
석사학위논문

제주시 강우의 화학적 조성에 관한 연구

제주대학교 대학원

해양환경공학과



1995年 6月

제주시 강우의 화학적 조성에 관한 연구

지도교수 이 기 호

윤 남 호

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

1995年 6月

윤남호의 공학석사학위 논문을 인준함.



심사위원장 오 윤 근

위 원 허 철 구

위 원 이 기 호




제주대학교 대학원

1995年 6月

Studies on the Chemical Composition of Rainwater in Cheju City

Nam-Ho Yun

(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

 제주대학교 중앙도서관
A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MARINE ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1995. 6.

목 차

Summary	
I. 서 론	3
II. 문 헌 연 구	5
1. 발생원	6
2. 습성침적 과정	8
3. 강우자료의 해석	11
III. 시료채취 및 실험방법	14
1. 강우채취장치	14
2. 강우채취 지점	17
3. 분석방법	18
IV. 결과 및 고찰	18
1. 강우의 화학적 조성	18
1) 이온성분의 농도	20
2) 이온성분의 조성비 및 강우의 pH	25
3) 월별 농도변화	28
2. 강우중 이온성분간의 상관성	28
1) 이온성분간의 상관성	28
2) 풍향계열 구분에 따른 강우중 이온성분간의 상관성	30
V. 결 론	36
VI. 참 고 문 헌	38

Summary

From July 1994 to January 1995, the rain water samples are collected at one rural area in Cheju City situated at the unpolluted and coastal region in order to investigate the chemical compositions of rainwater. pH and major water soluble ion concentrations of rain samples are analyzed and compared with those of other inland or coastal regions.

The sum of cations and anions are 27.2 ± 36.0 and $33.7 \pm 58.2 \mu\text{eq}/\ell$, respectively. The total amount of major ions in this study is very lower than that of other regions. The ionic abundance in rainwater shows the trends, $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ for cation and $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ for anion. Na^+ and Cl^- are the most major components in rainwater. The total amount of ions are highest on December in the duration of this study. However, concentration of each ion is highly variable.

From the results of regression analysis for ions, it can be seen that Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- are originated from the sea salt, whereas NH_4^+ and NO_3^- are not marine source. SO_4^{2-} and Ca^{2+} are affected by both of two sources.

In order to investigate the surface wind situation(direction) associated with each case of rain, the relationship which might exist between the ionic species in rainwater and the meteorological situation is analyzed. The strong linear correlations are observed between wind velocity and ions from sea salt in the northerly wind situation rather than the southerly wind situation. For NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ , however, the

relatively strong linear correlations are observed between the amount of rainfall and these ions in the southerly wind situation rather than the northerly wind situation.

For the northerly wind situation, the concentration of Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- are directly independent on the inflow of sea salt whereas SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- are strongly affected by other anthropogenic or natural sources rather than marine source. For the southerly wind situation, Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- are also originated from sea salt and NO_3^- and NH_4^+ are originated in other sources. However, SO_4^{2-} is simultaneously affected by both of the inflow of sea salt and other sources.



I. 서 론

산성비가 환경문제로 인식되면서 세계적인 관심사항으로 부각되고 있다. 유럽과 북미지역을 중심으로 대리석 건축물의 부식, 호수나 강의 산성화로 인한 생태계 파괴 및 산림의 황폐화 등 산성비로 인한 피해가 심각하게 나타나므로 20여년 전부터 이에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다(Cowling, 1982b; Glass 등 1979; Hileman, 1983). 산성비 문제의 심각성은 한 지역에서 대기중으로 배출된 오염물질이 기상조건 등에 따라서 차이는 있으나 수일 이내에 수백 km 이상 장거리이동하여 주변국가에도 피해를 입히는 등의 문제가 제기되므로 인해 각국이 산성비 문제에 공동으로 대처하고 있는 실정이다 (Cowling, 1982a; Beilke, 1987).

이처럼 대기오염물질은 장거리이동이 가능하기 때문에 최근의 대기오염현상은 인위적 오염원이 집중되어 있는 도시지역이나 공업지역에 국한되지 않고 국가간 또는 범지구적인 환경문제를 야기시킴에 따라서 대기오염물질의 장거리이동 현상에 대한 관심이 집중되고 있다(公害資源研究所, 1991).

이러한 대기오염물질의 장거리이동에 따른 인접국가의 피해 문제가 밝혀지면서 최근 산업화가 급속히 진행되고 있는 중국과 함께 동북아시아의 중위도 편서풍지대에 위치한 우리나라에서도 큰 관심거리로 대두되기 시작했다. 이는 중국동지에서 발생한 자연적 또는 인위적 오염물질이 편서풍에 수반되어 동진하면서 한반도에 침적될 가능성이 큰 대기환경하에 놓여 있기 때문이다. 이에 우리나라에서도 대기오염 실태 파악 뿐 아니라 이동현상 및 대기자정과정을 파악하여 체계적인 대기질 관리체제를 구축할 목적으로 산성비의 지역적 특성, 원인물질 규명 및 기여도 평가, 생성과정 및 발원지 추적 등에 대한 많은 연구가 진행되고 있다(과학기술처, 1989, 1990, 1991; 윤, 1990; 이,

1993; 정과 김, 1992; 김 등 1992; 강 등 1992; 송 등 1992; 구와 박, 1993; 최 등 1994). 그러나 우리나라의 경우 인접국가에 의한 영향을 평가하기 위한 연구나 강수의 화학적성분에 대한 연구가 다수 진행되고 있으나 인위적 오염원이 없는 지역에서 강수의 화학적 성분에 대한 연구는 아직도 미흡한 실정이다.

제주지역은 중국과 일본의 가운데에 위치하고 있을 뿐 아니라 국내의 다른 어떤 지역보다도 인위적인 오염원이 적기 때문에 배경농도 측정 및 대기오염물질의 장거리이동을 감시할 수 있는 최적지인 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 이런 입지적 조건을 갖는 제주지역에 내리는 강우를 채취하여 강우중의 이온성분들을 분석하고 이 자료를 타 지역의 강우자료와 비교함으로써 청정한 해안지역에 내리는 강우의 화학적조성을 파악하고자 했다. 이와 아울러 제주도의 지리적 상황을 감안한 지상풍의 풍향구분에 따른 강우의 이온조성간의 상관관계를 검토함으로써 이들 물질의 기원을 평가해 보고자 한다.



II. 문헌 연구

천연 빗물은 이상적인 상태에서 CO_2 로 포화되어 있다고 가정할 수 있기 때문에 pH는 5.6(25°C)이라고 생각된다. 그러나 토양으로부터 H_2S , 화산폭발에 의한 H_2SO_4 , 및 HCl 그리고 유기물의 분해로 인한 유기산 등이 대기중으로 방출되고 있기 때문에 인위적인 오염원이 없다고 하더라도 빗물의 pH는 5.6 이하로 될 가능성이 있다. 반대로 바람에 의해서 운반된 에어로졸이 빗물중에 혼입되면 pH가 5.6 이상으로 되는 경우도 있다. 따라서 자연적으로 생성된 빗물은 환경에 따라서 넓은 범위의 pH값을 나타낼 수 있다(Okita, 1984a; EPA, 1980).

그러나 현재 문제시되고 있는 산성우는 이러한 자연현상에 의한 변동에 부가해서 인간활동에 기인한 H_2SO_4 , HNO_3 그리고 HCl 등에 의해서 빗물의 pH가 낮아진다는 것이다. 이런 산성우의 경우에는 2가지 특색이 있는데, 오염물질이 방출된 지점(발생원)에서 멀리 떨어진 청정한 지역에서도 침적된다는 것이며, 침적되었을 때는 SO_2 나 NO_x 등은 H_2SO_4 나 HNO_3 와 같은 산으로 이미 변환되어 있다는 것이다. 전자를 수송의 문제라고 하며 이로 인해 종래의 대기오염보다는 그 범위가 넓어졌다는 것이며, 후자는 구름의 안팎에서 일어나는 화학반응에 의한 변질과정을 말하는 것이며, SO_2 나 NO_x 등을 산의 전구물질(precursors)이라고도 하는데 이들이 대기중에서 균일기상반응 및 불균일반응 등의 과정을 통해서 수송중에 산화되는 것이다. 그렇지만 이들이 발생원에서 배출될 때는 그 자체가 산은 아니라는 것이다(佐佐木 등 1986; 原, 1991a; 村野, 1991).

이미 변환된 산은 에어로졸의 형태로서 공기중에 존재하고 있거나 구름이나 빗물의 액적중에 용해되어 있다. 이러한 산은 강수과정을 거치지 않고 가

스나 에어로졸의 형태로서 황산 또는 황돌에 의해서 침적(건식침적:dry deposition)하거나 강우로서 액적인 상태로 중력낙하하면서 침적(습식침적:wet deposition)하여 지표에 도달되면서 대기중으로부터 제거된다. 이렇게 침적된 산은 삼림, 호소, 구조물 등과 물리·화학적인 상호작용을 일으키면서 각종의 영향을 나타내게 된다(Totsuka, 1989; Hileman, 1981; Galloway 등 1983).

이상으로서 보면, SO_2 , NO_x 등의 생성 및 방출로부터 영향을 미치는 전체 과정이 산성우인 것이지만, 현상론적으로 침적과정을 습식침적과 건식침적으로 대별할 수 있다. 습식침적의 대표적인 현상이 강우이지만 여기서는 눈과 같은 고체상도 있고, 안개도 포함된다.

어떤 특정지역에 내리는 강우의 산성도 및 화학적 조성을 살펴보기 위해서는 발생원에서부터 침적까지의 전 과정에 대한 기작(mechanism)을 검토해야 되겠지만, 그 과정은 대단히 복잡하게 얽혀 있다. 여기서는 강우의 화학적 조성에 영향을 미칠 수 있는 각종 물질의 발생원 및 구름에서 빗물로 떨어지기까지의 침적과정에 대해서 알아보려고 한다.



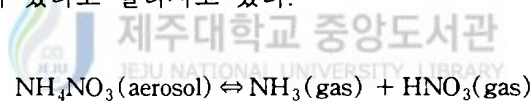
1. 발생원

대기중에 포함되어 있는 황산화물질은 화산 활동에 의한 SO_2 , 해양생물의 대사활동에 의한 dimethyl sulfide, 해염입자로서의 황산염, 그리고 화석연료의 연소에 따른 SO_2 등을 생각할 수 있다. 내륙에서는 SO_2 의 대부분이 H_2SO_4 , NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 가 존재하는 것으로 나타나고 있으며, 토양기원의 NH_3 와 H_2SO_4 입자가 반응해서 $(NH_4)_2SO_4$ 입자를 생성한다고 추정하고 있다. 그리고 상공에서는 H_2SO_4 가 우세하고, 지상부근에서는 $(NH_4)_2SO_4$ 가 우

세하다고 보고된 바도 있다. 또한 기단의 이동경로를 추적해 볼 때 내륙지방을 통과해온 기단중에서는 암모니아와의 반응으로 인해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 많고 해상을 통과해온 기단중에서는 암모니아는 적고 H_2SO_4 가 많다고 보고되기도 했다 (Okita, 1984b).

대기중에 존재하는 NO_x 의 대부분은 주로 연료가 고온에서 연소될 때에 방출된 것으로서 주요 발생원으로는 자동차를 지적할 수 있다. 각종의 연소시설에서 배출되는 NO_x 는 대부분이 NO 의 형태로 배출되며, 이는 광화학 스모그의 발생과정에서 밝혀진 바와 같이 NO_2 로 산화된다. 이 NO_2 는 SO_2 보다 빠르게 OH 라디칼과 반응해서 HNO_3 로 산화(전환)된다. 이 HNO_3 는 물에 잘 녹기 때문에 완전히 해리된다. 이처럼 NO_x 의 산화에 의해서 생성된 HNO_3 도 H_2SO_4 의 경우와 같이 암모니아 가스나 NaCl 입자 등과 반응해서 에어로졸이 된다.

H_2SO_4 는 증기압이 낮기 때문에 그 자신도 응축되고 미스트상의 에어로졸로서 포집된다. 이에 비해서 HNO_3 는 가스로서 존재하며 또한 암모니아와의 반응으로 생성된 NH_4NO_3 입자도 대기중에서 기온 및 습도에 따라서 다음과 같은 평형관계가 있다고 알려지고 있다.



기체상 HCl 의 중요한 자연적 발생원으로는 해염입자가 강산과 반응할 때 발생하는 경우와 화산 폭발시 직접 대기중으로 방출되는 경우를 들 수 있다. 그리고 인위적 발생원으로는 석탄이나 폐기물의 연소를 들 수 있다. 이 HCl 의 배출량을 정량화하기에는 아직 어려움이 많다(Beilke, 1987)

강수에 혼입될 가능성이 있는 염기로서는 우선 암모니아와 탄산염 정도를 생각할 수 있다. 이들은 주로 토양과 같은 자연적인 발생원에 기인하는 물질

이라고 할 수 있다. 암모니아의 발생과정은 해수나 자연토양으로부터 휘발, 연소과정 그리고 인공비료나 동물의 배설물로 부터의 휘발과정을 들 수 있다. 최근 농업 및 축산관련 활동이 활발해지면서 비료나 동물 배설물로 부터의 발생량은 증가하는 추세에 있다(Beilke, 1987).

2. 습성침적과정

대기중의 각종 가스, 에어로졸 등이 운적, 우적 및 설편 등으로 혼입되는 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 구름중에서 세정(in-cloud scavenging)을 rainout, 구름 아래에서의 세정(below-cloud scavenging)을 washout이라고 한다. 전자의 rainout 과정이란 공기가 상승하면서 냉각됨에 따라서 과포화된 수분이 응결해서 운적이 생성되는데 이때에 대기중에 존재하던 입자상 물질이 응결핵으로 작용하면서 운적내로 유입되는 경우를 말한다. 후자는 우적이 낙하할 때에 공기중에 존재하고 있는 성분을 포착하면서 떨어지는 경우를 말하는 것으로서 입자상 물질은 충돌에 의해서, 가스는 수중으로 용해되기 쉬우므로 확산침착에 의해 우적에 포착된다. 이런 과정을 통해서 강우내 화학종의 농도는 증가하게 된다(Butler, 1979; Sceinfeld, 1986).

또 한편으로는 구름의 증발도 함께 고려해야만 된다. 이런 경우에 구름은 경계층내의 물질을 상부의 자유대기층으로 들어올리는 작용을 수행하기도 하지만 그런 과정에서는 변환과정(예, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^2$)만으로 종결되어 버릴 가능성이 있다. 따라서 강수효율(강수체적/운수체적)도 중요한 인자가 된다. 강우생성기구에는 큰 운적이 작은 운적을 병합하는 따뜻한 비(warm rain)와 Bergeron기구로 나눌 수 있다. 후자에서는 영도이하의 구름내에서 과냉각운적과 토양입자와 같은 빙정핵상에서 생성된 빙정이 공존하는 경우에 양자의

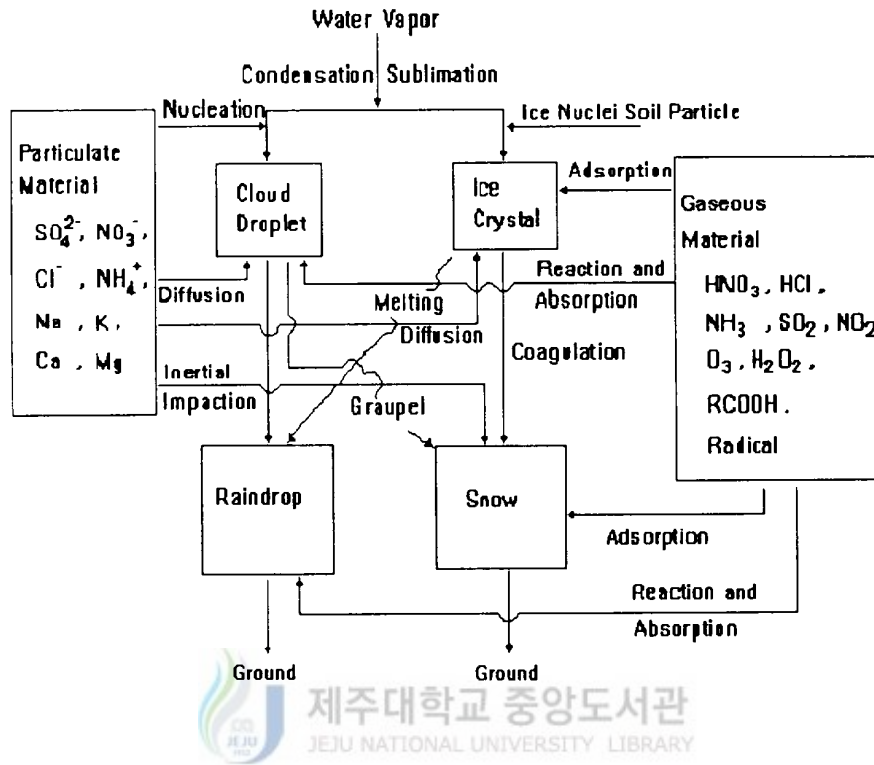


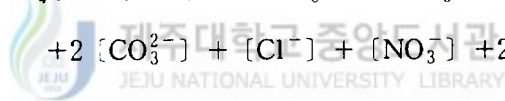
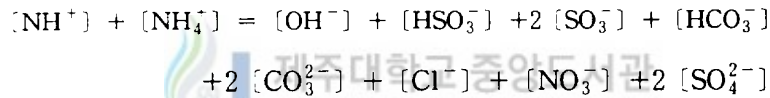
Fig. 1. Block diagram of incorporation of aerosol and gaseous species into precipitation elements.

표면상의 포화수증기압 차이때문에 운적의 물이 직접 빙정에 승화되어 성장 하므로써 강수입자가 된다. 이 경우 운적내의 물질은 다시 에어로졸이나 가스로 되어 버리기 때문에 강수입자내로는 다시 이동되지 않는다. 그러나 싸락눈의 생성과정에서 처럼 운적이 빙정에 충돌병합할 때(riming)에는 따뜻한 비에서와 같이 구름으로부터 강수중으로 물질이동이 일어난다(Wallace and

Hobbs, 1977; 小倉, 1985).

오염물질을 함유한 공기가 상승하면 단열냉각되어 과포화되면서 황산, 질산암모늄, 해염등의 입자를 핵으로 해서 운적을 생성한다. 입자중의 몇 %가 핵으로 활성화되는가는 상승기류속도, 나아가서는 과포화도, 입자질량 등에 따라 결정되어지는데 H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 입자들은 어느 것에서도 큰 차이가 없는 것으로 생각되고 있다. 핵작용에 기인하는 세정계수는 대체로 70~100%가 된다고 한다.

운적의 생성시에 SO_2 , NH_3 , CO_2 , HCl , HNO_3 등의 수용성 가스도 동시에 운적중으로 용해되어 기-액 평형이 이루어 진다. 또한 핵으로써 작용하지 않는 미소입자는 확산에 의해 운적에 포집될 가능성이 있다. 그리고 어떤 종의 가스는, 예를 들면, SO_2 와 H_2O_2 , SO_2 와 O_3 는 운적중에 용해된 후 반응하여 황산을 생성한다. 즉 운적은 황산암모늄, 질산암모늄, 해염입자 등을 핵으로 하여 생성되고, 이때에 SO_2 , NH_3 , HNO_3 등의 수용성 가스들이 동시에 운적에 용해되므로써 다음과 같은 기-액평형이 성립된다고 할 수 있다.



그렇지만 이런 해석은 운적 발생의 아주 초기에 대해서만 성립할 수 있으며 일반적으로는 구름내에서 SO_2 나 NO_x 가 산성물질로 변환되는 과정 등도 고려해야만 한다.

미소입자는 운적에 대해서와 마찬가지로 빙정에 대해서도 확산침착될 것이다. 또 SO_2 가 빙정으로 흡착되는 것은 일반적으로 크지 않은 것으로 생각되고 있으나 HNO_3 는 빙정에의 흡착이 상당히 크다. 이것은 여름, 겨울의 강수중의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 거동에 있어서 차이가 있기 때문으로 생각된다. 우적

에는 따뜻한 비의 생성기구에 의해 생성되는 것과 Bergeron 기구로써 상공에서 생성된 설편이 녹음으로써 생긴 것이 있는데, 우적이나 설편은 관성충돌, 차단, 확산침착 등의 과정으로써 에어로졸을 포착하게 된다. 우적은 또한 가스를 흡수, 탈리하는데 그 속도는 운적에 비하여 낮다고 알려져 있다.

습성침적효과를 나타내는 인자로서 세정계수(Scavenging coefficient, k) 및 세정비(Scavenging ratio, H)가 있다. 후자는 $H = C_w/C_a$ 로 표시된다. 여기서 C_w 는 물질의 강수중 농도, C_a 는 물질의 공기중 농도이다. 만일 공기중의 C_a 가 높이에 관계없이 일정하다면 $k = Hp/h$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 p 는 강수강도이고 h 는기주의 높이를 의미한다.

3. 강우자료의 해석

여기서는 강우의 화학적 조성에 관해 측정된 자료를 해석함에 있어서 검토해야할 인자들에 대해서 살펴보고자 한다.

가. 강우성분의 시간변화

강우 포집시 강우량에 따라서 강우를 분지하여 포집할 수 있도록 되어 있는 강우채취장치를 이용하면 살펴볼 수 있다. 일반적으로 H^+ 이온농도를 제외한 성분은 초기에 농도가 높고 강우지속시간에 따라 점차 감소하는 경향을 보인다. 이것은 washout이나 rainout에 의해서 점점 대기경계층 등에 존재하는 오염물질의 농도가 낮아지기 때문일 것이다. 그러나 H^+ 이온농도는 양이온과 음이온 농도의 수지로서 결정되기 때문에 시간경과에 따라서 감소할 수도 있고 증가할 수도 있다.

나. 강우시 기류 방향과의 관계

이는 강우의 조성에 영향을 미친 산성물질의 발생원을 평가하기 위해서 강우시 기류의 방향을 살펴보는 것이다. 통상 등압면 일기도를 이용한 해석이나 지균풍 계산에서 기단의 궤적을 구하므로써 평가할 수 있다. 오염물질의 이동을 평가함에 있어서는 통상 850mb 정도인 고도면에 대한 기단의 궤적을 파악하는 것이 적당하다고 알려지고 있다.

다. 강우량과의 관계

일반적으로 강수량이 증가하면 강수에 의한 희석효과 때문에 강우중의 성분농도가 낮아진다고 보고있다. 그러나 실제로는 강우강도가 클 경우에는 통상 구름이 두텁고, 오염물질의 농도가 낮은 상공에서도 강우가 있기 때문에 우수중의 성분 농도가 낮아지는 것이며, 또한 이런 경우에는 일반적으로 강우 입자가 크기 때문에 오염물질의 흡입속도도 떨어지기 때문인 것으로 추정되고 있다.

라. 기상요소와의 관계

강수형태, 종관기상형태, 풍향, 풍속, 온도와 강수성분 또는 성분강하량과의 관계를 구할 수도 있다.

마. 지역풍계와의 관계

강우시 지상의 바람은 주변지역에 의한 대기중 오염물질 성분이나 농도를 추정할 수 있는 참고자료가 될 수 있다. 특히 큰 호소나 해양 또는 산맥 등이 가까이 위치한 지역인 경우 통상 그 지방의 바람계도 특징적으로 나타나기 때문에 그 지역을 통과하는 고·저기압에 의한 바람(계절풍)이나 해륙풍 및 산곡풍 등의 국지풍을 고려할 필요가 있다. 일반적으로 어떤 지역에서 관찰

된 바람자료로서 바람장미를 작성할 경우 평균풍속은 풍향과 관계가 없다. 따라서 국지풍의 영향을 평가함에 있어서는 통상적으로 지리적 형태(여건)을 감안하여 풍향별로 구분함으로써 주변지역 발생원이 영향을 평가하게 된다. 때로는 바람의 영향을 대기교환시간(혼합층내에서 대기가 새로운 공기와 완전하게 혼합되어 교체되는 시간)의 개념으로 평가하기도 한다.



III. 시료채취 및 실험방법

1. 강우채취장치

강우채취장치는 감우기가 부착된 자동채취기를 많이 이용하는 추세에 있으나 WMO 보고에서는 강우의 장기 측정시 자동식 채취기가 수동식 채취기에 비해 공기동력학적인 구조, 증발손실, 뚜껑개폐의 실패 등으로 인해 강수포집 효율이 낮은 것으로 보고되고 있다(酸性雨調査研究會, 1993; 玉置 등 1986). 따라서 본 연구에서 사용된 채취장치는 Fig. 2와 같은 수동강우채취장치이며, 자체 제작하여 주변에 오염원이 없는 제주시지역에 위치한 제주대학교내 건물위(3층)에 설치하였다. 강우채취장치는 직경 20cm의 강우포집부를 통해 포집된 500ml용량의 폴리에틸렌병에 먼저 담기도록 하였으며 강우량이 많을 경우에는 bypass되어 1ℓ 용량의 폴리에틸렌병에 채취될 수 있도록 했다. 강수채취는 1994년 7월부터 매 강우시마다 오전 9시부터 익일 오전 9시까지 내린 강우를 전량 채수하였다.



2. 강우채취 지점

강우채취지점인 제주대학교는 해발 300m 지점에 위치하고 있다. 강우채취지점을 기준으로 볼 때 북쪽으로는 인구 30만 정도의 제주시가 위치해 있고 직선거리 7km에 해안선이 위치하고 있으며 남쪽으로는 옥상부로서 한라산 정상에 위치하고 있다. 그리고 제주대학교 주변은 전원 삼림지역으로 이루어져 있으며 뚜렷한 인위적인 오염원이 없는 곳이다(Fig. 3).

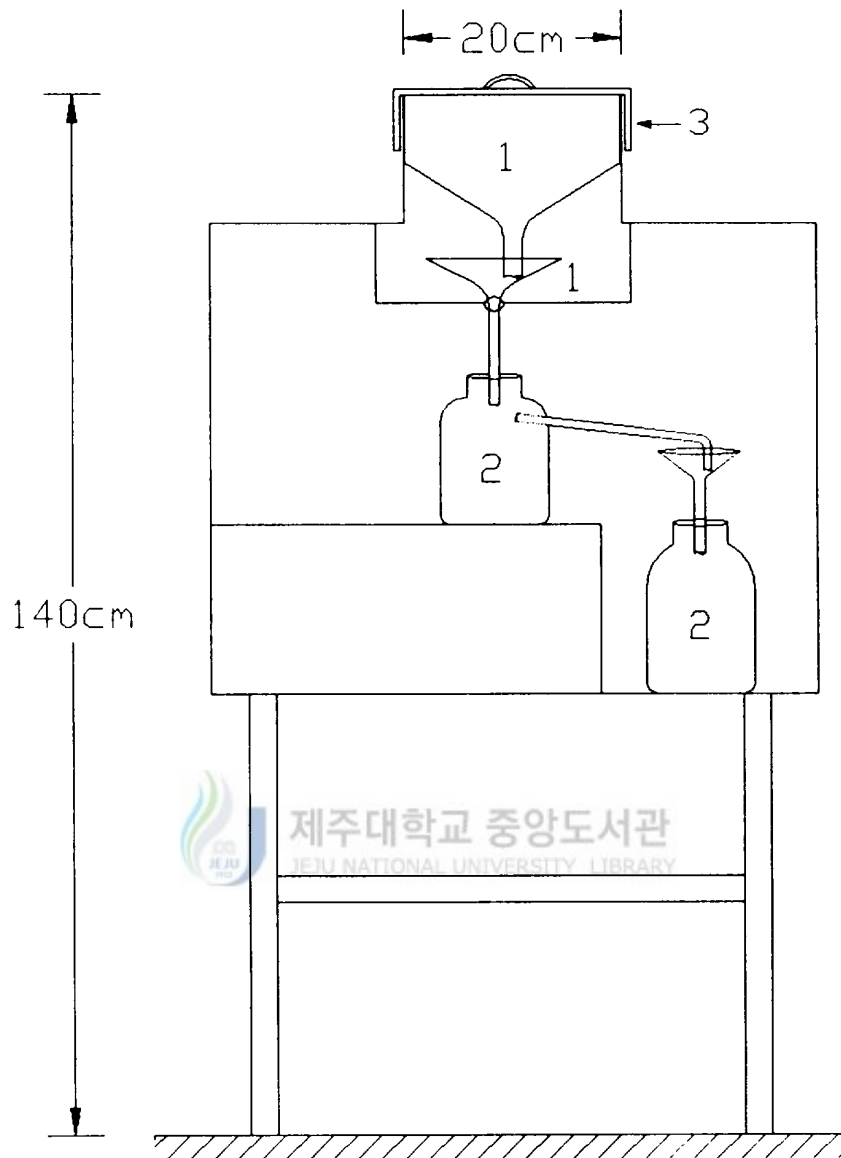


Fig. 2. Sampling apparatus of rainwater.

1. Funnel 2. Sampling bottle 3. Cover

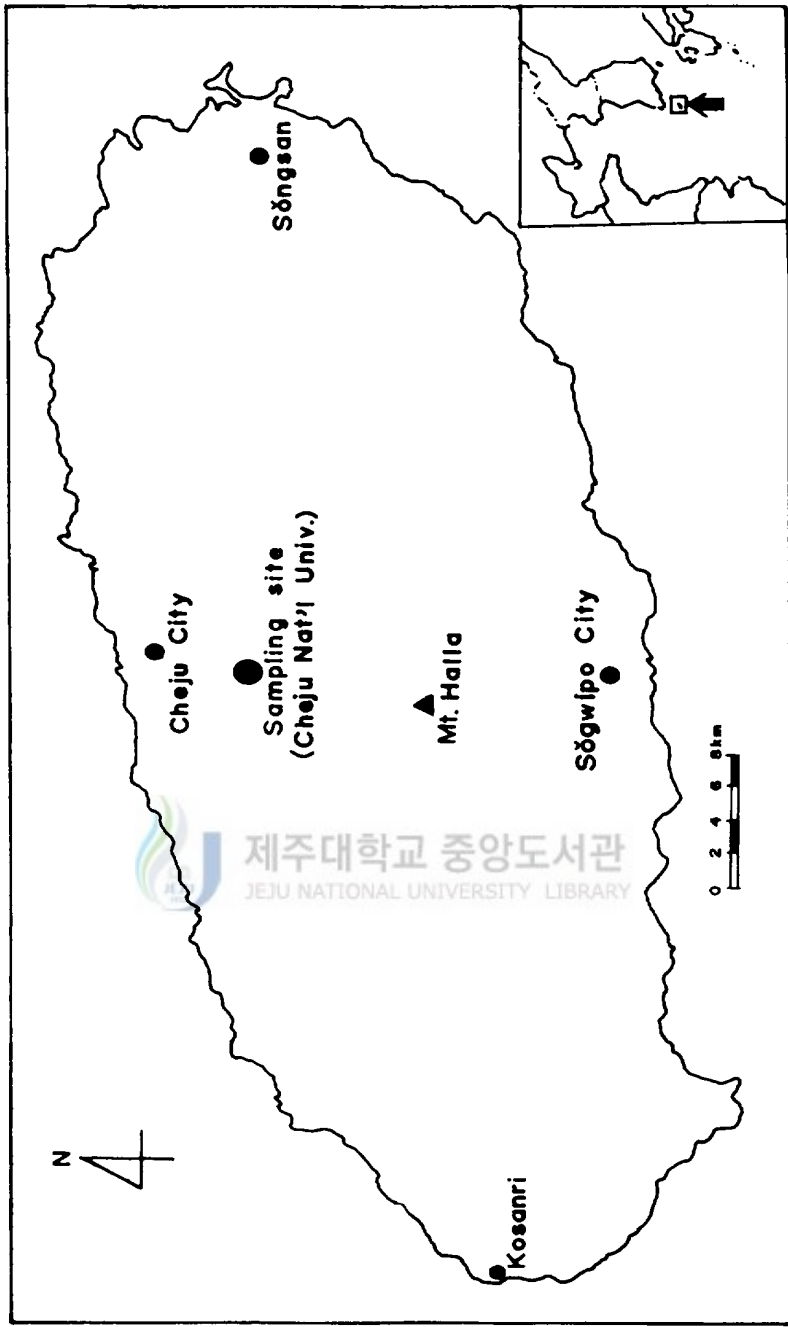


Fig. 3. Sampling site.

3. 분석방법

채수된 강우는 우선 총 채수량을 확인한 다음 즉시 pH와 전기전도도를 측정하였고 다른 수용성성분의 분석을 위해 일정량을 취하여 폴리에틸렌병에 넣어 냉암소(4℃)에 보관하였다. 냉암소에 보관된 분석용시료는 Table 1에 나타난 분석방법에 준하여 강수의 화학적특성 등을 규명하는데 중요한 인자로 활용되는 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 등의 수용성 양이온성분과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등의 수용성 음이온성분 들을 분석대상항목으로 설정하여 분석을 행하였다.

Table 1. Analytical methods for water soluble ions in rainwater

Species	Analytical method	Model
NH_4^+	Indophenol Blue Method	Kontron(Model : UVIKON 860)
Na^+	AAS	PHILIPS(Model : PYE UNICAM SP 9)
K^+	"	"
Ca^{2+}	"	"
Mg^{2+}	"	"
SO_4^{2-}	Ion Chromatography Method	DIONEX(Model : DX-100)
NO_3^-	"	"
Cl^-	"	"

IV. 결과 및 고찰

1. 강우의 화학적 조성

주변에 뚜렷한 인위적인 오염원이 거의 존재하지 않으면서 인근 해양의 영향을 직접적으로 받는 청정한 해안지역에 내린 강우의 화학적 조성상의 특징을 알아보기 위해 1994년 7월부터 1995년 1월초까지 내린 강우를 채취하여 주요 이온성분에 대해서 분석한 결과를 타지역 강우자료와 비교해 보고자 하였다.

1) 이온성분의 농도

Table 2는 본 연구기간 동안에 내린 강우중에 함유된 이온성분들의 평균 농도를 타 지역의 결과와 비교하여 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이, Na와 Cl 성분이 다른 성분에 비해 높게 나타남을 볼 수 있다. 내륙지역에 내린 강우에는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분이 다른 이온성분들에 비해 높게 나타나고 있고 해안지역에서 내리는 강우에는 Na와 Cl의 농도수준이 다른 이온성분에 비해 높게 나타나는 결과들과 비교해 볼 때, 본 연구결과는 해안지역에서 내린 강우의 조성특성을 나타내고 있음을 알 수 있다(최 등 1994; 송 등 1992; 구와 박, 1993, 허와 강, 1995; 原, 1991b). 그리고 H⁺를 제외한 양이온 총합은 $27.2 \pm 36.0 \mu\text{eq}/\ell$, 음이온 총합은 $33.7 \pm 58.2 \mu\text{eq}/\ell$ 로 나타났다. 이러한 결과는 해발 1340m의 소백산에서 얻은 결과(최 등 1994) 및 내륙지역인 청원군(송 등 1992)과 대전지역에서 측정된 농도값(구와 박, 1993)보다 낮은 값이었으며, 본 연구대상지점이 위치한 제주도 서쪽 고산리 해안가에서 채취된 강우중 총이온 농도의 20%에도 못 미치는 아주 낮은 수준임을 알 수 있다.

Table 2. Comparison of chemical compositions (unit: $\mu\text{eq}/\ell$)

Site Ion	This study	Mt. Sobaek (1)	Chongwon (2)	Taejon (3)	Kosanri* (4)	Matsue* (5)
Na ⁺	14.6(21.1)	81.5(44.6)	1744.9(2007.3)	72.4(77.9)	98.4(193.8)	37.0
K ⁺	0.4(0.8)	23.6(13.6)	517.7(663.0)	27.1(83.5)	6.4(10.5)	4.3
NH ₄ ⁺	4.4(7.3)	130.2(91.5)	8391.9(10006.2)	87.6(125.3)	18.2(44.4)	19.5
Ca ²⁺	3.2(5.0)	140.2(192.0)	206.5(84.2)	61.3(122.2)	21.0(40.6)	28.3
Mg ²⁺	4.6(6.4)	29.1(19.7)	83.2(126.2)	20.5(55.8)	22.4(55.7)	37.0
ΣC	27.2(36.0)	404.6(361.4)	10944.2(12413.5)	268.8(464.7)	166.4(336.7)	126.1
Cl ⁻	21.8(41.9)	65.9(36.4)	1886.8(2404.3)	43.5(74.4)	93.4(156.4)	157.8
NO ₃ ⁻	3.5(5.8)	100.4(55.0)	5066.2(6284.7)	100.5(155.9)	19.5(27.7)	16.9
SO ₄ ²⁻	8.4(13.3)	269.1(180.8)	5736.8(7367.5)	237.4(287.0)	50.3(76.6)	62.3
ΣA	33.7(58.2)	435.4(272.2)	12689.8(15704.3)	381.8(517.2)	163.2(249.5)	297.0

(1) 최 등 1994 ; (2) 송 등 1992 ; (3) 구와 박, 1993 ; (4) 허와 강, 1995 ;
 (5) 原, 1991b.

* : Coastal area

() : Standard deviation

이상에서 보는 바와 같이 강우에 함유된 이온성분들의 총량이 타지역의 강우에 비해 크게 낮으면서 Na⁺와 Cl⁻ 성분이 다른 이온들에 비해 높게 나타나는 것은 강우채취지점이 위치한 제주도의 경우 대기중 오염물질 농도가 타 지역에 비해 현저히 낮을 뿐 아니라 지리적으로 해양에 둘러 싸여 있어 비산해염입자의 영향이 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 본 연구지역이 위치한 제주도의 서쪽 고산리 해안가에서 측정된 결과와 비교할 때 각 이온성분들의 농도가 전반적으로 낮게 나타나는 것은 고산리 채취지점의 경우에는 바닷가에 인접해 있지만 본 연구에서의 채취지점은 해안선으로부터 육지 쪽으로 7km 정도 떨어져 있기 때문인 것으로 생각된다. Tsunogai(1975)에 의

하면 대기중의 비산해염입자 농도는 해안으로부터의 이격거리에 따라 감소한다고 보고한 바 있다.

2) 이온성분의 조성비 및 강우의 pH

대기중의 각종 입자들이나 수용성가스들이 강우중에 혼입되면 이들이 빗물중에서 용해, 해리되므로서 각 이온성분간의 평형관계를 나타내고 이들 양이온과 음이온 농도간의 수지로서 수소이온농도가 결정되게 된다. 따라서 청정한 해안지역에 내리는 강우의 산성도에 영향을 줄 수 있는 각 이온성분들간의 수지 및 조성비를 알아보려고 했다.

강우중의 총양이온과 음이온간의 이온수지를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 음이온 총합과 양이온 총합간에는 비교적 높은 상관관계를 나타냄을 알 수 있다. 이는 대기중에 존재하던 각종의 물질이 강우중으로 흡입될 때 산성가스가 직접적으로 흡수되는 양보다는 산성가스가 대기내에서 화학반응에 의해 생성된 염(salt)의 형태인 분진으로 대기중에 부유하다가 강우중에 흡입되어 양이온과 음이온의 형태로 해리되었기 때문인 것으로 생각된다(구와 박, 1993).

강우중 이온성분들의 당량조성비를 Fig. 5에 나타냈다. 양이온 조성을 보면, $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 Na^+ 성분이 전체 양이온의 약 53.8%를 차지하고 있고, 음이온의 경우 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 의 순으로서 Cl^- 성분이 전체 음이온의 약 64.7%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 타 지역에서 측정된 결과(Table 3)에서 보면 지역에 따라서 강우의 화학적인 조성이 많은 차이를 보이기는 하지만 내륙지역에서 내린 강우의 경우는 전반적으로 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 성분이 타 성분들에 비해서 높게 나타나고 Cl^- 이 상대적으로 낮은 경향을 보이는데 비해서 해안지역인 제주도 고산리(허와 강, 1995)와 일본의 Matsue시(原, 1991b)의 경우에는 본 연구에서와 유사한 경향성을 보임을 알

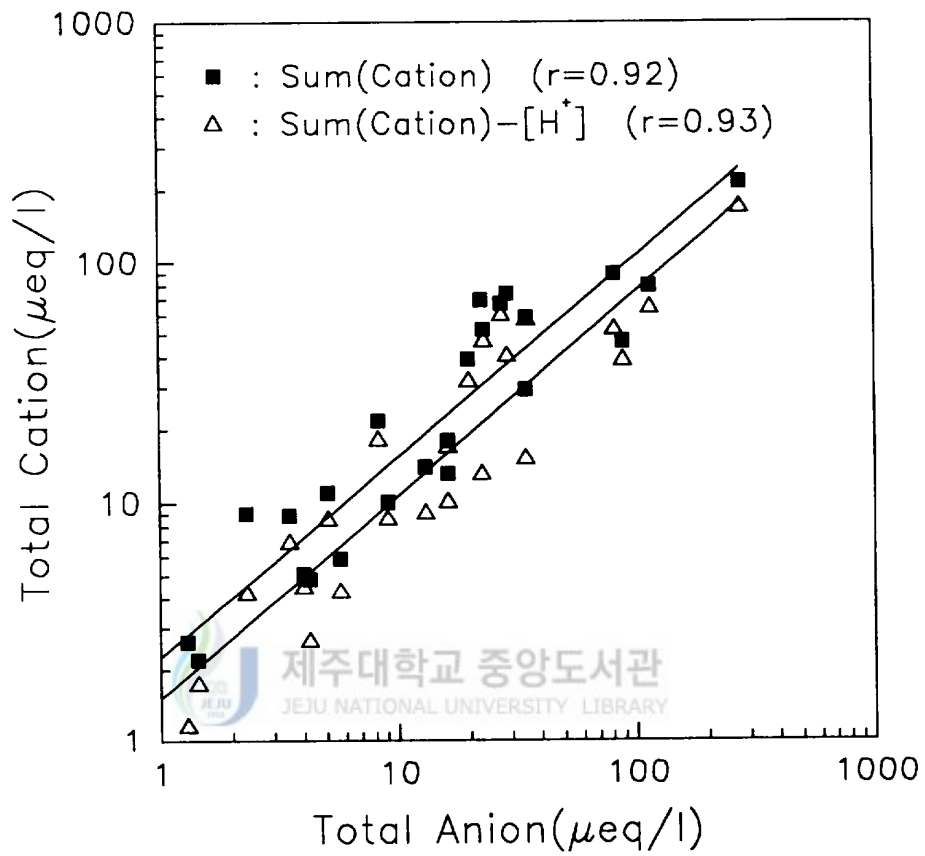


Fig. 4. Ionic balance in rainwater.

수 있다. 이와 같이 내륙지역과 해안지역에서 내리는 강우중 이온들의 조성. 비가 차이를 보이는 것은 해안지역인 경우에는 Na^+ 와 Cl^- 그리고 Mg^{2+} 가 주요 구성성분인 비산해염입자가 강우시에 빗물중으로 다량 용존되므로서 강우의 화학적 조성에 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다. 이상의 결과로 볼 때 강우의 이온조성비는 지리적 여건에 따라서도 큰 차이를 보임을 알 수 있다.

강우의 pH는 이상의 이온들간의 평형관계에 의해서 결정되므로 청정한 해안지역에 내리는 강수의 pH를 유발시키는 물질과 중화시킬수 있는 물질의

Table 3. Equivalent percentage of ions in rainwater at other regions

Sampling Site	Cation(%)					Anion(%)			Ref
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	
Taejon	32.6	26.9	10.1	22.8	7.6	62.2	26.4	11.4	(1)
Chongwon	76.3	14.3	2.4	4.0	3.0	64.6	21.3	14.1	(2)
Seoul	57.8	9.8	3.9	22.0	6.5	66.4	18.2	15.5	(3)
Mt. Sobaek	38.2	18.4	5.6	30.3	7.5	61.3	23.8	14.9	(4)
Kosanri*	10.9	59.1	3.8	12.6	13.5	30.8	11.9	57.3	(5)
Matsue*	8.9	59.4	2.0	12.9	16.9	26.3	7.1	66.6	(6)

* : coastal area

(1) 구와 박, 1993 ; (2) 송 등 1992 ; (3) 강 등 1992 ;

(4) 최 등 1994 ; (5) 허와 강, 1995 ; (6) 原, 1991b

비율을 알아보려고 했다.

본 연구에서 채취된 강우의 pH의 계급별 출현 빈도를 Fig. 6에 나타냈다. 본 연구기간 동안에 내린 강우의 평균 pH는 5.41 ± 0.66 으로 나타났으며, pH 5.6 이하의 출현율은 56% 정도였다. 강우의 pH를 저하시키는 주요인이 되는 강산의 짝염기인 음이온의 농도비를 살펴보면, 황산이온:질산이온:염소이온의

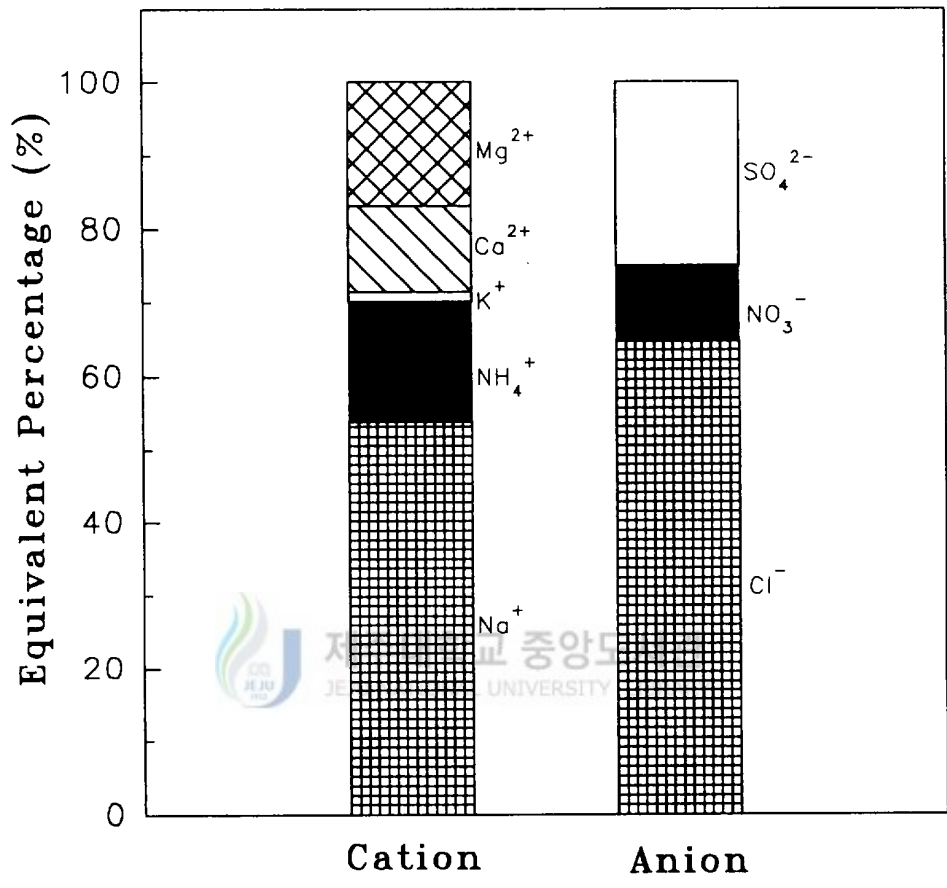


Fig. 5. Ionic composition of rainwater.

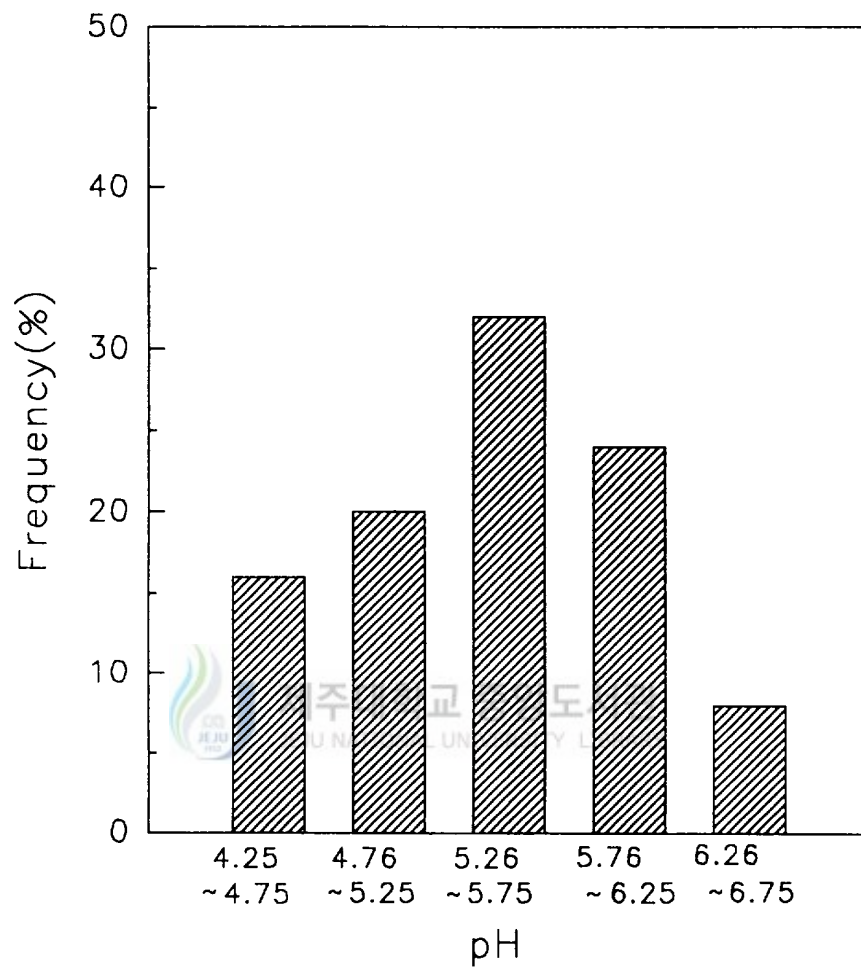


Fig. 6. Frequency distribution of pH.

비율은 25%, 10.3%, 64.7%로서 염소이온과 황산이온이 약 90%를 차지하고 있다. 본 연구결과에서는 pH를 저하시키는 인위적인 오염물질로써 알려져 있는 황산이온과 질산이온 농도의 합보다는 염소이온의 농도가 1.83배 정도 더 많아 해안지역에 내리는 강우의 pH에는 염소이온의 영향이 더 큰 것으로 나타나고 있다. 한편 양이온의 중화능력은 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순이었으며, 나트륨 이온과 마그네슘 이온 그리고 암모늄 이온이 전체 음이온의 87% 정도를 중화시킬 수 있는 능력을 지닌 것으로 나타났다.

3) 월별 농도변화

본 연구기간이 비교적 짧아 봄철에 내린 강우를 채수할 수 없었고 각 강우 일별로 채수된 강우에 함유된 각 이온농도들의 농도변화폭도 비교적 크게 나타나고 있어 각 이온성분들의 월별농도 변화특징을 구체적으로 평가하는데 다소 무리는 있다고 생각되지만 본 조사기간중에 채취된 강우중 각 이온성분의 월별 농도변화를 Fig. 7~8에 나타냈다. 그림에서 보면, 양이온 총량과 음이온 총량은 모두 12월로 접어들면서 급격히 높아진 후 1월에 다시 감소하는 추세를 보이면서 각 이온의 월평균 농도변화는 음이온에서는 Cl^- 과 SO_4^{2-} 성분 그리고 양이온중에서는 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분의 농도변화가 심하여 이들 이온이 전체 이온농도변화를 주도하고 있음을 알 수 있다. 이로써 볼 때 청정한 해안지역에 내리는 강우는 각 성분들이 월별 농도변화폭이 크게 나타나고 있고 이들 강우의 화학적조성은 해양으로부터 유입되는 해염입자의 영향을 연중 받고 있다고 생각된다.

강우중 이온성분의 농도변화폭이 크게 나타나는 경향은 다른 지역의 자료에서도 비슷한 형편인데, 이는 강우의 화학적 조성이 운적 생성시 응결핵의 조성과 우적의 강하시 흡수되는 대기성분에 의한 영향을 우선적으로 받게되지만 강우량, 강우강도, 강우지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등에 의

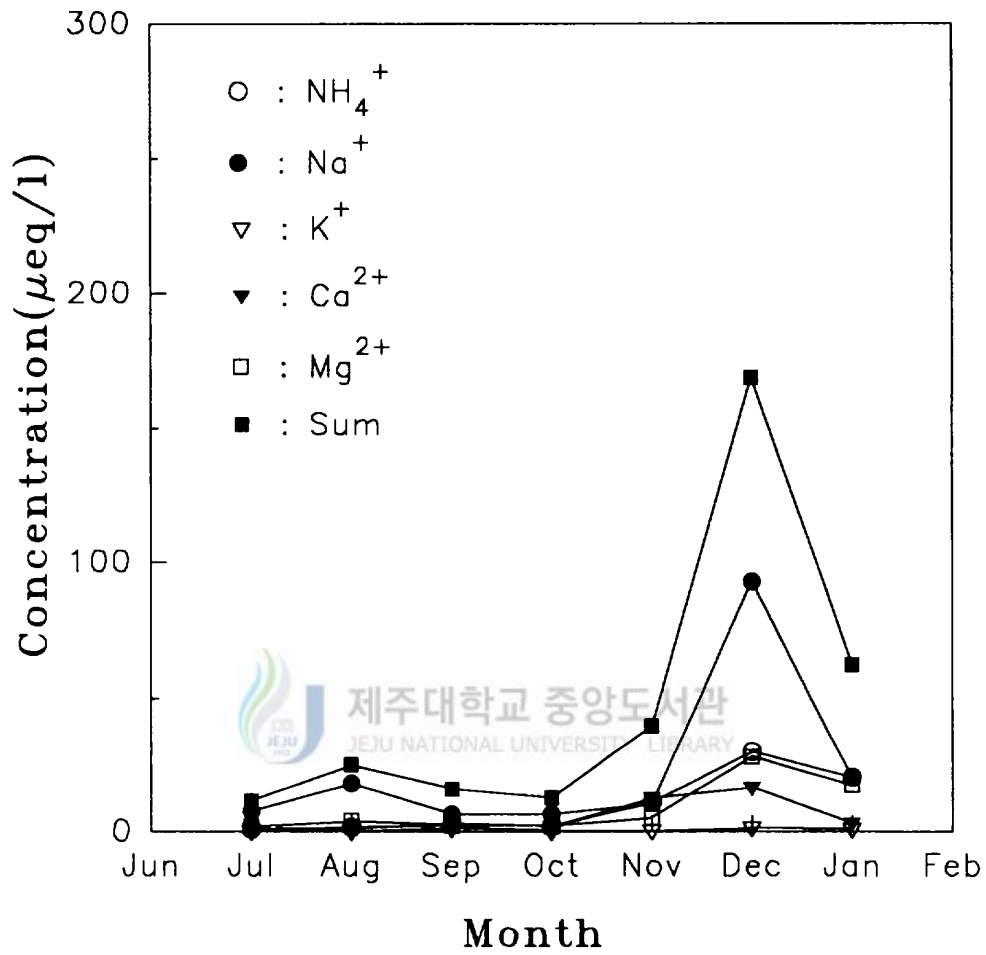


Fig. 7. Monthly variations of cation.

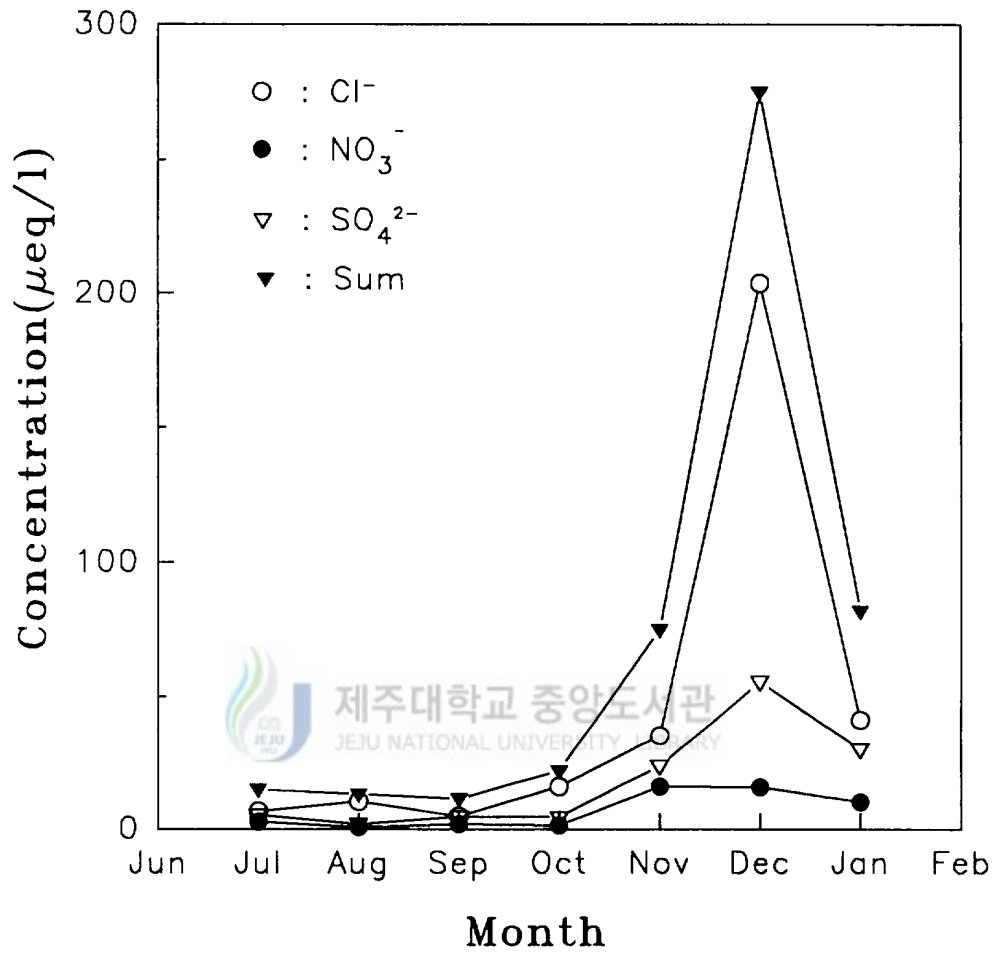


Fig. 8. Monthly variations of anion.

한 영향도 크게 나타날 것이기 때문에 강우성분들의 측정치간에 농도변동폭은 크게 나타난 것으로 생각된다. 이러한 특징은 통상 측정기간 동안에 측정치의 변동폭이 작고 계절적인 변화가 뚜렷하게 나타나는 지역의 대기환경질의 특징과는 뚜렷이 대비되는 특징임을 알 수 있다.

2. 강우중 이온성분간의 상관성

강우중 이온성분들간의 상관성 및 지리적 여건을 감안한 풍향과의 상관성을 검토하므로써 강우의 이온성분에 대한 기원을 알아 보고자 했다.

1) 이온성분들간의 상관관계

청정한 해안지역에 내리는 강우에 함유된 각 이온성분의 기원을 알아보기 위해 각 이온성분들간의 회귀분석에서 구한 상관계수를 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 보면, 해수의 3대 구성성분(Table 5)으로 알려진 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl^- 간의 상관계수는 0.84 이상으로 양호한 상관성을 보이는 것으로 볼때, 이들은 해양에서 발생한 비산해염이라는 동일한 기원에서 유래한 것으로 생각할 수 있다. NH_4^+ 및 NO_3^- 의 경우에는 해수의 3대 구성성분과의 상관성은 전체적으로 낮은 것으로 보아 이들 성분은 비해염 유래성분이라는 일반적인 이론과 일치하는 것으로 나타났다. SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 은 비해염 유래성분으로 알려진 NH_4^+ 및 NO_3^- 와의 상관성이 비교적 크게 나타나고 있다. 토양의 유기물 분해시에 주로 발생된다고 알려진 암모늄 이온의 경우에는 대부분의 이온성분에 대한 상관계수는 낮게 나타나지만 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 와는 상대적으로 높은 상관성을 보이는 경향은 농촌지역에서 수행된 연구결과와 제주도 고산에서 수행된 연구결과에서도 보고된 바 있다. 따라서 암모늄 이온은 비료의 살포나 토

Table 4. Relationships between ions in rainwater

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁺	NO ₃	Cl
NH ₄ ⁺	1.0							
Na ⁺	0.35	1.0						
K ⁺	0.63	0.39	1.0					
Ca ²⁺	0.76	0.45	0.82	1.0				
Mg ²⁺	0.57	0.92	0.56	0.68	1.0			
SO ₄ ²⁺	0.84	0.38	0.83	0.86	0.60	1.0		
NO ₃	0.83	0.18	0.65	0.79	0.41	0.91	1.0	
Cl	0.58	0.87	0.56	0.63	0.84	0.71	0.52	1.0

Table 5. Chemical Composition of Sea Water

Ion species	Concentration		Equivalent ratio to Na ⁺
	g/kg	mmol/kg	
Na ⁺	10.770	468.50	1
Mg ²⁺	1.290	53.06	0.2270
Ca ²⁺	0.412	10.28	0.0440
K ⁺	0.399	10.20	0.0220
Sr ²⁺	0.008	0.09	0.0004
Cl	19.354	545.90	1.1650
SO ₄ ²⁺	2.712	28.23	0.1210
HCO ₃	0.142	2.33	0.0050

양의 유기물 분해가 활발한 농촌의 토양에서 발생되어 주로 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 강우에 유입된 것으로 추정된다. 그렇지만 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 의 경우, Mg^{2+} 와 Cl 과의 상관성도 비교적 크게 나타남을 미루어 볼 때, 이들 두성분은 비해염 유래에 기인하는 부분이 많지만 해염입자의 영향도 다소 받고 있다고 추정된다. 이러한 결과로 볼 때 이들 SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 NO_3^- 의 강우내로의 유입경로는 강우의 생성시 rainout 과정을 통한 유입, washout 과정을 통한 유입 그리고 세정작용에 의해서 해양이나 토양으로부터 발생된 분진이 강우중에 유입되는 과정 등으로 생각할 수 있다. 따라서 이들 세이온들은 주변의 1차적인 발생원외에도 원거리에 위치한 발생원의 영향 등을 생각할 수 있지만 그 기원은 모두 유사하다고 생각된다.

2) 풍향계열구분에 따른 강우중 이온성분간의 상관성

큰 호소, 해양 또는 산맥 등이 가까이 위치한 지역인 경우 통상 그 지방의 풍계도 특징적으로 나타나기 때문에 그 지역을 통과하는 고·저기압에 의한 바람(계절풍) 그리고 해륙풍 및 산곡풍 등의 국지풍을 고려할 필요가 있다. 특히 강우시 지상에서의 풍향과 풍속은 주변지역에 의한 대기중 오염물질 성분이나 농도를 추정할 수 있는 참고자료가 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 강우시 지리적인 여건을 감안한 지상풍의 풍향계열에 따른 강우의 이온조성 특성과 각 이온성분들의 기원을 알아보기 위해 강우채취지점을 중심으로 동-서 축을 기준하여 북풍계열과 남풍계열의 바람으로 구분하여 북쪽에 위치한(직선거리 7km) 바다와 남쪽방향에 위치한 한라산 및 육상의 영향을 살펴보고자 했다.

풍향계열구분에 따른 각 이온성분의 강우량과 풍속에 대한 상관관계를 구체적으로 보면 Table 6과 같다. Table 6에서 해염기원의 성분으로 대표되는 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl 이온들은 강우량보다는 풍속과의 상관성이 풍향계열에 관계

없이 더 높게 나타나고 있다. 그리고 풍속과의 상관성을 보면 남풍계열의 바람에 비해서 북풍계열의 바람이 불 경우에 더 높게 나타나고 있다. 이러한 결과를 보이는 것은 제주도 전역은 해양으로부터 유입된 해염의 영향을 받고는 있지만 이들 해염입자의 영향은 남쪽에 위치한 한라산과 옥상부를 거쳐서 불어오는 남풍계열의 바람보다는 북쪽에 위치한 바다로부터 바람이 불어올 경우에 더욱 뚜렷하게 나타나기 때문으로 생각된다. 이런 해염입자의 거동을 보면, 풍속이 강할수록 해염입자의 발생량이 증가하며, 해면에서 발생한 해염입자는 식물이나 건물과 같은 지표상의 장애물과 충돌(impaction)하여 대기로부터 제거되므로 해안에서 옥상으로 멀어질수록 입자의 농도는 낮아진다고 보고된 바 있다(Tsunogai, 1975; Tsunogai 등 1972).

주로 비해염유래 성분으로 알려진 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 경우에는 북풍계열의 바람이 불 때에는 강우량과 풍속과의 상관계수가 비슷한 수준을 보임을 알 수 있다. 이는 강우채취지점의 북쪽에는 인구 30만 정도의 제주시 지역이 위치하고 있는 관계로 그곳에 산재한 인위적인 발생원에 의한 영향이 미친 것으로 생각된다. 반면에 남풍계열의 바람이 불 경우에는 풍속보다는 강우량과의 상관계수가 더욱 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 주변지역의 발생원에 의한 영향이라기 보다는 강우의 생성시의 rainout 과정에서 이들 성분의 전구물질이 유입된 후 강우로 내린 것으로 생각된다. 제주도 북제주군 고산리의 경우에는 풍속보다는 강우량과의 상관성이 약간 크게 나타나는 것으로 보고된 바 있으나 이는 강우시 풍향을 고려하지 않은 결과이므로 본 결과와 직접 비교될 수는 없는 실정이다. 따라서 앞으로 강우의 조성분석에 있어서는 풍향 및 풍속에 대한 고려도 반드시 있어야 될 것으로 생각된다.

이상의 결과를 토대로 Na^+ , Mg^{2+} , 및 Cl^- 를 해염기원 성분으로 NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 을 토양 또는 인위기원 (비해염기원)에서 유래되는 성분으로 대별하고, 이들간의 상관계수를 풍향별로 구분하여 추정된 결과를 Table 7에

Table 6. Correlation coefficient between ions, precipitation and wind speed according to the wind case.

Ion	Northerly Wind			Southerly Wind		
	Conc.	precipitation	Wind Speed	Conc.	precipitation	Wind Speed
Na ⁺	10.77(25.22)	-0.29	0.51	18.85(15.39)	0.07	0.25
Mg ²⁺	4.32(8.47)	-0.37	0.46	4.91(3.40)	-0.03	0.24
NH ₄ ⁺	4.65(9.31)	-0.34	0.31	4.22(4.56)	-0.44	-0.02
Ca ²⁺	2.14(4.47)	-0.30	0.16	4.24(5.55)	-0.37	-0.32
K ⁺	0.28(0.46)	-0.24	0.18	0.50(0.99)	-0.13	-0.52
ΣC ⁺	22.15(46.91)	-0.34	0.45	32.72(21.86)	-0.03	0.21
Cl ⁻	21.98(55.66)	-0.32	0.62	21.64(21.32)	-0.12	0.34
SO ₄ ²⁻	8.86(16.17)	-0.26	0.29	7.96(10.11)	-0.41	-0.21
NO ₃ ⁻	2.97(4.83)	-0.25	0.14	3.97(6.93)	-0.52	-0.32
ΣA	33.80(75.56)	-0.32	0.50	33.62(34.24)	-0.11	-0.15

() : Standard Deviation.

나타냈다. Table 7에서 'SS-'는 '해염에서 유래된'이란 의미이고 'NSS-'는 '비해염 유래'라는 의미이다.

각 성분들에 대해서 해염입자의 기여와 비해염기원의 기여를 구분하는 것은 어려운 일이지만 본 연구에서는 Cl⁻를 모두 해염기원이라고 판단하여 평가하는 방법을 이용했다(原, 1991b). SO₄²⁻의 경우를 예로 들면 다음과 같이 비해염부분을 구분하게 된다.

$$[NSS-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - \frac{28.23}{545.9} [Cl^-]$$

Table 7. Correlation coefficient between ions or items according to the wind case.

Row No.		Items	North	South
1	Na ⁺	Cl	0.92	0.97
		SS-Na ⁺	0.92	0.97
		NSS-Na ⁺	0.11	1.00
		Mg ²⁺	0.91	1.00
2	Mg ²⁺	Cl	0.89	0.98
		SS-Mg ²⁺	0.89	0.98
		NSS-Mg ²⁺	0.53	0.99
3	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0.72	0.96
		Cl	0.78	0.97
		NH ₄ ⁺	0.90	0.73
		NO ₃	0.94	0.63
		SS-SO ₄ ²⁻	0.78	0.97
		NSS-SO ₄ ²⁻	0.99	0.99
4	NO ₃	Na ⁺	0.54	0.42
		Cl	0.60	0.55
		SS-SO ₄ ²⁻	0.60	0.55
		NSS-SO ₄ ²⁻	0.97	0.64
5	NH ₄ ⁺	Na ⁺	0.53	0.69
		Cl	0.64	0.71
		SS-SO ₄ ²⁻	0.64	0.71
		NSS-SO ₄ ²⁻	0.91	0.73
		NO ₃	0.89	0.62
6		[Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl] : [Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl] _{NSS}	0.04	0.98
		[Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl] : [Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl] _{SS}	0.98	0.98
7		[NH ₄ ⁺ +NO ₃ +SO ₄ ²⁻] _{NSS} : [Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl] _{SS}	0.67	0.94
		[NH ₄ ⁺ +NO ₃ +SO ₄ ²⁻ +Ca ²⁺] _{NSS} : [Na ⁺ +Mg ²⁺ +Cl+Ca ²⁺] _{SS}	0.67	0.94

북풍계열의 바람에 동반된 강우에 대해서 Table 7의 1과 2행을 보면, 해염입자의 주요성분인 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl 그리고 해염유래 항목(SS-)들간의 상관계수는 큰 반면에 그들과 비해염유래 항목(NSS-)과의 상관계수는 상대적으로 작음을 볼 수 있다. 그리고 $[\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}]$ 과 이들의 해염유래 항목(SS)과의 상관계수와 비해염유래 항목(NSS)과의 합에 대한 상관계수를 살펴 보면(Table 7의 6행), 해수의 3대 구성성분의 총합($[\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}]$)과 $[\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}]_{\text{NSS}}$ 과의 상관계수보다는 $[\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}]_{\text{SS}}$ 과의 상관계수보다 크게 높게 나타나고 있다.

Table 7의 3~5행을 보면, 북풍계열의 바람이 불 경우 통상 비해염기원 성분으로 알려진 SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 의 경우에는 이들간의 상관계수 또는 비해염유래 항목(NSS-)들과의 상관계수가 해염기원 또는 해염유래성분들과의 상관계수보다는 상대적으로 높게 나타나고 있다. 그리고 Table 7의 7행에서 보는 바와 같이 비해염 유래와 관련된 항목(NSS)과 해염 유래와 관련된 항목(SS)간의 상관계수값도 역시 낮게 나타나고 있다.

이상의 결과로 볼 때, 북풍계열의 바람을 수반한 강우인 경우 강우중 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl 의 농도는 해염입자의 유입에 지배를 받으며, SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 의 경우에는 해염입자의 영향이라기 보다는 토양이나 다른 인위적인 요인들의 영향을 크게 받고 있다고 생각된다.

한편 남풍에 동반된 강우의 경우, 해염입자의 3대 구성성분 및 해염유래 항목들 간의 상관계수는 남풍계열의 바람에 비해 높게 나타나고 있다(Table 7의 1과 2행). 또한 Table 7의 6행과 7행에서도 보듯이 해염유래(SS-) 및 비해염유래(NSS-) 항목간의 상관계수 역시 비슷한 수준으로 크게 나타나고 있다. 이런 결과로 볼때 남풍에 동반된 강수중의 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl 은 해염입자라는 동일한 한 기원에서 유래됨을 알 수 있다.

통상 인위기원 성분으로 알려진 SO_4^{2-} , NO_3^- , 및 NH_4^+ 에 대해서 보면,

SO_4^{2-} 의 경우 NO_3^- 와 NH_4^+ 에 대한 상관성은 낮은 반면에 해염기원성분과의 상관성은 아주 높게 나타남을 볼 수 있다. 그리고 SO_4^{2-} 는 SS-SO_4^{2-} 및 NSS-SO_4^{2-} 와의 상관성도 아주 높게 나타남을 볼 수 있다. 그리고 이 두 항목간의 농도비($\text{NSS-SO}_4^{2-}/\text{SS-SO}_4^{2-}$)는 평균 2.6정도로 나타나고 있다. 이로써 볼 때 SO_4^{2-} 의 경우에는 해염입자의 영향과 해염 이외의 다른 요인에 의한 영향을 동시에 받고 있다고 생각된다. 그리고 NO_3^- 의 경우 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 와의 상관계수가 각각 0.63과 0.62로서 비슷하지만 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 간의 상관계수 0.73과는 다소 차이를 나타내고 있다. 따라서 NO_3^- 의 경우에는 SO_4^{2-} 또는 NH_4^+ 과는 그 기원을 약간 달리 한다고 생각될 수 있다. NH_4^+ 의 경우를 보면, NH_4^+ 와 NSS- 및 SS-SO_4^{2-} 와의 상관계수도 비슷한 수준으로서 NO_3^- 와의 상관계수 0.62보다 다소 높게 나타나고 있다. 이상에서 살펴본 바에 의하면 비료살포 또는 토양등으로부터 발생된 암모니아가 NH_4NO_3 형태보다는 오히려 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 강우중에 유입된 것으로 판단된다.

그렇지만 풍향계열 구분에 따른 강우중 각 성분들의 기원을 밝힘에 있어서, 특히 비해염유래 성분들의 기원에 대해서는, 본 조사기간이 너무 짧은 뿐 아니라 지상에서 관측된 풍향자료만으로는 무리가 있다고 판단된다. 따라서 이에 대해서 앞으로 보다 장기간에 걸친 강우성분 분석과 상층 풍계에 대한 고려도 심도 있게 이루어져야 할 것이다.

V. 결 론

인위적인 오염원이 거의 없는 청정한 해안지역에 내리는 강우의 화학적 조성을 파악하고자 제주도 제주시 아라동에서 1994년 7월부터 1995년 1월까지 강우를 채취하여 주요 이온성분에 대한 분석을 행하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 강우중 이온성분은 양이온의 합은 $27.2 \pm 36.0 \mu\text{eq}/\ell$ 그리고 음이온의 합이 $33.7 \pm 58.2 \mu\text{eq}/\ell$ 로써 내륙의 타지역에 비해 현저히 낮은 값을 보였고, 이온농도의 측정치간 변동폭이 비교적 크게 나타났다.
2. 강우중 이온성분은 이온수지가 비교적 잘 맞았으며 양이온의 조성은 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 Na^+ 가 전체의 53.4%를 차지하였고 음이온은 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 으로 Cl^- 가 64.7%를 차지하였으며 전체적으로 내륙지방과는 다른 구성비를 보였다.
3. 측정기간 중 양이온 총량과 음이온 총량은 모두 12월로 접어들면서 급격히 높아진 후 1월에 다시 감소하는 추세를 보이는데 음이온에서는 Cl^- 성분 그리고 양이온중에서는 Na^+ 성분의 농도변화가 심하여 이들 이온이 전체 이온농도변화를 주도하고 있음을 알 수 있다.
4. 강우중 이온성분들간의 상관계수로서 그 기원을 판단해 본 결과, Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl^- 성분들은 해양에서 발생된 비산해염에서 유래되고 NH_4^+ 및 NO_3^- 는 비해염 유래성분인 것으로 추정할 수 있다. 또한 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 의

경우 대부분 비해염 유래에 기인하지만 해염입자의 영향도 다소 받고 있는 것으로 판단할 수 있었다.

5. Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl^- 은 강우량보다는 풍속과의 상관계수가 높으며 남풍계열의 바람에 비해 북풍계열의 바람이 불 경우에 풍속과의 상관성이 더욱 높게 나타났다. NO_3^- , SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 경우는 북풍계열의 바람이 불 때는 강우량과 풍속과의 상관계수가 비슷한 수준을 보였으나 남풍계열의 바람이 불 경우에는 풍속보다는 강우량과의 상관계수가 크게 나타남을 볼 수 있다.
6. 강우시 북풍계열의 바람이 수반될 경우 강우중 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl^- 의 농도는 해염입자의 유입에 지배를 받으며, SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 의 경우에는 해염 이외의 토양이나 다른 인위적인 요인들의 영향을 더 크게 받고 있다고 생각된다. 한편 남풍이 동반될 경우에는 Na^+ , Mg^{2+} 및 Cl^- 은 해염입자라는 동일 기원에서 유래되지만 SO_4^{2-} 는 해염의 영향도 다소 받고 있으며 NO_3^- 나 NH_4^+ 는 해염입자 이외의 각기 다른 기원에서 유래되는 것으로 나타났다. 그렇지만 NO_3^- 는 NH_4^+ 의 기원과는 약간 다른 것으로 나타났다.

VI. 참고 문헌

- Beilke, S., 1987, Problems Associated with Long-range Transport of Air Pollutant, Regional and Long-range Transport of Air Pollution, edited by S. Sandroni, Elsevier Science Publishes, p.1~42.
- Butler, J. D., 1979, Air Pollution Chemistry, Academic Press, New York, pp.102~109.
- 佐佐木一敏, 要田秀實, 村野健太郎, 求落元之, 植田洋匡, 1986, 大氣汚染物質の長距離輸送時における硫酸鹽,硝酸鹽の舉動, 大氣汚染學會誌, 21(3), pp.216~225.
- 村野健太郎, 1993, 酸性雨と酸性霧, 裳華房, pp.1~31, 50~61.
- Cowling, E. B., 1982a, A History Resume of Progress in Scientific and Plulfic Understanding of Acid Precipitation and its Biological Consequences, Acid Precipitation, pp.43~70.
- Cowling, E. B., 1982b, Acid Precipitation in Historical Perspective, *Environ. Sci. Technol.*, 16(2), pp.110A~123A.
- 최재천, 이민영, 이선기, 1994, 고산지역 강수의 화학성분에 특성에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 10(1), PP.64~72
- EPA, 1980, Acid Rain, EPA-600/9-79-036, pp.1~6.
- Galloway, J. N., S. A. Norton and M. R. Church, 1983, Freshwater Acidification from Atmospheric Deposition of Sulfuric Acid : A Conceptual Model, *Environ. Sci. Technol.*, 17(1), pp.541A~545A
- Glass, N. R., G. E. Glass and P. J. Rennie, 1979, Effects of acid precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, 13(11), pp.1350~1355.

- 구자공, 박경렬, 1993, 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 9(2), pp.147~153.
- Hileman, B., 1981, Acid Precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, 15(10), pp.1119~1124.
- Hileman, B., 1983, 1982 Stockholm Conference on Acidification of the Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 17(1), pp.15A~18A.
- 허철구, 강창희, 1994, 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경연구소, 환경연구논문집, 2(1), pp.59~75.
- 정용승, 김태균, 1992, 충북 청원군 강수의 산성도 연구, *한국환경과학회지*, 1(1), pp.29~39.
- 강공언, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 8(3), pp.191~197.
- 과학기술처, 1989, 大氣汚染物質의 長距離移動과 산성비降下에 關한 研究(I), pp.63~105.
- 과학기술처, 1990, 大氣汚染物質의 長距離移動과 산성비降下에 關한 研究(II), pp. 59~109.
- 과학기술처, 1991, 大氣汚染物質의 長距離移動과 산성비降下에 關한 研究(III), pp.75~129.
- 김정수, 강인구, 장성기, 1992, 세정이론을 통한 산성비의 평가와 발원지 추적, *한국대기보전학회지*, 8(2), pp.121~127.
- 公害資源研究所, 1991, 地球溫暖化의 對策 技術, pp.5~6.
- 이재규, 1993, 1993년 4월 22~24일에 관측된 황사현상에 대한 종관분석, *한국환경과학회지*, 2(3), pp.161~177.
- Okita, T., 1983a, Physical and Chemical Studies of Acid Deposition(I), *J. Environ. Pollut. Contr.(Japan)*, 19(12), pp.74~78.

- Okita, T., 1983b, Physical and Chemical Studies of Acid Deposition(II), *J. Environ. Pollut. Contr.(Japan)*, 19(13), pp.75~81.
- Okita, T., 1984a, Physical and Chemical Studies of Acid Deposition(III), *J. Environ. Pollut. Contr.(Japan)*, 20(3), pp.73~81.
- Okita, T., 1984b, Physical and Chemical Studies of Acid Deposition(V), *J. Environ. Pollut. Contr.(Japan)*, 20(6), pp.73~82.
- Okita, T., 1984c, Physical and Chemical Studies of Acid Deposition(IX), *J. Environ. Pollut. Contr.(Japan)*, 20(11), pp.75~77.
- 玉置元則, 平木降年, 波邊弘, 1986, 雨水採取装置の捕集効率, 21(2), pp.132~137.
- 酸性雨調査研究会, 1993, 酸性雨調査法, ぎょうせい, pp.10~48.
- Scienfeld, J. H., 1986, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley and Sons, New York, pp.617~641.
- 小倉義光, 1985, 一般気象學, 東京大學出版會, pp.74~100.
- 송기형, 박용남, 정용승, 박국태, 1992, 충청북도 농촌지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구, *한국대기보전학회지*, 8(1), pp.38~44.
- Totsuka, T. 1989, Forest Decline in Relation to Acid Rain, *燃料協會誌*, 68(3), pp.200~208.
- Tsunogai, 1975, Sea Salt Particles Transported to the Land, *Tellus XXVII*, 1, pp.51~58.
- Tsunogai, S., O. Saito, K. Yamada and S. Nakaya, 1972, Chemical Composition of Oceanic Aerosol, *J. Geo. Res.*, 77(27), pp.5283~5292.
- 윤용황, 1990, 한반도에 수송되는 황사의 특징에 관한 연구, *한국기상학회지*, 26(2), pp. 111~120.

- Wallace, J. M. and P. V. Hobbs, 1979, Atmospheric Science : An Introductory Survey, Academic Press, New York, pp.143~209.
- 原宏, 1991a, 酸性雨-第2講 酸性雨とその生成 mechanism, 大氣汚染學會志, 26(2), pp.A33~A40.
- 原宏, 1991b, 酸性雨-第3講 酸性雨のデータをどうみるか, 大氣汚染學會志, 26(3), pp.A51~A59.



감사의 글

본 논문을 위해 여러가지 면에서 지도와 조언을 해주시고 흔들거리던 제 자신을 일으켜 주시던 이기호 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 논문 심사과정에서 미진한 부분을 다듬어 주시고 학업에 충실토록 해주신 오운근 교수님, 허철구 교수님께 감사를 드리며, 허 목 교수님, 감상규 교수님, 이용두 교수님께도 감사를 드립니다.

비가 올때마다 노심조사하면서 시료를 채취하고 바쁜 와중에도 실험을 도와 주고 밤늦게까지 자료정리를 해준 박용이선생과 김미성후배에게 특히 감사를 드리며 대기오염실험실원 후배들에게도 감사를 드립니다. 그리고 고난과 기쁨을 함께 겪으면서도 서로 격려를 해준 박관석, 강봉래, 김형철, 송문호 학형께도 감사를 드립니다.

적은 인원에 업무가 많아 바쁜 와중에도 불구하고 여건을 마련해주신 제주 환경출장소장님을 비롯하여 직원 여러분들의 따뜻한 위로와 협조에 대해서도 심심한 사의를 표합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 온갖 보살핌과 깊은 사랑으로 아들의 건강을 염려 하신 어머니님, 온갖 허물을 감싸주시고 격려해주신 친·척가 모든 가족 그리고 아빠의 따스한 손길을 바라는 아들 현우와 귀여운 딸 현지, 어려움속에서도 온갖 뒷바라지를 마다하지 않고 하는 일마다 헌신적으로 앞에서 위로해주고 격려를 해준 사랑하는 아내에게 이 작은 보람을 바칩니다.