

1999-2000년 제주도 지역 강수의 유기산 함량 분석

강창희, 김원형
제주대학교 화학과

Quantitative Analysis of Organic Acids in Precipitation at Cheju City during 1999-2000

Chang-Hee Kang and Won-Hyung Kim
Department of Chemistry, Cheju National University

Abstract

The precipitation samples at Cheju city were collected during the period of January in 1999 to December in 2000, and the organic acids as well as the major soluble ions were analyzed. The confidence of analytical data was confirmed by using the comparison methods such as ion-balance, electric conductivity and acid fraction, all of whose correlation coefficients were over 0.97. The ionic strengths lower than 10^{-4} M, the basis for the pure rainwater, were 46% and 30% in 1999 and 2000 respectively. The acidity contribution was mostly by SO_4^{2-} and NO_3^- with 90% in 1999 and 93% in 2000, and the organic acids have contributed to the acidity with only 4%. The neutralization factors by NH_3 were about 0.48 and 0.34 in 1999 and 2000, whereas those by CaCO_3 were 0.22 and 0.26 respectively. The sources of the precipitation components in Cheju city were also studied with a factor analyzing method. The most probable factors were found to be anthropogenic and soil-sourced, and the second influencing factor was to be oceanic.

Key words : precipitation, confidence of analytical data, organic acid, acidity, neutralization factor

1. 서 론

동아시아 지역은 높은 인구 밀도와 최근의 급격한 에너지 소비 증가로 다량의 대기오염물질들을 방출하고 있다. 1990년에 2,900만톤 정도이던 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; Bhatti *et al.*, 1992)되고 있다. 특히 동아시아 국가들 중에서도 우리 나라와 인접한 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 대부분을 석탄에 의존하고 있고 대부분 황 함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문이다. 이처럼 중국 대륙에서 발생한 다량의 아황산 가스는 편서풍을 타고 장거리 이동(문길주 등, 1997; 김양군 등, 1990)되어 한반도 지역 강수의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상되며, 이에 대한 지속적인 평가와 철저한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

강수의 산성화는 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물에 의해 진행되며, 이들을 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물, 탄화수소 등이 크게 기여하고 있다. 이외에도 유기산, MSA(methanesulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있으나 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 낮게 나타나고 있다. 그러나 열대우림의 청정지역에서는 유기산의 기여도가 매우 큰 것으로 조사(Galloway *et al.*, 1989; Keene *et al.*, 1988)되었으며, 유기산은 대부분 기체상으로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 반면에 MSA는 해양기원의 DMS(dimethyl sulfide)에 의해 비인위적 요인

으로 생성되며 대부분 2.0 μm 이하의 미세분진에 분포(Hansen and Eatough, 1991)하여 빗물에 용해되는 것으로 밝혀지고 있다. 그러나 국내에서는 아직 유기산, MSA와 같은 미량 성분들의 산성화 기여도나 특성 등에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있다.

제주도는 자체적인 오염원이 거의 없고, 중국의 풍하 방향에 위치하고 있어서 중국의 영향을 평가하기에 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 이러한 중국의 영향을 파악하기 위하여 장기적으로 측정하고 관리할 필요가 있다. 제주지역 역시 아직 국내 도시지역 중에서는 비교적 청정도가 높으나 장기적으로는 중국의 오염 영향을 많이 받을 것으로 예상된다. 이러한 오염 영향을 파악하기 위해서는 아황산가스, 질소산화물, 오존 등의 기체상 오염물질은 물론 강수나 대기 에어로졸의 오염성분을 지속적으로 측정해야 할 필요가 있다.

본 연구는 제주지역에서 1999년 초부터 2000년 말까지 지속적으로 강수를 채취하고 강수 중의 주요 오염 성분들은 물론 강수 중에 극미량으로 존재하는 유기산 성분들을 분석한 결과이다. 또 이러한 분석 결과로부터 강수의 산성화 및 중화 특성, 강수 성분의 발생기원 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 강우 시료의 채취

강수 시료는 제주지역(제주대학교 자연과학대학 건물 옥상, 33° 26' N, 126° 33' E)에서 1999년 1월부터 2000년 12월까지 매 강수별로 총 94개의 시료를 채취하였다. 강수 채취기는 신일상사에서 제작한 모델 SL-4-001(채수구 내경 253 mm)로, 빗물센서가 부착되어 있어서 강수시에는 자동으로 덮개가 열리고, 강우가 끝나

면 덮개가 닫히도록 설계된 자동 채취기이다. 채취된 강수는 실험실로 옮긴 후 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하고, 일부는 밀봉하여 4 °C 냉장 보관한 상태에서 주요 이온 분석에 사용하였다. 또 일부는 분취하여 소량의 chloroform을 가한 후 -20 °C 냉동고에서 동결시키고, 필요시 냉동고에서 녹여 유기산 및 MSA 분석 시료로 이용하였다.

2.2 강수 시료의 분석

pH 및 전기전도도는 강수 시료의 온도를 대략 25 °C가 되도록 항온조에서 조절한 후 측정하였다. pH meter는 미국 Orion사의 모델 720A와 모델 81-02 전극을 사용하였고, conductivity meter는 미국 YSI사의 모델 34와 모델 3040 전극, 일본 TOA사의 모델 CM-11P와 모델 CVP-101P 전극을 병행 사용하였다.

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였고, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. 이들 음이온의 분석 조건은 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 50 μL, 용리액 2.4 mM Na₂CO₃ / 2.25 mM NaHCO₃이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC과 ASRS를 사용하였다. 또 F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻ 등의 극미량 성분 역시 IC로 분석하였고, 분석 조건은 유속 2.5 mL/min, 시료주입량 25 μL, 용리액 0.25

mM NaOH/5mM NaOH, IonPac AG11 및 IonPac AS11 분리관과 ASRS suppressor, 그리고 전도도검출기를 사용(Andreae *et al.*, 1988; Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998)하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, NH₄⁺는 인도페놀법으로 분석하였다. 이 때 분석용 표준용액은 Merck사의 1000 ppm 표준용액을 희석하여 사용하였고, NH₄⁺ 분석용 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급 (NH₄)₂SO₄와 초순수를 사용하여 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석 데이터의 신뢰도 조사

강수 중의 주요 성분들을 분석하고 데이터의 신뢰도를 확인하는 방법으로 이온수지 비교법과 전도도 비교법이 주로 이용되고 있다. 그러나 두 방법 외에 추가로 산분율을 비교할 경우 pH, 측정전도도, 각종 성분들의 농도를 포괄적으로 계산하기 때문에 보다 종합적으로 분석 신뢰도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 측정오차를 줄이기 위하여 다음의 세 가지 방법, 즉 이온수지 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도 비교법, 산분율 비교법 등으로 분석 신뢰도를 확인하였다. 또 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 불균형도(%)를 비교하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다(심

Table 1. Data quality control parameters and % imbalance.

Correlation Coefficient(r)		% imbalance ¹⁾	
Number of points	94	< 10 % imbalance	48
Ion Balance	0.983	10 %-20 % imbalance	29
Conductivity	0.985	20 %- 50 % imbalance	15
Acid Fraction	0.973	> 50 % imbalance	2

¹⁾% imbalance = (T_{Cation}-T_{Anion}) × 100 / (T_{Cation}+T_{Anion}) × 0.5

상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982).

3.1.1 이온수지 비교

강수 시료의 경우 일반적으로 시료의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 주요 성분들간의 이온수지(ion balance) 즉 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수 값이 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 제주시의 강수 분석 결과에서 상관계수(r)는 각각 0.983으로 높은 선형관계를 보였다. 또한 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 불균형도 역시 대부분 20% 미만으로 비교적 편차가 작은 것으로 조사되었다. 이처럼 주요 강수 양이온과 음이온들의 당량농도가 서로 상관성이 크고 불균형도가 비교적 낮은 것으로 보아 분석 데이터의 신뢰도는 양호한 것으로 판단된다.

3.1.2 측정 전도도와 이론 전도도 비교

용액의 이온 농도가 충분히 낮아서 이온들 사이의 상호작용을 거의 무시할 수 있을 때 이온 성분들의 전도도는 그 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 계산하더라도 큰 오차를 발생시키지 않으며 이를 측정 전도도와 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. Fig. 2에 분석 데이터를 이용하여 계산한 이론 전도도와 측정 전도도 사이의 상관관계를 나타내었다. 비교한 결과 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.985로 우수한 상관성을 나타내었다.

3.1.3 산분율 비교

강수 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 수소이온과 양이온 또는 음이온의 농도를 알면

식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 또 전도도와 pH를 측정하면 농도가중 평균당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식(2)에 의해 산분율 계산(Kramer *et al.*, 1996)이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 보다 포괄적인 방법으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다.

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

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

식에서 $\bar{\Lambda}_{eq,Cat}$ 는 양이온들의 농도가중 평균당량전도도이고, $\bar{\Lambda}_{eq,An}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도이며, Λ_{eq,H^+} 는 H^+ 의 당량 전도도(Peters and Klemm, 1989; Kramer *et al.*, 1996)이다. 식(1)과 식(2)에 의해 산분율을 구하고 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 도시한 결과 두 경우의 AF간에는 상관계수(r)가 0.973으로 우수한 상관성을 보였으며 본 연구의 분석 데이터는 비교적 높은 신뢰도를 나타내는 것으로 조사되었다.

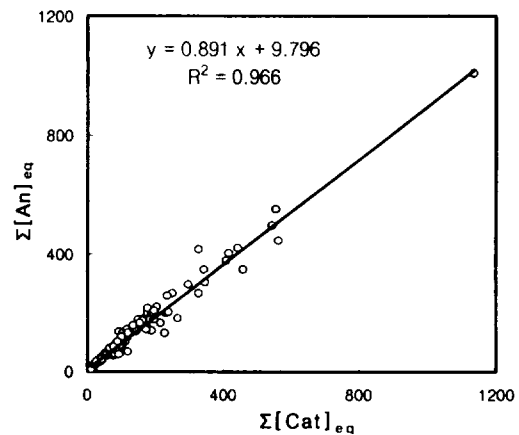


Fig. 1. Correlation between the sum of cation equivalent concentrations and the sum of anion equivalent concentrations

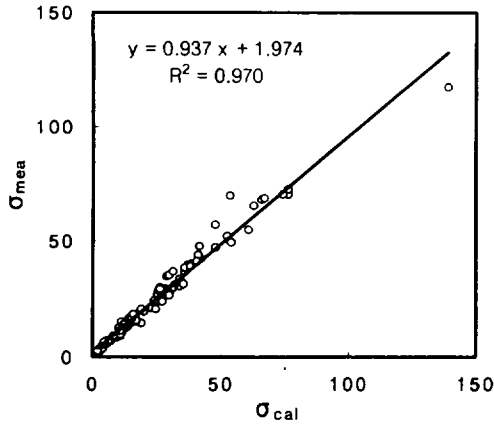


Fig. 2. Correlation between the calculated electric conductivity (σ_{cal}) and the measured electric conductivity (σ_{mea})

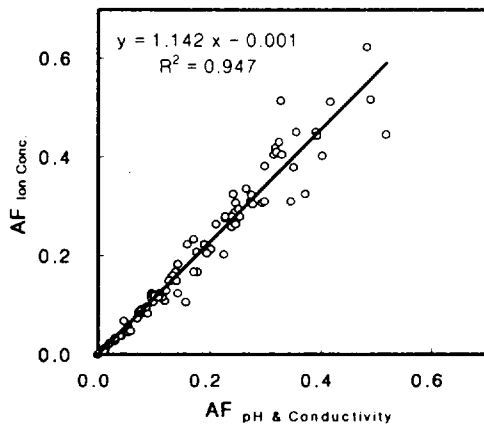


Fig. 3. Correlation between the acid fraction calculated from ion concentrations and the acid fraction calculated from pH and electric conductivity

3.2 강수 성분 분석 결과

1999년과 2000년에 제주도 지역에서 채취한 총 94개 강우 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 주요 성분들을 분석하여 그 결과를 국내 서울과 울릉도 지역(Lee et al., 2000, 김만구 등, 1999), 그리고 국외 홍콩(Tanner, 1999)과 히로시마(Seto et al., 2000) 지역 강수 분석 결과와 Table 2에 비교하였다. 측정된 강수의 부피가중평균 pH는 1999년과 2000년에 각

각 5.0, 4.8로 측정 기간동안 비교적 약산성의 비가 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기전도도는 이 기간에 각각 $13.4 \mu\text{S/cm}$, $20.6 \mu\text{S/cm}$ 로 2000년도에 다소 높게 나타났다. 빗물의 이온세기(ionic strength)를 측정된 결과 단순평균 이온세기는 각각 0.19 mM, 0.22 mM의 값을 보였고, 1999년도에는 시료 중 약 46%, 2000년도에는 약 30% 정도가 순수한 빗물의 기준인 10^{-4}M 이하의 이온세기(Sequeira et al., 1995)를 나타내었다.

또한 주요 이온성분들의 당량농도는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 1999년과 2000년에 모두 비슷한 경향을 보였다. 또 빗물에 용해된 성분들의 조성을 비교한 결과 제주도 지역에서는 Na^+ 함량이 1999년과 2000년에 각각 25.0%, 22.6%, 그리고 Cl^- 함량이 각각 26.1%, 26.0%로 가장 높게 나타났다. 반면에 이 기간의 SO_4^{2-} 농도는 각각 13.1%, 16.0%, NH_4^+ 농도는 각각 9.1%, 7.7%로, Na^+ 와 Cl^- 에 비해 상대적으로 훨씬 더 낮은 조성을 보여, 인위적 오염원의 영향보다는 해양의 영향을 더 많이 받는 것으로 조사되었다. 그러나 서울의 경우 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+} 성분들의 조성이 각각 27.0%, 25.3%, 11.4%, 13.3%로 주로 인위적 오염 성분과 토양의 지표 성분이 해양 성분들에 비해 상대적으로 높게 나타났고, 제주도 지역과는 크게 다른 경향을 보이고 있다.

3.3 강수의 유기산 함량

유기산은 식물에서 직접적으로 방출되기도 하지만 주로 식물에서 방출된 isoprene과 terpene류가 광산화반응을 일으켜 생성되거나 식물 연소에 의해 발생(Likene et al., 1987)된다. 또 해양에서는 해양 미생물에서 방출되는 ethene, propene 등이 광산화되면서 유기산을 생성(Galloway et al., 1989; Keene et al., 1988)

Table 2. The pH, conductivity($\mu\text{S/cm}$) and volume-weighted mean concentrations($\mu\text{eq/L}$) of rainwater ions.

Components	Cheju (1999)	Cheju (2000)	Seoul ¹⁾	Ullung ¹⁾	Hong-Kong ²⁾	Hiroshima ³⁾
Precipitation(mm)	2361.2	961.2	1137	808	-	-
pH	5.0	4.8	4.7	4.8	4.24	5.0
Conductivity	13.4	20.6	-	-	-	-
H ⁺	10.0	14.7	21.3	14.4	57.7	9.8
NH ₄ ⁺	14.3	16.0	66.4	30.4	-	29.9
Na ⁺	39.5	46.7	10.5	96.7	44.0	17.7
K ⁺	3.2	2.1	3.5	10.3	3.5	1.2
Ca ²⁺	6.3	11.8	34.9	35.2	11.2	-
nss-Ca ²⁺	4.5	9.7	-	-	-	10.0
Mg ²⁺	11.9	12.2	6.9	34.0	9.7	5.7
SO ₄ ²⁻	20.7	33.2	70.9	62.3	82.8	-
nss-SO ₄ ²⁻	16.0	27.5	69.6	50.6	-	40.2
NO ₃ ⁻	10.6	16.4	29.9	20.9	30.6	15.5
Cl ⁻	41.2	53.8	18.2	111.0	47.3	29.7
HCO ₃ ⁻	0.5	0.3	-	-	-	-
F ⁻	0.4	0.6	-	-	-	-
HCOO ⁻	1.9	1.3	-	-	-	-
CH ₃ COO ⁻	1.0	1.3	-	-	-	-
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.02	-	-	-	-

¹⁾ Precipitations in Seoul and Ullung from May 1996 to April 1998 (Lee et al., 2000)

²⁾ Precipitations in Hong Kong from March 1994 to April 1995 (Tanner, 1999)

³⁾ Precipitations in Hiroshima from April 1984 to March 1988 (Seto et al., 2000)

한다. 반면에 인위적인 요인에 의한 유기산의 발생은 주로 화석연료의 불완전 연소에 기인하며 자동차, 난방 연료의 연소가 주 요인(Khare et al., 1997)이다. 식물에서 직접 방출되는 유기산의 경우 대체적으로 CH₃COOH가 HCOOH보다 높은 농도를 보이거나 isoprene의 광산화반응이 용이한 조건에서는 CH₃COOH보다 HCOOH가 높은 특징(Kesselmeier et al., 1998; Granby et al., 1997; Chebbi et al., 1996; Legrand et al., 1996; Sanhueza et al., 1992)을 나타낸다. 식물에서 발생하는 유기산의 경우 건기보다 식물의 성장이 왕성한 봄과 여름철 우기에 그 농도가 증가하며 해양 기원의 유기산 역시 해양 생물의 활동이 활발한 봄과 여름철에 그 농도가 높은 것(Galloway et al., 1989;

Keene et al., 1988)으로 알려져 있다. 반면에 인위적 기원의 유기산은 화석연료의 사용량과 관계가 크기 때문에 겨울철에 농도가 증가할 가능성이 크고 자동차로부터 발생된 유기산은 계절별 변화가 크지 않을 것으로 보인다. 그러나 자동차에서 발생된 유기산의 경우 CH₃COOH가 HCOOH보다 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있다(Chebbi et al., 1996) 있다.

제주시 지역 강수의 경우 HCOO⁻의 농도가 1999년과 2000년에 각각 1.9 $\mu\text{eq/L}$ 와 1.3 $\mu\text{eq/L}$, 그리고 CH₃COO⁻의 농도가 각각 1.0 $\mu\text{eq/L}$ 와 1.3 $\mu\text{eq/L}$ 로 다른 성분들에 비해서 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 또 HCOO⁻/CH₃COO⁻의 비가 1999년에는 대략 1.9, 2000년에는 1.0으로 대체적으로 CH₃COOH보다 HCOOH가 더 높은 농

Table 3. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater.

1999				2000			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	10.0	nss-SO ₄ ²⁻	16.0	H ⁺	14.7	nss-SO ₄ ²⁻	27.5
nss-Ca ²⁺	4.5	NO ₃ ⁻	10.6	nss-Ca ²⁺	9.7	NO ₃	16.4
NH ₄ ⁺	14.3	F ⁻	0.4	NH ₄ ⁺	16.0	F	0.6
Total	28.8	HCOO ⁻	1.9	Total	40.4	HCOO	1.3
		CH ₃ COO ⁻	1.0			CH ₃ COO	1.3
		CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02			CH ₃ SO ₃	0.02
		Total	29.9			Total	47.1

도를 보이고 있는데, 이러한 원인이 순수히 isoprene의 광산화반응에 의한 영향인지는 좀 더 장기적이고, 정밀한 방법으로 측정이 되어야 할 것으로 보인다.

3.4 강수의 산성화 및 유기산의 영향

제주시 지역 강수의 산성 음이온 농도와 염기성 양이온 농도의 합을 조사하여 Table 3에 비교하였다. 만일 빗물의 산성화가 Table 3에 포함된 성분들만에 의해 일어난다면 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 이론적으로 일치해야 한다. 그러나 실제로 음이온 농도의 합이 양이온 농도의 합보다 조금 더 큰 값을 보였다. 이는 pH 측정이나 염기성 양이온 분석에 의한 오차이거나 아니면 일부 다른 성분들이 중화반응에 기여하고 있음을 의미 (Legrand *et al.*, 1996)한다. 또 산성 음이온 6종의 상대적인 조성비를 조사해 본 결과(Fig. 4) 무기산 이온인 nss-SO₄²⁻의 기여율이 1999년과 2000년에 각각 54%, 58%, 그리고 NO₃⁻의 기여율이 1999년과 2000년에 각각 36%, 35%로 주로 H₂SO₄, HNO₃가 강우의 산성화에 기여하는 것으로 조사되었다. 반면에 HCOOH와 CH₃COOH의 기여도는 1999년과 2000년에 모두 4% 정도로 유기산에 의한 기여도는 무기산

nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 비해 그리 높지 않은 것으로 확인되었다.

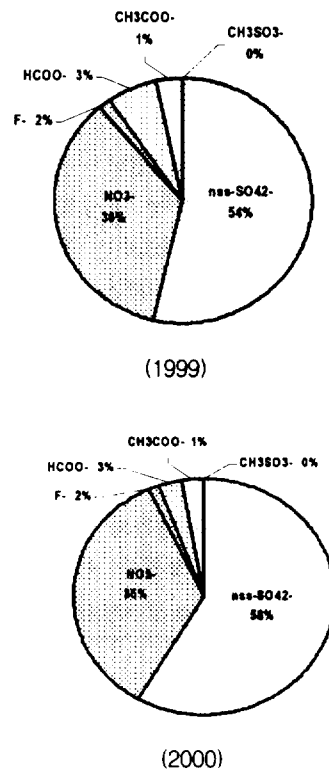


Fig. 4. Composition of acidic anions in precipitation collected at Cheju city in 1999 and 2000.

3.5 강수의 중화 특성

중화인자(neutralization factor)를 구하여 주요 염기성 인자들에 의한 중화율을 조사하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 중화인자는 다음의 식(Galloway *et al.*, 1989)에 의해 구하였으며 식에서 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$, $[nss-Ca^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

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

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

Table 4에서 보는 것처럼 제주도 NH₃에 의한 중화율은 1999년에 0.48, 2000에 0.34이고, CaCO₃에 의한 중화는 이 기간에 각각 0.22, 0.26이었다. 즉, 제주도 지역 강수의 경우 NH₃에 의한 중화작용이 가장 크고, CaCO₃보다는 NH₃에 의한 중화가 더 많이 일어나는 것으로 조사되었다. 또한 강수의 실제 산성도와 가장 관련이 큰 자유산성도(free acidity)를 조사해 본 결과 1999년에 31.8%, 2000년에 25.1%로 매 강수별 자유산성도는 2000년보다 1999년에 더 크게 나타났다. 또한 산성화 및 중화과정에서 가장 기여도가 큰 주요 산성 음이온과 염기성 양이온 즉 ($nss-SO_4^{2-} + NO_3^-$)와 ($H^+ + nss-Ca^{2+} + NH_4^+$)간의 상관성(Kaya *et al.*, 1997)을 조사해 본 결과 두 양간의 상관계수(r)가 0.925로 비교적 큰 값을 보였다. 이는 강수의

산성화 및 중화과정에서 이들 성분들이 주로 작용하고 있고 다른 성분들의 기여도는 상대적으로 크지 않았음을 의미한다.

3.6 인자 분석

강수 분석 데이터를 이용하여 SPSS 프로그램으로 인자분석(factor analysis)을 실시하고 강수 성분에 영향을 미치는 주요 인자들을 조사하여 그 결과를 Table 5에 수록하였다. 인자의 수는 고유값 1.4 이상인 3개의 인자를 추출했고, 이 때 전체 인자 중 74.5%의 설명력을 보였다 (황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996). 인자분석 결과 Table 5에서 보는 바와 같이 첫 번째 인자는 41.7%의 설명력을 보였고, F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등의 성분이 높은 인자 적재치를 나타내었다. 이들 중 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등은 주로 인위적 오염의 발생기원을 나타내는 성분들이고, nss-Ca²⁺의 발생원은 토양으로 알려져 있다. 두 번째 인자는 Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ 등이 높은 적재치를 나타내었고, 22.0%의 설명력을 보였으며, 이들 성분들은 대표적인 해양의 지표 성분들이다. 세 번째는 H⁺과 NO₃⁻만이 비교적 높은 인자 적재치를 나타내었고, 10.8%의 설명력을 보였다. 이러한 인자분석 결과들을 종합적으로 추정해 보면 제주지역 강수는 인위적 오염원과 토양입자의 영향을 가장 많이 받고 다음으로 해양 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

Table 4. The comparison of neutralization factors by NH₄⁺ and Ca²⁺.

Year	NF _{NH₄⁺}	NF _{Ca²⁺}	Free acidity ¹⁾ (%)
1999	0.48	0.22	31.8
2000	0.34	0.26	25.1
Mean	0.41	0.24	28.5

¹⁾ Free acidity(%) : $[H^+]_{eq} / \sum(\text{acidic anions})$

Table 5. Results of varimax factor matrix for the analytical data of precipitation.

Components	Factor 1	Factor 2	Factor 3
H ⁺	0.012	0.107	0.764
F ⁻	0.798	0.000	0.153
HCOO ⁻	0.831	-0.023	-0.301
CH ₃ COO ⁻	0.859	0.020	-0.218
CH ₃ SO ₃ ⁻	-0.013	-0.149	0.421
NH ₄ ⁺	0.780	0.149	0.377
Na ⁺	0.044	0.971	-0.027
K ⁺	0.300	0.829	0.050
nss-Ca ²⁺	0.607	0.411	-0.159
Mg ²⁺	0.108	0.974	-0.018
nss-SO ₄ ²⁻	0.766	0.394	0.376
NO ₃ ⁻	0.695	0.236	0.523
Cl ⁻	0.014	0.973	-0.021
Eigenvalue	5.43	2.86	1.40
% Variance	41.7	22.0	10.8
% Cumulative	41.7	63.7	74.5

4. 결 론

제주시 지역에서 강수 시료를 채취하여 주요 수용성 성분들을 분석하고, 강수의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 이온수지 비교법, 전도도 비교법, 산분을 비교법의 3 가지 방법으로 강수 분석 데이터의 신뢰도를 조사한 결과 상관계수(r)는 각각 0.983, 0.985, 0.973으로 양호한 상관성을 나타내었다.
- 2) 부피가중평균 pH는 1999년과 2000년에 각각 5.0, 4.8로 비교적 약산성의 비가 내렸고, 1999년에는 시료 중 약 46 %, 2000년도에는 약 30 % 정도가 순수한 빗물의 기준인 10⁻⁴M 이하의 이온세기를 나타내었다.
- 3) 강수 성분의 조성을 비교한 결과 Cl⁻과 Na⁺이 SO₄²⁻와 NH₄⁺보다도 더 높은 농도를 보여 제주도 지역이 해염 영향을 많이 받는 것으로 조사되었으며, 대도시나 내륙의 강수 조성과는 크게 다른 경향을 보였다.

4) 강수의 산성화 요인을 조사해 본 결과 nss-SO₄²⁻의 기여율이 1999년과 2000년에 각각 54 %, 58 %, 그리고 NO₃⁻의 기여율이 1999년과 2000년에 각각 36 %, 35 %로 주로 이들 무기산이 강수의 산성화에 기여하는 것으로 조사되었다. 반면에 HCOOH와 CH₃COOH의 기여도는 1999년과 2000년에 모두 4 % 정도로 유기산에 의한 기여도는 훨씬 낮은 것으로 확인되었다.

5) 중화 특성을 조사해 본 결과 NH₃에 의한 중화인자는 1999년과 2000년에 각각 0.48, 0.34 정도, CaCO₃에 의한 중화인자는 각각 0.22, 0.26 정도인 것으로 조사되었다. 또한 이 기간 중 강수의 자유산성도는 각각 31.8 %, 25.1 %의 값을 보였다.

6) 강수 성분의 기원을 확인하기 위하여 인자분석을 실시한 결과 제주도 지역 강수는 인위적 오염원 및 토양 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김만구, 강미희, 임양석, 박기준, 황훈, 이보경, 홍승희, 이동수 (1999) 산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구-춘천과 서울 강우의 화학조성 비교, 한국대기환경학회지, 15(2), 89-100.
- 김양균 등 (1990) 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I),(II), 과학기술처 연구보고서.
- 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필 (1996) SPSS/PC+ 바로쓰기: 요인분석, 홍진출판사, 88pp.
- 문길주 등 (1997) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(II), 32pp.
- 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
- 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.
- Arimoto R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
- Arndt R. L., G. R. Carmichael, and J. M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationship in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
- Bhatti N., B. Streets, and W. Foell (1992) Acid rain in Asia, *Environ. Manage. N.Y.*, 16, 541-562.
- 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.
- Chebbi A., and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249.
- 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.
- Galloway J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , $HCOOT$ and CH_3COOT in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Granby K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls.

- Atmospheric Environment*, 31(10), 1403-1415.
- 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.
- Kaya G., and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3989.
- Keene W. C., and J. N. Galloway (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview if surrent understanding, *Tellus*, 40B, 322-334.
- Kesselmeier. J., K. Bode, C. Gerlach., E. M. Jork (1998) Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions, *Atmospheric Environment*, 32(10), 1765-1775.
- 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.
- 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.
- Lee B. K., S. H. Hong, and D. S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmospheric Environment*, 34, 563-575.
- 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.
- 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.
- Peters K., and O. Klemm (1989) Acid fraction: a simple and useful measure in rain scavenging studies, *Atmospheric Environment*, 23(5), 1157-1162.

- 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.
- Sequeira R., and F. Lung (1995) A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
- Seto S., M. Oohara, and Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
- Tanner P. A. (1999) Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995, *Atmospheric Environment*, 33, 1757-1766.