮은

것으로 확인 되었다.

## 5) 요인 분석

강수에 용해된 여러 성분들의 성분 분석과 함께 이들 성분들이 주로 어떤 배출원과 연계되어 있는가의 여부를 파악하는 것은 대단히 중요한 일이며, 이러한 배출원과 연계된 관계를 파악하기 위한 방법으로 통계 프로그램(SPSS)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 수행하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것으로서, 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들을 축소하여 하나의 요인으로 묶고 둘째, 중요도가 낮은 변수를 제거하며 셋째, 특성이 알려진 변수들을 상호 관련 있는 변수를 한 요인으로 묶음으로써 독립적인 특성을 파악할 수 있고, 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써 이 때 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이로써 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(김나경 등, 2000). 대개 이러한 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 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. 최적의 인자는 고유값 1을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1 이하의 값을 취할 때도 있다(고희철, 2003; 원태현, 정성원, 1999).

1100 고지 강수 성분들의 경우 요인분석을 실시하여 3개의 인자를 추출하였으며, 이들은 전체 요인 중 75.3%의 설명력을 보였다(Table 11). 첫 번째 인자에는 해양기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들이 높은 적재값을 보였고 47.6%의 설명력을 나타내었다. 두 번째 인자는 18.2%의 설명력을 보였으며  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 인간활동에 기인한 성분과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 토양으로부터 유래된 성분들이 높은 적재값을 보여, 인위적 기원 및 토양기원의 영향으로 추정된다. 세 번째 인자는 9.5%의 설명력을 나타내었고

주로 식물의 성장과 관련이 큰 것으로 알려져 있는 생물기원(biogenic)의 유기산 ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )이 높은 적재값을 나타내었다.

제주시 지역 강수에 영향을 미치는 인자들을 조사한 결과 총 3개의 인자를 추출했을 때 전체 요인 중 66.9%의 설명력을 보였다(Table 12). 이 중 첫 번째 요인은 37.6%로 한라산 1100 고지에서와 마찬가지로  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들이 높은 인자 적재값을 보여 해양기원의 비산 해염에 기인한 오염원의 영향으로 추정된다. 두 번째 요인은 17.2%의 설명력을 보이며 인간 활동에 기인한  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 성분들이 높은 적재치를 보여 인위적 오염원의 영향으로 추정되었다. 세 번째 요인은 12.0%의 설명력을 보였고  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분과 더불어  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 높은 적재치를 나타내어 식물과 토양기원의 영향을 나타내는 인자로 해석하였다.

이러한 요인분석 결과의 특징을 살펴보면 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강수가 모두 해양에 기인한 영향을 가장 많이 받고 있는 것으로 평가되었다. 다음으로는 주로 인위적 요인들에 의한 영향을 많이 받고 있으며, 세 번째 인자로는 대체적으로 식물의 성장과 관련이 큰 생물기원의 영향이 크게 작용하는 것으로 보인다. 그러나 토양의 주 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 한라산 1100 고지에서는 두 번째 인자로, 제주시 강수에서는 세 번째 인자로 나타나 청정도가 높은 1100 고지에서 대기오염에 미치는 영향이 크고, 제주시 지역에서는 상대적으로 그 영향이 적은 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 11. Results of varimax factor matrix for the precipitation components at 1100 Site.

| Components                                   | factor 1     | factor 2     | factor 3     |
|--|--------------|--------------|--------------|
| H <sup>+</sup>                               | 0.194        | <b>0.704</b> | -0.115       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 0.215        | <b>0.597</b> | <b>0.522</b> |
| Na <sup>+</sup>                              | <b>0.920</b> | 0.312        | 0.162        |
| K <sup>+</sup>                               | <b>0.643</b> | 0.099        | <b>0.615</b> |
| nss-Ca <sup>2+</sup>                         | 0.241        | <b>0.563</b> | 0.413        |
| Mg <sup>2+</sup>                             | <b>0.867</b> | 0.374        | 0.155        |
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>            | 0.295        | <b>0.880</b> | 0.174        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0.343        | <b>0.883</b> | 0.094        |
| Cl <sup>-</sup>                              | <b>0.909</b> | 0.242        | 0.269        |
| HCOO <sup>-</sup>                            | 0.258        | -0.134       | <b>0.903</b> |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | 0.284        | -0.192       | <b>0.896</b> |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.017        | 0.250        | -0.046       |
| F <sup>-</sup>                               | 0.005        | 0.299        | <b>0.774</b> |
| Eigenvalue                                   | 6.2          | 2.4          | 1.2          |
| Variance %                                   | 47.6         | 18.2         | 9.5          |
| Cummulative %                                | 47.6         | 65.8         | 75.3         |

Table 12. Results of varimax factor matrix for the precipitation components at Jeju City.

| Components                                   | factor 1     | factor 2     | factor 3     |
|--|--------------|--------------|--------------|
| H <sup>+</sup>                               | 0.091        | <b>0.581</b> | -0.152       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 0.132        | <b>0.843</b> | 0.206        |
| Na <sup>+</sup>                              | <b>0.961</b> | 0.058        | -0.017       |
| K <sup>+</sup>                               | <b>0.513</b> | 0.384        | 0.129        |
| nss-Ca <sup>2+</sup>                         | 0.348        | 0.373        | <b>0.584</b> |
| Mg <sup>2+</sup>                             | <b>0.910</b> | 0.163        | 0.124        |
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>            | 0.296        | <b>0.836</b> | 0.319        |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0.320        | <b>0.832</b> | 0.191        |
| Cl <sup>-</sup>                              | <b>0.967</b> | 0.069        | -0.022       |
| HCOO <sup>-</sup>                            | 0.025        | 0.021        | <b>0.905</b> |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>             | -0.016       | 0.068        | <b>0.887</b> |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0.030        | 0.402        | -0.046       |
| F <sup>-</sup>                               | -0.071       | 0.487        | 0.236        |
| Eigenvalue                                   | 4.9          | 2.2          | 1.6          |
| Variance %                                   | 37.6         | 17.2         | 12.0         |
| Cummulative %                                | 37.6         | 54.9         | 66.9         |



## 4. 역궤적 분석

대기오염물질의 장거리 이동 및 국가간 월경(transboundary) 문제가 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되면서 이러한 장거리이동 현상을 규명하기 위한 방법으로 역궤적 분석(backward trajectory analysis)법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 고층 기상자료를 이용하여 일정 시간별로 공기의 이동을 추적하고 유적선을 분석하는 방식으로 행해진다.

본 연구에서는 1997년부터 2003년까지 연구기간 동안 강수시료를 채취한 날에 대해서 역궤적 분석을 시도하고, 이에 따라 강수 오염물질의 유입 경로를 추적해 보았다. 강수 성분 중 인위적 기원의 지표성분인  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 비교적 높은 시기에 공기괴(air-mass)의 흐름에 대한 역궤적 분석을 수행하여 강수에 포함되어 있는 오염물질의 이동 경로를 추정하였다. 역궤적 분석은 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4(HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하여 수행하였다(김나경 등, 2004; NOAA, 2002; [http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp\\_info.html](http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info.html)). 이 때 기상 자료는 FNL(FiNaL run meteorological data)를 사용하였다(<ftp://www.noaa.gov/pub/archives/fnl/>).

일반적으로 오염물질의 장거리 이동은 고도 1500 m 정도에서 오염 성분을 포함한 미세 입자들의 이동으로 알려져 있고, 이러한 미세 입자는 대기 중에 대략 96시간 정도 부유하여 이동된다고 조사되고 있다. 본 연구에서 역궤적 분석은 김나경 등이 연구한 결과를 토대로 1500 m 고도를 기준으로, 96시간 전까지의 역궤적을 추적하여 분석하였다. 즉, 한라산 1100 고지와 제주도 지역에서  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  두 성분의 농도가 상대적으로 높았던 각 22일과 34일을 선정하여 각각 96시간의 역궤적을 추적하고, 1500 m 공기괴의 이동을 기준으로 그 결과를 분석하였다(김나경 등, 2004). 이 때 역궤적 분석 대상은 황산이온과 질산이온의 농도 합이 전체 시료 중 상위 10%에 속하는 기간으로 선정하였다. 한라산 1100 고지 강수에서 두 물질의 농도의 합이 상위 10%에

속하는 경우는 연도별로 1997년 6회, 1998년 3회, 1999년 1회, 2001년 2회, 2002년 3회, 2003년 7회로 나타났고, 제주시 지역은 1998년 6회, 1999년 4회, 2000년 3회, 2001년 7회, 2002년 8회, 2003년 9회 등으로 나타났다. 이렇게  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  두 성분의 농도가 상대적으로 높았던 한라산 1100 고지와 제주시 지역의 총 56개 시료에 대한 역궤적 분석 결과를 이용하여 이들 성분들의 유입 경로를 추적하였다. Figure 17에서 보는 바와 같이 제주도를 중심으로 주변지역을 I(한국), II(몽골), III(중국 북부), IV(중국 남부), V(북태평양), VI(일본)의 6개의 구역으로 임의로 나누고, 앞에서 구한 역궤적의 유적선 방향이 주로 이 구역 중 어느 영역에 속하고 있는지를 조사하여 이들 성분들의 발원지를 구분하였다. 조사 결과 구역마다 공기괴의 발원 횟수는 한라산 1100 고지와 제주시 지역에 대한 각각 I(한국): 3회, 2회; II(몽골): 4회, 7회; III(중국 북부): 4회, 2회; IV(중국 남부): 6회, 12회; V(북태평양): 4회, 6회; VI(일본): 1회, 5회였으며, 발원지를 나타내는 강수 시료는 56개중 42%가 중국대륙에서 이동하였고, 20%는 몽골, 9%는 한반도, 그리고 나머지 29%는 남쪽의 북태평양과 일본에서 이동하는 것으로 조사되었다(Figure 18). 이처럼  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도가 상대적으로 높은 강수들에 대해 역궤적의 방향을 구역별로 구분한 결과 한라산 1100 고지는 중국 남부 > 몽골 = 중국 북부 = 북태평양 > 한국 > 일본 순으로 나타났으며, 제주시 지역의 경우, 중국 남부 > 몽골 > 북태평양 > 일본 > 중국 북부 = 한국 순으로 조사 되었다. 그리고 대체적으로 중국 남부로부터 공기의 유입이 가장 많았고, 공기괴가 대륙으로부터 이동할 때 오염물질의 농도가 증가하는 경향을 보였다.

이러한 역궤적 분석 결과들 중  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  두 성분의 농도가 상대적으로 매우 높았던 1998년 3월 18일과 1998년 9월 26일의 역궤적 분석 결과를 Figure 19에 나타내었다. 또한 이와는 반대로  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  두 성분의 농도가 상대적으로 가장 낮았던 1997년 6월 28일과 2002년 7월 26일의 역궤적 분석 결과를 Figure 20에 수록하였다.

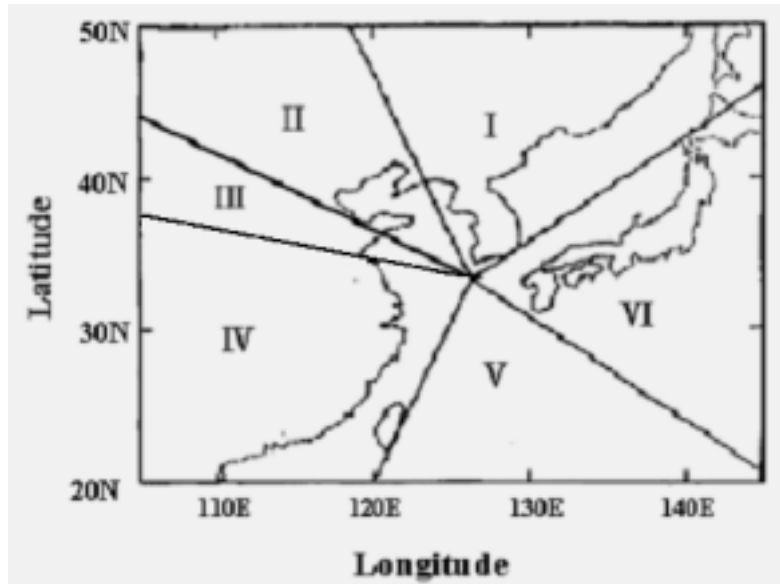


Figure 17. Sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Jeju; I : Korea, II : Mongolia, III : N.China, IV : S.China (including Taiwan), V : Pacific, VI : Japan

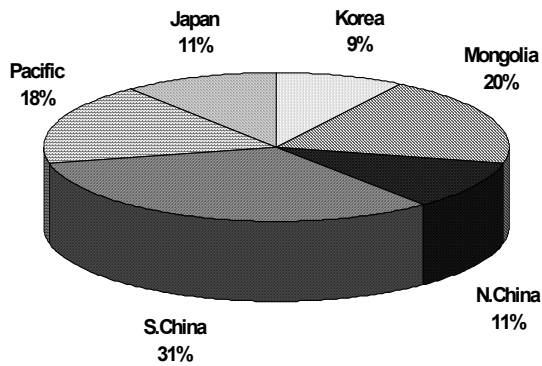


Figure 18. Fraction of air parcel trajectories by each sector.

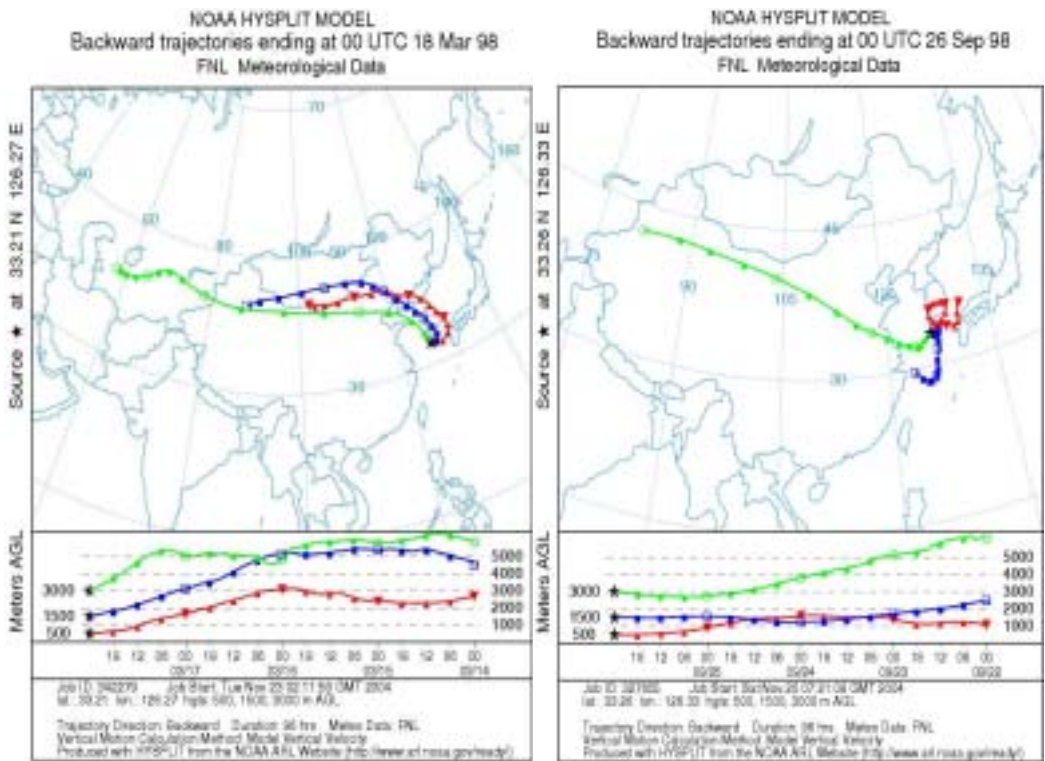


Figure 19. Air parcel movement from North China and South China in March 18, 1998 and September 26, 1998.

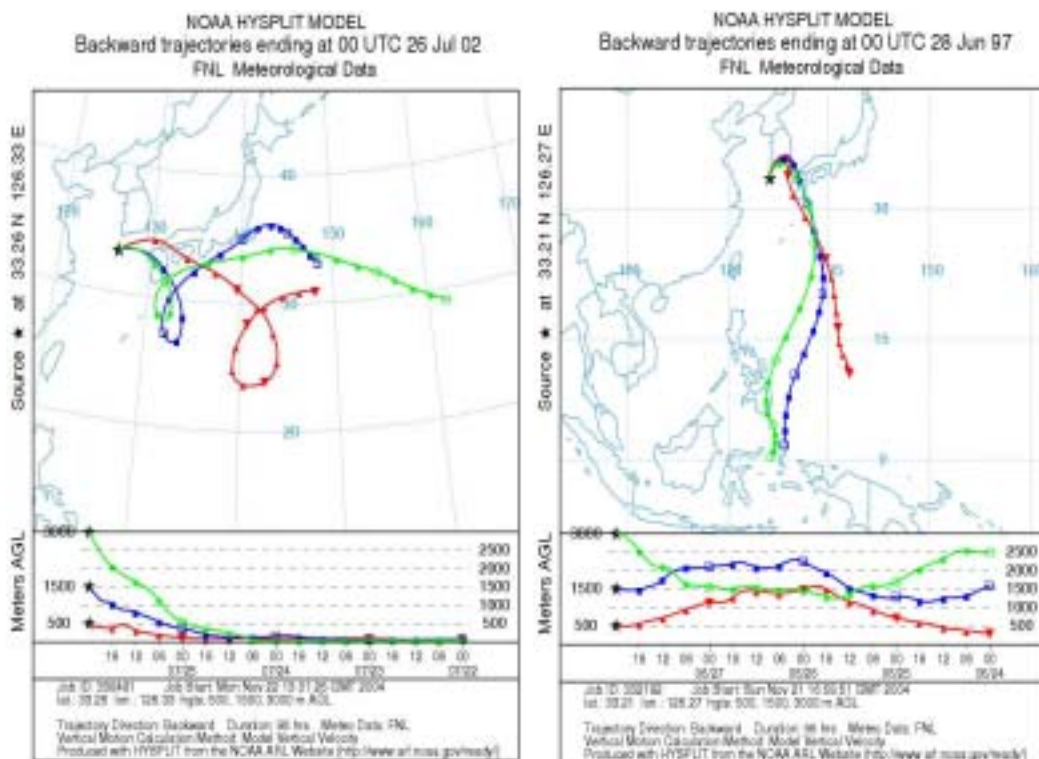


Figure 20. Air parcel movement from Pacific and Japan in July 26, 2002 and June 28, 1997.

## IV. 결 론

본 연구는 1997년부터 2003년까지 한라산 1100고지와 제주시 지역에서 총 571개의 강수 시료를 채취하여 그 성분을 분석하고 데이터의 신뢰도를 확인함은 물론 강수에 포함된 오염성분들에 대한 연별, 계절별, 월별 농도의 특성을 살펴보고 아울러 강수 성분들의 이온 세기, 산성화 기여도, 요인 분석 등을 통하여 제주 지역 강수의 오염 원 기원 및 특성을 확인하였으며, 그 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 한라산 1100고지에서 224개, 제주시 지역에서 347개, 총 571개의 강수 시료에 대한 분석 신뢰도를 조사하기 위해서 3가지 방법을 사용하였으며, 이온 수치 비교법에 의한 상관계수는 0.973 ~ 0.977, 전기전도도 비교법에 의한 상관계수는 0.987 ~ 0.989, 산분을 비교법에 의한 상관계수는 0.958 ~ 0.975 범위의 값을 보여 시료 데이터에 대한 분석 신뢰도는 아주 높은 것으로 확인되었다.
2. 제주지역의 강수에 대한 부피가중평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.88과 4.81의 값을 보여 연구기간 동안 주로 약산성의 비가 내렸음을 나타내었다. 또한 두 지점에서 측정된 부피가중평균 전기전도도는 각각  $13.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 과  $20.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 나타내 제주지역의 강수가 비교적 순수한 상태임을 보였다. 한편 한라산 1100고지보다 제주시 지역의 전기전도도 값이 약간 높게 나타난 이유로는, 제주시 지역이 해안가에 더 근접해 있으므로 인하여 해염 입자의 유입이 상대적으로 많아 전도도에 영향을 준 것으로 추측될 수 있다.
3. 연구기간동안 제주지역 강수의 주요 성분들에 대한 가중평균 당량농도를 비교해 보면 한라산 1100 고지에서는  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , 제주시 지역에서는  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 나타나 주 지역 모두  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Na}^+$ 의 농도가 상대적으로 높은 경향을 보였다. 이는 제주도 지역이 대체적으로 해양의 영향을 비교적 많이 받고 있음을 나타내는 결과이며, 제주시 지역의  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  농도가 1100고지에서의 농도보다

- 2.6배 정도 높게 나타나는 것은 해안에 근접해 있는 지리적 조건으로 인하여 해염 입자의 유입이 훨씬 많아지기 때문이라고 해석된다.
4. 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강수의 평균 이온세기는 각각  $0.15 \pm 0.16$  mM,  $0.21 \pm 0.19$  mM의 값을 보여 전반적으로 제주시 지역이 한라산 1100 고지에 비해 이온 세기가 큰 값을 나타내었다. 이는 제주시 지역 강수에 이온 성분이 더 많이 포함되어 있어 상대적 오염도가 더 크다는 것을 의미한다. 또한 두 지역의 빗물이온들 중 해염 성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 함량은 제주시 강수에서 양이온의 63.6%, 음이온의 59.3%, 그리고 1100 고지에서는 양이온의 45.8%, 음이온의 42.1% 정도를 차지하였다.
  5. 계절별로 강수 성분의 농도를 비교해 본 결과  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 두 지역 모두 겨울과 봄철에 높은 농도를 보였으며 이는 제주 지역의 자체 오염 원인보다는 중국 대륙으로부터 장거리 이동된 대기오염물질이 제주 지역 대기에 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 또한 해양기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  등은 겨울에 가장 높은 농도를 보이는 것으로 보아 북서풍이 강한 겨울철에 해염입자의 비산이 가장 많이 일어나고 있는 것으로 여겨진다. 한편  $\text{NH}_4^+$ 의 경우 1100고지에서는 봄철에, 제주시 지역에서는 겨울에 가장 높은 농도를 보여 제주시 지역에서의  $\text{NH}_4^+$  발생이 어느 정도 인위적 요인에 의한 영향임을 시사한다.
  6. 강수의 이온성분들에 대한 상관성을 조사해 본 결과 해염성분인  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 1100고지와 제주시 지역에서 각각 0.93과 0.98을 보여  $\text{NaCl}$  상태로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 확인하였다. 또한 인위적 오염물질인  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ 간의 상관계수는 1100고지와 제주시 지역에서 각각 0.64 ~ 0.88, 0.76 ~ 0.83을 보여 이들 성분이 주로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  상태로 존재하여 서로를 중화시키고 있음을 나타내었다. 한편  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  두 성분에 대한  $\text{Mg}^{2+}$ 의 상관성 역시 높은 상관계수 값을 보여  $\text{Mg}^{2+}$ 의 발원지가 해염이라는 것을 알 수 있었다.
  7. 산성 음이온들의 산성화 기여도를 비교해 본 결과, 한라산 1100 고지의 경우 무기산 이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 전체의 90.4%를 차지하였고 유기산 이온인  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 기여율은 6.6%인 것으로 조사되었으며, 제주시 지역의 경우  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$  이온이 91.0%,  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 는 6.9%를 차지하는 것을 보여 제주지역 강수의 산성화는 주로 무기산들에 의해 일어나고 있음을 나타내었다.

또한  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율은 45.4% ~ 49.3%인 반면  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 에 의한 중화는 22.1% ~ 24.3%로 나타나 제주 지역의 강수는  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화가 가장 크게 진행되었음을 보였다. 그리고 산성 음이온 농도 합( $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ )과 수소이온 및 염기물질의 농도 합( $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ ) 사이의 상관계수가 0.857 ~ 0.921의 높은 값을 보여 제주 지역 강수의 산성화 및 중화가 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 확인하였다. 한편 강수의 free acidity는 30.4% ~ 40.9%의 범위를 나타내었다.

8. 제주 지역 강수 성분의 기원을 추적하기 위해서 요인분석을 행한 결과 한라산 1100 고지의 경우에는 해양 기원(47.6%), 토양 및 인위적 기원(18.2%), 그리고 생물 기원(9.5%)의 순으로 나타났고, 제주시 지역의 경우는 해양 기원(37.6%), 인위적 기원(17.2%), 그리고 식물 및 토양 기원(12.0%)의 순으로 나타났다.
9. 연구기간 동안  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 상대적으로 높은 강수들에 대해 역궤적 분석을 실시한 결과 한라산 1100 고지는 중국 남부 > 몽골 = 중국 북부 = 북태평양 > 한국 > 일본, 제주시 지역은 중국 남부 > 몽골 > 북태평양 > 일본 > 중국 북부 = 한국 순으로 나타났다. 그리고 대체적으로 중국 남부로부터 공기의 유입이 가장 많았으며, 공기괴가 대륙으로부터 이동할 때 오염물질의 농도가 증가하는 경향을 보였다.



## V. 참 고 문 헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규 (1999) 청정지역 강우의 분석: 1997-1998년 한라산 1100고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.
3. 강창희, 김원형, 한진석, 선우 영, 문길주 (2003) 1997-2001년 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 미세분진의 오염 특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
4. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, P98.
5. 김건, 박종웅, 한화진, 허황 (1994) “환경화학 : 자연수”, 천문각, PP121~12.
6. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성:1998-2002년 PM<sub>2.5</sub>와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
7. 김용표 (1999) 동북아시아지역 대기오염 현황 : 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(2), 211-217.
8. 김석진, M.Krieter, 정재춘, 정형근 (1994) 산성강수와 물의순환, 한국대기보전학회지, 10(3), 163~166.
9. 김신도 (1997) 2000년대 서울시의 대기 오염물질 배출량 예측 및 관리방안 연구, 서울시립대 수도권 개발 연구 보고서.
10. 동아일보, ‘한반도 산성비 유발하는 ‘황산화물’ 연9만t 중국서 날아온다’, 2004년 11월 18일.
11. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992 ~ 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
12. 신혜정, 김지영, 최병철, 오성남, Jianzhen Y.U., Keith Bower (2002) ACE-Asia 집중관측기간에 제주고산에서 측정된 대기오염물질의 농도 분포특성, 한국대기환경

- 학회지, 18(6), 487-501.
13. 심상규, 강창희, 김용표 (1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98~104.
  14. 안운선 (1996) “물리화학 : 평형전기화학”, 청문각, PP386~390.
  15. 오택섭 (1998) “사회과학 데이터 분석법 SAS · SPSS/PC+ : 다변인 회귀분석”, 남출판, PP307~343.
  16. 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 아카데미, 고려정보산업, p370-375.
  17. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, P170.
  18. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
  19. 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (1999) 황사시 서울과 안면도의 대기중 에어로졸 수중농도 특성. 한국대기환경학회지,15(5), 575-586.
  20. 전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남욱, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙 (1999) 황사현상과 관련된 에어로솔 특성 연구, 기상연구소 (MR990A20).
  21. 전영신, 조하만, 권원태, (1994) 한반도 중부지방에서 관측된 1992~1993년 산성비의 특성과 공기 이동 경로 분석, 한국대기보전학회지 10(3), 175~182.
  22. 허철구, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경연구논문집, 2(1), 59~75.
  23. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997년-1998년 강수의 산성화 및 중화 특성, 석사학위논문, P75.
  24. 환경부 (2004) 우리나라에 쌓이는 대기오염물질 20%가 중국에서 날아와, 뉴스레터, 제23호, 2004.11.19.
  25. 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11 - 23.
  26. Akimoto R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, R. Talbot, J.D. Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis, B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A,

- J. Geophys. Res., 101(D1), 2011–2023.
27. Andreae M.O., R.W. Talbot, T.W. Andreae, and R.C. Harriss(1988) Formic and Acetic Acid over the Central Amazon region, Brazil, J. Geophys. Res., 93(D2), 1616~1624.
  28. 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.
  29. Arimoto R.A., D.L. Duce. S, J.M. Prospero., R. Talbot, J.D. Cullen, U.N. Tomza, F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM ~ West A, J. Geophys. Res., 101(D1), 2011–2023.
  30. Arndt R.L., Carmichael G.R., Streets D.G., and Bhatti N. (1997) Sulfur dioxide missions and sectorial contributions to sulfur deposition Asia, Atmospheric Environment, 31, 1553–1572.
  31. Avila A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983 - 1994, Atmospheric Environment, 30(9), 1363–1373.
  32. Ayers G.P., M.J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMON regional stations in SE Australia, Tellus, 43, 379 - 389.
  33. Carmichael G.R., G. Calori, H. Hayami, I. Uno, S.Y. Cho, M. Engardt, S.B. Kim, Y. Ichikawa, Y. Ikeda, J.H. Woo, H. Ueda, M. Amann (2002) The MICS-Asia study: model intercomparison of Long-Range transport and sulfur deposition in East Asia, Atmospheric Environment, 36, 175–199.
  34. Carmichael G.R., M.S Hong, H. Ueda, L.L Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, J. Geophy. Res., 102(D5), 6047–6061.
  35. Chebbi A. and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, Atmospheric Environment, 30(24), 4233~4249.
  36. 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.
37. Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, M. Lee and S.N. Oh (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmos. Environ.*, 35(15), 2715-2721.
  38. 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, *Journal of Geophysical Research*, 106(16), 18461-18469.
  39. Decesari S. M.C. Facchini, S. Fuzzi, G.B. McFiggans, H. Coe, K.N. Bower (2005) The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 39, 211-222.
  40. Duce, R.A., C.K. Unni, B.J. Ray, J.M. Prospero, and J.T. Merrill (1980) Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific : Temporal variability, *Science*, 209, 1522-1524.
  41. 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.
  42. 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.
  43. Fujita S, Y. Ichikawa and R.K. Kawaratnai (1991) Preliminary inventory of sulfur dioxide emissions in East Asia, *Atmospheric Environment*, 25A, 1409-1411.
  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 Research* , 87(11), 8771~8786.

45. Galloway J. N., and G.E. Likens (1978) The collection of precipitation for chemical analysis, *Tellus*, 30, 75~81.
46. Galloway, J.N., and W.C. Keene, (1989) Processes controlling the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCOOH}_T$  and  $\text{CH}_3\text{COO}_T$  in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427~443.
47. Gregory R. Carmichael, Yang Zhang, Li-Ling Chen, Min-Sun Hong and Hiromasa Ueda (1996) Seasonal Variation Of Aerosol Composition At Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
48. Guttikunda, S.K., G.R. Carmichael, G. Calori, C. Eck, J.H. Woo (2003) The contribution of megacities to regional sulfur pollution in Asia, *Atmospheric Environment*, 37(1), 11-22.
49. Hansen D.A. and G.M. Hidy (1982) Review of questions regarding rain acidity data, *Atmospheric Environment*, 16(9), 2116~2117.
50. Harrison R. M., and C.A. Pio (1983) A comparative study of ionic composition of Rainwater and Atmospheric Aerosols: Implications for the mechanism of Acidification of Rainwater, *Atmospheric Environment*, 17(12), 25-39.
51. Hayami H. and Carmichael. G.R. (1997) Analysis of aerosol composition at Cheju island, Korea, Using a two-bin gas-aerosol equilibrium model, *Atmospheric Environment*, 31(20), 3429-3439.
52. Hayami H. and G.R. Carmichael (1998) Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju island, South Korea, *Atmos. Environ.*, 32(8), 1427-1434.
53. He. Z, Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, C.S. Hong (2003) Characteristics of  $\text{PM}_{2.5}$  species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmospheric Environment* 37, 219-230.
54. Ichikawa Y., Hayami H., and Fujita S. (1998) A long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan, *J. Applied Meteorology*, 37, 1364-1374.
55. Kang C.H., W.H. Kim, W.Lee (2003) Chemical Composition Characteristics of

- Precipitation at Two Sites in Jeju Island, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24(3), 363-368.
56. Kang C.H. and W.H. Kim (2002) Studies on Pollution Characteristics and Sources of Precipitation in Jeju Island, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(E4), 191-201.
  57. Kaya G. and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3985-3998.
  58. Keene W.C. and J.N. Galloway (1984) Organic acidity in precipitation of north america, *Atmospheric Environment*, 18(11), 2491~2497.
  59. Kramer M., M. Schule, L. Schutrz (1996), A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.
  60. 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.
  61. 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), 13,300~13,301.
  62. Ma C.J., S. Tohno, M. Kasahara, S. Hayakawa (2004) Properties of individual Asian dust storm particles collected at Kosan, Korea during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 38, 1133-1143.
  63. Migliavacca D., E.C. Teixeira, M. Pires, J. Fachel (2004) Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil, *Atmospheric Environment*, 38, 1641-1656.
  64. Miles L.J., K.J. Yost (1982) Quality analysis of usings precipitation Chemistry data for new york, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
  65. Oravisjarvi K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinanen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> Particles in the urban air of

- a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37, 1013-1022.
66. Pack D.H. (1980) Precipitation Chemistry Patterns: A two-Network Data Set, *Science*, 208(6), 1143.
  67. 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.
  68. Sanhueza E., L. Figueroa, and M. Santana (1996), Atmospheric Formic and acetic acids in Venezuela, *Atmospheric Environment*, 30, 1861~1873.
  69. Seto S., M. Oohara, Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
  70. 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.
  71. 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.
  72. 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.
  73. 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.
  74. Tanner, P.A. (1999) Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995, *Atmospheric Environment*, 33, 1757-1766.
  75. Treier K., K. Pajuste, J. Frey (2004) Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994-2001, *Atmospheric Environment*, 38, 7009-7019.
  76. Topping D., H. Coe, G. McFiggans, R. Burgess, J. Allan, M.R. Alfarra, K. Bower, T.W. Choularton, S. Decesari, M.C. Facchini (2004) Aerosol chemical

characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia, *Atmospheric Environment*, 38, 2111-2123.

77. Zhang X.Y., S.L. Gong, R. Arimoto, Z.X. Shen, F.M. Mel, D. Wang and Y. Cheng(2003) Characterization and Temporal Variation of Dust Aerosol from a Site in the Northern Chinese Deserts, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(3), 241-257.



## 감사의 글

어느덧 2년이라는 시간이 다 되어가고 있습니다. 지금까지 못난 아들을 위해 모든 정성을 아끼지 않으셨던 아버지, 어머니께 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 여동생 명진이와 민욱이에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

제가 군대를 다녀와서 복학을 하면서부터 저를 여기까지 이끌어주신 강창희 교수님께 머리 숙여 감사의 인사를 올립니다. 그리고 강창희 교수님이 호주에 계셔서 대신 저희 지도 교수님이 되어주신 김원형 교수님께도 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다.

학문적 성취를 이루는데 많은 도움을 주신 화학과 한성빈 교수님, 정덕상 교수님, 김덕수 교수님, 변종철 교수님, 이선주 교수님, 이남호 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

저를 항상 동생처럼 항상 아껴주시고 신경써주신 경희 누나, 선영 누나, 희철 형, 종현 형에게도 감사의 말씀을 드립니다.

고등학교 때부터 저를 이끌어주신 은사님이신 신찬성 선생님께도 감사의 말씀을 드립니다.

저와 함께 실험실 생활을 열심히 잘해주었던 실험실 후배들 수연이, 희정이, 희곤이, 용주 에게도 고맙다는 말을 전합니다.

그 밖에 여러 대학원 생활을 하면서 너무나도 여러 도움을 주셨던 여러 선배님들과 후배님들 그리고 동기들 에게도 감사의 말씀을 드립니다.

정말 감사드립니다.