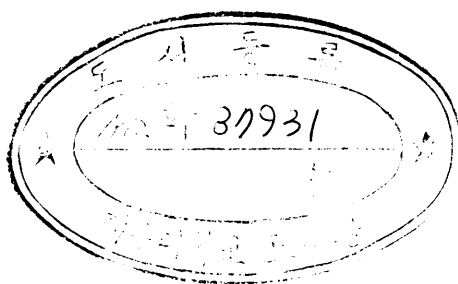


H
443.1
263P7

碩士學位論文

제주지역 빗물의 특성 연구 :
1997~1998년 강수의 산성화 및 중화 특성



濟州大學校 大學院

化學科

洪 尙 範

1998年 12月

제주지역 빗물의 특성 연구 :
1997~1998년 강수의 산성화 및 중화 특성

指導教授 姜 呂 禧

洪 尙 範

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1998年 12月

洪 尙 範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

1998年 12月

Characteristics of Rainwater Ions in Cheju Island :
Acidification and Neutralization of Precipitations in 1997~1998

Sang-Beom Hong

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

ABSTRACT

The precipitation samples were collected from the three distinct sites in Cheju and the major soluble ions were analyzed during the period of October in 1996 to August in 1998, and the analytical reliabilities have been investigated from those results. The volume-weighted mean values of pH were 4.80-4.87, and those of electric conductivity were 16.0-41.9 μ S/cm. The mean concentrations of ions in Cheju-city, Kosan, and 1100m site have been found in the order of $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, respectively. The comparison between several correlation coefficients has been applied for the investigation of analytical reliabilities, such as equivalent concentrations sum, the measured and calculated conductivity, and the acid fraction. It showed a value of over 0.936 so that the analytical data has been in good reliability. Also, the ionic strengths of the precipitation were obtained as well as the effect of the sea-salt components. The origins of the precipitation components in Cheju-city, Kosan, and 1100 Sites were studied with a factor analyzing way, and they showed the most probable factor as anthropogenic, oceanic, soil-sourced, respectively. The concentration of CH_3COOH was higher than that of HCOOH , and there was also a small contribution in acidity by organic acids. From the MSA analyses, it was found that the air in Cheju has been influenced by the pollution from the other areas. The neutralization factors were 0.38-0.46 for NH_4^+ , 0.11-0.23 for Ca^{2+} , and the free acidity was 28-35%. The results of multiple regression analysis has shown that the acidification contribution of acidic gas (H_2SO_4 , HNO_3) was about 10-24%.

목 차

ABSTRACT	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
I. 서 론	1
II. 실 험	4
1. 측정기기	4
2. 시료 채취 및 분석	5
1) 강우 시료의 채취	5
2) 강우 시료의 분석	6
3) 음이온 분석	8
4) 양이온 분석	9
III. 결과 및 고찰	11
1. 강우 시료의 분석 결과	11
2. 분석 신뢰도 조사	13
1) 이온 수지 비교법	13
2) 측정 전도도와 이론 전도도 비교	18
3) 산분율 측정	23
3. 빗물이온의 특성	26
1) 이온세기와 성분조성	26
2) 계절별 농도 변화 경향	30
3) 요인분석	37
4) 유기산과 MSA의 특징	43
5) 산성화 특성	58
IV. 결론	66
참고문헌	68

List of Tables

Table 1. The pH, conductivity(μ S/cm) and volume-weighted mean concentration (μ eq/L) of rainwater ions.	12
Table 2. Data qualify control prameters and % imbalance.	16
Table 3. List of equations for the calulation of conductuvity and acid fraction.	24
Table 4. Ionic strengths of rainwater.	26
Table 5. Results of varimax factor matrix in Cheju City, 1100 Site, and Kosan Site.	39
Table 6. Seasonal variations of NH_4^+ , $^*\text{Ca}^{2+}$, $^*\text{SO}_4^{2-}$, NO_3^- ions in rainwater.	42
Table 7. Correlation coefficients of rainwater ions.	45
Table 8. The comparison of formic acid and acetic acid rainwater during growing and nongrowing seasons.	46
Table 9. Concentrations (μ mol/L) of HCOOH_T and CH_3COOH_T measured in precipitation from several areas.	53
Table 10. Concentration comparisons (μ eq/L) of methanesulfonic acid in rainwater.	55
Table 11. Seasonal weight ratio between MSA and $^*\text{SO}_4^{2-}$	56
Table 12. Weight ratio between $^*\text{SO}_4^{2-}$ and MSA.	57
Table 13. Volume-weighted mean concentrations(μ eq/L) of protons, possible proton donors and neutralizing substance.	60
Table 14. Comparison of neutralization factors by NH_4^+ and $^*\text{Ca}^{2+}$	63
Table 15. Correlation results at the three Sites.	63
Table 16. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise method.	65
Table 17. Fractions of $^*\text{SO}_4^{2-}$ and NO_3^- explained by H^+ , $^*\text{Ca}^{2+}$, NH_4^+	65

List of Figures

Figure 1. Correlations of $[\text{Cat}]_{\text{eq}} + [\text{H}']_{\text{eq}}$ versus $[\text{An}]_{\text{eq}}$ in precipitations.	15
Figure 2. Scattergrams of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus T_{Cation}	17
Figure 3. Correlations of σ_{Mea} versus σ_{Cal} in precipitations.	19
Figure 4. Scattergrams of conductivity difference(%) versus σ_{Mea}	20
Figure 5. Scattergrams of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus conductivity difference.	22
Figure 6. Correlation of $\text{AF}_{\text{Ion Conc.}}$ versus $\text{AF}_{\text{pH \& Conductivity}}$	25
Figure 7. Frequency distributions of the ionic strength in precipitations.	27
Figure 8. Ion compositions(%) of rainwter.	29
Figure 9. Seasonal variations of rainwater compounds.	34
Figure 10. Volume-weighted mean concentrations of formate, acetate, and MSA in raintwer.	47
Figure 11. Reduced major axis(RMA) regressions between formate and acetate.	48
Figure 12. Acidity contributions(%) of acidic ions in rainwater.	61
 Scheme 1. Analytical procedure for rainwater analysis.	 10

I. 서 론

산성비는 산업시대의 최대 산물로 인식되고 있으며 화석연료의 사용과 큰 관련성을 갖고 있다. 산성비는 화산폭발등과 같이 자연적인 요인으로 인해 발생할 수도 있지만 화석연료의 광범위한 사용이 주 요인으로 작용한다. 산성비는 1852년 영국의 R. A. Smith가 산성가스가 식물에 악영향을 끼친다는 것을 처음으로 관찰한 이래 1872년에 보고서에서 "acid rain"이란 용어를 처음으로 사용하였고, 석탄 연소가 빗물의 산도를 변화시키는 주요 인자라고 발표하였다(Cowling, 1982 ; Erisman *et al.*, 1995). 강수의 산성화는 화산 활동, 해양에서 발생하는 DMS(dimethyl sulfide)의 산화, 낙뢰, 유기물의 분해 등 자연적으로 발생하는 산성 물질들에 의해서도 일어날 수 있다. 그러나 인간이 화석연료를 사용하기 시작하면서 불과 200년도 안 되는 기간에 인위적 요인에 의해 강수의 산성화가 급진전되고 있으며, 최근 고도의 산업화와 함께 급격히 심화되고 있다. 강수의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질로는 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물을 들 수 있으며 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물($\text{HOO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ 등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 이외에도 염소, 유기산, MSA(methane sulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있지만 일반적으로 이들의 영향은 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 기여도가 낮은 편이다.

산성비는 산업시대의 보이지 않은 페스트로 불리워져 왔으며 일반적으로 오늘날 가장 심각한 환경문제중의 하나로 인식되고 있다. 산성비는 강, 호수, 하천을 산성화시킬뿐만 아니라 산림과 식생을 파괴하고, 건물과 구조물들을 부식시키며 인간의 건강에 크게 영향을 미친다. 이러한 산성비의 영향이 큰 관심사로 부각되기 시작한 것은 1972년 스톡홀름에서 개최된 유엔환경회의에서 산성비에 의해 물고기가 폐죽음을 당했다는 스웨덴 농림수산부의 보고서가 발표되면서부터이다. 이 후 여러 국가에서 호수, 산림, 식생에 대한 피해 사례가 연이어 보고되었으며, 이러한 피해가 넓은 지역으로 확산되면서 피해 유형도 보다 더욱 복잡한 양상으로 나타나기 시작하였다. 특히 남부 스칸디나비아 지역, 유럽 서부의 공업지대, 북미 동부지역의 경우 연료 사용량이 많은 중공업 밀집 지역으로 현재도 pH 4.0에 가까운 산

성비가 빈번히 내리고 있으며 이들 지역에서는 산성비 문제가 국가간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제로 비화되기도 했었다(정상립과 임근옥, 1992). 산성비는 중공업의 발전과 밀접한 관계가 있으며, 북미, 서유럽 등의 선진국뿐만 아니라 구소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 그러나 아직까지 오염문제가 비교적 큰 문제로 부각되고 있는 지역은 북미나 서유럽같은 선진 공업지역이다(김양균외, 1990).

「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서에 의하면 1990년에 3,400만톤이던 아시아 지역의 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 평방 m 당 10g 정도의 황이 대지에 축적되고, 중국의 일부 공업 지역에서는 연간 평방 m 당 27g 정도의 황이 낙하할 것으로 예상되고 있다. 이처럼 SO_2 배출량이 크게 증가하는 것은 연료의 석탄 의존율이 높기 때문이며 1990년에 약 75%이던 석탄 의존율이 2020년에 약 73%로 여전히 높을 것으로 예상되기 때문이다. 특히 우리나라와 인접한 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문에 이미 많은 양의 SO_2 를 방출하고 있고 앞으로도 그 양이 더욱 증가될 것으로 보인다(Arndt *et al.*, 1995 ; Foell *et al.*, 1995 ; Carmichael *et al.*, 1995). 중국은 12억의 인구와 세계 3위의 넓은 국토를 갖고 있으면서 아직 연료의 대부분을 석탄에 의존하고 있어 세계 유수의 공해대국으로 부상되고 있고, 좀더 장기적으로 보면 석유, 천연가스의 소비량도 크게 증가할 것으로 보인다. 이로 인한 각종 오염물질의 배출량 또한 현재보다 훨씬 증가할 것이고 이들 대기오염물질 역시 한반도의 대기질에 크게 영향을 줄 것으로 예상된다. 이처럼 중국의 동부 공업지대에서 발생된 아황산 가스는 장거리 이동 현상에 의해 중국 연안 및 한반도등에 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 마련하

여 빗물은 물론 가스상 오염물질 측정과 에어로졸 분석을 지속적으로 수행하고 있다(문길주 외, 1997; Carmichael *et al.*, 1997; 강창희외, 1992; 박경윤외, 1994; 이호근외, 1995; 서명석 외, 1995; 장광미외, 1996; 김기현외, 1997). 대기오염물질은 확산 영역이 넓고 장거리 이동이 가능하기 때문에 국지적인 오염이 결국은 모든 주변 국가들에 영향을 미친다. 이러한 주변 국가의 오염 영향을 파악하기 위해서는 자체적인 오염원이 없는 청정지역에서 오염물질의 농도를 지속적으로 측정해야 한다. 제주지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역이면서 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국 특히 중국의 오염 영향을 측정하기 위하여 지리적으로 아주 적합한 지역이다(Arimoto *et al.*, 1996 ; Carmichael *et al.*, 1995). 따라서 제주 지역에서의 빗물 성분 분석결과는 제주지역의 대기오염 관리는 물론 갈수록 심각해지는 중국오염의 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다.

본 연구는 국내에서 가장 청정지역으로 꼽히고 있는 한라산 1100고지와 북제주군 환경면 소재 수월봉, 그리고 상대적으로 오염도가 클 것으로 예상되는 제주시 지역에서 강수를 연속적으로 채취하여 pH, 전기전도도를 측정하고, 여러 이온 성분들을 분석하여 그 결과로부터 제주 지역 빗물의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

II. 실험

1. 측정 기기

1) 강우 채취기

빗물 시료를 채취하기 위한 강우채취기기는 1100 고지와 고산 지역에서는 자동강우채취기를 사용하였으며, 제주대학교의 경우 1997년 5월까지의 실험실에서 자체 제작한 수동채취기를 사용하였고 이후부터는 자동강우채취기를 사용하였다. 자동채취기는 국내 신일상사의 제품으로 채수구의 내경이 253mm이고 센서가 부착되어 있어서 강우시 덮개가 자동으로 열리고 강우가 그치면 닫히도록 제작되었다. 수동채취기는 채수구의 내경이 337mm이며 이온물질의 흡착, 화학반응을 방지하고 가소제 등 재질 성분이 용해되거나 산화되는 것을 방지하기 위하여 폴리에틸렌 재질의 원통을 사용하였다.

2) Atomic Absorption Spectrophotometer

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

3) Ion Chromatograph

수용성 음이온은 미국, DIONEX 사의 Model DX-500 Ion Chromatograph 를 사용하여 분석하였으며, 이 때 분리관은 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 분석에 IonPac AG4A-SC / IonPac AS4A-SC, F⁻, HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 분석에 IonPac AG11 / IonPac AS11을 사용하

였고 검출기는 conductivity detector를 사용하였다.

4) UV-Visible Spectrophotometer

수용성 양이온 성분중에서 NH_4^+ 이온은 Indophenol 법에 의해 비색법으로 분석하였으며, 이 때 사용한 분광광도계는 스위스 KONTRON사의 Model UVIKON 860 UV-Visible Spectrophotometer 이다.

5) pH Meter 및 Conductivity Meter

빗물의 pH는 미국 ORION사 Model 720A pH Meter 및 ORION Combination pH Ross Electrode(Model 81-02)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 미국 YSI Incorporated사의 Model 34 및 YSI Incorporated Model 3403 전극, 그리고 일본 TOA사의 Model CM-11P 및 TOA Model CVP-101P 전극을 사용하여 측정하였다.

2. 시료의 채취 및 분석

1) 강우 시료의 채취

빗물채취기는 제주대학교 교수아파트($33^\circ 26' 50'' \text{N}$, $126^\circ 33' 27'' \text{E}$) 3층 건물 옥상에 설치하여 1996년 10월부터 1997년 5월 까지 약 7개월 동안은 수동채취기로 채취하였고 1997년 6월부터 1998년 8월까지의 자동채취기를 설치하여 매 강우시(event별)마다 빗물을 채취하였다. 1100 고지와 고산 지역에서는 1997년 3월부터 1998년 8월까지 자동채취기를 사용하였으며 일주일 단위로 채취하였다. 채취된 빗물은 성분의 변화를 방지하기 위하여 가능한 단시간내에 실험실로 옮겨 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하였고, 당일 분석이 어려운 이온 분석용 시료는 밀봉하여 4°C 냉장보관 후 한달에 1회씩 일괄 분석하였다.

또한 시료 일부는 분취하여 -20°C 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°C 에서 냉동 보관하였다. Galloway 등은 연구의 목적에 따라 시료채취기간의 설정과 채수구의 재질, 보관방법이 달라질 수 있음을 지적하였다. 유기산의 경우는 매 강우별로 시료를 채취하도록 권장하고 있으며, 채수구의 재질도 유리, 스테인레스강철, 알루미늄을 사용할 것을 권하고 있다. 무기 성분들의 경우 일주일 단위로 채취했을 때도 문제가 없고, 채수구는 플라스틱 재질을 사용하는 것이 문제가 없음을 확인하였다. 무기성분들의 경우 4°C 에서 보관시 아무런 약품도 첨가하지 않았을 때가 가장 우수한 실험결과를 얻었으며, 유기성분의 경우는 미생물에 의해 생분해 되기 때문에 미생물의 활동을 억제하기 위하여 여러종류의 약품으로 처리한 가운데 CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 등이 우수한 biocide로 밝혀졌으며, 시료는 수주,수개월 이후의 재분석에서도 높은 재현성을 보였다. 또한 냉동, 냉장 그리고 암실에 보관시 농도의 변화를 방지할 수 있다고 소개하고 있다(Galloway *et al.*, 1976, 1978, 1982 ; Harrison *et al.*, 1983 ; Andreae *et al.*, 1988).

2) 강우 시료의 분석

(1) 수소이온농도(pH) 측정

채취한 빗물 시료는 가급적 빨리 실험실로 옮겨 약 50mL 정도를 분취(Nalgene PE bottle 사용)하고 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH Meter를 사용하여 측정하였다. pH Meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10(25°C), pH 6.97(25°C) 빗물용 완충용액을 사용하여 보정하였다.

(2) 전기전도도 측정

전기전도도는 pH 측정에서와 마찬가지로 실험실로 옮긴 후 시료 50mL 정도를 분취하여 밀폐된 상태로 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 측정하였다. Conductivity

meter는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(이론전도도 = 25°C 에서 $146.8 \mu\text{S}/\text{cm}$)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(이론전도도 = 25°C 에서 $73.8 \mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하여 미리 기기 보정을 거친 후 사용하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약(99.99%)과 초순수($17.8\text{M}\Omega$)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다.

3) 음이온 분석

(1) SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 의 분석

빗물시료는 4℃의 냉장실에 보관한 후 사용하였으며, 필요시 0.45 μm membrane filter로 여과 후 음이온 분석에 이용하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Ion Chromatography 법으로 동시에 분석하였고, 검정시 사용한 표준용액의 농도는 $[\text{Cl}^-] = 1, 3, 5 \mu\text{g/mL}$, $[\text{NO}_3^-] = 0.5, 1.0, 3.0 \mu\text{g/mL}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1, 3, 5 \mu\text{g/mL}$ 이며, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 99.999\%$, $\text{KNO}_3 = 99.99\%$, $\text{NaCl} = 99.99\%$)과 초순수(17.8M Ω)를 사용하여 실험실에서 조제하여 사용하였다. IC 분석시 이들 음이온의 분리조건은 flow rate = 1.0 mL/min, sample volume = 50 μL , eluent = 2.4mM Na_2CO_3 /2.25mM NaHCO_3 이며, 분리관은 IonPac AG4A-SC guard column, IonPac AS4A-SC separator column, suppressor는 ASRS를 사용하였다.

(2) F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻의 분석

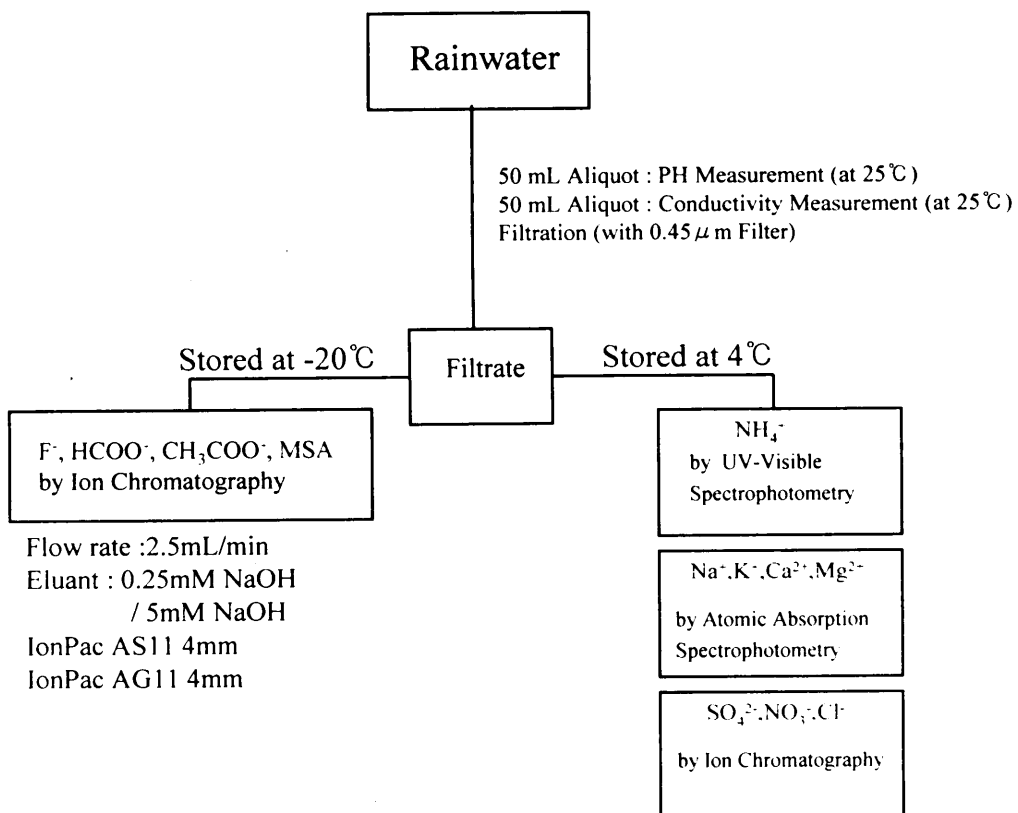
-20℃에서 냉동보관한 시료를 4℃냉장고로 옮겨 녹인후 Ion exchange Chromatography법으로 분석하였다. 검정시 사용한 표준용액의 농도는 $[\text{F}^-]$, $[\text{HCOO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = 10, 50, 100, 200 \mu\text{g/L}$ 이며, 이때 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다(Andreae *et al.*, 1987). IC 분석조건은 flow rate = 2.5 mL/min, sample volume = 25 μL , eluent = 0.25mM NaOH과 5mM NaOH이며, 분리관은 IonPac AG11 guard column 및 IonPac AS11, suppressor는 ASRS(SRS 100mA), 검출기는 Conductivity Detector(range = 1 μS)를 사용하였다. 이 때 용리액은 기울기 용리(gradient elution) 시켰으며 처음 5분간 0.25mM NaOH을 2.5mL/min의 속도로 흘리고 이어 4분 동안 5mM NaOH을 흘려준 다음 계속해서 7분 이상 0.25mM NaOH을 흘려주었다(Andreae *et al.*, 1987 ; Hofmann *et al.*, 1997 ; Jaffrezo *et al.*, 1998).

4) 양이온 분석

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

AAS	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Fuel Gas	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$
Slot Length(cm)	10	10	5	10
Detection Wavelength(nm)	589.0	766.5	422.7	585.2

NH_4^+ 는 Indophenol 법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL를 정확히 취하고, 여기에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochlorite 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 자외-가시선분광광도계를 사용하여 640 nm 파장에서 정량분석하였다. 이 때 검량선 작성시 사용한 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99.999 %)과 초순수를 사용하여 조제하였다(Wearherburn, 1967 ; Solorzane, 1969).



Scheme 1. Analytical procedure for rainwater analysis

III. 결과 및 고찰

1. 강우시료 분석 결과

제주 지역 3개 지점에서 1996년 10월 26일부터 1998년 8월31일까지 채취한 총 214개의 강우 시료들에 대해 pH 및 전기전도도를 측정하고, 용해된 주요 성분들을 분석한 결과를 Table 1에 수록하였다. 세 지점에서 측정한 강우의 부피가중평균 pH는 1100고지, 제주시, 고산지역에서 각각 4.87, 4.82, 4.80의 값을 보여 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 세 지점에서 측정한 부피가중평균 전기전도도는 각각 $16.0\mu\text{S/cm}$, $23.3\mu\text{S/cm}$, $41.9\mu\text{S/cm}$ 의 값을 보였고, 특히 고산지역의 경우 다른 두 지역에 비해 전도도가 가장 높게 나타났는데 이는 고산 측정소가 해안가에 근접하고 있어서 해염 입자가 빗물에 유입되어 전도도에 영향을 미친 것으로 판단된다(Pack, 1980 ; Hansen *et al.*, 1982).

또한 세 지점의 강우들에 대해 분석한 주요 성분들의 당량농도를 비교해 보면 각각 1100고지에서 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 제주시에서 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 고산 지역에서 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 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 관계식에 의해 계산하였다(김건외, 1994 ; Avila, 1996 ; Stumm *et al.*, 1981).

분석 성분들 중 가장 높은 농도를 보인 것은 세 지역에서 모두 Cl^- 과 Na^+ 으로 제주지역의 강우는 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었으며, 특히 고산지역에서는 Mg^{2+} 성분이 NH_4^+ 보다 다른 두 지역에 비해 상대적으로 더 높은 농도를 보임으로써 해양의 영향이 더 큼을 알 수 있었다. 반면에 미량 성분인 유기산의 농도를 비교해 보면 제주시지역은 $2\mu\text{eq/L}$ 부근의 농도를 보였고, 1100고지와 고산지역은 $1\mu\text{eq/L}$ 부근의 농도를 보이고 있는데 1100고지의 유기산의 농도가 다소 높다는 것을 확인하였다. 본 연구의 경우 1100고지와 고산 지역에서는 1주일 단위로 시료를 채취하였기 때문에 특히 유기산 분석 결과에서는 어느 정도의 오차 발생 요인을 갖고 있는 것으로 판단된다. 또한 해양에서 유래되고 있는 MSA 성분의 경우 농도범위가 $0.04-0.07\mu\text{eq/L}$ 로 나타났다.

Table 1. The pH, conductivity(μ S/cm) and volume-weighted mean concentration (μ eq/L) of rainwater ions

Component	1100 Site	Cheju City	Kosan Site
pH	4.87	4.82	4.80
Conductivity	16.0	23.3	41.9
H ⁺	13.4	15.2	16.0
NH ₄ ⁺	17.7	20.4	23.5
Na ⁺	40.4	71.6	160.4
K ⁺	3.6	5.5	13.5
Ca ²⁺	6.2	9.9	21.2
Mg ²⁺	8.0	14.3	33.8
SO ₄ ²⁻	34.6	42.0	67.9
NO ₃	13.2	18.0	20.6
Cl	40.5	72.6	178.0
F	0.4	0.6	1.5
HCO ₃	0.4	0.3	0.3
HCOO	1.32	1.86	0.82
HCOOH _T	1.41	2.02	0.97
CH ₃ COO	0.81	1.50	0.44
CH ₃ COOH _T	1.37	2.81	1.23
CH ₃ SO ₃	0.06	0.07	0.04

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

$$[A]_{tot} = \frac{([H^+] + K)[A^-]}{K} \quad (K = \text{산해리상수})$$

2. 분석 신뢰도 조사

빗물 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 달라질 수 있으며 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 반드시 확인할 필요가 있다(Harrison *et al.*, 1983 ; Sequeira *et al.*, 1995). 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 비교법 등으로 분석 신뢰도를 확인하였다.

1) 이온수지(ion balance) 비교법

모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다.(김강진외., 1991) 그러나 용액내의 전 양이온과 음이온을 모두 분석할 수 없기 때문에 실제 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 시료의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 일반적으로 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수가 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. 본 연구의 빗물 분석 결과들에 대해 양이온의 당량농도 합(T_{Anion})과 음이온의 당량농도의 합(T_{Cation})을 다음식에 의해 계산하고, 두 양간의 상관계수를 구하여 간접적으로 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 확인하였다(심상규외, 1994 ; Miles *et al.*, 1982).

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

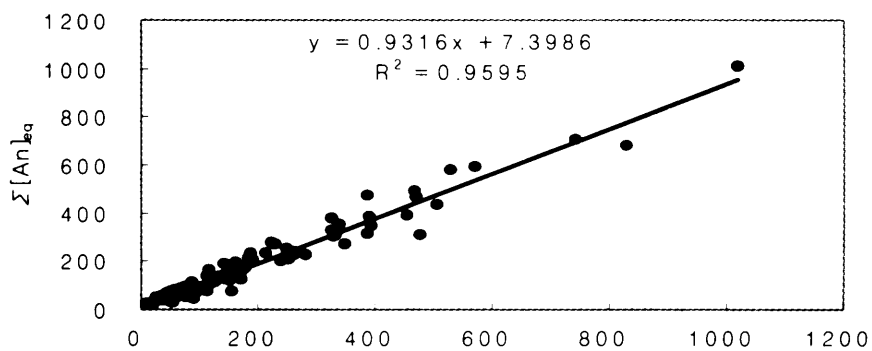
$$T_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i$$

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. 성분 분석 결과로부터 각 이온들의 농도를 당

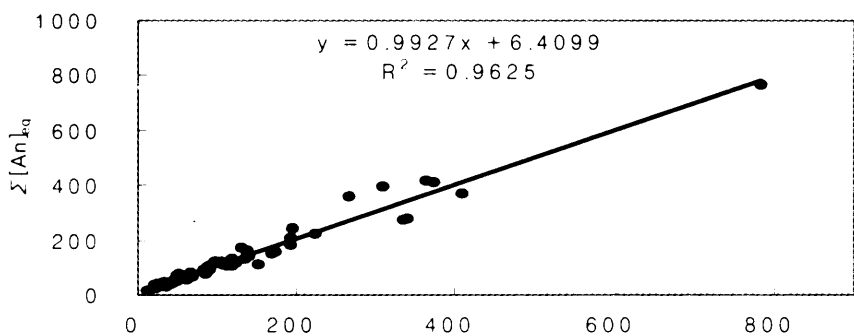
량농도로 바꾸고 이로부터 양이온의 당량농도합과 음이온의 당량농도합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과는 Figure 1과 같다. 만일 강우에 용해된 이온들이 분석 항목에 포함된 H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, F^- , $CH_3SO_3^-$ 의 음이온만으로 구성되어 있다면 이론적으로 각 양이온 당량농도의 합과 각 음이온 당량농도의 합은 정확히 일치해야 한다. 또 양이온 당량농도와 음이온 당량농도의 총합이 같다면 두 양간의 상관관계를 나타낸 점들은 그래프의 대각선(기울기=1)상에 존재해야 하며 상관계수(r)가 1의 값을 나타내야 한다.

또 그래프에서 대각선을 벗어나는 점들은 강우에 용해된 모든 이온 성분들을 분석 대상에 포함시키지 못하기 때문에 발생하는 편차와 분석과정에서의 오차에 기인한 편차로 판단된다. 분석 결과들에 대해 이러한 양이온 농도합과 음이온 농도합과의 편차(% imbalance)를 조사하고 그 결과를 Table 2에 수록하였다(Ayers *et al.*, 1991).

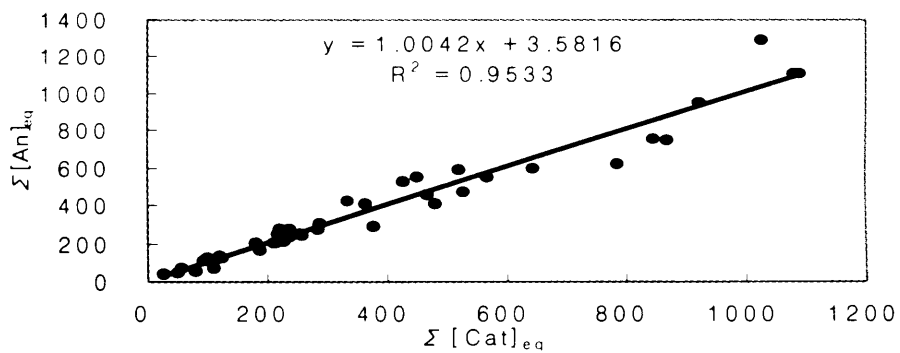
본 연구의 분석 데이터들은 Figure 1에서 보듯이 전체적으로 상관계수(r)가 0.960~0.981의 범위를 보여 두 양간의 직선성이 매우 우수한 것으로 확인되었고 분석 데이터의 신뢰도가 높은 것으로 확인되었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여 $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$ 의 비율을 구하여 T_{Cation} 과의 관계를 Figure 2에 도시하였다. 일반적으로 빗물 분석에서 데이터의 분산도는 0.5를 기준으로 0.5 이하일 때 즉 이들의 관계에서 $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$ 의 값이 0.5의 범위내에 들 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다.(심상규외, 1994) 이때 0.5의 기준은 설정 원칙에 따라 정하기보다는 연구자의 연구목적에 따라서 임의로 설정되기도 한다. 실제로 Galloway 등은 초창기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 이 후 연구에서는 25%로 설정하고 있으며 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 다소 완화하는 것이 일반적이다(Galloway *et al.*, 1978 ; Liken *et al.*, 1987). 본 연구의 분석 결과를 보면 총 214개의 데이터중에서 7개를 제외한 모든 데이터들이 0.5의 범위를 만족시키고 있고, 분석 결과의 신뢰도가 비교적 높은 것으로 확인되었다. Figure 1과 Figure 2의 결과를 종합하면 이온물질의 함량이 적은 시료일수록 %imbalance가 크게 벗어나지만(분산이 크다) 이온수지의 상관성에 대한 기여도는 낮은 것을 알 수 있고, 이온물질의 함량이 큰 시료일수록 %imbalance의 결과는 우수하며($T_C - T_A / T_C = 0$ 에 가깝다), 또한 이온 수지의 상관성에 대한 기여도가 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이므로 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이며, 이와 같은 방법으로 신뢰도 조사를 했을 때 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료들에 대해서는 반드시 재분석을 실시할 필요가 있다.



Cheju City



1100 Site



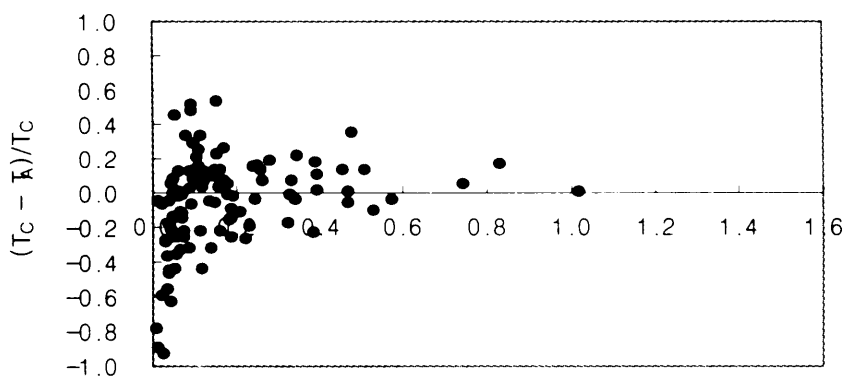
Kosan Site

Figure 1. Correlations of $[\text{Cat}]_{\text{eq}} + [\text{H}]_{\text{eq}}$ versus $[\text{An}]_{\text{eq}}$ in precipitations

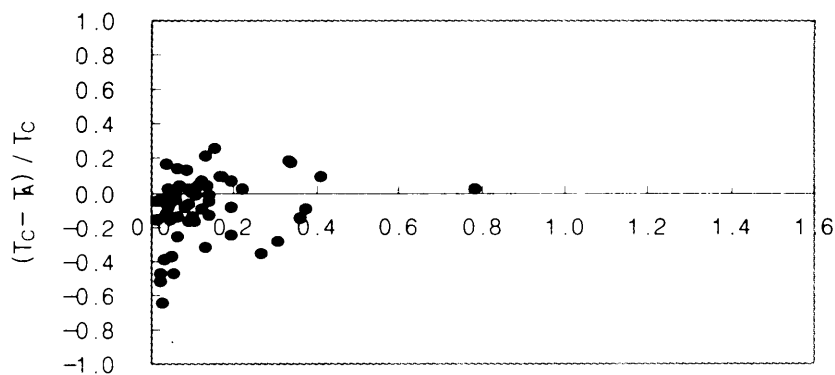
Table 2. Data quality control parameters and % imbalance

Regression result	% imbalance		
	1100 Site		
Number of point	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 point	108	<10%imbalance	42
Slope	0.9316	10%- 20%imbalance	31
Intercept	7.3986	20%- 50%imbalance	28
Correlation coefficient(r)	0.960	>50%imbalance	7
	Kosan Site		
Number of point	42	<10%imbalance	16
Slope	1.0042	10%-<20%imbalance	14
Intercept	3.5816	20%- 50%imbalance	12
Correlation coefficient(r)	0.976	>50%imbalance	

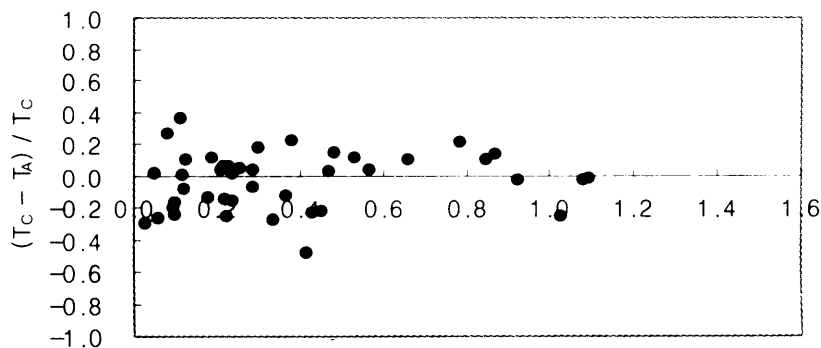
$$* \% \text{ imbalance} = (T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) \times 100 / 0.5 \times (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$$



Cheju City



1100 Site



T_c (meq/L)

Kosan Site

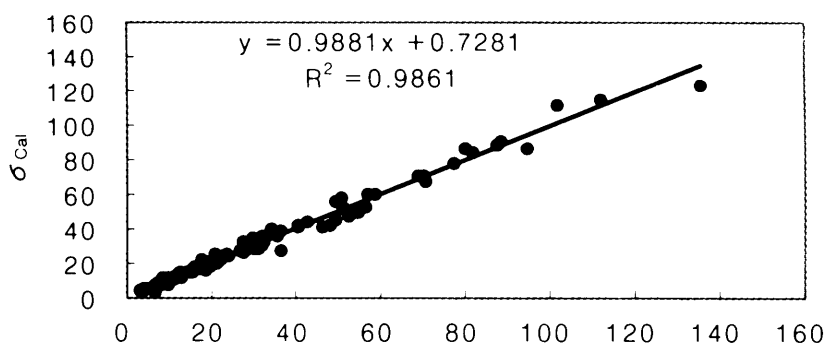
Figure 2. Scattergrams of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$ versus T_{Cation}

2) 측정 전도도와 이론 전도도의 비교

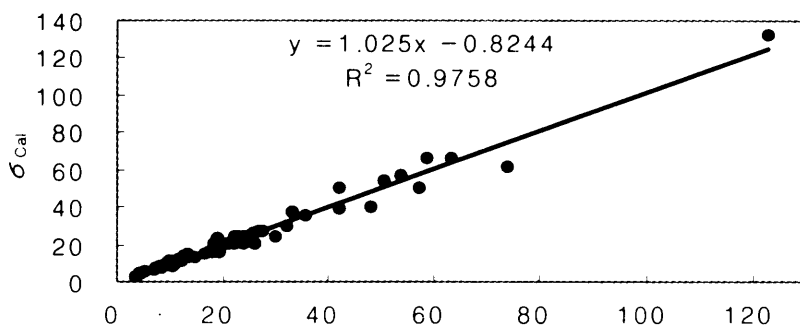
Kohlrausch에 의해서 제안된 이온의 독립이동에 관한 법칙에 따르면 용액에서 강전해질 즉 이온결합고체나 센산의 경우 완전히 이온화되고 용액의 이온 농도는 가해진 전해질의 농도에 비례한다. 또한 용액이 무한히 묽을 경우 즉 농도가 0에 가까워지고 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들에 의해 결정된다(안운선, 1996). 빗물용액의 전기 전도도는 빗물의 이온세기가 $\leq 10^{-4}M$ 인 경우 위의 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 빗물에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기전도도 값을 나타낸다. 이러한 계산에 의해 얻어진 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 빗물 분석시 수용성 성분의 분석 결과로부터 이론 전도도를 다음의 식에 의해 계산하고 그 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수 있고, 분석 결과의 계통적 오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

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

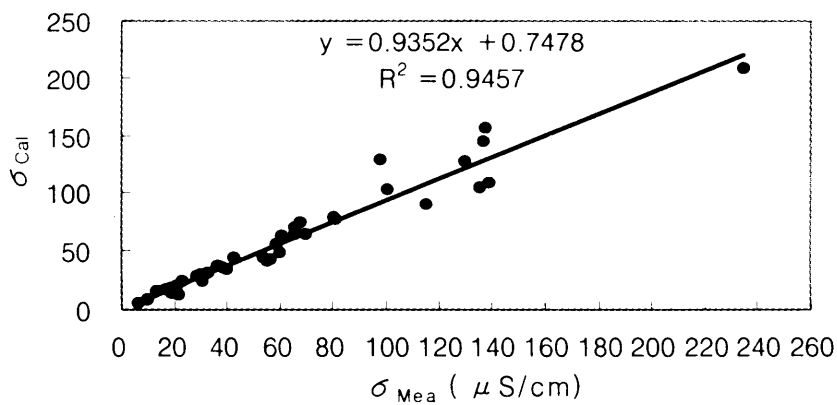
식에서 Λ_{eq, H^+} 는 수소이온의 당량전도도, $[Ion]_{eq,i}$ 와 $\Lambda_{eq,i}$ 는 i 이온의 당량농도($\mu eq/L$)와 당량전도도($\mu S/cm$)이다. 당량농도 데이터를 이용하여 윗식에서 수소이온 및 각 이온들의 당량농도로부터 계산한 이론 전도도(σ_{cal})와 측정 전도도(σ_{mea})와의 상관관계를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 보듯이 두 전도도 간에는 상관계수(r)가 0.972 ~ 0.993의 범위를 보여 이온수지에 비해 우수한 상관성을 나타내었고, 이로부터 본 연구의 분석 결과들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분석 데이터의 분산 정도를 알아보기 위하여 $(\sigma_{mea} - \sigma_{cal})/\sigma_{mea}$ 와 σ_{mea} 간의 관계를 Figure 4에 도시하였다. 그림에서 $(\sigma_{mea} - \sigma_{cal})/\sigma_{mea}$ 값이 0.25를 기준으로 0.25이하(Galloway의 기준은 10%임)일 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 평가하고 있다(심상규외, 1994 ; Galloway *et al.*, 1978).



Cheju City

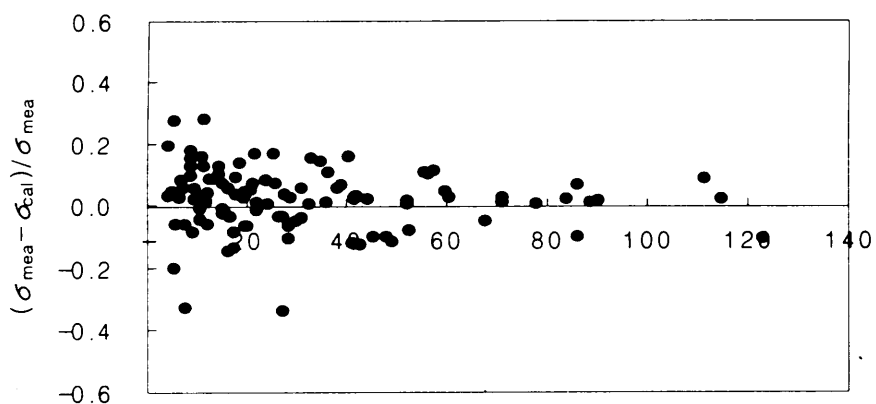


1100 Site

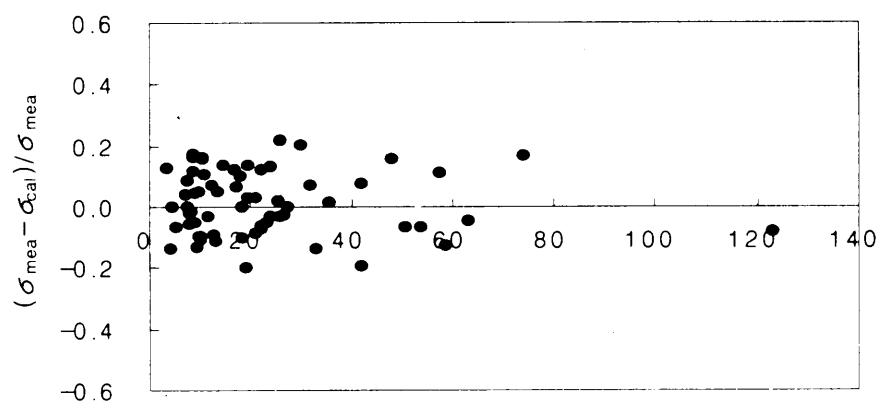


Kosan Site

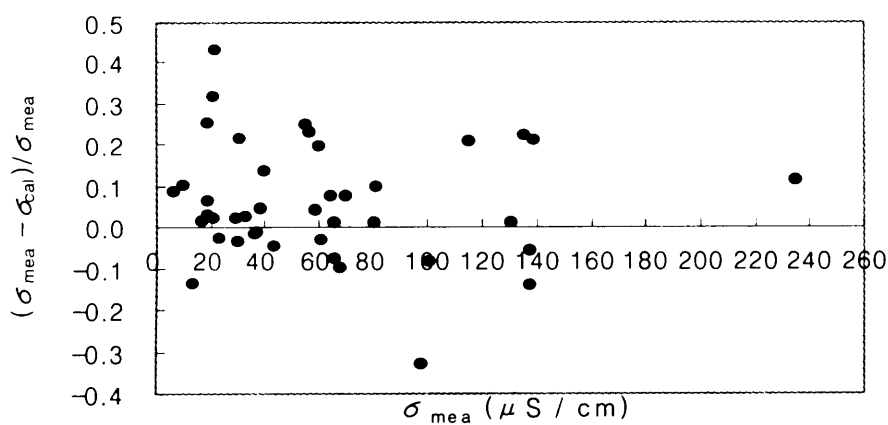
Figure 3. Correlations of σ_{Mea} versus σ_{Cal} in precipitations



Cheju City



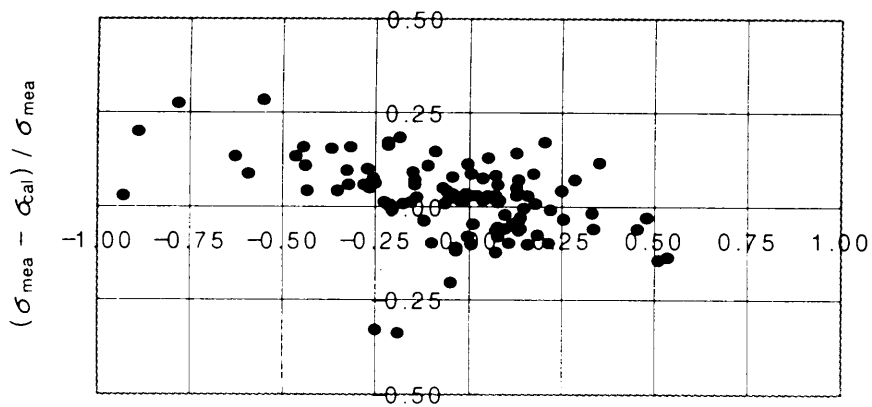
1100 Site



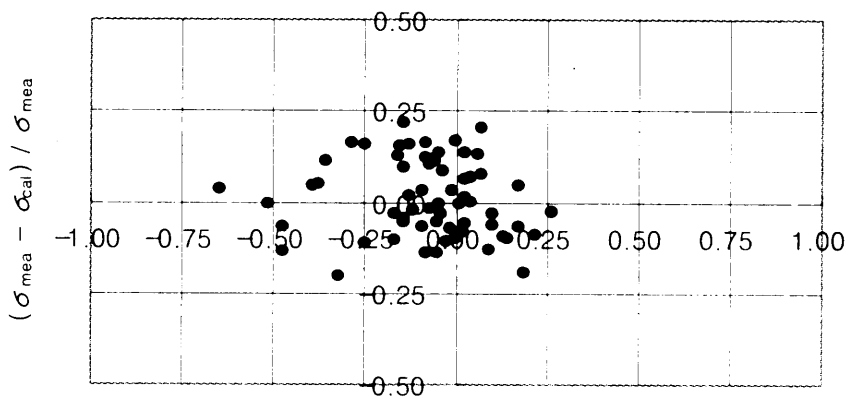
Kosan Site

Figure 4. Scattergrams of conductivity difference(%) versus σ_{mea} .

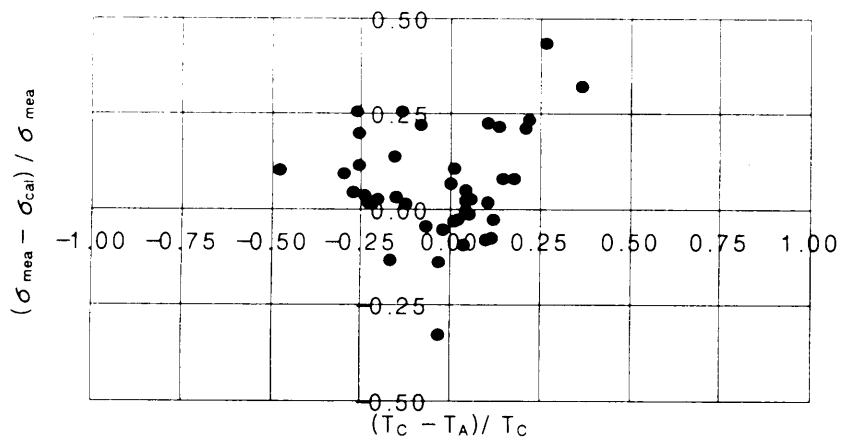
또한 이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ 을 가로축, 계산 전도도와 측정 전도도차의 백분율, $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 를 세로축으로 두 값의 관계를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 원점을 중심으로 분산도가 작을 수록 분석 신뢰도는 크다고 볼 수 있다. 앞에서 확인한 신뢰도의 기준(이온수지=0.25, 전도도차=0.25)을 기초로 Figure 5의 결과를 살펴보면 제주시 지역의 경우 양이온 분석 오차가 큰 경향을 보이고 있고 전도도 측정 오차나 음이온 분석 오차는 상대적으로 작은 특징을 보이고 있다. 1100 고지의 경우는 시료 중 일부 시료에서 양이온의 분석이 낮거나 음이온의 분석이 높은 경향을 보이면서 양이온과 음이온의 분석 오차가 비슷한 것으로 나타났다. 고산지역에서는 전체적으로 양이온이 다소 낮고 음이온 낮은 시료들이 일부 포함되어 있음을 알 수 있었다(Miles *et al.*, 1982). 제주시 지역에서는 매 강우별로 시료를 채취했고 시료수도 많은 반면 나머지 두 곳은 일주일 단위로 시료를 채취했기 때문에 제주시 지역 데이터들이 대표성이 가장 크고 이를 고려하면 제주시 지역에서 나타난 오차의 특징이 분석오차에서의 주된 경향으로 볼 수 있다. 그리고 1100 고지와 고산 지역의 시료들은 일주일 단위로 채취되었기 때문에 일부 성분들이 화학적 변환을 일으켰을 수도 있고 분석 오차의 특징이 다소 다르게 해석될 가능성도 배제할 수 없다. 또한 세 지역에서 모두 전도도보다는 이온수지 비교시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타났는데 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 용액에서 빈번히 나타나는 현상이며 이런 특성의 빗물 분석에서는 데이터의 QA를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).



Cheju City



1100 Site



Kosan Site

Figure 5. Scattergrams of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / T_{\text{Cation}}$ versus conductivity difference

3) 산분율(acid fraction) 측정

빗물에 용해된 이온들의 산분율(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, 수소이온농도(또는 pH)를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식(2)에 의해 계산이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 분석 정밀도를 확인할 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

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

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

식에서 $\overline{\Lambda}_{eq_{Cat}}$ 는 양이온(H⁺ 제외)들의 농도가중 평균 당량 전도도이고, $\overline{\Lambda}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균 당량 전도도이다. 또 $\Lambda_{eq_{H^+}}$ 는 H⁺의 당량 전도도이다. 이 때 산분율 계산에 필요한 관계식을 요약하여 Table 3에 수록하였다. 이와 같은 방법으로 양이온 및 음이온의 분석농도를 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 정밀도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 채취한 214개 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 Figure 6에 도시하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 이 두 경우의 AF간에는 상관관계수(r)가 0.936 ~ 0.966의 범위로 우수한 상관성을 보였고, 이로부터 본 연구의 분석 데이터들은 높은 분석 정밀도를 나타내고 있음을 재차 확인할 수 있었다.

Table 3. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

Equation	Unit	Meanig
$\sigma = [H^+] \Lambda_{eqH^+} + \sum [Ion]_{eq}^i \Lambda_{eq}^i$	$\mu \text{ Scm}^{-1}$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda}_{eq_{An}} = \sum_j w_{eq_j} \Lambda_{eq_j}$	$\mu \text{ Scm}^{-1}$	Conc.-weighted average
$\bar{\Lambda}_{eq_{Cat}} = \sum_k w_{eq_k} \Lambda_{eq_k}$	$\mu \text{ Scm}^{-1}$	equivalent conductivity "
$AF = \frac{[H^+]}{[An]} = \frac{\bar{\Lambda}_{eq_{Cat}} + \bar{\Lambda}_{eq_{An}}}{\left(\frac{\sigma}{[H^+]}\right) - \Lambda_{eq_H} + \bar{\Lambda}_{eq_{Cat}}}$	—	Acid fraction

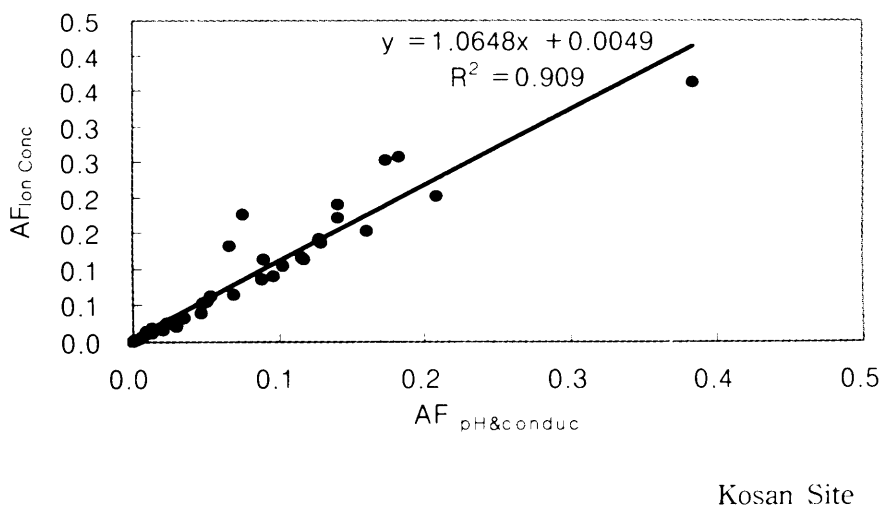
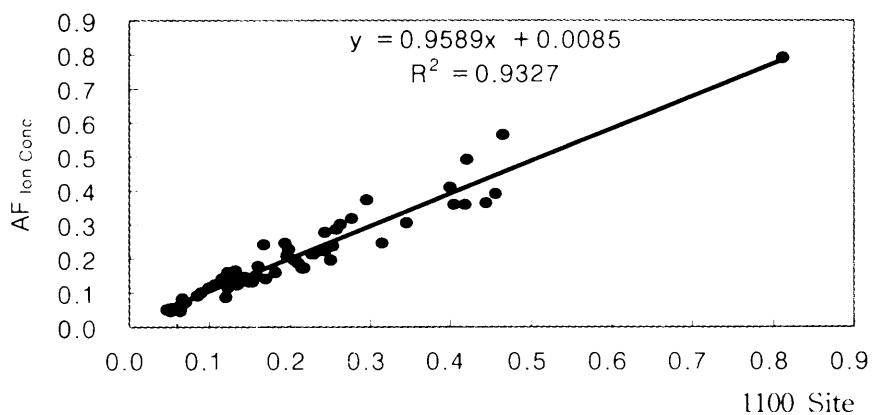
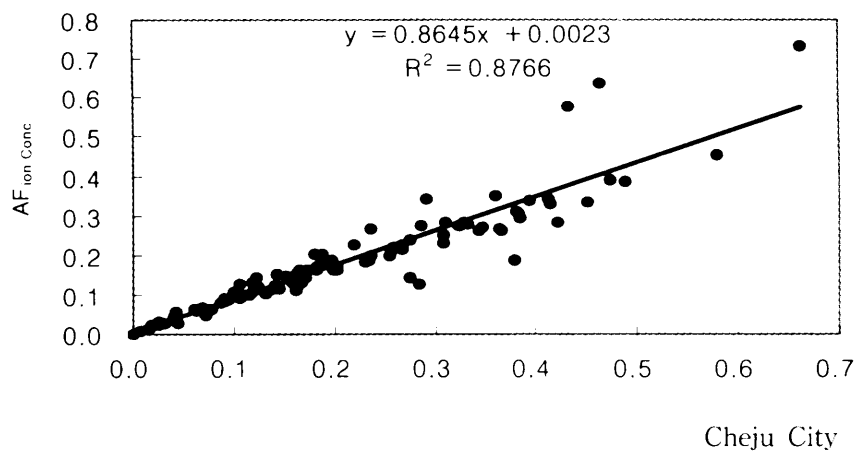


Figure 6. Correlations of AF_{Ion Conc.} versus AF_{pH & Conductivity}.

3. 빗물 이온의 특성

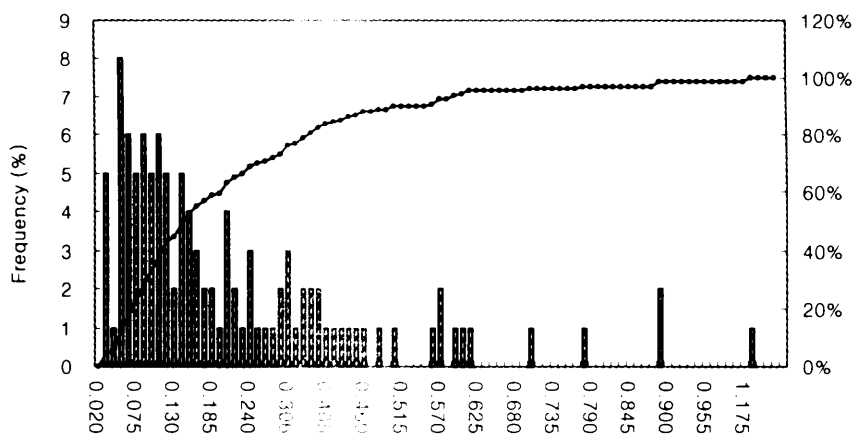
1) 이온세기와 성분 조성

빗물의 이온세기(ionic strength)를 구하여 Table 4에 수록하였고 빗물에 해리된 이온 성분조성(%)을 Figure 8에 비교하였다. 단순평균한 이온세기는 1997년의 경우 1100 고지, 제주시, 고산 지역이 각각 $1.7\text{mM} \pm 1.4\text{mM}$, $2.3\text{mM} \pm 2.3\text{mM}$, $4.1\text{mM} \pm 2.8\text{mM}$ 로 나타났으며, 1998년에는 각각 $1.6\text{mM} \pm 2.0\text{mM}$, $2.4\text{mM} \pm 2.5\text{mM}$, $5.4\text{mM} \pm 4.6\text{mM}$ 의 값을 보였다. 1998년에는 8월까지의 시료만 분석했기 때문에 1997년과 1998년의 결과를 단순비교하는 것은 어렵지만 1997년보다는 1998년 시료가 약간 큰 이온세기를 나타냈으며 전반적으로 세 지역을 비교하면 고산 지역 > 제주시 > 1100 고지의 순으로 빗물에 해리된 이온 성분이 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 또한 세 지역의 빗물 시료들에 대해 이온세기별 빈도를 그림으로도 도시하여 Figure 7에 나타내었다. 이를 보면 대부분의 시료들이 순수한 빗물의 기준인 $\leq 10^{-4}\text{M}$ 의 이온세기를 보여주고 있지만 모든 측정소에서 일부는 순수한 상태를 벗어나는 빗물이 내릴수도 있음을 보여주고 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

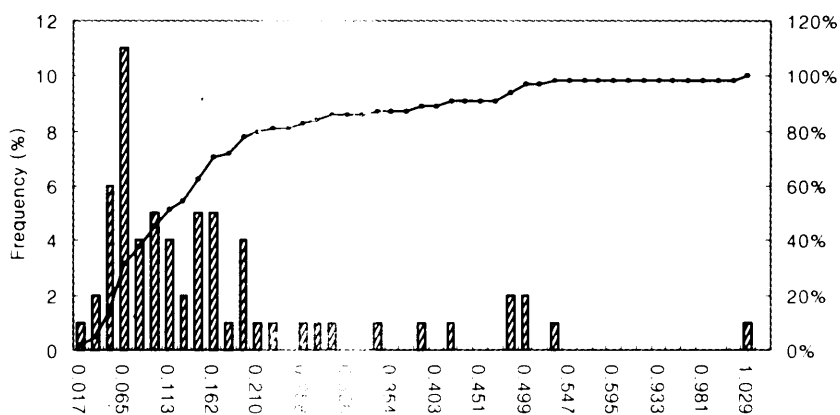
Table 4. Ionic Strengths of rainwater

Site		1997		1998	
		*I(10^{-4})	**M(10^{-4})	*I(10^{-4})	**M(10^{-4})
1100 Site	Mean	1.7	2.2	1.6	2.1
	Max	5.1	6.9	10.2	13.1
	Min	0.2	0.2	0.2	0.2
	SD	1.4	1.6	2.0	2.7
Kosan Site	Mean	4.1	5.5	5.4	7.7
	Max	10.4	13.9	15.7	27.4
	Min	0.4	0.5	0.8	1.3
	SD	2.8	3.6	4.6	7.8
Cheju City	Mean	2.3	3.0	2.4	3.4
	Max	13.7	19.5	11.8	18.7
	Min	0.2	0.2	0.2	0.2
	SD	2.3	3.2	2.5	3.8

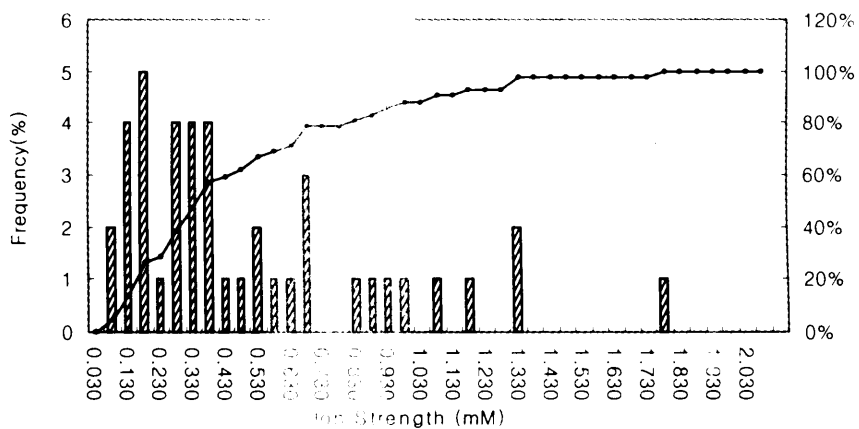
*Ionic Strength, **Total concentration (Molarity)



Cheju city



1100 Site

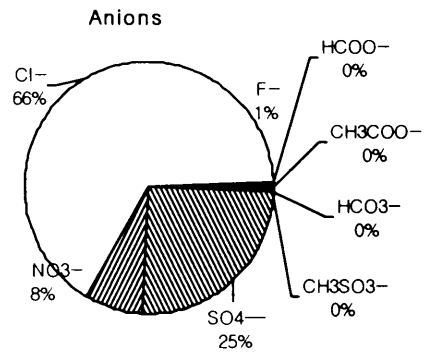
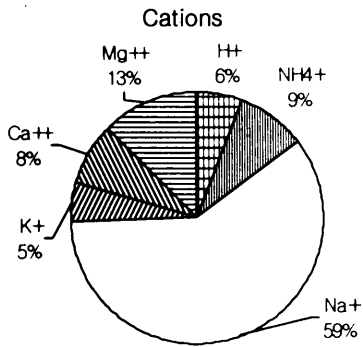


Kosan Site

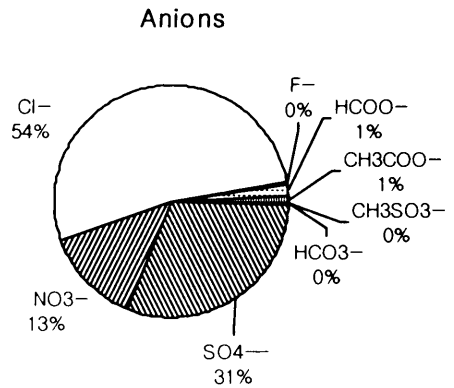
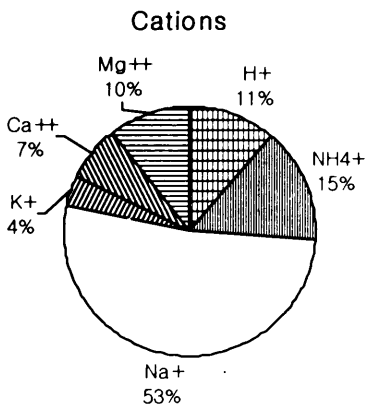
Figure 7. Frequency distributions of the ionic strength in precipitations

빗물 용액에 해리된 성분조성(%)을 비교한 Figure 8을 보면 제주지역 빗물은 대체적으로 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 각 지역별 빗물이온들 중 해염 성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 의 함량을 비교해 본 결과 고산 지역의 경우 양이온의 72%, 음이온의 66%, 제주시는 양이온의 63%, 음이온의 54%, 1100 고지에서는 양이온의 54%, 음이온의 45% 정도를 이들 해염 성분들이 차지하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 1993년 고산 지역에서 측정한 결과(양이온의 75%, 음이온의 63%)와 아주 유사하며 제주도의 동쪽에 위치한 성산포에서 1994년 11월에서 1996년도 12월까지 측정한 기상연구소의 결과와도 유사한 것으로 나타났다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방 그리고 고지대에서의 빗물중의 이온 성분 분석 결과에서는 NH_4^+ 또는 Ca^{2+} 이 가장 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있으나 제주지역의 빗물 이온 조성은 이러한 내륙지방의 경향과는 차이가 있음을 알 수 있었다. 한편 강화도의 경우를 보면 NH_4^+ 이 양이온의 48.5%, SO_4^{2-} 이 음이온의 52.1%로 최대농도를 보이고 있어서 같은 도서 지역이면서도 다소 차이가 있으나 일본 해안지역(Matsue)의 경우 제주도와 유사하게 Na^+ 가 양이온의 59.4%, Cl^- 이 음이온의 66.6%로 최대농도를 보이고 있는 것으로 보고되고 있다(허철구외, 1994). 또한 고도별 이온 조성의 변화를 살펴보면 양이온(Na^+ , Mg^{2+})의 감소 추이(72% → 63% → 54%)에 비해 음이온(Cl^-)의 감소 추이(66% → 54% → 45%)가 큰 경향을 보였다. 이는 비산 해염 입자와 산성물질간의 반응에 의해 Cl^- 이 HCl 형태로 이탈(chloride loss)되는 것으로 보이며 Cl^- loss(%)를 아래의 수식에 따라계산해 본 결과 고산 지역, 제주시, 1100 고지에서 각각 5.4%, 13.5%, 14.5%로 해안에서 멀어질수록 Cl^- 의 손실이 큼을 알 수 있었다. 이러한 Cl^- 의 손실은 해염성분의 양이온과 음이온간의 이온수지의 불균형을 초래할 수도 있으며, 산성가스가 배출되는 지역을 경유하는 해염입자들은 이러한 반응에 의해 대기중 산성물질의 농도를 변화시키는 것으로 알려져 있다(Harkel, 1997 ; Hayami *et al.*, 1997 ; 황인조외, 1998).

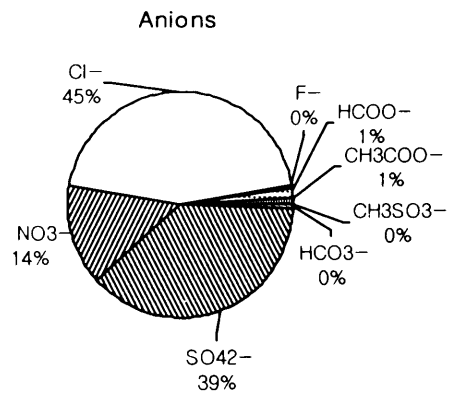
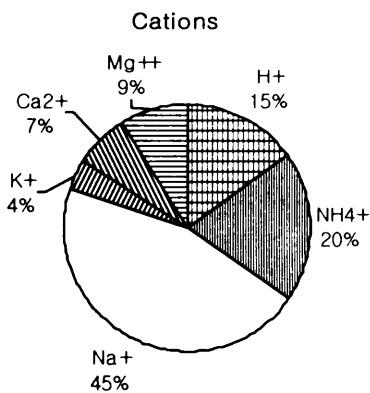
$$Cl_{loss} = \frac{Cl_{seasalt} - Cl_{measured}}{Cl_{seasalt}} \times 100\%$$



Kosan Site



Cheju City



1100 Site

Figure 8. Ion Compositions(%) of rainwater

2) 계절별 농도 변화 경향

빗물에 용해된 여러 성분들은 빗물 생성시 구름의 응결핵의 성분(rain out)과 강하시 흡수되는 대기성분(wash out)에 의해 영향을 받는다. 또 강수량, 강우 강도, 강우 지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등이 빗물의 조성에 큰 영향을 미치게 된다. 구름의 생성, 성장과정에서 대기중으로 방출된 기체상 SO_2 , NO_x 와 이들의 산화에 의해 형성되는 황산염, 질산염은 응결핵으로 작용하며 또 이러한 성분들은 에어로졸의 주요 성분이 되기도 한다. 에어로졸은 세정효과에 의해 빗물에 용해되어 여러 화학반응을 거쳐 산성비를 유발하기도 한다(허철구의, 1994 ; 이호근외, 1995). 세정효과를 확인하기 위하여 고산지역 강수에서 수용성 성분들과 강수량, 풍속과의 상관성을 조사한 결과 강수량과는 모든 이온 농도가 반비례하지만 풍속이 클수록 이온의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 강수량이 많을수록 희석효과가 크지만 풍속이 클수록 농도가 증가하는 것은 토양이나 해양으로부터 대기중으로 유입되는 분진량이 증가하면서 강수에 의한 세정효과가 커지기 때문인 것으로 해석하고 있다. 또 동시에 측정된 분진중의 수용성 성분들의 경우도 강수량과 풍속에 대해 상관성을 조사한 결과 Na^+ , Mg^{2+} , Cl 가 다른 성분들보다는 풍속에 대해 상관성이 비교적 높게 조사되었는데 이는 해양으로부터 비산된 해염 입자의 발생량이 풍속에 비례하여 증가하기 때문인 것으로 해석하고 있다(허철구의, 1994년). Odowd등에 의하면 해염입자의 수와 질량농도는 풍속에 크게 의존하며 그 영향을 다음식으로 계산하였다(Odowd *et al.*, 1997).

$$\log C = aU10 + b$$

위식에서 C는 농도, U10는 해수면의 10m 높이 바람속도, a와 b는 입자크기에 따른 상수이다.

우선, Figure 9를 보면 1996년 10월부터 1997년 5월까지에 비해 1997년 10월부터 1998년 5월까지의 주요 양이온과 음이온의 성분들의 농도변화경향을 살펴보면 1997년 10월부터 1998년 5월까지의 농도가 다소 높게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 맑은 날 에어로졸에서 생성된 성분들이 강수 횟수와 강수량이 증가함에 따라 세정효과가 커진 결과임을 의미한다. 이때의 강수량(실험치)을 보면 제주시는 1996년 10월부터 1997년 5월까지 총 446.0mm이고, 1997년 10월부터 1998년 5월까지 812.3mm로 거의 두배에 이르며, 고산 지역에서는

372.3mm에서 675.7mm로 역시 대략 두배 정도이다. 1100 고지에서는 1997년 3월에서 1997년 5월까지 625mm, 그리고 1998년 3월에서 1998년 5월까지 1022.1mm의 강수량을 보였다. 이러한 결과는 지역적으로는 약간의 차이가 있지만 한라산 1100 고지와 고산 지역 에어로졸 분석 결과에서 농도가 감소하는 경향을 보면 잘 알 수 있다(김영철, 1998 ; 이호근외, 1995).

세 지역에서 해염 성분들(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 농도는 겨울철이 다른 계절에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이고 있으며 이는 제주지역 해양 에어로졸의 특성이다. 이것은 앞서도 설명했듯이 풍속이 가장 큰 겨울철에 비산 해염 입자들의 영향을 가장 많이 받고 대기중에 부유하는 분진들이 강수에 의해 세정된 결과로 볼 수 있다(박경윤외, 1994 ; Carmichael *et al.*, 1997).

NO_3 과 SO_4^{2-} 은 대부분 인간의 활동과 관련이 큰 성분들로 농도변화 경향이 지역별로 다소 차이를 보였다. 제주시에서는 겨울철에(12월, 1월, 2월) 다른 계절에 비해 높은 농도를 보였으나 1100 고지와 고산 지역에서는 겨울철보다 봄철에(3월, 4월, 5월) 더 높은 농도를 보이고 있다. NO_3 , SO_4^{2-} 는 1차적으로 대기중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_2 , NO_x)이 대기중에서 화학적인 변환을 거친 2차 오염물질로 주변지역의 발생원과 장거리 이동에 의한 원거리 오염원의 영향을 함께 고려하여 계절별 경향을 검토할 필요가 있다. 주변지역의 오염원을 살펴보면 NO_3 의 경우 화석연료 연소가스의 배출이 오염원으로 작용하지만 자동차에 의한 기여가 가장 크며(박경윤외, 1994), 토양중의 NH_4^+ 이 질화 세균에 의해서 NO_3 으로 전환되어 토양 입자가 대기중으로 유입되면서 강수에 용해될 수도 있다. 제주지역의 SO_2 배출은 난방이 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사되고 있다(이동근, 1995). 또 제주지역 SO_4^{2-} 의 경우 에어로졸 분석결과를 기초로 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이라는 보고도 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 따라서 미생물의 활동이 활발한 여름철 우기에 토양 입자의 유입에 의한 NO_3 의 영향은 클 것이고, 해양기원의 SO_2 는 DMS농도와 관계됨으로 해양생물의 활동이 활발한 여름철이 겨울철보다는 유리할 것으로 판단된다. 그러나 연구결과 계절적으로는 겨울철과 봄철에 NO_3 와 SO_4^{2-} 의 농도가 다른 계절에 비해 높은 값을 보였고 토양으로부터 NO_3 의 유입이나 해양 기원의 SO_4^{2-} 기여는 기상조건에 따라서 부분적일수는 있으나 전체적인 변화 경향에는 크게 영향을 주지 않는다 것을 알 수 있다. 한편 제주 지역에서 발생하는 오염원의 경우 화석연료의 소비량과 가장 큰 관련이 있을 것으로 보이며 겨울철이 다른 계절에 비해 가장 높은 농도를 나타낼 것으로 판단된다. 그러나 인구밀도가 높은 제주시에서는 겨울철에 높은

농도를 보이는 반면 청정지역인 고산 지역과 1100 고지에서는 봄철에 가장 큰 농도를 보이고 있어 지역적 영향보다는 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 고려해야 할 것으로 보인다.

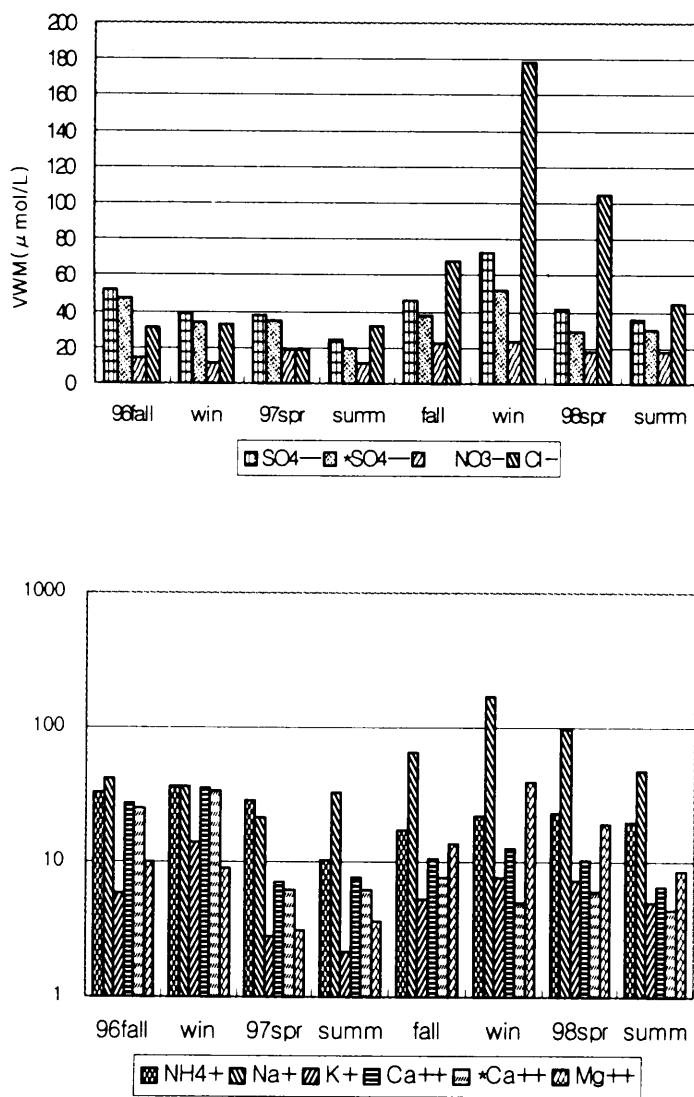
대기에서 염기성으로 작용하는 양이온 성분들 NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ 의 계절별 농도 변화 경향을 보면 제주시의 경우 본 연구 기간동안 경향을 파악하는 것이 다소 어려웠으나 NH_4^+ 성분이 산성 음이온 성분과 비슷한 경향이 있음을 알 수 있었고 나머지 성분들에 대해서는 특별한 계절적 경향을 찾기가 어려웠다. 이러한 원인은 외부로부터의 유입보다는 주변의 지역 오염원에 의한 영향이 다소 크게 기여를 한 것으로 보인다. 그러나 청정지역인 고산 지역과 1100 고지에서 이들 성분의 계절별 농도 변화 경향은 산성 음이온 성분과 같이 대체적으로 세 성분 모두 봄철에 다른 계절에 비해 높은 농도를 보이고 있다.

일반적으로 NH_4^+ 은 유기물의 분해에 의해 발생되기 때문에 비료 살포, 가축 분뇨, 토양 유기물의 분해 등의 영향이 큰 봄철과 여름철에 높은 농도를 보일 것으로 보인다. 제주시의 경우 Figure 9에서 알 수 있듯이 이러한 일반적인 경향과는 다소 다른 결과를 나타냈는데 좀 더 장기간 데이터를 축적한 후에야 올바른 해석이 가능하리라 본다. 그러나 고산 지역에서는 NH_4^+ 성분의 농도가 봄과 여름에 증가하는 경향을 보였고 주변의 농업 활동에 어느정도 영향을 받는 것으로 판단된다. 1100 고지는 인가와 멀리 떨어져 있고 주변에 농지도 없어서 주변 지역의 영향을 고산 지역보다는 상대적으로 적게 받을 것으로 보이지만 역시 봄과 여름철에 농도가 증가하는 경향을 보였다.

Ca^{2+} 는 토양입자의 지표 성분으로 지역적인 오염원이외에 외부의 유입 영향을 고려해야 할 것으로 보인다. Ca^{2+} 는 일반적으로 봄철에 가장 높은 농도를 보이고 다음으로는 겨울철에 높은 경향을 보이고 있다. 본 연구기간에도 대체적으로 이러한 경향을 보였으며 특히 1100 고지의 경우 고도가 높기 때문에 주변 토양에서 비산된 토양입자의 영향은 다른 지역에 비해 훨씬 낮을 것으로 판단되고 1100 고지에서는 이러한 계절적 특징이 뚜렷함을 볼 수 있다.

K^+ 의 농도는 제주도 지역에서 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 과 비슷한 경향을 보였으며 1100고지의 경우는 산성음이온의 경향과 일치하는 경향을 보이고 있다. 고산지역은 계절별 농도 변화경향이 뚜렷하지 않았다. 일반적으로 K^+ 성분은 해염의 영향과 토양의 영향을 동시에 받는 것으로 알려져 있는 데 고산지역은 주변의 농업활동과 바다를 인접하고 있어 주변의 지역 오염원의 영향이 다른 지점에 비해서는 훨씬 클 것으로 판단된다. 그러나 뒤에서 조사된 요인 분석

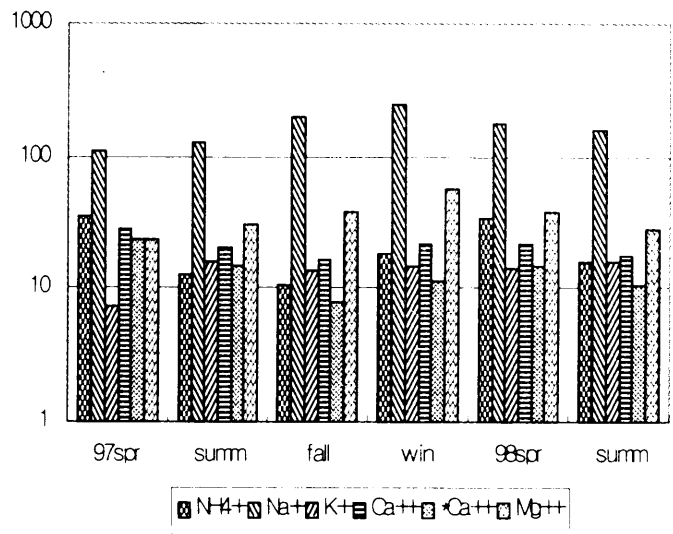
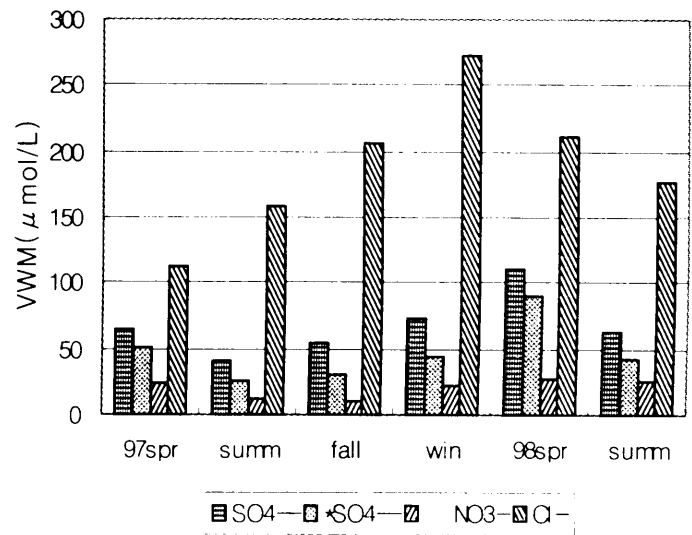
결과에서는 K⁺의 경우 해염 성분들인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺와 동일한 요인에 의해 영향을 받고 있음을 확인할 수 있는 데 요인분석 결과만을 고려하면 겨울철에 가장 높은 농도를 보일 것으로 생각된다. 그러나 K⁺ 성분은 다른 계절에 비해 봄철에 가장 높은 농도를 보였으며 이러한 경향은 더욱 많은 데이터를 축적한 후 재차 확인해 볼 필요가 있을 것으로 판단된다.



Cheju City

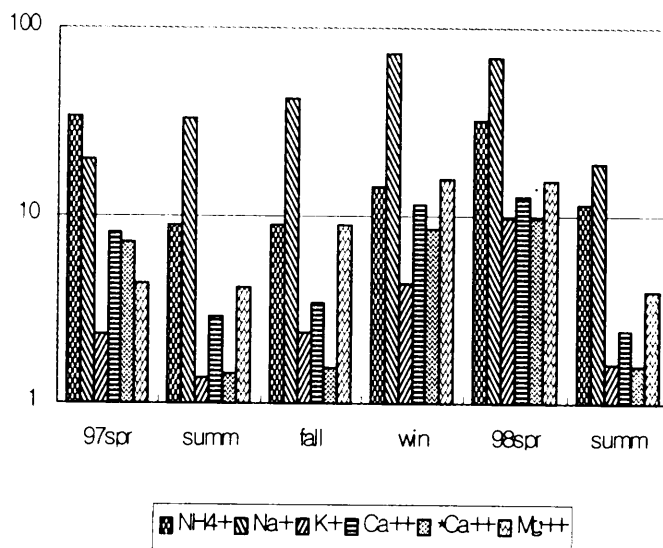
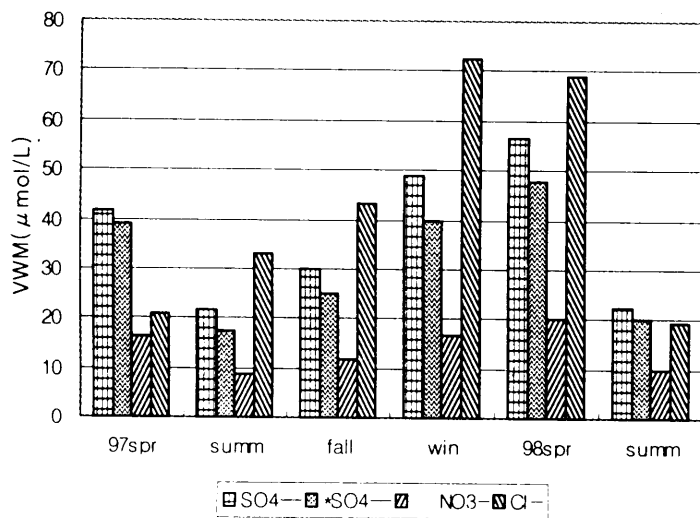
Figure 9. Seasonal variations of rainwater compounds

(continued)



Kosan Site

(continued)



1100 Site

3) 요인분석(factor analysis)

빗물에 용해된 여러 성분들을 분석한 데이터를 이용하여 SPSS 프로그램으로 요인분석(Varimax factor analysis)을 실시하고 제주지역 빗물 성분에 영향을 미치는 주요 요인들을 조사하였다. 각 요인들은 동일 오염원에서 배출된 성분을 반영하는 것으로 특정 오염원의 영향을 설명할 수 있다. 요인분석자료의 적합성은 MSA(measure of sampling adequacy)로 파악할 수 있으며 0.5를 기준으로 이 이상이면 적합, 이 이하이면 기각시키는 것이 일반적이다. 본 연구의 경우 제주시 자료는 0.739, 1100 고지는 0.758, 고산 지역은 0.571로서 모두 요인 분석에 적합한 자료로 판명됐으나 고산지역자료의 경우는 다른 2지역 자료에 비해서 다소 빈약한 것으로 조사되었다. 추출한 요인의 수는 고유값을 1이상, 누적 퍼센트 75%를 기준으로 정하였다(황인조외, 1998 ; 김종수외, 1996).

제주시의 경우 4개의 인자를 추출했을 때 전체 요인 중 84%의 설명력을 보였다.(Table 5) 이 중 첫 번째 요인은 29%로 H^+ , NO_3^- , F^- , $CH_3SO_3^-$, NH_4^+ , SO_4^{2-} 의 성분들이 높은 인자 적재치를 보여 인간활동에 기인한 인위적 오염원의 영향으로 파악하였다. 이 가운데 $CH_3SO_3^-$ 는 해양의 생물학적인 기원(biogenic source)으로 알려져 있으나 첫 번째 요인에 함께 나온 것은 SO_4^{2-} 와의 상관성으로 인한 결과로 보인다. 두번째 요인은 해양기원의 비산해염 인자로 27%의 설명력을 보이고 있고 Conductivity, Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 가 높은 적재치를 보여주고 있다. 세 번째 요인은 15%의 설명력을 보였고 HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} 가 높은 적재치를 나타내어 토양기원의 인자로 해석하였다. 4번째요인은 $HCOO^-$, CH_3COO^- 와의 높은 상관성을 보이면서 13%의 설명력을 보여주고 있으며 이는 식물과 자동차의 배출가스에 의한 인자로 해석하였다.

1100 고지 빗물 성분에 영향을 미치는 인자들을 조사한 결과 첫 번째 요인은 인위적 발생에 기인한 요인과 토양에 기인한 요인이 함께 혼합(Conductivity, F^- , H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^-)되어 나타나고 있고 31%의 설명력을 보여주고 있다. 한편 두 번째 인자는 28%의 설명력을 보였으며 Conductivity, Cl^- , H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 이 높은 적재치를 보여 해양기원의 영향으로 보았고, 세 번째 인자는 식물과 자동차의 배출가스와 관련된 유기산이 13%의 설명력으로 빗물 성분에 영향을 주고 있는 것으로 나타났다. 마지막 네 번째 인자는 13%의 설명력을 보이고 $CH_3SO_3^-$ 의 인자적재치가 0.671의 값을 보였으나 SO_4^{2-} 의 인자적재치가 0.256, NO_3^- 의 인자 적재치가 0.252의 값을 보여 해양의 생물학적 기원으로 해석하기에

는 무리가 있었다. 왜냐하면 $^*SO_4^{2-}$, NO_3 성분이 네번째인자와 비슷한 상관성을 보이고 있지만 해양의 생물학적 기원은 $^*SO_4^{2-}$, NO_3 에 함께 영향을 주지 않기 때문이다.

고산 지역의 경우 첫 번째 인자로는 Conductivity, Cl, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 가 함께 높은 적재치를 보여 해양의 비산 해염입자들의 영향으로 29%의 설명력을 나타냈으며 두 번째 인자로는 인간의 활동과 관련된 인자와 토양 인자가 혼합(Conductivity, H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , $^*SO_4^{2-}$, NO_3)되어 나타났으며 24%의 설명력을 보여주고 있다. 세 번째 인자는 식물과 자동차 배출가스 기원의 인자($HCOO^-$, CH_3COO^-)가 높은 인자적재치를 보였으나 $CH_3SO_3^-$ 도 0.601의 인자적재치를 나타내고 있어 1100 고지와 제주시와는 다른 양상을 보여주고 있는데 15%의 설명력을 보이고 있다. 네 번째 인자는 11%의 설명력을 보였고 $^*SO_4^{2-}$ (0.267), $CH_3SO_3^-$ (0.428), H^+ (0.715)의 인자 적재치를 보이고 있는데 NO_3 와의 인자적재치(-0.150)를 감안할때 해양의 생물학적인 기원일 가능성이 큰 것으로 생각된다(Morales *et al.*, 1995).

요인분석 결과의 특징을 살펴보면 제주시의 경우 H^+ 성분이 인간의 활동과 밀접한 요인과의 높은 적재치를 보여주고 있고 토양기원의 인자가 독립적으로 요인을 형성하고 있는 반면 1100 고지와 고산 지역에서는 인간의 활동에 기인한 인자와 토양인자가 혼합된 특징을 보였다.

Table 5. Results of varimax factor matrix in Cheju City, 1100 Site, and Kosan Site

components	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Conductivity	0.587	0.776		
SO_4^{2-}	0.902			
NO_3^-	0.882			
Cl $^-$		0.988		
HCO_3^-			0.879	
F $^-$	0.602			
HCOO $^-$				0.948
CH_3COO^-				0.943
CH_3SO_3^-	0.690			
H^+	0.802			
NH_4^+	0.829			
Na^+		0.989		
K^+		0.587	0.663	
Ca^{2+}			0.904	
Mg^{2+}		0.979		
Eigen Value	4.36	4.00	2.32	1.89
Pct. of Var.	29.0	26.7	15.5	12.6
Cum. Pct.	29.0	55.7	71.2	83.8

Cheju City

(continued)

components	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Conductivity	0.677	0.634		
*SO ₄ ²⁻	0.903			0.256
NO ₃	0.825			0.252
Cl		0.940		
HCO ₃				-0.830
F	0.905			
HCOO			0.977	
CH ₃ COO			0.969	
CH ₃ SO ₃				0.671
H ⁺	0.460	0.505		0.586
NH ₄ ⁺	0.779			
Na ⁺		0.933		
K ⁺		0.705		
*Ca ²⁺	0.898			
Mg ²⁺		0.931		
Eigen Value	4.72	4.26	1.98	1.91
Pct. of Var.	31.5	28.4	13.2	12.7
Cum. Pct.	31.5	59.9	73.1	85.8

1100 Site

components	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Conductivity	0.812	0.482		0.200
*SO ₄ ²⁻		0.887		0.267
NO ₃		0.762		-0.150
Cl	0.972			
HCO ₃				-0.706
F				
HCOO			0.858	
CH ₃ COO			0.855	
CH ₃ SO ₃			0.601	0.428
H ⁺				0.715
NH ₄ ⁺		0.881		
Na ⁺	0.984			
K ⁺	0.732			
*Ca ²⁺		0.752		
Mg ²⁺	0.973			
Eigen Value	4.34	3.54	2.28	1.60
Pct. of Var.	28.9	23.6	15.2	10.8
Cum. Pct.	28.9	52.5	67.7	78.5

Kosan Site

앞에서 설명한 산성 음이온(인위적인 요인)과 염기성 양이온(토양요인)들의 계절별 농도변화경향과 요인분석의 결과를 보충하기 위해 NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3 등의 계절별 농도값(부피가중치)을 Table 6에 수록하였다. 이 결과는 각 측정소별 빗물 성분의 특징을 잘 보여주고 있는데 1100 고지는 제주시에 비해 봄철에 이들 성분의 농도가 높고 다른 계절에 낮으며, Ca^{2+} 은 겨울철에도 다소 높은 농도를 보였다. 고산 지역은 봄철과 여름철 모두 제주시에 비해서 높은 농도를 보여주고 있으며 Ca^{2+} 은 연중 제주시보다 농도가 높은 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 고산 지역 주변의 농업활동과 관계가 있을 것으로 판단된다. 만일 세 지점 모두 지역적인 오염원에 의한 영향을 많이 받고 있다면 제주시에서 겨울철 SO_4^{2-} 농도는 세 지점 중 가장 높은 농도를 보여야 할 것으로 판단된다. 그러나 고산 지역에서의 봄철 SO_4^{2-} 의 농도는 제주시 겨울철 SO_4^{2-} 의 농도보다도 높다는 것을 알 수 있다. NO_3 성분은 1100 고지에서는 1997년 봄철에 다소 낮은 농도를 나타냈으나, 1998년 봄에는 제주시보다 높은 농도를 보이고 있다. 고산 지역의 NO_3 농도는 1997년, 1998년 봄철과 여름철에 제주시보다 더 높게 나타났다. 이상의 근거들은 1100 고지와 고산 지역의 경우 지역적인 오염의 영향외에 외부의 오염 영향을 봄철에 많이 받고 있음을 보여주는 것이다. 특히 이러한 현상은 주변의 오염원이 훨씬 적은 1100 고지 자료를 제주시 자료와 비교하면 더욱 파악하기 쉽다. 왜냐하면 고산 지역 빗물은 봄과 여름철에 주위의 농업활동이나 어로 선박 등과 같은 지역적인 오염원에 의한 영향을 받을 수 있다고 판단되기 때문이다. 그렇지만 이러한 지역적인 오염원들에 의해 영향이 지배적이라면 NO_3 의 농도는 제주시 겨울철 농도보다는 낮을 것으로 판단된다. NO_3 의 전구물질인 NO_x 의 배출은 이동오염원인과 점오염원이 훨씬 많은 제주시가 가장 높은 농도를 보일 것이기 때문이다. 고산지역의 빗물용액중 SO_4^{2-} 의 농도 역시 지역적인 오염원과 자연발생적 요인만을 고려한다면 해양의 미생물활동이 활발한 봄보다는 오히려 여름철에 더 큰 농도를 보일 것으로 생각된다. 따라서 고산 지역 역시 1100 고지와 마찬가지로 봄철을 중심으로 지역적인 오염원에 의한 영향보다는 외부에서 유입되는 오염된 공기에 의한 영향을 상당히 받고 있음을 알 수 있다. 참고로 1100 고지에서 1996년 8월부터 1998년 4월까지 측정된 대기분진 분석 결과를 보면 인위적 요인에 의해 주로 발생되고 있는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3 성분은 북서계열의 바람의 영향이 큰 겨울과 봄에 높은 농도를 보였으며, 토양입자의 지표성분인 Ca^{2+} 은 봄에 가장 높은 농도를 보였다. 또한 분진의 성분들간의 상관성조사를 토대로 한 결과는 SO_4^{2-} 은 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 존재하고 있으며, NO_3 는 주로 KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 염으로 존재하고 있을 것이라는 보고가 있다(김영철,

1998). 고산 지역인 경우는 1996년 1월부터 7월까지의 대기분진 분석 결과는 그해 황사가 심했던 5월에 Ca^{2+} 의 농도가 가장 높았고, SO_4^{2-} , NO_3^- 역시 황사의 영향을 받는 봄철에 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다(강창희외, 1997). 이와 같은 대기분진의 분석 결과는 이 지역의 빗물 용액중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} 성분들이 북서계열의 바람의 영향으로 유입되는 오염된 공기들이 세정효과에 의해 빗물중으로 유입되는 결과임을 보여주는 것이다.

Table 6. Seasonal variations of NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- ions in rainwater

	1100 Site				Cheju City				Kosan Site			
	NH_4^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-
97,Spr	33.7	7.2	39.2	16.3	28.9	6.2	35.3	18.7	35.2	23.2	51.6	24.2
Sum	8.9	1.4	17.5	8.6	10.2	6.2	20.2	11.2	12.4	14.9	25.1	12.6
Fall	8.8	1.6	25.0	11.9	17.3	7.6	37.8	22.3	10.6	7.7	30.5	11.1
Win	14.5	8.4	39.9	16.7	22.4	5.1	52.3	23.9	18.0	11.2	43.9	21.7
98,Spr	32.5	9.7	47.9	19.9	23.3	6.1	30.0	17.8	34.6	14.4	82.3	26.6
Sum	11.6	1.6	20.0	9.7	20.0	4.4	30.2	17.8	15.9	10.4	42.8	25.2

빗물용액 성분들의 계절별 농도 변화 경향을 종합, 요약하면 제주 지역 빗물의 NH_4^+ , SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} , NO_3^- 성분은 봄철을 중심으로 북서계열의 바람의 영향으로 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받고 있을 가능성이 크다는 것을 알 수 있었다. 한편 요인분석 결과에 의하면 제주 지역 빗물용액의 전도도는 제주시와 고산 지역은 비산 해염 입자의 영향을 많이 받고 있으며, 1100 고지는 인위적인 기원과 토양 기원성분들이 혼합된 첫번째 요인과의 상관성이 0.677로 나타났고, 두번째 요인인 해염입자들과의 상관성이 0.634로 나타났다. 따라서 1100 고지 빗물용액의 전도도는 특정한 요인에 의해 영향을 받고 있다기 보다는 빗물용액의 화학성분에 영향을 미치는 여러 요인들에 고르게 영향을 받고 있음을 확인하였다.

4) 유기산과 MSA의 특징

(1) 상관계수조사

빗물의 미량 성분인 유기산(HCOOH , CH_3COOH)과 MSA의 기원을 알아보기 위하여 다른 성분들과의 상관성을 조사하였다.(Table 7) 유기산음이온들간의 상관성을 조사한 결과 제주 시가 0.833, 1100 고지가 0.926, 고산 지역이 0.979로 높은 값을 보여주고 있다. 반면 염을 형성할 수 있는 양이온들과의 상관성은 크지 않지만 고산 지역의 경우 특징적으로 HCOO^- 와 Ca^{2+} 가 0.560, CH_3COO^- 와 Ca^{2+} 가 0.472를 보여 다른 지역과는 다른 결과를 나타냈다. 따라서 제주도 지역과 1100고지에서 유기산음이온은 빗물에 주로 산의 형태로 유입되고 있고 고산 지역의 경우 토양기원의 Ca^{2+} 과 염을 생성하고 있을 가능성을 보여주고 있다. 이러한 결과는 대기중에서 유기산 성분들의 비반응성을 보여주는 것으로 유기산의 대기에서 제거과정이 대부분 습식강하와 건식강하에 의해 이뤄진다는 연구결과와 일치하는 것이다(Chebby *et al.*, 1996). 또한 유기산음이온의 염의 형태로 빗물중으로 유입가능성은 염기성 인자들이 비교적 풍부하고 pH가 높은 지역의 경우 가능하다는 보고도 있다(Kumar *et al.*, 1993). 한편, Grosjean 등은 유기산과 암모니아와의 반응으로 카르복시산암모늄염을 형성하여 유기산의 분포를 응축상으로 이동시킨다는 연구 결과를 발표하였다.(Grosjean *et al.*, 1989) 고산지역의 경우 유기산음이온과 NH_4^+ 과의 상관성은 HCOO^- , CH_3COO^- 각각 0.328, 0.296으로 확인되어 낮은 상관성($0.20 < r < 0.40$)을 보여주고 있으나 다른 2지점인 경우는 거의 무시할 상관관계($r < 0.20$)인 것으로 확인됐다(오택섭, 1998). 또한 유기산음이온의 경우 H^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 성분들과의 상관관계가 1100 고지에서 거의 무시할 상관관계($r < 0.20$)로부터 제주 지역에서 낮은 상관관계로 ($0.20 < r < 0.40$) 다소 상관성이 높아지는 것을 확인하였는데 이것은 제주도의 경우 유기산음이온의 생성과정에서 자동차 배연 등과 같은 오염물질의 기여 가능성을 보여주는 것이라 하겠다(Kumar *et al.*, 1993). 고산 지역 빗물에서 유기산음이온과 다른 성분들과의 상관성을 검토한 결과 인위적인 활동에 기인한 SO_4^{2-} , NO_3^- 성분과의 상관성이 $0.40 < r < 0.70$ 의 범위를 보이고 있는 데 제주도 지역은 자동차에 의한 직접방출기원 가능성을 조사하였으나 고산지역의 경우 지리적인 특성상 자동차에 의한 기여가능성으로 파악하기에는 무리가 있을 듯 싶다. 한편, 토양인자인 Ca^{2+} 와 토양 유기물의 분해시 많이 생성되는 NH_4^+ 와의 상관성은 유기산의 토양으로부터의 직접방출 가능성으로 해석된다(Chebby

et al., 1996).

한편 MSA는 Guilford의 해석기준에 의해 비교적 높은 상관관계($0.40 < r < 0.70$)를 보이는 성분들을 조사해본 결과 1100 고지에서 H^+ (0.426), NO_3 (0.409), K^+ (0.407), SO_4^{2-} (0.391), 제주시에서 H^+ (0.544), NO_3 (0.530), NH_4^+ (0.417), SO_4^{2-} (0.506) 성분이 비교적 높은 값을 보이고 있다. 상관관계를 기준으로 보면 1100 고지 빗물은 산(MSA)의 형태와 KMSA의 형태로, 제주시 빗물은 산(MSA)의 형태와 NH_4MSA 의 형태로 유입되고 있다고 해석할 수 있다. 고산지역 빗물용액중의 MSA와 주요 성분들과의 상관계수는 SO_4^{2-} (0.277), $HCOO^-$ (0.273), CH_3COO^- (0.292), H^+ (0.285)로 대체적으로 낮은 상관성을 보였다. 고산 지역에서 요인분석결과는 해양의 생물학적인 기원 가능성을 보여주고 있는데 상관계수조사 역시 SO_4^{2-} 과는 낮은 상관관계를, NO_3^- 와의 상관성은 0.119로 거의 무시할만한 상관계수가 나온점은 DMS에 의한 산화기원으로 해석할 수도 있겠으나 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 일반적으로 청정해역 대기에서 DMS는 SO_4^{2-} 와는 정의 상관관계, NO_3^- 와는 부의 상관관계를 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 경향을 보이지 않는 것은 측정소의 대기가 그만큼 오염지역으로부터 영향을 받고 있는 것으로 해석되며, 고산 지역의 시료수가 충분히 많지 않기 때문에 발생하는 불확실성에 기인할 수도 있는 것으로 판단된다(Morales *et al.*, 1995 ; allen *et al.*, 1997 ; Arimoto *et al.*, 1996).

Table 7. Correlation coefficients of rainwater ions

Ions	Cheju City			1100 Site			Kosan Site		
	HCOO	CH ₃ COO	CH ₃ SO ₃	HCOO	CH ₃ COO	CH ₃ SO ₃	HCOO	CH ₃ COO	CH ₃ SO ₃
Cond	0.129	0.190	0.393	0.038	0.082	0.441	0.054	0.056	0.135
H ⁺	0.291	0.312	0.544	0.033	0.084	0.426	-0.065	0.004	0.179
*SO ₄ ²⁻	0.205	0.244	0.506	0.046	0.089	0.391	0.413	0.392	0.277
NO ₃	0.218	0.241	0.530	0.042	0.077	0.409	0.501	0.433	0.119
Cl	-0.040	0.070	0.110	-0.002	0.062	0.257	-0.132	-0.135	0.037
HCO ₃	0.015	-0.035	-0.028	-0.065	-0.039	-0.328	0.033	0.015	-0.079
F	0.122	0.196	0.310	0.090	0.130	0.376	0.121	0.096	0.102
HCOO	1.000	0.122	0.196	1.000	0.926	-0.146	1.000	0.979	0.273
CH ₃ COO	0.833	1.000	0.049	0.926	1.000	-0.132	0.979	1.000	0.292
CH ₃ SO ₃	0.049	0.144	1.000	-0.146	-0.132	1.000	0.273	0.292	1.000
NH ₄ ⁺	0.165	0.103	0.417	0.134	0.155	0.185	0.328	0.296	0.097
Na	-0.034	0.061	0.114	-0.011	0.058	0.350	-0.104	-0.108	0.021
K	-0.001	-0.022	0.150	0.093	0.161	0.407	0.265	0.227	0.123
*Ca ²⁺	0.037	-0.019	0.133	0.023	0.088	0.311	0.560	0.472	0.171
Mg ²⁺	-0.020	0.053	0.087	-0.008	0.064	0.297	-0.057	-0.067	0.049

(2) 유기산과 MSA의 기원및 특성

빗물의 유기산과 MSA의 계절별 가중치를 조사하여 Figure 10에 나타내었고 유기산음이온의 농도로부터 대기중의 유기산의 농도를 계산하여 Table 8에 수록하였다. 유기산음이온의 경우 1997년과 1998년 봄철에 가장 높은 농도를 보였다. MSA는 제주시와 1100 고지의 농도 변화 경향은 다소 일치하나 고산 지역에서는 많이 벗어남을 알 수 있다. 또 분석기간을 3월부터 8월까지 식물의 성장기간(growing season)과 9월부터 2월까지 비성장기간(nongrowing season)으로 구분하여 비교해 본 결과 세 지역 모두 성장기간의 농도가 큰 값을 보였다. 또한 성장기간에 HCOO^- 가 CH_3COO^- 보다 높은 농도를 보였지만 HCOOH_T 와 CH_3COOH_T 의 농도로 환산하면 CH_3COOH_T 의 농도가 더 큰 값을 나타냈으며 RMA(reduced major axis) regression으로 두 가지 유기산음이온간의 상관성을 조사 하여 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

이상과 같은 3가지 방법으로 분석결과를 검토한 결과 유기산음이온의 기원에 대한 해석을 유추할 수 있었다. 유기산은 봄철을 중심으로 식물의 성장기간에 많이 생성되어 대기중으로 방출되고 있으며, 제주 지역의 대기중에는 CH_3COOH_T 가 HCOOH_T 보다 많이 존재하고 있고 두 성분간에는 높은 상관성을 보여주고 있다. 반면에 식물의 비성장기간에도 상대적으로 양은 감소했지만 유기 음이온간의 상관성은 여전히 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 따라서 제주지역의 유기산은 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높다는 것을 알 수 있었다.

Table 8. The Comparison of formic acid and acetic acid in Rainwater during growing and nongrowing seasons(Arithmetic mean $\mu\text{mol/L}$)

Site	^a Growing season			^b Nongrowing season		
	Formic acid	Acetic acid	FA/AA	Formic acid	Acetic acid	FA/AA
Cheju City	2.63	4.75	0.55	1.33	4.62	0.29
1100 Site	1.97	2.16	0.91	0.73	0.95	0.77
Kosan Site	1.67	2.83	0.59	0.25	0.48	0.52

^aGrowing season (from March to August)

^bNongrowing season (from September to February)

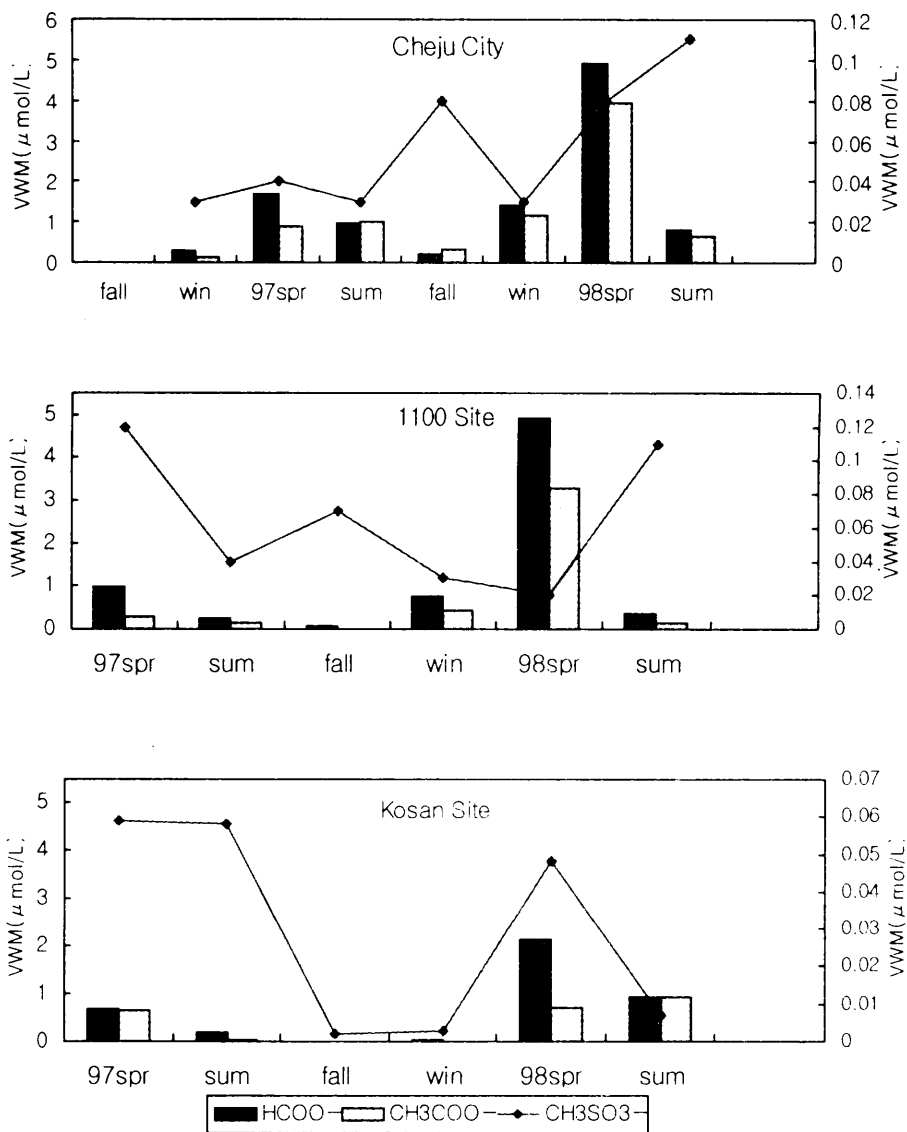


Figure 10. Volume-weighted mean concentrations of formate, acetate, and MSA in rainwater

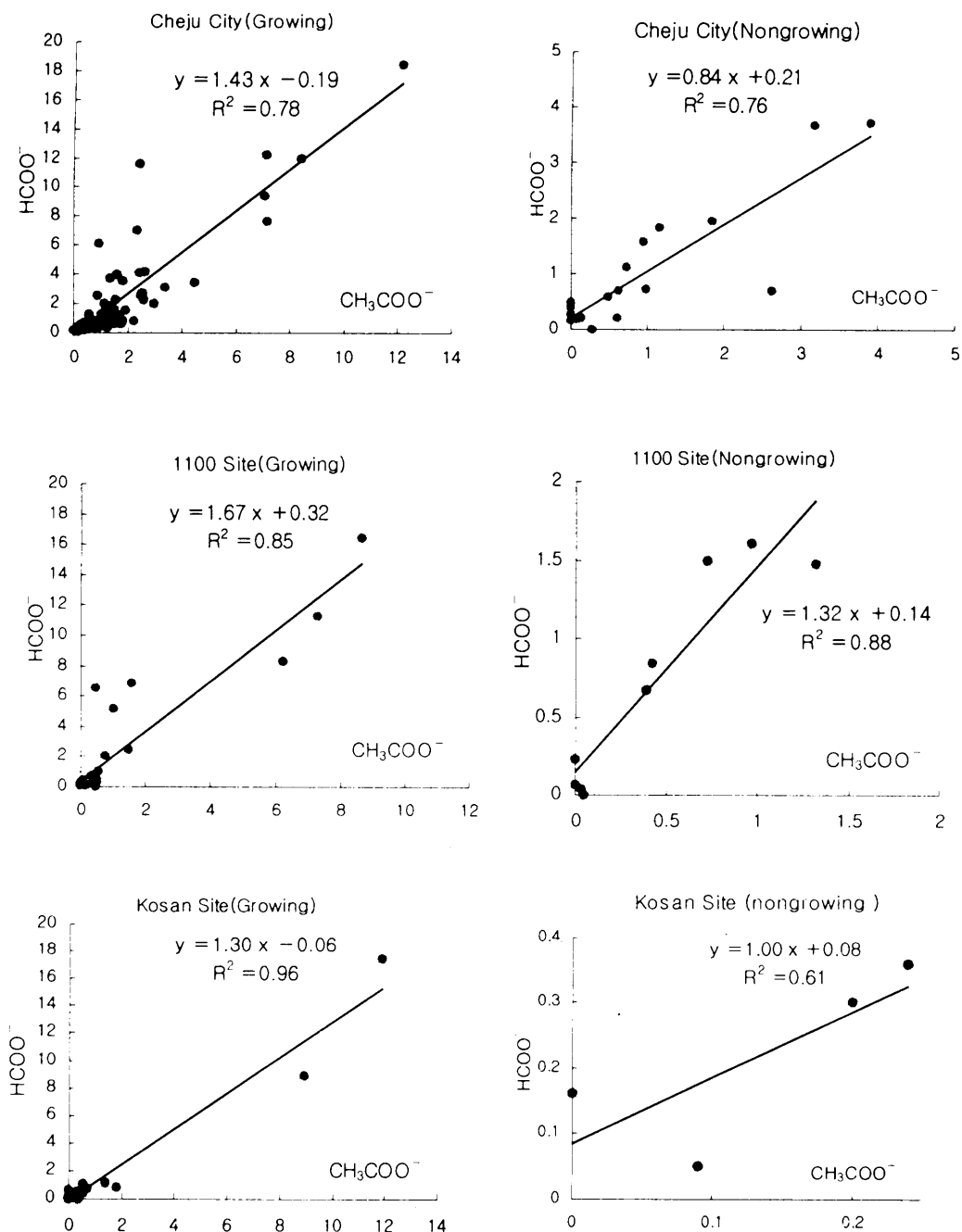


Figure 11. Reduced major axis(RMA) regressions between formate and acetate

<유기산의 기원 및 특성>

유기산의 기원을 밝히기 위하여 대기중에 존재하는 유기산의 일반적인 특성과 유기산의 기원에 관한 기존의 연구 결과를 조사하여 보았다. 대기중의 유기산 성분은 거의 대부분 기체상으로 존재하는 것으로 알려져 있다. Khwaja는 유기산의 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 1.0 μ m 미만의 미세입자에 존재한다고 밝히고 있다(Khwaja, 1995). 한편 Grosjean은 남부 캘리포니아 공기중에서 HCOOH는 전체의 94%, CH₃COOH는 전체의 88%가 기체상으로 존재한다고 보고하였다(Grosjean, 1989). 또 Andreae 등은 미국의 동부와 아마존만에서 pyruvic acid와 formic acid를 측정하여 pyruvic acid의 경우 대략 전체의 10~20%가 분진중에 있고 HCOOH의 경우는 1~2%가 분진중에 있으며 나머지는 기체상에 존재한다는 사실을 밝혔다(Andreae *et al.*, 1987). 이렇게 대류권에 기체상으로 주로 존재하는 유기산들의 대기중에서 제거되는 과정은 지표면으로의 습식강하와 건식강하가 주를 이루는 것으로 알려져 있다. 이러한 원인은 유기산의 대기중에서의 안정성과 높은 극성으로 인해 빗물에 쉽게 용해되기 때문이다. 유기산이 기체상 반응을 거쳐 대기중에서 제거되는 반응인 OH radical과의 반응은 아주 느려서 일주일 이상의 체류시간을 갖는 것으로 알려져 있고 카르복시산 화합물은 탄화수소 화합물이 광산화반응을 일으켰을 때 최종적으로 생성되어 대기중에서 탄화수소 화합물의 제거를 위한 경로로 알려져 있다. 한편 습식강하와 건식강하 가운데 어떠한 경로가 주요한지는 지역적인 특성에 따라 좌우되며 일반적으로 우기때에는 습식강하가, 건기때에는 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 대기중 유기산의 체류시간에 따라 빗물용액중의 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 때문이다(Chebby *et al.*, 1996 ; Sanhueza *et al.*, 1996). 유기산들의 장거리 이동 현상에 관한 지금까지의 연구결과들을 보면 여러 가능성들을 내포하고 있다. Chebby는 유기산 성분들의 긴 체류시간으로 인해 성층권으로의 도입이 이루어 질 수 있으며 상층대류권에서는 수평바람의 속도가 강하기 때문에 장거리 이동이 이뤄질 수 있다고 제안하였다(Chebby *et al.*, 1996). 반면에 Galloway 등은 Bermuda 지역 빗물의 유기산 분석 결과를 토대로 장

거리이동의 가능성이 적다고 밝히고 있다(Galloway *et al.*, 1989). 한편 Grandy 등은 코펜하겐과 브뤼셀 및 인근 시골지역에서 측정한 결과를 기초로 동유럽에서 장거리 이동된 탄화수소가 장거리 이동도중 광분해, 라디칼 반응을 거쳐 유기산을 생성한다고 밝히고 있고 Kumar 역시 장거리 이동의 가능성을 제기하였다(Grandy *et al.*, 1997; Kumar *et al.*, 1996). 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 우기때와 건기때의 유기산 성분들의 농도를 비교하는 방법과 둘째 측정, 분석한 유기산 성분들의 농도를 이용하여 HCOOH 와 CH_3COOH 의 비를 비교하는 방법이 있다. 첫 번째 방법의 배경은 식물에 의한 유기산의 직접 방출과 식물및 해양기원의 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 열대숲지역에서 상당량 발생한다(Likene *et al.*, 1987). 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 것이라고 추정하고 있다(Galloway *et al.*, 1989 ; Keene *et al.*, 1988). 해양의 유기산 기원에 대한 연구에서는 해양에서 방출되는 NMHC의 50%정도가 ethene과 propene이고 ethene과 propene은 각각, HCOOH 와 HCOOH , CH_3COOH 를 생성한다고 보고하였다(Chebby *et al.*, 1996). 결국 이렇게해서 생성되는 유기산 성분(HCOOH , CH_3COOH)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 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{HCOOH}$ 의 조성비는 2~10, 3~4로 보고 하고 있다. 한편 고위도 지역의 경우 초목의 연소는 CH_3COOH 보다도 HCOOH 에 좀더 큰 양향을 주는 것으로 나타나 지역에 따라 차이가 있음을 알 수있다(Legrand *et al.*, 1996). 또한 자동차에서 화석연료와 연료에 첨가된 성분들의 불완전 연소되어 방출되는 유기산은 대기중의 유기산과 그종류는 비슷하나 농도가 17배나 크다고 알려져 있고, 터널에

서의 연구결과는 대략 1.5 ~ 2.3배 정도 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 높은 농도를 보인다고 알려져 있다. 식물에 의한 직접 방출의 경우는 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{HCOOH}$ 의 조성비가 2.1~2.5사이라고 밝히고 있다(Chebby *et al.*, 1996). 결국 여러가지 기원들의 조성비를 살펴볼때 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 대기중에 많이 존재 한다는 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 때문이다(Munger *et al.*, 1989). 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 광산화반응에 의한 영향이 크기 때문이다(Sanhueza *et al.*, 1992). 따라서 이러한 유기산의 생성 과정은 온대지역의 경우에도 열대 지역에 비해서 상대적으로 작은 양이 방출되지만 오염되지 않은 청정지역 낙엽수림 지역 근처에서는 식물의 비성장기에서 성장기로 갈수록 유기산의 농도증가와 함께 $\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ 의 비를 증가시키는 결과를 나타낼 것이다(Granby *et al.*, 1997). Andreae 등은 유기산 성분의 조성을 이용하여 유기산의 기원과 isoprene의 대기중 유기산의 농도에 대한 기여정도를 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 이지역에서 방출되는 isoprene의 광산화 과정에 의한 결과로 보았으며, 이러한 증거로 1987년에 Jacob과 Wofsy가 제시한 예측모델의 결과를 제시하였다. 또한 오염지역과 청정지역(Amazon Basin)의 대기분진과 빗물용액중에서 HCOOH 농도가 서로 비슷하여 HCOOH 는 생물학적인 방출과 이어서 일어나는 광화학적 반응이 대기중 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 대기중에 있는 이들 유기산 성분들의 농도에 isoprene의 광산화반응이 상당한 정도로 기여하고 있음을 알 수 있다(Andreae *et al.*, 1987 ; Brewer *et al.*, 1984).

제주지역은 북위 33°에 위치하고 있으며 해양의 영향을 크게 받고 있고 산업시설이 거의 없는 청정지역이며 한라산을 중심으로 산림이 조성되어 있다. 제주지역 빗물의 유기산 성분 HCOOH 와 CH_3COOH 의 분석 결과를 보면 유기산의 농도는 4계절 중 봄철에 가장 높은 농

도를 보였으며, 식물의 성장기에 비성장기에 비해 더 큰 농도를 보이고 있다. 또한 HCOOH 보다는 CH_3COOH 의 농도가 큰 경향을 보였으며 $\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ 의 비는 식물의 비성장기보다 성장기에 더 큰 값을 나타내고 있다. 이러한 결과를 기초로 유기산의 기원에 대해 고찰해 보면 우선 첫째로 식물기원을 생각해 볼 수 있다. 식물기원의 유기산의 방출은 이미 여러 연구에서 관찰된 것처럼 열대지역과 아열대지역의 경우 유기산성분은 일반적으로 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 높은 값을 보이고 있다. 이러한 원인은 HCOOH 의 경우 식물기원의 휘발성 유기화합물 특히 isoprene의 광산화 반응에 의해 HCOOH 이 생성되기 때문이며 Andreae 등의 연구결과에 의하면 열대지역의 식물기원 휘발성 유기화합물의 대기중 광화학 반응이 온대 지역에 까지 영향을 주고 있음을 밝히고 있다. 한편 식물에서 방출되는 isoprene(C_5H_8)과 monoterpenes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)의 양은 모든 인위적인 NMHC의 방출량보다도 크고 인위적인 NMHC의 방출량(10^{14}gy^{-1})은 전체 탄화수소 방출량의 10% 정도를 차지하고, 자연적인 방출량($9 \times 10^{14} \text{gy}^{-1}$)은 NMHC의 90%를 차지한다. 또 90% 중 39.6%가 isoprene이고 50.4%는 terpene이라고 밝히고 있다(Brewer *et al.*, 1984). 한편, terpene류의 광산화반응에 의한 유기산의 기여도는 미미한 것으로 나타났다(Yokouchi *et al.*, 1988). 식물기원의 isoprene의 생성은 낙엽수림에서 온도와 관련이 있는 데 열대지역, 아열대지역과 달리 온대 지역에서는 식물의 성장기(여름철)에 대륙의 청정 산림지역에 한해서 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 높은 농도를 보인다. 하지만 최근의 연구에서는 온대지역의 경우 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 많이 존재하는 이유로 isoprene과 같은 휘발성 유기화합물의 광산화반응보다는 식물에 의한 직접 방출과정으로 보고 하고 있어 주목받고 있다(Kesselmeier *et al.*, 1998). 따라서 인위적인 오염원이 적은 온대지역의 경우 식물기원 유기산의 생성은 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 대기중에 더욱 많이 존재하는 결과를 가져올 것으로 판단된다. Talbot 등에 의하면 빗물용액중의 유기산 성분은 가스상 유기산에 대한 세정효과가 지배적인 영향을 미치므로 빗물에 용해된 유기산 비율은 대기 중의 기체상 유기산의 비율과 유사하고 따라서 기체상 HCOOH_T 의 농도가 높은 조건에서는 빗물용액중에서 HCOOH 가 CH_3COOH 보다 더 많다고 밝히고 있다(Talbot *et al.*, 1988 ; Andreae *et al.*, 1988). 본 연구 결과(Table 8, Figure 10)를 검토해 볼때 봄철의 농도 증가가 뚜렷하고, 식물의 비성장기보다 성장기에 $\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ 값이 증가하는 이유는 식물의 의한 영향을 보여주는 것이라 할 수 있을 것이다. 그렇지만 HCOOH 보다 CH_3COOH 가 더 높은 농도를 보이고 있어 제주지역의 대기중 유기산은 식물에 의한 영향이 상대적으로 낮을 것으로 보인다. 두 번째로 제주지역 빗

물의 유기산 기원은 제주지역 빗물용액의 성분이 해양의 영향을 지배적으로 받고 있으므로 해양으로부터의 영향을 고려해야 할 것으로 보인다. 아직까지 해양의 영향에 대한 연구는 많이 부족한 상태이나 Galloway 등이 Bermuda에서 연구한 결과를 보면 유기산의 기원을 해양미생물에 의해 발생하는 알파-올레핀의 광산화 반응의 결과라고 제안하였고 또한 해양 표면에서 해양 식물성 플랑크톤이 isoprene을 방출한다는 보고도 있다(Chebby *et al.*, 1996). 그렇지만 해양의 지배적인 영향을 받고 있는 지역의 경우 내륙에 비해 유기산의 농도가 다소 낮은 것으로 알려져 있고(Table 9) 본 연구결과에서도 일치하는 결과를 보이고 있다.

Table 9. Concentrations($\mu\text{mol/L}$) of HCOOH_T and CH_3COOH_T measured in precipitation from several areas

Locations	Concentrations(AH + A-)		reference
	HCOOH_T	CH_3COOH_T	
US. Virginia (rural)	11.6	4.4	Keene <i>et al.</i> (1984)
Amsterdam island(indian ocean)	3.2	0.5	Galloway <i>et al.</i> (1984)
Bermuda (Atlantic Ocean)	2.0	0.8	Galloway <i>et al.</i> (1989)
Venezuela (savannah)	(9.3),(8.2) ,(8.5),(6.6)	(9.5),(8.5) ,(7.8),(4.3)	Sanhueza <i>et al.</i> (1992)
Cheju City	2.0	2.8	
1100 Site	1.4	1.4	
Kosan Site	1.0	1.2	

제주지역의 유기산의 기원에 관한 세 번째 가능성은 유기산의 인위적인 기원으로 주변의 지역적인 오염원과 장거리 이동에 의한 영향을 고려해 볼 수 있다. 유기산을 방출할 수 있는 지역적인 오염원으로는 자동차를 생각할 수 있다(Khare *et al.*, 1997). 세 지점에서 HCOOH / CH_3COOH 의 비를 비교해 보면 세지점 모두 1보다 작은 값을 보이고 있고, 제주시 지역의 경우 식물의 성장기와 비성장기의 변화정도가 다른지역에 비해 크게 나타나고 있다(1100 고지: 0.91/0.77, 고산지역 : 0.59/0.52, 제주시 : 0.55/0.29). 한편 자동차의 영향을 훨씬 덜 받는 1100고지와 고산지역의 유기산의 비는 약간의 변화정도를 보여주고 있다. 이러한 실험 결과

를 볼때 유기산의 기원으로 자동차가 지역적인 오염원으로 기여하고 있다고 볼 수 있으며 Table 8을 검토하면 제주지역의 대기중 유기산은 식물의 성장기와 비성장기 모든 기간에 걸쳐 자동차에 의한 배출가스에 상당히 영향을 받고 있다고 판단된다. 왜냐하면 자동차의 배출가스에 관한 조성연구는 HCOOH 에 비해 CH_3COOH 가 높다고 알려져 있고, 식물의 성장기(봄,여름)에 비해서 비성장기(가을,겨울)에 상대적으로 대기온도는 떨어지므로 라디칼반응은 감소할 것으로 보여 유기산의 농도 감소 또한 예상 되기 때문이다. 그렇지만 앞서 살펴본 유기산 조성비의 불일치는 자동차에 의한 영향과 함께 다른 요인도 함께 제주지역 대기중 유기산의 농도에 기여한 결과로 볼 수 있다. 특히 제주시 지역의 경우 1100고지와 고산지역과는 달리 CH_3COOH 가 연중 거의 비슷한 농도를 유지하는 실험 결과를 보이고 있는 것은 난방연료의 연소와 같은 인위적인 기원이 작용하는 것으로 판단된다. 하지만 이러한 해석은 단편적인 것으로 자동차 배출가스의 추적자로 사용할 수 있는 CO 나 NO_x 의 측정을 동시에 수행하여 종합적으로 해석이 되어야 할 것으로 보인다. 장거리 이동에 의한 영향은 현 단계에서 정확한 해석이 어렵고 단지 반응성 탄화수소가 장거리 이동하면서 최종적으로 유기산으로 전환되거나 미분해 유기산이 일부 포함되어 이동했을 가능성만을 고려해 볼 수 있다. 본 연구 결과 황사 현상이 아주 심했던 1998년 4월 중순에 고산지역에서 유기산 농도는 아주 높은 농도를 보였고 상관계수조사에서는 토양입자와의 상관성이 다른 지역에 비해 높게 나오고 있기 때문에 앞으로 이 부분에 대한 충분한 검토 필요성을 제기하고 있다고 하겠다. 그러나 제주시 지역과 1100고지에서는 고산지역과 일치하는 경향을 보이지 않았기 때문에 오차의 가능성도 배제 할 수 없다. 한편 황사시기 대기분진중 미생물에 관한 연구는 미세입자영역에서 미생물(bacteria)이 함께 장거리 이동되고 있음을 밝히고 있어 미세입자영역에 존재하는 것으로 알려진 유기산의 생분해가 활발히 일어날 것으로 보인다(Choi D. S. *et al.*, 1997).

이상 제주 지역의 대기중 유기산의 3가지 기원부분에 대해 검토한 결과 제주 지역의 유기산 기원은 식물의 기원과 자동차와 같은 인위적인 기원이 함께 기여하고 있으며, 제주시 지역의 경우 식물의 비성장기에는 자동차외에 지역난방연료의 연소등의 기여가 다른 두 지역에 비해 높다는 것을 확인하였다.

<MSA의 기원및 특성>

MSA는 2 μ m보다 작은 직경의 대기분진중에 주로 존재하는 것으로 알려져 있고 대기분진에 대한 연구 결과들은 많으나 빗물 중의 MSA 분석에 관한 연구는 그리 많지 않다(Hansen, 1991). 빗물의 MSA 분석은 Andreae 등에 의해 Brasil Amazon 지역에서 수행한 결과가 발표되어 있다(Andreae *et al.*, 1988). 제주지역의 세 지점에서 채취한 빗물의 CH₃SO₃H 함량과 Brasil의 분석 결과를 Table 10에 비교하였다. 대체적으로 Brasil에서 보다는 제주지역의 빗물에서 MSA의 함량이 높은 농도를 보이고 있음을 알 수 있다. 하지만 제주 지역 시료에서는 시료중 MSA의 농도범위가 대략 20ppb에서 60ppb이었으며 검출한계(10ppb) 근처의 시료들과 검출 한계 미만의 시료가 많이 포함되어 있어서 일부 시료들은 다소의 오차를 포함하고 있는 것으로 보인다.

Table 10. Concentration comparisons(Arithmetic mean ueq/L) of methanesulfonic acid in rainwater

	*Brasil	Cheju City	1100 Site	Kosan Site
Mean	0.12	0.21	0.26	0.16
Min	0.04	0.02	0.03	0.02
Max	0.28	0.63	0.85	0.40
S.D.		0.13	0.24	0.11

*volume-weighted mean (Andreae *et al.*, 1988)

제주지역 빗물의 MSA의 농도(단순평균치)를 계절별로 비교해 보면 제주시 지역은 1998 여름 > 1997 가을 > 1997 봄 > 1997 여름 > 1998 봄 > 1997 겨울, 1100 고지는 1998 여름 > 1997 가을 > 1997 봄 > 1997 여름 > 1997 겨울 > 1997 봄 순이었다. 또 고산지역은 1998 봄 > 1997 여름 > 1997 봄 > 1997 가을 > 1997 겨울 > 1998 여름의 순으로 큰 농도를 보였다. 이처럼 제주시와 1100 고지는 비슷한 농도 경향을 보인 반면 해발고도가 가장 낮은 고산지역의 경향은 다른 두 지역과 크게 다르게 나타났다. 흔히 MSA는 해양기원 DMSP(dimethylsulfoniopropionate)의 박테리아에 의한 생분해의 결과로 생산되는 CH₃SCH₃와 OH라디칼간의 광화학반응에 의해서 생성되고 해수의 온도가 높은 여름철에 겨울철보다 MSA의 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다(Ginzburg *et al.*, 1998; Hansen, 1991) 제주시와 1100 고지의 경우 1998년 여름에 MSA의 농도가 가장 큰 값을 보이고 있으나 1997년 여름의 농도는 그리 높지 않은 것으로 나타났다. 반면에 고산지역은 1998년 여름

철에 농도가 가장 낮은 결과를 보이고 있다. 특히 고산지역의 경우 본 연구기간동안 1998년 봄철이 가장 큰 농도를 나타내고 있으나 같은 기간 제주도 지역과 1100 고지는 낮은 농도를 나타내고 있다. 따라서 전체적으로 계절별 경향은 해석하기 어려웠으며 일반적으로 알려진 사실과는 다소 차이가 있음을 볼 수 있다. 이러한 원인은 고산지역의 경우 시료를 일주일 단위로 채취했고 채취 시료를 즉시 실험실로 옮기지 못하고 컨테이너 내부에 방치시켰기 때문에 일부 성분의 부분적인 분해, 변질 등과 함께 분석 과정에서의 오차에 기인한 것으로 보인다.

Table 11. Seasonal weight ratio between MSA and $^{*}\text{SO}_4^{2-}$ in rainwater

	MSA/ $^{*}\text{SO}_4^{2-}$		
	Cheju City	1100 Site	Kosan Site
97Spr	0.005	0.007	0.006
Sum	0.010	0.012	0.018
Fall	0.006	0.024	0.001
Win	0.002	0.002	0.002
98Spr	0.013	0.008	0.002
Sum	0.009	0.020	0.004
Arithmetic mean	0.007	0.012	0.006

$^{*}\text{SO}_4^{2-}$: non sea salt SO_4^{2-}

MSA는 해양기원의 DMS가 산화되는 과정에서 생성되기 때문에 $^{*}\text{SO}_4^{2-}$ 의 생성이 해양의 생물에 의한 것인지 인위적인 것인지를 구분하기 위한 추적자로 이용될 수 있다. 이것은 MSA와 $^{*}\text{SO}_4^{2-}$ 가 주로 미세 에어로졸에 존재하며 대기의 수송과 강하 특성이 비슷하기 때문에 MSA와 $^{*}\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비를 알면 $^{*}\text{SO}_4^{2-}$ 의 기원을 확인할 수 있기 때문이다(Legrand *et al.*, 1998). 하지만 최근의 연구결과에 의하면 대륙의 호소로부터도 DMS 방출 가능성이 발표가 되어 주목받고 있다(Ginzburg *et al.*, 1998). Savioe 등은 1981년부터 1987년까지의 대기분진 측정 결과를 기초로 해양으로부터 방출된 황화합물들이 대기중에서 광산화를 일으킬

경우 평균 $\text{MSA}/^*\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비는 0.065라고 발표하였다(Savioe *et al.*, 1989). 본 연구에서 빗물 중의 $\text{MSA}/^*\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비는 0.065에 비해 상당히 낮은 값을 보이고 있다.(Table 11) DMS의 OH라디칼에 의한 산화반응은 반응경로에 따라 $\text{MSA}/^*\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비가 달라질 수 있고 주요 반응 경로로 부가(addition)와 추출(abstraction) 반응에 의해 진행될 수 있다. 그리고 부가반응 경로의 주요 생성물로는 MSA, 추출반응 경우는 SO_2 가 생성되는 데 온도가 주요 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 고위도 지역에 비해 저위도 지역에서 $\text{MSA}/^*\text{SO}_4^{2-}$ 의 질량비가 낮은 이유는 따뜻한 공기에서 DMS의 산화가 추출반응이 우세하게 일어나 SO_2 생성이 활발하기 때문이라고 설명하고 있다. 하지만 동일지역의 계절별 질량비의 변화 경향은 겨울철이나 봄철에 비해 여름철에 더욱 높은 값을 보여 반응 경로가 온도뿐만 아니라 다른 요인들도 복잡하게 작용하고 있음을 보여주었다(Allen *et al.*, 1997). 제주지역 빗물 분석 결과 제주시 지역의 경우 1997년 여름, 1998년 봄에, 1100 고지는 1997년 여름과 가을, 1998년 여름에, 고산 지역은 1997년 여름이 다소 높은 농도를 보였지만 세 지역에서 계절별로 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았다. 한편 Arimoto 등은 PEM-West A 실험결과를 기초로 동북아시아의 여러 지역에서 $^*\text{SO}_4^{2-} / \text{MSA}$ 의 값이 청정지역의 기준(18)보다 상당히 높게 나타나는 이유를 주변의 오염된 공기가 다량 유입되고 있기 때문이라고 해석하고 있다(Arimoto *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996). Table 12에서 보듯이 제주 지역 빗물에서 $^*\text{SO}_4^{2-} / \text{MSA}$ 의 비가 아주 높게 나타남을 알 수 있다.

Table 12. Weight ratio between $^*\text{SO}_4^{2-}$ and MSA

Site	Number of samples	$^*\text{SO}_4^{2-} / \text{MSA}$	
		Arithmetic Mean (s.d.)	Geometric Mean (s.d.)
1100 Site	64	183(175)	119(0.42)
Cheju City	108	326(455)	197(0.42)
Kosan Site	42	686(726)	380(0.55)
Cheju East	20	1000(1400)	550(3.09)
Cheju West	41	330(210)	240(2.41)

4. 산성화 특성

빗물의 산성도 평가를 위한 방법으로는 중화인자를 구하여 해석하는 방법, 다변량분석에 의한 회귀분석 해석 방법, 세정효과를 이용한 해석 방법 등이 있다. 우선, 중화인자를 이용한 방법은 H^+ 을 내놓을 수 있는 물질의 당량농도합과 대기화학적으로 염기성으로 작용할 수 있는 물질의 당량농도의 합을 이용하여 빗물중의 산성물질이 어느정도 중화되는 지를 파악하는 것이다(Galloway *et al.*, 1989 ; Draaijers *et al.*, 1997 ; 김석진외, 1994). 다변량분석을 이용한 통계적인 방법은 하나의 종속적인 인자에 둘 이상의 독립인자가 관여할 때 활용할 수 있는 것이다. 따라서 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 종속인자에 H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ (염기성인자) 성분들이 독립적인 인자로 기여할 경우 다변량분석이 가능하다. 마지막으로 산성기체와 분진의 세정효과를 이용한 방법은 산성기체의 경우 빗물에서 100% 해리되고, 분진중의 산성성분들은 SO_4^{2-} 의 경우 70%, NO_3^- 는 100% 해리될 수 있다는 실험결과를 기초로 아래의 수식에 따라 계산에 의해 산성도를 구하는 방법이다(Andreae *et al.*, 1988).

$$[SO_4^{2-}]_{rain} = \frac{[SO_2]}{[SO_2] + 0.7 \times [SO_4^{2-}]_{aerosol}}$$

$$[NO_3^-]_{rain} = \frac{[HNO_3]_{gas}}{[HNO_3]_{gas} + [NO_3^-]_{aerosol}}$$

따라서 기체상과 입자상 분진을 동시에 분석한 경우 이러한 방법에 의한 활용이 가능할 것으로 보이며, 지역적인 대기분진중 SO_4^{2-} , NO_3^- 성분들의 세정효율을 구한다면 더욱 정확할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 기체상(SO_2 , HNO_3)과 분진(SO_4^{2-} , NO_3^-) 분석이 동시에 이뤄지지 않았기 때문에 세정효과를 이용한 방법을 빼고 나머지 중화인자를 이용한 방법과 다변량분석법을 활용하여 제주지역 빗물의 산성도를 조사하였다.

우선 세 지역에서 지역별로 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량 농도를 조사하였다. 만일 제주지역의 대기중에서의 산, 염기 중화반응이 Table 13에 포함된 성분들에 의해 일어나고 있다고 보면 음이온 당량 합과 양이온, 수소이온의 당량 합은 같은 값을 보여야 한다(Legrand *et al.*, 1996). 표에서 보면 세 지역에서 모두 산성 음이온의 당량 합이 염기성 양

이온의 당량 합보다 약간 큰 값을 보였다. 이러한 이유로서 해양의 알칼리도(alkalinity)에 의한 영향을 생각해 볼 수 있다. 제주지역의 빗물 성분들은 해양의 영향을 지배적으로 받고 있으므로 해염의 알칼리성(sea-salt alkalinity)에 의한 중화반응의 개연성을 고려할 수 있을 것으로 보인다(Galloway *et al.*, 1989). 제주지역 빗물에 산성 물질의 유입과 염기성 성분들의 유입량은 고산 지역 > 제주시 > 1100 고지 순으로 나타났다. 또 제주 지역 빗물의 특징은 $^*SO_4^{2-} / NO_3^-$ 의 값이 제주시인 경우는 1에 가까운 값을 보이거나 1100 고지와 고산 지역에서는 2에 가까운 값을 보인다는 점이다. 이러한 특징은 1100 고지의 분진 분석 결과에서도 유사한 결과를 관찰할 수 있는데 분진중의 NO_3^- 농도는 $^*SO_4^{2-}$ 농도에 비해서 2배~5배 정도 낮은 경향을 나타나고 있다(김영철, 1998). 다른 하나의 특징은 1100 고지의 $^*SO_4^{2-}$ 의 농도($22.85 \mu eq/L$)가 제주시($21.84 \mu eq/L$)농도보다 큰 값을 보이고 있고, 고산 지역의 NO_3^- 농도($20.6 \mu eq/L$)는 제주시($18.03 \mu eq/L$)보다 오히려 높다는 점이다. 이와 같은 내용은 앞서 검토한 바와 같이 1100 고지와 고산 지역의 대기중으로 외부에서 유입되는 이들 성분의 영향으로 파악된다.

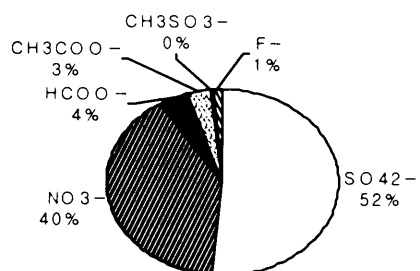
Figure 12에 산성 음이온 5종의 상대적인 조성비를 나타내었다. 제주시의 경우 92%가 무기산($^*SO_4^{2-}$, NO_3^-)이 기여하며, 유기산 성분의 기여도는 7%로 나타났다. 1100 고지는 94%가 무기산이 기여하고, 5%가 유기산이 기여하며, 고산 지역에서는 96%가 무기산이 기여하고, 약 2%만이 유기산이 기여하는 것으로 나타났다. 한편 Galloway 등은 세계 여러 청정지역과 미국의 Virginia지역의 빗물의 산성도에 대한 유기산의 기여정도를 조사하여 San Carlos 지역($01^\circ 54' N$, $67^\circ 03' W$)은 66%, Katherine 지역($14^\circ 28' S$, $132^\circ 18' E$)은 41%, Amsterdam 지역($37^\circ 47' S$, $77^\circ 31' E$)은 13% 정도의 기여도가 있음을 확인하였고, Poker Flat 지역($67^\circ 07' N$, $147^\circ 29' W$)과 Bermuda 지역($32^\circ 19' N$, $64^\circ 45' W$)은 유기산의 기여도가 그리 중요하지 않다는 것을 확인 하였다. 또한 미국의 Virginia 지역은 빗물의 산성도에 대해 16%의 유기산에 의한 기여도를 확인하였으며, NADP 자료를 이용해 유기산의 기여도가 18%~35%에 이른다는 것을 확인하였다(Galloway *et al.*, 1982 ; Keene *et al.*, 1984). 제주지역의 경우 유기산에 의한 빗물의 산성도에 대한 기여도는 본 연구의 결과를 통해 살펴보면 높지 않은 것으로 확인되었다. 한편, 유기산은 무기산에 비해 약산이며 상당히 작은 양이고, 토양이나, 수계, 식물의 표면에 떨어지면 미생물의 활동으로 바로 생분해되기 때문에 환경생태계에 대한 산성화에는 중요하지 않은 것으로 알려져있다. 그러나 빗물의 산성도에 대한 유기산의 기여도가 높은 열대청정지역의 경우 빗물의 산성도는 대략 5.0부근으로 조사

되고 있어 지금까지 상식적으로 알려진 산성비의 기준인 5.6과는 다소 차이가 있음을 발견할 수 있는 데 이러한 결과를 토대로 산성비의 산성도 기준은 5.6이 아니라는 의견도 제기되고 있음을 알 필요가 있다(Galloway *et al.*, 1982). 무기산의 양을 비교하면 고산 지역(58.53) > 제주시(39.87) > 1100 고지(36.07) 순이나 유기산의 양은 제주시(3.36) > 1100 고지(2.13) > 고산 지역(1.26) 의 순으로 나타났다. 특징적인 면은 무기산의 양을 비교하면 인위적인 활동이 가장 활발한 제주시 지역과 1100 고지가 비슷한 값을 보이고 있고 고산 지역은 거의 1.5배 더 높은 값을 보이고 있다는 점이다.

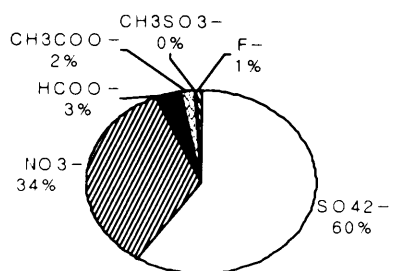
Table 13. Volume-weighted mean concentrations($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater

Cheju City				1100 Site				Kosan Site			
Cations		Anions		Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	15.20	nss SO ₄ ²⁻	21.84	H ⁺	13.37	nss SO ₄ ²⁻	22.85	H ⁺	16.93	nss SO ₄ ²⁻	37.98
nss Ca ²⁺	6.76	NO ₃	18.03	nss Ca ²⁺	4.41	NO ₃	13.22	nss Ca ²⁺	14.18	NO ₃	20.55
NH ₄ ⁺	20.41	F	0.62	NH ₄ ⁺	17.73	F	0.35	NH ₄ ⁺	23.45	F	1.50
total	42.37	HCOO	1.86	total	35.51	HCOO	1.32	total	54.56	HCOO	0.82
		CH ₃ COO	1.50			CH ₃ COO	0.81			CH ₃ COO	0.44
		CH ₃ SO ₃	0.07			CH ₃ SO ₃	0.06			CH ₃ SO ₃	0.04
		total	43.92			total	38.61			total	61.36

Cheju City



1100 Site



Kosan Site

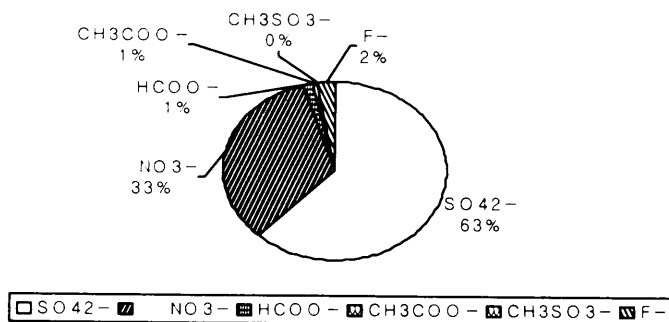


Figure 12. Acidity contributions(%) of acidic ions in rainwater

(1) 중화인자(neutralization factor)

중화인자를 구하여 염기성 인자들의 중화율과 산성물질 중의 기체성분의 %를 계산하여 보았다. 중화인자는 다음의 식으로부터 구할 수 있으며 식에서 $[^*SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$, $[^*Ca^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989).

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

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

Table 14에 윗식에 의해 계산한 중화인자를 계절별로 구하여 수록하였다. 연구 기간 중 세 지역에서 대표적인 염기성 성분인 NH_4^+ 와 $^*Ca^{2+}$ 에 의한 중화는 1100 고지, 제주시, 고산 지역에서 각각 0.57, 0.61, 0.60 정도로 나타나 제주시와 고산 지역이 비슷하고 1100 고지에서 약간 낮은 기여율을 보였다. 계절별로 두 성분에 의한 중화인자를 비교해 보면 그 정도가 다르게 나타나고 있으며 실제 1100 고지의 경우 1997년 가을, 제주시는 1998년 봄, 고산 지역은 1997년 여름과 1998년 봄에는 다른 중화인자들이 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 또한 제주시에서 1998년 봄, 고산 지역에서 1997년 봄과 1997년 가을에는 염기성인자들의 다량 유입되고 있음을 알 수 있다. 모든 측정소에서 NH_3 에 의한 중화가 가장 활발히 진행되었고 NH_3 에 의한 중화율이 38%~46%인 반면 $^*Ca^{2+}$ 에 의한 중화는 11%~23%인 것을 확인할 수 있었다. 또한 빗물의 실제 산성도와 관련이 큰 free acidity는 28%~35%의 범위를 보였다. 각 지역별 특징을 살펴 보면 1100 고지에서는 봄과 여름철이 다른 계절에 비해 NH_3 에 의한 중화가 활발히 일어나고 있으며, $^*Ca^{2+}$ 에 의한 중화는 겨울과 봄철에 큰 경향을 보였다. 제주시 역시 봄과 여름철에 NH_3 에 의한 중화가 잘 일어나고 있으며, $^*Ca^{2+}$ 에 의한 중화는 봄철에 크게 일어나고 있음을 확인하였다. 반면에 고산 지역에서는 계절별 경향을 보이지 않았고 다른 염기성 성분의 기여 가능성과 건성 침착에 의한 오염 가능성을 종합적으로 파악해야 할 것으로 보인다. 한편 제주시에서는 1997년 가을과 겨울에 free acidity가 50%이상의 큰 값을 보이는 특징을 보였다.

Table 14. Comparison of neutralization factors by NH_4^+ and $^*\text{Ca}^{2+}$

	1100 Site			Cheju City			Kosan Site		
	NH_4^+	$^*\text{Ca}^{2+}$	**Free acidity(%)	NH_4^+	$^*\text{Ca}^{2+}$	**Free acidity(%)	NH_4^+	$^*\text{Ca}^{2+}$	**Free acidity(%)
97,spr	0.62	0.13	24	0.56	0.25	30	0.55	0.36	19
sum	0.42	0.07	44	0.36	0.22	43	0.26	0.31	7
fall	0.28	0.05	29	0.39	0.16	60	0.71	0.52	21
win	0.32	0.19	32	0.40	0.09	51	0.35	0.22	30
98,spr	0.51	0.15	37	0.48	0.13	19	0.28	0.12	29
sum	0.43	0.06	42	0.53	0.12	30	0.27	0.18	43
Mean	0.46	0.11	35	0.46	0.15	35	0.38	0.23	28

$^*\text{Ca}^{2+}$: non sea salt Ca^{2+}

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

또한 제주지역 빗물에서 산성도에 대한 무기산의 기여율이 92% 이상을 차지하고 있기 때문에 앞에서 고려한 유기산 등 소량 성분들은 무시하고 H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 , CaCO_3 등 주요 성분만을 고려해 ($\text{H}^+ + ^*\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$)와 ($^*\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)간의 상관성을 조사해 보았다(Table 15). 이 두양간의 상관성을 조사해 본 결과 그 값이 r 값이 0.906 ~ 0.954로 비교적 큰 값을 보였으며, 제주 지역 빗물의 산성화 및 중화과정에서 이외의 다른 산성 음이온과 염기성 양이온의 기여도는 그리 크지 않은 것으로 확인되었다

Table 15. Correlation Results at the three Sites

Site	Regression equation	R^2
1100 Site	$Y=1.23X+2.70$	0.91
Cheju City	$Y=1.05X+5.03$	0.82
Kosan Site	$Y=1.18X+15.84$	0.91

$^*\text{X} = \text{H}^+ + ^*\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ and $\text{Y} = ^*\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$

(2) 다변량 회귀분석(multiple regression analysis)

SPSS 통계 프로그램을 이용하여 다변량 회귀 분석법으로 빗물의 주요 산성 음이온에 대한 염기성 양이온들의 상대적인 기여도를 조사하였다. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 각각에 대해서 H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 성분을 회귀분석한 결과(Table 16)로부터 제주지역의 빗물의 산성도와 중화에 대한 NH_3 와 CaCO_3 의 상대적인 기여율을 파악하고, 빗물의 SO_4^{2-} , NO_3^- 중에서 자유산성도(free acidity)에 기여하는 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 양을 조사하였다(Kaya *et al.*, 1997 ; 황인조 *et al.*, 1998). Table 17은 각 다중회귀식과 회귀식에 포함된 독립변수들의 참여 기여율을 계산한 것이다. 참여기여율은 각 종속변수에 영향을 주는 독립변수 각각의 상대적 중요도를 의미한다. 1100 고지의 경우 94%의 SO_4^{2-} 중에 4%는 H_2SO_4 , 79%는 CaSO_4 , 11%는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태라고 볼 수 있고, NO_3^- 는 91% 중에서 6%가 HNO_3 , 13%는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 72%는 NH_4NO_3 의 형태로 존재한다고 볼 수 있다. 제주시에서는 85%의 SO_4^{2-} 중에 13%는 H_2SO_4 , 11%는 CaSO_4 , 61%는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로, NO_3^- 는 68% 중에서 11%가 HNO_3 , 3%는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 54%는 NH_4NO_3 의 형태로 존재하며 CaSO_4 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 비율에서 큰 차이를 보였다.

고산 지역의 경우는 다변량분석 과정에서 다중공선성이 있어 종속변수에 대해 완전한 선형 회귀식모형을 얻기가 어려웠다. 다중공선성이 있는 경우 변수선택방법을 단계적선택법(stepwise selection method)으로 할 경우 변수가 선택조건을 만족시키지 않는 경우 독립변수가 제거되며 이 과정에서 독립변수로 설정한 NH_4^+ 성분이 제거되어 다변량분석에 의한 해석이 어려웠다(김종수와 4인, 1996). 대신 고산지역은 H^+ 과 SO_4^{2-} , H^+ 과 NO_3^- 성분간에 단순회귀분석을 실시하여 산성도를 평가하였다. 결과 H^+ 과 SO_4^{2-} 의 단순회귀방정식 $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 0.3013[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} - 2.6615$ ($r = 0.76$)와 H^+ 과 NO_3^- 의 단순회귀방정식 $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 0.2923[\text{NO}_3^-]_{\text{eq}} + 14.403$ ($r = 0.21$)을 얻었으며, 이로부터 상관성을 검토한 결과 빗물의 산성도는 HNO_3 보다는 H_2SO_4 에 많은 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었고 H_2SO_4 의 최대 기여도는 30%로 나타났다(Jickells *et al.*, 1982).

Table 16. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1)

Site	Dep.Var.	Multiregression Equations	R ²
1100 Site	*SO ₄ ²⁻	2.291+0.870[H ⁺]+1.865[*Ca ²⁺]+0.442[NH ₄ ⁺]	0.94
	NO ₃ ⁻	-2.701+0.591[H ⁺]+0.693[*Ca ²⁺]+0.270[NH ₄ ⁺]	0.91
Cheju City	*SO ₄ ²⁻	0.261+1.004[H ⁺]+0.646[*Ca ²⁺]+0.548[NH ₄ ⁺]	0.84
	NO ₃ ⁻	1.742+0.486[H ⁺]+0.196[*Ca ²⁺]+0.364[NH ₄ ⁺]	0.68

Table 17. Fractions of *SO₄²⁻ and NO₃⁻ explained by H⁺, *Ca²⁺, NH₄⁺

Site	Independent variable	% Explained by [H ⁺]	% Explained by [*Ca ²⁺]	% explained by [NH ₄ ⁺]	Total explained (%)
1100 Site	*SO ₄ ²⁻	4	79	11	94
	NO ₃ ⁻	6	13	72	91
Cheju City	*SO ₄ ²⁻	13	11	61	85
	NO ₃ ⁻	11	3	54	68

IV. 결 론

제주도내 세 지점(제주시, 고산 지역, 1100 고지)에서 1996년 10월부터 1998년 8월까지 빗물 시료를 채취하고 빗물중의 주요 수용성 성분들을 분석하여 그 결과로부터 분석 신뢰도를 조사하고, 제주 지역 빗물의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제주지역 빗물의 가중평균 pH는 4.80~4.87로 대체적으로 약산성을 나타냈으며, 빗물의 가중평균 전기전도도는 $16.0\mu\text{S}/\text{cm} \sim 41.9\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 비교적 순수한 상태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.
2. 빗물에 용해된 수용성 성분 분석 결과 가중평균농도는 제주시 지역이 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 고산 지역에서는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 1100 고지에서는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 조사되었다.
3. 분석 데이터의 신뢰도를 확인하기 위하여 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합간의 상관계수를 구한 결과 제주시가 $r = 0.960$, 고산 지역이 $r = 0.976$, 1100 고지가 $r = 0.981$ 이었고, 당량농도로부터 계산한 이론 전도도와 측정 전도도간의 상관계수는 제주시가 $r = 0.993$, 고산 지역은 $r = 0.986$, 1100 고지는 $r = 0.988$ 로 조사되어 우수한 상관성을 보였다. 또 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수는 제주시가 $r = 0.936$, 고산 지역이 $r = 0.953$, 1100 고지는 $r = 0.966$ 로 우수한 상관성을 보였다. 이러한 결과로부터 분석 데이터들은 높은 분석 신뢰도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.
4. 빗물의 이온세기는 제주시, 고산 지역, 1100 고지에서 1997년에 각각 $2.3\text{mM} \pm 2.3\text{mM}$, $4.1\text{mM} \pm 2.8\text{mM}$, $1.7\text{mM} \pm 1.4\text{mM}$, 1998년에는 각각 $2.4\text{mM} \pm 2.5\text{mM}$, $5.4\text{mM} \pm 4.6\text{mM}$, $1.6\text{mM} \pm 2.0\text{mM}$ 의 값을 보였다. 또 빗물의 성분 중 해염성분이 차지하는 비율은 제주시가 양이온의 63%와 음이온의 54%, 고산 지역은 양이온의 72%와 음이온의 66%를 차지하며, 1100 고지는 양이온의 54%와 음이온의 45%를 차지하는 것으로 조사되었다.
5. 제주 지역 빗물에 용해된 성분의 기원을 확인하기 위하여 요인분석을 실시한 결과 제주시 지역은 인위적 요인이 29%, 해양 영향이 27%, 토양 영향이 16%, 식물과 자동차 기원

이 13% 정도 영향을 미치는 것으로 조사되었고, 고산 지역은 해양 영향이 29%, 인위적 요인과 토양 요인이 24%, 식물과 자동차 기원이 15%, 해양의 생물학적인 요인이 11%의 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 또 1100 고지에서는 인위적 기원과 토양 기원이 32%, 해양 기원이 28%, 식물과 자동차 기원은 13%로 영향을 받는 것으로 조사되었다.

6. 빗물 중의 HCOOH 와 CH_3COOH 을 분석하여 유기산의 특징과 빗물 산성화의 기여도를 조사한 결과 식물의 성장기와 비성장기 모두 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 큰 농도를 보였으며, 유기산의 산성화 기여도는 제주시 지역이 7%, 고산 지역이 2%, 1100 고지가 5%인 것으로 나타났다.
7. 빗물의 MSA성분을 분석하고 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MSA}$ 의 질량비를 구한 결과 183~686의 값을 보였으며 제주 지역 대기는 외부로부터 오염된 공기가 유입되고 있음을 확인할 수 있었다.
8. 빗물의 산성화 특성을 조사하기 위하여 중화인자를 구하고 회귀분석을 실시한 결과 중화인자는 $NF_{\text{NH}_4^+}$, $NF_{\text{Ca}^{2+}}$ 가 각각 0.38~0.46, 0.11~0.23의 값을 보였으며, 빗물의 free acidity는 28%~35%로 조사되었다. 다변량 회귀분석을 실시한 결과 제주시 지역과 1100 고지의 경우 산성기체(H_2SO_4 , HNO_3)의 산성화 기여도는 대략 10%~24%이었으며, 단순 회귀분석 결과 고산 지역 빗물의 산성화는 HNO_3 보다 H_2SO_4 이 더 많이 기여하는 것으로 조사되었다.

V. 참 고 문 헌

1. 강창희, 허철구 (1992), 제주시 지역 대기분진의 화학적 조성 연구, 제주대학교 기초과학 연구소 논문집, 5(1), 33~45.
2. 강창희, 허철구 (1997), 제주도 고산 측정소 운영 및 대기 배경농도 측정, 81~82.
3. 김강진, 김하석, 이대운, 이원 (1991), “정량분석 : 평향의 체계적 처리”, 자유아카데미, PP75~76.
4. 김건, 박종웅, 한화진, 허황 (1994), “환경화학 : 자연수”, 천문각, PP121~123.
5. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997), 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161~170.
6. 김석진, M.Krieter, 정재춘, 정형근 (1994), 산성강수와 물의순환, 한국대기보전학회지, 10(3), 163~166.
7. 김양균외 (1990), 대기오염물질의 장거리 이동과 산성비 강하에 관한 연구(I),(II), 과학기술처 연구보고서.
8. 김영철 (1998), “한라산 1100고지에서 채취한 대기 에어로졸의 분석에 관한 연구 : 1996~1998년의 계절별 변동 및 특성”, 15~19.
9. 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필 (1996), “SPSS/PC+ 바로쓰기 : 요인분석”, 홍진출판사, PP88~152.
10. 문길주외 (1997), 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 과학기술처 연구보고서.
11. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994), 제주도 고산 측정소에서의 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252~259.
12. 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995), 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지. 11(3), 253~262.
13. 심상규, 강창희, 김용표 (1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98~104.
14. 안운선 (1996), “물리화학 : 평형전기화학”, 청문각, PP386~390.
15. 이동근 (1995), 산성비 원인물질 저감방안에 관한 연구 I -저감기술선택모형개발을 중심으로-, KETRI/1995/RE-17 연구보고서, 15~17.

16. 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미 강창희, 허철구 (1995), 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245~252.
17. 오택섭 (1998), “사회과학 데이터 분석법 SAS · SPSS/PC+ : 다변인 회귀분석”, 나남출판, PP307~343.
18. 장광미, 이호근, 서명석, 박경윤, 강창희, 허철구, 심상규 (1996), 1994년 자료에 나타난 제주도 고산에서의 SO₂ 농도 변화특성, 한국대기보전학회지, 12(5), 541~554.
19. 정상립, 임근욱 (1992), “산성비 : 산성비의 논쟁배경”, 원탑문화, PP3~4.
20. 허철구, 강창희 (1994), 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경연구논문집, 2(1), 59~75.
21. 황인조, 김동술 (1998), Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11~23.
22. Allen A. G., A. L. Dick, and B. M. Davison(1997), Sources of atmospheric methane-sulphonate, non-sea-salt sulphate, nitrate and related species over the temperate south pacific, *Atmospheric Enviornment*, 31(2), 191~205.
23. Andreae M. O., R. W. Talbot, and S. M. Li(1987), Atmespheric measurements of Pyruvic and Formic Acid, *J. Geophys. Res.*, 92(D6), 6639~6641.
24. 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.
25. R. Arimoto, R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, B. J. Ray (1996), Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM - West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011~2023.
26. Arndt R. L., G. R. Carmichael (1995), Long-range transport and deposition of sulfur in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2283~2288.
27. A. Avila (1996), Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmospheric Environment*, 9, 1363~1365.
28. Ayers G. P. and M. J. Manton (1991), Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379~389.

29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. Chebbi A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Enviornment*, 30(24), 4233~4249.
33. Choi D. S., Y. K. Park, S. K. Oh, H. J. Yoon, J. C. Kim, W. J. Seo, S. H. Cha (1997), Distribution of Airborne Microorganisms in Yellow Sands of Korea, *The Journal of Microbiology*, 35(1), 6~7.
34. Cowling E. B. (1982), Acid precipitation in historical perspective, *Environ. Sci. Tech*, 16(2).
35. Draaijers G. P., E. P. Van Leeuwen, P. G. H. De Jong and J. W. Erisman (1997), Base-cation deposition in Europe - Part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest netrition, *Atmospheric Environment*, 31(24), 4159~4163.
36. Erisman J. W., G. P. J. Draaijers (1995), "Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication : General Introduction", Elsevier New York, p13.
37. Foell W., C Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cindnerby, 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.
38. Galloway J. N., and G. E. Likens (1976), Calibration of collection procedures for the determination of precipetation Chemistry, *Water, Air and Soil Pollution*, 6, 256~258.
39. Galloway J. N., and G. E. Likens (1978), The collection of precipitation for chemical

- analysis, *Tellus*, 30, 75~81.
40. 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.
 41. Galloway J. N. and Gaudry A. (1984), The composition of precipitation on Amsterdam island, Indian ocean, *Atmospheric Environment*,18, 2649~2656.
 42. 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.
 43. Gao Y., R. Arimoto, R. A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou, and D. Y. Gu (1996), Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12,610.
 44. Ginzburg B., I. Chalifa, J. Gun, I. Dor, O. Hadas, O. Lev, (1998), DMS Formation by Dimethylsulfoniopropionate Route in Freshwater, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2130
 45. Granby K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997), Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403~1415.
 46. 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.
 47. 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.
 48. Hayami H., and G. R. Carmichael (1997), Analysis of Aerosol composition at Cheju island, Korea, using a two-bin Gas-aerosol equilibrium model, *Atmospheric Environment*, 31(20), 3438.
 49. Hansen D. A. and G. M. Hidy (1982), Review of questions regarding rain acidity data, *Atmospheric Environment*, 16(9), 2116~2117.
 50. Hansen L. D. and D. J. Eatough (1991), "Organic chemistry of the atmosphere : Organic Oxysulfur Compounds in the Atmosphere", CRC Press, pp222~224.

51. 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.
52. Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998), Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705~2708.
53. Jickells T., A. Knap, T. Church, J. Galloway, and J. Miller (1982), Acid rain on Bermuda, *Nature*, 297, 56.
54. 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.
55. Keene W. C. and J. N. Galloway (1984), Organic acidity in precipitation of north america, *Atmospheric Environment*, 18(11), 2491~2497.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. Khwaja H. (1995), Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compo unds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127~139.
60. Kramer M., M. schule, L. schutrz (1996), A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291~3300.
61. Kumar N., U. C. Kulshrestha, P. Khare, A. Saxena, K. M. Kumari and S. S. Srivastava (1996), Measurements of formic and Acetic acid levels in the vapour phase at dayalbagh, Agra, India, *Atmospheric Environment*, 30(20), 3545~3546.
62. 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.
63. Legrand M., and M. D. Angelis (1996), Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4129~4132.
 64. Legrand M., and E. C. Pasteur (1998), Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,991~10,992.
 65. 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.
 66. Miles L. J., and K. J. Yost (1982), Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for New York, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892~2898.
 67. Morales J. A., C. Bifano, and A. Escalona (1995), Rainwater chemistry at the eastern Savannah region of the Lake Maracaibo Basin, Venezuela, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2327.
 68. O'Dowd C. D., M. H. Smith, I.E. Consterdine, and J. A. Lowe (1997), Marine aerosol, sea-salt, and The marine sulphur cycle: A short review, *Atmospheric Environment*, 31(1), 73~74.
 69. Pack D. H. (1980), Precipitation Chemistry Patterns: A two-Network Data Set, *Science*, 208(6), 1143.
 70. 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.
 71. Sanhueza E., L. Figueroa, and M. Santana (1996), Atmospheric Formic and acetic acids in Venezuela, *Atmospheric Environment*, 30, 1861~1873.
 72. Savoie D. L., J. M. Prospero (1989), Comparison of sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific ocean, *Nature*, 339, 686.
 73. 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.
74. Solorzane (1969), Determination of Ammonia, *Limnology and Oceanography*, 14, 799~800.
 75. W. Stumm and J. J. Morgan (1981), "Aquatic chemistry", Wiley, New York, p180.
 76. Talbot R. W., K. M. Beecher, R. C. Harriss, and W. R. Cofer III (1988), Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids at a Mid-Latitude Temperate site, *J. Geophys. Res.*, 93(D2), 1638~1652.
 77. Ten Harkel M. J. (1997), The effects of particle size distribution and chloride depletion of sea-salt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site, *Atmospheric Environment*, 31, 418~419.
 78. Yokouchi Y., Yoshinari A. (1988), Diurnal Variations of Atmospheric Isoprene and Monoterpene Hydrocarbons in an Agricultural in Summertime, *J. Geophys. Res.*, 93(4), 3757.
 79. Weatherburn M. W. (1967), Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia, *Analytical Chemistry*, 39, 971~974.
 80. William Munger J., J. collett, Jr., B. C. Daube, Jr., and M. R. Hoffmann (1989), carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs, *Tellus*, 41B, 59~75.

감사의 글

먼저 부족하고 못한 저를 받아들여 주시고 지도해주신 강창희 지도교수님께 이 글을 빌어 진심으로 감사를 표합니다. 또한 저에게 화학에 대해 지도를 아끼시지 않으셨던 한성빈 교수님, 정덕상 교수님, 김덕수 교수님, 변종철 교수님, 이선주 교수님, 김원형 교수님, 이남호 교수님들께에도 감사를 표합니다. 실험실에서는 엄한 스승님으로, 사석에서는 부담없는 형님으로 항상 도움을 주셨습니다. 그리고, 대학시절 과학에 대해 많은 말씀을 해주신 물리학과 현남규 교수님께도 고마움을 표합니다. 사실, 석사학위논문을 정리하면서 느꼈던 여러 서투른 논리들과 꿰이지 않았던 많은 궁금증들을 생각하면 이 글을 쓴다는 것이 여간 부끄러운 일이 아닐 수 없습니다. 새로운 자세로 계속 노력할 것을 약속드립니다.

항상 저의 건강과 발전을 기원해주시는 부모님, 형님내외분, 아우와 장인어른, 장모님, 처남, 처제들에게도 감사를 표합니다. 또한 오늘 제가 오늘 이자리에 설 수 있었던 것은 여러 친구들과 선,후배님들의 도움이 있었기 때문입니다. 이분들에게도 깊은 감사를 표합니다.

찬성, 석원, 지숙, 은옥, 영진, 주혜, 찬호, 제철, 이들은 묵묵히 맡은 바 자신의 역할을 충실히 해나가는 실험실 식구들로서 언제나 저를 도와주었습니다. 앞으로 더욱 노력하여 원하는 바를 성취할 수 있기를 진심으로 기원합니다.

끝으로 어려운 여건속에서도 저와 결혼하여 열심히 살고 있는 은정씨, 그리고 아들 혁준에게 오늘의 영광을 함께하고자 합니다.