한국환경분석학회지 제20권 (제1호) 1~10, 2017
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

제주도 한라산 강수성분의 산성화 및 중화 기여도 조사

부준오 · 송정민 · 신수현 · 김원형 · 강창희†
제주대학교 화학 · 코스메틱스학과

Acidification and Neutralization Factor Contributions and Characteristics of Precipitation at Mt. Halla, Jeju Island, Korea

Jun-Oh Bu, Jung-Min Song, Su-Hyun Shin, Won-Hyung Kim, and Chang-Hee Kang†
Department of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Received January 23, 2017/Revised February 1, 2017/Accepted February 23, 2017

From 2011 to 2013, precipitation samples were collected at the 1100 m Site of Mt. Halla on Jeju Island, Korea, which is a background site located in the upper atmospheric boundary layer. To investigate the chemical compositions and pollution characteristics of precipitation, ionic species were analyzed. In the comparison of ion balance, electrical conductivity, and the acid fraction, the correlation coefficients were high (> 0.9), representing good reliability of the analytical data. The volume-weighted mean pH and electrical conductivity of the precipitation samples were 4.95 and 15.1 μS/cm, respectively. Furthermore, the ionic strength of precipitation was 0.15 ± 0.17 mM, indicating that about 46.6% of all precipitation samples were within the pure precipitation criteria. The acidification contributions by sulfuric acid and nitric acid were 58.8% and 32.6%, respectively, while that of organic acids, such as formic and acetic acids, was 8.7%. Meanwhile, the neutralization factors by ammonia and calcium carbonate were 30.1% and 25.2%, respectively. The clustered back trajectory analysis showed that the concentrations of the major precipitation species were relatively higher when the air masses originated in continental China and the Korean Peninsula, compared to the case of inflow from the North Pacific Ocean.

Key words: Precipitation, 1100 Site of Mt. Halla, Acidification contribution, Neutralization factor, Back trajectory analysis

1. 서 론

강수의 산성화는 주로 SO_2, NO_X, 탄화수소, 유기산(RCOOH) 등에 의해 일어나며, 이 중에서도 SO_2와 NO_X의 기여도가 가장 크다. 이러한 가스상 오염물질은 용이한 확산성 때문에 인접 국가로 수송되어 국지적인 오염이 광역 오염으로 확대되는 경향을 보인다.[1,2] 대기오염은 국지적인 오염원 영향뿐만 아니라 장거리 이동에 의해 확산되는 오염물질의 영향을 함께 받기 때문에 이러한 광역 오염물질 배출은 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 비화될 소지를 안고 있다.[3] 1970년대부터 산성비의 피해를 경험한 유럽에서는 1977년에 EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme)를 설립하여 유럽 전역에 걸쳐 산성퇴적물 측정을 위한 네트워크를 구성하였다. 현재 EMEP (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air pollutants in Europe) 프로그램을 통해 유럽 49개국이 대기질에 관한 정보를 공유하고 있으며 오염물질 배출량 감소에 많은 협력이 이루어지고 있다. 마찬가지로 산성비로 인해 큰 피해를 입었던 미국에서도 National Acid Precipitation Assessment Program (NADP)을 통해 200개

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-64-754-3545, Fax: 82-64-756-3561, E-mail: changhee@jejunu.ac.kr

이상의 측정소를 지정하여 산성비의 장기간 모니터링을 실시하고 있으며, 지속적인 관리와 SO_2 발생량 감소로 인해 산성비의 주요 원인 물질인 SO_4^{2-} 농도가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.[3-5)]

전 세계 인구의 30% 이상이 밀집되어 있는 동북아시아 지역은 최근의 급속한 경제 발전과 맞물려 대기질 악화에 의한 위기감이 크게 고조되고 있다. 실제 이 지역은 지난 20년간 SO_2, NO_X, VOC_S, CO 등의 오염물질 배출이 급격하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 오염 물질의 장거리 이동 현상을 규명하고자 1980년대부터 동북아시아 지역 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 연구가 국내외에서 다양하게 이루어지기 시작하였다. 연구에 의하면 동북아시아 지역에서 배출되는 SO_2의 양은 이미 유럽과 북미의 배출량과 거의 유사한 수준을 나타내는 것으로 확인되었다.[4,6)] 특히, 아시아 지역의 산성비에 관한 국제공동연구인 Rains-Asia에 의하면 2020년 SO_2 배출량은 1990년에 비해 4배 가까이 증가할 것으로 예측하고 있다.[7)] 또 한·중·일 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP; Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia) 결과에 따르면 한반도에 침적되는 황산화물의 약 20%가 중국에서 유입되는 것으로 확인되었다. 이는 중국에서 사용하는 에너지 대부분이 석탄에 의존하고 있고 석탄의 황 함량이 높기 때문이다.[3)] 그리고 Kurokawa[8)] 등의 연구에 의하면 2008년 중국의 NO_X 배출량은 연간 약 27.0 Tg로, 아시아 배출량 중 50.1%를 차지하는 것으로 나타났다. 이에 반해 우리나라의 경우에는 연간 배출량이 약 1.1 Tg로, 아시아 배출량 중 약 2% 정도의 수준을 나타내고 있다. 더욱이 최근 산업체와 자동차 사용량 증가에 따른 에너지 수요 확대 등으로 인해 질소산화물 배출량은 빠른 속도로 증가할 것으로 예측되고 있다.[8,9)]

동아시아 지역의 경우 산성비 전문가 국제회의를 계기로 하여 산성비 모니터링에 대한 국제적인 공동연구의 필요성이 대두되었고, 2001년에 한·중·일 3개국을 포함한 총 12개국이 동아시아 산성비 네트워크(EANET; Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)를 구성하여 동아시아지역 산성 강하물 문제에 대한 현황파악 및 피해방지 대책을 위한 자료를 제공하고 있다.[2,10)]

제주도는 산업시설이 거의 없고 자체 오염물질의 발생량이 미미한 청정지역으로서 한반도 외부로부터 유입, 장거리 수송되는 오염물질의 양을 보다 효율적으로 측정할 수 있는 조건을 갖추고 있다. 특히 한라산 1100고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서, 대기경계층 상층부를 통해 이동되는 오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다.[11)] 본 연구는 이러한 대기경계층에서 강수 시료를 채취하여 주요 이온성분을 분석한 결과이다. 그리고 이를 기초로 강수 성분의 조성, 오염 특성을 조사하고, 산성화와 중화 반응에 영향을 미치는 주요 성분의 기여도를 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 강수 시료 채취

강수 시료는 제주도 한라산 1100고지(33.21°N, 126.27°E)에서 2011년 1월부터 2013년 12월까지 총 58개의 시료를 채취하였다. 강수 시료채취기(Shinil, SL-4-001, Korea)는 센서가 부착된 자동시스템으로 강수 전후에 커버가 자동으로 개폐되도록 제작되었다. 강수 채취기의 채수구는 내경이 253 mm인 스테인레스강 재질이며, 내부는 테플론으로 코팅되어 있다. 채수구는 시료 채취 전후에 정제수로 세척하여 최대한 오염을 방지하였다. 채취된 강수 시료는 실험실로 옮긴 후 일부를 분취하여 먼저 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 분취하여 -20°C 냉동고에 보관한 상태에서 이온성분 분석에 이용하였다. 또 일부는 소량을 분취하여 한두 방울의 클로로폼을 가한 후 냉동고(-20°C)에 보관한 상태에서 유기산 성분 분석에 이용하였다.

2.2. 강수 시료 분석

강수 시료의 pH는 pH 미터(ORION, 720A, 81-02 Electrode, USA)를 사용하여 측정하였다. 강수 시료의 일부를 분취하여 25°C 정도로 조절한 후 측정하였고, pH 미터는 Orion 사의 pH 4.10과 6.97 완충용액(low ion strength buffer)을 사용하여 보정하였다. 전기전도도는 전도도미터(Thermo Electron, ORION 3 STAR, 013005MD Electrode, USA)를 사용하여 측정하였다. pH와 마찬가지로 시료의 온도는 약 25°C가 되도록 조절하였고, KCl 표준용액(146.8 μS/cm)을 사용하여 교정하였다.

강수 시료 분석에는 IC (Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하였고, 양이온(Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})은 Metrosep Cation C6-150 column, 음이온(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, PO_4^{3-}, NO_2^-)은 Metrosep A-SUPP-16 column을 이용하여 분석하였다. 또한 유기산과 일부 미량 성분($HCOO^-$, CH_3COO^-, F^-, $CH_3SO_3^-$)

Table 1. Instrument conditions for the ion chromatography analysis

Instrument	Cation	Anion & Organic Acid
IC	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep Cation C6	Metrosep A-SUPP-16
Eluent	3.0 mM nitric acid	7.5 mM Na_2CO_3
Suppressor	-	Metrohm 753 (200 mM H_2SO_4)
Flow rate	0.9 mL/min	0.8 mL/min
Injection volume	25 μL	100 μL

Table 2. Instrument detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for the ion chromatography analysis (n=7)

Species	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-
IDL (μg/L)	2.2~18.7	1.5~9.6	4.4~17.9	2.4~17.7	2.6~14.8	1.5~25.3	1.2~11.3
CV (%)	0.8~4.9	0.4~2.1	0.8~5.5	0.2~7.7	0.8~4.4	0.1~7.3	0.1~3.2
Species	Cl^-	PO_4^{3-}	NO_2^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	F^-	$CH_3SO_3^-$
IDL (μg/L)	1.2~8.0	21.8~25.1	11.6~12.0	0.7~1.9	0.9~2.0	1.4~1.9	1.7~1.8
CV (%)	0.2~2.0	6.5~8.3	3.1~4.3	0.9~1.2	0.4~1.2	0.6~1.3	1.1~1.2

은 Metrosep A-SUPP-16 column을 사용하였다. 표준검정곡선은 Aldrich 사의 1차 표준물질을 사용하여 1000 mg/L 용액을 제조한 후 이를 적절히 희석한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 또한 IC의 기기검출한계(IDL)는 최소 농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 구한 표준편차에 Student-t (98% 신뢰수준)를 곱하여 구하였으며, 강수 이온 분석 시의 IC 조건과 기기검출한계는 Table 1, 2와 같다.

2.3. 역궤적 분석

기류의 이동경로 추적을 위한 역궤적 분석은 NOAA/ARL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Air Resources Laboratory)에서 제공하는 HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory, Version 4) 모델을 이용하였고, 기상자료는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다.[12,13] 본 연구에서는 중국에서 발생한 대기오염물질이 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다. 또 측정지점의 좌표는 제주도 한라산 1100고지(33.21°N, 126.27°E) 지점을 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석 데이터의 신뢰도 조사

강수 성분 분석은 시료에 용해된 미량의 성분을 측정해야 하기 때문에 시료 채취 및 보관, 분석방법 등에 따라 결과가 달라질 수 있다. 본 연구에서는 분석 결과의 정확도를 확인하기 위해 이온수지(Ion balance) 비교법, 측정 전기전도도(Electric conductivity)와 강수 이온 농도로부터 이론적으로 계산한 이론 전기전도도 비교법, 산분율(Acid fraction) 비교법 세 가지로 데이터의 정도 보증 및 관리(QA/QC)를 실시하였다.[2,3,14] 일반적으로 강수 분석 데이터의 QA/QC는 주로 이온수지 비교법과 전기전도도 비교법이 많이 이용되고 있다. 그러나 추가적으로 아래의 (1), (2) 식을 이용하여 산분율 비교법을 적용할 경우, 이온농도 이외에 pH 나 전기전도도를 포괄하여 데이터의 정확도를 평가할 수 있다.[15] 식에서 $\overline{\Lambda}_{eq_{Cat}}$ 는 양이온 (H^+ 제외)의 농도가중 평균당량전도도이고, $\overline{\Lambda}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도, $\Lambda_{eq_{H^+}}$ 는 H^+의 당량전도도이다.

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

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

본 연구에서는 강수 분석 데이터를 위의 세 가지 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 먼저 양이온 당량농도 합(Σ[Cation])과 음이온 당량농도 합(Σ[Anion]) 간의 비교에서 상관계수(r)는 0.991을 나타내었다. 또 이온농도로부터 이론적으로 계산한 전도도와 실제로 측정한 전도도 간의 상관계수는 0.969로 높은 상관성을 나타내었다. 마지막으로 위 식으로 계산한 산분율에서도 0.933의 상관계수를 나타내어 세 가지

Table 3. Correlation coefficients of ion balance, electric conductivity, and acid fraction from the linear regression analysis (n=58)

Parameter	Correlation coefficient (r)	Slope	Intercept
Ion Balance (μeq/L)	0.991	0.887	16.30
Conductivity (μS/cm)	0.969	0.901	2.60
Acid Fraction	0.933	1.518	-0.03

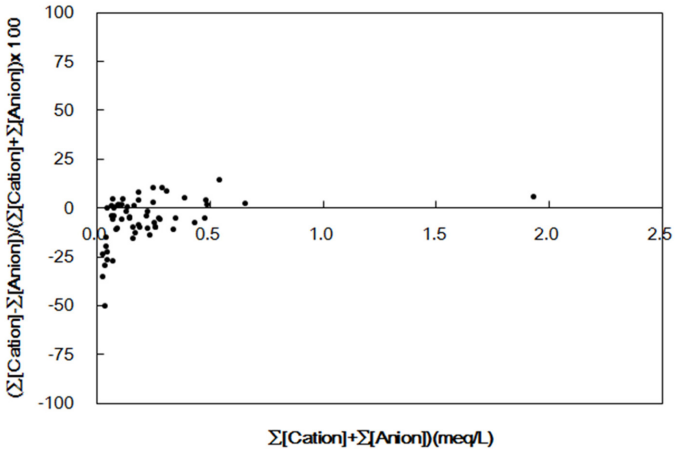

Fig. 1. Scattergram of $((\Sigma_{Cation}-\Sigma_{Anion})/(\Sigma_{Cation}+\Sigma_{Anion}))\times100$ versus $(\Sigma_{Cation}+\Sigma_{Anion})$.

방법에 의해 비교한 상관계수가 모두 높은 상관성을 보였고, 본 연구의 분석 데이터가 비교적 양호한 신뢰도를 보이는 것으로 추정된다.

또한 양이온과 음이온 농도 합 간의 편차를 확인하기 위해 두 값의 불균형도(% imbalance)를 조사하였다. 이를 위해 양이온과 음이온 농도 합(Σ[Cation]+Σ[Anion])에 대한 불균형도((Σ[Cation]–Σ[Anion])/(Σ[Cation]+Σ[Anion])×100)의 분산도를 확인하여 Fig. 1에 도시하였다. 일반적인 강수 분석 데이터에서 분산도가 25% 이하이면 분석 데이터의 신뢰도가 높다고 알려져 있다. 이 기준은 연구자의 연구 목적에 따라 차이를 나타내며, 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 다소 완화시킬 수 있다.[2,3] 본 연구에서는 이온 농도가 높을수록 % imbalance가 작고, 농도가 낮을수록 % imbalance가 커지는 경향을 보였다. 그리고 총 58개의 시료 중 5개를 제외한 나머지 시료의 데이터가 25% 미만의 범위를 보여 양호한 신뢰도를 보이는 것으로 조사되었다.

3.2. 강수 이온 농도

제주도 한라산 1100고지에서 3년간 채취한 시료의 pH와 전기전도도를 측정하고, 주요 이온 성분들을 분석하였다. 이 때 H^+의 농도는 pH로부터 계산하였고, HCO_3^-의 농도는 $[HCO_3^-]=10^{(pH-11.3)}$의 식에 의해 계산하였다.[16] 또 nss-Ca^{2+}과 nss-SO_4^{2-}은 비해염(non-sea salt) 칼슘과 황산 농도로 "$[nss\text{-}Ca^{2+}]=[Ca^{2+}]-0.044\times[Na^+]$"과 "$[nss\text{-}SO_4^{2-}]=[SO_4^{2-}]-0.121\times[Na^+]$" 식에 의해 계산한 결과이다. 식에서 $[SO_4^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$, [nss-SO_4^{2-}], [nss-Ca^{2+}], $[Na^+]$는 모두 당량농도(μeq/L)이다.[3]

1100고지 강수의 부피가중평균 pH는 4.95로 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었고, 부피가중평균 전기전도도는 15.1 μS/cm로 조사되었다. 또한 강수의 이온세기(ion strength)는 0.153 ±0.174 mM의 값을 보였고 전체 시료 중 약 46.6%가 순수 강수의 기준인 10^{-4} M 이하의 이온세기를 보였다.

기상청의 2014년 지구대기감시 보고서의 결과에 따르면 1997~2013년 한반도 강수의 부피가중평균 pH는 4.68~4.88 범위로 지역 간 편차가 크지 않은 것으로 나타나고 있다. 제주 지역의 경우에도 이러한 선행 연구와 비슷하게 약산성을 띠는 것으로 나타났다.[17] 또한 연구 기간 동안 pH 빈도와 각 pH 범위별 주요 성분들의 농도를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 제주도 한라산 지역의 강수는 pH 5.50 이하가

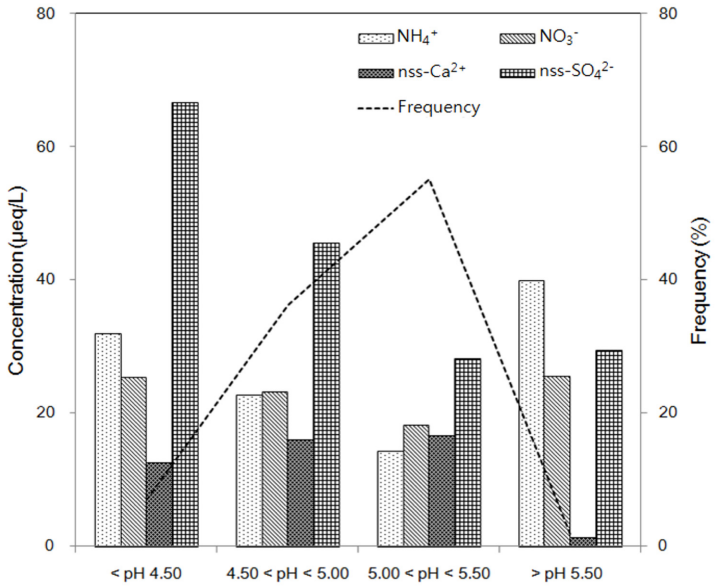

Fig. 2. Variation in ionic concentrations corresponding to the pH ranges of the precipitation samples.

98.3%로 나타났으며, 이 중 pH 5.00~5.50 경우가 전체의 55.2%로 가장 높은 비율을 나타내었다. 그리고 pH 별로 산성화와 중화에 영향을 미치는 성분들의 농도를 확인한 결과, pH 4.50 이하에서는 산성화에 영향을 미치는 nss-SO_4^{2-}, NO_3^- 등의 농도가 NH_4^+, nss-Ca^{2+}에 비해 높은 농도를 보였으나, pH 5.00 이상에서는 상대적으로 중화에 영향을 미치는 NH_4^+, nss-Ca^{2+} 성분들의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

또 연구 기간의 이온성분 농도는 해염기원의 Na^+, Cl^- 함량이 43.3%를 차지하여 해양 영향을 많이 받은 것으로 조사되었다. 다음으로 2차 오염물질인 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-의 함량이 31.4% 비율을 차지하였고, 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+}이 전체의 5.4% 조성을 나타내어 1100고지 강수는 비교적 해양의 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다.

본 연구의 강수성분 농도를 국내 청정지역인 고산과 안면도, 그리고 국외의 일본 Okinawa, 중국 Shenzhen과 Guangzhou, 타이완 남부지역과 비교해 본 결과, Table 4와 같이 해염 성분인 Na^+, Cl^-는 중국의 Shenzhen과 Guangzhou 지역을 제외한 나머지 지역보다 1.1~10.2배 낮은 농도를 보였다. 그리고 2차 오염물질인 SO_4^{2-}, NO_3^-. NH_4^+의 농도는 중국 Shenzhen, Guangzhou와 타이완 남부지역에 비해 각각 1.3~5.3, 1.2~4.0, 2.8~5.7배 낮은 농도를 나타내었다.[17-21]

3.3. 강수의 산성화 및 중화 특성

강수의 산성화에 원인이 되는 물질은 주로 H_2SO_4, HNO_3, HCl의 무기산과 미량의 유기산이 대표적이다. 따라서 강수 내 산성 음이온(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-) 농도를 측정하면 각각의 산성화 기여율을 확인할 수 있다. 그러나 Cl^-의 경우 청정지역에서는 주로 해염에 의해 유입되는 것으로 알려져 있으며, 강수의 산성도에 미치는 영향은 미미한 것으로 조사되고 있다. 또한 강수에서 산 물질은 주로 NH_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등의 염기성 물질에 의해 중화되며, 이들 물질의 염기성 양이온(NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})의 농도를 측정하면 중화 기여도를 유추할 수 있다.[2,3)]

본 연구에서는 제주도 한라산 1100고지 강수의 주요 산성 음이온의 산성화 기여율을 알아보기 위해 다음의 식에 의해 산성화 기여도(Acidification contribution, AC)를 조사하였다. 식에서 [nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[$HCOO^-$]+[CH_3COO^-]는 산성 음이온의 당량농도 합이며, [X]는 각각의 당량농도이다.

$$AC(\%) = \frac{[X]}{[nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[HCOO^-]+[CH_3COO^-]} \times 100$$

이 식에 의해 계산된 제주도 한라산 1100고지 강수의 무기산(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-)과 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-)

Table 4. Volume-weighted mean ionic concentrations (μeq/L) of precipitation at the 1100 m Site of Mt. Halla on Jeju Island and other sites

Site	This study	Gosan[17]	Anmyendo[17]	Okinawa[18]	Shenzhen[19]	Guangzhou[20]	Southern Taiwan[21]
H^+	11.3	12.6	20.4	11.7	9.5	32.4	-
NH_4^+	12.4	18.2	45.1	9.5	35.2	70.6	50.2
Na^+	37.4	57.6	39.3	308.0	40.3	55.0	97.1
K^+	1.6	2.3	2.4	9.4	7.2	32.9	10.9
Mg^{2+}	10.7	14.8	11.3	63.9	9.7	17.0	32.6
Ca^{2+}	10.6	15.5	15.9	25.2	77.7	103.6	53.4
SO_4^{2-}	31.0	32.5	45.2	53.9	74.3	163.3	40.5
NO_3^-	13.2	18.4	31.8	7.0	22.1	53.4	15.7
Cl^-	34.3	67.0	46.2	351.0	37.9	86.8	63.1
HCO_3^-	0.4	-	-	-	-		-
PO_4^{3-}	3.6	-	-	-	-	-	-
NO_2^-	1.1	-	-	-	-	-	-
$HCOO^-$	1.4	-	-	-	-	-	-
CH_3COO^-	2.3	-	-	-	-	-	-
F^-	0.7	1.1	1.2	-	4.5	-	-
$CH_3SO_3^-$	0.1	-	-	-	-	-	-

[17]Report of Global Atmosphere Watch 2014 (2014), [18]Sakihama ***et al.*** (2008), [19]Huang ***et al.*** (2008), [20]Cao ***et al.*** (2009), [21]Tsai ***et al.*** (2011).

Table 5. Acidification contributions (%) of the acidic anions in the precipitation samples

Species	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-
Contribution	58.8	32.6	3.5	5.1

의 기여율을 Table 5에 수록하였다. 연구 기간에 무기산에 의한 산성화 기여율은 91.4%로 제주지역 1100고지 강수의 산성화는 주로 무기산 성분들에 의해 진행되는 것으로 나타났다. 반면에 유기산에 의한 산성화 기여율은 8.6%로 무기산에 비해 훨씬 더 낮은 결과를 나타내었다.

이 외에 강수의 산성도 평가를 위한 방법으로 자유산성도(free acidity)가 이용된다. 자유산성도는 수소이온(H^+) 당량농도와 산성 음이온(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-)의 당량농도 합을 이용하여 실질적인 산도를 파악하는 것으로 'Free acidity (%) = $([H^+]_{eq}/\sum[\text{Acidity anions}]_{eq})\times100$' 식에 의해 계산할 수 있다. 또한 중화 기여도는 다음의 식 (3), (4)로부터 중화인자(Neutralization factor, NF)를 구하여 평가할 수 있다.[2,3]

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[HCOO^-]+[CH_3COO^-]} \quad (3)$$

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[HCOO^-]+[CH_3COO^-]} \quad (4)$$

제주도 한라산 1100고지 강수의 중화인자를 계산한 결과를 Table 6에 수록하였다. 1100고지 강수의 자유산성도는 20.2%를 나타내었고, 중화인자는 NH_3와 $CaCO_3$에 의한 중화인자가 각각 0.301, 0.252를 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 보아 제주도 한라산 1100고지 강수의 경우 산성물질의 중화에는 NH_3가 크게 영향을 미치고 있으며, 이들 두 성분에 의한 중화율의 합이 약 55.3%로 대부분 이들 성분들에 의해 중화되고 있음을 알 수 있었다.

주요 산성 음이온(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-)의 합과 수소·염기 양이온(H^+, NH_4^+, nss-

Table 6. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in the precipitation samples

Species	Neutralization factor
NH_3	0.301
$CaCO_3$	0.252

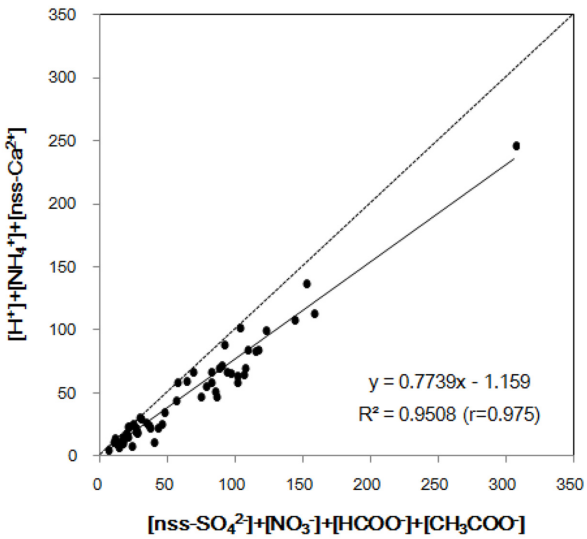

Fig. 3. Correlations between $\Sigma([H^+]+[NH_4^+]+[nss\text{-}Ca^{2+}])$ and $\Sigma([nss\text{-}SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[HCOO^-]+[CH_3COO^-])$.

Ca^{2+})의 합 간의 상관성을 조사하여 Fig. 3에 도시하였다. 이들 산성 음이온의 합과 수소·염기 양이온 합 간의 상관성이 높을수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나는 것을 의미한다. 반대로 상관성이 낮을수록 강수의 산성화 및 중화는 이들 성분 외에 다른 성분들의 영향을 받는 것을 의미한다.[2,3] 본 연구에서는 Fig. 3과 같이 이들의 상관성을 조사하여 상관계수(r)를 확인한 결과, 0.975로 높은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 보아 제주도 한라산 1100고지 강수의 산성화 및 중화는 이들 성분들에 의해 일어나고 있으며, 이 외에 다른 산이나 염기 물질의 기여도는 그리 크지 않은 것으로 추정된다.

3.4. 기류 이동 경로별 농도 변화

대기오염물질의 장거리 수송 문제는 인접 국가들 간에 중요한 현안 문제이며 이에 대한 현황파악과 조사가 필요하다. 산성비의 피해가 가장 먼저 시작된 유럽은 1950년대부터 북구의 강과 호수가 산성화되고 산성 퇴적물에 의한 피해가 생태계에 영향을 미치게 되었다. 이러한 피해로 인해 강수의 오염물질 측정과 모니터링을 위한 계획이 추진되기 시작하여 최근에는 산성 퇴적물 배출량 감소를 위한 EMEP 프로그램을 수행하고 있다. 그리고 북미 지역과 동북아시아의 경우에도 1980년대부터 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 그리고 일본의 경우에는 1990년 초반부터 서해 및 동해를 중심으로 대기오염물질의 장거리 이동 현상에 관한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.[3] 또한 1990년대에 수행된 NASA의 PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A와 B의 측정결과에 따르면 북태평양 상공의 대기는 동아시아로부터 장거리 이동하는 SO_2에 의해 영향을 받는 것으로 나타나고 있다.[3] 이처럼 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 국가 간 월경 문제는 국가 간 민감한 분쟁거리로 부각되고 있어서 지속적인 모니터링이 필요하다.[2,4]

본 연구에서는 강수 오염성분의 유입경로를 추적하기 위하여 강수 시료 채취 시점을 기준으로 48시간의 기류 이동을 HYSPLIT4 역궤적 분석법으로 추적하였다.[12] 그리고 역궤적 분석 결과를 기초로 Fig. 4와 같이 군집분석(cluster analysis)을 실시하였다. 군집분석은 총 58개의 강수 시료를 대상으로 군집화하였고, 모두 3개의 군집으로 분류하였다. 군집화한 권역별 역궤적은 크게 Cluster 1(제주주변)이 64.0%(37개), Cluster 2(중국대륙 및 한반도)가 21.0%(12개), Cluster 3(북태평양) 15.0%(9개)로 분류되었고, 제주도 주변지역에서 유입된 기류의 빈도가 가장 많았다.

역궤적 군집분석 결과를 기초로 기류의 유입경로별 강수 성분 농도를 비교하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5와 같이 산성화에 영향을 미치는 $nss\text{-}SO_4^{2-}$ 농도는 Cluster 1~3에서 각각 37.3, 39.9 및 32.3 μeq/L를 나타내었고, NO_3^- 농도는 각각 21.0, 19.1 및

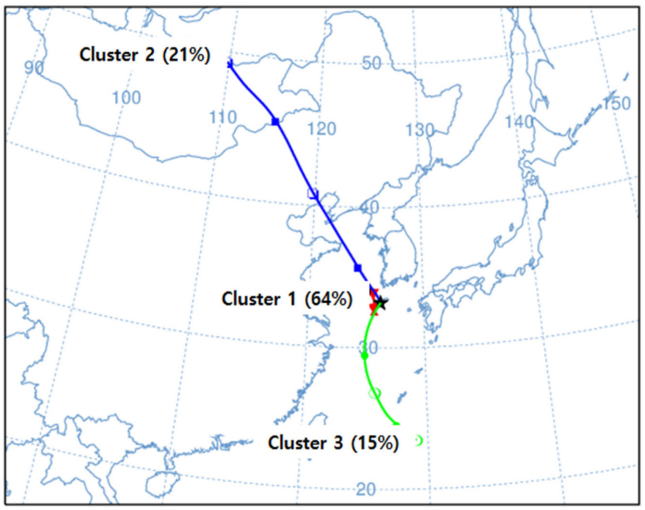

Fig. 4. Clustered five-day back trajectories of air masses corresponding to sampling date.

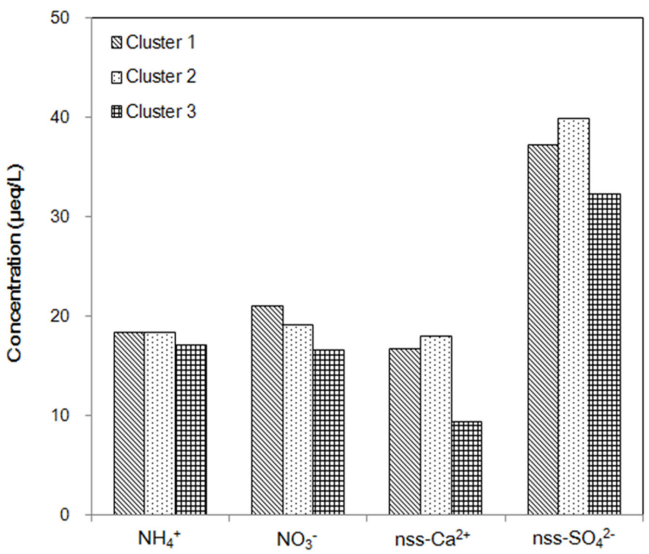

Fig. 5. Variations in NH_4^+, NO_3^-, nss-Ca^{2+}, and nss-SO_4^{2-} concentrations in relation to the three inflow types of air masses by clustered back trajectory.

16.7 μeq/L로 제주주변지역, 중국대륙, 한반도에서 기류가 유입되었을 때 높은 농도를 나타내었다. 또한 중화에 영향을 미치는 NH_4^+ 농도는 Cluster 1~3에서 각각 18.5, 18.4 및 17.2 μeq/L를 나타내었고, nss-Ca^{2+} 농도의 경우 각 군집별로 16.7, 18.1, 9.5 μeq/L로 산성음이온과 마찬가지로 Cluster 1, 2에서 높은 경향을 보였다. 이처럼 제주도 한라산 1100고지에서 주요 강수 이온성분 농도는 대체적으로 기류가 제주 주변지역, 중국대륙, 한반도에서 유입되었을 때가 북태평양(Cluster 3)에서 유입되었을 때에 비해 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 Cluster 1의 경우, 대기의 정체가 매우 심했음을 Fig. 5의 역궤적에서 확인할 수 있다. 제주지역이 비교적 청정지역이고 뚜렷한 오염 배출원이 없음을 감안하면, Cluster 1에서 이들 성분들의 농

도가 높은 것은 대기가 정체된 상태에서 비가 내렸기 때문에 국지적인 성우제거(rain out) 및 세척제거(wash out)에 기인해서 농도가 상승한 것으로 추정된다. 그리고 이러한 농도 상승 역시 외부에서 유입된 공기가 정체된 상태에서 강수에 오염물질이 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

4. 결 론

제주도 한라산 1100고지에서 채취한 강수의 이온성분 분석 결과로부터 배경지역 대기경계층 강수의 오염특성을 조사한 결과는 다음과 같은 특징을 나타내었다.

강수의 부피가중평균 pH는 4.95로 약산성을 띠었고, 전기전도도는 15.1 μS/cm, 이온세기는 0.153±0.174 mM로 전체 강수 시료 중 46.6% 정도가 순수 강수의 수준을 유지하였다.

강수 산성화에 따른 이온성분의 농도는 pH 4.50 이하에서 무기산 음이온인 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-의 농도가 높은 반면, pH 5.00 이상일 때에는 상대적으로 NH_4^+ 및 nss-Ca^{2+} 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 무기산(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-)과 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-)의 산성화 기여율은 각각 91.4%, 8.6%로 대기경계층인 한라산 1100고지에서는 주로 무기산에 의해 가수의 산성화가 일어나는 것으로 확인되었다. 반면에 NH_3와 $CaCO_3$에 의한 중화율은 각각 30.1%, 25.2%로 대부분 이들 두 성분에 의해 중화가 일어나는 것으로 평가되었다. 또한 이들 산성 음이온(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-) 농도 합과 수소이온 및 염기성 양이온(H^+, NH_4^+, nss-Ca^{2+}) 농도 합 간의 상관계수는 0.975로 높은 상관성을 이들 성분들이 강수의 산성화와 중화에 중요한 역할을 하는 것으로 조사되었다.

역궤적 군집분석을 통해 기류의 유입 경로별로 강수의 산성화와 중화 특성을 비교한 결과, 중국대륙 및 한반도에서 기류가 유입되었을 때 주요 성분 농도가 더 높은 경향을 보였다. 반면에 북태평양에서 기류가 유입되었을 때에는 강수성분들이 낮은 농도를 나타내어 대기경계층에 위치한 한라산 1100고지 강수는 장거리 수송 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2015년 제주대학교 혁신지원사업에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. H. Niu, Y. He, X. X. Lu, J. Shen, J. Du, T. Zhang, T. Pu, H. Xin, and L. Chang, “Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain region, Southwestern China”, *Atmospheric Research*, **2014**, 144, 195-206.
2. J. O. Bu, J. M. Song, S. H. Shin, W. H. Kim, and C. H. Kang, “Ionic composition and pollution characteristics of precipitation in Jeju Island during 2009-2014”, *Analytical Science & Technology*, **2016**, 29, 19-28.
3. 김기주, 부준오, 김원형, 이윤상, 현동림, 강창희, “2009~2010년 제주지역 강우의 오염 특성 연구”, *한국대기환경학회지*, **2013**, 29, 818-829.
4. Y. J. Kim, “A study on Charaacteristics of Long-range Transport Aerosol by Transport Patterns in Northeast Asia”, **2010**, Ph. D. Dissertation, Konkuk University, Korea.
5. A. I. Calvo, F. J. Olmo, H. Lyamani, L. Alados-Arboledas, A. Castro, M. Fernández-Raga, and R. Fraile, “Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002-2006)”, *Atmospheric Research*, **2010**, 96, 408-420.
6. 김상백, 최병철, 오숙영, 김산, 강공언, “한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성”, *한국대기환경학회지*, **2006**, 22, 15-24.
7. L. Hordijk, W. Foell, and J. Shah, “Chapter 1. RAINS-ASIA: An Assessment Model for Air Pollution in Asia”, **1995**, Phase-Final Report.
8. J. Kurokawa, T. Ohara, T. Morikawa, S. Hanayama, G. Janssens-Maenhout, T. Fukui, K. Kawashima, and H. Akimoto, “Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2013**, 13, 11019-11058.
9. D. E. Lee, “Long-Term Monitoring of Precipitation Components and Pollution Characteristics at Jeju Island”, **2014**, Ph. D. Dissertation, Jeju National University, Korea.
10. EANET, “Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001-2011”, **2013**, Network Center for EANET.
11. J. M. Song, J. O. Bu, W. H. Kim, H. J. Ko, and C. H. Kang, “Composition and emission characteristics of fine particulate matters at the 1100 Site of Mt. Halla during 2011-2012”, *Analytical Science & Technology*, **2016**, 29, 209-218.
12. R. R. Draxler and G. D. Rolph, HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model

access via NOAA ARL READY Website, http://ready.arl.noaa.gov/ HYSPLIT_traj.php, 2013.
13. R. R. Draxler, HYSPLIT_4 User' Guide, NOAA Technical Memorandum ERL ARL_230, 35pp, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php, 1999.
14. R. Sequeira and F. Lung, "A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong", *Atmospheric Environment*, **1995**, 29, 2439-2447.
15. M. Krämer, M. Schüle, and L. Schütz, "A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements", *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3291-3300.
16. A. Avila, "Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain fot the period 1983-1994", *Atmospheric Environment*, **1996**, 9, 1363-1365.
17. 기상청, "지구대기감시보고서", **2014**, 169-193.
18. H. Sakihama, M. Ishiki, and A. Tokuyama, "Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan", *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 2320-2335.
19. Y. Huang, Y. Wang, and L. Zhang, "Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986-2006 at Shenzhen City, China", *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 3740-3750.
20. Y. Cao, S. Wang, G. Zhang, J. Luo, and S. Lu, "Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China", *Atmospheric Research*, **2009**, 94, 462-469.
21. Y. I. Tsai, L. Y. Hsieh, S. C. Kuo, C. L. Chen, and P. L. Wu, "Seasonal and rainfall-type variations in inorganic ions and dicarboxylic acids and acidity of wet deposition samples collected from subtropical East Asia", *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 3535-3547.