
碩士學位請求論文

제주시 지역 빗물의 특성 및 분석
정밀도에 관한 연구

指導教授 姜昌禧

濟州大學校 教育大學院

化學教育專攻

康榮哲

1997年 8月

제주시 지역 빗물의 특성 및 분석
정밀도에 관한 연구

指導教授 姜昌禧

이 論文을 教育學碩士學位論文으로 提出함

1997년 6월 일

濟州大學校 教育大學院 化學教育專攻

提出者 康榮哲

康榮哲의 教育學 碩士學位論文을 認准함

1997년 7월 일

審査委員長 金德洙
審査委員 鄭真高
審査委員 姜昌禧

제주시 지역 빗물의 특성 및 분석 정밀도에 관한 연구

康榮哲

濟州大學校 教育大學院 化學教育 專攻

指導教授 姜昌禧

1996년 10월부터 1997년 5월까지 제주대학교 교수아파트에서 빗물시료를 채취하여 주요 수용성 성분들을 분석하고, 분석 정밀도 및 제주도 지역 빗물의 특성을 조사하였다. 이 기간중 빗물의 가중평균 pH는 5.09로 전체적으로 약한 산성비가 내렸고, 가중평균 전기전도도는 $16.61\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 보여 비교적 순수한 상태를 유지했으며, 수용성 성분의 농도는 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 의 순으로 나타났다.

분석 정밀도 조사에서 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수가 $r^2 = 0.9058$ ($r = 0.949$)을 보였고, 당량농도로부터 계산한 이론 전도도와 측정된 전도도간의 상관계수 역시 $r^2 = 0.9268$ 로 양호한 상관성을 보였다. 또한 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수는 $r^2 = 0.9587$ 로 양호한 상관성을 보였다. 이러한 결과로부터 본 연구의 분석 결과들은 비교적 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

해양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 SO_4^{2-} 의 농축계수는 9.1로 SO_4^{2-} 의 대부분이 해수보다는 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있고, Ca^{2+} 과 K^+ 의 농축계수는 각각 12.8, 8.2로 해양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있으며, Cl^- 및 Mg^{2+} 성분의 경우는 거의 대부분이 해수의 영향에 의해 유입되고 있음을 확인할 수 있었다. 토양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ 이 아주 큰 값을 보여 토양 외의 다른 유입 경로를 통해 대기중에 부유되고 있으나 Na^+ , Mg^{2+} 의 일부와 K^+ 의 대부분은 토양입자로부터 유래되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 빗물의 pH에 중요한 영향을 미치는 성분들에 대해 중화인자를 계산해 본 결과 $NF_{\text{NH}_4^+}$, $NF_{\text{Ca}^{2+}}$, $NF_{\text{Mg}^{2+}}$ 의 값이 각각 0.415, 0.274, 0.101의 수치를 보여, 제주도 지역 빗물의 경우 수소이온은 대략 52% 정도가 NH_3 에 의해 중화되고 있으며, 토양입자에서 유래되고 있는 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 에 의한 중화는 각각 35%, 13% 정도인 것으로 확인되었다.

* 본 논문은 1997년 8월 제주대학교 교육대학원 위원회에 제출된 교육학 석사학위 논문임

목 차

List of Tables

List of Figures

| | |
|----------------------|----|
| I. 서 론 | 1 |
| II. 실험 | 3 |
| 1. 측정 기기 | 3 |
| 2. 시료 채취 및 분석 | 4 |
| 1) 강우 시료의 채취 | 4 |
| 2) 강우 시료의 분석 | 4 |
| 3) 음이온 분석 | 5 |
| 4) 양이온 분석 | 6 |
| III. 결과 및 고찰 | 8 |
| 1. 강우 시료의 분석 결과 | 8 |
| 2. 분석 정확도 조사 | 14 |
| 1) 이온 수지 측정 | 14 |
| 2) 측정 전도도와 이론 전도도 비교 | 18 |
| 3) 산분율 측정 | 21 |
| 3. 빗물 이온의 특성 | 27 |
| 1) 이온의 농도 및 상관관계 조사 | 27 |
| 2) 해염 입자의 기여도 조사 | 29 |
| 3) 토양입자의 기여도 조사 | 32 |
| 4) 산성 중화의 특성 | 33 |
| IV. 결 론 | 36 |
| 참 고 문 헌 | 38 |
| Abstract | 41 |

List of Tables

| | |
|---|----|
| Table 1. Sampling time and precipitation of rainwater | 10 |
| Table 2. Analytical data of rainwater ions | 11 |
| Table 3. Equivalent concentrations(ueq/L) of rainwater ions. | 12 |
| Table 4. Data quality control parameters and % imbalance. | 17 |
| Table 5. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction. | 22 |
| Table 6. Volume weighted average ion composition of rainwater ions | 23 |
| (\equiv average equivalent concentration weighting factors w_{eq}) | |
| Table 7. Concentration weighted mean equivalent and mass conductivities in rainwater | 24 |
| Table 8. Comparison of acid fractions calculated from ion concentrations and pH & conductivities. | 25 |
| Table 9. Correlation coefficient(r) of rainwater ions | 29 |
| Table 10. Major constituents of seawater | 31 |
| Table 11. Seawater enrichment factors(E.F.) calculated from rainwater analytical data. | 31 |
| Table 12. Soil enrichment factors(E.F.) calculated from rainwater analytical data. | 33 |

List of Figures

| | |
|--|----|
| Fig. 1. Relationship between equivalent concentrations of ions and conductivities | 13 |
| Fig. 2. Correlation of $[\text{Cat}]_{\text{eq}} + [\text{H}^+]$ versus $[\text{An}]_{\text{eq}}$ | 16 |
| Fig. 3. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus T_{Cation} | 17 |
| Fig. 4. Correlation of measured conductivity (σ_{Mea}) versus calculated conductivity (σ_{Cal}). | 19 |
| Fig. 5. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus conductivity difference (%). | 20 |
| Fig. 6. Correlation of $\text{AF}_{\text{Ion Conc.}}$ versus $\text{AF}_{\text{pH \& Conductivity}}$ | 26 |
| | |
| Scheme 1. Analytical procedure for atmospheric aerosol analysis. | 7 |

I. 서 론

자연적 또는 인위적 발생원으로부터 방출된 SO_x , NO_x 와 유기산과 같은 기타오염물질들은 대기중에서 주로 광화학반응에 의해 H_2SO_4 , HNO_3 와 같은 산성물질로 전환되고, 빗물에 용해되어 빗물의 산성화를 초래하며, 일반적으로 pH 5.6이하일 때를 산성비라 한다. 산성비는 토양의 산성화, 산림의 황폐화, 호소의 산성화를 유발하며, 어류 및 식물의 생육에 영향을 미쳐 생태계를 파괴할 뿐만아니라 문화 유산의 훼손, 건축물의 손상 등 다방면으로 환경의 피해를 초래하고 있다(Henriksen and Brakke, 1988). 산성비는 중공업의 발전과 밀접한 관계가 있으며, 북미, 서유럽 등의 선진국뿐만아니라 구소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 그러나 아직까지 오염문제가 비교적 큰 문제로 부각되고 있는 지역은 북미나 서유럽같은 선진 공업지역이다. 1960년대에 북부유럽을 비롯하여 미국과 캐나다의 경우 심각한 분쟁을 유발시켜 인접 국가간의 외교 문제로까지 발전했던 전례가 있다. 산성비 및 대기오염물질의 장거리 이동은 이제 단순한 일개 국가의 국지적 문제가 아니라 국제적 문제로 부각되고 있으며, 1972년 6월에 스톡홀름에서 열린 제1회 「국제 인간환경회의」를 시발로 1982년에 「환경산성화에 관한 스톡홀름회의」가 개최되었으며, 미국과 캐나다간에는 1980년에 「월경 대기오염에 관한 합의 각서」를 체결하여 「산성 강수법」을 제정하였다(김양균외, 1989~1990). 또 최근에는 1987년의 「몬트리올 협정」, 1992년과 1997년의 「리우1, 2차 회담」에서 CFCs, CO_2 의 방출량도 규제 대상에 포함시켜 모든 국가가 협조하도록 공동으로 대처하기에 이르렀다.

우리나라에서는 1983년 이후 환경부에서 서울을 비롯한 대도시 및 주요 공업단지를 대상으로 산성비 측정망이 운영되고 있다. 또 최근에는 대기오염물질의 장거리 이동, 특히 중국으로부터의 영향을 감시하기 위하여 제주도, 강화도, 태안반도에 측정소를 마련하여 빗물은 물론 가스상 오염물질 측정과 에어로졸 분석을 지속적으로 수행하고 있다(문길주외, 1997; Carmichael *et al.*, 1997; 강창희외, 1992;

박경윤외, 1994; 이호근외, 1995; 서명석외, 1995; 장광미외, 1995; 김기현외, 1997). 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서(1994년)에서 네델란드농대의 L. Hordijk 교수 등이 발표한 연구한 결과에 의하면 2010년에 아시아 지역에서 배출되는 아황산가스의 총량은 북미와 유럽 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많은 연간 7,500만톤 정도가 될 것으로 예상하고 있다. 그 대부분은 중국, 일본, 우리나라 등 3국에서 배출되며, 이들 아황산 가스는 장거리 이동 현상에 의해 한반도와 중국 연안에 집중적으로 낙하되고, 이들 지역은 평방 km당 1톤 이상의 황이 대지에 축적될 것으로 예측되고 있다. 이 경우 이 지역은 연간 수십차례 이상 pH 4.0 이하의 강산성비가 내릴 수 있고, 특히 한반도의 경우 함경북도 일부를 제외한 전역이 아황산가스로 뒤덮일 것으로 예상된다(Carmichael *et al.*, 1997). 이는 중국의 급속한 공업화에 따라 배출된 엄청난 양의 대기오염물질이 편서풍은 물론 겨울엔 북서풍을 타고, 여름엔 남서풍이나 남풍을 타고 한반도로 유입되기 때문이다. 중국은 12억의 인구와 세계 3위의 넓은 국토를 갖고 있으면서 아식 연료의 대부분을 석탄에 의존하고 있어 세계 유수의 공해대국으로 부상되고 있고, 좀더 장기적으로 보면 석유, 천연가스의 소비량도 크게 증가할 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것으로 예상되며 이들 대기오염물질 역시 한반도의 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 보인다. 반면에 일본은 한반도와는 달리 대부분의 지역이 이들 기류의 영향권에서 벗어나 있거나 상대적으로 중국과의 거리가 멀어 북규슈등 일부 지역만 아황산가스로 인한 피해를 볼 것으로 예측되고 있다.

제주지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역으로 중국의 오염 영향을 측정하기 위하여 지리적으로 가장 적합한 지역이다(Arimoto *et al.*, 1996). 따라서 제주지역에서의 빗물 성분 분석결과는 제주지역의 대기오염 관리를 위한 자료는 물론 갈수록 심각해지는 중국오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다. 본 연구는 제주시 지역 강우의 산성화(pH 변화) 및 강우 중에 용해된 각종 음이온, 양이온 성분을 지속적으로 분석하여 분석 정밀도를 측정하고, 이러한 분석 결과로부터 제주시 지역 빗물의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

II. 실험

1. 측정 기기

1) 빗물 채취기

빗물채취기는 실험실에서 자체 제작하여 사용하였다. 빗물 채수부(load)는 원통형으로 채수구의 내경이 337mm이고, 이온물질의 흡착, 화학반응을 방지하고 가스제 등 재질 성분이 용해되거나 산화되는 것을 방지하기 위하여 polyethylene 재질의 원통을 사용하였다. 또한 PVC 재질의 커버를 사용하여 건조 침적(dry deposition) 및 외부로부터 이물질이 유입되는 것을 방지할 수 있도록 설계하였으며 수동시스템이다. 내부에는 500mL 용량의 채수병 5개 및 2.5L 용량의 채수병 1개를 설치하였으며 채수병에는 funnel과 float가 부착되어 있어서 채수량이 500mL 이상이 되면 단계적으로 다른 병에 채수가 되도록 구성되어 있다(심상규외, 1994).

2) Atomic Absorption Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 분석에는 호주, GBC사의 Model Avanta-P를 사용하였고, atomizer는 10cm와 5cm slot length의 burner head를 사용하였다. 또한 광원은 Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp를 사용하였다.

3) Ion Chromatograph

수용성 음이온은 미국, DIONEX사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였으며, 이 때 분리관은 음이온 분석용 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC를 사용하였고, 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분중에서 NH_4^+ 이온은 Indophenol 법에 의해 비색법으로 분석했으며, 이 때 사용한 분광광도계는 스위스 KONTRON사의 Model UVIKON 860 UV-Visible Spectrophotometer 이고, 흡수파장은 640nm이다.

5) pH Meter 및 Conductivity Meter

빗물의 pH는 미국, ORION사 Model 720A pH Meter 및 ORION Combination pH Ross Electrode, Model 81-02를 사용하여 측정하였다. 또한 전도도는 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.

2. 시료의 채취 및 분석

1) 빗물시료의 채취

빗물채취기는 제주대학교 교수아파트(33° 26' 50" N, 126° 33' 27" E)의 3층 건물 옥상에 설치하였고 1996년 10월부터 1997년 5월 까지 약 7개월 동안 매 강우시마다 빗물을 채취하였다. 빗물은 500mL 용량의 채수병 4개와 2.5L 용량의 채수병 1개를 동시에 사용하였으며, 빗물채취기의 채수부는 내경 337mm의 polyethylene 원통으로 되어 있고 채수량 500mL 당 5.6mm의 강수량에 상당하는 빗물을 채취할 수 있다. 시료채취 방식은 wet sampling법을 채택하였으며, 채취된 빗물은 성분의 농도변화를 방지하기 위하여 가능한 한 단시간내에 실험실로 옮겨 일부를 채취하여 pH와 전도도를 측정하였고, 당일 분석이 어려운 음, 양이온 분석용 시료는 밀봉하여 -20℃ 냉동실에 보관한 상태에서 필요시에 실온에서 녹인 후 분석시료로 이용하였다.

2) 강우시료의 분석

(1) 수소이온농도(pH) 측정

채취한 빗물 시료는 가급적 빨리 실험실로 옮겨 pH를 측정하였다. 시료는 우선 약 50mL 정도를 분취(Nalgene PE Bottle 사용)하여 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH Meter를 사용하여 측정하였고, pH Meter의 보정은 pH 4.01(25℃), pH 7.00 (25℃)의 완충용액을 사용하여 2~3회 calibration을 반복한 후 시료의 pH 측정에 이용하였다.

(2) 전도도 측정

pH 측정에서와 마찬가지로 전도도는 이온성분들이 농도변화가 생기기 전에 우선 측정하였다. 시료 50mL 정도를 분취하여 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 전도도를 측정하였고, conductivity meter는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(이온전도도 : 25℃에서 146.8 μ S/cm)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(이온전도도 : 25℃에서 73.8 μ S/cm)을 사용하여 미리 보정과정을 거친 후 사용하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약(99.99%)과 초순수(17.8M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

3) 음이온 분석

빗물시료는 -20℃의 냉동실에 보관한 채로 분석시에는 실온에서 녹인 후 소량 분취하여 사용하였으며, 필요시 0.45 μ m membrane filter로 여과 후 음이온 분석에 이용하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Ion Chromatography 법으로 동시에 분석하였고, 검정시 사용한 표준용액의 농도는 $[\text{Cl}^-] = 1, 3, 5 \mu\text{g/mL}$, $[\text{NO}_3^-] = 0.5, 1.0, 3.0 \mu\text{g/mL}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1, 3, 5 \mu\text{g/mL}$ 이며, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 99.999%, KNO_3 : 99.99%, NaCl : 99.99%,)과 초순수(17.8M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다. IC는 Dionex사의 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하였고, 이들 음이온의 분리조건은 다음과 같다.

<IC 분석의 분리조건>

Flow rate = 1.5 mL/min
 Sample Volume = 100 μ L
 Eluent = 2.4 mM Na_2CO_3 / 2.25 mM NaHCO_3
 Suppressor Solution = 25 mM H_2SO_4
 Guard Column = IonPac AG4A-SC
 Separator Column = IonPac AS4A-SC

4) 양이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온은 음이온과 마찬가지로 강수시료를 소량씩 분취하여 여과 후 분석하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, 검량선 작성시 사용한 표준용액의 농도는 $[\text{Na}^+] = 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 \mu\text{g/mL}$, $[\text{K}^+] = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \mu\text{g/mL}$ 이고, 표준용액은 Merck 및 Hayashi Pure Chemical 사의 1000 ppm 용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였다. 이 때 원자흡광광도계의 분석조건은 다음과 같다.

| AAS | Na^+ | K^+ | Ca^{++} | Mg^{++} |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| Fuel Gas | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$ | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$ | $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$ |
| Slot Length(cm) | 10 | 10 | 5 | 10 |
| Detection Wavelength(nm) | 589.0 | 766.5 | 422.7 | 585.2 |

NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였다. 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.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 강우시료 분석 결과

대기 환경 변화를 보다 종합적으로 평가하기 위해서는 SO_2 , NO_x , O_3 , CO , HC 등의 가스상 오염물질의 측정은 물론 강수, 부유분진의 성분 분석 등 여러 종류의 대기 오염 물질에 대한 농도 변화를 종합적으로 측정하는 것이 바람직 하다(김건 외, 1994). 그러나 이들 모든 성분들이 강하 빗물 성분에 직, 간접적으로 영향을 주기 때문에 전체적인 측정이 어려울 경우 빗물의 pH, 전도도를 측정하고 각종 용해 성분들을 분석하면 개략적으로 대기오염 수준을 평가할 수 있다. 본 연구에서는 최근에 제주 지역에서 관련 기관마다 pH 측정 수치가 큰 차이를 보이고 있어서 논란이 많은 제주도 지역 강우에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 성분을 분석하여 분석 정밀도 및 강우의 특성을 집중적으로 조사하였다. 빗물 시료는 제주대학교 교수아파트 옥상에서 1996년 10월부터 1997년 5월까지 매 강우시마다 빗물을 채취하여 분석하였고, 그 결과로 부터 빗물 분석의 정밀도를 측정하였으며, 제주 지역 강우의 특성을 다각도로 조사하였다. 채취한 모든 강우 시료들의 채취 시간과 강수량을 Table 1에 수록하였고, pH, 전기전도도 측정 결과와 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 수용성 양이온, 그리고 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 수용성 음이온 함량 분석 결과를 Table 2에 요약하였다.

연구기간 동안 pH 측정 결과를 보면 pH 4.04~6.94의 범위를 보이고 있으며, 단순평균값이 pH 4.91이고 가중평균값이 pH 5.09로 전체적으로는 약한 산성비가 내리는 것으로 확인되었다. 그러나 본 연구가 수행된 시기가 10월부터 5월까지로 강수량이 적은 시기이기 때문에 여름철 호우기의 측정 결과를 포함시킬 경우 가중평균값이 pH 5.6가까이 상승할 것으로 예측된다.

빗물에 용해된 성분들의 전체 농도를 개략적으로 측정하기 위한 방법으로 전기전도도를 측정하는 것이 가장 손쉬운 방법이다. 일반적으로 전기전도도는 용해된

양이온과 음이온의 당량농도의 합에 비례하며 분석된 성분들의 당량농도와 측정된 전기전도도와의 관계를 확인하기 위하여 Table 2의 분석결과로부터 당량농도를 구하여 Table 3에 수록하였다. 이 때 H⁺의 당량농도는 pH 측정 결과로부터 계산된 값이며, HCO₃⁻의 당량농도는 $[HCO_3^-] = 10^{(pH - 11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산된 값이다(Avila, 1996; Stumm *et al.*, 1981). 연구 기간중에 채취한 시료들에 대해 측정된 전기전도도는 3.2 μ S/cm~85.9 μ S/cm의 범위를 보이고 있으며, 단순평균 및 가중평균은 각각 29.90 μ S/cm, 16.61 μ S/cm의 값을 보여 비교적 적절한 수준을 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 또한 양이온 당량농도의 합, 음이온 당량농도의 합 및 전기전도도의 관계를 확인하기 위하여 이들의 관계를 그래프로 도시하여 Figure 1에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 각 이온들의 당량농도 합과 전기전도도간에는 서로 양호한 비례관계를 나타내고 있음을 알 수 있다.

빗물중에 용해된 수용성 양이온과 음이온의 분석 결과를 보면 SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺의 순으로 SO₄²⁻가 가장 농도가 큰 것으로 나타났으며, 다음으로는 Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺이 비교적 높은 값을 보였다.

주로 인위적 오염원에 의해 발생되고 있는 SO₄²⁻, NO₃⁻ 성분의 경우 SO₄²⁻가 0.29~8.78 μ g/mL의 농도 범위를 보였고, 단순평균농도가 2.86 μ g/mL, 가중평균농도가 1.90 μ g/mL의 수준을 보였으며, NO₃⁻ 성분은 0.11~5.80 μ g/mL의 농도 범위를 보였고, 단순평균농도가 1.57 μ g/mL, 가중평균농도가 0.95 μ g/mL의 수준을 나타내었다. 주로 해염 성분으로 알려진 Na⁺과 Cl⁻의 농도는 각각 0.03~6.16 μ g/mL, 0.07~8.27 μ g/mL의 농도 범위와 1.26 μ g/mL, 1.82 μ g/mL의 단순평균농도, 0.68 μ g/mL, 0.99 μ g/mL의 가중평균농도를 보여 비교적 해염 성분의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다. 또한 토양성분의 지표물질로 알려진 Ca²⁺의 농도는 0.02~5.27 μ g/mL의 농도 범위 및 0.65 μ g/mL의 단순평균농도, 0.40 μ g/mL의 가중평균농도를 나타내었고, 전도도값이 큰 일부 시료들의 경우 토양 성분이 상당량 유입된 것으로 보인다.

Table 1. Sampling time and precipitation of rainwater

| Sample | Sampling Time | Precipitation (mm) |
|---------|-----------------------------|-----------------------|
| UN10-12 | 10/12, 10:00 ~ 10/12, 19:00 | 13.0 |
| UN10-23 | 10/23, 07:00 ~ 10/23, 18:20 | 3.0 |
| UN10-25 | 10/25, 03:00 ~ 10/25, 17:00 | 13.3 |
| UN10-31 | 10/30, 09:00 ~ 11/02, 09:00 | 61.2 |
| UN11-04 | 11/04, 10:00 ~ 11/05, 10:00 | 1.4 |
| UN11-05 | 11/05, 16:00 ~ 11/06, 09:00 | 25.5 |
| UN11-07 | 11/07, 19:00 ~ 11/08, 09:00 | 3.4 |
| UN11-29 | 11/29, 14:00 ~ 11/29, 21:00 | 18.8 |
| UN12-04 | 12/04, 09:00 ~ 12/05, 09:00 | 38.7 |
| UN01-07 | 01/07, 11:00 ~ 01/07, 22:00 | 3.1 |
| UN01-23 | 01/23, 09:00 ~ 01/24, 09:00 | 5.3 |
| UN01-30 | 01/30, 09:00 ~ 01/31, 09:00 | 7.6 |
| UN02-02 | 02/02, 01:00 ~ 02/02, 10:00 | 2.7 |
| UN02-25 | 02/25, 11:00 ~ 02/26, 13:00 | 15.8 |
| UN02-28 | 02/28, 19:00 ~ 03/01, 08:00 | 6.6 |
| UN03-06 | 03/06, 08:00 ~ 03/07, 08:00 | 2.6 |
| UN03-10 | 03/10, 01:10 ~ 03/10, 24:00 | 22.5 |
| UN03-12 | 03/12, 01:00 ~ 03/14, 01:00 | 16.1 |
| UN03-14 | 03/14, 15:00 ~ 03/16, 10:05 | 9.2 |
| UN03-25 | 03/25, 10:00 ~ 03/26, 21:00 | 2.7 |
| UN03-28 | 03/28, 19:00 ~ 03/29, 17:00 | 2.5 |
| UN04-01 | 04/01, 21:00 ~ 04/05, 12:00 | 2.9 |
| UN04-18 | 04/18, 00:00 ~ 04/18, 12:00 | 5.3 |
| UN04-21 | 04/21, 07:00 ~ 04/22, 08:00 | 74.1 |
| UN04-27 | 04/27, 13:00 ~ 04/28, 07:00 | 15.4 |
| UN05-02 | 05/02, 07:00 ~ 05/02, 22:00 | 5.7 |
| UN05-07 | 05/07, 10:00 ~ 05/07, 21:00 | 48.5 |

Table 2. Analytical data of rainwater ions.

| Sample | pH | Conduc- tivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | Cation Conc. ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | | | Anion Conc. ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | |
|---------|------|--|--|---------------|--------------|------------------|------------------|---|---------------|-------------|
| | | | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3 | Cl |
| UN10-12 | 4.37 | 25.5 | 0.58 | 0.22 | 0.12 | 0.09 | 0.03 | 2.58 | 0.68 | 0.08 |
| UN10-23 | 4.20 | 85.9 | 0.80 | 6.16 | 0.56 | 1.13 | 0.74 | 5.41 | 5.80 | 8.22 |
| UN10-25 | 4.57 | 16.6 | 0.61 | 0.45 | 0.13 | 0.07 | 0.04 | 1.61 | 0.53 | 0.16 |
| UN10-31 | 5.02 | 15.3 | 0.59 | 0.74 | 0.19 | 0.53 | 0.09 | 2.14 | 0.95 | 0.54 |
| UN11-04 | 4.49 | 16.2 | 0.56 | 0.43 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 1.50 | 0.58 | 0.12 |
| UN11-05 | 4.87 | 12.1 | 0.55 | 0.16 | 0.05 | 0.42 | 0.04 | 1.99 | 0.43 | 0.07 |
| UN11-07 | 5.61 | 44.0 | 0.51 | 3.95 | 0.29 | 1.62 | 0.52 | 3.58 | 1.48 | 7.39 |
| UN11-29 | 5.28 | 28.3 | 0.67 | 2.28 | 0.72 | 1.14 | 0.28 | 4.27 | 0.84 | 3.50 |
| UN12-04 | 6.15 | 5.5 | 0.49 | 0.32 | 0.21 | 0.11 | 0.02 | 0.43 | 0.11 | 0.42 |
| UN01-07 | 5.04 | 60.3 | 0.91 | 5.56 | 1.04 | 1.36 | 0.70 | 6.16 | 1.94 | 8.27 |
| UN01-23 | 5.41 | 5.5 | 0.56 | 0.24 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.29 | 0.46 | 0.55 |
| UN01-30 | 4.83 | 17.4 | 0.98 | 1.18 | 1.13 | 0.91 | 0.12 | 1.85 | 0.84 | 0.68 |
| UN02-02 | 4.62 | 26.6 | 0.74 | 0.85 | 0.86 | 0.76 | 0.11 | 2.78 | 2.48 | 1.04 |
| UN02-25 | 4.96 | 21.8 | 0.80 | 0.62 | 0.72 | 0.88 | 0.10 | 3.42 | 1.36 | 0.82 |
| UN02-28 | 6.94 | 57.5 | 0.99 | 3.57 | 2.98 | 5.27 | 0.43 | 5.41 | 1.53 | 4.32 |
| UN03-06 | 4.73 | 19.6 | 0.84 | 0.37 | 0.31 | 0.30 | 0.08 | 2.02 | 0.89 | 0.78 |
| UN03-10 | 4.76 | 17.5 | 0.84 | 0.39 | 0.16 | 0.25 | 0.06 | 2.46 | 1.18 | 0.79 |
| UN03-12 | 4.40 | 25.1 | 0.68 | 0.53 | 0.09 | 0.15 | 0.07 | 1.72 | 0.97 | 0.82 |
| UN03-14 | 4.14 | 49.0 | 0.77 | 2.32 | 0.15 | 0.18 | 0.22 | 6.02 | 4.72 | 1.20 |
| UN03-25 | 4.37 | 29.7 | 0.63 | 1.01 | 0.08 | 0.26 | 0.12 | 2.80 | 1.63 | 1.51 |
| UN03-28 | 4.15 | 52.5 | 2.70 | 0.76 | 0.20 | 0.29 | 0.10 | 5.70 | 4.58 | 1.16 |
| UN04-01 | 4.57 | 19.8 | 0.89 | 0.39 | 0.10 | 0.05 | 0.04 | 1.81 | 1.42 | 0.82 |
| UN04-18 | 4.06 | 71.0 | 2.21 | 0.94 | 0.49 | 1.31 | 0.06 | 8.78 | 3.96 | 1.56 |
| UN04-21 | 5.28 | 5.5 | 0.31 | 0.28 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.69 | 0.65 | 0.46 |
| UN04-27 | 5.06 | 7.5 | 0.20 | 0.03 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | 0.49 | 0.57 | 1.37 |
| UN05-02 | 5.66 | 10.6 | 0.43 | 0.14 | 0.21 | 0.18 | 0.04 | 0.70 | 1.11 | 1.56 |
| UN05-07 | 5.01 | 9.5 | 0.11 | 0.14 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.71 | 0.63 | 1.03 |
| Mean | 4.91 | 27.99 | 0.77 | 1.26 | 0.41 | 0.65 | 0.15 | 2.86 | 1.57 | 1.82 |
| Max | 6.94 | 85.90 | 2.70 | 6.16 | 2.98 | 5.27 | 0.74 | 8.78 | 5.80 | 8.27 |
| Min | 4.06 | 5.45 | 0.11 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.29 | 0.11 | 0.07 |
| S.D. | 0.65 | 21.58 | 0.53 | 1.66 | 0.60 | 1.04 | 0.20 | 2.16 | 1.47 | 2.40 |
| VWM | 5.09 | 16.64 | 0.54 | 0.68 | 0.24 | 0.40 | 0.08 | 1.90 | 0.95 | 0.99 |

* VWM : Volume-Weighted Mean

Table 3. Equivalent concentrations(ueq/L) of rainwater ions.

| Sample | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|---------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| UN10-12 | 42.66 | 32.34 | 9.70 | 3.12 | 4.24 | 2.06 | 53.74 | 10.92 | 2.26 | 0.12 |
| UN10-23 | 63.10 | 44.26 | 267.83 | 14.37 | 56.24 | 60.89 | 112.53 | 93.59 | 231.77 | 0.08 |
| UN10-25 | 26.92 | 33.58 | 19.62 | 3.25 | 3.44 | 3.13 | 33.46 | 8.56 | 4.48 | 0.19 |
| UN10-30 | 9.55 | 32.72 | 32.27 | 4.78 | 26.45 | 7.65 | 44.64 | 15.34 | 15.23 | 0.52 |
| UN11-04 | 32.36 | 30.81 | 18.83 | 2.63 | 3.14 | 2.88 | 31.21 | 9.39 | 3.33 | 0.15 |
| UN11-05 | 13.49 | 30.24 | 7.13 | 1.38 | 21.11 | 3.29 | 41.33 | 6.92 | 1.97 | 0.37 |
| UN11-07 | 2.45 | 28.42 | 171.86 | 7.52 | 80.74 | 42.38 | 74.51 | 23.90 | 208.31 | 2.04 |
| UN11-29 | 5.25 | 37.01 | 99.13 | 18.49 | 57.04 | 22.79 | 88.80 | 13.50 | 98.61 | 0.95 |
| UN12-04 | 0.71 | 27.16 | 13.92 | 5.37 | 5.49 | 1.65 | 8.95 | 1.77 | 11.85 | 7.08 |
| UN01-07 | 9.12 | 50.65 | 241.84 | 26.63 | 67.72 | 57.68 | 128.25 | 31.22 | 233.13 | 0.55 |
| UN01-23 | 3.89 | 31.16 | 10.44 | 2.15 | 0.80 | 1.81 | 5.93 | 7.45 | 15.51 | 1.29 |
| UN01-30 | 14.79 | 54.16 | 51.20 | 28.88 | 45.36 | 9.79 | 38.58 | 13.56 | 19.24 | 0.34 |
| UN02-02 | 23.99 | 41.25 | 37.10 | 22.10 | 38.03 | 9.38 | 57.77 | 40.03 | 29.28 | 0.21 |
| UN02-25 | 10.96 | 44.07 | 27.01 | 18.42 | 44.01 | 8.06 | 71.27 | 21.98 | 23.19 | 0.46 |
| UN02-28 | 0.11 | 54.77 | 155.15 | 76.14 | 262.89 | 35.14 | 112.70 | 24.72 | 121.88 | 43.65 |
| UN03-06 | 18.62 | 46.29 | 15.96 | 7.95 | 14.92 | 6.67 | 42.12 | 14.39 | 21.92 | 0.27 |
| UN03-10 | 17.38 | 46.29 | 16.96 | 4.17 | 12.68 | 5.02 | 51.20 | 19.08 | 22.17 | 0.29 |
| UN03-12 | 39.81 | 37.48 | 22.84 | 2.30 | 7.59 | 5.35 | 35.83 | 15.61 | 23.02 | 0.13 |
| UN03-14 | 72.44 | 42.80 | 101.00 | 3.86 | 8.73 | 18.10 | 125.42 | 76.04 | 33.79 | 0.07 |
| UN03-25 | 42.66 | 34.65 | 44.06 | 2.12 | 12.97 | 10.20 | 58.25 | 26.27 | 42.51 | 0.12 |
| UN03-28 | 70.79 | 149.68 | 33.14 | 5.22 | 14.37 | 7.98 | 118.61 | 73.91 | 32.58 | 0.07 |
| UN04-01 | 26.92 | 49.12 | 17.14 | 2.48 | 2.30 | 3.62 | 37.75 | 22.93 | 23.16 | 0.19 |
| UN04-18 | 91.20 | 122.24 | 41.06 | 12.51 | 65.22 | 4.77 | 182.80 | 63.88 | 43.86 | 0.05 |
| UN04-21 | 5.25 | 17.30 | 12.18 | 0.26 | 2.84 | 0.33 | 14.28 | 10.52 | 12.95 | 0.95 |
| UN04-27 | 8.71 | 10.81 | 1.13 | 1.48 | 3.74 | 1.40 | 10.18 | 9.13 | 38.56 | 0.58 |
| UN05-02 | 2.19 | 24.06 | 6.18 | 5.47 | 8.78 | 3.29 | 14.62 | 17.84 | 44.09 | 2.29 |
| UN05-07 | 9.77 | 6.26 | 5.87 | 1.46 | 1.70 | 1.89 | 14.70 | 10.08 | 29.05 | 0.51 |
| Mean | 24.63 | 42.95 | 54.84 | 10.54 | 32.32 | 12.49 | 59.61 | 25.28 | 51.40 | 2.35 |
| Max | 91.20 | 149.68 | 267.83 | 76.14 | 262.89 | 60.89 | 182.80 | 93.59 | 233.13 | 43.65 |
| Min | 0.11 | 6.26 | 1.13 | 0.26 | 0.80 | 0.33 | 5.93 | 1.77 | 1.97 | 0.05 |
| S.D. | 24.86 | 29.62 | 72.31 | 15.43 | 52.01 | 16.83 | 44.92 | 23.78 | 67.81 | 8.37 |

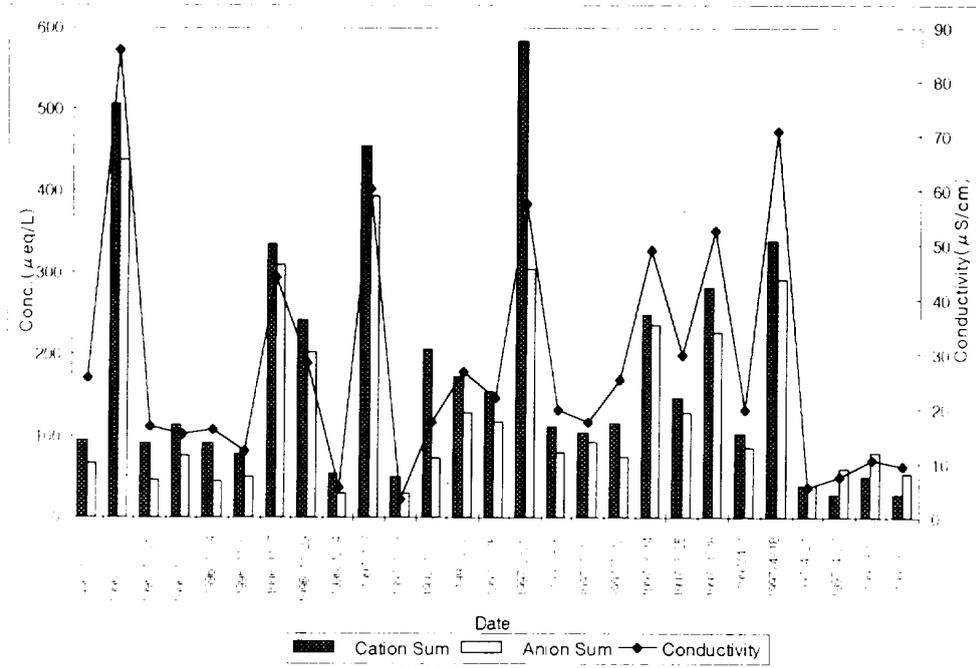


Figure 1. Relationship between equivalent concentrations of ions and conductivities.

2. 분석 정밀도 조사

빗물 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 방법, 시료 전처리 및 분석 방법, 분석기기의 관리와 활용 방법에 따라 그 결과가 크게 달라질 수 있으며 성분들의 정확한 분석은 물론 분석 정밀도를 측정하여 데이터를 세밀하게 검정할 필요가 있다. 최근 도내 관련 기관에서 발표한 pH 측정 결과를 보면 기관들 간에 pH 1 정도의 편차를 보이고 있는데 이러한 원인도 시료채취 방법과 pH Meter의 사용 특히 pH 전극의 관리에서 발생하는 문제가 아닌가 판단된다. 빗물 분석의 경우 그 정밀도를 점검하기 위하여 주로 양이온과 음이온간의 이온수지 비교하는 방법과 측정 전도도와 이론적으로 계산된 전도도를 비교하는 방법이 제시되고 있다. 그러나 두 가지 방법외에 산분율을 비교할 경우 pH, 전기전도도, 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산되기 때문에 보다 종합적으로 분석 정밀도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교 방법, 측정 전도도와 이론 전도도의 비교 방법, 산분율 비교 방법등으로 분석 정밀도를 확인하였다.

1) 이온수지(ion balance) 측정

일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 음이온 당량농도의 합과 양이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 그러나 용액내의 전 음이온과 양이온을 모두 분석할 수 없기 때문에 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 되고, 그 차가 모든 시료의 분석결과에서 일관성을 보일 경우 즉 상관계수의 크기가 충분히 클수록 분석 정밀도는 높다고 볼 수 있다. 이와 같은 방법으로 빗물 분석 결과로부터 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})과 양이온의 당량농도의 합(T_{Cation})을 다음식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구하면 간접적으로 분석 데이터들에 대한 정밀도를 확인할 수 있다(심상규외, 1994; Khwaja *et al.*, 1990).

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

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

식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g/mL}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 음이온의 수, n 은 음이온과 양이온의 수이다. Table 2의 성분 분석 결과로부터 각 이온들의 농도를 Table 3의 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온의 당량농도합과 음이온의 당량농도합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과는 Figure 2과 같다. 만일 경우에 용해된 이온들이 분석 항목에 포함된 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- 의 음이온과 H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온만으로 구성되어 있다면 이론적으로 각 음이온 당량농도의 합과 각 양이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 또 음이온 당량농도와 양이온 당량농도의 총합이 같다면 두 양간의 상관관계를 나타낸 점들은 정확히 그래프의 대각선상에 존재해야 한다. 그러나 그림에서 보듯이 대각선 을 벗어나는 점들이 많고, 대체적으로 음이온 당량농도의 합에 비해 양이온 당량농도의 합이 약간 큰 경향을 보였다. 이는 유기산 음이온(HCOO^- , CH_3COO^- 등)과 같은 일부 음이온이 분석에서 배제되었고, 경우에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하는 편차와 그외에 분석시의 오차에 기인한 편차인 것으로 판단된다. 이러한 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차(%imbalance)를 구해 본 결과는 Table 4와 같고, 7개의 데이터가 50% 이상의 imbalance를 보였다(Ayers *et al.*, 1991).

본 연구의 분석 결과는 Figure 2에서 보듯이 전체적으로 상관계수가 $r^2 = 0.9058$ ($r = 0.940$)을 보임으로써 양이온과 음이온 당량농도 합간의 상관성이 크게 나타났고 대체적으로 분석 데이터의 정밀도가 높은 것으로 확인되었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 비율을 구하여 T_{Cation} 과의 관계를 Figure 3에 도시하였다. 일반적으로 빗물 분석에서 데이터의 분산도는 0.5를 기준으로 0.5 이하일 때 즉 이들의 관계에서 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5의 범위내에 들 때 분석 데이터가 신빙성을 갖는 것으로 알려져 있다. 본

연구의 분석 결과를 보면 총 27개의 데이터중에서 2개를 제외한 모든 데이터들이 0.5의 범위를 만족시키고 있고, 분석 결과의 신뢰도가 비교적 높은 것으로 확인되었다.

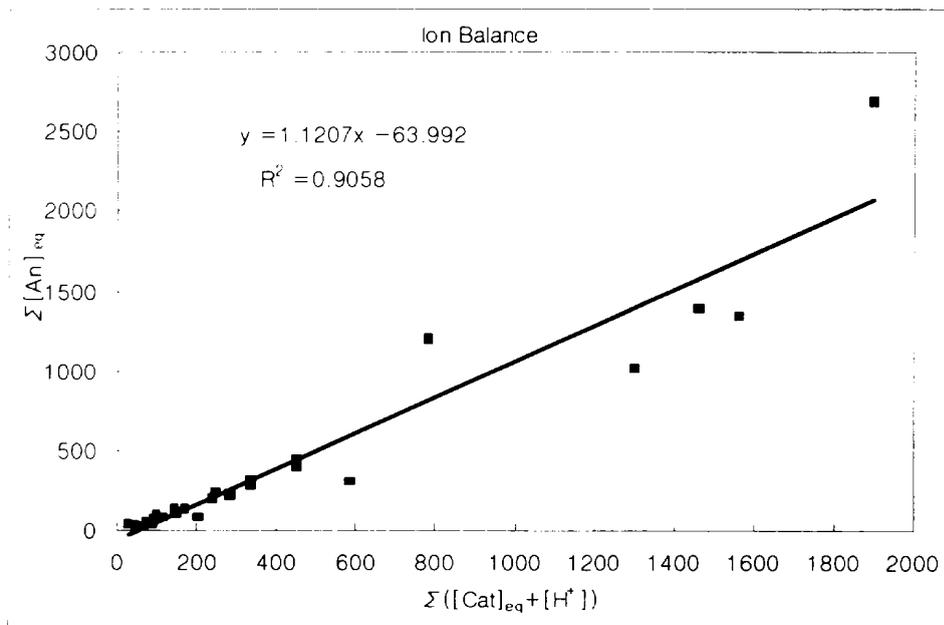


Figure 2. Correlation of $[Cat]_{eq} + [H^+]$ versus $[An]_{eq}$.

Table 4. Data quality control parameters and % imbalance.

| Regression result | | % imbalance | |
|----------------------------|---------|-------------------|----|
| Number of point | 27 | <10%imbalance | 4 |
| Slope | 1.1207 | 10%-<20%imbalance | 6 |
| Intercept | -63.992 | 20%- 50%imbalance | 10 |
| Correlation coefficient(r) | 0.940 | >50%imbalance | 7 |

* % imbalance was calculated by $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / 0.5 \times T_{\text{Cation}}$.

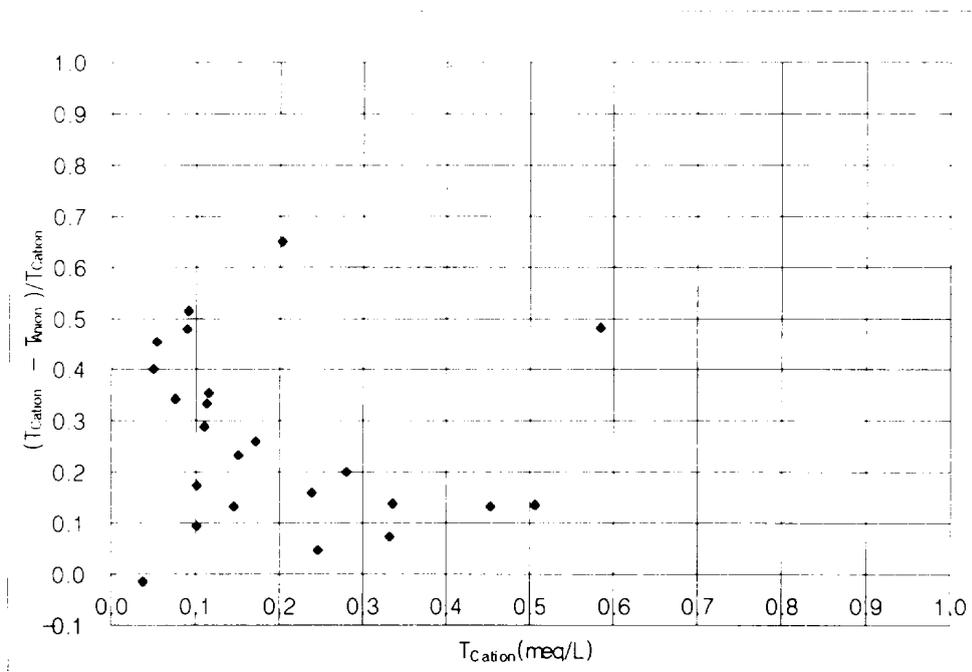


Figure 3. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus T_{Cation} .

2) 측정 전도도와 이론 전도도의 비교

빗물의 전기전도도는 용해된 이온의 양에 따라 변하며, 이온함량이 클수록 큰 전도도 값을 나타낸다. 이 때 용액의 전기전도도는 분석 결과로부터 양이온과 음이온의 당량농도를 합하여 이론적으로 계산할 수 있으며, 계산 결과로 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 측정할 수 있다. 빗물 분석시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도를 다음의 식에 의해 계산하고 그 값을 실제로 전도도측정기를 사용하여 측정한 값과 비교해 보면 이온 성분의 분석 농도나 전기전도도 측정에서 발생하는 오차를 확인할 수 있고, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Arimoto *et al.*, 1996; Kramer *et al.*, 1996).

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

식에서 Λ_{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. Table 3의 당량농도 데이터를 이용, 위의 식에 의해 수소이온 및 각 이온들의 당량농도로부터 계산한 이론 전도도(σ_{Cal})와 전도도측정기를 사용하여 측정한 전도도(σ_{Mea})의 상관관계를 Figure 4에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 전도도간에는 $r^2 = 0.9268$ 의 양호한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 결과들은 비교적 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 과 계산전도도와 측정전도도의 차의 백분율을 $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 그래프로 도시하여 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 계산전도도와 측정전도도의 차를 측정전도도에 대한 백분율로 나타냈을 때 이 값이 25% 이내이면 분석 데이터의 신뢰도가 큰 것으로 인정하고 있으며, 본 연구의 데이터들은 2개를 제외한 나머지 25개의 데이터들이 이 범위를 충족시키고 있다.

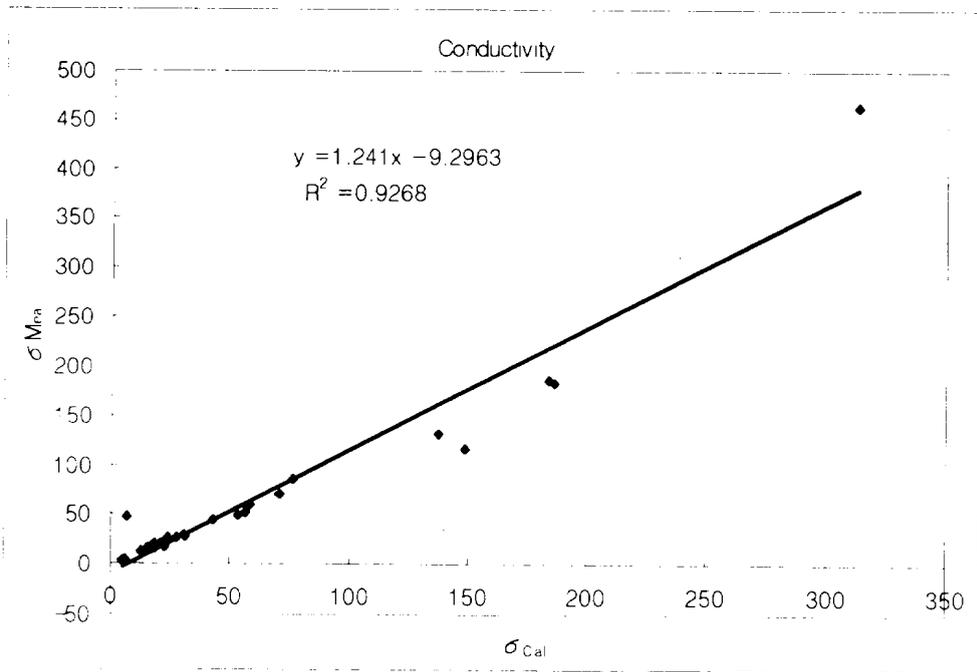


Figure 4. Correlation of measured conductivity(σ_{Mea}) versus calculated conductivity(σ_{Cal}).

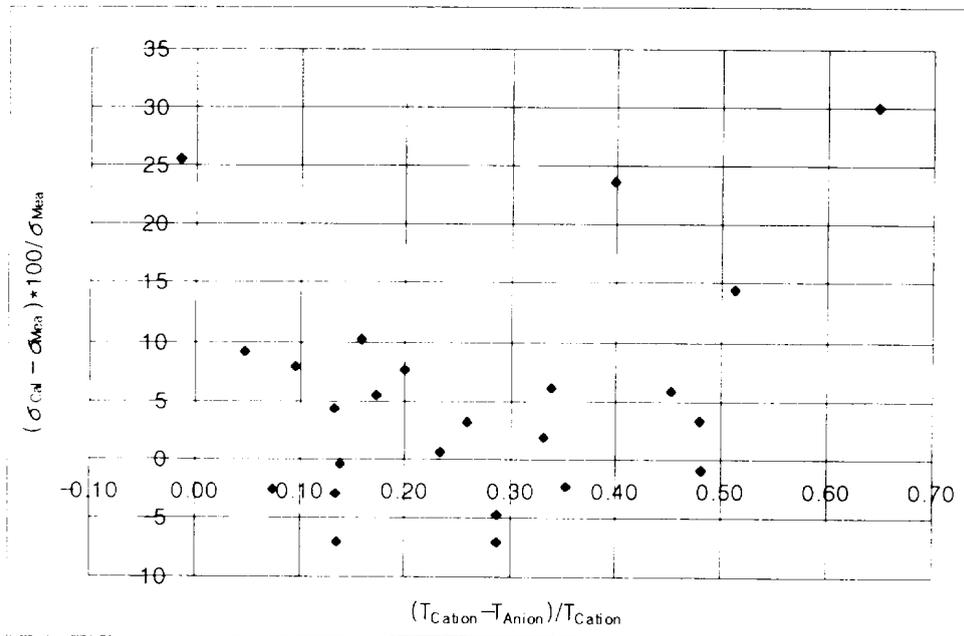


Figure 5. Scattergram of $(T_{Cation} - T_{Anion}) / T_{Cation}$ vs conductivity difference(%).

3) 산분율(acid fraction) 측정

빗물에 용해된 이온들의 산분율(AF)은 수소이온 농도와 각 양이온이나 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하게 된다. 그러나 산분율은 모든 이온들의 농도 분석결과가 없어도 용액의 전도도, 수소이온농도(또는 pH)를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도(concentration weighted mean equivalent conductivity)를 이용해서 식(2)에 의해 계산이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 분석 정밀도를 확인할 수 있다(Peters *et al.*, 1989; Kramer *et al.*, 1996).

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

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

식에서 $\bar{\Lambda}_{eq_{Cat}}$ 는 양이온(H^+ 제외)들의 농도가중 평균당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도이다. 또 $\Lambda_{eq_{H^+}}$ 는 H^+ 의 당량전도도이다. 이때 산분율 계산에 필요한 관계식을 요약하여 Table 5에 수록하였으며, 또 AF를 계산하기 위하여 필요한 부피가중 평균이온조성과 농도가중 평균당량전도도를 Table 6과 Table 7에 수록하였다. 이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석농도를 이용하여 AF를 계산하고, 또 pH와 측정된 전기전도도를 이용하여 계산한 값을 서로 비교하면 앞에서 이용한 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법을 동시에 포함하는 보다 포괄적인 방법으로 분석 정밀도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 채취한 27개 시료들에 대해 측정된 pH와 분석 결과(Table 3)로부

터 식(1)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정된 pH와 전기전도도를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을 구한 결과를 Table 8에 수록하였다. 또한 이 두가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 Figure 6에 도시하였다. 결과 Figure 6에서 보는 바와 같이 이 두경우의 AF간에는 상관계수 $r^2 = 0.9587$ 로 양호한 상관성을 보였고, 결과로부터 본 연구의 분석 결과들은 비교적 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 5. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

| Equation | Unit | Meanig |
|--|----------------------|--|
| $\sigma = [H^+] \Lambda_{eqH^+} + \sum [Ion]_{eq} \Lambda_{eq}^i$ | μscm^{-1} | Electric conductivity |
| $\bar{\Lambda}_{eqAn} = \sum_j w_{eqj} \Lambda_{eqj}$ | μscm^{-1} | Conc.-weighted average equivalent conductivity |
| $\bar{\Lambda}_{eqCa} = \sum_k w_{eqk} \Lambda_{eqk}$ | μscm^{-1} | " |
| $AF = \frac{[H^+]}{[An]} = \frac{\bar{\Lambda}_{eqCa} + \bar{\Lambda}_{eqAn}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda_{eqH^+} + \bar{\Lambda}_{eqCa}}$ | | — Acid fraction |

Table 6. volume weighted average ion composition of rainwater ions.
 (≡average equivalent concentration weighting factors w_{eq})

| Sample | ([Ion]eq(%)≡ w_{eq}) | | | | | | | | | |
|---------|-------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|------|------------------|
| | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl | HCO ₃ |
| UN10-12 | 26.5 | 20.1 | 6.1 | 1.9 | 2.6 | 1.3 | 33.4 | 6.8 | 1.4 | 0.1 |
| UN10-23 | 6.7 | 4.7 | 28.4 | 1.5 | 6.0 | 6.5 | 11.9 | 9.9 | 24.5 | 0.0 |
| UN10-25 | 19.7 | 24.6 | 14.4 | 2.4 | 2.5 | 2.3 | 24.5 | 6.3 | 3.3 | 0.1 |
| UN10-30 | 5.1 | 17.3 | 17.1 | 2.5 | 14.0 | 4.1 | 23.6 | 8.1 | 8.1 | 0.3 |
| UN11-04 | 24.0 | 22.9 | 14.0 | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 23.2 | 7.0 | 2.5 | 0.1 |
| UN11-05 | 10.6 | 23.8 | 5.6 | 1.1 | 16.6 | 2.6 | 32.5 | 5.4 | 1.6 | 0.3 |
| UN11-07 | 0.4 | 4.4 | 26.8 | 1.2 | 12.6 | 6.6 | 11.6 | 3.7 | 32.4 | 0.3 |
| UN11-29 | 1.2 | 8.4 | 22.5 | 4.2 | 12.9 | 5.2 | 20.1 | 3.1 | 22.3 | 0.2 |
| UN12-04 | 0.9 | 32.4 | 16.6 | 6.4 | 6.5 | 2.0 | 10.7 | 2.1 | 14.1 | 8.4 |
| UN01-07 | 1.1 | 6.0 | 28.6 | 3.1 | 8.0 | 6.8 | 15.2 | 3.7 | 27.5 | 0.1 |
| UN01-23 | 4.8 | 38.7 | 13.0 | 2.7 | 1.0 | 2.3 | 7.4 | 9.3 | 19.3 | 1.6 |
| UN01-30 | 5.4 | 19.6 | 18.6 | 10.5 | 16.4 | 3.6 | 14.0 | 4.9 | 7.0 | 0.1 |
| UN02-02 | 8.0 | 13.8 | 12.4 | 7.4 | 12.7 | 3.1 | 19.3 | 13.4 | 9.8 | 0.1 |
| UN02-25 | 4.1 | 16.4 | 10.0 | 6.8 | 16.3 | 3.0 | 26.5 | 8.2 | 8.6 | 0.2 |
| UN02-28 | 0.0 | 6.2 | 17.5 | 8.6 | 29.6 | 4.0 | 12.7 | 2.8 | 13.7 | 4.9 |
| UN03-06 | 9.9 | 24.5 | 8.4 | 4.2 | 7.9 | 3.5 | 22.3 | 7.6 | 11.6 | 0.1 |
| UN03-10 | 8.9 | 23.7 | 8.7 | 2.1 | 6.5 | 2.6 | 26.2 | 9.8 | 11.4 | 0.2 |
| UN03-12 | 21.0 | 19.7 | 12.0 | 1.2 | 4.0 | 2.8 | 18.9 | 8.2 | 12.1 | 0.1 |
| UN03-14 | 15.0 | 8.9 | 20.9 | 0.8 | 1.8 | 3.8 | 26.0 | 15.8 | 7.0 | 0.0 |
| UN03-25 | 15.6 | 12.7 | 16.1 | 0.8 | 4.7 | 3.7 | 21.3 | 9.6 | 15.5 | 0.0 |
| UN03-28 | 14.0 | 29.6 | 6.6 | 1.0 | 2.8 | 1.6 | 23.4 | 14.6 | 6.4 | 0.0 |
| UN04-01 | 14.5 | 26.5 | 9.2 | 1.3 | 1.2 | 2.0 | 20.3 | 12.4 | 12.5 | 0.1 |
| UN04-18 | 14.5 | 19.5 | 6.5 | 2.0 | 10.4 | 0.8 | 29.1 | 10.2 | 7.0 | 0.0 |
| UN04-21 | 6.8 | 22.5 | 15.9 | 0.3 | 3.7 | 0.4 | 18.9 | 13.7 | 16.9 | 1.2 |
| UN04-27 | 10.2 | 12.6 | 1.3 | 1.7 | 4.4 | 1.6 | 11.9 | 10.7 | 45.0 | 0.7 |
| UN05-02 | 1.7 | 18.7 | 4.8 | 4.3 | 6.8 | 2.6 | 11.4 | 13.9 | 34.2 | 1.8 |
| UN05-07 | 12.0 | 7.7 | 7.2 | 1.8 | 2.1 | 2.3 | 18.1 | 12.4 | 35.7 | 0.6 |

Table 7. Concentration weighted mean equivalent and mass conductivities
in rainwater

| Sample | $\bar{\Lambda}_{eq}$ | $\bar{\Lambda}_{eq,An}$ | $\bar{\Lambda}_{eq,Cat}$ |
|---------|--|--|--|
| | $\frac{\mu S cm^{-1}}{\mu eq L^{-1} \times 10^{-2}}$ | $\frac{\mu S cm^{-1}}{\mu eq L^{-1} \times 10^{-2}}$ | $\frac{\mu S cm^{-1}}{\mu eq L^{-1} \times 10^{-2}}$ |
| UN10-12 | 14.70 | 3.29 | 11.41 |
| UN10-23 | 8.46 | 3.54 | 4.91 |
| UN10-25 | 12.56 | 2.68 | 9.87 |
| UN10-31 | 8.24 | 3.11 | 5.13 |
| UN11-04 | 13.75 | 2.56 | 11.19 |
| UN11-05 | 10.09 | 3.14 | 6.94 |
| UN11-07 | 6.68 | 3.70 | 2.98 |
| UN11-29 | 7.06 | 3.56 | 3.51 |
| UN12-04 | 6.94 | 2.47 | 4.47 |
| UN01-07 | 6.91 | 3.59 | 3.31 |
| UN01-23 | 8.38 | 2.80 | 5.57 |
| UN01-30 | 8.20 | 2.02 | 6.18 |
| UN02-02 | 9.17 | 3.27 | 5.91 |
| UN02-25 | 8.14 | 3.38 | 4.76 |
| UN02-28 | 6.42 | 2.49 | 3.93 |
| UN03-06 | 9.87 | 3.23 | 6.64 |
| UN03-10 | 9.67 | 3.69 | 5.98 |
| UN03-12 | 12.91 | 3.04 | 9.87 |
| UN03-14 | 11.09 | 3.76 | 7.33 |
| UN03-25 | 11.32 | 3.59 | 7.73 |
| UN03-28 | 11.15 | 3.43 | 7.73 |
| UN04-01 | 11.25 | 3.48 | 7.76 |
| UN04-18 | 11.27 | 3.61 | 7.65 |
| UN04-21 | 8.93 | 3.82 | 5.11 |
| UN04-27 | 10.21 | 5.19 | 5.02 |
| UN05-02 | 7.66 | 4.60 | 3.06 |
| UN05-07 | 10.62 | 5.10 | 5.52 |

Table 8. Comparison of acid fractions calculated from ion concentrations and pH & conductivities

| Sample | $AF_{Ion\ Conc.}$ | $AF_{pH\ \&\ Conduct}$ | $\frac{AF_{Ion\ Conc.}}{AF_{pH\ \&\ Conduct}}$ |
|---------|-------------------|------------------------|--|
| UN10-12 | 0.64 | 0.41 | 1.56 |
| UN10-23 | 0.14 | 0.08 | 1.75 |
| UN10-25 | 0.58 | 0.34 | 1.71 |
| UN10-31 | 0.13 | 0.06 | 2.17 |
| UN11-04 | 0.73 | 0.52 | 1.40 |
| UN11-05 | 0.27 | 0.16 | 1.69 |
| UN11-07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| UN11-29 | 0.03 | 0.01 | 3.00 |
| UN12-04 | 0.02 | 0.01 | 2.00 |
| UN01-07 | 0.02 | 0.01 | 2.00 |
| UN01-23 | 0.13 | 0.16 | 0.81 |
| UN01-30 | 0.21 | 0.09 | 2.33 |
| UN02-02 | 0.19 | 0.11 | 1.73 |
| UN02-25 | 0.09 | 0.05 | 1.80 |
| UN02-28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| UN03-06 | 0.24 | 0.13 | 1.85 |
| UN03-10 | 0.19 | 0.13 | 1.46 |
| UN03-12 | 0.53 | 0.34 | 1.56 |
| UN03-14 | 0.31 | 0.28 | 1.11 |
| UN03-25 | 0.34 | 0.27 | 1.26 |
| UN03-28 | 0.31 | 0.24 | 1.29 |
| UN04-01 | 0.32 | 0.24 | 1.33 |
| UN04-18 | 0.31 | 0.22 | 1.41 |
| UN04-21 | 0.14 | 0.12 | 1.17 |
| UN04-27 | 0.15 | 0.18 | 0.83 |
| UN05-02 | 0.03 | 0.02 | 1.50 |
| UN05-07 | 0.18 | 0.16 | 1.25 |

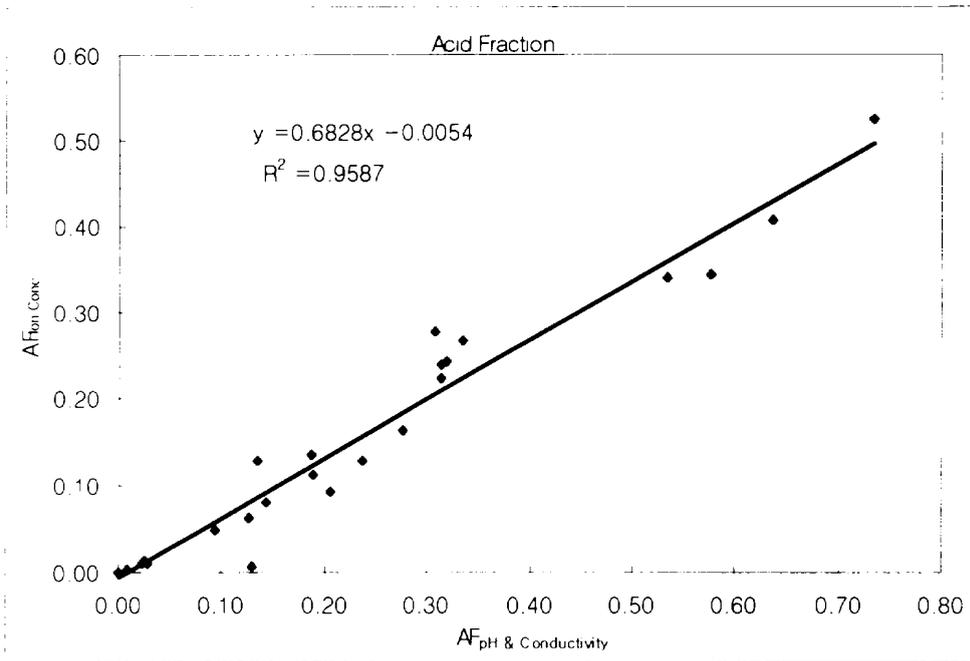


Figure 6. Correlation of AF_{Ion Conc.} versus AF_{pH & Conductivity}.

3. 빗물 이온의 특성

1) 이온의 농도 및 상관관계 조사

연구 기간 중 빗물에 용해된 수용성 양이온과 음이온의 분석 결과를 보면 전체적으로 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 의 순으로 높은 농도를 보였으며, 가중평균 농도가 0.08~1.90 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위를 나타내었다. 이 중 SO_4^{2-} 농도가 가중평균 1.90 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 가장 높고, Mg^{2+} 의 농도가 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 가장 낮은 값을 보였으며, Cl^- , NO_3^- , Na^+ 의 농도가 각각 0.99 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.95 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 0.68 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 비교적 높은 값을 보였다.

빗물에 용해된 각 양이온과 음이온의 농도 분석 결과로부터 각 성분들간의 상관관계를 조사하면 빗물에 용해된 염의 형태를 예측할 수 있다(Saylor *et al.*, 1992). 즉 H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온 당량농도와 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- 등의 음이온 당량농도를 구하고 각 성분들간의 상관계수를 구하여 그 결과를 Table 9에 수록하였다. Table 9의 결과에서 보는 바와 같이 SO_4^{2-} 의 경우를 보면 NH_4^+ 와의 상관계수가 0.703, H^+ 와의 상관계수가 0.632, Na^+ 와의 상관계수가 0.613으로 비교적 큰 상관성을 보이고 있다. 이는 SO_4^{2-} 이 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , Na_2SO_4 의 형태로 대기중의 존재하고 있음을 의미한다. NH_4^+ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 이중 약 80%정도가 동물의 배설물에 의해 발생하는 것으로 알려져있다(Howells, 1995). NH_4^+ 는 대기중에서 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 이성분 시스템에 빠른 속도로 염을 생성하여 기후에 영향을 줄뿐만아니라 구름의 알베도(albedo)에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 제주도 지역 빗물에도 다른 성분들에 비해 비교적 다량으로 존재하고 있음을 알 수 있다(Zhuang and Huebert, 1996).

빗물의 이온 성분에서 해염과 토양 성분의 양을 뺀 나머지 성분은 주로 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 는 낙뢰, 녹색식물의 연소(biomass burning) 등의 자

연 발생적 요인에 의해서, 또 SO_4^{2-} (non-sea salt)는 화산 폭발 등의 자연발생적 요인에 의해 대기중에 존재하기도 하지만 대체적으로 이들 두 성분은 인위적 요인에 의해 발생하게 된다. SO_4^{2-} , NO_3^- 는 대부분 기체상이 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차 입자이며, 미세 에어로졸 중에 많이 함유되는 것으로 알려져 있고, 강하시에 빗물에 쉽게 용해될 수 있다. 이러한 성분들은 계절적인 농도 변동 폭이 크며, 겨울철의 화석연료 사용 증가, 여름철의 광화학 반응, 봄철의 황사현상 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다.

NO_3^- 는 H^+ 와의 상관계수가 0.779, NH_4^+ 와의 상관계수가 0.616, Na^+ 와의 상관계수가 0.534로 주로 HNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 의 형태로 대기중에 부유되어 있는 것으로 확인되었다. 이러한 NO_3^- 의 생성량은 화석연료의 연소에 의해 생성된 NO_x 가 복잡한 여러 반응을 거쳐 가스상 질산(HNO_3)과 입자상 질산(NO_3^-)으로 전환되며, 질산의 생성은 일사량, 기온, 습도, HNO_3 와 NH_3 의 대기중 농도, 부유분진의 성분에 따라 달라진다. 질산은 에어로졸 또는 습식, 건식 강하물로 지면으로 이동하여 인체와 동식물에 해를 줄 뿐만아니라 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등 다양한 형태로 피해를 주고 있다 (Zhuang *et al.*, 1996).

반면에 대부분 해염입자의 영향에 의해 대기중으로 유입되는 것으로 알려진 Cl^- 성분의 경우 해염의 주성분인 Na^+ 와의 상관계수가 0.949, Mg^{2+} 와의 상관계수가 0.966으로 NaCl 과 MgCl_2 의 형태로 대기중에 유입되고 있음을 알 수 있었다.

Table 9. Correlation coefficient(r) of rainwater ions

| | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|-------------------------------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| H ⁺ | 1 | | | | | | | | | |
| NH ₄ ⁺ | 0.652 | 1 | | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0.106 | 0.109 | 1 | | | | | | | |
| K ⁺ | -0.190 | 0.194 | 0.494 | 1 | | | | | | |
| Ca ²⁺ | -0.140 | 0.204 | 0.567 | 0.934 | 1 | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.041 | 0.079 | 0.993 | 0.489 | 0.563 | 1 | | | | |
| SO ₄ ²⁻ | 0.632 | 0.703 | 0.613 | 0.422 | 0.505 | 0.572 | 1 | | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.779 | 0.616 | 0.534 | 0.118 | 0.168 | 0.488 | 0.770 | 1 | | |
| Cl ⁻ | -0.020 | 0.053 | 0.949 | 0.407 | 0.520 | 0.966 | 0.514 | 0.423 | 1 | |
| HCO ₃ ⁻ | -0.264 | 0.040 | 0.262 | 0.831 | 0.869 | 0.255 | 0.181 | -0.055 | 0.206 | 1 |

2) 해염입자의 기여도(sea-salt contribution) 조사

제주지역 대기의 경우 내륙지방에 비해 대체적으로 해염입자의 영향을 많이 받고 있을 것으로 보이며, 빗물중에는 해염의 주요 성분인 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ 성분들이 비교적 많이 용해되어 있을 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위하여 이러한 성분들의 농도비를 비교하여 해염입자의 기여도를 측정하고, 제주 시 지역 빗물의 특성을 조사하였다. 참고로 해수의 성분 및 평균 조성을 보면 다음의 Table 10과 같다(심상규외, 1994; 천만영외, 1995). 강우시료에서 측정된 Na⁺의 발생을 순수히 해수의 유입에 의한 것으로 보고 Na⁺을 지표로 Table 10의 각

성분비를 이용, 다음의 식에 의해 농축계수(enrichment factor, E.F.)를 계산하여 그 결과를 Table 11에 요약하였다(Davis, 1972).

$$E.F. = (C_X/C_{Na^+})_{Rainwater} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$$

식에서 $(C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$ 은 해수이온의 성분비이고 $(C_X/C_{Na^+})_{Rainwater}$ 는 빗물 이온의 성분비이며, C_X 에서 X는 SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 평균농도이다. Table 11에서 각 빗물 성분의 농축계수가 1일 경우 이 성분은 해수입자의 유입에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이 값이 1보다 클수록 이들 성분들은 다른 요인에 의해 대기중에 유입되었음을 의미한다. 각 성분의 농축계수 조사 결과 SO_4^{2-} 의 E.F.는 9.1로 SO_4^{2-} 의 대부분이 해수보다는 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있음을 확인할 수 있었다. 대기중에 존재하는 전체 황화합물 중 자연적 발생에 의한 양은 인위적 오염원에 의한 양의 약 40% 정도이며, 주로 해양이나 토양 미생물의 성장과정에서 발생하는 높은 휘발성 물질인 것으로 알려져 있다. 이 중 DMS(dimethyl sulfide)는 자연적 발생원에 의해 방출되는 전체 황의 90~95% 이상을 차지하고 있고 이렇게 해수면에서 방출되는 DMS는 광화학 반응에 의한 산화반응으로 SO_4^{2-} 를 생성하며 특히 자외선 양이 많은 여름철에 농도가 크게 증가한다(김기현, 1997; Berresheim, 1991; Pio, 1996). 본 연구에서 가장 높은 농도를 보이고 있는 SO_4^{2-} 의 경우 주로 인위적 요인에 의해 대기 중에 유입되고 있으나 일부는 해양 영향과도 관계가 있는 것으로 보인다.

Ca^{2+} 과 K^+ 역시 E.F. 값이 각각 12.8, 8.2로서 해염의 유입보다는 다른 요인에 의해 대기중으로 유입되고 있으며, Cl^- 및 Mg^{2+} 성분의 경우 거의 대부분이 해수의 영향에 의해 유입되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 10. Major constituents of seawater.

| Constituent | Composition | |
|---------------------------------|-------------|-----------|
| | mg/kg(ppm) | Eq. ratio |
| Sodium(Na^+) | 10,500 | 1.000 |
| Magnesium(Mg^{2+}) | 1,350 | 0.121 |
| Calcium(Ca^{2+}) | 400 | 0.022 |
| Potassium(K^+) | 380 | 0.021 |
| Chloride(Cl^-) | 19,000 | 1.172 |
| Sulfate(SO_4^{2-}) | 2,700 | 0.061 |
| Bicarbonate(HCO_3^-) | 142 | - |
| Bromide(Br^-) | 65 | - |
| Other solids | 34 | - |
| Total dissolved solids | 34,500 | - |
| Water(balance) | 965,517 | - |

*Eq : Equivalence

Table 11. Seawater enrichment factors(E.F.) calculated from rainwater analytical data.

| Ratio | $(C_X / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ | $(C_X / C_{\text{Na}^+})_{\text{Rainwater}}$ |
|----------------------------------|---|--|
| | | $(C_X / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ |
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$ | 0.25 | 9.1 |
| $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ | 1.80 | 0.8 |
| $\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$ | 0.12 | 1.0 |
| $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ | 0.04 | 12.8 |
| K^+ / Na^+ | 0.04 | 8.2 |

3) 토양입자의 기여도(soil contribution) 조사

일반적으로 빗물중에는 대기중에 부유된 분진이 상당량 유입되어 빗물의 pH, 전도도에 영향을 주며, 부유분진중에는 미세한 토양입자가 상당량 포함되는 것으로 알려져 있다. Ca²⁺, Al, Fe는 토양의 주요 성분으로 알려져 있으며 이들 세 성분은 동일한 발생기원을 갖는다. 본 연구에서는 Ca²⁺을 지표성분으로 토양성분으로부터 유래된 입자들이 제주도 지역 빗물에 어느 정도 용해되어 있는지 확인하기 위하여 각 이온들과 Ca²⁺의 농도비를 측정하여 토양입자의 유입정도를 정량적으로 확인하였다. Ca²⁺을 지표 성분으로 다음의 식에 의해 농축계수(E.F.)를 계산하였다(Davis, 1972; Carmichael *et al.*, 1997). 식에서 $(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$ 는 토양성분의 성분비이고, $(C_X/C_{Ca^{2+}})_{Rainwater}$ 는 빗물 이온의 성분비이며, C_X에서 X는 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺의 평균농도이다.

$$E.F. = (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Rainwater} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$$

이 식에 의해 토양으로부터 유입되었을 가능성이 있는 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ 성분들에 대해 E.F. 값을 계산하고 그 결과를 Table 12에서 수록하였다. 해염입자 영향에서와 마찬가지로 위의 식에 의해 구한 E.F. 값이 1에 가까울수록 이 성분은 토양입자의 유입에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이 값이 1보다 클수록 이들 성분들은 다른 요인에 의해 대기중에 유입되었음을 의미한다. 결과에서 보듯이 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 성분들은 E.F. 값이 아주 큰 값을 보이고 있고 이들 성분들은 토양외의 다른 유입 경로를 통해 대기중에 부유되고 있음을 알 수 있다. 반면에 Na⁺는 2.6의 값을 보여 대부분 다른 요인에 의해 대기중에 유입되고 있고, K⁺ 성분은 거의 1에 가까운 값을 나타내어 주로 토양입자에 의해 대기중에 유입되고 있으며, Mg²⁺ 성분은 일부가 토양입자로부터 유래되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 12. Soil enrichment factors(E.F.) calculated from rainwater analytical data.

| Ratio | $(C_X / C_{Ca^{2+}})_{Crust}$ | $\frac{(C_X / C_{Ca^{2+}})_{Rainwater}}{(C_X / C_{Ca^{2+}})_{Crust}}$ |
|-----------------------|-------------------------------|---|
| SO_4^{2-} / Ca^{2+} | 0.004 | 1105.3 |
| Cl^- / Ca^{2+} | 0.004 | 703.4 |
| NO_3^- / Ca^{2+} | 0.004 | 605.1 |
| NH_4^+ / Ca^{2+} | 0.004 | 299.1 |
| Na^+ / Ca^{2+} | 0.760 | 2.6 |
| Mg^{2+} / Ca^{2+} | 0.330 | 0.7 |
| K^+ / Ca^{2+} | 0.660 | 1.0 |

4) 산성 중화(acid neutralization) 특성

일반적으로 강수 중 수소이온은 H_2SO_4 , HNO_3 및 공기 중의 CO_2 의 유입에 의해 주로 생성되는 것으로 알려져 있으며, 강수의 pH 변화는 주로 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 HCO_3^- 의 농도와 관련이 크다. 그러나 순수한 CO_2 유입에 의한 pH의 변화는 탄산(H_2CO_3)이 약산이기 때문에 탄산의 해리에 의한 수소이온의 농도는 $5.59 < pH < 5.66$ 의 범위를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 대기중의 CO_2 농도가 350ppm일 때 빗물의 pH는 5.63이다. 즉 5.6 이하의 pH는 CO_2 유입외의 H_2SO_4 , HNO_3 등 다른 영향을 고려해야 한다. 제주도 지역 빗물의 pH 측정 결과 연구 기간 중 가중 평균 pH가 5.09인 약산성비가 주로 내린 것으로 확인되었다. 본 연구에서 시료의 채취가 강우가 집중되는 여름 호우기를 제외한 가을, 겨울, 봄의 비호우기에 채취된 점을 감안하면 제주도 지역 강우는 거의 정상에 근접할 것으로 판단된다. 그러나 중국의 영향을 크게 받고 있는 한반도 지역에서는 2010년경에 평방 km당 1톤

이상의 황이 대지에 축적되고 수심차레 이상 pH 4.0 이하의 강산성비가 내릴 수 있다는 예측이 나오고 있고, 제주 지역 역시 이러한 주변국의 영향을 크게 받을 것으로 보이며, 장기적으로는 이에 대비하기 위한 노력이 필요할 것으로 판단된다.

만일 강수의 산성화 즉 수소이온의 발생이 H_2SO_4 나 HNO_3 에 기인한다면 수소이온농도와 SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate), NO_3^- 농도 사이에는 비교적 큰 상관관계를 나타낼 것이다. 이를 확인하기 위하여 분석이 완료된 강수시료들에 대해 수소이온농도와 SO_4^{2-} , NO_3^- 농도와의 상관관계를 조사하였다. 이 때 수소이온농도와 SO_4^{2-} 농도와의 상관계수는 $r = 0.632$ 이었고, 수소이온농도와 NO_3^- 농도와의 상관계수는 $r = 0.779$ 이었다. 이들의 상관계수가 비교적 크게 나타나는 것으로 보아 많은 양의 수소이온이 H_2SO_4 나 HNO_3 로부터 발생되는 것으로 판단된다. 이들 두 성분의 산도에 대한 기여도를 확인하기 위하여 수소이온농도와 SO_4^{2-} 농도, 수소이온농도와 NO_3^- 농도와의 관계로부터 회귀분석(regression analysis)을 실시하였다. 회귀곡선의 기울기를 구하여 산도(free acidity)에 대한 기여도를 구한 결과 H_2SO_4 와 HNO_3 의 기여도는 각각 42.2%, 81.5%인 것으로 나타났다(Pio *et al.*, 1996). 산성비의 선구물질(precursor)은 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)이고, 이러한 오염물질들은 주로 인위적 오염원에 의해 발생되며, 대기중에서의 체류시간이 비교적 짧은 편이나 이들의 용이한 확산성 때문에 장거리 이동이 가능하고, 국지적 오염이 결국은 주변지역까지 영향을 주게 된다. 제주도 지역 빗물의 산성화 영향은 제주도 지역의 오염부하량이 아주 낮은 점을 고려하면 자체적인 오염외에 주변지역들 즉 중국, 한반도 내륙, 일본의 영향을 고려할 필요가 있다. 이러한 주변 지역의 영향을 종합적으로 파악하기 위해서는 빗물 분석외에 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 포괄적인 연구가 이루어져야 할 것으로 보이며, 본 연구 역시 장기간 수행할 필요가 있을 것으로 보인다.

빗물의 pH에 중요한 영향을 미치는 성분들로는 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} 등을 들 수 있고, 이중 SO_4^{2-} , NO_3^- 는 빗물의 산도가 클 때 그 양이 증가되지만 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분은 반대로 산도가 낮을 때 양이 증가하는 특성이 있다. 이들 성분들의 분석 결과로부터 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분 각각에 대해 중화인자

(neutralization factor)를 구하면 지각성분(crustal components)들이 pH에 대한 기여 정도를 정량적으로 조사할 수 있다(Jickells *et al.*, 1982; Almomani *et al.*, 1995; Kulshrestha *et al.*, 1996; Saxena *et al.*, 1996). 이 때 중화인자는 다음의 식으로부터 구할 수 있으며 식에서 $[SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$, $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

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

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

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

이와 같은 방법으로 중화인자를 계산해 본 결과 $NF_{NH_4^+}$, $NF_{Ca^{2+}}$, $NF_{Mg^{2+}}$ 의 값은 각각 0.415, 0.274, 0.101의 수치를 보였고, 제주도 지역 빗물의 경우 수소이온은 대략 52% 정도가 NH_3 에 의해 중화되고 있으며, 토양입자에서 유래되고 있는 지각성분 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 에 의한 중화는 각각 35%, 13% 정도인 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

제주대학교 교수아파트에서 1996년 10월부터 1997년 5월까지 빗물시료를 채취하고 빗물중의 주요 수용성 성분들을 분석하여 그 결과로부터 분석 정밀도를 조사하고, 제주시 지역 빗물의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 채취한 빗물시료의 pH는 4.04 ~ 6.94의 범위를 보였으며, 가중평균 pH는 5.09로 대체적으로 약산성의 비가 내렸음을 확인할 수 있었다.
2. 빗물의 전기전도도는 $3.20\mu\text{S}/\text{cm}$ ~ $85.90\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보였고, 가중평균 전기전도도는 $16.646\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 제주시 지역 빗물은 비교적 순수한 상태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.
3. 빗물 중에 용해된 수용성 양이온과 음이온의 분석 결과 농도는 SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} 의 순으로 SO_4^{2-} 가 가장 농도가 큰 것으로 나타났으며, 다음으로는 Cl^- , NO_3^- , Na^+ 이 비교적 높은 값을 보였다.
4. 분석 정밀도 조사에서 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구한 결과 $r = 0.940$ 으로 나타났고, 당량농도로부터 계산한 이론 전도도와 측정된 전도도간의 상관계수 역시 $r^2 = 0.9268$ 로 양호한 상관성을 보였다. 또 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수는 $r^2 = 0.9587$ 로 양호한 상관성을 보였다. 이러한 결과로부터 본 연구의 분석 결과들은 비교적 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.
5. 각 성분들간의 상관성을 조사한 결과 SO_4^{2-} 는 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , Na_2SO_4 의 형태, NO_3^- 는 주로 HNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 의 형태, Cl^- 는 주로 NaCl 과 MgCl_2 의 형태로 대기중에 존재하고 있음을 알 수 있었다.
6. 농축계수를 구하여 해염입자의 영향을 조사한 결과 SO_4^{2-} 의 농축계수는 9.1, Ca^{2+} 과 K^+ 의 농축계수는 각각 12.8, 8.2로 이들 성분들은 해염보다는 다른 요인

- 에 의해 대기로부터 유입되고 있으며, Cl⁻ 및 Mg²⁺ 성분의 경우는 거의 대부분이 해수의 영향에 의해 유입되고 있음을 확인할 수 있었다.
7. 토양입자의 영향을 농축계수를 구하여 조사한 결과 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺이 299~1105의 아주 큰 값을 보여 토양 외의 다른 유입 경로를 통해 대기로부터 유입되고 있으며, Na⁺, Mg²⁺의 일부와 K⁺의 대부분은 토양입자로부터 유래되고 있음을 확인할 수 있었다.
 8. 빗물의 pH에 중요한 영향을 미치는 성분들에 대해 중화인자를 계산해 본 결과 $NF_{NH_4^+}$, $NF_{Ca^{2+}}$, $NF_{Mg^{2+}}$ 의 값이 각각 0.415, 0.274, 0.101의 수치를 보여, 제주시 지역 빗물의 경우 수소이온은 대략 52% 정도가 NH₃에 의해 중화되고 있으며, 토양입자에서 유래되고 있는 Ca²⁺ 및 Mg²⁺에 의한 중화는 각각 35%, 13% 정도인 것으로 확인되었다.

V. 참고 문헌

1. A. Henriksen and D. F. Brakke (1988), "Sulfate deposition to surface waters", *Environ. sci Technol.*, 22, 1.
2. 김양관외 (1989~1990), "대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구 (I),(II)". 과학기술처 연구보고서.
3. 문길주외 (1997), "동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사 (II)". 국립환경연구원 연구보고서.
4. G. R. Carmichael, M.S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997), *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047~6061.
5. 강창희, 이상훈, 이동섭, 홍민선, 박경윤 (1992), "제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구", *한국대기보전학회지*, 8(4), 257~261.
6. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994), "제주도 고산 측정소에서 의 대기오염 배경농도 측정 및 분석", *한국대기보전학회지*, 10(4), 252~259.
7. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995), "제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석", *한국대기보전학회지*, 11(3), 245~252.
8. 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준 (1995), "청정지역과 도시 지역의 오존농도 특성 연구", *한국대기보전학회지*, 11(3), 253~262.
9. 장광미, 이호근, 서명석, 박경윤, 강창희, 허철구, 심상규 (1996), "1994년 자료에 나타난 제주도 고산에서의 SO₂ 농도 변화 특성", *한국대기보전학회지*, 12(5), 541~554.
10. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997), "제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측", *한국대기보전학회지*, 13(2), 161~170.
11. R. Arimoto, 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.

12. 심상규, 강창희, 김용표 (1994), "제주도에서의 빗물 이온 농도 분석". *한국대기보전학회지*, 10(2), 98~104.
13. 김진, 박종윤, 한화진, 허황 (1994), *환경화학*, 천문각, p70.
14. A. Avila (1996), "Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994", *Atmospheric Environment*, 9, 1363~1373.
15. W. Stumm and J. J. Morgan (1981), *Aquatic chemistry*, Wiley, New York, p180.
16. H. A. Khwaja and L. Husain (1990), "Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York", *Atmospheric Environment*, 24(7), 1869~1990.
17. G. P. Ayers and M. J. Manton (1991), "Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia", *Tellus*, 43, 379~389.
18. M. Kramer, M. schule, L. schutz (1996), "A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements", *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291~3300.
19. K. Peters and O. Klemm (1989), "Acid Fraction : a simple and useful measure in rain scavenging studies", *Atmospheric Environment*, 23(5), 1157~1162.
20. R. D. Saylor, K. M. Butt, L. K. Peters (1992), "Chemical characterization of precipitation from a monitoring network in the lower Ohio river valley", *Atmospheric Environment*, 26(6), 1147~1156.
21. G. Howells (1995), "Acid rain and acid waters(2nd Ed.)", *Ellis Horwood, New York*, p11.
22. L. Zhuang and B. J. Huebert (1996), "Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/ Marine Aerosol and Gas Exchange", *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341~4350.
23. 천만영, 김희강 (1995), "생성메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrate 농도", *한국대기보전학회지*, 11(1), 37~44.
24. R. A. Davis (1972), "Principles of oceanography; Part III, Chemical

-
- oceanography”, *Addison - Wesley*, p134~145.
25. M. Nishikaw, Y. Ambe, S. Chubachi (1986), “Concentrations of trace elements in surface snow in the area near Syowa Station, Antarctica”, *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 47~55
 26. H. Berresheim, M. O. Andrace, R. L. Iverson, S. M. Li (1988), “Seasonal variations of dimethylsulfide emissions and atmospheric sulfur and nitrogen species over the western north Atlantic Ocean”, *Tellus*, 43B, 353 ~ 372.
 27. C. A. Pio, M. A. Cerqueira, L. M. Castro, M. L. Salgueiro (1996), “Sulphur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast”, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115~3127.
 28. T. Jickells, A. Knap, T. Church, J. Galloway, and J. Miller (1982), “Acid rain on Bermuda”, *Nature*, 297.
 29. I. F. Almomani, S. Tuncel, C. Kose, and G. Tuncel (1995), “Chemical composition near an industrial area at Izmir, Turkey”, *Atmospheric Environment*, 29(10), 1131~1143.
 30. U. C. Kulshrestha, A. K. Sarkar, S. S. Srivastava, and D. C. Parashar (1996), “Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi(India)”, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4149~4154.
 31. A. Saxena, U. C. Kulshrestha, N. Kumar, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava (1996), “Characterization of precipitation at Agra”, *Atmospheric Environment*, 30(20), 3045~3412.
 32. A. Sanusi, H. Wortham, M. Millet, and P. Mirabel (1996), “Chemical composition of rainwater in Eastern France”, *Atmospheric Environment*, 30(1), 59~71.

[Abstract]

**Characterization of Rainwater in Cheju City
and Precision of Its Analytical Data**

Kang, Young - Cheol

Chemistry Education Major

Graduate School of Education, Cheju National University

Cheju, Korea

Supervised by Professor Kang, Chang - Il

On the basis of each event by manual method, the precipitation samples were collected at a site in Cheju National University and investigated for the major ion components of them during the period of October, 1996 to May, 1997. During this period, the volume-weighted average value of pH was 5.09 and that of electric conductivity was 16.61 $\mu\text{S/cm}$, and the concentrations of ions were shown in the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

For the precision of the analytical data, the correlation coefficient between the sum of the cation equivalent concentrations and that of the anion equivalent concentrations showed $r^2=0.9058$ ($r=0.940$), and the correlation coefficient between the measured conductivity and the calculated conductivity was $r^2=0.9268$, showing quite satisfactory agreement each other.

* A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Education in August, 1997.

Also, the correlation coefficient between the acid fraction from the equivalent concentrations of each ion in rainwater as well as hydrogen ion and that from the measured pH and electric conductivity showed $r^2=0.9587$. Therefore, the analytical results for this study can be confirmed as showing a good precision in those data.

In the effect of sea-salt particulates, the enrichment factor of SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ was 9.1, 12.8, and 8.2, respectively, showing that most of these were coming to the air by the other factors rather than seawater. On the other hand, it was found that the Cl^- and Mg^{2+} were mostly due to the origin of seawater. In the case of the effect of soil particulates, the enrichment factors of SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , and NH_4^+ showed quite high values indicating suspending in the air through the other factors, however, some of Na^+ and Mg^{2+} and most of K^+ were found mainly due to the soil particulates. Moreover, for the effect on the pH of rainwater, the calculated neutralization factors of NH_4^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} were 0.415, 0.274, and 0.101, respectively. It has shown that the hydrogen ions in the rain of Cheju city were neutralized about 52% by NH_3 , and the Ca^{2+} and Mg^{2+} have neutralized them respectively about 35%, and 13%.