



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

碩士學位論文

2009~2010년 제주지역
강우성분의 계절 특성

濟州大學校 大學院

化學科

夫 準 梧

2013年 2月

碩士學位論文

2009~2010년 제주지역
강우성분의 계절 특성

濟州大學校 大學院

化學科

夫 準 梧

2013年 2月

2009~2010년 제주지역
강우성분의 계절 특성

指導教授 姜 昌 禧

夫 準 梧

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 2月

夫 準 梧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

2013年 2月

Seasonal Characteristics of Rainwater
Components at Jeju Area during 2009–2010

Jun Oh Bu

(Supervised by professor Chang Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Science

2013. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
.....
.....

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vi
I. 서 론	1
II. 실 험	4
1. 측정기기	4
2. 시료 채취 및 분석	
1) 강우 시료의 채취	5
2) 강우 시료의 분석	5
III. 결과 및 고찰	
1. 분석 신뢰도 조사	
1) 이온수지 비교	11
2) 전기전도도 비교	14
3) 산분율 비교	16
2. 강우 시료의 분석 결과	
1) 강우 이온 농도	19
2) 계절별 비교	24
3. 강우 이온의 특성	
1) 강우의 이온세기	33
2) 성분들 간 상관성	36
3) 농축 인자 비교	39
4) 강우성분의 요인분석	42
5) 강우의 산성화 특성	48
6) 강우성분의 중화 특성	51
7) 산성화-중화반응 특성	56

8) 유기산의 기원 및 특성	57
4. 강우성분의 유입경로	62
IV. 요약 및 결론	68
V. 참고문헌	70

List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	7
Table 2. Instrumental conditions and instrumental detection limit (IDL) for ISP-OES.	9
Table 3. Instrumental conditions and instrumental detection limit (IDL) for ISP-MS.	10
Table 4. Data quality control parameters and % imbalance.	13
Table 5. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.	18
Table 6. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of rainwater in Jeju Island and other sites.	22
Table 7. The elemental concentration (ng/mL) of rainwater in Jeju Island and other sites.	23
Table 8. The volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S/cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of rainwater ions.	29
Table 9. The concentrations of rainwater elements (ppb).	30
Table 10. Correlation coefficients of ionic species in rainwater.	37
Table 11. Correlation coefficients of elemental species in rainwater.	38
Table 12. Seawater enrichment factor for ionic components of seasonal rainwater.	40
Table 13. Crustal enrichment factors for ionic components of seasonal rainwater.	42
Table 14. Varimax factor matrix for rainwater ions in spring and summer.	45
Table 15. Varimax factor matrix for rainwater ions in fall and winter.	46
Table 16. Varimax factor matrix for rainwater ions in rainy and whole seasons.	47
Table 17. Seasonal free acidity (%).	50
Table 18. Seasonal acidity contributions (%) of acidic ions in rainwater.	51
Table 19. Seasonal neutralization factors by NH_3 and CaCO_3	52

Table 20. Seasonal volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater.	54
Table 21. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1).	57
Table 22. Explained fractions of NO_3^- and nss-SO_4^{2-}	57
Table 23. Seasonal arithmetic mean concentrations ($\mu\text{mol/L}$) of formic and acetic acids in rainwater.	60
Table 24. Measured HCOOH_T and CH_3COOH_T concentrations ($\mu\text{mol/L}$) in rainwater at Jeju Island and other areas.	61
Table 25. Sectional ionic concentrations of rainwater corresponding to the air mass inflows.	66

List of Figures

Figure 1. Correlation of $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ in rainwater.	13
Figure 2. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$	14
Figure 3. Correlation of σ_{Mea} versus σ_{Cal} in rainwater.	15
Figure 4. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$	16
Figure 5. Correlation of AF_{pH} & Conductivity versus $\text{AF}_{\text{Ion Conc.}}$	18
Figure 6. Seasonal ionic composition (%) of rainwater.	31
Figure 7. Seasonal elemental composition (%) of rainwater.	32
Figure 8. Frequencies (%) in pH ranges and major ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$).	33
Figure 9. Seasonal frequency distribution of ionic strength.	35
Figure 10. Seasonal correlations of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ versus $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])$	55
Figure 11. Seasonal concentration variations of formic and acetic acids in rainwater.	60
Figure 12. General degradation scheme of carboxylic acid.	61
Figure 13. Correlations of acetate (CH_3COO^-) versus formate (HCOO^-) for growing and non-growing seasons.	62
Figure 14. Four sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis.	65
Figure 15. Backward trajectories of air mass inflows on rainwater sampling dates.	65
Figure 16. Sectional ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) corresponding to the inflow pathway of air mass.	66
Figure 17. Sectional Calcium concentrations (ppb) corresponding to the inflow pathway of air mass.	67
Figure 18. Sectional elemental concentrations (ppb) corresponding to the inflow pathway of air mass.	67

Abstract

The collection of rainwater samples was made at Jeju area during 2009–2010, and the major ionic species were analyzed. In the comparison of ion balance, conductivity, and acid fraction for the validation of analytical data, the correlation coefficients were within the range of 0.966 ~ 0.990, showing a good linear relationship. The volume-weighted mean pH and electric conductivity were 4.9 and 17.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, at the Jeju area. The volume-weighted mean concentrations of ionic species in rainwater were in the order of $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$. In addition, the elemental species showed concentrations with the order of $\text{Ca} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Ba} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Sr} > \text{V} \approx \text{Cr} > \text{Mo} > \text{Co} \approx \text{Cd}$. The ionic strength of rainwater was 0.26 ± 0.21 mM during the study period, however it was decreased to 0.09 ± 0.08 mM for the rainy season. The composition ratio of ionic species were 50.1% for the marine sources (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-), 30.9% for the anthropogenic sources (NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-), and 4.7% for the soil source (nss-Ca^{2+}), beside 3.1% for organic acids (HCOO^- , CH_3COO^-). From the seasonal comparison, the concentrations of NO_3^- , nss-Ca^{2+} , and nss-SO_4^{2-} increased in winter and spring seasons, indicating a reasonable possibility of long range transport from China. The correlation coefficient between Na^+ and Cl^- was 0.98, indicating an introduction of sea salts to the rainwater in Jeju area. Similarly, the high correlation coefficients of NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , and NH_4^+ indicate the existence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, neutralizing the acidic rainwater species each other. The seasonal comparison of the acidification by nss-SO_4^{2-} and NO_3^- anions showed 41.2~64.8 % and 24.2~40.9 %, respectively, and the acidification by organic acids showed 7.8~17.9 %. The seasonal free acidity was in the range of 22.0 %~38.5 %. The factor analysis of ionic components showed anthropogenic (24.0 %) > sea salt (22.7 %) > biogenic (14.8

%) > soil (9.1%) at Jeju area. The backward trajectory analysis for the rainwater event days having high SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations has showed as from China continent > Korea peninsula > East Sea > The North Pacific, indicating high influx of air pollutants from China into Jeju area.

I. 서 론

산성비는 산업시대의 산물로 인식되고 있으며 화석연료의 사용량 증가와 밀접한 관계가 있다. 화석연료의 사용량 증가는 각종 대기오염 물질과 더불어 황산화물과 질소산화물을 발생시켜 강우의 산성화를 심화시키는 역할을 한다. 산성비는 수중 생태계의 파괴, 농작물의 생산성 저하, 산림의 고사, 건축물의 부식 등을 유발하여 막대한 피해를 나타내고 있으며, 1970년대 이후 북유럽, 북미를 중심으로 그 피해가 나타나기 시작하였다. 그리고 최근에는 선진국뿐만 아니라 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 뿐만 아니라 동아시아 지역에서도 높은 인구 밀도와 급격한 에너지 사용량 증가로 인해 많은 양의 대기오염물질들이 방출이 되면서 강우의 산성화가 급진전되고 있다(Zhang *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2000). 산성비를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료 연소 과정에서 발생하는 황산화물(SO₂)과 질소산화물(NO_x)이다. 이들을 대기 중에 존재하는 오존, 과산화물(HCOO·, CH₃COO·), 탄화수소 등에 의해 산화되어 강한 산성물질로 전환된다(김건 등, 1994; Arsene *et al.*, 2007).

산성비는 국지적인 오염원의 영향은 물론 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 동시에 받기 때문에 산성 오염물질과 같은 대기오염물질의 월경(trans-boundary) 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다(전영신 등, 1994). 최근에는 급속한 경제발전과 산업화의 영향으로 우리나라를 포함한 동아시아지역이 이러한 산성비 문제에 봉착하고 있으며, 앞으로 인접 국가들 간에 민감한 환경문제로 비화될 소지를 안고 있다. 동아시아지역의 대기질 악화에 관한 환경문제가 대두되면서 1990년대 이 지역의 산성비에 관한 연구가 집중 보고되었다(김상백 등, 2006). 그 결과 1993년 일본에서 동아시아지역 산성비 전문가들이 참석한 국제회의가 최초로 개최되었다. 이후 수차례의 지속적인 국제협의를 통해 동아시아지역의 산성우 모니터링에 대한 국제 공동연구의 필요성이 제기되었다. 2001년에는 한국, 중국, 일본 등 총 12개국이 참가한 동아시아 산성비 모니

터링 네트워크(EANET)가 본격 가동되기 시작하면서 이 지역의 산성우 모니터 링 결과가 속속 보고되고 있다(EANET Report, 2003~2008; Fujita *et al.*, 2000). 특히 동북아시아지역은 세계 인구 1/3 이상이 밀집되어 있고 급속한 경제성장, 생산 활동 증가로 대기오염이 급격히 심화되는 추세를 보이고 있다. 동북아시아 국가들 중에서도 중국은 가장 많은 대기오염물질을 배출하고 있고, 다음으로 일본, 한국, 북한 등의 순으로 나타나고 있다(Carmichael *et al.*, 2001).

「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 보고서에 의하면 동아시아 지역에서의 SO₂ 방출량은 1990년에 2,900만 톤이었지만, 2020년에는 총 배출량이 8,000~11,000만 톤까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Carmichael *et al.*, 1997). 특히 동아시아 국가들 중에서 중국은 급속한 공업화로 인해 가장 많은 대기오염물질을 방출하고 있다. 중국의 SO₂ 배출량은 2006년에 NASA 연구(INTEX-B mission)를 통해 밝혀진 아시아 총 배출량 4,710만 톤 가운데 3,100만 톤을 배출하고 있다. 그리고 2001년부터 2006년까지 SO₂ 배출량이 36% 증가한 것으로 보고되고 있다(NASA, 2006). 한·중·일 LTP 공동연구에 따르면 한반도에 침적되는 황산화물의 약 20%(46만5천 톤)가 중국에서 유입된 것으로 나타나고 있다. 이러한 원인은 중국이 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있고, 석탄의 황 함량이 1990년에 1.27%, 2000년에 1.08% 등으로 비교적 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 이에 반해 우리나라는 연간 SO₂ 배출량이 약 50만 톤으로 동아시아 지역의 87%를 차지하고 있는 중국에 비해 약 5% 정도의 수준을 나타내고 있다(강공언 등, 1999). 중국의 질소산화물 배출량 역시 빠른 속도로 증가하고 있다. 동북아 4개국 중에서 중국의 질소산화물 배출량은 70%를 차지하고 있고, 아시아 배출량 3,670만 톤 중 2,080만 톤을 차지하고 있다. 더욱이 최근에 산업체와 자동차 사용량 증가에 따른 에너지 수요 확대 등으로 질소산화물 배출량은 계속해서 증가할 것으로 예측되고 있다(Huang *et al.*, 2008).

우리나라 대기 상층부의 바람 분포를 보면 봄, 가을철에는 주로 서풍 계열의 바람이 불고, 겨울철에는 북서풍이 주류를 이루고 있으며, 여름철에는 남풍 내지 남서풍의 바람이 많이 부는 것으로 조사되고 있다. 이는 중국에서 배출되는 대기오염물질이 주로 봄, 가을 및 겨울에 서풍을 타고 우리나라로 장거리 이동되어 올 수 있음을 의미한다. 이러한 이유로 아시아 대륙의 풍하 측에 위치하고 있는

한반도의 경우 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원의 에어로졸뿐만 아니라 아시아 대륙의 산업시설에서 배출되는 인위적 기원의 대기오염물질의 영향을 크게 받는 것으로 조사되고 있다(Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995).

중국의 오염물질은 아황산가스의 23%, 먼지의 18% 정도가 한반도로 장거리 이동되는 것으로 나타나고 있고, 그 양은 매년 5~10%의 증가율을 보이고 있다. 반면 한국의 아황산가스 발생량은 석탄산업의 사양화와 정유사의 탈황시설 및 가정 연료의 천연가스 사용 증가로 오히려 매년 2%정도 감소하고 있어서 한국의 산성비 피해에 대한 중국의 기여도는 시간이 갈수록 높아질 것으로 예측된다. 또한 Shim 등에 의하면 1994~1998년 한국의 대기오염물질을 조사한 결과 아황산가스는 연평균 40%, 질소산화물은 49%가 중국으로부터 유입되어 강수로 침적되고 있는 것으로 조사된 바 있다(Shim and Park, 2004; Huang *et al.*, 2010).

그러나 우리나라에서는 이러한 중국의 영향에 대한 확실한 근거 자료를 아직 충분히 확보하지 못한 상태이며 최근 들어 이에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 실정이다. 이러한 대기오염문제는 중국, 일본을 포함한 주변지역 국가들이 공동실태 조사, 기술협력, 인적교류 확대 등 공동대처를 통해 풀어 나가는 것이 가장 이상적인 해결 방법이라 할 수 있다. 이를 위해 우리는 중국 공해에 대한 피해를 평가하고, 아황산가스 발생 저감, 산성비 대책 등을 해결하고 감시하기 위한 기초자료를 지속적으로 확보해 나가야 할 것으로 보인다.

제주지역은 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 자체오염원이 거의 없는 청정지역이다. 또한 지리적으로도 인접한 일본과 중국의 중앙에 위치하여 이들 인접국들로부터 장거리 이동에 의해 유입되는 오염물질의 영향을 평가하는데 입지적으로 아주 중요한 지역이다(Hong *et al.*, 2011). 본 연구에서는 2009~2010년에 제주지역에서 강우시료를 채취하여 강우의 오염성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 강우의 오염 특성, 산성화/중화반응 특성, 오염물질의 발생기원 등을 규명하기 위한 목적으로 연구를 수행하였다.

II. 실험

1. 측정기기

1) 강우 채취기

강수채취기(신일상사, 모델 SL-4-001, 한국)는 채수구 내경이 253 mm인 자동 시스템을 사용하였다. 자동 채취기는 센서가 부착되어 있어서 강우 시 덮개가 자동으로 열리고 강우가 그치면 닫히도록 제작되었다.

2) Ion Chromatograph

강우의 수용성 이온 성분들은 Metrohm사의 Modula Ion chromatograph와 DIONEX사의 Model DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrosep Cation C4-150 분리관, 음이온(Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) 분석에는 Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다. 그리고 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)과 미량 이온(F^- , CH_3SO_3^-)은 IonPac AG11/IonPac AS11 분리관과 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하여 분석하였고, 검출기는 모두 Conductivity detector를 사용하였다.

3) pH Meter 및 Conductivity Meter

강우의 pH meter (ORION, Model 720A, USA)와 Combination pH Ross Electrode (ORION, Model 81-02, USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 전기전도도는 Conductivity Meter (Thermo Electron, Model ORION 3 Star, USA)와 전극 (Orion, Model 013005MD, USA)을 사용하여 측정하였다.

4) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

강우의 일부 금속원소(Al, Fe, Ca, Pb)는 ICP-OES (Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300 DV, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 simultaneous

mode 가능형, axial/radial plasma 선택형이고, 40 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

5) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

미량 원소(Ti, Mn, Ni, Ba, V, Cr, Co, Sr, Mo, Cd) 성분은 ICP-MS (Perkin Elmer사, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-MS는 40 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

2. 시료 채취 및 분석

1) 강우 시료 채취

강우 시료는 제주대학교 자연과학대학 옥상(33°26' N, 126°33' E)에 강우 채취기를 설치하여 2009년 1월부터 2010년 12월까지 매 강우별로 채취하였으며 총 시료의 수는 93개이다. 강우 채취기의 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하여 오염을 방지하였다. 채취된 강우 시료는 실험실로 옮겨 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 그리고 일부를 분취하여 pH와 전기전도도 측정, 주요 강우 이온성분을 분석에 이용하였다. 또 일부는 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관한 상태에서 유기산 분석에 이용하였다.

2) 강우 시료 분석

(1) pH 및 전기전도도 측정

강우의 pH와 전기전도도는 시료를 실험실로 옮겨 일부를 분취하여 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH와 전기전도도를 측정하였다. 일부 즉시 측정이 어려운 시료는 -20℃로 냉동 보관하였고, 이를 용해시켜 25℃로 조절한 후 측정하였다. pH Meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 및 6.97 완충용액을 사용하여 보정하였다. Conductivity Meter는 1.0×10^{-3} M KCl 용액(146.8 μ S/cm)과 5.0×10^{-4} M KCl 용액(73.8 μ S/cm)을 사용하여 보정하였다. 이때 KCl 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준물질(99.99%)과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다.

(2) 양이온 분석

강우의 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 성분은 냉동 보관한 시료를 분석 직전에 4°C 냉장실에서 녹인 후 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm , 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 이용하여 분석하였다. 양이온은 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였고, 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. IC 분석 시 분리관은 Metrosep Cation C4-150 분리관을 사용하였고, 분리조건은 유속 1.0 mL/min, 시료주입부피 50 μL , 용리액 4.0 mM nitric acid이다. 이때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 정밀도(98% 신뢰수준)를 측정하였고, 이렇게 구한 기기검출한계와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

$$\text{표준편차(standard deviation) } S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

$$\text{변동계수(coefficient of variation) } CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100(\%)$$

$$\text{IDL} = 3.14 \times S \text{ (98\% confidence level, } n = 7)$$

(3) 음이온 분석

음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_2^-)은 양이온과 마찬가지로 강우 시료를 분취하여 여과 후 Ion Chromatography법으로 동시에 분석하였다. 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 1차 표준물질($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 99.999\%$, $\text{KNO}_3 = 99.99\%$, $\text{NaCl} = 99.99\%$, $\text{K}_3\text{PO}_4 = 98\%$, $\text{NaNO}_2 = 97\%$)과 초순수를 사용하여 조제하였다. 5종 음이온은 Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 유속 0.7 mL/min, 시료주입부피 50 μL , 용리액 1.0 mM NaHCO_3 /3.2 mM Na_2CO_3 , 100 mM sulfuric acid suppressor 용액의 조건으로 분석하였다. 이러한 음이온 분석의 IC 기기검출한계와 변동계수는 Table 1과 같다.

(4) 유기산 분석

강우의 유기산 이온(HCOO^- , CH_3COO^-) 및 미량 이온(F^- , CH_3SO_3^-) 성분은 -20°C 에 냉동 보관한 시료를 4°C 냉장실에서 녹인 후 Ion Chromatography로 분석하였다. 표준검정곡선 작성 시 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 $\mu\text{g/L}$ 이며, 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다 (Andreae *et al.*, 1987). 유기산 분석에는 Dionex IC와 Metrohm IC를 병행하여 사용하였으며, 분리조건은 다음과 같다. Dionex사 IC의 경우, 분리관은 IonPac AG11과 IonPac AS11, ASRS (SRS 100 mA) Suppressor, Conductivity detector (range = 1 μS)를 이용하여 기울기 용리법으로 분석하였다. 이때 분리조건은 유속 1.2 mL/min, 시료주입부피 200 μL , 용리액 0.5 mM NaOH/5 mM NaOH이며, 용리액은 2.5 mL/min 유속으로 0.5 mM NaOH 5분, 5 mM NaOH 4분, 다시 0.5 mM NaOH 7분 동안 흘려주었다 (Andreae *et al.*, 1987; Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998). Metrohm IC에서는 Metrosep-A-SUPP-16 분리관, 100 mM sulfuric acid suppressor 용액, 55°C column temperature의 조건으로 4종 성분을 동시에 분석하였다. 용리 조건은 유속 1.5 mL/min, 시료주입부피 25 μL , 25.0 mM NaOH/3.0 mM Na_2CO_3 용리액이다.

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).

Species	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
IDL($\mu\text{g/L}$)	2.2~9.1	1.5~6.0	4.4~13.9	2.6~15.1	2.6~14.8
CV(%)	1.1~3.1	0.4~1.8	1.5~4.2	0.8~7.7	0.8~4.4
Species	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	PO_4^{3-}	NO_2^-
IDL($\mu\text{g/L}$)	1.7~25.3	3.5~11.3	2.2~8.0	21.8~25.1	11.6~12.0
CV(%)	0.6~7.3	1.0~3.2	0.6~2.0	6.5~8.3	3.1~4.3
Species	F^-	HCOO^-	CH_3COO^-	CH_3SO_3^-	
IDL($\mu\text{g/L}$)	1.4~1.9	0.7~1.9	0.9~2.0	1.7~1.8	
CV(%)	0.9~1.2	0.4~1.2	0.6~1.3	1.1~1.2	

(5) 원소 성분 분석

강우의 미량 원소성분들 중 Al, Fe, Ca, Pb 4종을 대상으로 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 이때 ICP-OES 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 표준용액을 10배 묽혀 100 µg/mL 저장용액을 만든 후, 다시 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 0.01~10.0 µg/mL 범위로 조제하였다. 이때 희석에 사용한 용매는 매질(matrix) 보정을 위하여 혼합산 용액(3% HNO₃/8% HCl)을 사용하였다. 이러한 분석과정에서의 ICP-OES의 기기 조건과 검출한계는 Table 2와 같다. 또한 강우의 미량 원소성분들 중 저농도 원소 성분 Ti, Mn, Ni, Ba, V, Cr, Co, Sr, Mo, Cd 10종은 ICP-MS를 이용하여 분석하였다. 이때 ICP-MS 분석용 표준용액은 Perkin Elmer사의 Multi-Element 10 µg/mL solution 3(Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn)과 Multi-Element 10 µg/mL solution 5(B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr)를 혼합하여 사용하였다. 표준검정곡선용 표준용액은 이 용액을 적절한 농도로 희석하여 시료의 농도에 따라 1.0~500.0 ng/mL 범위로 조제하였다. ICP-MS 분석용 표준용액과 시료에는 소량의 질산을 첨가하여 방해를 최소화하였다. 이러한 분석과정에서의 ICP-MS 기기 조건과 검출한계는 Table 3과 같다.

Table 2. Instrumental conditions and instrumental detection limit (IDL) for ICP-OES.

Instrument : Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV		
<i>Plasma conditions</i>		
RF frequency : 40MHz		
RF power : 1.40kw		
<i>Gas flow rate</i>		
Carrier gas : Ar 0.65 L/min		
Auxiliary gas : Ar 0.2 L/min		
Coolant gas : Ar 15 L/min		
Pump rate : 1.5 mL/min		
Nebulizer : Ultrasonic Nebulizer (CETAC Tech., U-5000AT)		
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)
Al	396.152	0.346 ~ 0.628
Fe	259.989	0.628 ~ 2.042
Ca	396.847	0.848 ~ 2.827
Pb	220.353	0.031 ~ 0.314

Table 3. Instrumental conditions and instrumental detection limit (IDL) for ICP-MS.

Instrument : Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e					
<i>Plasma conditions</i>					
RF frequency : 40MHz					
RF power : 1.50kw					
<i>Gas flow rate</i>					
Carrier gas : Ar 0.9~1.05 L/min					
Auxiliary gas : Ar 1.2 L/min					
Coolant gas : Ar 15 L/min					
<i>DRC parameters</i>					
NH3 reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
<i>Sampling conditions</i>					
Sampling depth : 7mm from work coil					
Sampling cone : Nickel, 1.1mm orifice diameter					
Skimmer cone : Nickel, 0.9mm orifice diameter					
Nebulizer : Cross-flow type					
Sampling uptake rate : 1.0 mL/min					
<i>Data acquisition</i>					
Multi-element mode by peak hopping					
Data point : 5 points/peak					
Dwell time : 25 ms/point					
Integration : 1250 times					
Repetition : 3 times					
Element	Detection Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)	Element	Detection Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Ti	48	0.063~0.100	Cr	52	0.031~0.063
Mn	55	0.031	Co	59	0.010~0.031
Ni	60	0.031~0.063	Sr	88	0.031
Ba	138	0.031~0.063	Mo	98	0.010~0.063
V	51	0.031~0.063	Cd	111	0.020~0.031

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분석 데이터 QA/QC

강우 성분은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 결과가 크게 달라질 수 있다. 따라서 분석 데이터의 정확도 향상을 위한 정도관리(QA/QC)를 실시할 필요가 있다. 강우 분석에서 데이터의 정도관리는 주로 양이온과 음이온 당량농도의 합을 비교하는 이온수지(Ion balance) 비교법, 측정 전도도와 이론 전도도를 비교하는 전기전도도(Electric conductivity) 비교법이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 이외에 산분율(Acid fraction) 비교법을 이용하면 pH, 측정 전도도, 이온성분 농도를 종합적으로 포괄하여 데이터의 정확도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 분석 데이터의 정도관리를 위하여 이온수지 비교법, 전도도 비교법, 산분율 비교법으로 분석 데이터를 정도관리하였다.

1) 이온수지 비교

용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 용해된 성분들을 모두 분석할 경우 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합이 정확히 일치해야 한다(김강진 등, 1991; Hu *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2008). 하지만 모든 성분들을 전부 분석하는 것이 불가능하기 때문에 실제로 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 그러나 강우 시료의 경우 대체적으로 용액의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있다. 이 때문에 일반적으로 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관성이 클수록 분석 데이터의 정확도가 양호한 것으로 평가할 수 있다. 본 연구에서는 양이온 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도의 합(T_{Anion})을 아래의 (1), (2)식으로 계산하여 두 양간의 이온수지(ion balance)를 비교하였다(Miles *et al.*, 1982; 심상규 등, 1994; 이보경, 1999; Tiwari *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2003).

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

$$T_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g}/\text{mL}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다. 이렇게 구한 양이온과 음이온 당량농도 합 간 상관관계를 Figure 1에 나타내었다. 만일 강우 성분이 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온과 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 음이온뿐이면 이론적으로 양이온과 음이온 당량농도 합은 정확히 일치해야 한다. 그리고 두 양의 상관계수(r)는 1의 값을 나타내야 한다.

본 연구의 분석 데이터는 Figure 1의 결과와 같이 상관계수(r)가 0.971의 값을 나타내어 상관성이 큰 것으로 확인되었다. 또 양이온과 음이온 농도 합 간의 편차를 확인하기 위하여 두 값 간의 불균형도(% imbalance)를 조사하였고, 그 결과를 Table 4에 수록하였다(Ayers *et al.*, 1991). 그리고 불균형도 즉 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ 와 $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$ 과의 관계로부터 데이터의 분산 정도를 확인한 결과를 Figure 2에 도시하였다. 일반적으로 강우 분석에서 데이터의 분산도가 25% 이하이면 분석 데이터가 양호한 결과를 나타내는 것으로 평가되고 있다. 이 기준은 설정 원칙보다는 연구자의 연구목적에 따라 다소 차이를 보인다. Galloway 등은 초창기 연구에서 10%로 제한할 것을 제안하였으나 이후 연구에서는 25%로 설정하고 있으며 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 어느 정도 완화할 수 있다(Galloway *et al.*, 1982; Liken *et al.*, 1987). 본 연구에서는 총 93개의 데이터 중에서 3개를 제외한 모든 데이터들이 25% 범위를 만족시켰고, 분석 결과가 비교적 양호한 것으로 평가되었다. Figure 1~2의 결과를 보면 이온물질의 농도가 낮을수록 % imbalance가 크고, 농도가 높을수록 % imbalance가 낮은 결과를 보이고 있다. 이러한 경향은 상대오차의 개념이며 미량분석을 요하는 실험에서는 일반적으로 나타나는 결과이다. 그리고 이러한 방법으로 데이터를 평가하였을 때 이온수지의 상관성에 크게 영향을 미치는 시료

들에 대해서는 반드시 재분석을 실시할 필요가 있다.

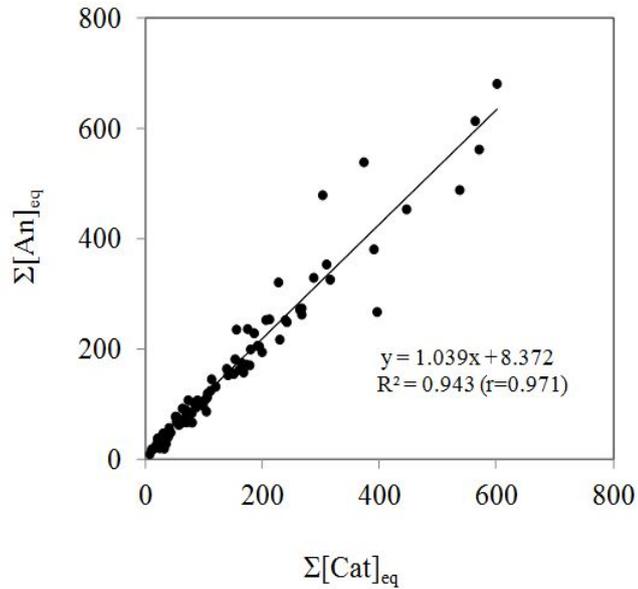


Figure 1. Correlation of $\Sigma[\text{An}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Cat}]_{\text{eq}}$ in rainwater.

Table 4. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression result		% imbalance	
Number of point	93	<5% imbalance	43
Slope	1.039	5%-15% imbalance	33
Intercept	8.372	15%-25% imbalance	14
Correlation coefficient(r)	0.971	>25% imbalance	3

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

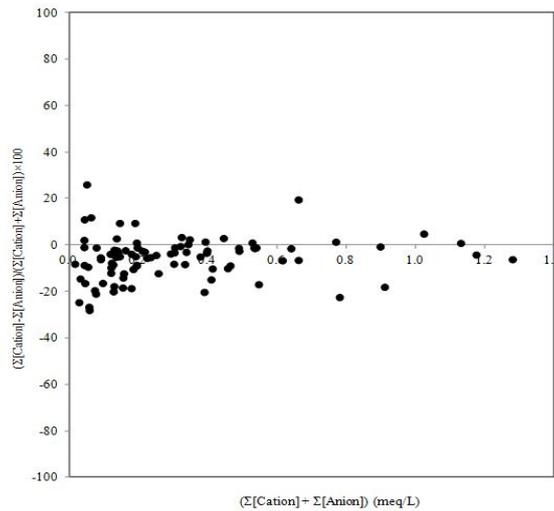


Figure 2. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}})$.

2) 전기전도도 비교

용액의 전기전도도는 전하를 띤 이온의 이동에 의한 것으로, 양이온과 음이온의 농도를 측정하여 그 결과를 이용하면 전도도 값을 예측할 수 있다. 용액에서 전기전도도는 전해질의 농도에 비례한다. 또한 용액이 무한히 묽을 경우 농도가 0에 가까워지고, 이온들의 상호작용이 크지 않은 경우에 성분들의 몰 전도도는 각 이온들의 양에 의해 결정된다(안운선, 1996). 강우 용액의 전기전도도는 이온 세기가 10^{-4}M 이하인 경우에 이 법칙을 적용시킬 수 있다(Sequeira *et al.*, 1995). 즉, 강우에 용해된 이온의 양에 따라 이온함량이 클수록 큰 전기전도도 값을 나타낸다. 강우의 경우 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이러한 방법으로 이론 전도도를 계산하더라도 큰 오차를 발생시키지 않는다. 그리고 이렇게 계산한 전도도와 측정된 전도도를 비교하면 분석 데이터의 정확도를 평가할 수 있다. 이론 전도도는 강우 이온성분 분석결과로부터 아래 식에 의해 계산하고, 이 값을 측정 전도도와 비교해 보면 분석오차나 전기전도도 측정 오차를 확인할 수 있다. 또한 이를 비교하면 분석 결과의 계통오차를 어느 정도 줄일 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

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

식에서 Λ_{eqH^+} 은 수소이온의 당량전도도, $[\text{Ion}]_{\text{eq}}$ 와 Λ_{eq} 는 i 이온의 당량농도($\mu\text{eq/L}$)와 당량전도도($\mu\text{S/cm}$)이다. 당량농도 데이터를 이용하여 위 식에서 수소이온과 다른 이온들의 당량농도로부터 이론 전도도(σ_{Cal})를 계산하였다. 그리고 이를 측정 전도도(σ_{Mea})와 비교하여 회귀분석에 의한 상관관계를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 두 전도도 간의 상관계수(r)는 0.990의 값을 보였다. 이와 같이 두 값 간에는 높은 상관성을 나타내었고, 이로부터 본 연구의 분석 결과들은 높은 분석 정확도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

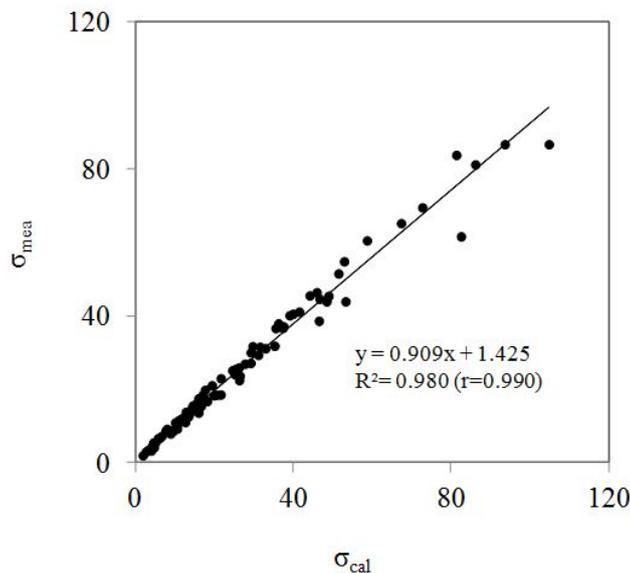


Figure 3. Correlation of σ_{Mea} versus σ_{Cal} in rainwater.

또한 이온수지와 전기전도도를 동시에 고려하여 종합적으로 분석 신뢰도를 확인하기 위한 방법으로 $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ 을 가로축, 이론 전도도와 측정 전도도 차의 백분율, $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$ 를 세로축으로 회귀분석을 실시하였고, 두 값의 관계를 Figure 4에 도식하였다. Figure 4에서 원점을 중심으

로 분산도가 작을수록 분석 신뢰도가 크다고 볼 수 있다. 이온수지 비교법에서 확인한 신뢰도(이온수지=25)를 기초로 Figure 4의 결과를 살펴보면, 전도도보다는 이온수지 비교 시에 데이터의 분산 경향이 크게 나타내었다. 이러한 현상은 이온 농도가 낮은 경우에 빈번히 나타나는 현상이며, 이런 특성을 나타내는 강우 분석의 경우 데이터의 QA(quality assurance)를 위해 전도도비교법을 이용하는 것이 더 효과적이라고 알려져 있다(Sequeira *et al.*, 1995).

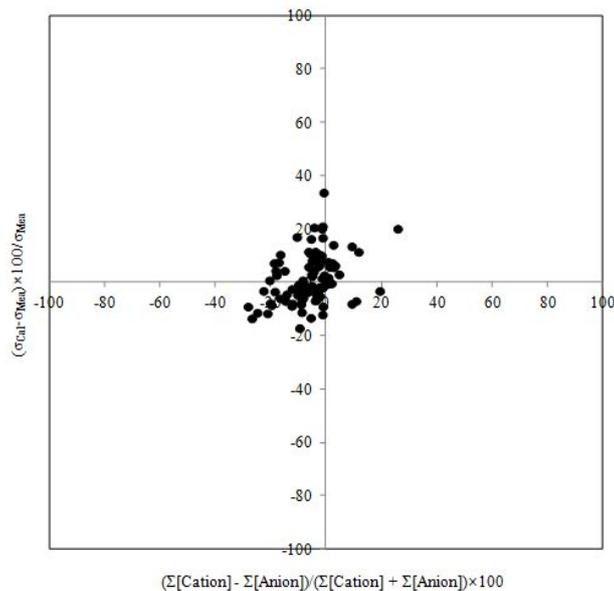


Figure 4. Scattergram of $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}}) / (T_{\text{Cation}} + T_{\text{Anion}}) \times 100$ versus $(\sigma_{\text{Cal}} - \sigma_{\text{Mea}}) \times 100 / \sigma_{\text{Mea}}$.

3) 산분율 비교

산분율(Acid fraction, AF)은 산도에 영향을 미치는 수소이온 농도와 이온 농도의 분율을 의미한다. 빗물에 용해된 이온들의 산분율은 수소이온 농도와 양이온이나 음이온들의 분석 결과로 아래의 식(3)을 이용하여 이론적으로 계산이 가능하다. 그러나 산분율은 양이온이나 음이온의 분석 결과가 없더라도 용액의 전

도도나 수소이온농도(혹은 pH)를 측정하면 양이온과 음이온의 농도가중 평균 당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식 (4)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 이 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 분석 정밀도를 확인할 수 있다(Kramer *et al.*, 1996).

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat] + [H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$AF = \frac{\bar{\lambda}_{eqCat} + \bar{\lambda}_{eqAn}}{\left[\frac{\sigma}{H^+}\right] - \lambda_{eqH^+} + \bar{\lambda}_{eqCat}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

식에서 $\bar{\lambda}_{eqCat}$ 는 양이온(H^+ 제외)들의 농도가중 평균 당량전도도이고, $\bar{\lambda}_{eqAn}$ 은 음이온들의 농도가중 평균 당량전도도이다. 또 λ_{eqH^+} 는 H^+ 의 당량전도도이다. 위 식들을 계산하기 위해 필요한 식은 Table 5에 수록하였다. 위의 식들을 이용하여 양이온과 음이온의 분석 농도로 AF를 구하고, pH와 전기 전도도를 이용하여 계산한 AF 값을 비교하게 되면 앞서 비교한 이온수지 비교법이나 전기전도도법을 모두 포함하는 분석 정밀도를 확인할 수가 있다.

본 연구기간 동안 채취한 총 93개의 시료에 대해 측정한 pH와 전기전도도, 분석 결과로부터 식(3)과 (4)를 이용하여 산분율을 계산하였다. 또한 이 두 가지 결과로부터 얻어진 상관관계를 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서와 같이 이 두 가지 결과의 경우에 AF간에는 상관계수(r)가 0.966의 값으로 우수한 상관성을 보였고, 이온수지 비교법과 전기전도도법과 더불어 본 연구의 분석 데이터들은 높은 정확도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 5. List of equations for the calculation of conductivity and acid fraction.

Equation	Unit	Meanig
$\sigma = [\text{H}^+] \Lambda_{\text{eqH}^+} + \sum [\text{Ion}]_{\text{eqi}} \Lambda_{\text{eqi}}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Electric conductivity
$\bar{\Lambda}_{\text{eqAn}} = \sum_j w_{\text{eqj}} \Lambda_{\text{eqj}}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Concentration-weighted average equivalent conductivity
$\bar{\Lambda}_{\text{eqCa}} = \sum_k w_{\text{eqk}} \Lambda_{\text{eqk}}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	
$\Delta\text{F} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{An}]} = \frac{\bar{\Lambda}_{\text{eqCa}} + \bar{\Lambda}_{\text{eqAn}}}{\left[\frac{\sigma}{[\text{H}^+]} \right] - \Lambda_{\text{eqH}^+} + \bar{\Lambda}_{\text{eqCa}}}$	—	Acid fraction

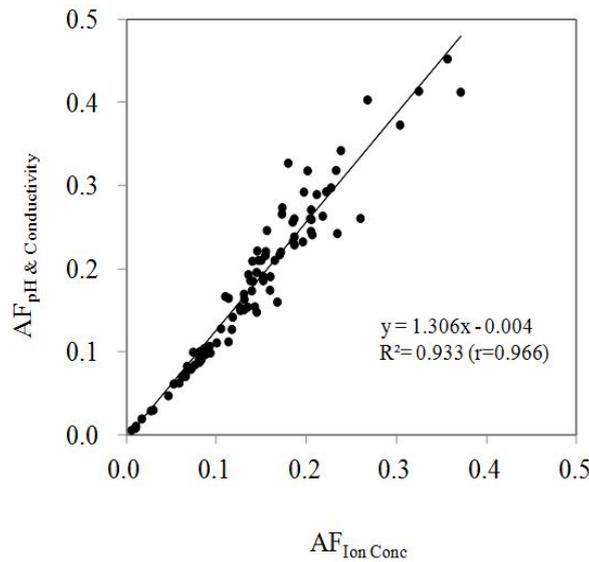


Figure 5. Correlation of AF_{pH & Conductivity} versus AF_{Ion Conc.}.

2. 강우 시료 분석 결과

1) 강우 이온 농도

강우에 의한 대기 오염물질의 습식침적(wet removal)은 구름 내에서의 세정(rain out)과 구름 밑의 세정(wash out)에 의한 것으로 구분 된다. 즉, 강우에 유입되는 물리적 과정에 따라 대기 물질이 먼저 구름 방울에 유입되거나 빙정핵이 되는 과정을 거쳐서 강수에 포착하는 것을 rain out 이라 하고, 강수 입자가 낙하 중에 대기 중의 부유 물질을 직접적으로 포함하는 것을 wash out이라 한다. 보통 비나 눈이 내리는 경우 지상의 공기가 청정화 되는 것은 강수 입자의 낙하에 따라서 하층 대기 중의 오염물질이 wash out 되기 때문이다. 지상에서 채집되는 강수 성분에는 rain out 과 wash out 과정에 의한 대기 물질이 혼합되어 있다. 따라서 일련의 강우에 포함된 물질의 농도는 처음에는 높지만 강우가 지속되게 되면 그 농도가 낮아져 일정한 값을 유지하게 된다(현진욱, 2005).

또 강수량, 강우 강도, 강우 지속시간 등에 따른 세정효과, 희석효과 등이 강우의 구성에 영향을 미치게 되는데, 구름의 생성, 성장과정에서 대기 중으로 방출된 기체상의 SO₂, NO_x와 이들의 산화에 의해 형성되는 황산염, 질산염은 응결핵으로 작용하며 이러한 성분들은 에어로졸의 주요 성분이 되기도 한다(허철구 등, 1994; 이호근 등, 1995). 이와 같은 세정효과를 확인하기 위하여 강수량, 풍속과 이온 성분들의 농도를 비교한 결과, 강수량과 이온의 농도와는 반비례 관계를 나타냈지만 풍속과 이온 농도의 경우에는 풍속이 커질수록 이온 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 강수량에 의해서 세정효과가 크게 작용하기는 하지만 풍속이 커질수록 농도가 증가하는 것은 토양 등에서 대기 중으로 유입되는 분진량 증가에 의해 강수에 의한 세정효과가 커지기 때문인 것으로 해석하고 있다(Zhang et al., 2007; 홍상범, 1998).

2009~2010년에 제주지역에서 채취한 강우시료의 주요 이온성분 분석 결과를 타 지역과 비교하였다. 이를 위해 국내 청정지역인 지역인 고산(Network Center., 2005), 안면도(김상백 등, 2005), 국외의 일본 Okinawa(Sakihama et al., 2008), 중국 Shenzhen(Huang et al., 2010), Shanghai(Huang et al., 2008), 타이완 남부지역(Tasi et al., 2011)의 측정된 결과를 본 연구 결과와 함께 Table 6에

나타내었다. 제주지역의 강우성분 중 2차 오염 물질인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 농도는 각각 34.3, 17.1, 18.9 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. 이를 산업 활동이 활발히 일어나는 중국의 Shenzhen, Shanghai와 타이완 남부 지역과 비교해보면 SO_4^{2-} 는 제주지역이 1.2~5.7배 낮게 나타났고, NO_3^- , NH_4^+ 농도는 각각 0.9~2.9, 1.7~4.4배 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 국내 청정지역인 고산과 안면도와의 2차 오염 물질 농도 비교에서는 본 연구지역이 고산과 안면도에 비해 3가지 성분 모두 1.3~2.0배 낮은 농도를 나타내었다. 이로 미루어 보아 연구지역인 제주지역은 2차 오염 물질의 영향이 상대적으로 적은 것을 확인하였다.

반면에 해염 기원의 Na^+ , Cl^- 농도는 본 연구지역에서 각각 44.0, 47.3 $\mu\text{eq/L}$ 의 값을 나타내었다. Shenzhen을 제외한 나머지 지역과의 비교에서는 다른 지역이 해양과 인접해 있어 본 연구 지역에 비해 1.1~7.6배 높은 값을 나타내었다. 특히 일본의 Okinawa는 제주지역에 비해 Na^+ , Cl^- 농도가 각각 7배, 7.6배 높은 값을 나타내었다.

이 외에도 2000년 동북아시아(Fujita *et al.*, 2000)와 2007년 유럽 지역(Arsene *et al.*, 2007)에서 몇몇 도시지역과 청정지역의 데이터들을 상호 비교하였다. 이를 보면 제주 지역의 강우는 동북아시아와 유럽의 대도시 지역에 비해 인위적 성분에 의한 오염도가 낮았다. 그리고 청정 지역과는 대체적으로 유사한 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 특히 우리나라와 가까운 중국의 Beijing, Nanjing, Jinan과 일본의 Tokyo, Otake 등은 SO_4^{2-} 성분의 농도가 각각 180~417 $\mu\text{eq/L}$, 112~165 $\mu\text{eq/L}$, 195~273 $\mu\text{eq/L}$, 32~51 $\mu\text{eq/L}$, 34~109 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 나타내었다.

NO_3^- 성분의 경우에는 54~123 $\mu\text{eq/L}$, 17~23 $\mu\text{eq/L}$, 49~72 $\mu\text{eq/L}$, 25~34 $\mu\text{eq/L}$, 12~31 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 보였으며, NH_4^+ 성분은 134~159 $\mu\text{eq/L}$, 45~62 $\mu\text{eq/L}$, 86~92 $\mu\text{eq/L}$, 19~24 $\mu\text{eq/L}$, 17~25 $\mu\text{eq/L}$ 의 범위를 나타내었다.

SO_4^{2-} 성분을 기준으로 했을 때, 중국 지역은 제주 지역에 비해 3.3~12.2배 높게 나타났으며, 일본 지역은 비슷하거나 3.2배 더 높게 나타났다. 마찬가지로 NO_3^- 와 NH_4^+ 성분 또한 각각 비슷하거나 7.2배, 8.4배 더 높게 나타났다. 반면에 일본의 Nangoku, Oki, Tushima 지역과 같은 청정 지역에서의 SO_4^{2-} 성분은 24~29 $\mu\text{eq/L}$, 29~59 $\mu\text{eq/L}$, 27~42 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. NO_3^- 성분의 경우에 7~10 $\mu\text{eq/L}$, 8~16 $\mu\text{eq/L}$, 9~19 $\mu\text{eq/L}$, NH_4^+ 성분은 4~9 $\mu\text{eq/L}$, 9~15 $\mu\text{eq/L}$,

10~16 $\mu\text{eq/L}$ 를 나타내었다. SO_4^{2-} 는 제주지역이 다소 높게 나타났으며, 다른 두 성분은 낮거나 비슷한 수치를 보이는 것을 확인하였다.

원소 성분의 경우에는 국외 지역인 터키의 Istanbul(Uygun *et al.*, 2010), 그리스의 Athens(Kanellopoulou, 2001), 멕시코의 Mexico City(Báez *et al.*, 2007), 타이완의 Southwestern Taiwan(Cheng *et al.*, 2010), 미국의 Newark(Song *et al.*, 2009) 지역과의 성분 비교를 실시하여 Table 7에 나타내었다. 제주지역은 터키의 해안 지역인 Istanbul에 비해 토양성분인 Al, Fe, Ca 등은 3.0~220배 낮은 값을 나타낸 반면, Pb, Ni 등의 인위적인 성분은 20배 정도 높게 나타남을 확인하였다. 이는 터키지역의 경우 전체적으로 건조한 날씨와 지리적 특징으로 인하여 토양 성분과 지각 성분들의 농도가 높게 나타남을 확인하였다. Athens의 경우에는 제주 지역에 비해 Mn, Cr, Cd를 제외하고 전체적인 성분의 농도가 3~20배 낮게 나타남을 확인하였다. 이는 Athens 지역의 적은 강수량과 지방풍의 영향을 받는 것으로 추측되었다. Mexico City는 토양 기원 성분과 지각 물질은 제주 지역에 비해 2배 정도 높은 농도를 보였지만, Pb, Ni, Cr 등의 인위적 기원의 성분은 10배 정도 낮은 값을 나타내었다. 이는 산림, 목장 등에 둘러싸인 지리적인 위치와 경공업 중심의 산업 활동 등에 의한 것으로 판단된다. 타이완의 Southwestern Taiwan은 Al, Ni, Cr을 제외하고 대부분의 성분들이 제주지역에 비해 높은 농도를 보였다. 이는 채취 기간이 Taiwan 지역 우기에 속하며, 태풍으로 인하여 조대입자의 성분들이 유입이 된 것으로 추측되었다. 마지막으로 미국의 Newark 지역은 전반적으로 성분들이 제주지역에 비해 1.5~5배 낮은 농도를 보인 것으로 보아, 오염원의 영향을 덜 받는 지역으로 판단되었다.

Table 6. The volume-weighted mean pH and ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of rainwater in Jeju Island and other sites.

Site	^a This study	^b Gosan	^c An-myeeun	^d Oki-nawa	^e Shen-zhen	^f Shang-hai	^g Southern Taiwan
pH	4.9	4.74	4.81	4.93	4.56	4.49	-
NH ₄ ⁺	18.9	36.0	26.5	9.5	33.5	80.68	50.2
Na ⁺	44.0	57.8	46.6	308.0	11.2	50.11	97.1
K ⁺	3.2	8.1	2.7	9.4	1.75	14.89	10.9
Ca ²⁺	11.9	15.4	15.2	25.2	35.4	203.98	53.4
nss-Ca ²⁺	10.0	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	14.1	14.6	10.4	63.9	3.26	29.64	32.6
SO ₄ ²⁻	34.3	47.6	42.3	53.9	64.7	199.59	40.5
nss-SO ₄ ²⁻	28.9	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	17.1	24.8	20.4	7.0	21.9	49.80	15.7
Cl ⁻	47.3	79.1	46.4	351.0	20.6	58.34	63.1
PO ₄ ³⁻	2.8	-	-	-	-	0.33	-
NO ₂ ⁻	2.1	-	-	-	-	0.23	-
F ⁻	1.2	-	1.9	-	1.72	11.01	-
HCO ₃ ⁻	0.4	-	-	-	-	-	-
HCOO ⁻	4.0	-	-	-	0.10	0.06	-
CH ₃ COO ⁻	2.5	-	-	-	0.03	0.36	-
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.1	-	-	-	-	0.00 ₃	-

^aRainwater in Jeju Island during the period from January 2009 to December 2010.

^bRainwater in Gosan during the period from entire year of 2004. (Network Center., 2005)

^cRainwater in Anmyeon during the period from 1997 to 2004. (김상백 등, 2005)

^dRainwater in Tokyo during the period from June 1990 to May 2002. (Okuda *et al.*, 2005)

^eRainwater in Shenzhen during the period from March 2005 to November 2009. (Huang *et al.*, 2010)

^fRainwater in Shanghai during the entire year of 2005. (Huang *et al.*, 2008)

^gRainwater in Southern Taiwan during the period from May 2005 to December 2008. (Tasi *et al.*, 2011)

Table 7. The elemental concentration(ng/mL) of rainwater in Jeju Island and other sites.

Site	^a This study	^b Istanbul	^c Athens	^d Mexico City	^e Southwestern Taiwan	^f Newark
Al	27.1	7660	5.87	50.70	13.80	9.54
Fe	12.4	2750	4.38	-	-	8.35
Ca	215.3	660	-	-	1980	-
Pb	20.8	1.47	0.88	2.48	1710	0.47
Ti	3.9	-	-	-	-	-
Mn	3.5	-	3.61	9.64	9.94	-
Ni	17.4	0.77	4.14	3.37	7.24	0.55
Ba	7.6	-	-	-	7.91	-
V	0.7	6.63	-	5.13	1.19	0.28
Cr	0.8	0.58	1.29	0.52	0.40	0.06
Co	0.1	0.32	-	-	0.20	0.02
Sr	1.7	-	-	-	8.01	-
Mo	0.2	-	-	-	-	-
Cd	0.1	-	0.20	0.41	-	0.03

^aRainwater in Jeju during the period from January 2009 to December 2010.

^bRainwater in Istanbul during the period from October 2007 to May 2008.

(Uygur *et al.*, 2010)

^cRainwater in Athens during the period from October 1997 to March 1998.

(Kanellopoulou, 2001)

^dRainwater in Mexico City during the period from May to October in 2001 and 2002.

(Báez *et al.*, 2007)

^eRainwater in Southwestern Taiwan during the period from June to September 2004.

(Cheng *et al.*, 2010)

^fRainwater in Newark during the period from June to September 2006 to October 2007.

(Song *et al.*, 2009)

2) 계절별 비교

2009~2010년까지 제주지역에서 채취한 총 93개의 강우 시료를 계절별로 봄철(n=26), 여름철(n=16), 가을철(n=20), 겨울철(n=13), 그리고 장마기간(n=18)로 분류하였다. 그리고 각각의 pH, 전기 전도도, 이온농도 분석한 결과를 Table 8에 나타내었다. 또한 강우 성분들의 조성을 Figure 6~7에 수록하였다.

제주지역 강우의 부피가중 pH는 4.9를 나타내었다. 계절별로 강우의 부피가중 pH는 봄철, 여름철, 가을철, 겨울철, 장마기간이 각각 4.9, 4.8, 4.9, 4.6, 5.1을 나타내었다. 또 전기전도도는 연구기간 동안에 17.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 나타내었다. 계절별로는 각각 19.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 17.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 22.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 28.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 8.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 값을 나타내었다. 계절별 전기전도도는 겨울철에 높고, 장마 기간에 낮은 결과를 나타내었으며, 이는 이온농도와 강우량의 차이에 의한 것으로 판단된다. 겨울철에는 해염 성분들(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 농도가 높게 나타나고, 이와 더불어 인위적 기원 성분인 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 농도 역시 다른 계절에 비해 높게 나타나 전기 전도도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한 강우량이 겨울철에는 324 mm, 장마기간에는 721 mm이었기 때문에 이 차이가 전기전도도에 영향을 미친 것으로 보인다(Hansen *et al.*, 1982; Tiwari *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2007).

강우의 이온성분 당량농도는 연구기간 동안에 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 순으로 나타났다.

계절별로는 봄철에 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 여름철에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순이었다. 그리고 가을에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$, 겨울에는 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- \approx \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순이었다.

또 장마기간에는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{nss-Ca}^{2+}$

> Mg^{2+} > $HCOO^-$ > CH_3COO^- > $K^+ \approx F^-$ > NO_2^- > PO_4^{3-} > HCO_3^- > $CH_3SO_3^-$ 이었다. 이때 H^+ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO_3^- 의 농도는 pH를 이용하여 $[HCO_3^-] = 10^{(pH-11.3)}$ 의 식으로 계산한 결과이다(Stumm *et al.*, 1981; 김건 등, 1994; Avila, 1996). 또 nss- SO_4^{2-} 과 nss- Ca^{2+} 은 비해염 황산(non-sea salt sulfate)과 비해염 칼슘(non-sea salt calcium)으로 아래의 식에 의해 계산한 결과이다(Seto *et al.*, 2000). 식에서 $[SO_4^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$, $[nss-SO_4^{2-}]$, $[nss-Ca^{2+}]$, $[Na^+]$ 의 농도를 당량농도($\mu eq/L$)로 나타낸 것이다.

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+]$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.044 \times [Na^+]$$

주요 원소성분의 농도를 계절별로 비교한 결과를 Table 9에 나타내었다. 원소 성분들은 연구기간 동안에 $Ca > Al > Pb > Ni > Fe > Ba > Ti > Mn > Sr > Cr > V > Mo > Co \approx Cd$ 순으로 나타났다. 계절별로는 봄철에 $Ca > Al > Pb > Fe > Ni > Ti > Mn > Ba > Sr > V > Cr > Mo > Co \approx Cd$ 순으로 나타났으며, 여름철에는 $Ca > Al > Pb > Ni > Fe > Ba > Ti > Mn > Sr > Cr > V > Mo > Co > Cd$ 순으로 나타났다. 또 가을철에는 $Ca > Al > Pb > Ni > Fe > Ba > Mn > Ti > Sr > V \approx Cr > Mo > Co > Cd$, 겨울철에는 $Ca > Al > Ba > Pb > Fe > Ni > Ti > Mn > Sr > Cr > V > Mo > Cd > Co$ 순이었다. 장마기간에는 $Ca > Al > Pb > Ni > Fe > Ba > Ti > Mn > Cr > Sr > V > Mo > Co > Cd$ 순으로 나타났다.

성분들 중 인간 활동과 밀접한 연관이 있는 nss- SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도는 계절별로 차이를 보였다. 먼저, nss- SO_4^{2-} 는 봄철과 겨울철에 각각 34.5, 53.3 $\mu eq/L$ 의 수치로 높은 값을 나타냈으며, 장마기간에 13.6 $\mu eq/L$ 으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 봄철과 겨울철에 nss- SO_4^{2-} 의 농도가 높게 나타나는 것은 북서 계절과 북풍 계절의 풍향이 우세한 봄철과 겨울철에 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 받은 것으로 추정된다. SO_4^{2-} 는 1차적으로 대기 중으로 배출된 기체상 오염물질(SO_2)이 대기 중에서 광화학반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질이다. 이 경우 주변 지역의 발생원은 물론 장거리 이동 오염원의 영향도 함께 고려해야 한다.

SO₄²⁻의 경우에는 대략 3~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이라는 보고가 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 해양기원의 DMS가 미생물 활동으로 SO₄²⁻으로 전환된다. 본 연구에서 SO₄²⁻ 농도는 다른 계절에 비해 오히려 봄철과 겨울철에 더 증가하였다. 이는 해양기원의 황 화합물이 SO₄²⁻ 농도 변화에 미치는 영향이 그리 크지 않음을 의미한다. 제주지역의 SO₂ 배출량은 화력발전이 55.9%, 난방 22.9%, 산업활동 13.2%, 수송 분야 8.0% 정도로 기여하는 것으로 조사되고 있다(이호근, 1995). 그러나 산업시설이 많지 않고 인구밀도가 비교적 낮은 편이기 때문에 SO₂에 의한 오염영향이 다른 지역에 비해 상대적으로 적다. 따라서 강우의 SO₄²⁻ 농도는 자체오염보다는 외부로부터 유입된 오염원의 영향이 더 크게 나타나는 것으로 추정된다.

NO₃⁻는 봄철과 겨울철에 농도가 20.5, 30.4 µeq/L의 값을 나타내었고, 여름철과 장마기간에 10.8, 13.5 µeq/L로 가장 낮은 값을 나타내었다. nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 봄철과 겨울철에 농도가 높은 것으로 미루어 볼 때, 북서 계열과 북풍 계열의 풍향에 의한 것으로 추정된다. NO₃⁻는 화석연료 사용량과 관련이 크며 특히 자동차에 의한 기여가 가장 큰 것으로 나타나고 있다(박경운 등, 1994). 그리고 산불이나 낙뢰 등에 의한 자연발생적 요인, 또는 토양 중의 NO₃⁻이 토양입자와 함께 대기 중으로 유입되어 강우에 용해될 수도 있다.

NH₄⁺의 경우, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻와 유사하게 봄(23.4 µeq/L)과 겨울철(35.8 µeq/L)에 높은 값을 나타내고 있으며, 장마기간(11.2 µeq/L)에 낮은 값을 보였다. 이는 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻와 같이 풍향의 영향과 강수에 의한 세정효과에 의한 것으로 판단된다. 이들 성분의 조성을 확인한 결과, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 함량이 연구기간 동안에 30.9% 조성을 차지하였다. 계절별로 확인한 결과, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 33.4%, 26.9%, 22.4%, 37.8%를 보였다. 또한 장마기간에는 41.2%를 나타내었다. 조성 결과에서는 농도와는 달리 장마기간에 2차 오염물질이 가장 높은 조성을 나타내었고, 봄철과 겨울철은 상대적으로 낮은 조성임을 확인하였다.

해염성분인 Na⁺, Cl⁻는 가을철과 겨울철에 각각 78.0, 81.2 µeq/L, 55.9, 58.8 µeq/L의 값을 나타내었다. 특히 가을철과 겨울철은 가장 낮은 농도를 보인 장마기간(11.2, 12.6 µeq/L)에 비해 약 7배 높은 수치를 보였다. 이처럼 가을철과 겨울철에 높은 농도를 나타내는 것으로 보아 강한 바람에 의한 해염입자의 비산이 많이

일어난 것으로 판단된다(박경윤 등, 1994; Carmichael *et al.*, 1997). 조성 결과를 확인한 결과, 연구기간 동안에 해염 성분인 Na^+ , Cl^- 의 함량이 43.3%를 차지하여 가장 높은 조성을 보임을 확인하였다. 계절별로는 각각 41.7%, 46.5%, 55.5%, 36.2%, 25.5%를 차지함을 확인하였다. 조성에서도 마찬가지로 가을철에 가장 높은 조성을 보인 것으로 보아 2009~2010년 가을철에 바람에 의한 해염 입자의 영향을 받은 것으로 판단된다.

nss- Ca^{2+} 은 봄철과 겨울철이 각각 17.5, 17.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 여름철보다는 약 4배, 가을철과 장마기간에 비해서는 약 2.5배 더 높은 값을 나타내었다. 이처럼 nss- Ca^{2+} 이 봄철과 겨울철에 토양기원의 nss- Ca^{2+} 가 농도가 높은 것은 제주지역의 주 풍향과 관련이 큰 것으로 보인다. 봄철에는 북서 계열, 겨울에는 북풍이 주류를 이루고 있고, 이 시기에 nss- Ca^{2+} 농도가 높은 것은 대륙에서 이동한 토양입자들이 대기 중으로 유입되어 조성에 영향을 미친 것으로 추정된다. 특히 황사가 집중되는 봄철에 토양 지표물질의 농도가 상승하는 것은 중국에서 발생한 황사가 다량으로 제주 지역 대기에 유입되고 있음을 의미한다. 조성 결과에서도 봄철과 겨울철이 각각 7.4%, 5.4%로 높은 조성을 보임을 확인하였다..

원소 성분의 경우에는 인위적 기원의 주요 성분들인 Pb, Ni, Ba, V의 농도를 계절별로 비교한 결과, Pb의 농도가 여름철(23.0 ppb), 겨울철(23.1 ppb), 장마기간(23.3 ppb)에 상대적으로 높은 농도를 보였다. Ni과 Ba의 농도는 각각 장마기간(22.2 ppb)과 겨울철(26.3 ppb)에 높은 농도를 보였다. V의 농도는 겨울철(0.9 ppb)에 가장 높은 값을 나타내었고, 여름철과 장마기간(0.5 ppb)에 낮은 값을 보였다. 이처럼 인위적 기원들의 성분은 대체적으로 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다. Pb 성분은 주로 자동차의 배기가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하게 되고, Ni, V 등은 연료의 연소과정에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005; 조은경, 2010). 이들 성분들의 계절별 조성 비교에서는 농도 비교에서와는 달리 장마기간과 여름철에 각각 22.4, 19.4%로 가장 높은 조성을 보였다.

한편 토양 지표 성분인 Al, Ca, Ti, Mn 등의 성분을 계절별로 비교한 결과, Al의 농도가 봄철과 겨울철에 각각 32.3, 33.8 ppb로 가장 높은 값을 나타내었다. Ca의 경우에는 Al과 마찬가지로 봄철(326.8 ppb)과 겨울철(374.1 ppb)에 가장 높

은 값을 보여 여름철(154.6 ppb)과 장마기간(132.2 ppb)에 비해 약 2~2.5배 높은 농도를 나타내었다. 이들에 비해 비교적 농도가 낮은 Ti 역시 봄철(6.0 ppb)과 겨울철(6.7 ppb)에 높고, 여름철(2.4 ppb)과 장마기간(2.4 ppb)에 농도가 낮음을 확인하였다. 봄철과 겨울철에 토양 기원 성분들이 높은 농도를 나타내는 것은 풍향의 영향이 큰 요인인 것으로 보인다. $nss-Ca^{2+}$ 와 마찬가지로 두 계절의 풍향에 의해 토양이 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 것으로 추정된다(전병일 등, 2005). 조성 결과에서는 농도 결과와 마찬가지로 봄철과 겨울철에서 91.3, 85.5%로 가장 높은 조성을 차지함을 확인하였다.

위해 중금속 성분인 Cr과 Cd의 계절별 농도를 살펴보면 크게 차이는 없었으나 대체적으로 두 성분 모두 겨울철에 높은 것으로 나타났고 여름철에 낮은 농도를 보였다. 특히 이러한 중금속 성분들은 분해가 어렵고 대기 중 체류기간이 길어 장거리 이동 가능성이 매우 크다. 실제 오염물질 배출이 거의 없는 북극의 북극곰, 물개, 물고기에서도 미량독성 유해물질 검출이 보고되고 있다. 이것은 다른 지역에서 배출된 독성물질들이 침적과 휘발을 반복하며 이동하는 가운데 기온이 낮은 극지방에 축적됨으로써 나타난 현상이다(신동천 등, 1994, Jone *et al.*, 1999; 김영성, 2003). 뿐만 아니라 이들 물질들은 생태계의 먹이사슬을 따라 위로 올라갈수록 농축되기 때문에 먹이사슬의 상부에 위치한 인간에게 특히 유해하다(USEPA, 1997; 김영성, 2003). Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등의 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정부위에 축적되는 경향이 있다. 예를 들면, Cd은 콩팥, Hg은 간, Pb은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다. 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다고 알려져 있다(김행범, 2003).

pH와 산성과 중화에 주로 영향을 미치는 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$ 과의 관계를 그래프로 나타낸 결과를 Figure 8에 도식하였다. 그래프에서 가로축은 pH의 범위로 pH 4.5 이하와 pH 4.5~5.0, pH 5.0~5.5, pH 5.5 이상으로 나누어 네 가지 성분의 농도를 비교하였다. 총 93개의 시료 중에 pH 5.0 이하의 범위가 전체의 54.9%를 차지하였고, 그 중에서 pH 4.5~5.0인 경우가 40.9%로 가장 많

은 비율을 차지하는 것으로 확인되었다. pH와 성분들 간의 관계에서는 pH 4.5 이하에서는 산성에 영향을 미치는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 중화에 영향을 미치는 NH_4^+ 과 nss-Ca^{2+} 보다 높은 농도를 나타내었다. 반면에 상대적으로 pH 5.5 이상에서는 산성에 영향을 미치는 성분보다는 중화에 영향을 미치는 성분이 더 높은 농도를 나타내었다.

Table 8. The volume-weighted mean pH, conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and concentrations ($\mu\text{eq}/\text{L}$) of rainwater ions.

	Spring (n=26)	Summer (n=16)	Fall (n=20)	Winter (n=13)	Rainy Season (n=18)	Overall (n=93)
Precipitation (mm)	579	660	496	324	721	2781
pH	4.9	4.8	4.9	4.6	5.1	4.9
Conductivity	19.4	17.8	22.9	28.0	8.5	17.8
H^+	12.1	17.3	14.1	22.9	8.2	13.9
NH_4^+	23.4	16.3	17.1	35.8	11.2	18.9
Na^+	48.0	44.8	78.0	55.9	11.2	44.0
K^+	2.4	3.9	5.8	2.9	1.4	3.2
Mg^{2+}	13.3	19.1	22.1	15.2	4.1	14.1
nss-Ca^{2+}	17.5	4.8	7.2	17.1	7.4	10.0
nss-SO_4^{2-}	34.5	28.9	28.8	53.3	13.6	28.9
PO_4^{3-}	0.8	0.6	3.5	14.4	0.9	2.8
NO_2^-	0.2	3.5	4.6	1.4	1.0	2.1
NO_3^-	20.5	10.8	18.3	30.4	13.5	17.1
Cl^-	50.0	51.9	81.2	58.8	12.6	47.3
HCO_3^-	0.4	0.3	0.4	0.2	0.6	0.4
F^-	1.4	0.9	1.3	1.1	1.4	1.2
HCOO^-	6.3	3.1	2.5	4.1	3.9	4.0
CH_3COO^-	3.9	1.8	2.3	3.0	2.0	2.5
CH_3SO_3^-	0.0 ₈	0.1	0.0 ₈	0.0 ₉	0.0 ₈	0.0 ₉

Table 9. The concentrations of rainwater elements (ppb).

	Spring (n=26)	Summer (n=16)	Fall (n=20)	Winter (n=13)	Rainy Season (n=18)	Overall (n=93)
Precipitation (mm)	579	660	496	324	721	2781
Al	32.3	27.6	18.9	33.8	25.1	27.1
Fe	10.1	13.8	10.4	21.5	10.4	12.4
Ca	326.8	154.6	181.7	374.1	132.2	215.3
Pb	15.7	23.0	18.7	23.1	23.3	20.8
Ti	6.0	2.4	4.0	6.7	2.4	3.9
Mn	4.3	1.7	6.5	6.1	1.4	3.5
Ni	8.5	18.5	17.6	20.6	22.2	17.4
Ba	3.5	6.6	7.8	26.3	3.3	7.6
V	0.8	0.5	0.8	0.9	0.5	0.7
Cr	0.5	0.6	0.8	1.1	1.1	0.8
Co	0.0 ₈	0.0 ₇	0.0 ₈	0.0 ₉	0.0 ₉	0.1
Sr	2.3	1.4	1.9	3.0	0.9	1.7
Mo	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
Cd	0.0 ₈	0.0 ₆	0.0 ₇	0.1	0.0 ₃	0.1

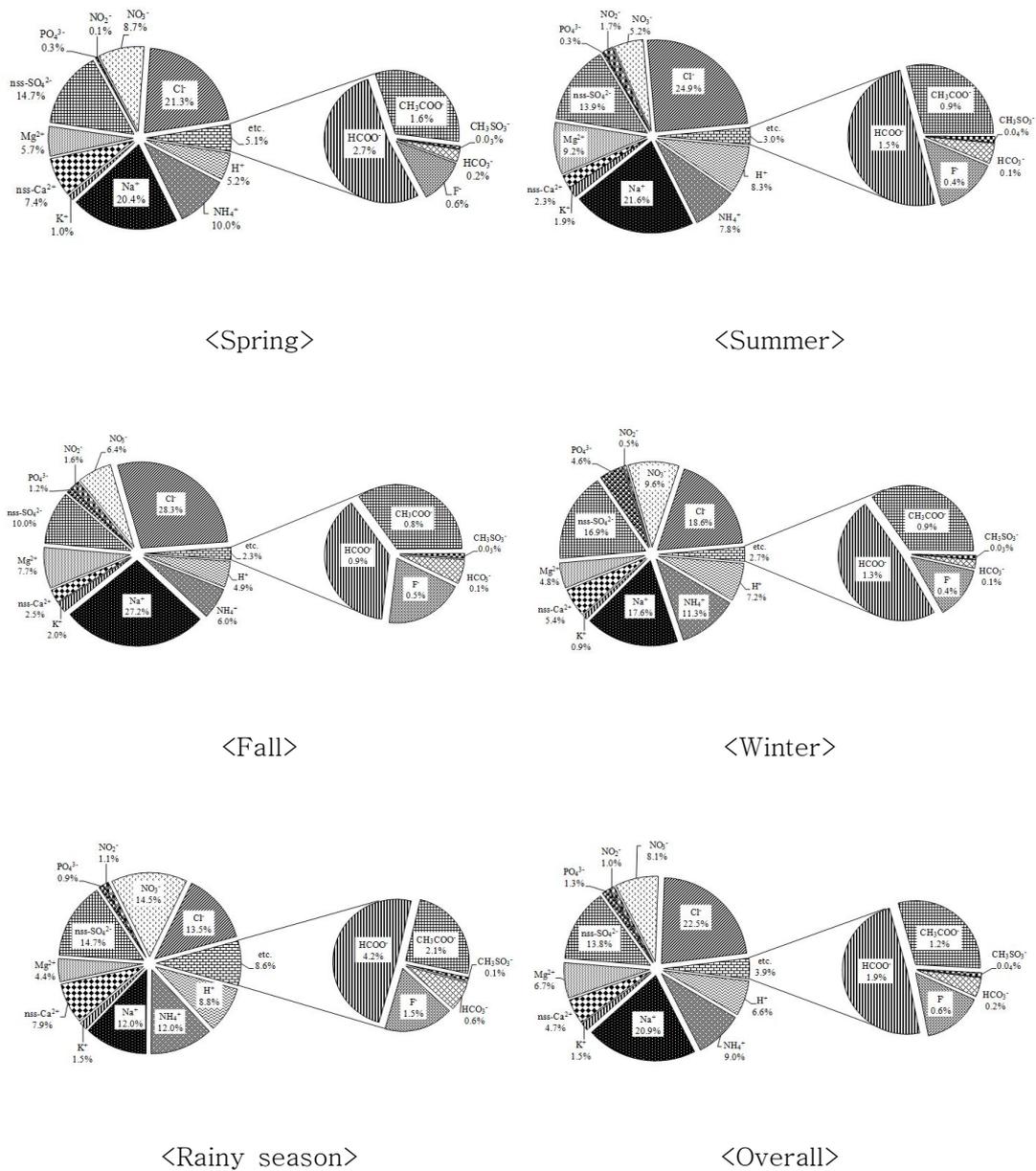


Figure 6. Seasonal ionic composition (%) of rainwater.

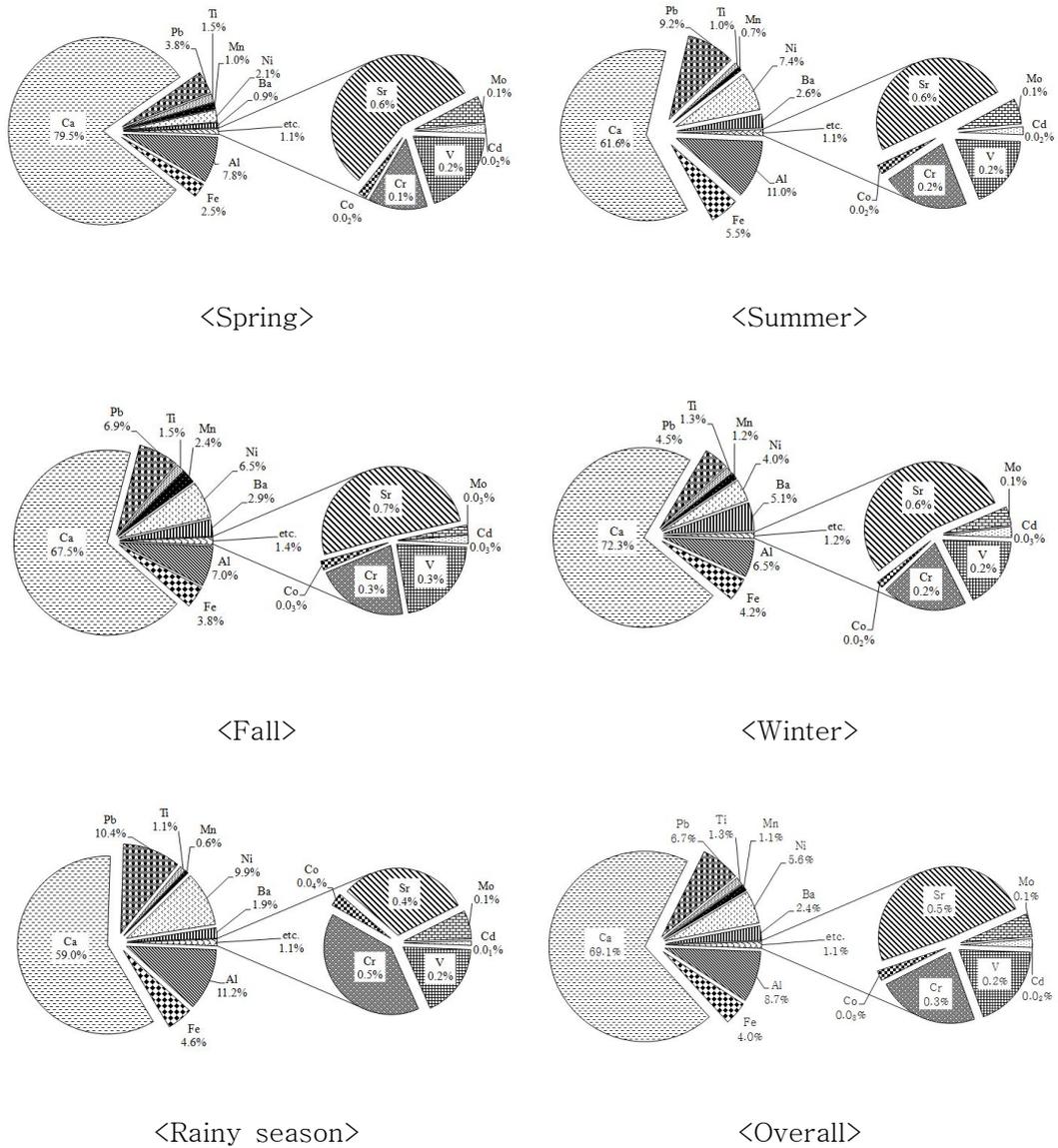


Figure 7. Seasonal elemental composition (%) of rainwater.

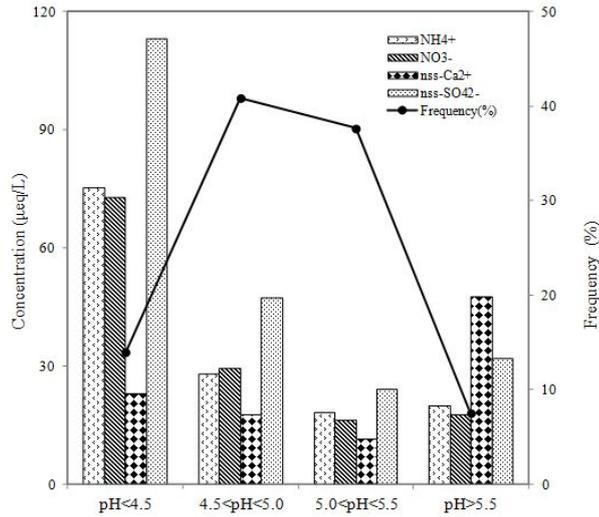


Figure 8. Frequencies (%) in pH ranges and major ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$).

3. 강우 이온의 특성

1) 강우의 이온세기

채취한 강우 시료를 계절별로 나누어 계절별 강우의 이온세기(ionic strength)를 구하여 Figure 7에 도식하였다. 이온세기는 전해질 용액 내의 이온들 사이의 상호 작용 정도를 나타내는 양으로, 이온세기를 측정하면 강우의 오염 정도를 간접적으로 평가할 수가 있다. 그리고 그 결과 값이 10^{-4}M 이하의 값을 보일 경우에 강우는 비교적 순수한 상태를 유지한다고 볼 수 있다. 제주지역 강우의 이온세기는 $0.20 \pm 0.18 \text{ mM}$ 의 값을 나타내었다. 계절별로 봄철에는 $0.22 \pm 0.19 \text{ mM}$, 여름철에는 $0.20 \pm 0.19 \text{ mM}$ 의 수치를 나타내었다. 가을철에는 $0.26 \pm 0.21 \text{ mM}$, 겨울철에는 $0.25 \pm 0.11 \text{ mM}$, 장마기간에는 $0.09 \pm 0.08 \text{ mM}$ 의 값을 보였다. 겨울철에 가장 높은 이온세기 값을 나타냈고, 상대적으로 장마기간에 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 겨울철 강우 시료가 장마기간에 비해 오염도가 상대적으로 크다는 것을 의미하며, 이러한 차이는 오염 물질의 유입뿐만 아니라 겨울철에 바람의 영향으로 해염 입자의 유입 영향에 의해 겨울철에 이온세기가 높아졌을 거라고 판단된

다. 반면, 장마기간의 경우에는 많은 강수량의 영향으로 세정효과에 의해 상대적으로 이온세기가 낮아졌을 거라고 판단된다. 순수한 강우의 기준인 $\leq 10^{-4}M$ 의 이온세기를 나타내는 강우는 연구기간 동안에 38.7%의 순수한 정도를 나타내었다. 계절별로는 30.8, 43.8, 35.0, 7.7, 72.2%를 나타내었다. 특히 여름철과 장마철에는 강우의 순수한 정도가 높은 비율을 나타낸 반면, 겨울철에는 강우의 순수한 정도가 매우 낮은 값을 나타내는 것으로 보아 겨울철에 오염 물질에 의한 영향이 크다는 것으로 판단된다(Sequeira *et al.*, 1995; Tsai *et al.*, 2011).

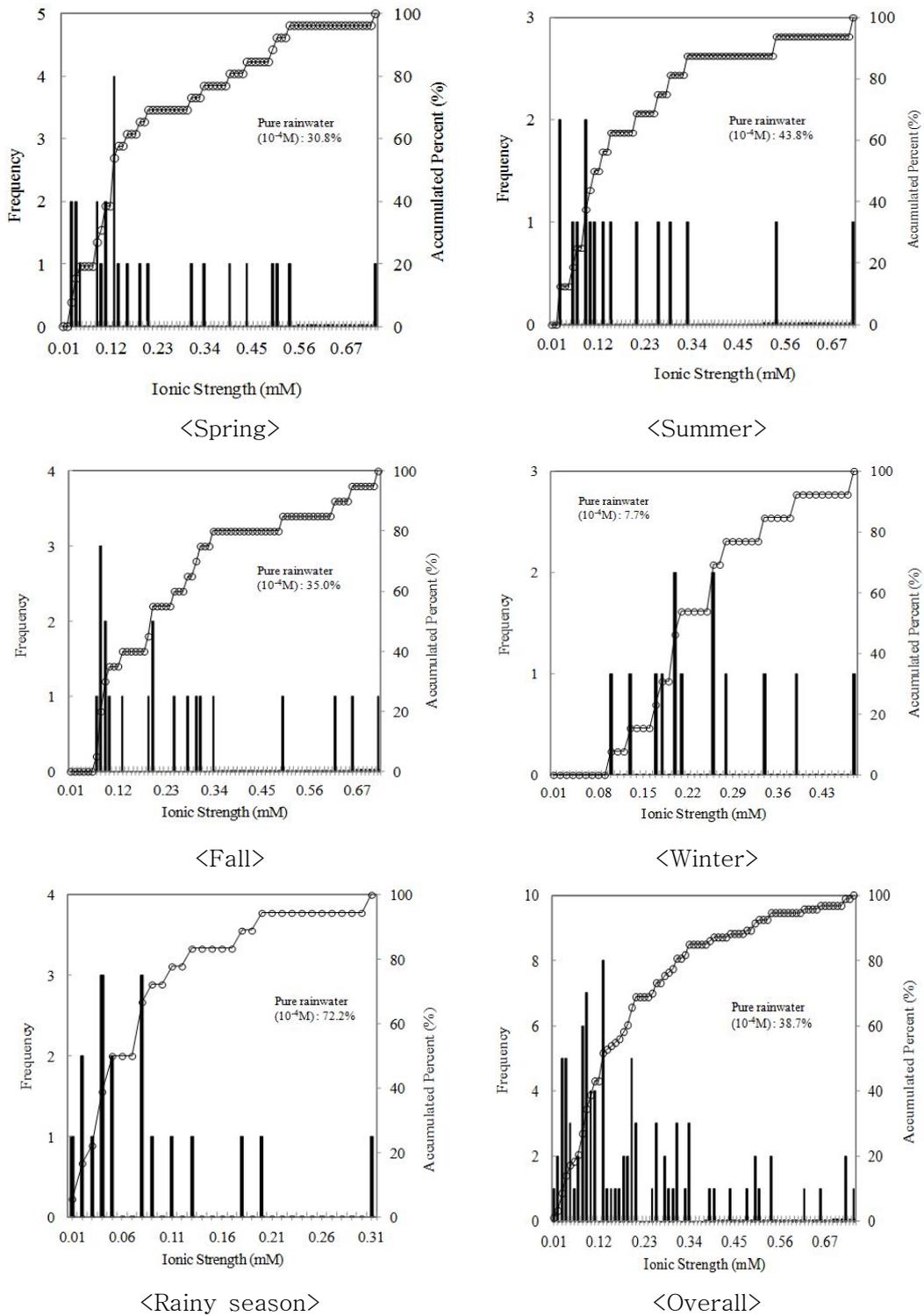


Figure 9. Seasonal frequency distribution of ionic strength.

2) 성분들 간 상관성

제주 지역 강우 성분들의 발생원 특성과 화합물 형태를 추정하기 위하여 각 성분들 간의 상관성을 조사하였다. 이를 위해 각 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 10~11에 나타내었다. 주요 이온성분들 중에서는 표의 결과와 같이 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 상관계수가 0.88, 0.77로 가장 높은 상관성을 나타내었다. 또 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 상관계수는 0.78로 이 역시 우수한 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 주요 2차 오염물질인 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 나 NH_4NO_3 형태로 강우에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또 K^+ 은 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 와의 상관계수가 각각 0.67, 0.74, 0.67로 비교적 높은 값을 나타내었고, K^+ 은 어느 정도 해염의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

Na^+ 은 Cl^- 의 상관계수가 0.98의 아주 높은 값을 나타내었다. 그리고 Mg^{2+} 성분도 Na^+ 와 Cl^- 와의 상관계수가 각각 0.94, 0.95로 높은 상관성을 나타내었다. 이는 제주지역 강우의 경우 해수의 비산에 의한 해염 영향을 비교적 많이 받고 있음을 의미한다. 또한 NaCl , MgCl_2 등의 형태로 강우에 유입되었을 가능성을 암시하는 결과이다. 반면에 유기산의 경우에는 HCOO^- 와 CH_3COO^- 가 $r=0.90$ 의 높은 상관성을 나타내었고, 다른 성분들과는 비교적 낮은 상관성을 보이고 있다. 이러한 결과로 보아 이들 두 성분은 동일한 기원으로 강우에 유입되고 있으나 다른 성분들과는 다른 유입경로로 강우에 용해되었을 것으로 판단된다.

원소성분의 상관성은 Ca은 Ti, Sr, Cd과의 상관계수가 각각 0.93, 0.90, 0.72를 나타내었고, Al과 Fe와는 0.54의 상관계수를 나타내었다. 또한 Ti은 Mn, Sr와 각각 0.75, 0.85의 높은 상관성을 보였다. 이들 성분들은 대부분 토양 기원의 성분들로 토양으로부터 유입되었을 것으로 보인다. 또 Fe은 Pb와의 상관계수가 0.84를 나타내었으며, Pb와 Ni, Co가 각각 0.72, 0.75, Cr과 Co가 0.94의 높은 값을 나타내었다. 이들 성분들 중 Pb는 부분적으로 인위적 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 원소성분들은 토양, 광물, 인위오염 물질이 혼합된 형태로 강우에 유입되는 것으로 추정된다.

Table 10. Correlation coefficients of ionic species in rainwater.

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	
H ⁺	1.00																
NH ₄ ⁺	0.54	1.00															
Na ⁺	0.35	0.12	1.00														
K ⁺	0.22	0.27	0.67	1.00													
nss-Ca ²⁺	0.05	0.47	0.08	0.15	1.00												
Mg ²⁺	0.41	0.26	0.94	0.74	0.19	1.00											
nss-SO ₄ ²⁻	0.69	0.88	0.23	0.29	0.57	0.37	1.00										
PO ₄ ³⁻	0.20	0.35	0.05	0.11	0.02	0.10	0.30	1.00									
NO ₂ ⁻	0.04	-0.07	0.20	0.06	-0.08	0.21	-0.03	0.25	1.00								
NO ₃ ⁻	0.63	0.77	0.27	0.24	0.44	0.40	0.78	0.26	0.15	1.00							
Cl ⁻	0.40	0.15	0.98	0.67	0.06	0.95	0.25	-0.01	0.12	0.29	1.00						
HCO ₃ ⁻	-0.60	-0.26	-0.08	0.09	0.20	-0.07	-0.34	-0.15	-0.06	-0.31	-0.09	1.00					
F ⁻	0.12	0.32	0.04	0.09	0.22	0.06	0.27	0.05	-0.12	0.20	0.05	-0.18	1.00				
HCOO ⁻	0.03	0.37	0.09	0.10	0.40	0.16	0.31	0.15	-0.15	0.27	0.08	-0.05	0.30	1.00			
CH ₃ COO ⁻	0.09	0.44	0.08	0.12	0.33	0.15	0.38	0.14	-0.21	0.32	0.09	-0.17	0.31	0.90	1.00		
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.42	0.40	0.09	0.10	0.21	0.21	0.44	0.07	0.19	0.48	0.16	-0.14	0.08	0.19	0.15	1.00	

Table 11. Correlation coefficients of elemental species in rainwater.

	Al	Fe	Ca	Pb	Ti	Mn	Ni	Ba	V	Cr	Co
Al	1.00										
Fe	0.40	1.00									
Ca	0.54	0.54	1.00								
Pb	0.54	0.84	0.62	1.00							
Ti	0.58	0.48	0.93	0.57	1.00						
Mn	0.39	0.34	0.51	0.38	0.75	1.00					
Ni	0.19	0.60	0.56	0.73	0.48	0.25	1.00				
Ba	0.30	0.39	0.37	0.33	0.32	0.24	0.35	1.00			
V	0.27	0.50	0.44	0.49	0.38	0.13	0.43	0.18	1.00		
Cr	0.14	0.62	0.47	0.68	0.41	0.23	0.91	0.19	0.44	1.00	
Co	0.23	0.65	0.64	0.75	0.58	0.31	0.92	0.09	0.51	0.94	1.00
Sr	0.59	0.43	0.90	0.55	0.85	0.45	0.46	0.51	0.41	0.29	0.46
Mo	0.44	0.38	0.52	0.59	0.46	0.22	0.43	0.34	0.26	0.27	0.36
Cd	0.40	0.69	0.72	0.57	0.69	0.52	0.47	0.71	0.38	0.38	0.44

3) 농축 인자 비교

강우의 이온성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양, 오염기원 성분들로 구분할 수 있다. 제주지역 강우의 경우 해염성분이 상당량 함유되어 있을 것으로 판단된다. 해염의 영향은 해양농축인자(Seawater enrichment factor, EF)를 구해 보면 보다 정량적으로 확인할 수 있고, 해양농축인자는 해염의 지표성분을 기초로 해염성분의 조성을 비교해 보면 알 수 있다. 일반적으로 해염의 지표성분으로는 Na^+ 이 이용되고 있고, 다음의 식에 의해 농축인자를 계산할 수 있다(Huang *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2010).

$$EF = (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$$

식에서 $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중에서의 Na^+ 에 대한 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고, $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}}$ 는 강우 중의 Na^+ 에 대한 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 강우 중 성분으로 유입이 되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 성분으로 해석하고 있다(최만식 등, 1989).

연구기간 중 측정된 각 성분들의 농도와 계산한 평균 농도로부터 구한 해양농축인자를 Table 12에 나타내었다. 먼저 봄철의 경우, 해양농축인자 값은 Cl^- 와 Mg^{2+} 의 농축인자가 각각 0.91, 1.79의 EF값을 보였고, 이로 미루어보아 두 성분은 해염에서 유입이 되는 것으로 판단된다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 의 경우에는 27.06, 29.59의 비교적 큰 EF 값을 보였다. 여름철과 가을철, 겨울철, 장마기간 모두 Cl^- 와 Mg^{2+} 의 농축인자가 1에 가까운 것으로 보아 주로 해염으로부터 유입되는 것으로 보인다. 그러나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} 의 경우에는 모두 큰 값을 나타내어 해염보다는 다른 요인에 의해 강우에 유입되는 것으로 판단된다. K^+ 의 경우에는 EF 값이 봄, 여름, 가을철에 비교적 높은 값을 보이지만 겨울철과 장마기간에는 각각 5.08, 2.87의 EF값을 보여 어느 정도 해염의 영향을 받는 것으로 판단된다. 연구

기간 전체적으로는 Cl^- 와 Mg^{2+} 의 해양농축인자가 각각 0.98, 2.25로 1에 가까운 값을 보여 대부분 해염에서 유입이 됨을 확인할 수 있었다. 그러나 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 은 큰 EF 값을 나타내었고, 주로 해양이 아닌 다른 요인에 의해 강우에 유입되었을 것으로 추정된다.

Table 12. Seawater enrichment factor for ionic components of seasonal rainwater.

X	Seawater ratio	$(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{rainwater}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{seawater}}$					Overall Mean
		Spring	Summer	Fall	Winter	Rainy season	
K^+	0.04	6.69	7.56	10.25	5.08	2.87	6.65
Ca^{2+}	0.04	29.59	22.94	31.91	8.90	10.31	21.75
Mg^{2+}	0.12	1.79	3.78	2.44	2.06	1.29	2.25
SO_4^{2-}	0.25	27.06	43.85	25.86	15.39	11.58	25.04
Cl^-	1.80	0.91	1.04	0.93	1.11	0.89	0.98

또한 강우의 성분 중에는 비산된 토양입자가 빗물의 세정효과에 의해 유입될 수 있다. 이러한 토양입자의 영향은 지표성분인 Al, Si, Ca, Fe 등을 기준으로 토양의 조성을 비교하여 토양농축인자(Crust enrichment factor)를 구하면 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Ca^{2+} 을 기준으로 다음의 식으로부터 토양농축인자를 구하여 강우 성분의 발생기원을 추정하였다(Huang *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2010).

$$\text{EF} = (C_X/C_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{rainwater}} / (C_X/C_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{Crust}}$$

식에서 $(C_X/C_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{Crust}}$ 는 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였으며, 해양농축인자와 마찬가지로 토양농축인자가 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 되는 것으로 판단되며, 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입

이 되고 있음을 의미한다.

연구 기간의 강우성분에 대한 토양농축인자를 구하여 Table 13에 수록하였다. 표에서 Mg^{2+} 와 K^+ 은 연구기간에 각각 2.16, 0.89의 수치를 나타내어 대부분 토양이자로부터 유입된 것으로 보인다. 반면에 나머지 성분들은 비교적 높은 값을 나타내는 것으로 보아 다른 요인에 의해 유입되는 것으로 확인하였다. 이를 계절별 비교해 보면, 봄철의 Mg^{2+} 와 K^+ 토양농축인자는 각각 1.14, 0.38의 값을 나타내었다. 그리고 여름, 가을, 겨울, 장마기간 역시 모두 Mg^{2+} 와 K^+ 은 1에 가까운 값을 나타내었다. 이처럼 이들 두 성분의 토양농축인자가 작은 수치를 나타내는 것으로 보아 이들 성분은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 재비산 등에 의한 토양입자의 유입에 의해 강우에 용해되는 것으로 추정된다. 특히 Mg^{2+} 의 경우에는 해양농축인자와 토양농축인자가 모두 1에 가까운 수치를 나타내어 해염과 토양의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 추정된다.

Na^+ 은 토양농축인자가 3.31을 나타내어 해염과 토양의 영향을 동시에 받는 것으로 보인다. 하지만 Na^+ 의 경우에는 여름철과 겨울철에는 비교적 높은 값을 나타내었고, 이 시기에는 토양보다는 다른 요인에 의해 강우에 유입되는 것으로 추정된다. 특히 가을과 장마기간에는 EF 값이 3~5 사이의 수치를 나타내는 것으로 보아 토양 외에도 해염 등에 의한 영향이 큰 것으로 보인다.

반면에 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ 은 토양농축인자가 모두 큰 값을 나타내어 토양보다는 다른 요인에서 유입되는 것으로 보인다. 계절별 비교에서도 이들 성분들은 모두 비교적 큰 EF 값을 나타내었고, 특히 겨울과 봄철에 더 큰 차이를 보이는 것으로 조사되었다.

Table 13. Crustal enrichment factors for ionic components of seasonal rainwater.

X	Crust ratio	$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{rainwater} / (C_X/C_{Ca^{2+}})_{Crust}$					
		Spring	Summer	Fall	Winter	Rainy season	Overall Mean
K ⁺	0.66	0.38	1.44	1.06	1.12	0.62	0.89
Mg ²⁺	0.36	1.14	3.96	1.48	3.09	1.51	2.16
Na ⁺	0.76	3.31	9.75	3.34	8.49	4.29	5.67
NH ₄ ⁺	0.004	308.77	519.78	323.73	508.66	485.38	415.64
NO ₃ ⁻	0.004	968.69	1684.52	1336.12	1841.58	1087.30	1367.26
SO ₄ ²⁻	0.004	1506.29	2989.69	1448.83	2601.03	2208.25	2083.93
Cl ⁻	0.004	1050.97	3144.58	1044.71	2499.13	1303.73	1756.71

4) 강우 성분의 요인 분석

강우성분 분석결과를 이용하여 통계프로그램(SPSS)으로 요인분석(factor analysis)을 실시하였고, 이로부터 제주지역의 강우성분에 영향을 미치는 주요 요인들을 조사하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것으로서, 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들을 축소하여 하나의 요인으로 묶고 둘째, 중요도가 낮은 변수를 제거하며 셋째, 특성이 알려진 변수들을 상호 관련 있는 변수를 한 요인으로 묶음으로써 독립적인 특성을 파악할 수 있고, 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써 이 때 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이로써 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(김나경 등, 2004; 현진욱, 2005). 이러한 변수 간의

상관 matrix에서 상관계수(r)가 크면 높은 상관성을 갖게 되고 변수 간 발생원이 유사하다고 추론할 수가 있다. 또 상관계수를 통해 서로 유사한 변수들끼리 묶어 준 후에 적재값이 클수록 변수 간 발생원이 유사함을 추론할 수 있다. 최적인자는 고유값 1을 기준으로 그 이상인 것을 얻는 것이 일반적이지만 때에 따라 1이하의 값을 취할 수도 있다(고희철, 2003; 원태현 등, 1999).

제주지역 강우성분들에 대한 요인분석을 실시한 결과 4개의 인자를 추출하였고, 70.6%의 설명력을 나타내었다. 그리고 이를 계절별로 분류하여 요인분석을 실시한 결과를 Table 14~16에 나타내었다.

표에서 봄철의 요인분석 결과를 보면, 전체적으로 84.6%의 설명력을 나타내었다. 그리고 첫 번째 인자에서는 33.6% 설명력을 보이고, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , CH_3SO_3^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 24.1%의 설명력을 보였고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자에는 14.4% 설명력을 보였고, HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 네 번째 인자는 12.5% 설명력을 보이고, nss-Ca^{2+} 과 HCO_3^- 가 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과로 보아 봄철 강우성분은 인위적 기원 성분에 의한 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 식물, 토양입자가 영향을 미친 것으로 추정된다.

여름철의 요인분석 결과에서는 전체적으로 86.0%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서 32.4% 설명력을 보이고, H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 보였다. 두 번째 인자에서는 26.7% 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에서는 14.0% 설명력을 보였고, PO_4^{3-} , NO_2^- 등이 큰 적재값을 보였다. 네 번째 인자는 13.2% 설명력을 보이고, HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 이러한 요인분석 결과로 보아 여름철 강우성분은 해양에 의한 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 기원 성분에 의한 영향, 그 다음으로 식물이 영향을 미친 것으로 추정된다.

가을철의 요인분석 결과를 보면, 전체적으로 83.8%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 26.6% 설명력을 보이고, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 보였다. 두 번째 인자에서는 24.2% 설명력을 보였고, H^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3SO_3^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에서는 21.7% 설명력을 보이고, HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 네 번째 인자에서는 11.3%

설명력을 보이고, PO_4^{3-} , NO_2^- 등이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과로 보아 가을철 강우성분은 해양에 의한 영향이 가장 크고, 인위적 기원 성분
에 의한 영향, 식물의 영향 순인 것으로 추정된다.

겨울철의 요인분석 결과에서는 전체적으로 85.4%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 25.7% 설명력을 보이고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 25.6% 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3SO_3^- 등이 큰 적재값을 보였다. 세 번째 인자에서는 19.4% 설명력을 보이고, nss-Ca^{2+} , NO_3^- , HCOO^- 등의 성분이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과로 보아 겨울철의 강우성분은 해양에 의한 영향이 가장 크게 나타났고, 인위적 기원
성분에 의한 영향, 토양의 영향 순으로 판단된다.

장마기간의 요인분석 결과, 전체적으로 85.5%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 29.6% 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 29.5% 설명력을 보이고, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내었다. 16.9%의 설명력을 보인 세 번째 인자에서는 HCOO^- , CH_3COO^- 등이 큰 적재값을 보였다. 이러한 요인분석 결과로 보아 장마기간의 강우성분은 인위적 기원
성분에 의한 영향이 가장 크게 나타났고, 해양에 의한 영향, 식물의 영향을 받는 것으로 추정된다.

이러한 요인 분석 결과를 종합적으로 정리해 보면, 제주 지역 강우의 이온 성분은 인위적 요인에 의한 영향을 가장 많이 받는 것으로 추정된다. 그리고 다음으로는 해양의 영향을 많이 받고 있으며, 그 다음으로는 식물과 토양입자의 유입에 의한 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

Table 14. Varimax factor matrix for rainwater ions in spring and summer.

Components	Spring				Summer			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
H ⁺	0.84	-0.10	0.07	-0.48	0.82	0.49	-0.12	-0.21
NH ₄ ⁺	0.90	0.10	0.26	0.11	-0.09	0.93	-0.08	0.12
Na ⁺	0.01	0.97	0.13	-0.01	0.96	0.02	0.06	-0.21
K ⁺	0.51	0.72	0.40	0.04	0.54	-0.19	0.02	-0.30
nss-Ca ²⁺	0.43	0.02	0.25	0.79	-0.41	0.71	0.10	0.22
Mg ²⁺	0.17	0.95	0.19	0.11	0.96	-0.01	0.11	-0.02
nss-SO ₄ ²⁻	0.89	0.02	0.24	0.22	0.58	0.75	-0.06	-0.07
PO ₄ ³⁻	0.92	-0.01	0.21	0.05	-0.01	0.15	0.95	0.07
NO ₂ ⁻	0.18	-0.44	0.02	0.56	-0.05	-0.11	0.93	-0.22
NO ₃ ⁻	0.90	0.29	0.21	0.11	0.53	0.77	0.07	-0.06
Cl ⁻	-0.01	0.97	0.12	-0.04	0.96	0.03	0.04	-0.21
HCO ₃ ⁻	-0.25	0.18	-0.14	0.83	-0.55	-0.68	-0.10	-0.28
F ⁻	0.13	-0.01	0.60	-0.08	-0.13	0.92	-0.13	-0.09
HCOO ⁻	0.18	0.37	0.80	0.17	-0.24	-0.01	-0.02	0.92
CH ₃ COO ⁻	0.17	0.30	0.88	0.02	-0.18	0.10	-0.12	0.91
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.87	0.08	-0.04	-0.03	0.49	-0.27	0.62	-0.03
Eigenvalues	5.4	3.9	2.3	2.0	5.2	4.2	2.2	2.1
Variance(%)	33.6	24.1	14.4	12.5	32.4	26.7	14.0	13.2
Cumulated(%)	33.6	57.7	72.1	84.6	32.4	58.8	72.8	86.0

Table 15. Varimax factor matrix for rainwater ions in fall and winter.

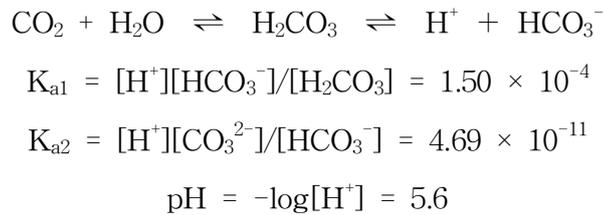
Components	Fall				Winter			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
H ⁺	0.11	0.85	0.44	0.04	-0.18	0.68	-0.10	-0.62
NH ₄ ⁺	0.28	0.65	0.60	0.03	0.11	0.95	0.16	0.08
Na ⁺	0.95	-0.11	-0.04	0.16	0.97	0.02	-0.07	-0.08
K ⁺	0.94	-0.11	0.04	-0.15	0.46	0.51	0.42	0.33
nss-Ca ²⁺	0.53	0.40	0.53	0.23	0.21	0.37	-0.82	0.01
Mg ²⁺	0.97	0.12	0.00	0.12	0.92	0.21	-0.03	0.31
nss-SO ₄ ²⁻	0.27	0.70	0.62	0.12	-0.01	0.96	-0.15	-0.09
PO ₄ ³⁻	0.03	0.11	0.39	0.76	-0.18	0.68	0.59	0.27
NO ₂ ⁻	0.05	0.12	-0.27	0.83	-0.54	-0.01	0.19	0.64
NO ₃ ⁻	0.19	0.73	0.43	0.44	0.43	0.11	-0.83	-0.16
Cl ⁻	0.98	0.10	-0.04	-0.05	0.92	-0.06	-0.08	-0.16
HCO ₃ ⁻	0.18	-0.64	-0.45	-0.10	-0.11	-0.44	-0.17	0.83
F ⁻	0.03	0.42	0.00	-0.44	0.21	0.30	0.18	0.70
HCOO ⁻	-0.09	0.23	0.91	0.08	0.38	0.22	0.84	-0.04
CH ₃ COO ⁻	-0.09	0.19	0.91	-0.14	0.64	0.24	0.58	0.14
CH ₃ SO ₃ ⁻	-0.18	0.88	-0.02	-0.05	0.25	0.71	-0.12	-0.14
Eigenvalues	4.3	3.9	3.5	1.8	4.1	4.1	3.1	2.4
Variance(%)	26.6	24.2	21.7	11.3	25.7	25.6	19.4	14.7
Cumulated(%)	26.6	50.8	72.5	83.8	25.7	51.3	70.7	85.4

Table 16. Varimax factor matrix for rainwater ions in rainy and whole seasons.

Components	Rainy season				Overall			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
H ⁺	0.32	0.49	0.56	-0.47	0.66	0.28	-0.01	-0.53
NH ₄ ⁺	0.98	0.05	-0.07	0.09	0.83	0.09	0.35	0.00
Na ⁺	0.16	0.97	-0.08	-0.07	0.06	0.97	-0.01	-0.09
K ⁺	0.20	0.21	0.05	0.82	0.13	0.80	0.05	0.14
nss-Ca ²⁺	0.98	0.08	-0.01	0.07	0.50	0.08	0.32	0.64
Mg ²⁺	0.18	0.97	0.00	-0.01	0.22	0.96	0.02	-0.02
nss-SO ₄ ²⁻	0.93	0.21	-0.02	0.05	0.88	0.19	0.27	-0.03
PO ₄ ³⁻	-0.13	0.05	0.61	0.15	0.42	-0.01	-0.01	-0.12
NO ₂ ⁻	-0.23	0.94	0.03	0.02	0.24	0.16	-0.52	0.01
NO ₃ ⁻	0.97	0.08	0.13	-0.05	0.86	0.22	0.13	-0.04
Cl ⁻	0.18	0.96	-0.06	-0.11	0.08	0.97	0.01	-0.12
HCO ₃ ⁻	-0.32	-0.40	-0.41	0.65	-0.37	-0.05	-0.14	0.81
F ⁻	0.75	0.00	0.36	-0.23	0.16	0.03	0.54	-0.14
HCOO ⁻	0.16	0.03	0.94	-0.15	0.19	0.09	0.84	0.16
CH ₃ COO ⁻	0.11	-0.23	0.89	-0.13	0.21	0.09	0.87	0.05
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.09	0.68	0.07	0.22	0.64	0.07	-0.06	0.04
Eigenvalues	4.7	4.7	2.7	1.5	3.8	3.6	2.4	1.5
Variance(%)	29.6	29.5	16.9	9.5	24.0	22.7	14.8	9.1
Cumulated(%)	29.6	59.1	76.0	85.5	24.0	46.7	61.5	70.6

5) 강우의 산성화 특성

대기 중의 이산화탄소는 다음과 같은 반응으로 빗물에서 화학평형을 유지한다. 그리고 강우에 용해된 탄산(H_2CO_3)은 수소이온(H^+)을 해리하기 때문에 정상적인 빗물이라 하더라도 pH는 5.6 정도이고, 이를 산성비의 기준으로 정하고 있다.



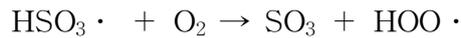
이처럼 이산화탄소의 영향만을 고려하면 산성비의 기준은 pH 5.6이지만 이외에 여러 산성 물질의 영향으로 빗물의 pH는 5.6 이하인 경우가 대부분이며, pH 4.0~4.5인 산성비가 빈번히 내리고 있다.

산성비의 주요 원인인 아황산가스(SO_2)와 질소산화물(NO_x)은 자연적으로도 생성되지만 대부분 인위적인 활동으로 인해 발생한다. 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 하이드록시 라디칼($\cdot\text{OH}$), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 과산화물, 탄화수소 등과 반응 하여 황산, 질산 등과 같은 강한 산성 물질로 전환되어 환경 문제를 유발한다. 이러한 강산 물질이 대기 중에서 생성되는 대표적인 반응을 요약하면 다음과 같다(김 건 등, 1994).

(황산화물의 산성화 반응)

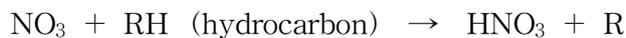
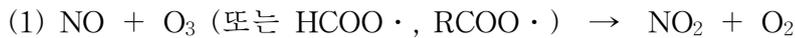
아황산가스가 대기 중에서 산화되거나 또는 빗물에 녹아 산화되면 산성 물질인 황산(H_2SO_4) 또는 아황산(H_2SO_3)으로 전환된다. 이러한 빗물의 산성화는 다음과 같은 반응 과정을 거쳐서 일어난다. 대기 중에서 빗물의 산성화는 주로 (1)의 반응에 의해 기체상 반응으로 진행되고 있으며, (3)과 (4)의 반응은 빗물 속에서 일어나는 액체상 반응이다.





(질소산화물의 산성화 반응)

질소산화물 역시 산성비의 주요 원인으로 연소 과정에서 생기는 질소 산화물이 공기 중에서 질산(HNO_3)으로 변하여 빗물을 산성화시킨다. 질소산화물에 의한 빗물의 산성화는 주로 강산인 질산에 의해 (1)의 반응을 거쳐 일어난다. 반응에서 (1)과 (2)의 반응은 기체 상태에서 진행되며, (3)의 반응은 기체상에서 생성된 N_2O_5 가 빗물 속에서 물과 반응하는 액체상 반응이다. 산성비를 유발하는 질소산화물은 고온에서 산소와 질소가 분해되어 생성된다. 따라서 인간이 에너지를 사용하는 한은 계속해서 발생될 수밖에 없으며, 일반적으로 산성 오염물질을 분석해 보면 질산이 거의 $\frac{1}{3}$ 정도를 차지한다.



일반적으로 강우의 산성화를 유발하는 주요 물질은 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , 유기산 등이 대표적이다. 따라서 강우의 산성 음이온인 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 농도를 측정하면 이들의 산성화 기여율을 유추할 수 있다. 그러나 제주지역 강우에서 Cl^- 는 주로 해염에서 유입되기 때문에 Cl^- 이온이 강수의 pH에 미치는 영향은 무시할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 강수의 대표적인 산성화 원인 물질은 nss-SO_4^{2-} ,

NO₃⁻, 유기산 이온의 양을 측정하여 추정할 수 있다. 반면에 이러한 산성 물질은 주로 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등의 염기성 물질에 의해 중화되고 있다. 따라서 강우의 염기성 양이온, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺ 농도를 측정하면 중화도를 유추할 수 있다 (김상백 등, 2006).

산성 음이온과 수소이온(H⁺) 농도로부터 다음의 식에 의해 자유산성도(free acidity)를 계산하였다. Table 17의 결과와 같이 연구기간의 강우 자유산성도는 28.5%이었다. 그리고 계절별로는 22.0~38.5%의 범위를 나타내었고, 봄철에 가장 낮은 22.0%, 여름철에는 가장 높은 38.5%를 나타내었다.

$$\text{Free acidity (\%)} = ([\text{H}^+]_{\text{eq}} / \sum[\text{acidic anions}]_{\text{eq}}) \times 100$$

Table 17. Seasonal free acidity (%).

Free acidity(%)	
Spring	22.0
Summer	38.5
Fall	25.6
Winter	27.0
Rainy season	33.5
Overall	28.5

제주지역 강우에서 각 산성화 유발 물질의 기여도를 알아보기 위하여 다음의 식에 의해 산성화 기여율을 조사하였다. 식에서 [nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻] + [HCOO⁻] + [CH₃COO⁻]는 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻ 성분의 당량농도 합이며, [X]는 이 성분 각각의 당량농도이다.

$$\text{Acidity Contribution (\%)} = \frac{[\text{X}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

이 식에 의해 제주지역 강우에서 무기산(SO₄²⁻, NO₃⁻)과 유기산(HCOO⁻, CH₃COO⁻)의

산성화 기여율을 계산하였고, 그 결과를 Table 18에 수록하였다. 표 18의 결과와 같이 연구기간에 무기산에 의한 산성화 기여율이 87.6%로 제주지역 강우의 산성화는 주로 이들 무기산 성분들에 의해 진행되고 있음을 확인하였다. 계절별 무기산에 의한 산성화 기여율은 82.1~92.2%의 범위를 나타내었다. 겨울철에 무기산에 의한 산성화 기여율이 가장 높은 반면에 장마기간에 가장 낮은 기여율을 나타내었다.

그에 반해 연구기간에 유기산에 의한 산성화 기여율은 12.4%로 무기산에 비해 훨씬 더 낮은 결과를 나타내었다. 계절별 유기산에 의한 산성화 기여율은 7.8~17.9%의 범위를 나타내었다. 장마기간에 유기산에 의한 산성화 기여율이 가장 높았으며, 겨울철에 낮은 기여율을 나타내었다. 특히 식물의 생장이 잘 일어나는 봄철, 여름철, 장마기간에는 유기산에 의한 산성화 기여율이 높은 반면에, 식물의 생장이 잘 일어나지 않는 가을철과 겨울철에는 낮게 나타났다.

Table 18. Seasonal acidity contributions (%) of acidic ions in rainwater.

Season	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Inorganic acid	Organic acid
Spring	52.9	31.4	9.7	6.0	84.3	15.7
Summer	64.8	24.2	7.0	4.0	89.0	11.0
Fall	55.5	35.3	4.8	4.4	90.8	9.2
Winter	58.7	33.5	4.5	3.3	92.2	7.8
Rainy season	41.2	40.9	11.8	6.1	82.1	17.9
Overall	55.0	32.6	7.6	4.8	87.6	12.4

6) 강우성분의 중화 특성

대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH₃와 CaCO₃이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화 기여도는 다음의 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 평가할 수 있다. 식에서 [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺]는 각 성분의 당량 농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989).

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

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

위 식에 의해 계산한 제주지역 강우의 중화인자는 NH_4^+ 에 의한 중화인자가 0.37이었고, $nss-Ca^{2+}$ 에 의한 중화인자는 0.27을 나타내었다. 계절별 중화인자를 Table 19에 수록하였다. 본 연구 기간 중 봄철에 NH_4^+ 과 $nss-Ca^{2+}$ 에 의한 중화인자가 각각 0.39를 나타내어 다른 계절에 비해 이 두 가지 성분에 의한 중화인자가 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 봄철 황사의 영향으로 판단되어진다. 여름철 중화인자는 0.33, 0.20 정도로 NH_4^+ 에 의한 중화가 다른 계절에 비해 가장 낮게 나타났다. 가을철에는 각각 0.34, 0.18로 $nss-Ca^{2+}$ 에 의한 중화인자는 가장 낮은 수치를 나타내었다. 겨울철과 장마기간에는 두 성분의 중화인자가 각각 0.39, 0.25와 0.36, 0.29의 수치를 나타내었다. 따라서 제주지역에서는 NH_4^+ 에 의한 중화가 가장 많이 일어나고, NH_4^+ 와 Ca^{2+} 에 의한 중화율의 합이 52~78%의 수치를 나타내어 대부분이 이 두 가지 성분에 의해 중화되고 있음을 확인하였다. 특히 봄철에 이 두 가지 성분에 의한 중화가 활발히 일어나고 있음을 확인하였다.

Table 19. Seasonal neutralization factors by NH_3 and $CaCO_3$.

NF(NH_4^+)		NF($nss-Ca^{2+}$)	
Spring	0.39	Spring	0.39
Summer	0.33	Summer	0.20
Fall	0.34	Fall	0.18
Winter	0.39	Winter	0.25
Rainy season	0.36	Rainy season	0.29
Overall	0.37	Overall	0.27

또한 계절별 강우의 산성 음이온과 염기성 양이온의 당량 농도 합을 조사하여 Table 20에 비교하였다. 만약 제주 지역 대기 중에서의 산, 염기 중화 반응이 Table 20에 포함된 성분들에 의해 일어나고 있다고 보면 음이온 당량 농도 합과 양이온 당량 농도 합은 같은 값을 보여야 한다. 하지만 실제로 값은 약간의 차이를 보였다(Treier *et al.*, 2004; Legrand *et al.*, 1998). 이는 pH 측정 시에 오차가 발생하였거나 염기성 양이온 분석에 의한 오차, 일부 다른 성분들의 중화 반응 기여 등을 의미한다. 제주 지역은 해염의 영향이 가장 강하기 때문에 해염 내의 염기성 성분들에 의한 중화가 일어날 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Table 20에서 보는 바와 같이 산성 음이온 당량 농도의 합은 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내고 있었으며, 장마기간에 가장 낮은 농도를 보임을 확인하였다. 모든 계절에서 산성 음이온의 당량 농도의 합은 염기성 양이온 당량 농도에 비해 크게 나타났다. 산성 음이온 중 가장 높은 조성을 차지하고 있는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 당량 농도를 살펴보면 연구기간 동안에 각각 28.9, 17.1 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도 값을 나타내었다. 계절별로 봄철에는 각각 34.5, 20.5 $\mu\text{eq/L}$ 이었고, 여름철에는 28.9, 10.8 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 가을철에 28.8, 18.3 $\mu\text{eq/L}$ 이었고, 겨울철에 53.3, 30.4 $\mu\text{eq/L}$ 이었다. 장마기간에는 각각 13.6, 13.5 $\mu\text{eq/L}$ 의 농도를 나타내었다. 이로 미루어 볼 때 겨울철에 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 이 가장 높은 농도를 나타내는 것으로 보아 겨울철 난방 등의 인위적 영향에 의한 오염으로 추정된다.

제주 지역 계절별 강우에서 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 산성에 70% 이상의 영향을 미쳤다. 그리고 주요 산성 음이온인(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^-)의 합과 수소이온과 염기성 양이온(H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+})의 합 간의 상관성을 조사하여 Figure 10에 나타내었다. 즉, 산성 음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$)과 수소이온 및 염기성 양이온 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 상관성이 크면 클수록 강우의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 반대로 이들의 상관성이 낮을수록 강우의 산성화 및 중화는 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya *et al.*, 1997). Figure 10과 같이 제주 지역의 계절별 강우의 산성화 물질과 중화 물질의 상관성을 조사해 본 결과 연구기간 동안의 상관계수(r)가 0.936이라는 비교적 큰 값을 보였다. 계절별로는 장마기간에 0.907로 다른 계절에 비해 가장 낮

은 상관성을 보였으며, 봄철과 가을철, 겨울철에는 각각 0.951, 0.944, 0.928을 나타내었다. 반면에 여름철에는 0.975의 높은 상관성을 나타내어 여름철의 산성화 및 중화에는 이들 성분들이 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 연구결과로 미루어 볼 때, 제주 지역 강우의 산성화 및 중화과정에서 이들 성분 외에 다른 산성 음이온과 염기성 양이온의 기여도는 크지 않는 것으로 확인되었다.

Table 20. Seasonal volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater.

Spring				Summer			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	12.1	nss-SO ₄ ²⁻	34.5	H ⁺	17.3	nss-SO ₄ ²⁻	28.9
nss-Ca ²⁺	17.5	NO ₃ ⁻	20.5	nss-Ca ²⁺	4.8	NO ₃ ⁻	10.8
NH ₄ ⁺	23.4	HCOO ⁻	6.3	NH ₄ ⁺	16.3	HCOO ⁻	3.1
		CH ₃ COO ⁻	3.9			CH ₃ COO ⁻	1.8
Total	53.0	Total	65.2	Total	38.4	Total	44.6
Fall				Winter			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	14.1	nss-SO ₄ ²⁻	28.8	H ⁺	22.9	nss-SO ₄ ²⁻	53.3
nss-Ca ²⁺	7.2	NO ₃ ⁻	18.3	nss-Ca ²⁺	17.1	NO ₃ ⁻	30.4
NH ₄ ⁺	17.1	HCOO ⁻	2.5	NH ₄ ⁺	35.8	HCOO ⁻	4.1
		CH ₃ COO ⁻	2.3			CH ₃ COO ⁻	3.0
Total	38.4	Total	51.9	Total	75.8	Total	90.8
Rainy season				Overall			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	8.2	nss-SO ₄ ²⁻	13.6	H ⁺	13.9	nss-SO ₄ ²⁻	28.9
nss-Ca ²⁺	7.4	NO ₃ ⁻	13.5	nss-Ca ²⁺	10.0	NO ₃ ⁻	17.1
NH ₄ ⁺	11.2	HCOO ⁻	3.9	NH ₄ ⁺	18.9	HCOO ⁻	4.0
		CH ₃ COO ⁻	2.0			CH ₃ COO ⁻	2.5
Total	26.8	Total	33.0	Total	42.8	Total	52.5

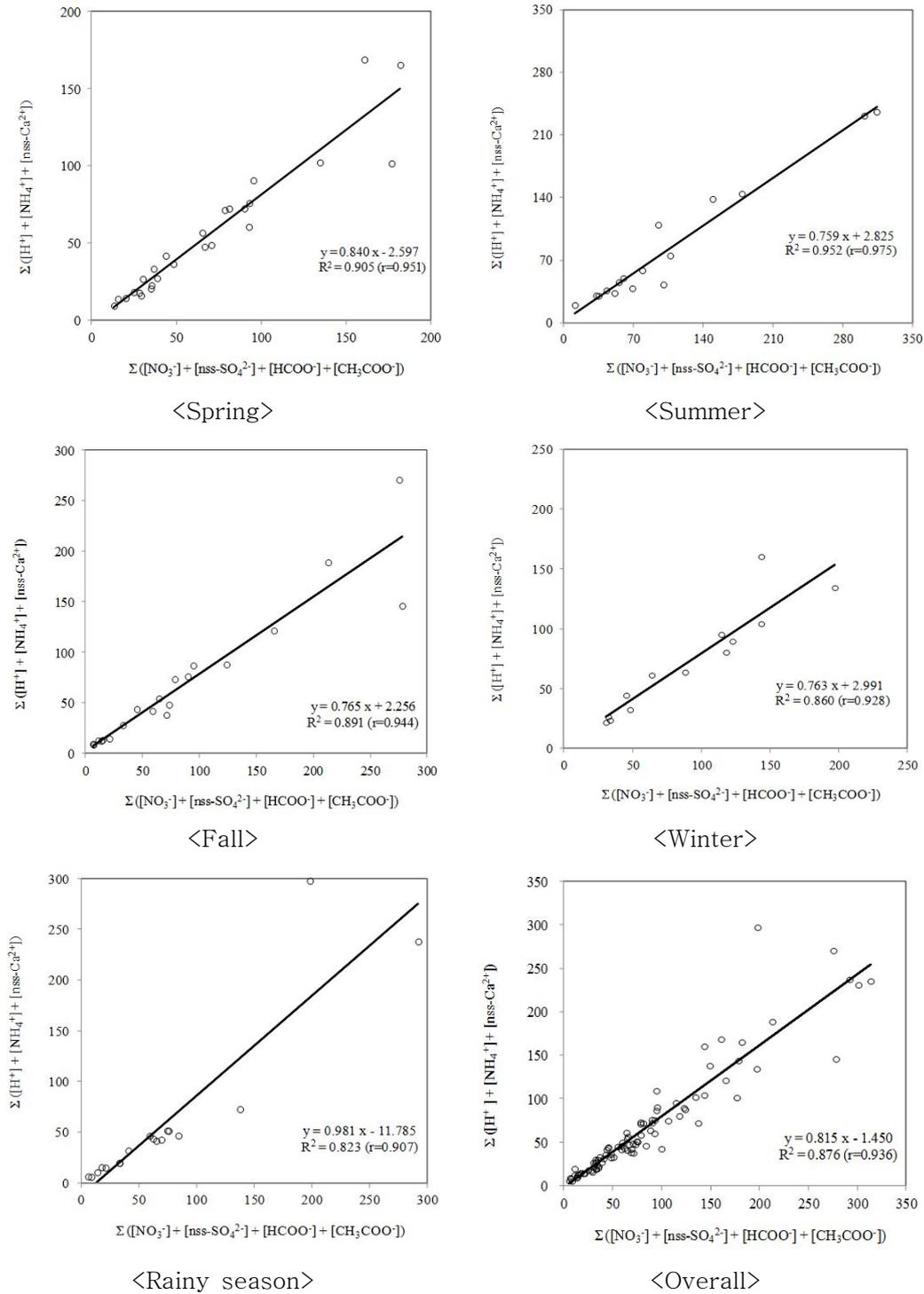


Figure 10. Seasonal correlations of $\Sigma([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}])$ versus $\Sigma([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])$.

7) 산성화-중화반응 특성

SPSS 통계 프로그램의 다변량회귀분석(Multiple regression analysis)법을 이용하여 강우의 주요 산성 음이온인 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 에 대한 양이온인 H^+ , NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 의 상대적인 기여도를 조사하였다. 그리고 이 결과를 Table 21에 수록하였다. 또한 제주지역 강우의 산성도와 중화에 대한 NH_3 와 CaCO_3 의 상대적인 기여율을 파악하였고, 강우의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 중에서 자유산성도(free acidity)에 기여하는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 의 양을 조사하였다(Kaya et al., 1997; 황인조 등, 1998; 노형진, 2007). 그리고 그 결과를 Table 22에 나타내었다.

표의 결과는 다중회귀식과 회귀식에 포함된 독립변수들(nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)에 대한 종속변수들(H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+})의 참여 기여율을 계산한 것이다. 참여기여율은 각 종속변수에 영향을 주는 독립변수 각각의 상대 중요도를 의미한다. 본 연구에서 다중회귀식 통계분석 결과를 보면, Table 22와 같이 제주지역 강우에서 nss-SO_4^{2-} 은 전체 91% 설명력을 보였고, 이 중 30.3%가 H_2SO_4 , 35.4%가 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 25.3%가 CaSO_4 의 형태로 존재한다고 추정된다. 또 NO_3^- 의 경우에는 전체 69% 중에서 25.0%는 HNO_3 , 29.3%는 NH_4NO_3 , 14.7%는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 형태로 존재한다고 볼 수 있다. 따라서 강우 성분들 중에서 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 대부분 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 나 NH_4NO_3 의 형태로 존재하고 있을 가능성이 큼을 확인할 수 있었다.

그러나 강우 성분을 계절별로 구분하여 실시한 다변량 분석과정에서는 다중공선성이 있어 종속변수에 대해 완전한 선형 회귀식 모형을 얻기가 어려웠다. 이때 변수선택방법을 단계적 선택법으로 하면 변수가 선택조건을 만족시키지 않을 때에 독립변수가 제거된다. 이 과정에서 독립변수로 설정한 성분이 제거되어 다변량분석에 의한 해석이 어려웠다(김중수 등, 1996). 따라서 본 연구에서는 이러한 어려움 때문에 계절별로 구분한 다변량회귀분석 결과는 제시하지 않았다.

Table 21. Results of multiple regression analysis for acidic anions and basic cations using a stepwise selection method (PIN=0.05, POUT=0.1).

Dep.Var.	Multiregression Equations	R ²
nss-SO ₄ ²⁻	1.406+0.878[H ⁺]+0.684[NH ₄ ⁺]+0.438[nss-Ca ²⁺]	0.91
NO ₃ ⁻	0.758+0.599[H ⁺]+0.452[NH ₄ ⁺]+0.212[nss-Ca ²⁺]	0.69

Table 22. Explained fractions of NO₃⁻ and nss-SO₄²⁻.

Independent variable	% Explained by [H ⁺]	% Explained by [NH ₄ ⁺]	% Explained by [nss-Ca ²⁺]	Total explained (%)
nss-SO ₄ ²⁻	30.3	35.4	25.3	91.0
NO ₃ ⁻	25.0	29.3	14.7	69.0

8) 유기산의 기원 및 특성

대기 중의 유기산 성분은 약 90%가 기체 상태로 존재하고, 10% 미만이 입자상으로 존재한다. 그리고 이 중 80%가 1.0 μm 미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다(Khwaja, 1995). 유기산은 지표면으로 습식강하와 건식강하에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다. 이는 유기산의 대기 중에서의 안정성과 높은 극성으로 인해 빗물에 쉽게 용해되기 때문이다. 유기산은 OH radical과의 반응이 매우 느려서 대기 중에 일주일 이상 체류하는 것으로 알려져 있다. 한편 습식강하와 건식강하 중 어떠한 경로가 주요한지는 지역적인 특성에 따라 좌우되며 일반적으로 우기 때에 습식강하가, 건기 때에 건식강하가 주요한 경로가 된다. 이러한 제거 경로에 따라 유기산의 대기 체류 시간이 달라지고, 우기에는 1~2일 정도, 건기에는 수 일 정도 체류하는 것으로 보고되고 있다(Chebbi *et al.*, 1996; Sanhueza *et al.*, 1996).

본 연구에서는 제주지역 강우의 유기산에 대한 계절별 가중 농도를 조사하였고, 이를 Figure 11과 Table 23에 나타내었다. 전체 유기산 농도(HCOOH_T와 CH₃COOH_T)는 유기산 음이온의 농도로부터 아래 식을 이용하여 계산하였다. 그

리고 유기산의 기원을 알아보기 위해 HCOOH_T 와 CH_3COOH_T 의 비의 결과를 Table 23에 나타내었다(Skoog *et al.*, 1999).

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$[\text{A}]_{\text{Tot}} = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$$

K : Equilibrium constant

$[\text{A}^-]$: Concentration of A^-

$[\text{H}^+]$: Hydrogen ion concentration

$[\text{AH}]$: Concentration of AH

$[\text{A}]_{\text{Tot}}$: Total concentration of A

유기산 음이온의 농도 비교에서는 모든 계절에서 HCOO^- 의 농도가 CH_3COO^- 의 농도에 비해 높게 나타났다. Figure 11과 Table 23과 같이 대기 중 전체 유기산 농도를 계산한 부피 가중 평균 농도에서는 가을철과 겨울철을 제외한 나머지 계절에서 HCOOH_T 가 CH_3COOH_T 에 비해 농도가 높게 나타났다. 특히, 봄철에 두 성분 모두 높은 농도를 나타내는 것으로 미루어 볼 때, 식물의 성장과 관련된 영향으로 추정된다. 반면, 겨울철에 CH_3COOH_T 가 매우 높은 농도를 나타내는 것은 제주지역의 자동차 사용 증가를 비롯한 인위적인 배출에 의한 것으로 추정된다. 또 두 성분의 농도로 상대적인 비를 조사한 결과에서는 봄철의 경우 F/A의 비가 장마기간에 가장 높은 수치를 보였고, 상대적으로 가을철이나 겨울철에는 낮은 수치를 나타내었다. 가을철과 겨울철에는 대기 온도가 낮아지면서 Figure 12와 같이 광화학 반응에 의한 라디칼 반응이 감소하게 되고, 그로인해 유기산의 생성량도 낮아지게 된다. 하지만 유기산 조성비 불일치는 자동차 등의 인위적인 영향이 제주지역 강우 중 유기산 농도에 기여한 결과로 추정된다(Wang *et al.*, 2011; Pinto *et al.*, 2003; Charbouillot *et al.*, 2012).

자동차 등에서 화석연료와 연료에 첨가된 성분들이 불완전 연소하게 되면 그때 방출되는 유기산은 대기 중의 유기산과 종류는 비슷하다. 하지만 농도가 많게는 17배까지 크게 나타난다고 알려져 있고, 터널 등에서의 연구결과는 약 1.5~2.3배 정도 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 높은 농도를 보인다고 알려져 있다(Chebbi

et al., 1996; Willey *et al.*, 2011). 유기산의 기원에 대해 설명하는 방법 중 하나인 유기산 조성비를 이용하는 방법은 연구가 진행된 지역에 따라 그 결과 값에 차이를 나타낸다. 오염이 덜 된 청정지역에서는 낙엽수림 근처에서 가을철과 겨울철에서 봄철과 여름철로 갈수록 유기산 농도가 증가하는 동시에 HCOOH / CH₃COOH의 비를 증가시키는 결과를 나타낸다(Granby *et al.*, 1997; Kieber *et al.*, 2002). Andreae 등의 연구결과에서는 오염지역과 청정지역의 대기 분진과 빗물 용액 중에서 HCOOH 농도가 서로 비슷하여 HCOOH는 생물학적인 방출과 이어서 일어나는 광화학적인 반응이 대기 중 HCOOH의 대부분을 차지한다고 제안하였다(Andreae *et al.*, 1987; Charbouillot *et al.*, 2012).

본 연구의 분석기간을 3월부터 9월까지 식물의 성장기간(Growing season)과 10월부터 2월까지 식물의 비성장기간(Non-growing season)으로 구분하여 타 지역과의 농도 비교를 하였다(Table 24). 그 결과, 제주지역 성장기간의 경우에는 자연적인 영향이 큰 India 지역과 비슷한 유기산 농도를 나타내었다. 이로 미루어 볼 때, 제주지역 성장기간은 자연적인 영향이 큰 것으로 추정된다. 반면에 산업 활동이 이루어지는 곳의 경우에는 HCOOH_T와 CH₃COOH_T가 모두 높은 값을 나타내었다. 이는 제주지역 비성장기간과 유사한 농도를 보였다. 이로 미루어 보아 제주지역 비성장기간의 경우에는 자연적인 영향보다는 인위적인 영향을 더 받는 것으로 추정된다.

두 가지 유기산 음이온간의 상관성을 조사하여 그 결과를 Figure 13에 나타내었다. Figure 13과 같이 성장기간 동안의 두 성분 간 상관성은 0.903, 비성장기간 동안의 상관성은 0.904로 두 기간 동안 성분들 간의 상관성이 크게 차이가 없음을 확인하였다. 이는 비성장기간 동안에 채취한 시료의 개수가 적기 때문인 것으로 추정된다.

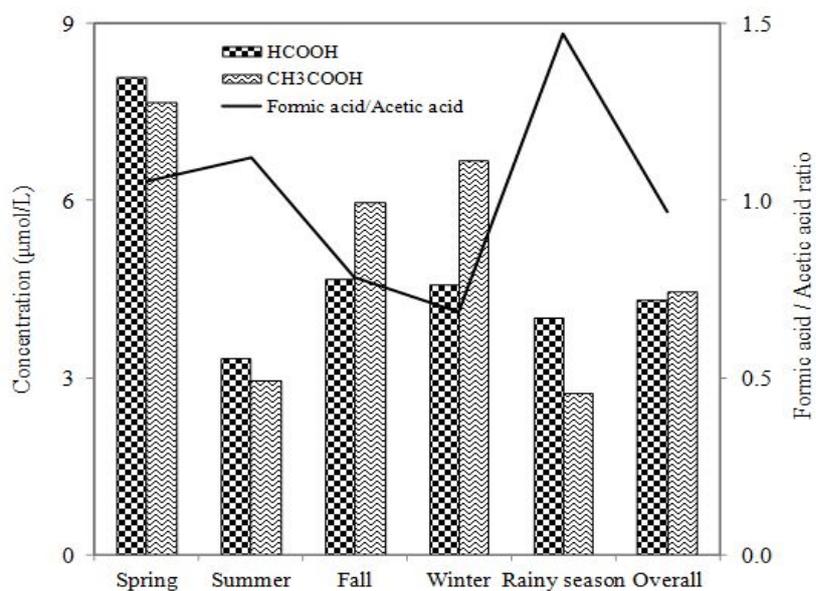


Figure 11. Seasonal concentration variations of formic and acetic acids in rainwater.

Table 23. Seasonal arithmetic mean concentrations ($\mu\text{mol/L}$) of formic and acetic acids in rainwater.

Season	Formic acid	Acetic acid	FA/AA
Spring	8.09	7.67	1.055
Summer	3.32	2.96	1.122
Fall	4.68	5.97	0.784
Winter	4.57	6.68	0.684
Rainy season	4.02	2.73	1.473
Overall	4.31	4.46	0.966

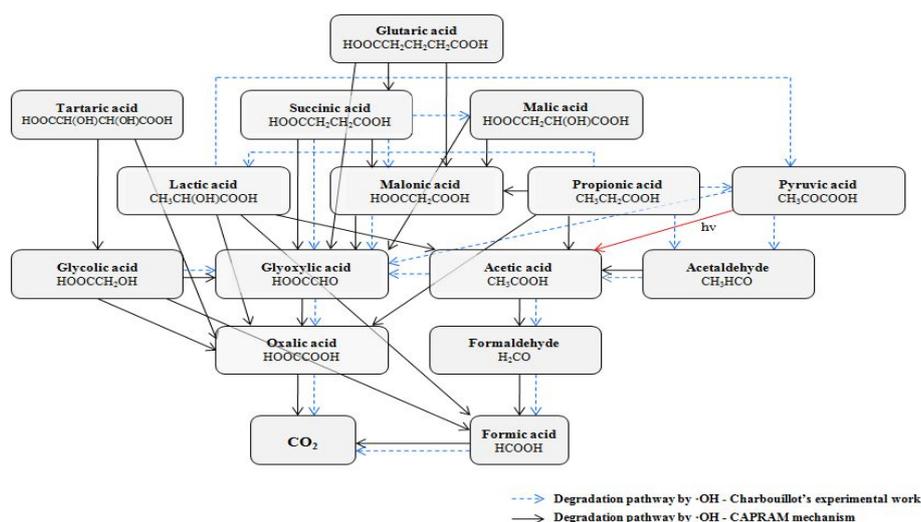


Figure 12. General degradation scheme of carboxylic acid (Charbouillot *et al.*, 2012).

Table 24. Measured HCOOH_T and CH_3COOH_T concentrations ($\mu\text{mol/L}$) in rainwater at Jeju Island and other areas.

Locations	Concentrations($\text{AH}+\text{A}^-$)	
	HCOOH_T	CH_3COOH_T
^a This study (Growing season)	4.46	4.31
^a This study (Non-growing season)	3.72	5.05
^b Los Angeles	6.50	5.60
^c India	5.40	4.80
^d Greece	3.84	5.81
^e Northwestern Spain	7.00	8.30
^f North Carolina	5.60	2.60

^aRainwater in Jeju during the period from January 2009 to December 2010.

^bRainwater in Los Angeles during the period from winter 1981 to spring 1984. (Kawamura *et al.*, 2001)

^cRainwater in India during the monsoons of 1995 and 1996. (Khare *et al.*, 1997)

^dRainwater in Greece during the period from March 2000 to May 2001. (Moschonas *et al.*, 2002)

^eRainwater in Northwestern Spain during the period from August 1996 to August 1997. (Peña *et al.*, 2002)

^fRainwater in North Carolina during the period from October 2007 to March 2009. (Willey *et al.*, 2011)

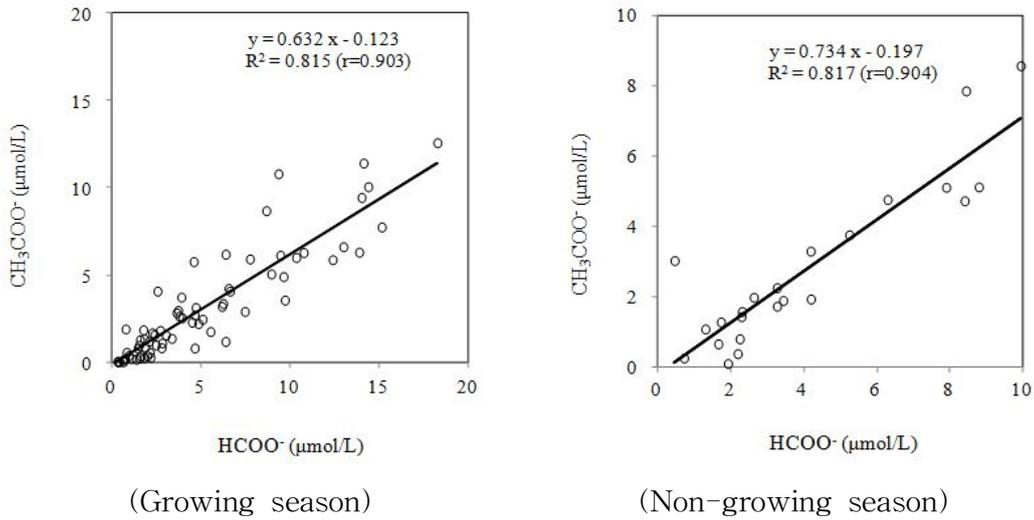


Figure 13. Correlations of acetate (CH_3COO^-) versus formate (HCOO^-) for growing and non-growing seasons.

4. 강우 성분의 유입 경로

동아시아 지역의 대기오염물질의 장거리 이동 문제는 국가 간의 중요 현안 과제이며 이에 대한 현황 파악과 조사가 필요하다. 북미지역에서는 1980년대 후반부터 산성오염물질의 장거리 이동 현상에 대한 연구가 수행되었다. 그리고 일본의 경우에는 1990년 초반부터 서해 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 또한 1990년대에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A와 B의 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는 SO_2 에 의해 영향을 받는 것으로 나타나고 있다(Thronton *et al.*, 1999, 1997). 이처럼 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가 간 월경(trans-boundary) 문제는 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되고 있다. 그리고 이러한 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 방법으로 역궤적 분석(backward trajectory analysis)법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 고층 기상자료를 이용하

여 일정 시간별로 공기의 이동을 추적하고 유적선을 분석하는 방식으로 행해진다.

본 연구에서는 2009~2010년 연구기간에 강우시료 채취 일에 대한 역궤적 분석을 실시하여 강우 오염물질의 유입경로를 추적하였다. 역궤적 분석은 미국의 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다(김나경 등, 2004; NOAA, 2002; http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info.html). 또 기상자료는 GDAS(Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4~5일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간), 측정 지점의 좌표는 제주대학교(33°26' N, 126°33' E)을 기점으로 설정하였다. 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립환경과학원, 2007). 이렇게 역궤적 분석법에 의해 기단(air mass)의 이동경로를 조사한 역궤적 분석 결과를 Figure 15에 나타내었다.

또한 제주지역을 중심으로 공기의 유입 경로를 4개 구간으로 나누어 각 구간별 화학 조성을 비교하였다. 이동경로는 Figure 14와 같이 중국 대륙(I 구간), 한반도(II 구간), 동해(III 구간), 북태평양(IV) 등으로 분류하였고, 역궤적 분석 결과로부터 기단의 이동경로를 추적하였다. Figure 15의 결과와 같이 시료채취 기간에는 기류가 중국 대륙에서 유입되는 경우가 가장 많았으며, 동해에서 유입되는 경우는 훨씬 낮은 빈도를 보인 것으로 조사되었다.

구간별로 강우 이온농도를 비교해 본 결과, Figure 16과 같이 주요 이온 성분들은 I 구간에서 기류가 이동했을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV 구간에서는 상대적으로 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 강우의 산성화와 중화에 영향을 미치는 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} , NH_4^+ 성분들의 농도를 각 구간별로 비교하여 Table 25에 수록하였다. 표의 결과와 같이 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 은 중국대륙에서 기류가 유입되는 I 구간에서 각각 42.0, 25.1 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 한반도에서 기류가 이동한 II 구간에서는 이들 성분의 농도가 각각 17.4, 13.8 $\mu\text{eq/L}$, 동해에서 이동한 III 구간에서는 각각 25.0, 13.2 $\mu\text{eq/L}$ 로 서로 다소 높거나 비슷한 농도를 나타내었다. 그러나 북태평양에서 기류가 유

입된 IV구간에서는 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도가 각각 12.3, 6.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 다른 구간들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 또 중화물질로부터 유래한 nss-Ca^{2+} 와 NH_4^+ 성분 역시 I구간에서 각각 14.7, 28.5 $\mu\text{eq/L}$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 IV구간에서는 이들의 농도가 각각 4.4, 6.9 $\mu\text{eq/L}$ 로 훨씬 더 경향을 보였다.

또한 강우성분들의 농도를 각 구간별로 비교해 본 결과, nss-SO_4^{2-} 은 I구간에서 기류가 유입이 되었을 때가 IV구간에 비해 3.4배 정도 높은 농도를 나타내었다. 그리고 II구간에서는 IV구간에 비해 1.4배 정도 더 높았다. NO_3^- 은 I구간과 II구간이 IV구간에 비해 각각 3.9배, 2.1배 더 높은 농도를 보여 이들 두 성분은 대부분 중국대륙이나 한반도에서 유입되는 것으로 조사되었다. 그리고 nss-Ca^{2+} 와 NH_4^+ 은 I구간에서 기류가 유입이 되었을 때가 IV구간에 비해 각각 3.3배, 4.1배 높은 농도를 보였다. II구간에서는 IV구간에 비해 각각 1.7배, 1.5배 높은 농도 값을 보여 이들 두 성분 역시 중국대륙에서 기류가 이동했을 때 농도가 가장 높고, 다음으로 한반도에서 기류가 이동했을 때 높은 농도를 나타내었다.

강우의 원소성분들에 대한 구간별 농도를 비교하였고, 그 결과를 Figure 17~18에 나타내었다. 원소 성분도 이온 성분과 마찬가지로 I구간에서 대부분의 원소 성분이 높은 농도를 보였고, 상대적으로 IV구간에서 낮은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 또 II와 III구간의 경우, IV구간에 비해 대부분의 성분들이 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과는 이온성분 농도와는 다소 다른 경향으로 이는 II, III구간의 시료수가 적고, 또 너무 극미량의 농도를 분석하는 과정에서 발생하는 오차로 판단된다.

이러한 역계적 분석 결과들을 종합해 보면, 제주지역 강우에서 인위적 기원 성분과 토양기원 성분들은 대체적으로 기단이 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높은 경향을 보였다. 반면에 기류가 북태평양이나 동해에서 유입이 되었을 때는 이들 성분들의 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 이러한 결과로 미루어 보아 제주지역 강우는 중국의 오염 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

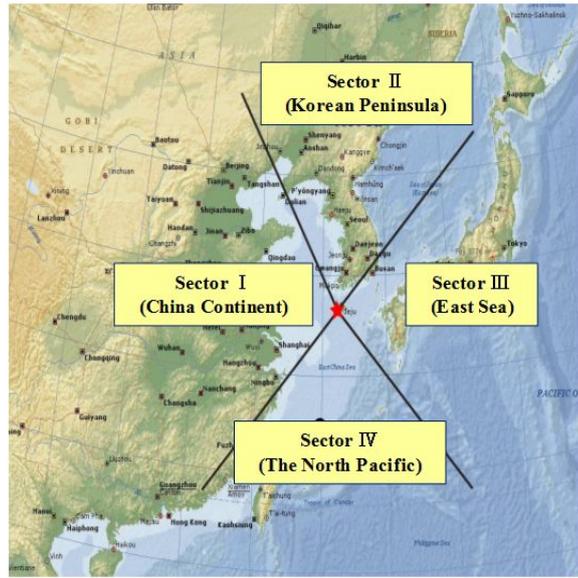


Figure 14. Four sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis.

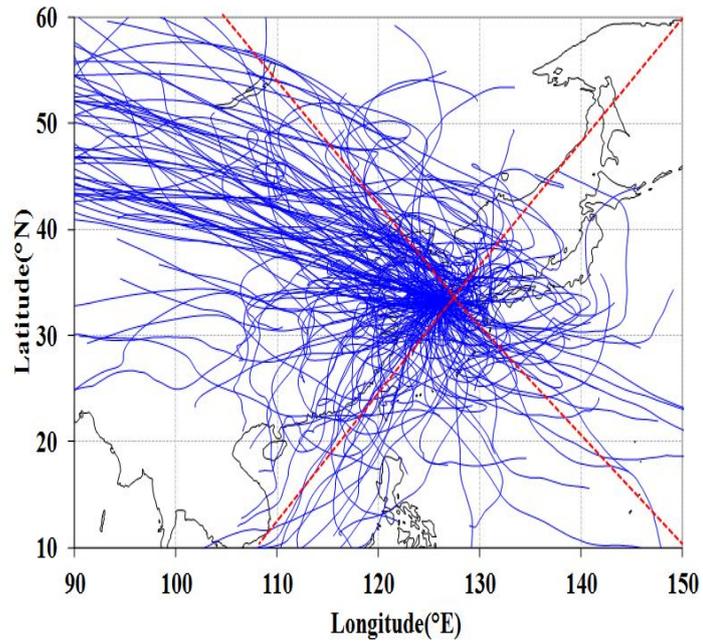


Figure 15. Backward trajectories of air mass inflows on rainwater sampling dates.

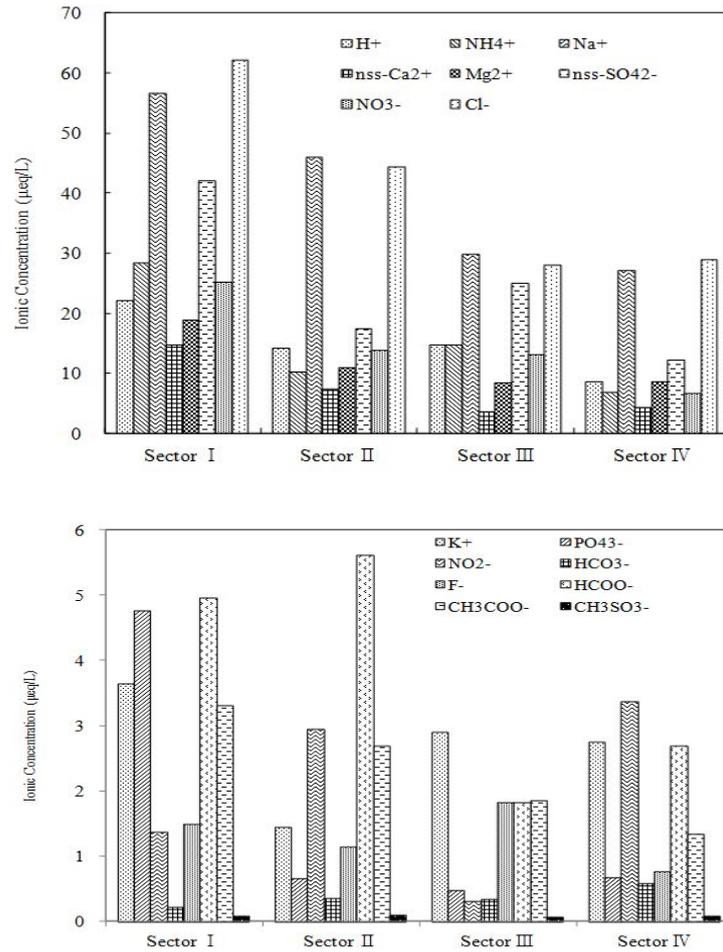


Figure 16. Sectional ionic concentrations ($\mu\text{eq/L}$) corresponding to the inflow pathway of air mass.

Table 25. Sectional ionic concentrations of rainwater corresponding to the air mass inflows

Species	Concentration ($\mu\text{eq/L}$)				Sec I / SecIV	Sec II / SecIV
	Sector I (n=54)	Sector II (n=8)	Sector III (n=3)	Sector IV (n=28)		
nss-SO ₄ ²⁻	42.0	17.4	25.0	12.3	3.4	1.4
NO ₃ ⁻	25.1	13.8	13.2	6.5	3.9	2.1
nss-Ca ²⁺	14.7	7.4	3.7	4.4	3.3	1.7
NH ₄ ⁺	28.5	10.2	14.8	6.9	4.1	1.5

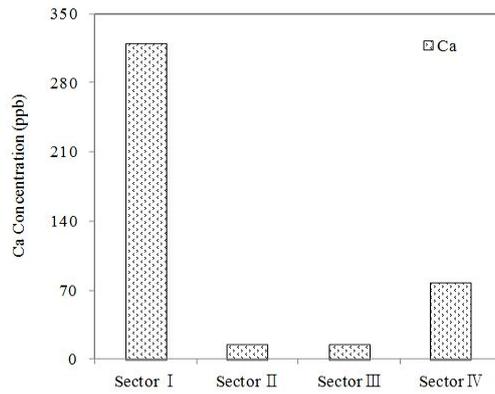


Figure 17. Sectional Calcium concentrations (ppb) corresponding to the inflow pathway of air mass.

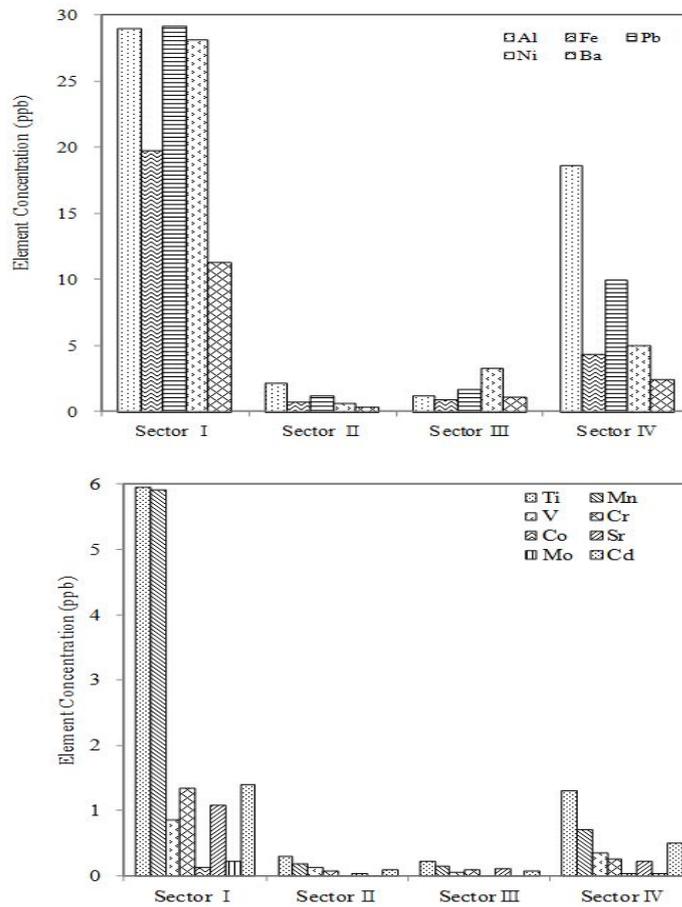


Figure 18. Sectional elemental concentrations (ppb) corresponding to the inflow pathway of air mass.

IV. 요약 및 결론

제주지역에서 2009~2010년에 강우시료를 채취하여 주요 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 계절별 오염특성을 조사하한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 이온 수치, 전기전도도, 산분을 비교법으로 강우성분 분석 데이터의 정도관리(QA/QC)를 실시한 결과, 상관계수(r)는 0.966~0.990의 범위를 보여 분석 정확도가 높은 것으로 확인되었다.
2. 제주지역 강우의 부피가중평균 pH는 4.9이었고, 계절별로는 pH 4.6~5.1의 범위를 나타내었다. 전기전도도는 17.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었고, 계절별로는 8.5~28.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보였다. 그리고 강우의 이온세기는 0.20 ± 0.18 mM로 38.7%가 순수강우의 수준을 유지하였고, 가을에 0.26 ± 0.21 mM로 가장 높고, 상대적으로 장마기간에 0.09 ± 0.08 mM로 더 낮았다.
3. pH 4.5 이하일 때 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 높은 반면 pH 5.5 이상일 때에 상대적으로 nss-Ca^{2+} 과 NH_4^+ 의 농도가 증가하는 경향을 보였다. 계절별 비교 결과, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 은 주로 겨울과 봄철에 높은 농도를 보이고 여름철에 낮은 농도를 나타내었다. 해염 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 가을, 겨울철에 높은 농도를 나타내었다.
4. 강우 성분의 상관성을 조사한 결과, Na^+ 와 Cl^- , Mg^{2+} 와 Cl^- 의 상관계수가 각각 0.94, 0.95로 높게 나타났고, 다음으로 NO_3^- 와 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 간의 상관계수가 0.77, 0.88로 높은 상관성을 보였다.
5. 요인분석법으로 강우 성분의 발생기원을 조사한 결과, 봄과 장마철에는 인위적인 기원 성분의 기여율이 높았고, 다음으로 해양, 식물, 토양의 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다. 반면에 여름, 가을철에는 해양 영향이 가장 크고, 그 다음으로 인위와 토양, 식물 순으로 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또 겨울철에는 해양의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위, 토양 순으로 영향을 미치는 것으로 조사되었다.
6. 무기산(nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)의 산성화 기여율은 87.6%이었으며, 계절별로는 겨울

철에 92.2%로 가장 높고, 장마기간에 82.1%로 낮게 나타났다. 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)의 기여율은 12.4%이었고, 장마기간에 가장 높고, 겨울철에 낮은 경향을 보였다. 또 NH_3 에 의한 중화율은 37%이었고, 계절별로는 봄철에 39%로 최대, 여름철에 33%로 낮게 나타났다. 그리고 CaCO_3 에 의한 중화율은 27%이었고, 봄철에 가장 높고, 가을철에 낮은 경향을 보였다.

7. 산성 음이온 농도 합($[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$)과 수소이온·염기성 양이온 농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$) 간의 상관계수는 0.936이었고, 계절별로는 0.907~0.975의 범위를 보여 이들 성분들이 강우의 산성화와 중화에 중요한 역할을 하는 것으로 확인되었다.
8. 역계적 분석 결과, 제주지역 강우성분은 대체적으로 기류가 중국대륙으로부터 이동했을 때 농도가 높고, 북태평양으로부터 이동했을 때 낮은 경향을 보였고, 중국의 오염 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

V. 참고문헌

1. 강공언, 오인교, 김희강 (1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세먼진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
3. 고희철 (2003) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 특성 비교, 석사학위 논문, P98.
4. 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특징과 거동에 관한 연구(Ⅲ).
5. 김강진, 김하석, 이대운, 이원, “정량분석 : 평향의 체계적 처리”, 자유아카데미, P75~76, 1991.
6. 김건, 박종웅, 한화진, 허황, “환경화학 : 자연수”, 청문각, P121~123, 1994.
7. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.
8. 김상백, 조천호, 오숙영 (2006) 한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 계절별 화학적 특성, 한국기상학회 봄철 학술대회 논문집.
9. 김상백, 최병철, 김산, 오숙영, 최재천, 방소영, 조경숙 (2005) 안면도 지구대기 감시관측소에서의 강수 산성도 특성 분석, 한국기상학회지, 41(4), 651-660.
10. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
11. 김종수, 이화진, 김성홍, 정종필, “SPSS/PC+ 바로쓰기 : 요인분석”, 홍진출판사, P88~152, 1996.
12. 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100고지 PM₁₀, PM_{2.5} 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 석사학위 논문, P116.
13. 노형진, “SPSS에 의한 다변량 데이터의 통계분석 : 회귀분석”, 효산, p319-360, 2007.
14. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1994) 제주도 고산 측정소에

- 서의 대기 오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252~259.
15. 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992 ~ 1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
 16. 신동천, 정용, 김종만, 임영욱 (1994) 서울시 대기 부유 분진 중 중금속에 대한 발암 유해성 평가, 한국대기보존학회지, 10(2), 105-115.
 17. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98~104.
 18. 안운선, “물리화학 :평형전기화학”, 청문각, P386~390, 1996.
 19. 원태현, 정성원, “한글 SPSS 아카데미 : 요인분석“, 고려정보산업, P370-375, 1999.
 20. 이보경 (1999) 한반도 강수의 화학조성과 주요이온성분에 습성강하량, 박사학위논문, P170.
 21. 이호근, 박경운, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245~252.
 22. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM_{10} , $PM_{2.5}$)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 26(6), 573~583.
 23. 전영신, 조하만, 권원태, (1994) 한반도 중부지방에서 관측된 1992~1993년 산성비의 특성과 공기 이동 경로 분석, 한국대기보전학회지 10(3), 175~182.
 24. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 화학 조성 분석, 석사학위논문, P102.
 25. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구 (I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83
 26. 허철구, 강창희 (1994) 해안지역 강수와 부유분진의 화학적 조성 비교, 제주대학교 환경연구논문집, 2(1), 59~75.
 27. 현진욱 (2005) 1997~2003년 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, 석사학위 논문, P77.
 28. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997~1998년 강수의 산성화 및

- 중화 특성, 석사학위 논문, P75.
29. 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11~23.
 30. Andreae, M. O., R. W. Talbot, and S. M. Li(1987) Atmospheric measurements of Pyruvic and Formic Acid, *J. Geophys. Res.*, 92(D6), 6639~6641.
 31. Arimoto, R., R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis, B. J. Ray (1996), Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011~2023.
 32. Arsene, C., R. I. Olariu, and N. Mihalopoulos (2007) Chemistry composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006), *Atmospheric Environment*, 41, 9452-9467.
 33. Avila, A., (1996) Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmospheric Environment*, 9, 1363~1365.
 34. Ayers, G. P. and M. J. Manton (1991) Rainwater composition at two BAPMoN regional stations in SE Australia, *Tellus*, 43, 379~389.
 35. Báez, A., R. Belmont, R. García, H. Padilla, M. C. Torres (2007) Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico, *Atmospheric Research*, 86, 61-75.
 36. 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.
 37. 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.
 38. Charbouillot, T., S. Gorini, G. Voyard, M. Parazols, M. Brigante, L.

- Deguillaume, A. M. Delort, G. Mailhot (2012) Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity, *Atmospheric Environment*, 56, 1-8.
39. Chebbi, A., and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233~4249.
40. Cheng, M. C., and C. F. You (2010) Sources of major ions and heavy metals in rainwater associated with typhoon events in southwestern Taiwan, *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 106-116.
41. EANET report (2008, 2007, 2006, 2005, 2004, 2003) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region.
42. Fang, G. C., Y. S. Wu, S. H. Huang, and J. Y. Rau (2005) Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000-2004, *Atmospheric Environment*, 39, 3003-3013.
43. Fujita, S., A. Takahashi, J. H. Weng, L. F. Huang, H. K. Kim, C. K. Li, F. T. C. Hunag, F. T. Jeng (2000) Precipitation chemistry in East Asia, *Atmospheric Environment*, 34, 525-537.
44. 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.
45. Galloway, J. N., W. C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COOH_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427~443.
46. Granby, K., C. S. Christensen, C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403~1415.
47. Hansen, D. A., and G. M. Hidy (1982) Review of questions regarding rain acidity data, *Atmospheric Environment*, 16(9), 2116~2117.
48. Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y.

- Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378.
49. Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO₂ and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *Journal of Aerosol Research*, 12, 91-95.
50. 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.
51. Hong, S. B., W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, D. E. Lee, C. H. Kang (2011) Characteristics of formate and acetate concentrations in precipitation at Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 101, 427-437.
52. Hu, G. P., R. Balasubramanian, and C. D. Wu (2003) Chemical characterization of rainwater at Singapore, *Chemosphere*, 51, 747-755.
53. Huang, D. Y., Y. G. Xu, B. Zhou, H. H. Zhang, and J. B. Lan (2010) Wet deposition of nitrogen and sulfur in Guangzhou, a subtropical area in South China, *Environ Monit Assess*, 171, 429-439.
54. Huang, K., G. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, and A. Tang (2008) The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 89, 149-160.
55. Huang, Y., Y. Wang, and L. Zhang (2008) Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China, *Atmospheric Environment*, 42, 3740-3750.
56. Jaffrezo, J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705~2708.
57. Jones, K. C., and P. de Voogt (1999) Persistent organic pollutant (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*, 100, 209-221.
58. Kanellopoulou, E. A., (2001) Determination of heavy metals in wet

- deposition of Athens, *Global Nest*, 3(1), 45-50.
59. Kawamura, K., S. Steinberg, L. Ng, and I. R. Kaplan (2001) Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, *Atmospheric Environment*, 35, 3917-3926.
 60. Kaya, G., and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmospheric Environment*, 31(23), 3987~3992.
 61. Khare, P., G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, and 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), 3867-3875.
 62. Khwaja, H. (1995) Atmospheric concentration of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127~139.
 63. Kieber, R. J., B. Peake, J. D. Willey, and G. B. Avery (2002) Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater, *Atmospheric Environment*, 36, 3557-3563.
 64. Krämer, M., M. Schüle, and L. Schütz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.
 65. 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), 10991~10992.
 66. 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), 13300~13301.
 67. Miles, L. J., and K. J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for New York, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892~

2898.

68. Moschonad, N., and S. Glavas (2002) Weak organic acidity in a wet-only precipitation study at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece, *Atmospheric Research*, 63, 147-157.
69. NASA (2006) "NASA Embarks On International Study Of Air Pollution Flowing Into U.S. From Abroad";
http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2006/gas_transport_prt.htm
70. Network Center for EANET (2005) Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004.
71. NOAA (2002) NOAA; http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info.html
72. Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission source for the period 1980~2020, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 6843-6902.
73. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013-1022.
74. Peña, R. M., S. García, C. Herrero, M. Losada, A. Vázquez, T. Lucas (2002) Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain, *Atmospheric Environment*, 36, 5277-5285.
75. Pinto, J. P., G. R. Gladstone, and Y. L. Yung (2003) Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere, *Science*, 210(4466), 183-185.
76. Sanhueza, E., L. Figueroa, and M. Santana (1996) Atmospheric Formic and acetic acids in Venezuela, *Atmospheric Environment*, 30, 1861~1873.
77. 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.

78. Seto, S., M. Oohara, Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
79. Shim J.M., S.U. Park (2004) Acidic loadings in South Korean ecosystems by long-range transport and local emissions, *Atmospheric Environment*, 38(33), 5623-5636.
80. Skoog, D. A., D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch (1999) Analytical Chemistry-An Introduction(Seventh Edition), *Brooks/Cole*, P79-99.
81. Song, F., Y. Gao (2009) Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast, *Atmospheric Environment*, 43, 4903-4913.
82. Stumm, W., and J. J. Morgan (1981) "Aquatic chemistry", *Wiley*, New York, P180.
83. Thornton, D. C., A. R. Bandy, B. W. Blomquist, A. R. Driedger, and T. P. Wade (1999) Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean, 1991-1996, *Journal of Aerosol Research*, 104, 5845-5854.
84. Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, R.W. Talbot, and J.E. Dibb (1997) Transport of sulfur dioxide from the Asian Pacific Rim to the North Pacific troposphere, *Journal of Aerosol Research*, 102, 28489-28499.
85. Tiwari, S., D. M. Chate, D. S. Bisht, M. K. Srivastava, and B. Padmanabhamurty (2012) Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region, India, *Atmospheric Research*, 104-105, 128-138.
86. Treier K., K. Pajuste, J. Frey (2004) Recent trends in chemical composition of bulk precipitation at Estonian monitoring stations 1994-2001, *Atmospheric Environment*, 38, 7009-7019.
87. Tsai, Y. I., L. Y. Hsieh, S. C. Kuo, C. L. Chen, and P. L. Wu (2011) Seasonal and rainfall-type variations in inorganic ions and dicarboxylic acids and acidity of wet deposition samples collected from subtropical East Asia, *Atmospheric Environment*, 45, 3535-3547.

88. US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997) Regional approaches to improving air quality, EPA/ 451-K-97-001, Research Triangle Park. NC.
89. Uygur, N., F. Karaca, and O. Alagha (2010) Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models, *Atmospheric Research*, 95, 55-64.
90. Wang, H., and G. Han (2011) Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China, *Atmospheric Research*, 99, 190-196.
91. Wang, Y., M. Sun, P. Li, Y. Li, L. Xue, and W. Wang (2011) Variation of low molecular weight organic acids in precipitation and cloudwater at high elevation in South China, *Atmospheric Environment*, 45, 6518-6525.
92. Willey, J. D., D. A. Glinski, M. Southwell, M. S. Long, G. B. Avery Jr, and R. J. Kieber (2011) Decadal variations of rainwater formic and acetic acid concentrations in Wilmington, NC, USA, *Atmospheric Environment*, 45, 1010-1014.
93. WMO/GAW (2004) Manual or the GAW precipitation chemistry programme-guidelines, data quality objectives and standard operating procedures, *GAW precipitation chemistry science advisory group*, No 160, 34-55.
94. Zhang, G. S., J. Zhang, and S. M. Liu (2007) Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea, *Atmospheric Research*, 85, 84-97.

감사의 글

어느덧 2년이라는 시간이 지나 대학원 생활을 마무리 하게 되었습니다. 이렇게 무사히 졸업을 할 수 있게 물심양면으로 도와주신 모든 분들께 지면으로 감사의 인사를 전합니다.

먼저 논문이 완성되기까지 학부 생활을 포함하여 4년간 때로는 부족한 제 실력에 쓴소리 마다하지 않고, 때로는 따뜻함으로 보듬어 주시면서 졸업을 할 수 있게 큰 힘이 되어주신 강창희 교수님께 진심으로 감사의 인사를 드립니다. 또한 바쁘신 와중에 조언도 많이 해주시고 제 논문을 열심히 심사해주신 김덕수 교수님과 이남호 교수님께도 감사의 인사를 전합니다. 항상 아버지 같이 많이 챙겨주시고 힘이 들 때 조언도 많이 해주신 정덕상 교수님, 한결같이 학생들을 대해주시는 은 변종철 교수님, 언제나 밝은 얼굴로 대해주시는 이선주 교수님, 인생을 재밌게 사는 법을 가르쳐주신 김원형 교수님께도 진심으로 감사의 인사를 드립니다.

그리고 실험실 생활을 하면서 많이 가르쳐 주신 회정 선생님, 승주 형, 행범이 형께도 감사하다는 말 꼭 드리고 싶습니다. 또 2년간 같이 많이 고생한 승훈이 형, 은영이, 현아, 인정이, 수영이, 지영이, 준환이 형한테도 고생 많이 했다고 전하고 싶습니다. 앞으로 고생할 윤상이 형, 동림이 형, 성현이 형, 분석방 학부 막둥이들 수현이랑 은옥이한테도 고맙다는 말 전합니다.

항상 친구라고 많이 챙겨주지도 못하고 본의 아니게 힘들게 한 내 동기 희건이, 성천이, 승준이, 형민이, 승희, 하나, 용범이, 승환이, 한솔이, 승리 등 06학번 동기한테도 고맙다는 말을 꼭 전하고 싶고, 미운정 고운정 다든 내 10년 지기 지수, 지석이, 우영이, 권일이, 현석이, 승철이를 비롯한 중, 고등학교 친구들도 정말 고맙단 인사를 전합니다. 물심양면으로 많은 힘이 되어준 작은 아버지, 항상 손자만 생각하는 할머니, 나만 보면 힘이 난다는 고모 등 모든 친지 분들한테도 감사의 인사를 드립니다.

끝으로 항상 짜증내고 정색하는 데도 불구하고 저랑 동생만 보고 사시는 세상에서 제~일 사랑하는 우리 엄마, 그리고 세상에 하나밖에 없는 우리 집 막둥이 은주한테도 모두 고맙고 사랑해요♥♥