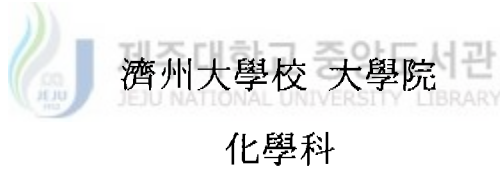


碩士學位論文

제주지역 강우의 산성화에 대한 유기산의 영향
1996-1999년 측정 결과



梁 釋 元

1999年 12月

제주지역 강우의 산성화에 대한 유기산의 영향
1996-1999년 측정 결과

指導教授 姜 昌 禧

梁 釋 元

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



1999年 12月

梁 釋 元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

1999年 12月

Influences of Organic Acids on the Acidification of Rainwater
in Cheju Island during 1996-1999

Seok-won Yang

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

ABSTRACT

The rainwater samples were collected at 1100 Site in Mt. Halla and Cheju city during the period of October in 1996 to May in 1999, and the major soluble ions were analyzed. The comparison between the several correlation coefficients has been applied for the investigation of the analytical reliabilities, such as the equivalent concentrations sum, the measured and calculated conductivity, and the acid fraction. It showed a value of above 0.938 so that the analytical data has been in good reliability. The volume-weighted mean values of pH were 4.8-4.9, and those of electric conductivity were 14.4-26.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The mean concentrations of ions in 1100 site and Cheju city have been found in the order of $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, and $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} \geq \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, respectively. The compositions(%) of sea salt components in rainwater were 53% of cations and 45% of anions at 1100 Site, on the other hand 67% of cations and 61% of anions at Cheju city. The concentration of CH_3COOH_T was higher than that of HCOOH_T except the rainwater of growing season in 1100 Site. The correlations between HCOOH_T and CH_3COOH_T showed higher values in the rainwater of growing season than in nongrowing season. This is meant that their origins are mainly biogenic sources during the growing season in 1100 Site, but the concentrations of organic acids in Cheju city were more affected by the anthropogenic sources. The acidification of the rainwater in Cheju area is mainly affected by the inorganic acids, and the SO_4^{2-} and NO_3^- contributed about 93% into the rainwater at the 1100 Site and 91% at Cheju city. The percentage of the neutralization factors was found to be 39% by NH_3 and 11% by CaCO_3 at both areas. The acidity contributions by organic acids were 6% at the 1100 Site and 7% at the Cheju city.

목 차

ABSTRACT	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서 론	1
II. 실 험	3
1. 측정기기	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	7
1. 분석 신뢰도 조사	7
2. 강우 시료의 분석 결과	14
3. 유기산의 특성	21
1) 이온들간의 상관성	21
2) 유기산의 발생 기원	22
4. 강우의 산성화 및 유기산의 기여도	31
5. 중화인자	34
IV 결 론	36
참고문헌	38

List of Tables

Table 1. Data qualify control prameters and % imbalance	11
Table 2. The strength(mol/L) of rainwater	14
Table 3. The pH, conductivity(μ S/cm) and volume-weighted mean concentration (μ eq/L) of rainwater ions	18
Table 4 Volume-weighted mean concentrations(μ mol/L) of pH and the major ions at various sites at Korea	20
Table 5. Compositions(%) of rainwater ions at various sites	21
Table 6. Correlation coefficients of rainwater ions	22
Table 7. Seasonal comparison of formic and acetic acid concentrations (VWM μ mol/L) in rainwater	27
Table 8. Volume-weighted mean concentrations(μ eq/L) of protons, possible proton donors and neutralizing substance in rainwater	32
Table 9. Comparison of neutraization factors by NH_4^+ and Ca^{2+}	35



List of Figures

Figure 1. Correlations of $[An]_{eq}$ versus $[Cat]_{eq}$ in rainwater at 1100 Site and Cheju city 10

Figure 2. Correlations of σ_{Cal} versus σ_{Mea} in rainwater at 1100 Site and Cheju city 12

Figure 3. Correlations of $AF_{Ion Conc}$ versus $AF_{pH \& Conductivity}$ in rainwater at 1100 Site and Cheju city 13

Figure 4. Frequency distributions of the ionic strength in rainwater 15

Figure 5. Seasonal comparisons of volume-weighted mean concentration formate and acetate 28

Figure 6. Reduced major axis regressions between formate and acetate in rainwater at 1100 Site 29

Figure 7. Reduced major axis regressions between formate and acetate in rainwater at Cheju city 30

Figure 8. Compositions(%) of acidic ions in rainwater 33



Scheme 1. Analytical procedure for rainwater analysis 6

I. 서 론

화석연료의 사용량 증가는 각종 대기오염물질의 방출과 함께 강수의 산성화를 심화시키고 있으며 최근 고도의 산업화로 더욱 급진전되고 있다. 산성비는 중공업의 발전과 밀접한 관계가 있으며 북미, 서유럽 등의 선진국뿐만 아니라 구소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 특히 남부 스칸디나비아 지역, 유럽 서부의 공업지대, 북미 동부지역의 경우 연료 사용량이 많은 중공업 밀집 지역으로 현재도 pH 4.0에 가까운 산성비가 빈번히 내리고 있으며 이들 지역에서는 산성비 문제가 국가간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제(정상림과 임근욱, 1992)로 비화되기도 했었다. 동아시아 지역 역시 높은 인구 밀도와 최근의 급격한 에너지 소비 증가로 다량의 대기오염물질들을 방출하고 있다. Bhatti 등(1992)에 의하면 1990년에 2,900만톤이던 이 지역에서의 SO₂ 방출량이 2010년에는 유럽(3,900만톤)과 미국(1,600만톤)의 총 예상 방출량보다도 더 많은 7,500만톤 정도가 될 것으로 예측(Carmichael *et al.*, 1997)하고 있다. 동아시아 국가들 중에서도 중국은 급속한 공업화로 가장 많은 대기오염물질을 방출하는 것으로 알려지고 있다. 중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 정도 더 증가할 것으로 예측(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997)되고 있다. 중국이 이처럼 다량의 SO₂를 배출하고 있는 것은 아직도 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문이다. 특히 중국의 동부 공업지대에서 발생된 다량의 아황산 가스는 편서풍을 타고 장거리 이동(문길주 등, 1997; 김양균 등, 1990)되어 한반도 지역 강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상된다. 이러한 중국 등 주변 국가의 오염영향을 파악하기 위해서는 자체 오염원이 없는 청정지역에서 그 농도를 측정해야 한다. 제주 지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역이면서 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국 특히 중국의 오염 영향을 측정하기에 지리적으로 아주 적합한 지역(Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995)이다. 따라서 제주 지역에서의 대기오염 변화(Kim *et al.*, 1998a, b; Chen *et al.*, 1997)는 지속적으로 측정, 관리할 필요가 있고, 이 지역 강우 역시 정밀한 특성 분석이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

강우의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이며 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물(HOO·, ROO· 등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 이외에도 유기산,

MSA(methanesulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있으나 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 낮다. 그러나 열대우림의 청정지역에서는 유기산의 기여도가 매우 큰 것으로 조사(Galloway *et al.*, 1989; Keene *et al.*, 1988)되었으며 대부분 기체상으로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 반면에 MSA는 해양기원의 DMS(dimethyl sulfide)에 의해 비인위적 요인으로 생성되며 대부분 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 미세분진에 분포(Hansen and Eatough, 1991)하여 빗물에 용해되는 것으로 밝혀지고 있다. 그러나 국내에서는 아직 유기산, MSA와 같은 미량 성분들의 기여도 및 특성에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구는 국내에서 가장 청정지역으로 꼽히고 있는 한라산 1100고지와 상대적으로 오염도가 클 것으로 예상되는 제주도 지역에서 강우를 연속적으로 채취하여 pH, 전기전도도를 측정하고, 주요 이온 성분들을 분석하여 그 결과로부터 제주 지역 빗물의 특성을 다각도로 조사한 결과이다 특히 강우의 산성화에 영향이 큰 황산, 질산외에 강우의 미량 성분인 유기산과 MSA를 분석하여 이들이 산성화 기여율을 정량적으로 조사하였다.



II. 실험

1. 측정 기기

1) 강우 채취기

강우 채취기는 국내 신일상사에서 제작한 모델 SL-4-001 지동 채취기와 수동 채취기를 병행, 사용하였다. 자동 채취기는 채수구의 내경이 253 mm이고 센서가 부착되어 있어서 강우시 덮개가 자동으로 열리고 강우가 그치면 닫히도록 제작되었다. 수동 채취기는 폴리에틸렌 원통 깔대기와 PVC 덮개를 사용하여 실험실에서 자체 제작하여 사용하였다. 이때 채수기는 이온물질의 흡착, 화학반응을 방지하고 가소제 등 재질 성분이 용해되거나 산화되는 것을 방지하기 위하여 채수구의 내경이 337 mm인 폴리에틸렌 재질의 원통을 사용하였다.

2) Atomic Absorption Spectrophotometer

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

3) Ion Chromatograph

수용성 음이온은 미국, DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph 를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리관은 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 분석에 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC를 사용하였고, F, HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 분석에 IonPac AG11 / IonPac AS11을 사용하였다. 또 suppressor는 Anion Self-generating Suppressor(ASRS-I), 검출기는 Conductivity Detector를 사용하였다.

4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분 중에서 NH_4^+ 이온은 Indophenol 법에 의한 비색법으로 분석하였으며, 이 때 분광광도계는 스위스 KONTRON 사의 Model UVIKON 860 UV-Visible Spectrophotometer를 사용하였다.

5) pH Meter 및 Conductivity Meter

강우의 pH는 미국 ORION사 Model 720A pH Meter 및 ORION Combination pH Ross Electrode(Model 81-02)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기 전도도는 미국 YSI Incorporated 사의 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) 강우 시료의 채취

강우 시료는 제주대학교 자연과학대학(33° 26' 50" N, 126° 33' 27" E) 옥상에 설치하여 1996년 10월부터 1997년 5월까지 약 7개월 동안은 수동채취기로 채취하였고, 1997년 6월부터 1999년 5월까지의 자동 채취기를 설치하여 매 강우(event)별로 채취하였다. 1100 고지에 서는 자동 채취기를 사용하여 1997년 3월부터 1999년 5월까지 일주일 단위로 채취하였다. 채취된 빗물은 성분의 변화를 방지하기 위하여 가능한 한 단 시간내에 실험실로 옮겨 일부를 채취하여 pH와 전기 전도도를 측정하였고, 당일 분석이 어려운 이온 분석용 시료는 밀봉하여 4℃ 냉장보관 후 한달에 1회씩 일괄 분석하였다. 또한 시료 일부는 분취하여 -20℃ 냉동고(lab freezer) 보관한 상태에서 필요시에 실온에서 녹인 후 유기산, MSA 분석 또는 재분석용 시료로 이용 이용하였다. 시료의 양이 충분치 않은 경우는 pH와 전도도를 측정 후 모두 -20℃에서 냉동 보관하였다.

2) 강우 시료의 분석

(1) 수소이온농도(pH) 측정

채취한 강우 시료는 가급적 빨리 실험실로 옮겨 약 50 mL 정도를 분취(Nalgene, PE bottle 사용)하고 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH meter를 사용하여 측정하였다. pH Meter는 pH 4.10(25℃)과 pH 6.97(25℃)의 강우 측정용 완충 용액을 사용하여 보정하였다.

(2) 전기전도도 측정

전기 전도도는 pH 측정에서와 마찬가지로 실험실로 옮긴 후 시료 50 mL 정도를 분취하

여 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 측정하였다. Conductivity meter는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(이론전도도, $146.8 \mu\text{S}/\text{cm}$)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(이론전도도, $73.8 \mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하여 미리 기기 보정을 거친 후 사용하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약(99.99%)과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

3) 음이온 분석

(1) SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 분석

SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였고, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. 이들 음이온의 분석조건은 유속 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$, 시료주입량 $50 \mu\text{L}$, 용리액 $2.4 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/2.25 \text{ mM NaHCO}_3$ 이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC와 ASRS-I를 사용하였다. 빗물시료는 4℃의 냉장실에 보관한 후 사용하였으며, 필요시 $0.45 \mu\text{m}$ membrane filter로 여과 후 음이온 분석에 이용하였다. 검정시 사용한 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약 (NH_4)₂SO₄, KNO₃, NaCl과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.



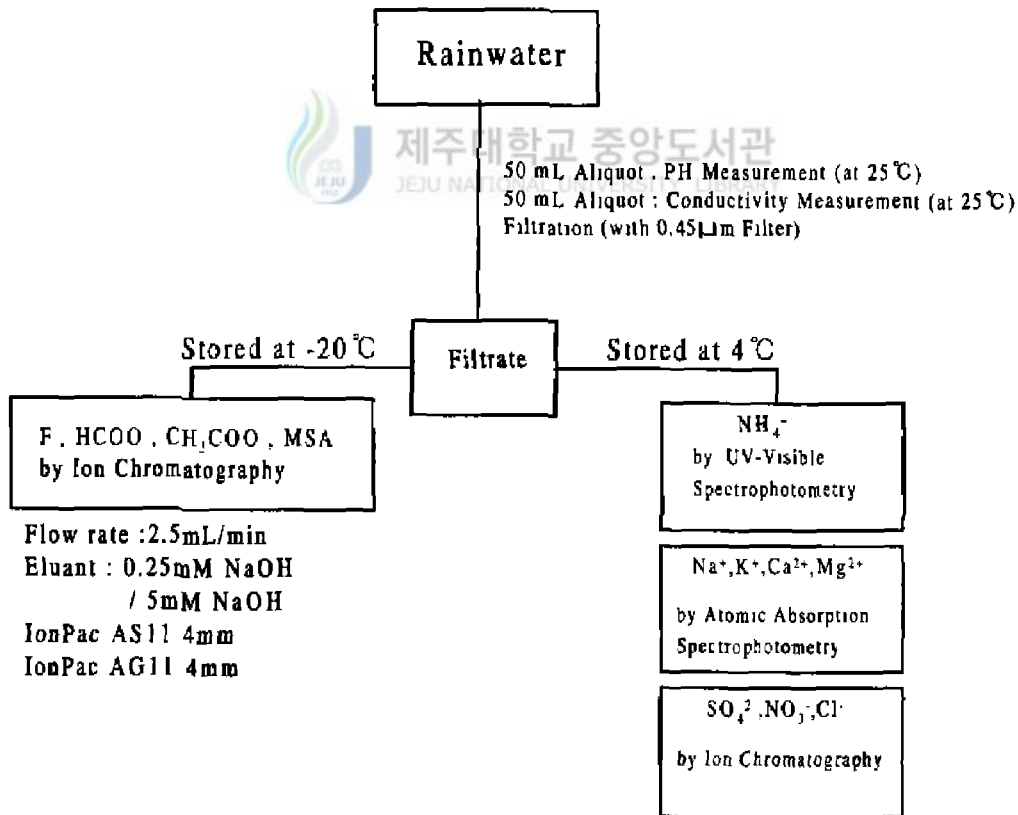
(2) F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 의 분석

강우의 미량 성분인 F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 는 -20℃에서 냉동 보관한 시료를 4℃ 냉장고로 옮겨 녹인 후 Ion Chromatography법으로 분석하였다. 검정시 사용한 표준용액의 농도는 네 가지 성분 모두 10, 50, 100, 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며, 이 때 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제(Andreae *et al.*, 1987)하였다. Ion Chromatography의 분석조건은 유속 $2.5 \text{ mL}/\text{min}$, 시료주입량 $25 \mu\text{L}$, 용리액 $0.25 \text{ mM NaOH}/5 \text{ mM NaOH}$ 이며, 분리관은 IonPac AG11/IonPac AS11, 그리고 ASRS suppressor(SRS 100 mA), Conductivity Detector(range = $1 \mu\text{S}$)를 사용하였다. 이 때 용리액은 기울기 용리시켰으며 처음 5분간 0.25 mM NaOH , 이어 4분 동안 5 mM NaOH 을 흘려준 다음, 계속해서 7분 이상 0.25 mM NaOH (Andreae *et al.*, 1987 ; Hofmann *et al.*, 1997 ; Jaffrezo *et al.*, 1998)를 흘려주었다.

4) 양이온 분석

NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 수용성 양이온은 음이온과 마찬가지로 강우시료를 소량씩 분취하여 여과 후 분석하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자 흡광 광도법으로 분석하였다. 이 중 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 성분은 아세틸렌과 공기의 혼합 불꽃(10 cm slot length) 상에서 각각 589.0, 766.5, 585.2 nm 파장의 광원으로, 또 Ca^{2+} 은 아세틸렌과 N_2O 의 혼합 불꽃(5 cm slot length) 상에서 422.7 nm 파장의 광원을 이용하여 분석하였다. 이 때 검량선 작성용 표준용액은 MERCK 사의 1000 ppm 표준용액을 초순수로 희석 필요한 농도로 조제하였다.

또한 NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochloride 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 초순수를 사용하여 조제하였다.



Scheme 1. Analytical procedure for rainwater analysis

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 신뢰도 조사

강우 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 달라질 수 있으며 분석 데이터들에 대한 신뢰도(Harrison *et al.*, 1983 ; Sequeira *et al.*, 1995)를 반드시 확인할 필요가 있다. 일반적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로는 주로 양이온과 음이온간의 이온수지를 비교하는 방법과 측정 전도도와 이론 전도도를 비교하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 두 가지 방법외에 산분율을 비교할 경우 pH, 측정전도도, 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 정밀도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법으로 데이터의 신뢰도를 확인하였다.

1) 이온수지 비교

용액에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 이온수지(ion balance) 즉 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 그러나 존재하는 양이온과 음이온을 모두 분석하는 것이 어렵기 때문에 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 시료의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있으므로 일반적으로 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수가 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. 분석 결과들에 대해 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도의 합(T_{Anion})을 다음식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수(심상규 등, 1994 ; Miles *et al.*, 1982)를 구한 결과를 Figure 1에 도시하였다.

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

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

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 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다. 또 분석 결과들에 대해 이러한 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차(% imbalance)를 조사(Ayers *et al.*, 1991)하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다.

본 연구의 분석 데이터들은 Figure 1에서 보듯이 전체적으로 상관계수(r)가 1100 고지 강우에서 0.984, 제주시 강우에서 0.962의 값을 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었고 분석 데이터의 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 또 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차를 조사해 본 결과 1100 고지 강우에서 약 94%, 제주시 강우에서 약 95%가 50% imbalance 이하의 값을 보였다. 또한 이온물질의 농도가 낮을 수록 % imbalance는 증가하지만 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮고, 농도가 높은 시료일수록 % imbalance가 감소하고 이온 수지의 상관성에 대한 기여도는 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성이 낮은 시료들에 대해서는 재분석을 하거나 오차의 원인을 확인할 필요가 있다.

2) 측정 전도도와 이론 전도도의 비교

강우 분석시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도를 다음의 식에 의해 계산하고 그 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인(Kramer *et al.*, 1996)할 수 있고, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다.

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

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. 당량농도 데이터를 이용하여 위에서 수소이온 및 각 이온들의 당량농도로부터 계산한 이론 전도도(σ_{Cal})와 측정 전도도(σ_{Mea})와의 상관관계를 Figure 2에 나타내었다. 두 전도도 간에는 상관계수(r)가 1100 고지 강우에서 0.994, 제주시 강우에서 0.989로 아주 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 결과들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

3) 산분율 비교

강우에 용해된 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온 또는 각 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하게 된다. 그러나 산분율은 모든 이온들의 농도 분석 결과가 없어도 용액의 전도도 및 수소이온농도를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도를 이용해서 식(2)에 의해 계산이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값(Kramer *et al.*, 1996)을 비교하면 분석 신뢰도를 확인할 수 있다.

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

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

식에서 $\bar{\Lambda}_{eq,Cat}$ ($\bar{\Lambda}_{eq,Cat} = \sum_k w_{eq_i} \Lambda_{eq_i}$)는 양이온들의 농도가중 평균 당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eq,An}$ ($\bar{\Lambda}_{eq,An} = \sum_j w_{eq_j} \Lambda_{eq_j}$)은 음이온들의 농도가중 평균 당량전도도이며, Λ_{eq,H^+} 는 H⁺의 당량전도도이다. 이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석 농도를 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 신뢰도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 채취한 108개 시료들에 대해 측정된 pH와 분석 결과로부터 식(1)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정된 pH와 전기 전도도를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을 계산하여 이 두 산분율의 상관관계를 Figure 3에 도시하였다. 두 AF간의 상관계수 (r)는 1100 고지 강우에서 0.938, 제주시 강우에서 0.939로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 비교적 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

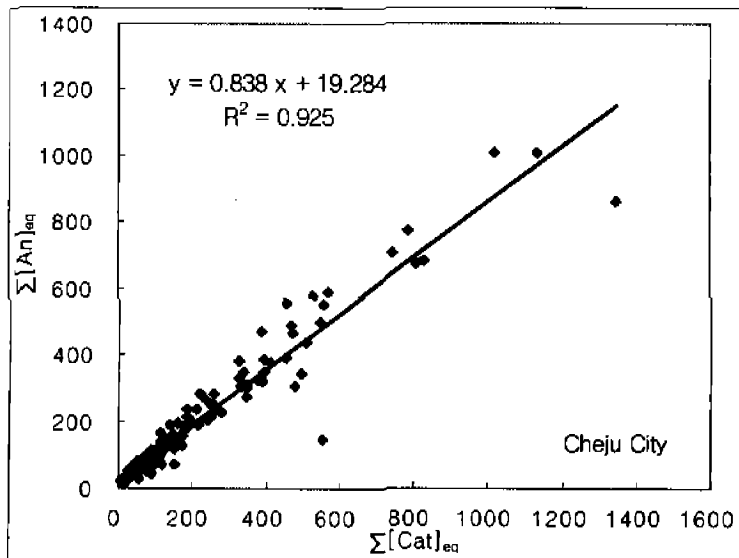
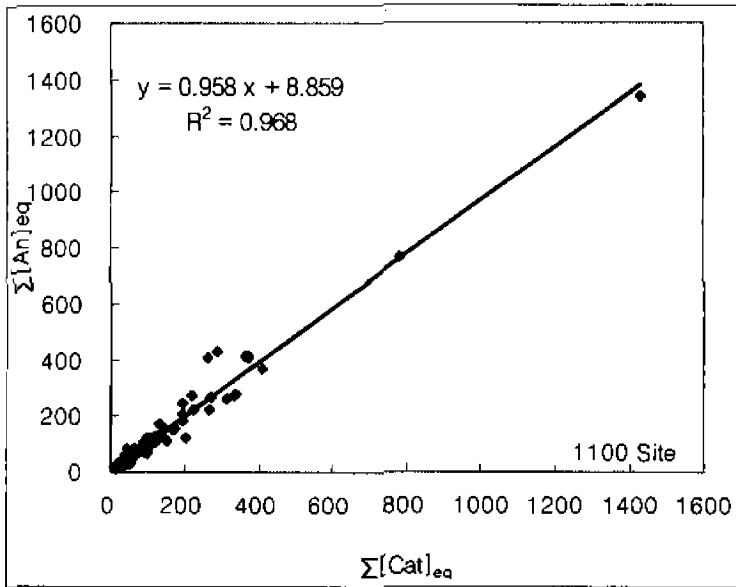


Figure 1. Correlations of $[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ in rainwater at 1100 Site and Cheju city.

Table 1. Data quality control parameters and % imbalance

Regression result		% imbalance ¹⁾	
1100 Site			
Number of point	87	< 10 % imbalance	34
Slope	0.958	10 % - < 20 % imbalance	17
Intercept	8.859	20 % - 50 % imbalance	13
Correlation coefficient(r)	0.984	> 50 % imbalance	0
Cheju City			
Number of point	146	< 10 % imbalance	42
Slope	0.838	10 % - 20 % imbalance	31
Intercept	19.284	20 % - 50 % imbalance	28
Correlation coefficient(r)	0.962	> 50 % imbalance	7

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

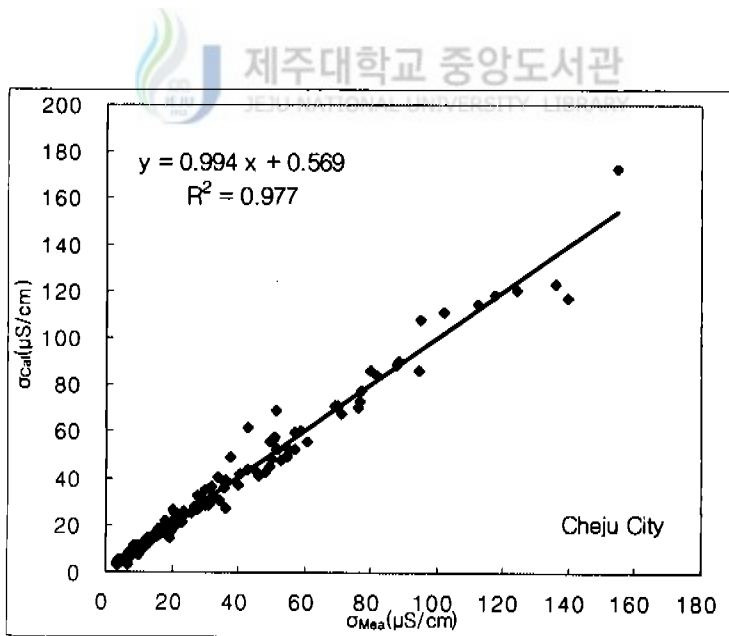
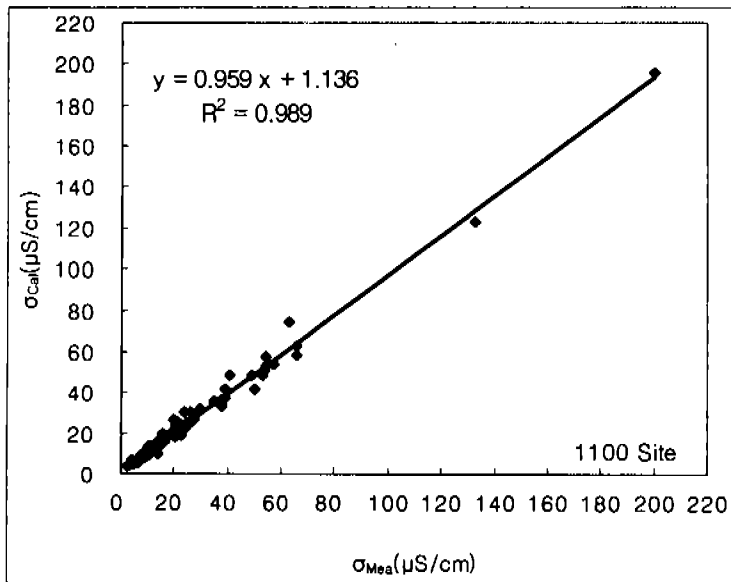


Figure 2. Correlations of σ_{Cal} versus σ_{Mea} in rainwater at 1100 Site and Cheju city.

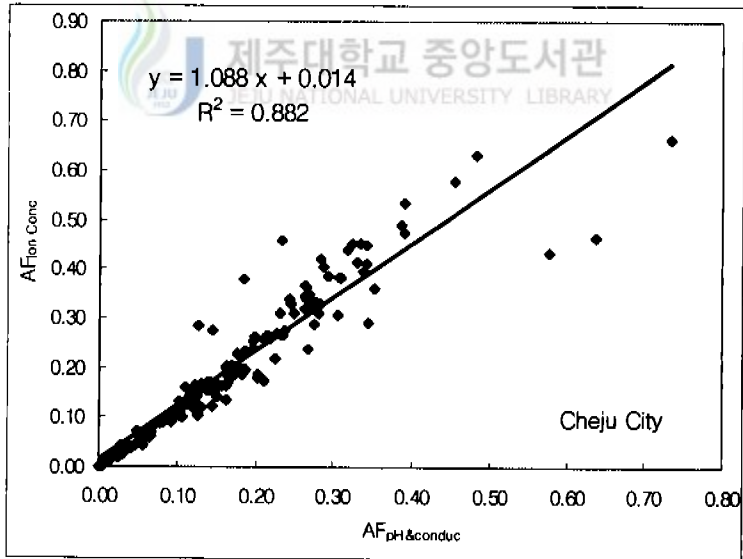
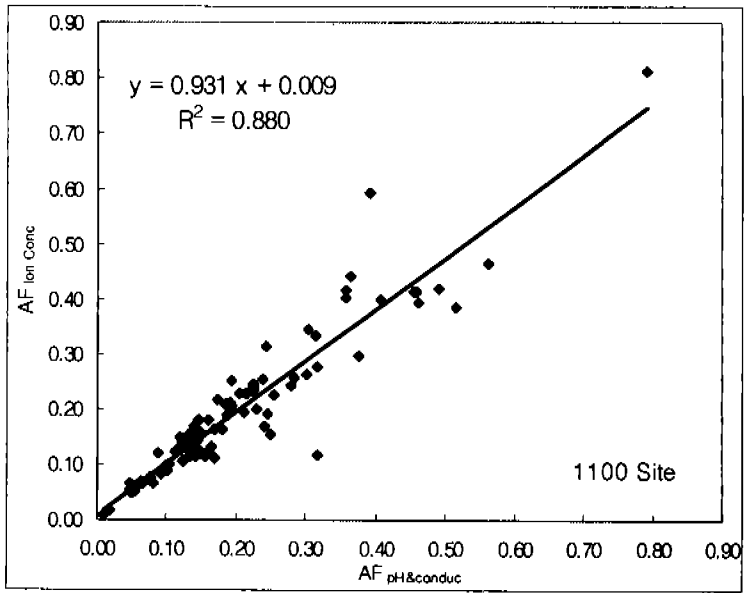


Figure 3. Correlations of $AF_{\text{Ion Conc.}}$ versus $AF_{\text{pH \& Conductivity}}$ in rainwater at 1100 Site and Cheju city.

2. 강우시료 분석 결과

1) 이온세기

빗물의 이온세기(ionic strength)를 구하여 Table 2에 수록하였다. 단순 평균한 이온세기는 1997년의 경우 1100 고지, 제주시 지역이 각각 0.17 mM, 0.21 mM로 나타났으며, 1998년에는 0.19 mM, 0.27 mM, 1999년에는 0.18 mM, 0.30 mM의 값을 보였다. 전체적으로 두 지역을 비교해 보면 제주시 지역 강우가 1100 고지 강우에 비해 큰 이온세기를 보였고, 빗물에 해리 된 이온 성분이 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 또한 두 지역의 빗물 시료들에 대해 이온세기별 빈도를 그림으로 도시하여 Figure 4에 나타내었다. 이를 보면 1100 고지 강우에서는 약 45% 정도가 순수한 빗물의 기준인 10^{-4} M 이하의 이온세기(Sequeira *et al.*, 1995)를 보여주고 있지만 제주시 강우에서는 약 35% 정도가 10^{-4} M 이하의 이온세기를 보였고, 1100 고지 강우가 제주시 강우에 비해 더 순수한 상태를 나타낸 것으로 조사되었다. 그러나 제주시 지역이 1100 고지보다 해염의 영향을 훨씬 크게 받고 있고, 이러한 해염 성분의 농도차를 배제한다면 강우의 순수도가 이처럼 큰 차이를 보이지는 않을 것으로 보인다.

Table 2. Ionic Strength(mol/L) of rainwater.

Site		Ionic Strength ($\times 10^{-4}$ M)		
		1997	1998	1999
1100 Site	Mean	1.7	1.9	1.8
	Max	5.1	16.6	5.2
	Min	0.2	0.2	0.4
	SD	1.4	3.8	1.7
Cheju City	Mean	2.1	2.7	3.0
	Max	8.8	11.8	13.2
	Min	0.2	0.2	0.2
	SD	2.0	2.9	3.6

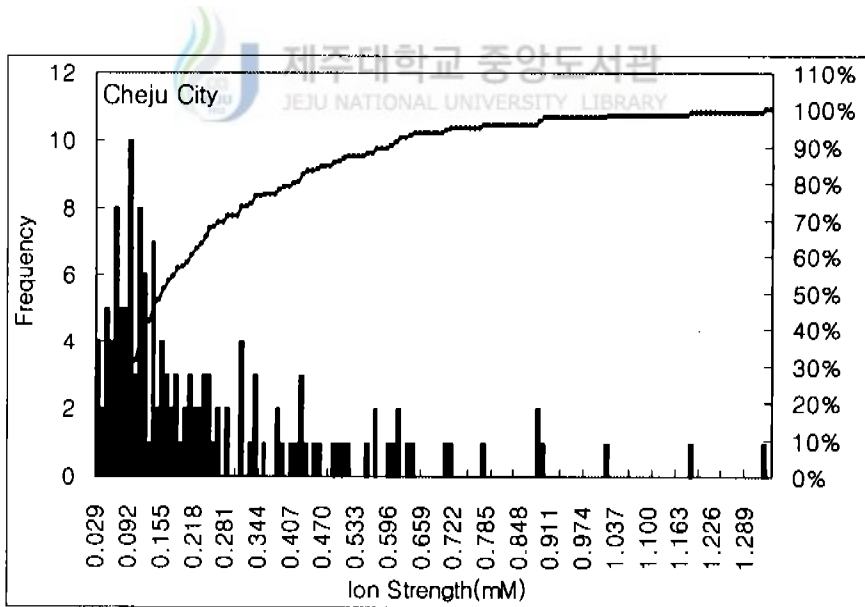
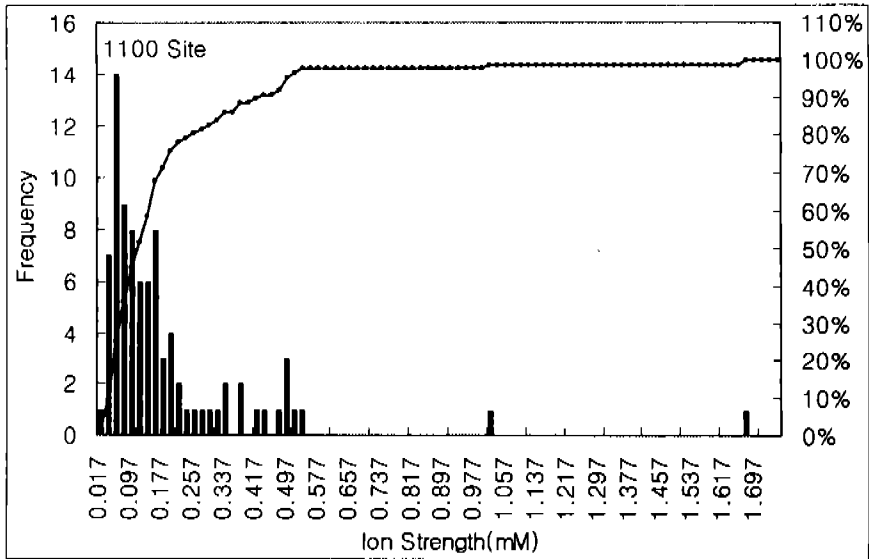


Figure 4. Frequency distributions of the ionic strength in rainwater.

2) 강우 이온의 농도

제주 지역 2개 지점에서 1996년 10월 12일부터 1999년 6월2일까지 채취한 총 233개의 강우 시료들에 대해 pH 및 전기 전도도를 측정하고, 빗물중에 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다. Table 3에서 보듯이 양측정소에서 측정한 강우의 부피 가중 평균 pH는 1100고지와 제주시에서 각각 4.9, 4.8의 값을 보여 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또한 양측정소에서 측정한 부피 가중 평균 전기 전도도는 각각 $14.4 \mu\text{S/cm}$, $26.8 \mu\text{S/cm}$ 의 값을 보였다.

또한 두 지점의 강우에 대해 분석한 주요 성분들의 당량 농도를 비교해 보면 각각 1100 고지에서 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 제주시에서 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} \geq \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 나타났다. 이 때 H^+ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO_3^- 의 농도는 $[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH} - 11.3)}$ 의 관계식(김건외, 1994; Avila, 1996; Stumm *et al.*, 1981)에 의해 계산하였다. 분석 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 것은 두 지역에서 모두 Na^+ 으로 제주지역의 강우는 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 특히 두 지역 강우에서 해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도를 비교해 본 결과 Na^+ 은 1100 고지에 비해 제주시 지역 강우에서 약 2.84배, Cl^- 은 약 2.83배, 그리고 Mg^{2+} 성분은 2.74배 정도 높은 농도를 보였고, 1100 고지에 비해 상대적으로 제주시 지역이 해염의 영향을 더 많이 받는 것으로 확인되었다. Na^+ 와 Cl^- 다음으로는 SO_4^{2-} , NH_4^+ , 그리고 NO_3^- 가 높은 농도를 보였다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 대부분 인간의 활동과 관련이 큰 성분들로 1차적으로 대기중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_2 , NO_x)이 대기중에서 화학적인 변환을 거쳐 생성된 2차 오염물질이다. 이러한 물질들은 자동차에 의한 기여가 가장 크며(박경윤 등, 1994), 화석연료의 사용과 관련이 크다. 제주지역의 SO_2 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사(이동근, 1995)되고 있고, SO_4^{2-} 의 경우 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인 기원이라는 보고(Arimoto *et al.*, 1996)도 있다. 또 NH_4^+ 은 유기물의 분해에 의해 발생되기 때문에 비료 살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강우에서 이들 성분들의 농도를 비교해 본 결과 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 1100 고지에 비해 제주시 지역 강우에서 각각 1.62배, 1.47배 높은 농도를 나타내었다. 반면에 NH_4^+ 의 농도는 1100 고지에 비해 제주시 지역 강우에서 1.30배 정도로 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 에 비해서는 상대적으로 좀 더 낮은 농도를 보였다. 또한 Ca^{2+} 은 1100 고지에 비해 제주시 지역 강우에

서 1.70배 더 높은 농도를 나타내고 있는 것으로 확인되었다.

Galloway 등은 연구의 목적에 따라 시료채취 기간의 설정과 채수구의 재질, 보관 방법이 달라질 수 있음을 지적하였다. 유기산의 경우는 매 강우별로 시료를 채취하도록 권장하고 있으며, 채수구의 재질도 유리, 스텐레스강철, 알루미늄을 사용할 것을 권하고 있다. 무기 성분들의 경우 일주일 단위로 채취했을 때 문제가 없고, 채수구는 플라스틱 재질을 사용하는 것이 문제가 없음을 확인하였다. 무기성분들의 경우 4℃에서 보관시 아무런 약품도 첨가하지 않았을 때가 가장 우수한 실험결과를 얻었으며, 유기성분의 경우는 미생물에 의해 생분해 되기 때문에 미생물의 활동을 억제하기 위하여 CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 등의 약품으로 처리하는 것이 바람직한 것으로 조사되었다. 이 경우 시료는 수주 혹은 수개월 후에도 재분석했을 때 높은 재현성을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 냉동, 냉장 그리고 암실에 보관시 농도의 변화를 방지(Galloway *et al.*, 1976, 1978, 1982 ; Harrison *et al.*, 1983 ; Andreae *et al.*, 1988)할 수 있다고 소개하고 있다. 본 연구에서는 미량 성분인 유기산과 MSA의 농도 변화를 방지하기 위하여 이들 성분 분석용 시료는 -20℃ 냉동고에 보관하였으며, 1998년 여름 이후에는 크로로포름 처리 및 냉동 보관을 병행하였다. HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 유기산의 농도를 분석한 결과 1100 고지 강우에서 각각 $1.4 \mu\text{eq/L}$, $1.1 \mu\text{eq/L}$ 인 반면 제주시 강우에서는 각각 $2.2 \mu\text{eq/L}$, $1.4 \mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. 제주시 강우는 매 강우별로 시료를 채취하였고, 채취 즉시 냉동처리를 할 수 있었으나 1100 고지 강우는 1주일 단위로 시료를 채취하였기 때문에 특히 유기산과 같이 분해가 빠른 성분들은 어느 정도의 오차 발생 요인을 갖고 있지만 유기산의 농도는 1100 고지보다는 제주시 지역에서 좀 더 높은 농도를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 또한 해양에서 유래되고 있는 것으로 알려진 MSA 성분의 경우 1100 고지 강우에서는 $0.05 \mu\text{eq/L}$, 제주시 강우에서는 $0.06 \mu\text{eq/L}$ 의 농도를 보였고 두 지역에서의 농도차는 그리 크지 않은 것으로 조사되었다.

Table 3. The pH, conductivity(μ S/cm) and volume-weighted mean concentration(μ eq/L) of rainwater ions.

Component	1100 Site	Cheju City
pH	4.9	4.8
Conductivity	14.4	26.8
H ⁺	12.5	15.5
NH ₄ ⁺	16.4	21.4
Na ⁺	34.9	99.1
K ⁺	3.1	10.4
Ca ²⁺	6.1	10.4
Mg ²⁺	7.4	20.3
SO ₄ ²⁻	30.5	44.7
NO ₃ ⁻	11.2	18.1
Cl ⁻	34.9	98.8
F ⁻	0.3	0.9
HCO ₃ ⁻	0.4	0.3
HCOO	1.4	2.2
HCOOH _T *	1.5	2.4
CH ₃ COO ⁻	1.11	1.4
CH ₃ COOH _T *	1.9	2.7
CH ₃ SO ₃	0.05	0.06

* HCOOH_T = HCOO⁻ + HCOOH, CH₃COOH_T = CHCOO⁻ + CH₃COOH

$$[A]_T = \frac{([H^+] + K)[A^-]}{K} \quad (K = \text{acid dissociation constant})$$

3) 지역별 농도 비교

제주 지역 빗물의 특성을 조사하기 위하여 제주 지역 강우의 분석 결과를 국내 다른 지역의 강우 분석 결과와 Table 4에 비교하였다. 먼저 강우의 산성도를 비교해 보면 국내의 다른 지역과 거의 유사한 산도를 나타내었고, 국내의 대도시, 도서 지역, 내륙 지방 등 거의 전 지역이 pH 4.8~4.9의 약산성비가 내리고 있음을 알 수 있었다. 전기 전도도 측정 결과 제주시 지역이 울릉도와 함께 비교 대상 지역에서 가장 높은 전도도를 나타냈고, 1100 고지 지역의 강우도 타 지역에 비해 상대적으로 높은 경향을 보였다. 그러나 제주지역 강우에서 전기 전도도가 큰 원인은 주로 해염 성분에 기인한 것으로 보인다. 해양의 영향을 크게 받

고 있는 제주도와 울릉도 등 섬 지역 강우에서 해염성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도가 높고 동시에 전기전도도가 크게 증가하는 점이 이를 잘 반영해 준다.

강우중의 주요 이온 성분들의 농도를 비교한 결과 1100 고지가 일부 해양 기원의 성분 (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})을 제외하고는 국내 여러 비교 대상 지역들에 비해 가장 낮은 농도를 보였다. 이러한 결과는 1100 고지가 주변에 인위적 오염원이 없고, 농경지가 없는 산림 지역이며, 해발고도가 1100m로 높기 때문이며, 국내 여러 지역들 중에서 가장 청정한 곳임을 의미한다. 제주시의 경우 해염 성분을 제외한 대부분의 성분들이 대체적으로 대도시 지역보다는 낮고 대부분의 내륙 및 도서 지역과 유사한 농도를 보이고 있는 것으로 조사되었다. 특히 섬 지역인 울릉도와 대부분의 성분들이 거의 비슷한 농도를 보였다. 단지 Ca^{2+} 성분만이 울릉도 지역이 $28.9 \mu\text{eq/L}$, 제주도 지역이 $10.4 \mu\text{eq/L}$ 로 훨씬 더 낮은 농도를 보이고 있는 것으로 나타났다. Ca^{2+} 은 주로 토양에서 발생되고 있는 성분으로 주변의 농사 활동, 축정소 주변의 여건 등에 따라 달라질 수 있고, 두 지역의 Ca^{2+} 농도차는 이러한 주변 여건 등의 차이에 의한 것으로 보인다. 이처럼 국내 여러 지역의 강우 성분의 농도를 비교해 본 결과 전체적으로 제주지역의 강우는 국내의 다른 지역에 비해 비교적 깨끗한 상태를 유지하고 있는 것으로 나타났고, 강우의 미량 성분인 유기산 음이온과 MSA는 아직 타 지역의 데이터가 없어서 비교를 할 수 없었다.

또한 강우 성분의 조성을 백분율로 비교한 Table 5를 보면 제주 지역 강우는 해양의 영향을 가장 많이 받고 있음을 알 수 있다. 각 지역별 강우 이온들 중 해염 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 함량을 비교해 본 결과 제주도 강우에서는 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분이 양이온의 67%, Cl^- 성분이 음이온의 61%를 차지했고, 1100 고지 강우에서는 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분이 양이온의 53%, Cl^- 성분이 음이온의 45% 정도를 이들 해염 성분들이 차지하고 있음을 알 수 있었다. 국내 다른 지역의 강우 성분 조성을 보면 울릉도의 경우 제주 지역의 결과와 가장 유사하여 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분이 양이온의 56%, Cl^- 성분이 음이온의 58%를 차지하고 있으나 다른 도서 지역인 소청도에서는 Na^+ 와 Mg^{2+} 성분이 양이온의 43%, Cl^- 성분이 음이온의 43%를 차지했고, 음이온 중에서는 SO_4^{2-} 가 45%로 Cl^- 의 43%에 비해 더 큰 조성을 보이고 있다. 이처럼 같은 도서 지역이면서도 인위적 오염 성분인 SO_4^{2-} 농도가 높은 것은 주변의 서울, 경기 지역과 중국의 영향으로 추측된다. 또 국내 대도시(서울)나 내륙 지방(춘천, 진양)의 강우에서는 NH_4^+ , Ca^{2+} 양이온과 SO_4^{2-} 음이온이 가장 높은 조성을 보이고 있고, 이러한 현상은 제주 지역과는 큰 차이를 나타내고 있다. 그리고 해안에 근접한 익산, 무안, 안면도 지역의 강우에서는 내륙지방에 비해 양이온 중 Na^+ 조성이 높고, NH_4^+ , Ca^{2+} 성분도 상

대적으로 큰 값을 보이고 있다. 또 음이온인 중에서는 내륙지방에 비해 Cl^- 의 조성이 높고, SO_4^{2-} 성분이 가장 큰 조성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 제주지역 강우의 조성과는 크게 다른 특징이라 하겠다. 또한 일본 해안지역(Matsue)의 경우 제주지역과 유사하게 Na^+ 가 양이온의 59.4%, Cl^- 이 음이온의 66.6%로 최대농도를 보이고 있는 것(허철구와 강창희, 1994)으로 보고 되고 있다.

Table 4. Volume-weighted mean concentrations($\mu eq/L$) of pH and the major ions at various sites in Korea.

Sites	pH	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	$CH_3CO_2^-$	HCO_2^-	MSA
Cheju City	4.8	98.8	18.1	44.7	15.5	99.1	21.4	10.4	20.3	10.4	0.9	1.4	2.2	0.06
1100 Site	4.9	34.9	11.2	30.5	12.5	35.0	16.4	3.1	7.4	6.1	0.3	1.1	1.4	0.05
Seoul ¹⁾	4.7	19.4	24.1	86.6	19.5	22.7	55.2	7.2	6.2	30.3	-	-	-	-
Seoul ²⁾	4.8	12.6	23.3	55.6	17.4	7.0	47.9	2.2	4.3	24.2	-	-	-	-
Sochong ²⁾	4.7	77.9	31.4	83.0	18.3	71.4	53.6	5.6	23.0	42.6	-	-	-	-
Ullung ²⁾	4.8	92.9	18.3	50.2	14.1	79.7	27.1	9.8	24.9	28.9	-	-	-	-
Chunchon ²⁾	4.8	9.3	19.4	36.6	15.5	5.1	31.4	3.4	3.3	16.0	-	-	-	-
Changwon ²⁾	4.8	15.4	17.4	41.5	16.1	10.9	22.5	2.7	4.3	25.8	-	-	-	-
Anmyon ²⁾	4.7	35.8	17.3	45.4	21.2	25.8	36.2	3.2	9.2	22.8	-	-	-	-
Yongok ²⁾	4.9	55.2	17.0	41.2	14.0	46.8	29.3	3.3	14.8	34.3	-	-	-	-
Chinyang ²⁾	4.7	14.6	16.7	41.7	18.7	11.7	26.4	1.9	4.6	17.9	-	-	-	-
Muan ²⁾	4.9	24.9	14.0	34.5	11.5	24.7	32.4	1.9	6.5	10.9	-	-	-	-
Iksan ³⁾	4.8	39.7	21.1	71.8	16.6	32.6	54.9	4.2	11.6	34.0	7.5	-	-	-

- 1) 강공언, 서울지역(1991년 9월 ~ 1995년 4월)강수 산성도의 장기적인 경향분석, 한국대기보전학회지 제13권 제1호(1997).
- 2) 이동수, 한반도 산성비 강하실태(1996년 1월 ~ 1998년 11월)와 향후전망, 1999년 춘계대기환경학회 학술대회 논문집(1999).
- 3) 강공언 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상, 한국대기환경학회지 제15권 제4호(1999).

Table 5. Compositions(%) of rainwater ions at various sites.

Sites	H ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Cheju City	9	6	56	12	6	11	61	11	28
1100 Site	15	8	44	20	4	9	45	15	40
Seoul	13	22	16	39	5	5	15	18	66
Seoul	17	23	7	47	2	4	14	25	61
Sochong	9	20	32	25	3	11	43	12	45
Ullung	8	16	43	5	5	13	58	11	31
Chunchon	21	21	7	42	5	4	14	30	56
Changwon	20	32	13	27	3	5	21	23	56
Anmyon	18	19	22	30	3	8	36	18	46
Yongok	10	24	3	21	2	10	49	15	36
Chinyang	23	22	14	33	2	6	20	23	57
Muan	13	12	28	38	2	7	34	19	47
Iksan	11	22	21	35	3	8	30	16	54

3. 유기산의 특성

1) 이온들간의 상관성

강우의 미량 성분인 유기산의 기원을 알아보기 위하여 유기산과 다른 성분들과의 상관성을 조사하여 그 결과를 Table 6에 수록하였다. HCOO⁻와 CH₃COO⁻ 두 성분간의 상관계수(r)는 1100 고지 강우에서 0.546, 제주도 강우에서 0.793으로 조사되었다. 반면에 HCOO⁻, CH₃COO⁻과 염을 형성할 수 있는 양이온들과의 상관계수는 아주 낮게 나타났다. 따라서 1100 고지와 제주도 지역 강우에서 유기산은 주로 산의 형태로 유입되고 있을 가능성이 높은 것으로 추정된다. 이러한 결과는 대기 중에서 유기산 성분들의 비반응성을 보여주는 것으로 유기산이 대기 중에서 제거되는 과정이 대부분 습식강하(wet deposition)와 건식강하(dry deposition)에 의해 이뤄진다는 연구 결과(Chebby *et al.*, 1996)와 일치하는 것이다. 유

기산 음이온이 염의 형태로 빗물에 유입될 가능성은 염기성 인자들이 비교적 풍부하고 pH가 높은 지역에서 가능하다는 보고(Kumar *et al.*, 1993)가 있다. 또 Grosjean 등은 유기산과 암모니아와의 반응으로 카르복시산암모늄염을 형성하여 유기산의 분포를 응축상으로 이동시킨다는 연구 결과(Grosjean *et al.*, 1989)를 발표하였다. 본 연구의 강우 성분 분석 결과를 이용하여 이러한 가능성을 조사해 본 결과 HCOO⁻와 NH₄⁺과의 상관계수는 1100 고지와 제주시 강우에서 각각 0.121, 0.106, 그리고 CH₃COO⁻와 NH₄⁺과의 상관계수는 1100 고지와 제주시 강우에서 각각 0.014, 0.107로 아주 낮게 나타났고, 유기산이 암모니아에 의해 중화될 가능성은 아주 낮은 것으로 조사되었다.

Table 6. Correlation coefficients of rainwater ions.

Component	1100 Site		Cheju City	
	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	0.052	-0.035	0.183	0.224
nss-SO ₄ ²⁻	-0.076	0.004	0.083	0.115
NO ₃ ⁻	-0.001	-0.048	0.052	0.115
Cl ⁻	-0.060	-0.090	-0.053	0.034
HCO ₃ ⁻	-0.076	0.047	0.026	-0.033
F ⁻	0.089	0.035	0.032	0.077
HCOO	1.000	0.546	1.000	0.793
CH ₃ COO ⁻	0.546	1.000	0.793	1.000
CH ₃ SO ₃	-0.162	-0.127	0.001	0.018
NH ₄ ⁺	0.121	0.014	0.106	0.107
Na ⁺	-0.066	-0.077	-0.036	0.043
K ⁺	0.024	-0.002	-0.050	-0.011
Ca ²⁺	-0.002	-0.034	0.132	0.076
Mg ²⁺	-0.057	-0.066	-0.001	0.052

2) 유기산의 발생 기원

유기산의 기원을 밝히기 위하여 대기중에 존재하는 유기산의 일반적인 특성과 유기산의 기원에 관한 기존의 연구 결과를 보면 대기중의 유기산 성분은 거의 대부분 기체상으로 존

재하는 것으로 알려져 있다. Khwaja는 유기산의 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 1.0 μm 미만의 미세입자에 존재(Khwaja, 1995)한다고 밝히고 있다. 한편 Grosjean은 남부 캘리포니아 공기중에서 HCOOH는 전체의 94%, CH₃COOH는 전체의 88%가 기체상으로 존재(Grosjean, 1989)한다고 보고하였다. 또 Andreae 등은 미국의 동부와 아마존만에서 pyruvic acid와 formic acid를 측정하여 pyruvic acid의 경우 대략 전체의 10~20%가 분진 중에 있고 HCOOH의 경우는 1~2%가 분진 중에 있으며 나머지는 기체상에 존재(Andreae *et al.*, 1987)한다는 사실을 밝혔다. 이렇게 대류권에 기체상으로 주로 존재하는 유기산들이 대기 중에서 제거되는 과정은 지표면으로의 습식강하와 건식강하가 주를 이루는 것으로 알려져 있다. 이러한 원인은 유기산의 대기 중에서의 안정성과 높은 극성으로 인해 빗물에 쉽게 용해되기 때문이다. 유기산이 기체상 반응을 거쳐 대기 중에서 제거되는 반응인 OH radical과의 반응은 아주 느려서 일주일 이상의 체류시간을 갖는 것으로 알려져 있고 카르복시산 화합물은 탄화수소 화합물이 광산화반응을 일으켰을 때 최종적으로 생성되어 대기 중에서 탄화수소 화합물의 제거를 위한 경로로 알려져 있다. 한편 습식강하와 건식강하 가운데 어떠한 경로가 주요한지는 지역적인 특성에 따라 좌우되며 일반적으로 우기 때에는 습식강하가, 건기 때에는 건식강하가 주요한 경로가 된다. 이러한 제거 경로에 따라 유기산들의 대기 중 체류 시간은 달라지며 우기 때에는 1~2일 정도, 건기 때에는 수일 정도 체류한다고 보고되고 있다. 이러한 대기 중 유기산의 체류 시간에 따라 강우 용액 중의 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 일어나지만 동시에 미생물의 활동도 활발하지만 건기에는 체류시간이 길기 때문(Chebby *et al.*, 1996 ; Sanhueza *et al.*, 1996)이다. 또한 유기산들의 장거리 이동현상에 관한 지금까지의 연구결과들을 보면 여러 가능성들을 내포하고 있다. Chebby는 유기산 성분들의 긴 체류시간으로 인해 성층권으로의 도입이 이루어질 수 있으며 상층대류권에서는 수평바람의 속도가 강하기 때문에 장거리 이동(Chebby *et al.*, 1996)이 이뤄질 수 있다고 제안하였다. 반면에 Galloway 등은 Bermuda 지역 빗물의 유기산 분석 결과를 토대로 장거리이동의 가능성이 적다(Galloway *et al.*, 1989)고 밝히고 있다. 한편 Grandy 등은 코펜하겐과 브뤼셀 및 인근 시골지역에서 측정한 결과를 기초로 동유럽에서 장거리 이동된 탄화수소가 장거리 이동도중 광분해, 라디칼 반응을 거쳐 유기산을 생성한다

고 밝히고 있고 Kumar 역시 장거리 이동의 가능성(Grandy *et al.*, 1997; Kumar *et al.*, 1996)을 제기하였다. 이처럼 유기산 성분들의 장거리 이동은 유기산 자체의 장거리 이동가능성과 함께 반응성 탄화수소의 장거리 이동과정에서 발생하는 유기산의 생성을 의미하는 것이다.

유기산의 기원을 규명하기 위한 방법으로는 첫째 우기 때와 건기 때의 유기산 성분들의 농도를 비교하는 방법과 둘째 측정, 분석된 유기산 성분들의 농도를 이용하여 HCOOH와 CH₃COOH의 비를 비교하는 방법이 있다. 첫 번째 방법의 배경은 식물에 의한 유기산의 직접 방출과 식물 및 해양기원에 의해 1차적으로 방출된 올레핀류의 탄화수소가 라디칼반응을 거쳐 유기산이 된다는 이론이다. Likene 등은 식물의 성장기(우기)동안에 대륙의 빗물 중 유기산 농도가 해양지역보다 높으므로 유기산은 대륙의 생태계에서 생물학적인 활동으로 인해 발생하는 휘발성 성분에 기인한다고 추측하는 것이 합리적이라고 지적하였다. 또한 여기서 주로 기여하는 휘발성 유기화합물로는 isoprene과 monoterpene이며, isoprene의 경우 열대 숲 지역에서 상당량 발생(Likene *et al.*, 1987)한다. Galloway는 Bermuda에서 측정한 유기산 자료를 분석하여 해양 미생물에 의해 방출되는 alpha-olefins의 광산화에 의해 유기산이 생성될 수 있다고 제시하였다. 이러한 결과로 해양의 생물학적인 활동이 가장 큰 봄과 여름철에 유기산의 강하가 가장 클 것(Galloway *et al.*, 1989 ; Keene *et al.*, 1988)이라고 추정하고 있다. 해양의 유기산 기원에 대한 연구에서는 해양에서 방출되는 NMHC(non-methane hydrocarbon)의 50%정도가 ethene과 propene이고 ethene과 propene은 각각, HCOOH와 HCOOH, CH₃COOH를 생성(Chebbi *et al.*, 1996)한다고 보고하였다. 결국 이렇게 생성되는 유기산 성분(HCOOH, CH₃COOH)들은 우기(봄과 여름철)에 건기에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이며 동일한 기원에 의해 방출되고 있으므로 유기산 성분들간에는 높은 상관성을 나타낼 것이다. 두 번째 유기산의 기원에 대한 해석 방법은 유기산의 조성비를 이용하는 것이다. 유기산 성분은 초목이 연소할 때 방출된다고 알려져 있으며 열대지역의 경우 CH₃COOH/HCOOH의 조성비는 2~10, 3~4로 보고되고 있다. 한편 고위도 지역의 경우 초목의 연소는 CH₃COOH보다도 HCOOH에 좀더 큰 양향을 주는 것으로 나타나 지역에 따라 차이가 있음(Legrand *et al.*, 1996)을 알 수 있다. 또한 자동차에서 화석연료와 연료에 첨가된 성분들의 불완전 연소되어 방출되는 유기산은 대기중의 유기산과 그 종류는 비슷하나 농도가 17배나 크다고 알려져 있고, 터널에서의 연구결과는 대략 1.5~2.3배 정도 CH₃COOH가 HCOOH보다 높은 농도를 보인다고 알려져 있다. 식물에 의한 직접 방출의 경우는 CH₃COOH/HCOOH의 조성비가 2.1~2.5 사이(Chebbi *et al.*, 1996)라고 밝히고 있다. 결국

여러 가지 기원들의 조성비를 살펴볼 때 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 대기 중에 많이 존재한다는 것을 보여주고 있으나 열대 숲지역의 빗물 중에는 실제 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 더 높은 농도를 나타낸다. 이러한 원인은 열대 숲지역에서 1차적으로 방출되는 휘발성 올레핀인 isoprene의 광산화반응에 기인한 HCOOH 의 생성(Munger *et al.*, 1989) 때문이다. 열대 savannah 지역의 연구결과 $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 조성비가 1보다 더 큰 결과를 보이고 있는데 이는 초목의 연소에 의한 유기산의 직접 방출보다는 대기중의 휘발성 유기화합물의 광산화반응(Sanhueza *et al.*, 1992)에 의한 영향이 크기 때문이다. 따라서 이러한 유기산의 생성 과정은 온대지역의 경우에도 열대지역에 비해서 상대적으로 작은 양이 방출되지만 오염되지 않은 청정지역 낙엽수림 지역근처에서는 식물의 비성장기에서 성장기로 갈수록 유기산의 농도증가와 함께 $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 비를 증가(Granby *et al.*, 1997)시키는 결과를 나타낼 것이다. Andreae 등은 유기산 성분의 조성을 이용하여 유기산의 기원과 isoprene의 대기 중 유기산의 농도에 대한 기여 정도를 밝혔다. 연구결과 미국의 동부인 Tallahassee와 아마존지역(Manaus, Brazil)에서 pyruvic acid ($\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{COOH}$) 농도와 HCOOH 의 농도가 여름 동안 비슷한 수치를 보였다. 이들은 아마존 지역의 pyruvic acid 농도와 HCOOH 와 pyruvic acid의 비가 이 지역에서 방출되는 isoprene의 광산화 과정에 의한 결과로 보았으며, 이러한 증거로 1987년에 Jacob과 Wofsy가 제시한 예측모델의 결과를 제시하였다. 또한 오염지역과 청정지역(Amazon Basin)의 대기분진과 빗물 용액 중에서 HCOOH 농도가 서로 비슷하여 HCOOH 는 생물학적인 방출과 이어서 일어나는 광화학 반응이 대기 중 HCOOH 의 대부분을 차지한다고 제안하였다. 또한 HCOOH 와 pyruvic acid 비가 비슷한 것은 유기산들이 동일한 과정에 의해 생성되어지며, pyruvic acid와 HCOOH 모두 생물학적인 방출과 휘발성 유기화합물 성분들의 광화학적 산화의 산물이라는 가정을 제안하였다. 결국 온대지역과 열대지역 대륙의 대기 중에 있는 이들 유기산 성분들의 농도에 isoprene의 광산화반응이 상당한 정도로 기여(Andreae *et al.*, 1987 ; Brewer *et al.*, 1984)하고 있음을 알 수 있다.

유기산의 부피가중 평균농도를 계절별로 비교하여 Figure 5에, 또 유기산의 농도를 우기인 식물의 성장기(growing season)와 건기인 식물의 비성장기(nongrowing season)로 분류하여 Table 7에 비교하였다. 또한 식물의 성장기와 비성장기에 HCOO^- 와 CH_3COO^- 간의 상관성을 조사하여 Figure 6과 Figure 7에 나타내었다.

제주 지역 강우의 유기산 성분(HCOOH_T , CH_3COOH_T) 분석 결과를 보면 유기산의 농도는 1997년과 1998년의 경우 4계절 중 봄철을 중심으로 높은 경향을 보였다. 그러나 1998년

겨울(1998년 12월~1999년 2월)에는 두 지역에서 모두 높은 농도를 보였다. 이러한 현상이 일시적인 것인지 아니면 계절적 경향인지는 좀 더 장기적으로 데이터를 축적한 후에 그 원인을 밝혀야 할 것으로 보인다. 또한 Table 7에서 보듯이 식물의 성장기와 비성장기에 유기산의 농도를 비교한 결과 식물의 성장기에는 HCOOH_T 가 CH_3COOH_T 보다 높은 농도를 보였으나 비성장기에는 반대로 CH_3COOH_T 가 HCOOH_T 보다 큰 농도를 보였다. 그러나 $\text{HCOOH}_T/\text{CH}_3\text{COOH}_T$ 의 비는 식물의 비성장기보다 성장기에 더 큰 값을 나타내었고, 제주시보다 1100 고지에서 더 큰 차이를 보였다. 특히 식물의 성장기에 1100 고지에서 $\text{HCOOH}_T/\text{CH}_3\text{COOH}_T$ 의 비가 1보다 큰 것으로 조사되었다. 또한 HCOO^- 와 CH_3COO^- 간의 상관계수를 구해 본 결과 식물의 성장기와 비성장기에 대해 1100 고지에서는 각각 $r = 0.911$ 와 $r = 0.400$, 제주시에서는 각각 $r = 0.843$ 와 $r = 0.640$ 로 상관관계는 식물의 비성장기에 비해 성장기에 더욱 큰 상관성을 나타내는 것으로 조사되었다. 아울러 제주 지역의 경우 해양의 영향을 많이 받기 때문에 유기산의 기원에 대한 해양 영향을 고려해 볼 필요가 있다. 아직까지 유기산에 대한 해양의 영향을 고려한 연구는 많이 부족한 상태이나 Galloway 등이 Bermuda에서 연구한 결과를 보면 유기산의 기원을 해양 미생물에 의해 발생하는 알파-올레핀의 광산화 반응의 결과라고 제안하였고 또 해양 표면에서 해양 식물성 플랑크톤이 isoprene을 방출한다는 보고(Chebby *et al.*, 1996)도 있다.

또한 제주 지역에서 유기산의 기원은 인위적인 요인으로 주변의 지역적인 오염원에 의한 영향을 고려해 볼 수 있다. 유기산을 방출할 수 있는 인위적인 오염원으로는 자동차와 난방 연료의 사용(Khare *et al.*, 1997)을 고려할 수 있고, 이 경우 HCOOH_T 에 비해 CH_3COOH_T 가 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되어 있다. 1100 고지와 제주시 지역 두 지점에서 $\text{HCOOH}_T/\text{CH}_3\text{COOH}_T$ 의 비를 비교해 보면 1100 고지에서는 식물의 성장기를 제외하면 모두 1보다 작은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 유기산의 기원이 자동차나 난방연료 등과 같은 인위적 오염원이 영향을 미치는 것으로 볼 수 있고, Table 7에서 보듯이 제주시 지역 강우 중의 유기산은 식물의 성장기와 비성장기 모든 기간에 걸쳐 자동차나 난방 연료 등과 같은 인위적 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 끝으로 1998년 겨울을 중심으로 이 기간의 유기산 농도는 약간 특이한 경향을 나타내고 있다. 앞에서도 기술했듯이 이 시기에는 두 지점에서 모두 HCOO^- 와 CH_3COO^- 간의 상관성이 나타나지 않고 있고, 또한 유기산의 농도가 큰 값을 보이고 있다. 그리고 유기산의 농도비 $\text{HCOOH}_T/\text{CH}_3\text{COOH}_T$ 가

1100 고지에서는 1보다 훨씬 작고, 제주시에서는 전년과 비슷한 값을 보이고 있다. 따라서 이시기의 유기산 발생은 어느 한가지 요인보다는 여러 가지 발생 요인이 복합적으로 작용한 것으로 추정된다.

이상과 같이 1100 고지와 제주시 강우의 유기산 분석 결과로부터 제주 지역 대기 중 유기산의 기원을 추정해 본 결과 유기산은 식물에 의한 자연적인 발생원, 자동차와 난방연료 등에 의한 인위적 발생원이 동시에 기여하고 있는 것으로 보인다. 또 제주시 지역이 식물의 비성장기에 인위적인 오염원의 영향을 더 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 7. Seasonal comparison of formic and acetic acid concentrations(VWM, μ mol/L)

Site	Growing season ¹⁾			Nongrowing season ²⁾		
	HCOOH _T	CH ₃ COOH _T	HCOOH _T / CH ₃ COOH _T	HCOOH _T	CH ₃ COOH _T	HCOOH _T / CH ₃ COOH _T
Cheju City	2.44	3.14	0.78	1.99	4.98	0.40
1100 Site	1.33	1.05	1.27	0.77	1.96	0.39

in rainwater.

¹⁾Growing season (from March to August)

²⁾Nongrowing season (from September to February)

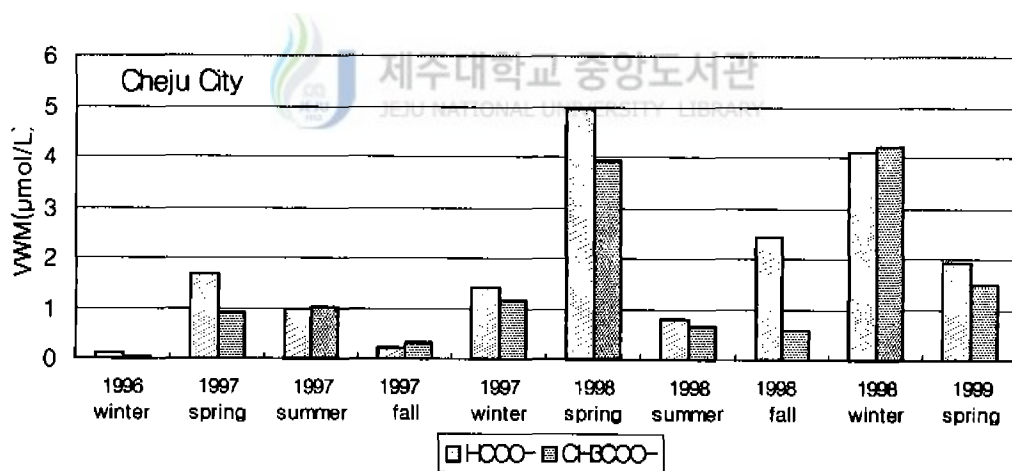
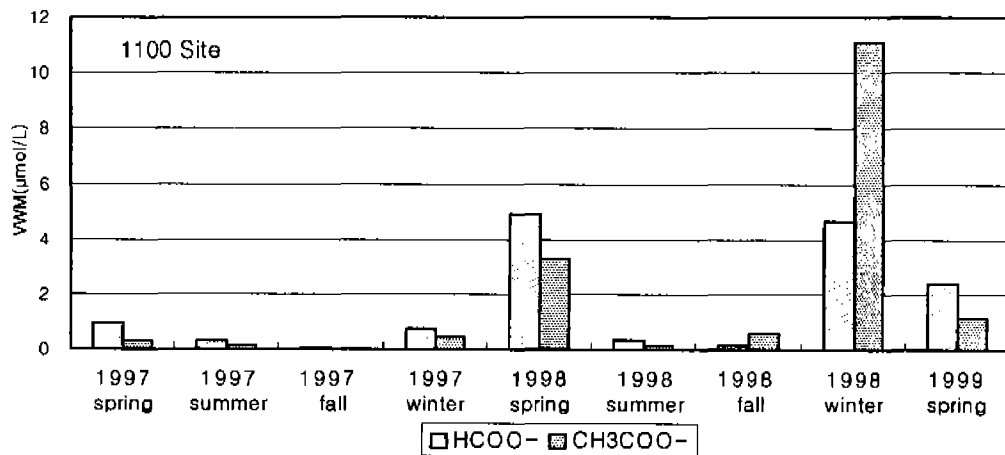


Figure 5. Seasonal comparisons of volume-weighted mean concentrations of formate and acetate.

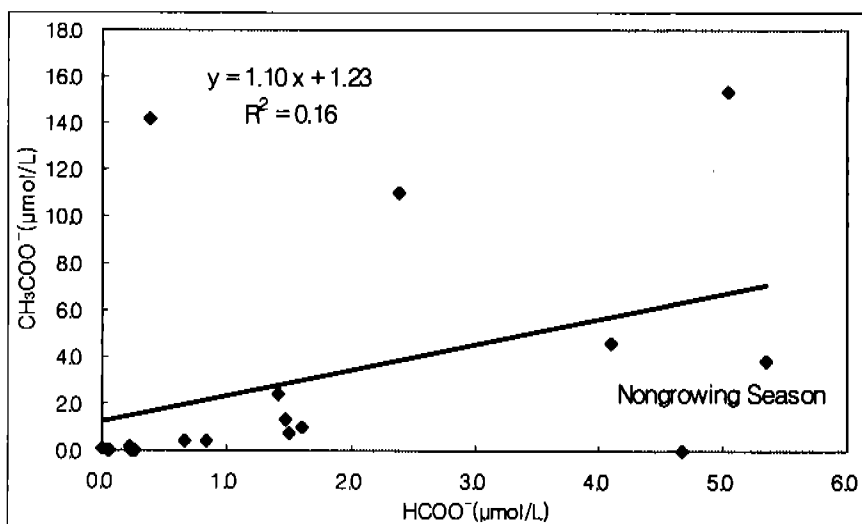
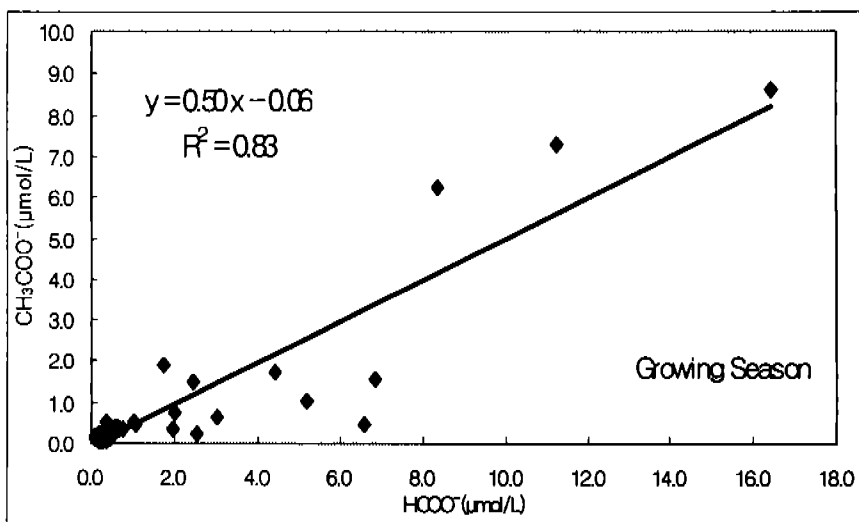


Figure 6. Reduced major axis regressions between formate and acetate in rainwater at 1100 Site.

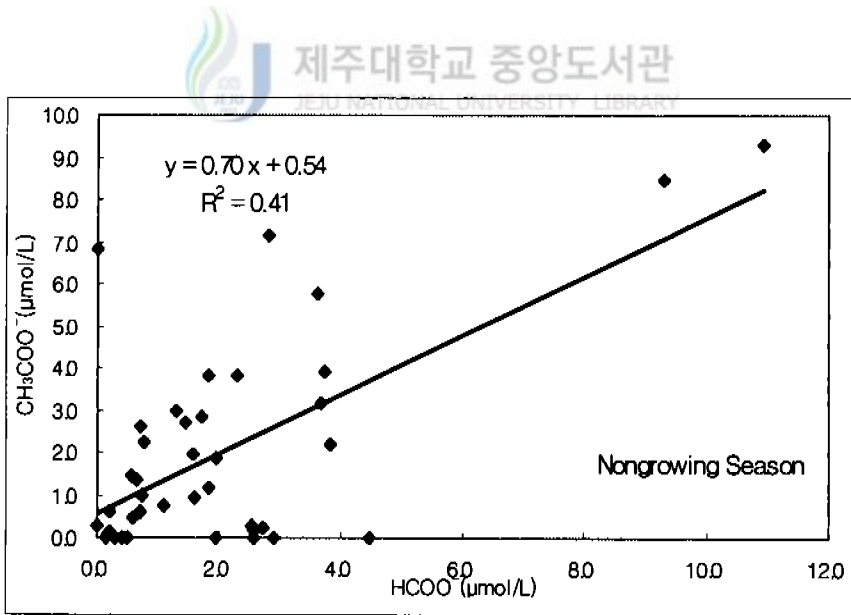
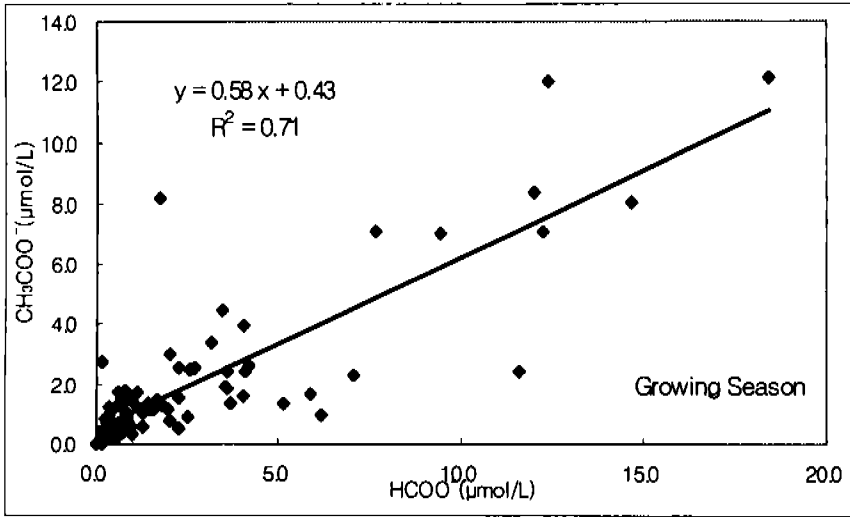


Figure 7. Reduced major axis regressions between formate and acetate in rainwater at Cheju city.

4. 강우의 산성화 및 유기산의 기여도

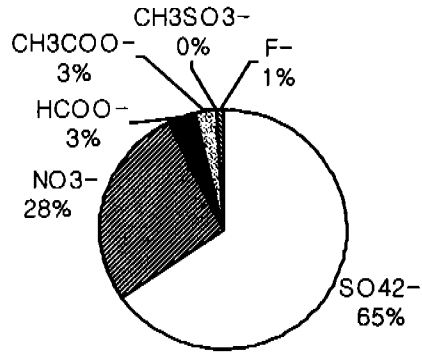
한라산 1100 고지와 제주시 지역 강우의 주요 성분들 중에서 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량농도를 조사하였다. 만일 대기 중에서 산과 염기의 중화반응이 Table 8에 포함된 성분들만으로 일어나고 있다면 음이온 당량농도의 합과 양이온과 수소이온 당량농도의 합은 일치(Legrand *et al.*, 1996)하여야 한다. Table 8을 보면 두 지역에서 모두 산성 음이온의 당량농도의 합이 염기성 양이온 당량농도의 합보다 약간 큰 값을 보이고 있다. 이는 일부 염기성 양이온이나 산성 음이온 분석시 오차가 발생되었거나 pH 측정시 오차가 발생했을 가능성이 있음을 의미한다. 아니면 해염 성분 등 미 분석된 알칼리 성분에 기인한 오차일수도 있다. 제주지역의 강우 성분들은 해양의 영향을 지배적으로 받고 있으므로 해염의 알칼리 성분에 의한 중화반응(Galloway *et al.*, 1989)의 가능성도 배제할 수 없을 것으로 보인다. 제주 지역 강우에 산성 물질과 염기성 성분들의 유입은 전체적으로 1100 고지보다 제주시에서 높게 나타났고, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비는 제주시 강우가 1.8, 1100 고지 강우가 2.3으로 이러한 결과는 국내의 다른 지역(이동수외, 1999)과 거의 유사한 것으로 나타났다.

Figure 8에 산성 음이온 5종의 상대적인 조성비를 나타내었다. 강우의 산성화는 1100 고지 강우에서 약 93%가 무기산(SO_4^{2-} , NO_3^-)에 의해 일어나고 있고, 유기산의 기여도는 약 6% 정도인 것으로 나타났다. 또 제주시의 경우 산성화의 91%가 무기산에 의해 일어나고 있으며, 유기산 성분의 기여도는 약 7%정도인 것으로 조사되었다. 한편 Galloway 등은 세계 여러 청정지역과 미국의 Virginia지역의 빗물의 산성도에 대한 유기산의 기여 정도를 조사하여 San Carlos지역($01^\circ 54' \text{ N}$, $67^\circ 03' \text{ W}$)은 66%, Katherine지역($14^\circ 28' \text{ S}$, $132^\circ 18' \text{ E}$)은 41%, Amsterdam지역($37^\circ 47' \text{ S}$, $77^\circ 31' \text{ E}$)은 13% 정도임을 확인하였고, Poker Flat지역($67^\circ 07' \text{ N}$, $147^\circ 29' \text{ W}$)과 Bermuda지역($32^\circ 19' \text{ N}$, $64^\circ 45' \text{ W}$)에서는 유기산의 기여도가 그리 크지 않다는 것을 확인하였다. 또한 미국의 Virginia 지역은 강우의 산성도에 대한 유기산의 기여도가 16%임을 확인하였으며, NADP자료를 이용해 유기산의 기여도가 18%~35%에 이른다는 것(Galloway *et al.*, 1982; Keene *et al.*, 1984)을 확인하였다. 제주지역의 경우 유기산에 의한 강우의 산성화는 본 연구의 결과를 통해 살펴보면 높지 않은 것으로 확인되었다. 또 유기산은 무기산에 비해 약산이며 상당히 작은 양이고, 토양이나, 수계, 식물의 표면에 떨어지면 미생물의 활동으로 바로 생분해되기 때문에 환경 생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져 있다.

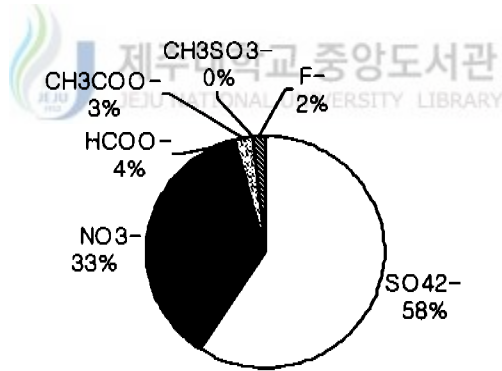
Table 8. Volume-weighted mean concentrations($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater.

Cheju City				1100 Site			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	15.46	nss SO ₄ ²⁻	32.7	H ⁺	12.46	nss SO ₄ ²⁻	26.28
nss Ca ²⁺	6.04	NO ₃ ⁻	18.07	nss Ca ²⁺	4.51	NO ₃ ⁻	11.16
NH ₄ ⁺	21.37	F ⁻	0.91	NH ₄ ⁺	16.41	F ⁻	0.31
total	42.87	HCOO ⁻	2.17	total	33.38	HCOO ⁻	1.40
		CH ₃ COO ⁻	1.41			CH ₃ COO ⁻	1.11
		CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06			CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05
		Total	55.32			Total	40.31





1100 Site



Cheju City

Figure 8. Compositions(%) of acidic ions in rainwater.

5. 중화인자

중화인자(neutralization factor)를 구하여 염기성 인자들의 중화율과 산성물질 중의 기체성분의 비율을 조사하였다. 중화인자는 다음의 식(Galloway *et al.*, 1989)으로부터 구하였으며 식에서 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$, $[nss-Ca^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

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

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

위의 식에 의해 계산한 중화인자를 Table 9에 수록하였다. 연구 기간 중 두 지역에서 대표적인 염기성 성분인 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 에 의한 중화는 1100 고지에서 0.503, 제주시에서 0.495 정도로 나타나 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 또 두 지역에서 모두 NH_3 에 의한 중화가 가장 활발히 진행되었고 NH_3 에 의한 중화율은 39% 정도인 반면 Ca^{2+} 에 의한 중화는 11% 정도인 것으로 확인되었다. 또한 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 자유산성도(free acidity)는 28%~30%의 범위를 보였다. 한편, 국내 다른 도서 지역인 안면도과 울릉도의 경우 NH_4^+ 의 중화인자가 각각 0.608, 0.461, Ca^{2+} 의 중화인자가 각각 0.364, 0.432로 제주지역의 결과에 비해서는 모두 높은 값을 보이고 있다. 또한 자유산성도는 안면도, 울릉도가 각각 36%, 24%(이동수의, 1999)로 제주 지역과 비슷한 값을 보이고 있다. 따라서 국내의 다른 청정지역과 비교했을 때 제주 지역은 NH_3 , $CaCO_3$ 외에 다른 염기성물질이 대기중의 산성물질을 중화한다고 해석할 수 있고, 안면도과 울릉도는 NH_3 와 $CaCO_3$ 에 의한 중화인자가 모두 높음에도 불구하고 자유산성도가 비슷한 것으로 보아 다른 산성 요인이 있을 수 있음을 나타낸다. 이와 같은 결과는 특히 제주도와 여건이 유사하고 해양의 영향을 많이 받고 있는 울릉도 지역 강우에서도 산성화와 중화특성은 제주와 다른 양상을 나타낼 수 있음을 암시해 준다.

Table 9. Comparison of neutralization factors by NH_4^+ and Ca^{2+} .

1100 Site			Cheju City		
NH_4^+	nss- Ca^{2+}	Free acidity (%)	NH_4^+	nss- Ca^{2+}	Free acidity (%)
0.392	0.111	30	0.386	0.109	28

* nss- Ca^{2+} : non-sea salt Ca^{2+}

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

IV. 결 론

한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 1996년 10월부터 1999년 5월까지 강우 시료를 채취하고 강우의 주요 수용성 성분들을 분석하여 그 결과로부터 분석 신뢰도를 조사하고, 제주 지역 빗물의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제주지역 강우의 부피가중평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.8, 4.9로 대체적으로 약산성을 나타내었고, 부피가중평균 전기전도도는 각각 $14.4 \mu\text{S/cm}$, $26.8 \mu\text{S/cm}$ 로 비교적 순수한 상태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.
2. 이온수지 비교법, 전도도 비교법, 산분을 비교법으로 강우 분석 데이터의 신뢰도를 확인한 결과 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수(r)는 1100 고지와 제주시 강우에서 각각 0.984, 0.962으로 양호한 상관성을 보였다. 또 분석 결과로부터 계산한 이론 전도도와 측정 전도도간의 상관계수(r)는 각각 0.994, 0.989로 역시 큰 상관성을 보였다. 또한 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수(r)는 각각 0.938, 0.939로 양호한 상관성을 나타내었다.
3. 강우 성분 분석 결과 가중평균농도는 1100 고지에서 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로, 또 제주시에서 $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} \geq \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 조사되었다.
4. 해염 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 함량은 1100 고지에서는 양이온의 53%, 음이온의 45%, 제주시에서는 양이온의 67%, 음이온의 61%로 제주 지역 강우는 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 확인되었다. 반면에 인위적 오염물질인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도는 국내 타 지역에 비해 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.
5. 제주지역 강우의 산성화는 주로 무기산에 의해 영향을 받고 있으며, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 기여도는 1100 고지 강우에서 93%, 제주시 강우에서 91% 정도인 것으로 나타났다. 또한 대표적인 염기성 성분에 의한 중화인자를 구해 본 결과 1100 고지와 제주시 강우에서 NH_3 와 CaCO_3 의한 중화율이 모두 39%, 11% 정도인 것으로 확인되었다.

6. HCOO^- 와 CH_3COO^- 성분을 분석하여 유기산의 특성과 강우의 산성화 기여도를 조사한 결과 대체적으로 CH_3COOH_T 가 HCOOH_T 보다 높은 농도를 나타내었고, 식물의 성장기간에 1100 고지에서는 HCOOH_T 가 CH_3COOH_T 보다 높은 농도를 보였다. 또한 강우의 산성화에 대한 유기산의 기여도는 1100 고지에서 6%, 제주시에서 7%인 것으로 조사되었다.



참 고 문 헌

1. 강공언, 임재현, 김희강 (1997) 서울지역 강수 산성도의 장기적인 경향분석, 한국대기보전학회지, 13(1), 9-18.
2. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상, 한국대기환경학회지 15(4), 393-402.
3. 강창희, 허철구 (1992) 제주시 지역 대기분진의 화학적 조성 연구, 제주대학교 기초과학연구소 논문집, 5(1), 33-45.
4. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.
5. 김진, 박종용, 한화진, 허황 (1994) "환경화학 : 자연수", 천문각, 121-123pp.
6. 김양균외 (1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I),(II), 과학기술처 연구보고서.
7. 문길주외 (1997) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 과학기술처 연구보고서.
8. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
9. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
10. 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995) 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 253-262.
11. 오택섭 (1998) "사회과학 데이터 분석법 SAS · SPSS/PC+ : 다변인 회귀분석", 나남출판, 307-343pp.
12. 이동근 (1995) 산성비 원인물질 저감방안에 관한 연구 I -저감기술선택모형개발을 중심으로-, KETRI/1995/RE-17 연구보고서, 15-17.
13. 이동수, 이보경, 홍승희 (1999) 한반도 산성비 강하실태와 향후전망, 한국대기환경학회 1999년도 춘계학술대회 논문집, 121-124.
14. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
15. 장광미, 이호근, 서명석, 박경윤, 강창희, 허철구, 심상규 (1996) 1994년 자료에 나타난

- 제주도 고산에서의 SO₂ 농도 변화특성, 한국대기보전학회지, 12(5), 541-554.
16. 정상림, 임근욱 (1992) 산성비; 산성비의 논쟁배경, 원탑문화, 3pp.
 17. 허철규, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경 연구논문집, 2(1), 59-75.
 18. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구 : 1997~1998년 강수의 산성화 및 중화특성, 제주대학교 일반대학원 석사학위논문, 43-44pp.
 19. 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.
 20. 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.
 21. Arimoto 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.
 22. Arndt R. L., G. R. Carmichael (1995) Long-range transport and deposition of sulfur in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2283-2288.
 23. Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationship in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
 24. Avila A. (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmospheric Environment*, 9, 1363-1365.
 25. Ayers G. P. and M. J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379-389.
 26. Bhatti N., B. Streets, and W. Foell (1992) Acid rain in Asia, *Environ. Manage. N.Y.*, 16, 541-562.
 27. Brewer D. A., M. A. Ogliaruso, T. R. Augustsson, and J. S. Levine (1984) The Oxidation of Isoprene in the Troposphere: Mechanism and model calculations, *Atmospheric Environment*, 18(12), 2723-2732.
 28. Carmichael G. R., M. Ferm, S. Adikary, J. Ahmad, M. Mohan, M. S. Hong, L. Fook, C. M. Liu, M. Soedomo, G. Tran, K. Suksomsank, D. Zhao, R. Arndt and L. L. Chen

- (1995) Observed regional distribution of sulfur dioxide in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2289-2294.
29. Carmichael G. R., M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
30. Chebbi A., and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249.
31. Chen Li-Ling, Gregory R. Carmichael, Min-Sun Hong, Hiromasa Ueda, Sang Shim, Chul H. Song, Y. P. Kim, Richard Arimoto, Joseph Prospero, Dennis Savoie, Kentaro Murano, John K. Park, Ho-Geun Lee, and C. Kang (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
32. Foell W., C Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J. P. Hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylenstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, Zhao D (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
33. Galloway J. N., and G. E. Likens (1976) Calibration of collection procedures for the determination of precipitation Chemistry, *Water, Air and Soil Pollution*, 6, 256-258.
34. Galloway J. N., and G. E. Likens (1978) The collection of precipitation for chemical analysis, *Tellus*, 30, 75-81.
35. 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.
36. Galloway J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO^- and CH_3COO^- in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
37. Granby K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403-1415.
38. Grosjean D. (1989) Organic Acids in Southern California Air: Ambient Concentrations, Mobile source Emissions, in Site Formation and Removal Processes, *Environ. Sci.*

Technol., 23, 1512.

39. Hansen L. D. and D. J. Eatough (1991) Organic chemistry of the atmosphere; Organic Oxysulfur Compounds in the Atmosphere, CRC Press, 222pp.
40. 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), 2539.
41. Hofmann U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork, J. Kesselmeier (1997) Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions, *Atmospheric Environment*, 31(9), 1277-1278.
42. Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.
43. Keene W. C. and J. N. Galloway (1984) Organic acidity in precipitation of North America, *Atmospheric Environment*, 18(11), 2491-2497.
44. Keene W. C., and J. N. Galloway (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding, *Tellus*, 40B, 322-334.
45. Khare P., G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, S. S. Srivastava (1997) HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3872-3873.
46. Khwaja H. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.
47. Kim Young Pyo, Jong Hoon Lee, Nam Jun Baik, Jin Young Kim, Shang Gyoo Shim, and Chang Hee Kang (1998a) Summertime Characteristics of Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905-3915.
48. Kim Y. P., S. G. Shim, K. C. Moon, C. G. Hu, C. H. Kang, and K. Y. Park (1998b) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *J. Applied Meteorology*, 37(10), 1117-1126.
49. Kramer M., M. schule, L. schutrz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.

50. 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.
51. Kumar N., U. C. Kulshrestha, P. Khare, A. Saxena, K. M. Kumari and S. S. srivastava (1996) Measurements of Formic and Acetic levels in the vapour phase at dayalbagh, Agra, India, *Atmospheric Environment*, 30(20), 3545-3546.
52. Legrand M., and M. D. Angelis (1996) Light carboxylic acids ic Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4129-4132.
53. 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.
54. Miles L. J., and K. J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chmistry data for new york, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
55. Sanhueza E., M. C. Arias, L. Donoso, N. Graterol, M. Hermoso, I. Marti, J. Romero, A. Rondon, and M. Santana (1992) Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region, *Tellus*, 44B, 54-62.
56. Sanhueza E., L. Figueroa, and M. Santana (1996) Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela, *Atmospheric Environment*, 30, 1861-1873.
57. Sequira R., and F. Lung (1995) Acritical 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.
58. Solorzane (1969) Determination of Ammonia, *Limnology and Oceanography*, 14, 799-800.
59. Stumm W. and J. J. Morgan (1981) "Aquatic chemistry", Wiley, New York, 180pp.
60. Weatherburn M. W. (1967) Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia, *Analytical Chemistry*, 39, 971-974.