J. of Basic Sciences, Cheju Nat'l Univ
13(1), 73~82, 2000

기초과학연구 제주대학교
13(1), 73~82, 2000

제주지역 강우의 분석 및 분석 데이타의 신뢰도 조사

강창희, 김원형, 정덕상, 변경희
제주대학교 자연과학대학 화학과

Analysis of Rainwater in Cheju Island and Confidence Investigation for Analytical Data

Chang-Hee Kang, Won-Hyung Kim, Duk-Sang Jung, and Kyung-Hee Byun
Department of Chemistry, Cheju National University

Abstract

The rainwater samples were collected from the 1100 Site of Mt. Halla and Cheju city during the period of March in 1997 to August in 1998, and the major soluble ions were analyzed and their analytical confidence has been investigated. The volume weighted mean values of pH in 1100 Site and Cheju city were 4.87 and 4.82, respectively, and those of electrical conductivity were 16.0 and 23.3 μS/cm. The mean concentrations of ions in 1100 Site were in the order of Cl^->Na^+>SO_4^{2-}>NH_4^+ >H^+>NO_3^->Mg^{2+}>Ca^{2+}>K^+> $HCOO^-$>CH_3COO^->F^->HCO_3^->$CH_3SO_3^-$, and those in Cheju city were the same order except that NO_3^- was higher than H^+. The comparison between several correlation coefficients has been applied for the investigation of analytical confidence, such as equivalent concentrations sum, the measured and calculated conductivity, and the acid fraction. The correlation coefficients between cation and anion equivalent concentrations sum were 0.981 and 0.960, respectively, in 1100 Site and Cheju city, and those of the calculated and measured electric conductivity in two regions were 0.989 and 0.993, respectively, so that the analytical data has been shown to be in good reliabilities. Also, the correlation coefficients between the acid fractions from the equivalent concentrations of ions and those from the measured pH and electric conductivity were 0.966 and 0.936, respectively, in two areas, so that these results also have shown a quite satisfactory analytical confidence.

Key words : rainwater, analytical confidence, electrical conductivity, acid fraction

1. 서 론

강수의 산성화는 화산 활동, 해양에서 발생하는 DMS(dimethyl sulfide)의 산화, 낙뢰, 유기물의 분해 등 자연적으로 발생하는 산성 물질들에 의해 일어날 수 있도 있지만 이보다는 화석연료의 사용과 더 큰 관련성을 갖고 있고 산업시대의 최대 산물로 인식되고 있다. 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안되는 기간에 인위적 요인에 의해 강수의 산성화가 급진전되고 있으며, 최근 고도의 산업화와 함께 급격히 심화되고 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(김양균 등, 1990). 「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서에 의하면 1990년에 3,400만톤으로 추산되던 아시아 지역 SO_2 총 배출량이 2020년에는 1억1천만톤 정도로 증가하고, 북미와 유럽 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 예측되고 있다. 이 경우 중국, 한국, 태국 등의 지역에서는 연간 평방미터 당 10g 정도의 황이 대지에 축적되고, 중국의 일부 공업지역에서는 연간 평방미터 당 27g 정도의 황이 낙하할 것으로 예측되고 있다. 이처럼 SO_2 배출량이 크게 증가하는 것은 연료의 대부분을 석탄에 의존하기 때문이다. 1990년에 약 75%이던 석탄 의존율은 2020년에도 73% 정도로 여전히 높은 수준을 유지할 것으로 예상(Arndt *et al.*, 1995; Foell *et al.*, 1995; Carmichael *et al.*, 1995)되고 있다. 특히 우리나라와 인접한 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문에 이미 많은 양의 SO_2를 방출하고 있고(문길주 등, 1997) 앞으로도 그 양이 더욱 증가될 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것이고 이들 대기오염물질 역시 한반도 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 보인다. 이처럼 중국의 동부 공업지대에서 발생된 아황산가스는 장거리 이동 현상에 의해 중국 연안과 한반도 등에 집중적으로 낙하되고 이 경우 우리나라에서는 강한 산성비가 지금보다 훨씬 더 빈번히 내릴 것으로 예상된다.

우리나라에서는 1983년 이후 환경부에서 서울을 비롯한 대도시 및 주요 공업단지를 중심으로 전국적인 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 수행(문길주 등, 1997; Carmichael *et al.*, 1997; 박경윤 등, 1994; 이호근 등, 1995; 서명석 등, 1995; 장광미 등, 1996; 김기현 등, 1997)하고 있다. 제주지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역으로 알려져 있으나 최근 중국의 오염 영향을 크게 받고 있는 것으로 추정(Chen *et al.*, 1997; Kim *et al.*, 1998a, b)되고 있다. 따라서 제주 지역에서의 강우 성분 분석 결과는 제주 지역의 대기오염 관리는 물론 갈수록 심각해지는 중국 오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다.

빗물 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료 채취와 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 달라질 수 있으며 분석 데이타들에 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 방법 외에 산분율을 비교할 경우 pH, 측정전도도, 각종 성분들의 농도를 포함하여 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 정밀도를 평가할 수 있다.

본 연구에서는 한라산 1100고지와 제주시 지역에서 강우를 채취하여 pH, 전기전도도를 측정하고 빗물에 용해된 미량 성분들을 분석하였다. 이 결과로부터 강우 분석에서의 분석 오차를 최소화하기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법을 사용하여 데이타의 신뢰도를 검토하였다.

2. 실험방법

강우 시료는 한라산 1100 고지와 제주시 지역 두 곳에 자동강우채취기(신일상사, 모델 SL-4-001) 및 수동강우채취기를 사용하여 채취하였다. 한라산 1100 고지(33° 21′ 23″ N, 126° 27′ 46″ E)는 인가와 멀리 떨어진 한라산 중턱의 해발고도 1100 m 지점에 위치해 있고 국내의 대표적인 청정지역이며 이곳의 강우 시료는 1997년 3월부터 1998년 8월까지 일주일 단위로 채취하였다. 또 제주시 지역의 강우는 제주대학교 건물 옥상(33° 26′ 50″ N, 126° 33′ 27″ E)에서 1996년 10월부터 1997년 5월까지는 수동으로 이 후 1998년 8월까지는 자동강우채취기를 사용하여 매 강우시마다 채취하였다. 채취된 강우는 실험실로 옮긴 후 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하고, 분석용 시료는 밀봉하여 4 ℃ 냉장 보관 후 분석에 사용하였다. 또한 일부는 분취하여 -20 ℃ 냉동고에 보관한 상태에서 필요시 실온에서 녹인 후 유기산이온 및 MSA(methanesulfonate) 분석 시료로 이용하였다. pH 및 전기전도도는 시료를 항온조에서 대략 25 ℃ 항온이 되도록 조절한 후 측정하였다. 이 때 pH meter는 미국 Orion사의 모델 720A 및 모델 81-02 전극을 사용하였으며, conductivity meter는 미국 YSI사의 모델 34와 모델 3040 전극, 일본 TOA사의 모델 CM-11P와 모델 CVP-101P 전극을 병행 사용하였다.

SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- 음이온은 이온크로마토그래피법(IC)으로 동시에 분석하였고, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약(99.999 % $(NH_4)_2SO_4$, 99.99 % KNO_3, 99.99 % NaCl)과 초순수(17.8 MΩ)를 사용하여 실험실에서 조제하였다. 이들 음이온은 2.4 mM Na_2CO_3 / 2.25 mM $NaHCO_3$ 용리액, IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC 분리관, ASRS suppressor, 전도도검출기를 사용하여 유속 1.0 mL/min, 시료 주입량 50 μL의 조건으로 분석하였다. F^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-, $CH_3SO_3^-$ 성분 역시 IC법으로 분석하였으며, 0.25 mM NaOH과 5 mM NaOH 용리액, IonPac AG11 및 IonPac AS11 분리관, ASRS suppressor 및 전도도검출기를 사용하여 유속 2.5 mL/min, 시료 주입량 25 μL의 조건으로 분석(Andreae *et al.*, 1988; Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998)하였다. 또한 Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 양이온은 원자흡광분광광도법으로 분석하였으며, NH_4^+는 indophenol법으로 분석하였다. 이 때 금속이온 분석용 표준용액은 Merck사의 1000 ppm 표준용액을 희석하여 사용하였고, NH_4^+ 분석용 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급 시약 $(NH_4)_2SO_4$(99.999 %)과 초순수를 사용하여 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강우시료 분석 결과

한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 채취한 총 172개 강우 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 주요 성분들을 분석하여 그 결과를 표 1에 수록하였다. 측정된 강우의 부피가중평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.87, 4.82로 측정 기간동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 1100고지와 제주시 지역이 각각 16.0 μS/cm, 23.3 μS/cm로 제주시 지역이 다소 높은 결과를 나타내었다. 또한 이 지역 강우의 주요 이온성분들의 당량농도는 1100 고지에서 $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NH_4^+ > H^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > CH_3SO_3^-$, 제주시 지역에서 $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > CH_3SO_3^-$의 순으로 두 지역이 비슷한 경향을 보였다. 여러 강우 이온들 중 두 지역에서 모두 Cl^-과 Na^+이 가장 높은 농도를 나타냈고 제주지역 강우는 내륙과는 달리 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 확인할 수 있었다. 이 때 H^+의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO_3^-의 농도는 $[HCO_3^-] = 10^{(pH-11.3)}$의 관계식(김 건 등, 1994; Avila, 1996; Stumm *et al.*, 1981)에 의해 계산하였다.

Table 1. The pH, conductivity(μS/cm) and volume-weighted mean concentrations(μeq/L) of rainwater ions.

Components	1100 Site	Cheju City
pH	4.87	4.82
Conductivity	16.0	23.3
H^+	13.4	15.2
NH_4^+	17.7	20.4
Na^+	40.4	71.6
K^+	3.6	5.5
Ca^{2+}	6.2	9.9
Mg^{2+}	8.0	14.3
SO_4^{2-}	34.6	42.0
NO_3^-	13.2	18.0
Cl^-	40.5	72.6
F^-	0.4	0.6
HCO_3^-	0.4	0.3
$HCOO^-$	1.32	1.86
$HCOOH_T$[1)]	1.41	2.02
CH_3COO^-	0.81	1.50
CH_3COOH_T[2)]	1.37	2.81
$CH_3SO_3^-$	0.06	0.07

[1)] $HCOOH_T = HCOO^- + HCOOH$,
[2)] $CH_3COOH_T = CHCOO^- + CH_3COOH$

3.2 분석 신뢰도 조사

3.2.1 이온수지 비교

모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용해된 이온들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합이 서로 정확히 일치하는 이온수지(ion balance)를 나타낼 것이다. 그러나 용액내의 모든 이온을 전부 분석할 수는 없기 때문에 실제 두 당량농도 합은 약간의 차이를 보일 수 있다. 하지만 시료의 메트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있는 강우의 경우 일반적으로 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수 값이 클수록 분석 데이타의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. 본 연구의 분석 결과에 대해 양이온 당량농도합(T_{Cation})과 음이온 당량농도합(T_{Anion})을 다음 식에 의해 계산하고 두 양간의 상관관계를 조사하여 간접적으로 분석 데이타의 신뢰도(심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982)를 확인하였다.

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

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

식에서 C_i는 이온 i의 농도(μg/mL), Z_i는 이온 i의 당량수, W_i는 이온 i의 질량이며, m은 양이온의 수, n은 양이온과 음이온 수의 합이다. 그림 1의 결과를 보면 상관계수(r)가 1100 고지와 제주시에서 각각 0.981, 0.980으로 높은 선형관계를 보였으며 분석 데이타의 신뢰도가 양호한 것으로 확인되었다. 또 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합간의 편차를 조사하여 그 결과를 표 2에 보였으며(Ayers *et al.*, 1991), 분석 데이타의 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$의 비율을 구하고 이 값과 T_{Cation}과의 관계를 그림 2에 나타내었다.

일반적으로 빗물 분석에서$(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$의 값이 0.5 이내일 때 분석 데이타의 신뢰도가 양호한 것(심상규외, 1994)으로 평가되고 있다. 이때 0.5의 값은 절대 기준은 아니며 연구 목적에 따라 약간의 변동이 가능한 것(Galloway *et al.*, 1978; Liken *et al.*, 1987)으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 총 172개의 데이타 중에서 7개를 제외한 모든 데이타가 이 범위를 만족시키는 것으로 확인되었다.

Table 2. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression results		% imbalance[1)]	
1100 Site			
Number of points	64	<10% imbalance	34
Slope	0.9927	10%-20% imbalance	17
Intercept	6.4099	20%- 50% imbalance	13
Correlation coefficient(r)	0.981	>50% imbalance	0
Cheju City			
Number of points	108	<10% imbalance	42
Slope	0.9316	10%- 20% imbalance	31
Intercept	7.3986	20%- 50% imbalance	28
Correlation coefficient(r)	0.980	>50% imbalance	7

[1)] % imbalance = $(T_{Cation}-T_{Anion})\times100 / (T_{Cation}+T_{Anion})\times0.5$

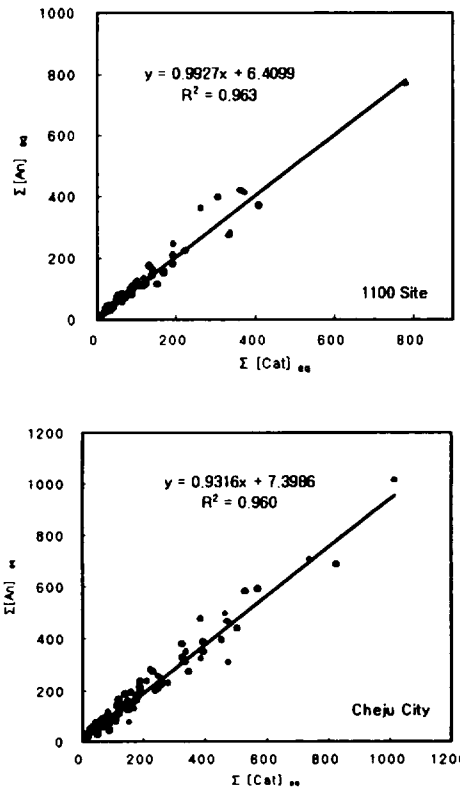

Fig. 1. Correlations of the sum of anions and cations.

그림 1, 그림 2와 표2의 결과를 보면 이온 농도가 낮은 시료일수록 % imbalance가 크게 벗어나 분산도가 커지며 이온수지의 상관성에 대한 기여도가 낮고, 농도가 높은 시료일수록 % imbalance 및 분산도가 작고 이온수지의 상관성에 대한 기여도가 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 경향은 주로 미량분석을 요하는 실험에서 나타나는 결과이며 이와 같은 방법으로 신뢰도를 조사할 경우 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들에 대해서는 확인을 위한 재분석을 실시할 필요가 있다.

3.2.2 측정 전도도와 이론 전도도 비교

용액의 이온 농도가 충분히 낮아서 이온들 사이의 상호작용을 거의 무시할 수 있을 때 이온 성분들의 몰 전도도는 이온 농도에 의해 결정되며, 일반적으로 이온세기가 10^{-4} M 이하인 용액에서는 이온 성분들의 당량 전도도 및 농도를 이용하여 용액의 전도도를 계산(Sequeira *et al.*, 1995)할 수 있다.

빗물의 경우 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이러한 방법으로 이론 전도도를 계산할 수 있으

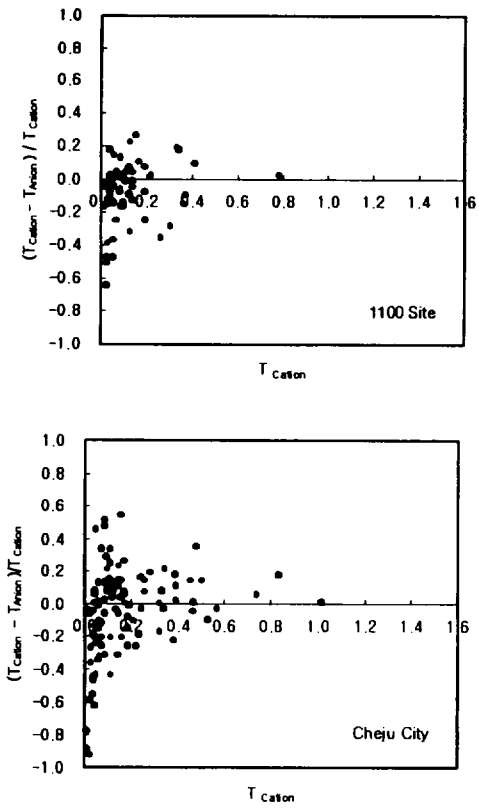

Fig. 2. Scattergrams of $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$ vs. T_{Cation}.

며 이를 측정 전도도와 비교하면 간접적으로 분석 데이타의 신뢰도를 평가할 수 있다. 즉 강우의 수용성 이온 분석 결과로부터 이론 전도도를 다음 식에 의해 계산(Kramer *et al.*, 1996)하고 그 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석 오차나 전도도 측정 오차를 확인할 수 있고 분석 과정에서 발생할 수 있는 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다.

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

식에서 $\Lambda_{eq\,H^+}$는 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq,i}$와 $\Lambda_{eq,i}$는 i 이온의 당량농도(μeq/L)및 당량전도도(μS/cm)이다. 분석 데이타를 이용하여 계산한 이론 전도도(σ_{Cal})와 측정 전도도(σ_{Mea}) 사이의 상관관계를 그림 3에 나타내었다. 두 전도도 간의 상관계수(r)는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.989, 0.993으로 우수한 상관성을 나타내었으며 본 연구의 분석 결과들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분석 데이타의 분산 정도를 알아보기 위하여 $(\sigma_{Mea}-\sigma_{Cal})/\sigma_{Mea}$와 σ_{Mea}간의 관계를 그림 4에 도시하였다.

본 연구의 데이타는 대부분 $(\sigma_{Mea}-\sigma_{Cal})/\sigma_{Mea}$가 0.25 이하의 분산도(심상규 등, 1994 ; Galloway *et al.*, 1978)를 보였고 단지 제주시 지역 데이타 중 4개의 데이타가 이 범위를 벗어났으며 신뢰도가 비교적 양호한 것으로 평가되었다.

한편 이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로서 $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$에 대한 계산 전도도와 측정 전도도 차이의 백분율, 즉 $(\sigma_{Cal}-\sigma_{Mea})\times 100/\sigma_{Mea}$의 관계(Miles *et al.*, 1982)를 이용할 수 있으며 이 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 데이타가 원점에 가까이 집중되어 분산도가 작을수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. 대체적으로 1100 고지의 데이타가 제주시보다 높은 신뢰도를 보였고, 1100 고지의 결과는 일부 시료에서 양이온 농도가 낮거나 음이온 농도가 높은 경향을 보이면서 양이온과 음이온의 분석 오차가 비슷한 것으로 나타났다. 반면에 제주시 지역의 결과는 양이온 분석 오차가 큰 경향을 보였고 전도도 측정 오차나 음이온 분석 오차는 상대적으로 작은 특징을 보였다.

3.2.3 산분율 비교

빗물에 용해된 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 수소이온 농도와 각 양이온 또는 각 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하게 된다. 그러나 산분율은 모든 이온들의 농도 분석결과가 없어도 용액의 전도도, pH를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량

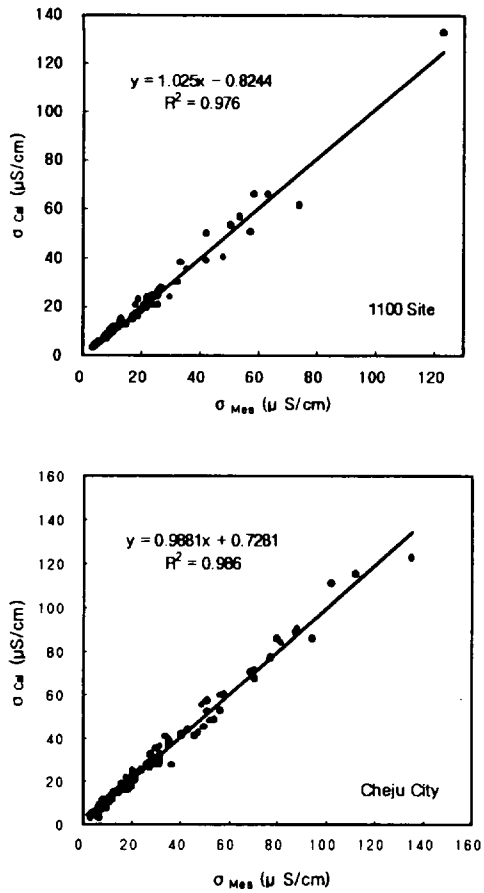

Fig. 3. Correlations of the calculated and measured conductivities.

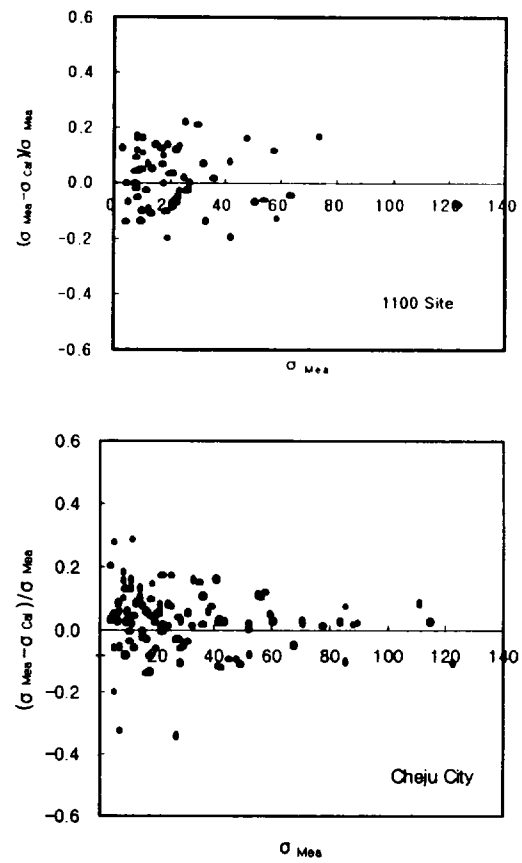

Fig. 4. Scattergrams of $(\sigma_{Mea}-\sigma_{Cal})/\sigma_{Mea}$ vs. σ_{Mea}.

전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용해서 식(2)에 의해 계산(Kramer *et al.*, 1996)이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 보다 포괄적인 방법으로 분석 데이타의 신뢰도를 확인할 수 있다.

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

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

식에서 $\overline{\Lambda}_{eq\,Cat}$는 양이온들의 농도가중 평균당량전도도이고, $\overline{\Lambda}_{eq\,An}$은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도이며, $\Lambda_{eq\,H^+}$는 H^+의 당량 전도도이다. 본 연구의 172개 강우 시료들에 대해 측정한 pH와 분석 결과로부터 식(1)에 의해 산분율을 구하고, 또 각 시료들에 대해 측정한 pH와 전기 전도도를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을

계산하였다. 또한 이 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 그림 6에 도시하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 이 두 경우의 AF간에는 상관계수(r)가 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.966, 0.936으로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이타들은 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

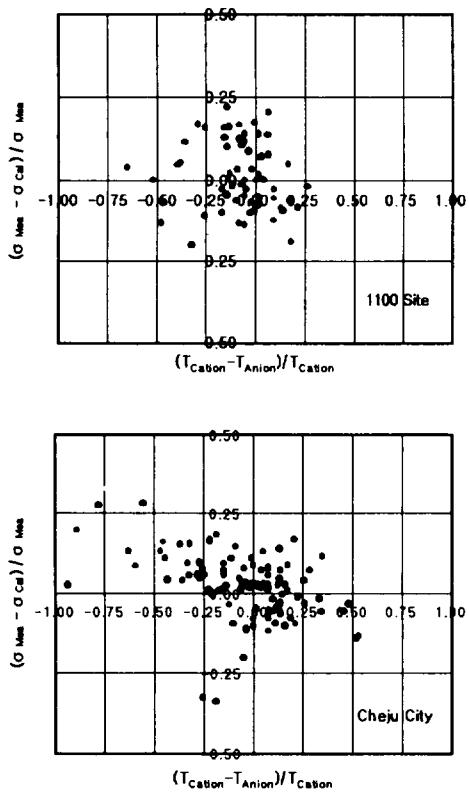

Fig. 5. Scattergrams of $(\sigma_{Mea}-\sigma_{Cal})/\sigma_{Mea}$ vs. $(T_{Cation}-T_{Anion})/T_{Cation}$.

4. 결 론

청정지역인 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 강우 시료를 채취하여 주요 수용성 성분들을 분석하고 그 결과로부터 분석 데이타의 신뢰도를

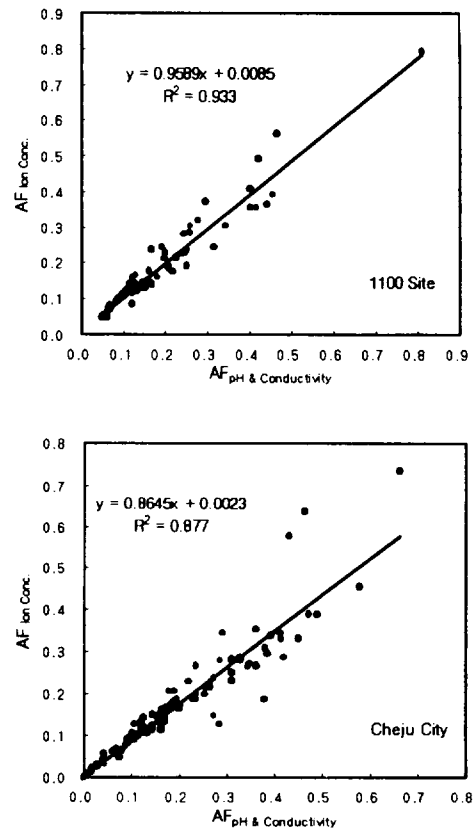

Fig. 6. Correlations of $AF_{Ion\ Conc.}$ vs. $AF_{pH\ \&\ Conductivity}$.

확인하였다. 세 가지 방법 즉, 이온수지 비교법, 측정전도도와 이론전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 데이타의 신뢰도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강우의 가중평균 pH는 각각 4.87, 4.82로 대체적으로 약산성을 나타냈으며, 가중평균 전기전도도는 각각 16.0 μS/cm, 23.3 μS/cm로 비교적 순수한 상태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.

2) 강우의 수용성 성분 분석 결과 가중평균농도는 한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NH_4^+ > H^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ >$

$HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > CH_3SO_3^-$. $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > HCO_3^- > CH_3SO_3^-$의 순으로 1100 고지에서 상대적으로 NO_3^-보다 H^+의 농도가 높게 나타났다.

3) 분석 데이타의 신뢰도를 확인하기 위하여 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구한 결과 두 지역 데이타의 상관계수(r)가 각각 0.981, 0.960으로 양호한 상관성을 보였다. 또 분석 결과로부터 계산한 이론 전도도와 측정 전도도간의 상관계수(r)는 각각 0.989, 0.993로 역시 큰 상관성을 보였다. 또한 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수(r)는 각각 0.966, 0.936으로 양호한 상관성을 보였다. 이러한 결과로부터 한라산 1100 고지와 제주시 지역 강우의 분석 데이타들은 비교적 높은 신뢰도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

김 건, 박종웅, 한화진, 허황 (1994) 환경화학; 자연수, 천문각, 121pp.

김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.

김양균 등 (1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(Ⅰ),(Ⅱ), 과학기술처 연구보고서.

문길주 등 (1997) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(Ⅱ), 과학기술처 연구보고서.

박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252~259.

서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995) 청정지역과 도시지역의 오존 농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 253-262.

심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.

이호근, 박경윤, 서명석, 장광미 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.

장광미, 이호근, 서명석, 박경윤, 강창희, 허철구, 심상규 (1996) 1994년 자료에 나타난 제주도 고산에서의 SO2 농도 변화특성, 한국대기보전학회지, 12(5), 541-554.

Andreae M. O., R. W. Talbot, T. W. Amdreae, and R. C. Harriss (1988) Formic and Acetic Acid over the Central Amazon region, Brazil, *J. Geophys. Res.*, 93(D2), 1616-1624.

Arndt R. L., G. R. Carmichael (1995) Long-range transport and deposition of sulfur in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2283-2288.

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.

Ayers G. P. and M. J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379-389.

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.

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.

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.

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.

Galloway J. N., and G. E. Likens (1978) The collection of precipitation for chemical analysis, *Tellus*, 30, 75-81.

Harrison R. M., and C. A. Pio (1983) A comparative study of ionic composition of Rainwater and Atmosphric Aerosols: Implications for the mechanism of Acidification of Rainwater, *Atmospheric Environment*, 17(12), 2539.

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.

Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.

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.

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.

Kramer M., M. schule, L. schutrz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.

Likene 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.

Miles L. J., and K. J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chmistry data for new york, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.

Sequeira 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.

Stumm W. and J. J. Morgan (1981) Aquatic chemistry, Wiley, New York, 180pp.