

## 제주시 강우의 화학적 조성 특성에 관하여

이 기 호 · 허 철 구

제주대학교 해양환경공학과

(1996년 7월 1일 접수)

## Chemical Characterization of Rainwater Sampled in Cheju City

Ki-Ho Lee and Chul-Goo Hu

*Dept. of Marine Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756*

*(Manuscript received 1 June 1996)*

This study was carried out to investigate the chemical characteristics of rainwater sampled in Cheju City from July 1994 to June 1996. Concentrations of major ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$ ) were determined. The pH of rainwater, calculated from the volume weighted  $\text{H}^+$  concentration, was found to be 5.61, indicating extensive neutralization of the acidity in the rain. The relative magnitude of average ionic concentrations followed the relation  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ . The ions associated with sea salt, namely  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ , dominated the total concentration of ions in the rainwater and the  $\text{SO}_4^{2-}$  ion accounts for 20% of total concentration.  $[\text{H}^+]/[\text{non-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$  ratio and a multiple regression for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  ions against  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  suggested that all of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  in rainwater was not necessarily associated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$ , but might also occur in combination with  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{Ca}^{2+}$ . The monthly mean concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  in spring time was higher than those in other seasons. These results may be attributed to the fertilizer application as the local sources and the yellow sand phenomena as a regional-scale sources.

**Key words:** Precipitation chemistry, rainwater, major ions, multiple regression, Cheju City, Korea

### 1. 서 론

대기오염 현상은 대도시 또는 공업지역 등의 국지적인 오염현상에 국한된 것이 아니라 대기오염물질이 장거리 이동하여 국가간의 환경문제로까지 비약되고 있다. 따라서 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 파악하는 것이 대기질 관리에 있어 대단히 중요한 과제로 대두되고 있으며, 이러한 장거리 이동 현상을 평가하기 위한 다양한 접근방법이 등장하고 있다.

1980년대에 접어들면서 분석기기의 발달로 대기오염물질의 정밀분석이 가능해짐에 따라서 수송모델링 기법이 널리 적용되고 있는데, 이 기법을 적용하기 위하여 부유분진이나 강우, 강설 등에 관한 화학조성 자료들을 얻는 것이 선행조

건이 되고 있다. 이러한 분석자료들은 오염원 규명과 이동현상 뿐 아니라 대기오염 실태와 대기오염물질의 자정과정을 파악하고 체계적인 대기질 관리에도 활용될 수 있어 이에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다(Kemp, 1993; Thurston and Lloy, 1987; Henry et al., 1984).

강수현상은 자연적으로 또는 인위적으로 배출된 대기오염물질을 대기로부터 세정하는 하나의 과정이므로 대기오염을 모니터링하는 한 방법이 될 뿐 아니라 시료의 채취도 비교적 쉬워 강수의 화학에 대한 폭넓은 연구가 이루어지고 있다. 강수화학(precipitation chemistry)에 대한 측정 은 1950년대부터 유럽에서부터 이루어져 왔

며, 북미에서는 지속적이고 광역적인 network 형태로의 측정이 1970년대 중반부터 실시되고 있다. 이러한 모니터링에서는 다양한 형태의 정보가 지속적으로 제공되고 있어 이를 바탕으로 강수화학에 대한 다양한 형태의 연구가 체계적으로 이루어지고 있다. 우리나라에서도 산성비가 생태계에 미치는 악영향 등이 알려지면서 1983년부터 국가적인 차원에서 산성비 측정망을 운영하기 시작하여 현재 전국적으로 37개 도시에 자동 측정망이 설치되어 있다(Treloar, 1993; Sirois, 1993; Saylor et al., 1992; Chan et al., 1987; Pierson et al., 1987; 환경부, 1996).

우리나라와 같이 자연적인 현상인 황사의 영향이 매년 미치고 있는 지역에서는 부유분진과 강하분진 뿐만 아니라 강수의 화학적 조성 등에 관한 정성, 정량적 분석을 통하여 황사의 이동경로, 이동속도, 수송량, 강하량 및 강수의 산성화에 미치는 영향 등을 정량적으로 파악하고자 하는 광역적인 연구가 필요한 실정이다. 그럼에도 불구하고 우리나라의 경우 국가적 차원에서 광역적으로 설치한 산성비 측정망에서는 단순히 강수의 산성도에 관한 정보만을 수집하고 있기 때문에 강수의 일반적인 화학적 조성 등에 관한 다양한 정보는 제공하지 못하고 있는 실정이다.

국가적 차원의 광역적 연구가 이루어지지 못하고 개인이나 일부 연구기관의 차원에서 이루어지는 연구에서는 측정지점의 선정 및 측정점의 유지 관리 등에 한계가 있기 때문에 대상지역이 특정 지역에 한정될 수 밖에 없을 뿐 아니라 연구를 수년간 지속적으로 진행하기도 어려운 실정이다. 그럼에도 불구하고 국내의 다수 연구자들이 각 지역에서 강수에 대한 화학적 조성, 산성비의 지역적인 특성, 원인물질 규명과 기여도 산출, 생성과정과 발원지 추적 등에 관한 많은 연구를 실시해 왔다(이근준과 정용승, 1996; 문영수 외, 1996; 최재천 외, 1994; 구자공과 박경렬, 1993; 권영식과 허원범, 1993; 김정수 외, 1992; 송기형 외, 1992; 정용승과 김태근, 1992; 강공언 외, 1993; 박용남과 송기형, 1993).

본 연구에서는 인위적인 오염원이 거의 없는 제주도 지역에서 1994년 7월부터 1996년 6월까지 내린 강수의 화학적 조성에 관한 자료를 획득하여 이를 토대로 이 지역 강수의 화학적 조

성특성을 파악함과 동시에 강우의 산성도와 주요 이온들간의 관계를 추정해 보고자 한다.

## 2. 시료채취 지점

강우의 채취는 행정구역상으로 제주시 지역에 속한 제주대학교에서 실시하였다. 강우 채취지점인 제주대학교는 북쪽 방향의 해안으로부터 8km 정도 떨어진 해발 280m인 곳에 위치하고 있으며, 주변은 자연 녹지지역으로 둘러싸인 곳으로서 국지적인 오염원의 영향은 무시될 수 있는 지역이다. 그리고 강우채취지점에서 북-북서 방향으로 약 6km 정도 떨어진 지역에 제주시의 중심지역이 위치하고 있다. 제주시는 전체 면적의 50% 정도가 산림지역이며 우려할 만한 대기 오염물질의 배출원도 거의 없는 인구 약 250,000명 정도인 도시이다. 그리고 제주시의 대기 중 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 연평균 농도는 각각 8ppb, 15ppb로서 인위적인 오염원의 영향이 거의 무시될 수 있는 대기질을 나타내고 있다.

## 3. 강우시료의 채취 및 분석

강우의 채취는 수동채취장치를 이용하여 매 강우시마다 채취구를 개폐하였으며, 강우가 지속될 경우에는 매일 오전 9시에 강우 포집병을 교체하므로써 하루 단위로 연속적인 포집을 실시하였다. 채취장치의 포집부는 직경 20cm인 경질 유리재질의 funnel로 구성되었으며, funnel에 포집된 강우는 직렬로 연결된 두 개의 high-density polyethylene 시료병(500ml 용량)에 모이도록 하였다. 1994년 7월부터 1996년 6월까지 기간동안에 포집된 우수시료는 모두 88개였으며, 본 연구에서는 이들 우수시료를 분석대상으로 선정하였다.

매일 포집된 우수시료는 포집된 시료용량을 확인한 후 곧바로 일부를 취해 pH와 전도도를 측정하였고, 분석용 시료용액으로서 사용하기 위한 강우시료 일부를 고밀도 폴리에틸렌 시료병(100ml 용량)에 취하여 4℃로 보관하였다. 분석시에는 이렇게 보관된 시료용액을 소량씩 분취하여 사용하였다.

pH는 pH 미터(GONDO, PL-510)를 사용하여 측정하였으며, 측정시는 pH 4.01(25℃), pH 7.00(25℃)의 완충용액을 사용하여 2~3회 반복 보정한 후 사용했다. 전도도의 측정은 pH 측정에서와 마찬가지로 시료의 포집 직후 곧바로 25℃로 유지되는 항온조내에서 측정하였다. 그

리고 전도도 측정 용기와 우수시료는 pH 측정용과는 별도로 사용하였고, 전도도 미터(TOA Electronic 사, CM-11P)는  $1.0 \times 10^{-3}M$  KCl 용액과  $5.0 \times 10^{-4}M$  KCl 용액을 사용하여 검정을 거친 후에 사용했다.

음이온의 분석에서는 시료용액을 0.45 $\mu$ m cellulose acetate membrane filter로서 여과한 후 분석에 이용하였다.  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  등 음이온은 Ion Chromatograph(Dionex, DX-100)를 이용하여 동시에 분석하였다. 이때에 표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급 시약과 초순수(17.8M $\Omega$ )로써 조제하여 사용하였다.

$NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  등의 양이온은 음이온과 마찬가지로 강우시료를 소량씩 분취하여 0.45 $\mu$ m cellulose acetate membrane filter로서 여과한 후 정량분석하였다.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 은 Atomic Absorption Spectrophotometer(GBC, Model-908PBT)를 이용하여 분석하였고,  $NH_4^+$ 는 Indophenol 법으로 정량하였다.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 의 표준용액은 Hayashi Pure Chemical 사의 Stock solution(1000ppm)을 필요한 농도로 희석하여 조제하였고,  $NH_4^+$  표준용액은 Aldrich 사의 1차 표준급시약과 초순수를 사용하여 직접 조제하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 이온 수치

1994년 7월부터 1996년 6월까지의 강우에 대한 이온들의 농도를 정량분석한 자료에 대해

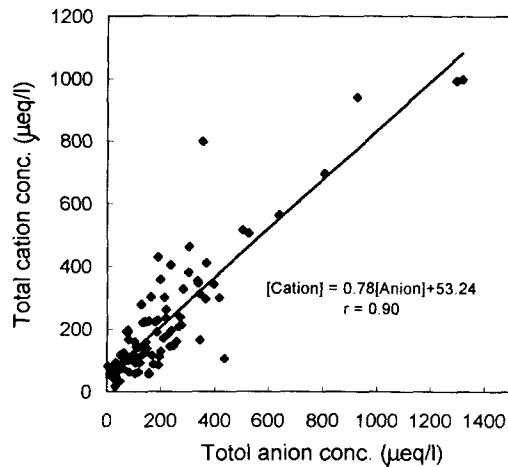


Fig. 1. Ion balance.

서 음이온총량에 대한 양이온총량의 수치분포를 Fig. 1.에 나타냈다. 그림에서 보면, 음이온이 약간 과잉으로 나타났으나 관측기간이 2년 정도에 불과한 점을 감안할때 전체적으로 양호한 이온수지(ion balance)를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는  $Cl^-$  이온과  $Na^+$ 에 대해서도 비슷한 양상( $[Na^+] = -6.81 + 0.68[Cl^-]$ ,  $r = 0.91$ )을 보임을 알 수 있었다. 그리고 측정농도의 평균치로서 각 이온들간의 상대적인 양을 비교해 보면,  $Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > Ca^{2+} > H^+ > NH_4^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > K^+$ 의 순으로 나타나고 있다.

이러한 측정 자료들로부터 각 강우별 강우량의 차이에 의한 희석효과를 제거함과 동시에 앞으로의 자료해석에서 강우량에 대한 변수를 배제하기 위해서 강우량 가중농도를 산출하여 음이온 총량에 대한 양이온 총량 그리고  $Cl^-$ 와  $Na^+$  이온에 대한 이온수지를 살펴보았을 때,  $[Cation] = 9.25 + 0.77[Anion]$  ( $r = 0.97$ ),  $[Na^+] = -4.49 + 0.74[Cl^-]$  ( $r = 0.97$ )로 나타났고, 각 이온들간의 상대적인 양에 대해서도 강우량을 고려하지 않은 경우와 동일한 양상을 보이므로 이어지는 강우의 화학적인 해석에서는 강우량 가중농도 자료를 이용하기로 한다.

##### 4.2 강우의 화학적 조성

Table 1.은 제주시에서 채취된 빗물중 주요 이온의 측정농도를 다른 지역의 강우에 대한 문헌자료와 함께 제시했다.

제주시의 빗물중 pH는 4.25~7.58 사이의 범위에서 변동하였고, 강우량 가중평균은 5.61로서 천연빗물의 pH와 같은 수준을 보였다. 이는 sulfate와 nitrate 농도가 New York, Ontario 등과 같이 산성 강하물 (acidic deposition) 이 문제가 된 지역에서 보고된 값과 비교할 때 비교적 낮은 값을 보이므로서 pH가 다소 높게 나타난 것이라고 생각할 수 있다. 만일 강우중의  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 가 모두  $H_2SO_4$ 와  $HNO_3$  형태를 각각 지닌다면, 이로 인한 강우의 평균 pH는 4.9를 나타낼 것으로 추정된다. 이로써 판단할 때, 제주에서 내린 빗물의 pH가 이보다 높은 것은 빗물에 대한 인위 오염원의 기여가 적기 때문만은 아닌 것으로 보이며, 구름액적 (cloud droplets) 혹은 낙하하는 강우중으로 병합된 과잉의 염기성 물질이 관여했기 때문으로 생각된다.

$SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 는 강우의 산성도를 나타내는 대

Table 1. Comparison of volume weighted average concentrations of major ions in rainwater at different

	Pyrenees Spain <sup>1)</sup>	Shimane, Japan <sup>2)</sup>	Ontario, Canada <sup>3)</sup>	New York, U.S.A. <sup>4)</sup>	Kentucky, U.S.A. <sup>5)</sup>	Izmir, Turkey <sup>6)</sup>	Florida, U.S.A. <sup>7)</sup>	This work
pH	-	4.72	4.3		-	5.64	4.53	5.61
H <sup>+</sup>	5	23		81	68	2	29	7
Cl <sup>-</sup>	20		5	8	14	117	28	30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	51	62	64	68	78	66	43	25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	18	17	11	45	36	23	14	8
Na <sup>+</sup>	23	130	3	5	8	117	19	18
Mg <sup>2+</sup>	8		3	3	5	101	10	7
K <sup>+</sup>	9		1	6	2	17	5	2
Ca <sup>2+</sup>	94	28	13	10	20	81	20	16
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	22	20	17	27	22	43	7	8

- 1) Camarero and Catalan (1993) 2) Yamaguchi et al. (1991) 3) Zeng and Hopke (1989)  
 4) Khwaja and Husain (1990) 5) Saylor et al. (1992) 6) Al-Momani et al. (1995)  
 7) Hendry and Brezonik (1980)

표적인 물질이며, 이들 이온이 빗물의 산성도에 대한 상대적인 기여도는 각각 70%, 30% 정도인 것으로 평가되어 왔다. 그렇지만 그동안 각국에서 NO<sub>x</sub> 배출을 감소시키려는 노력보다는 SO<sub>2</sub> 배출을 저감시키는데 더욱 주력해 왔기 때문에 빗물의 산성도에 대한 황산의 기여도는 점차 감소하는 반면에 질산의 기여도는 증가하는 추세를 보이고 있다(Hendry et al., 1980).

본 연구에서 빗물중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 비율은 3.0 정도인 것으로 나타났는데, 이는 일본의 서쪽 해안 지역인 Shimane 및 미국 Pennsylvania 남서부의 Allegheny Mountain과 Laurel Hill에서 측정된 결과와 같은 범위를 보이고 있다(Yamachuci et al., 1991, Pierson et al., 1987). 이런 결과는 빗물의 산성도에 대한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HNO<sub>3</sub>의 기여가 각각 75%와 25%인 것을 의미하는 결과이다. 그렇지만 제주지역에서의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>의 연간 배출량을 비교해 보면 SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.96으로 거의 같을 뿐 아니라 제주시의 대기질 측정망에서 측정된 결과를 보면 연평균 SO<sub>2</sub> 농도는 8ppb, NO<sub>2</sub> 농도는 15ppb로서 대단히 낮아 이 지역에서 배출되는 인위적인 오염물질의 영향은 무시할 수 있는 정도로 나타나고 있다. 따라서 제주지역에서의 강수화학은 이 지역에서 배출된 인위 오염물질에

의한 영향을 직접적으로 반영하는 것은 아닌 것으로 생각된다.

Table 1에서 보면, 제주지역 강우중에서 Ca<sup>2+</sup>의 농도가 비교적 높은 것으로 나타나고 있다. Ca<sup>2+</sup>는 지각 또는 해양 기원을 생각할 수 있다. 제주지역의 지리적인 여건을 고려할 때, 즉, 농업활동이 활발하고, 바람이 비교적 강할 뿐 아니라 해양에 둘러싸인 섬지역이므로 Ca<sup>2+</sup> 농도가 비교적 높게 관측된 것으로 생각할 수 있다. 제주에서 관측된 Ca<sup>2+</sup> 농도에 대한 해양의 기여도를 해수중 Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> 비율과 비교하여 평가해 보면 30% 정도인 것으로 나타났다. 이로써 보면, 토양기원의 비율도 상당히 큰 것으로 생각된다.

Mg<sup>2+</sup> 농도는 일반적으로 대기중의 dust와 해염입자 모두의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 해안에서 먼 거리에 위치한 지역에서는 지각물질의 영향이 우세하지만 해안지역에서는 해양기원에 의해 Mg<sup>2+</sup> 농도가 결정된다고 알려져 있다(Crawley와 Sievering, 1986). 제주지역에서 관측된 Mg<sup>2+</sup> 농도에 대한 해염의 기여는 약 55% 정도로 나타났고, 나머지는 토양 기원인 것으로 평가할 수 있다.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 관측농도에 대한 해염의 기여를 해수중의 Na<sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 비로써 추산해 보면, 제주지역이 전반적으로 해양의 영향을 받고 있다고 알려져

제주시 강우의 화학적 조성 특성에 관하여

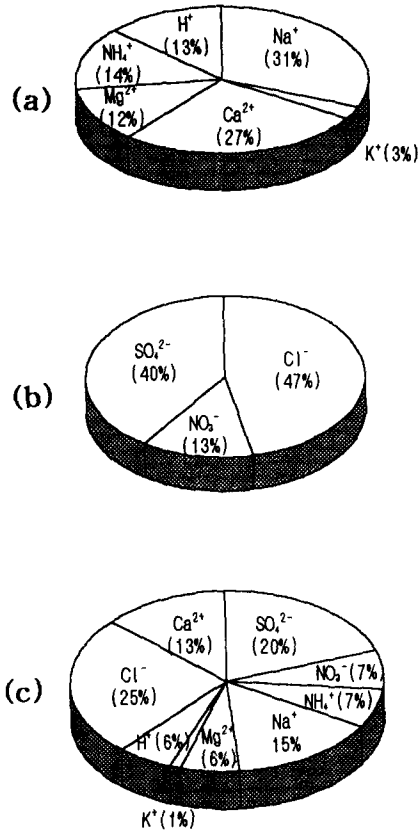


Fig. 2. The contribution of ions to cation, anion and total ion concentrations :  
 (a) contribution of cations to total cation;  
 (b) contribution of anions to total anion;  
 (c) contribution of each ion to total ion concentration.

있음에도 불구하고 평균 약 10% 이하인 것으로 추정된다. 나머지는 해양기원으로서 설명할 수 없는 인위기원을 지니는 것으로 평가할 수 있다. 그렇지만 앞에서 이미 언급한 바와 같이 제주시의 대기중 SO<sub>2</sub> 농도는 대단히 낮아 제주시 자체에서의 황산화물 배출에 의한 것으로 보기는 어렵고, 이는 외부 지역으로부터의 유입을 고려해야할 것으로 생각된다(김용표 외, 1995).

제주에 내린 강우중 이온들의 총합(총이온량)에 대한 각 이온의 기여를 Fig. 2에 나타냈다. 총이온량에 대한 Cl<sup>-</sup> 이온의 기여는 25%로서 가장 높으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 20% 정도를 차지하고 있다. 음이온 총량에 대해서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 40% 정도를 점유하고 있고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

에 비해 낮은 점유율을 보이고 있다. 총이온량에 대한 지각 이온과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 기여는 15% 또는 그 이하로서 비교적 낮게 나타나고 있다. 그러나 Ca<sup>2+</sup> 이온은 양이온 총량에 대해서는 거의 30% 가까이 차지함을 알 수 있다. 그리고 제주지역이 전반적으로 해양의 영향을 받고 있는 관계로 해염과 관련된 이온 즉 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 이온이 총이온량에서 주요한 우점종인 것으로 나타나고 있다.

4. 3. 강우 산성도의 중화

강수에서 산성은 기체상 및 입자상 알칼리 화학종(alkaline species)에 의해서 중화된다. 강수에서 암모니아와 칼슘 화학종은 산성유발물질을 부분적으로 중화시키는데, 이런 중화과정은 NH<sub>3</sub> 그리고 CaCO<sub>3</sub>에 기인하는 것으로 보고되고 있다. CaCO<sub>3</sub>에 의한 중화는 지중해 연안지역에서 보고되고 있다(Loye-Pilot et al., 1986). 그리고 목축 및 농업과 관련된 활동이 비교적 활발하여 NH<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 배출원이 도처에 산재해 있을 경우 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 화합물이 토양에 투여되면 기체상 NH<sub>3</sub> 혹은 입자상 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로서 대기중으로 방출된다. 이러한 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 입자가 빗물에 병합되면 빗물중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 변동하지만 pH에는 영향이 없다. 그렇지만 NH<sub>3</sub>가 빗물에 병합되면 빗물의 산성도를 중화시킬 수 있다고 보고되고 있다(Al-Momani et al., 1995). 따라서 Yamaguchi et al.(1991), Vong(1990), 그리고 Bridgman(1992)은 이러한 암모니아와 칼슘 화학종들에 의한 중화를 평가하기 위한 지수로서 빗물중 [H<sup>+</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 비를 이용하였는데, 이 비가 1 이하이면 이들 염기성 물질에 의해서 중화되는 것으로 평가하고 있다.

이런 근거로 볼 때, 제주에서의 강수에 대한 [H<sup>+</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 비율은 0.23 정도이므로 대략 70% 정도의 산이 암모니아와 칼슘 화학종에 의해서 중화된다고 할 수 있다. 만일 제주지역의 강수가 기본적으로 CaCO<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub>에 의해서 중화된다면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온들의 농도합([SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>])이 H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온들의 농도합([H<sup>+</sup>]+[Ca<sup>2+</sup>]+[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>])과 직선적인 관계를 보일 것이다. 이를 살펴보기에 위해 산성 이온과 염기성 이온들간의 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 만일 강우중의 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]+[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]이 전적으로 황산

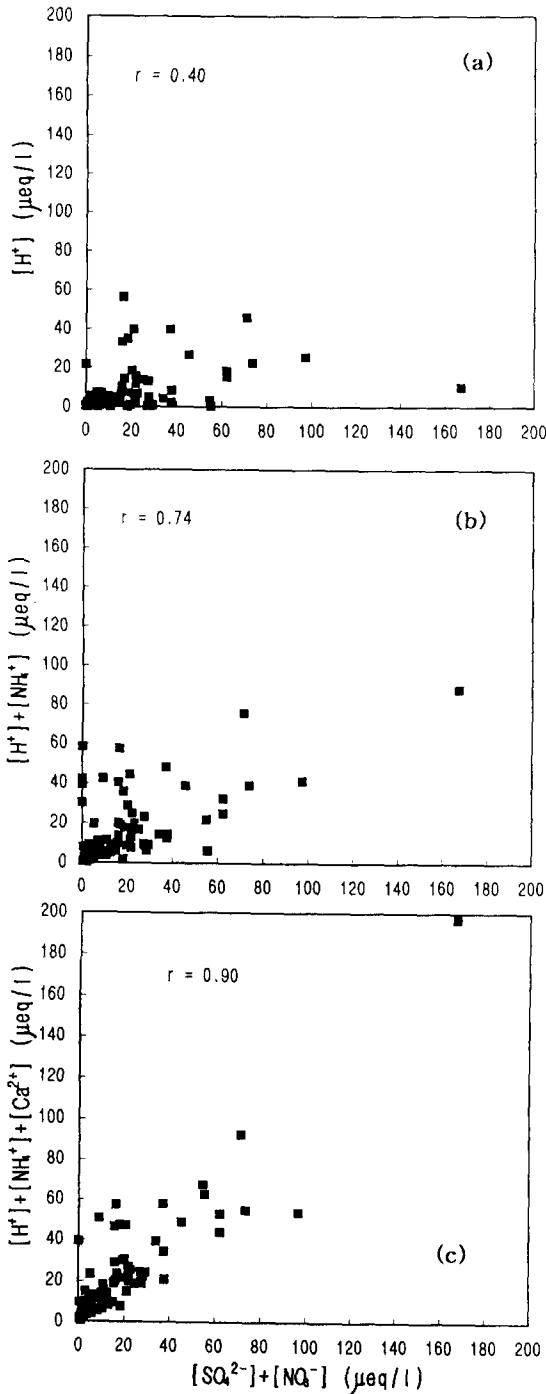


Fig. 3. Plots of anion vs cation combinations for :  
 (a)  $[H^+]$  vs  $([SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ ;  
 (b)  $([H^+]+[NH_4^+])$  vs  $([SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ ;  
 (c)  $([H^+]+[NH_4^+]+[Ca^{2+}])$  vs  $([SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ .

과 질산에 기인한다면  $[H^+]$ 와의 상관성이  $r=1.0$ 에 근접해야만 할 것이다. 그렇지만 Fig. 3(a)에서 보면  $r=0.40$  정도로 나타나고 있다. 이는 강우중에서 실제 양이온과 음이온의 수지에 다른 화학종이 중요한 역할을 하고 있음을 반영한 것이다.  $H^+$ 에  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 를 더하면 더욱 양호한 직선관계( $r=0.90$ )를 보이므로서 강우중의  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 이 모두 황산과 질산에 기인하는 것이 아니라  $NH_4^+$ 와  $Ca^{2+}$ 와도 관련되어 있음을 나타내고 있다. 따라서 제주의 강수에 있어서 산-염기 화학(acid-base chemistry)이 이들 화학종에 의해서 설명될 수 있음을 알 수 있다.

Table 2에는  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  및  $NH_4^+$  이온들을 독립 변수로 하여  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 에 대해 각각 중회귀 분석을 실시하여 얻은 회귀계수(coefficients), 부분상관계수(partial correlation coefficients) 그리고 residues 등을 나타냈다. 이 결과를 보면, residues가 작고 상관계수가 높은 것으로 보아 제주시의 강우중  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 의 관측농도는  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  및  $NH_4^+$  이온들의 존재에 의해서 상당부분이 설명될 수 있음을 알 수 있다.  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$  이온의 16% 정도가  $H^+$  이온과 관련이 있고,  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$  이온의 30% 정도가  $NH_3$ 에 의해서 중화되며, 절반 이상이 공기중  $CaCO_3$ 에 의해서 중화됨을 알 수 있다. 비록 중회귀 분석에서 빗물의 산성도가  $NH_3$ 보다  $CaCO_3$ 에 더 크게 영향을 받는 것으로 나타났지만, 제주지역에서는  $NH_3$ 의 배출원이 산재해 있고 제주지역 강우의  $NH_4^+$  농도를 매 강우별로 분석해 보면, 최대 78.0 μeq/l 까지 관측되고 있어  $NH_3$ 는 산성도 중화에 기여하고 있음을 시사하고 있다. 그렇지만  $CaCO_3$ 의 기여도가 높게 나타나는 결과와  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 의 관측농도중에서  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  및  $NH_4^+$  이온들에 의해서 설명되지 않는 부분에 대한 보다 깊은 연구가 필요한 것으로 판단된다.

nss- $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  그리고  $Ca^{2+}$  등의 이온들에 대한 월별 평균 농도를 Fig. 4에 나타냈다. 시료의 채취기간이 2년에 불과하므로 월평균 농도에 상당한 불확실성(uncertainties)이 내포되어 있다. 특히 본 연구기간중 12월과 2월의 경우에는 단 1회밖에 관측할 수 없었다. 그렇지만 그외의 달에는 최소 5회 이상의 강우시료에 대한 평균값을 나타낸 것이다. 겨울철의 강우시료에 대한 자료가 더욱 축적되면 각 이온성분들의 평균농도는 Fig. 4에 나타낸 1월의 농도수준을 보

제주시 강우의 화학적 조성 특성에 관하여

일 것이라고 예상할 수는 있겠으나 월별 또는 계절별 농도변화에 관한 더 이상의 논의는 곤란하다고 판단되어 본 연구에서는 이 겨울철 시기에 대한 고찰은 유보하고 나머지 계절에 대해서만 고찰하기로 한다.

Ca<sup>2+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 경우 봄철에 농도가 높고 날씨가 더워지면서 낮아지는 추세를 보이고 있다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 봄철에 높게 나타나는 것은 농업활동중에서 통상 봄철과 이른 여름철의 건조한 시기에 비료가 집중적으로 투입되기 때문에 비료입자가 빗물중으로 직접 병합되기 용이한 때문인 것으로 생각된다(Al-Momani et al., 1995; Saylor et al., 1992). Ca<sup>2+</sup>의 경우 봄철에 농도 증가폭이 비교적 크고, 특히 4월에 최대 농도를 보임을 알 수 있다. 이런 결과는 본 연구기간 동안에 제

주지역에서 봄철 특히 3월과 4월에 집중적으로 출현된 황사현상과 직접적인 관련이 있다고 생각된다.

그리고 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우에도 봄철에 높은 농도를 나타내고 있으며, 특히 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우 3월과 4월에 농도가 크게 증가하는 Ca<sup>2+</sup>의 경우와 동일한 양상을 보이므로 황사에 의한 오염물질의 수송과 관련이 있음을 시사하고 있다.

Table 3에 1996년 4월의 황사시기중에 내린 2회의 강우에 대한 각 성분들에 대한 관측농도를 나타냈다. 이 결과를 Table 1에 나타낸 평균과 비교해 보면 해염과 관련된 성분으로 알려진 Na<sup>+</sup>를 제외한 나머지 모든 성분들의 농도가 대단히 높고 pH 또한 높게 나타나고 있음을 알 수

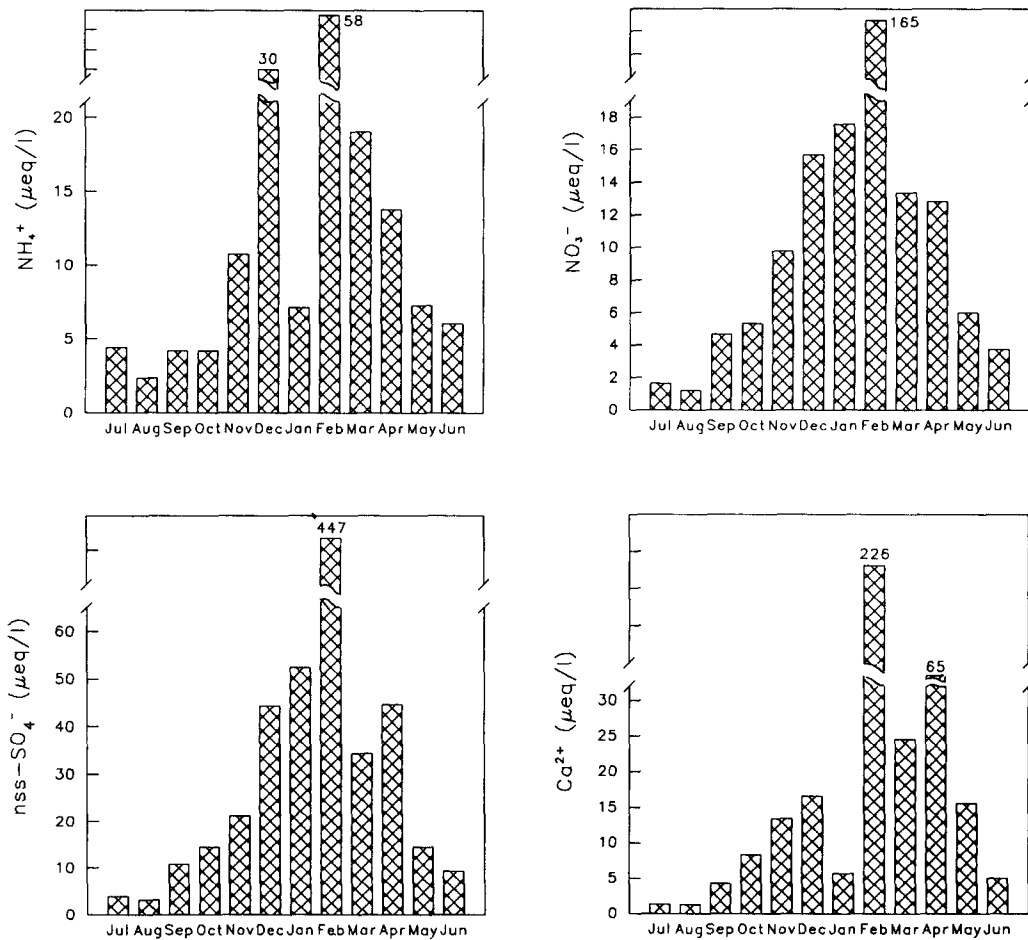


Fig. 4. The monthly mean concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in collected samples.

**Table 2. Multiple linear regression for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  ions regressed against  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$**

		$[\text{SO}_4^{2-}] = a + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{NH}_4^+] + \beta_3 [\text{Ca}^{2+}]$			
Sulfate	$a$	-1.87	$r^2$	0.65	
	$\beta_1$	0.54	$r^2$ explained by $\text{H}^+$ (%)	15.9	
	$\beta_2$	1.04	$r^2$ explained by $\text{NH}_4^+$ (%)	26.4	
	$\beta_3$	0.90	$r^2$ explained by $\text{Ca}^{2+}$ (%)	57.7	
		$[\text{NO}_3^-] = a + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{NH}_4^+] + \beta_3 [\text{Ca}^{2+}]$			
Nitrate	$a$	-20.25	$r^2$	0.60	
	$\beta_1$	11.78	$r^2$ explained by $\text{H}^+$ (%)	16.3	
	$\beta_2$	25.99	$r^2$ explained by $\text{NH}_4^+$ (%)	30.2	
	$\beta_3$	15.29	$r^2$ explained by $\text{Ca}^{2+}$ (%)	53.5	

있다. 황사시기에 내린 빗물의 pH가 높게 나타나는 것은 강수화학에 대한 토양입자중 칼슘 화학종과 같은 지각성분의 영향이 크게 작용하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 그리고  $[\text{NH}_4^+]/[\text{Ca}^{2+}]$ 의 비가 평상시보다 낮은 것은 토양입자의 기여에 의한  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 크게 높아지기 때문이며,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 와  $[\text{nss-Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 의 값이 1.0으로서 황사시기에 내린 강우중의 sulfate 및 칼슘은 모두가 해양기원이 아닌 인위적 또는 지각 기원에서 유래된 것으로 나타났다.

이러한 결과들을 종합해 볼 때, 제주지역의 강수화학에서는 외부로부터 장거리 수송되는 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 판단되므로 이

에 대한 보다 깊은 연구가 더욱 필요할 것으로 생각된다.

### 5. 결 론

1994년 7월부터 1996년 6월까지 2년간 제주 시에서 채취한 강우의 화학적인 조성특성을 살펴보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 제주의 강우의 강우량 가중평균 pH는 5.61로서 자연적 빗물의 pH와 같은 수준이고, 카이온들의 상대적인 양은  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 나타났다.

(2) 제주에 내린 강우의 화학적 조성은 전반적으로 해양의 기원을 지닌 Cl과 Na<sup>+</sup> 이온들이 주

**Table 3. Precipitation chemistry( $\mu\text{eq/l}$ ) and some ionic equivalent ratios in two events of rainfall during the period of yellow sand occurred on April, 1996 in Cheju City**

Event	pH (-)	Concentration ( $\mu\text{eq/l}$ )					Equivalent ratio (-)				
		$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\frac{[\text{nss-SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	$\frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$	$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}]}$	$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{Ca}^{2+}]}$	
Yellow sand period	16 Apr.	6.29	106	43	41	215	1	1.00	1.00	0.40	0.19
	19 Apr.	6.94	206	41	39	270	10	0.99	1.00	0.20	0.14
Annual average	Apr.*	5.77	45	13	14	65	5	0.99	1.00	0.29	0.21
	mean**	5.61	23	8	8	16	18	0.96	0.95	0.37	0.51

\* : Each value of this row is the average concentration for April shown in Fig. 4.

\*\* : Each value of this row is the average value for the entire period of this study.



요 화학종이며, 인위기원으로 알려진  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 점유비율도 높게 나타났다. 그리고  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 의 해양기어는 각각 30%, 55% 정도인 것으로 평가되었다.

(3)  $[\text{H}^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 의 비율로 판단할 때 70% 정도의 산이 암모니아와 칼슘화학종에 의해서 중화되고 있음을 알 수 있었다. ( $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ )와 ( $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]$ )의 상관관계로 부터 강우중  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 는 전적으로 황산과 질산에서 유래된다고 보다는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 와 관련된 것임을 알 수 있었다.

(4) 겨울철을 제외한 나머지 계절에 대한 각 이온들의 변동을 보면, 봄철에  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  그리고  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도증가가 뚜렷한데, 이는 봄철에 비료의 사용이 급증한다는 사실과 황사시에 내린 강우는  $\text{Na}^+$ 를 제외한  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등의 농도가 평상시 보다 대단히 높은 것과 관련이 있는 것으로 평가할 수 있었다.

이상의 결론에서 제주지역에서 내리는 강우의 경우 제주지역 자체에서 배출된 오염물질의 영향을 직접 반영하기 보다는 오히려 외부의 각종 배출원에서 대기중으로 배출되어 제주지역으로 유입되는 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 해석할 수 있어 이에 대한 보다 깊은 연구가 더욱 필요하다.

### 감사의 글

본 연구의 일부는 제주대학교 발전기금 학술연구비(1995년)의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- Al-Momani, I.F., O.Y. Ataman, M.A. Anwari, S. Tuncel, C. Kose and G. Tuncel, 1995, Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, *Atmos. Environ.* 29(10), 1131~1143.
- Bridgman, H.A., 1992, Evaluating rainwater contamination and sources in southeast Australia using factor analysis, *Atmos. Environ.* 26A, 1009~1022.
- Camarero, L. and J. Catalan, 1993, Chemistry of bulk precipitation in the central and eastern Pyrenees Spain, *Atmos. Environ.* 27A(1), 83~94.
- Chan, W.H., Al.J.S. Tang, D.H.S. Chung, and N.W. Reld, 1987, An analysis of precipitation chemistry measurements in Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, 21(12), 1219~1224.
- Crawley, J. and H. Sievering, 1986, Factor analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network:1976-1980, *Atmos. Environ.* 20, 1001~1013.
- Davis, Jr., R. A., 1972, Principles of Oceanography, Assison-Wesley Publ. Co., 134~145.
- Henry, R.C., C.W. Lewis, P.K. Hopke and H. J. Williamson, 1984, Review of receptor model fundamentals, *Atmos. Environ.* 18(8), 1507~1515.
- Hendry, C.D. and P.L. Brezonik, 1980, Chemistry of precipitation at Gainesville, Florida, *Environ. Sci. Technol.*, 14(7), 843~849.
- Kemp, K., 1993, A multi-point receptor model for long-range transport over southern Scandinavia, *Atmos. Environ.* 27A(6), 823~830.
- Khwaja, H.A. and L. Husain, 1990, Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York, *Atmos. Environ.* 24A, 1869~1882.
- Loye-Pilot, M.D., J.M. Martin and J. Morelli, 1986, Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427-428.
- Pierson, W.R., W.W. Brachaczek, R.A. Gorse, Jr., S.M. Japer and J.M. Norbeck, 1987, Acid rain and atmospheric chemistry at Allegheny Mountain, *Environ. Sci. Technol.*, 21(7), 679~691.
- Saylor, R.D., K.M. Butt and L.K. Peters, 1992, Chemical characterization of precipitation from a monitoring network

- in the lower Ohio River Valley, *Atmos. Environ.* 26A(6), 1147~1156.
- Sirois, A., 1993, Temporal variation of sulphate and nitrate concentration in precipitation in eastern north America: 1979-1990, *Atmos. Environ.* 27A(6), 945~963.
- Thurston, G.D. and P.J. Lioy, 1987, Receptor modeling and aerosol transport, *Atmos. Environ.* 21(3), 687~698.
- Treloar, N.C., 1993, Source types in Canadian precipitation chemistry, *Atmos. Environ.* 27A(6), 965~974.
- Vong, R.J., 1990, Mid-latitude Northern Hemisphere background sulfate concentration in rainwater, *Atmos. Environ.* 24A, 1007~1018.
- Yamaguchi, K., T. Tatano, F. Tanaka, M. Nakao, M. Gomyoda and H. Hara, 1991, An analysis of precipitation chemistry measurement in Shimane, Japan, *Atmos. Environ.* 25A(2), 285~291.
- Zeng, Y. and P.K. Hopke, 1989, A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, *Atmos. Environ.* 23(7), 1499~1509.
- 강공언, 강병욱, 김희강, 1992, 해안지역과 도시 지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구, *한국 대기보전학회지*, 8(3), 191~197.
- 김정수, 강인구, 장성기, 1992, 세정이론을 통한 산성비의 평가와 발원지 추적, *한국대기보전학회지*, 8(2), 121~127.
- 권영식, 허원범, 1993, 원주지역의 산성강우현상에 관한 연구, *한국기상학회지*, 29(2), 127~132.
- 구자공, 박경렬, 1993, 대전지역 산성강우의 화학적 특성에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 9(2), 147~153.
- 문영수, 박문기, 김희종, 김경익, 이동인, 1996, 경산에서의 강수의 화학성분과 지상풍과의 관계, *한국환경과학회지*, 5(2), 141~152.
- 박용남, 송기형, 1993, 충북 청원군의 강수중의 이온들간의 상관관계, *한국환경과학회지*, 2(4), 337~346.
- 송기형, 박용남, 정용승, 박국태, 1992, 충청북도 농촌지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구, *한국대기보전학회지*, 8(1), 38~44.
- 이근준, 정용승, 1996, 충남 웅천에서 관측된 강수의 산성도 연구, *한국대기보전학회지*, 12(2), 179~187.
- 정용승, 김태균, 1992, 충북 청원군 강수의 산성도 연구, *한국환경과학회지*, 1(1), 29~39.
- 최재천, 이민영, 이선기, 1994, 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 10(1), 64~72.
- 환경부, 1996, 환경백서, 148.
- 환경부 국립환경연구원, 1995, 대기오염물질 배출량(94).