

청정 지역 강우의 분석 : 1997-1998년 한라산 1100 고지와 제주시 강우의 특성

Analysis of Rainwater in Clean Air Area : Characteristics of Rainwater at 1100 Site of Mt. Halla and Cheju City in 1997-1998

강창희 · 김원형 · 홍상범 · 이기호¹⁾ · 홍민선²⁾ · 심상규³⁾
제주대학교 화학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾아주대학교 환경공학과,
³⁾한국과학기술연구원 지구환경연구센터
(1999년 4월 6일 접수, 1999년 10월 19일 채택)

Chang-Hee Kang, Won-Hyung Kim, Sang-Beom Hong,
Ki-Ho Lee¹⁾, Min-Sun Hong²⁾ and Shang-Gyoo Shim³⁾

Department of Chemistry, Cheju National University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Cheju National University*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Ajou University*

³⁾*Global Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

(Received 6 April 1999; accepted 19 October 1999)

Abstract

The rainwater samples were collected from the 1100 Site of Mt. Halla and Cheju city during the period of March in 1997 to August in 1998, and the major soluble ions were analyzed. The confidence of analytical data was confirmed by using the comparison methods such as ion-balance, electric conductivity and acid fraction, all of which correlation coefficients were above 0.94. The ionic strengths lower than 10^{-4} M, the basis for the pure rainwater, were found in 47% and 38% at 1100 Site and Cheju city, respectively. The precipitations in Cheju city were more influenced by the oceanic effect than those in 1100 Site. The acidity contribution was mainly by SO_4^{2-} and NO_3^- in both areas, and the organic acids have contributed to the acidity with only 5~7%. The neutralization factors by NH_3 were about 46% at both 1100 site and Cheju city, whereas those by CaCO_3 were 11% and 15% at 1100 site and Cheju city respectively, and the free acidity were both about 35% in average. From the MSA analysis, it was found that the air in Cheju island has been influenced by the pollution from the other areas. The sources of the rainwater components in 1100 Site and Cheju city were also studied with a factor analyzing way, and the most probable factors were found to be anthropogenic, oceanic, and soil-sourced. The results of multiple regression analysis have shown that SO_4^{2-} was dissolved mostly in the form of H_2SO_4 , CaSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and NO_3^- was in the form of HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and NH_4NO_3 .

Key words : rainwater, confidence of analytical data, organic acid, MSA, neutralization factor

1. 서 론

화석연료의 사용량 증가는 각종 대기오염물질의 방출과 함께 강수의 산성화를 심화시키고 있으며 최근 고도의 산업화로 더욱 급진전되고 있다. 산성비는 중공업의 발전과 밀접한 관계가 있으며 북미, 서유럽 등의 선진국 뿐만 아니라 구소련, 동유럽, 중국, 인도 등과 같은 개발도상국에서도 그 피해가 심각한 것으로 조사되고 있다. 특히 남부 스칸디나비아 지역, 유럽 서부의 공업지대, 북미 동부지역의 경우 연료 사용량이 많은 중공업 밀집 지역으로 현재도 pH 4.0에 가까운 산성비가 빈번히 내리고 있으며 이들 지역에서는 산성비 문제가 국가간 분쟁을 유발해 복잡한 외교문제(정상회담과 임근옥, 1992)로 비화되기도 했다. 동아시아 지역 역시 높은 인구 밀도와 최근의 급격한 에너지 소비 증가로 다량의 대기오염물질들을 방출하고 있다. Bhatti 등(1992)에 의하면 1990년에 2,900만톤이던 이 지역에서의 SO₂ 방출량이 2010년에는 유럽(3,900만톤)과 미국(1,600만톤)의 총 예상 방출량보다도 더 많은 7,500만톤 정도가 될 것으로 예측(Carmichael *et al.*, 1997)하고 있다. 동아시아 국가들 중에서도 우리나라와 인접한 중국은 급속한 공업화로 가장 많은 대기오염물질을 방출하는 것으로 알려지고 있다. 중국의 SO₂ 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배 정도 더 증가할 것으로 예측(Arndt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997)되고 있다. 중국이 이처럼 다량의 SO₂를 배출하고 있는 것은 아직도 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있고 대부분 황함량이 높은 저질 석탄을 사용하기 때문이다. 특히 중국의 동부 공업지대에서 발생된 다량의 아황산 가스는 편서풍을 타고 장거리 이동(문길주 등, 1997; 김양균 등, 1990)되어 한반도 지역 강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상된다. 이러한 중국 등 주변 국가의 오염영향을 파악하기 위해서는 자체 오염원이 없는 청정지역에서 그 농도를 측정해야 한다. 제주 지역은 현재 국내에서 가장 청정도가 높은 지역이면서 중국과 일본의 중앙에 위치하여 주변국 특히 중국의 오염 영향을 측정하기에 지리적으로 아주 적합한 지역(Arimoto *et al.*, 1996; Carmichael *et al.*, 1995)이다. 따라서 제

주 지역에서의 대기오염 변화(Kim *et al.*, 1998a, b; Chen *et al.*, 1997)는 지속적으로 측정, 관리할 필요가 있고, 이 지역 강우 역시 정밀한 특성 분석이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

강우의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 화석연료의 연소 과정에서 발생하는 황산화물과 질소산화물이며 이들을 강한 산성물질로 전환시키는 과정에서 오존, 과산화수소, 과산화물(HOO·, ROO· 등), 탄화수소 등이 큰 역할을 하고 있다. 이외에도 유기산, MSA(methanesulfonic acid) 등이 강수의 산성화에 기여하고 있으나 이들의 기여도는 황산화물과 질소산화물에 비해 비교적 낮다. 그러나 열대우림의 청정지역에서는 유기산의 기여도가 매우 큰 것으로 조사(Galloway *et al.*, 1989; Keene *et al.*, 1988)되었으며 대부분 기체상으로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 반면에 MSA는 해양기원의 DMS(dimethyl sulfide)에 의해 비인위적 요인으로 생성되며 대부분 2.0 μm 이하의 미세분진에 분포(Hansen and Eatough, 1991)하여 빗물에 용해되는 것으로 밝혀지고 있다. 그러나 국내에서는 아직 유기산, MSA와 같은 미량 성분들의 기여도 및 특성에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구는 국내에서 청정지역으로 알려져 있는 한라산 1100 고지와 상대적으로 오염도가 클 것으로 예상되는 제주도 지역에서 강우를 채취하고 각종 강우 이온들을 분석하여 분석 메이타의 신뢰도를 확인하고 제주 지역 강우의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

2. 실험방법

2.1 강우 시료의 채취

강우 시료는 한라산 1100 고지(33°21'N, 126°27'E)와 제주도 지역(제주대학교 건물 옥상, 33°26'N, 126°33'E)에서 동시에 채취하였다. 1100 고지 강우는 신일상사에서 제작한 모델 SL-4-001(채수구 내경 253 mm) 자동채취기를 사용하여 1997년 3월부터 1998년 8월까지 일주일 단위로 총 64개의 시료를 채취하였다. 자동채취기는 강우시 자동으로 덮개가 열리고 강우가 끝나면 덮개가 닫히도록 빗물센서가 부착되어 있다. 제주도 강우는 1996년 10

월부터 1997년 5월까지의 자체적으로 제작한 수동 채취기를 사용하여 채취하였고 이 후 1998년 8월까지의 1100 고지와 동일한 자동 채취기를 사용하여 강우시마다 총 108개의 시료를 채취하였다. 수동 채취기는 채수구 내경이 337mm인 polyethylene 원통 깔대기와 PVC 덮개를 자체적으로 제작하여 사용하였다. 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하였다. 채취된 강우는 실험실로 옮긴 후 일부를 채취하여 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 밀봉하여 4°C 냉장 보관한 상태에서 주요 이온 분석에 사용하였다. 또 일부는 분취하여 -20°C 냉동고에 보관한 후 필요시 냉장고에서 녹여 유기산 및 MSA 분석 시료로 이용하였다.

2.2 강우 시료의 분석

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

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였고, 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급시약과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. 이들 음이온의 분석조건은 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 50 µL, 용리액 2.4 mM Na₂CO₃/2.25 mM NaHCO₃이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC과 ASRS를 사용하였다. F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻ 성분 역시 IC로 분석하였다. 분석 조건은 유속 2.5 mL/min, 시료주입량 25 µL, 용리액 0.25 mM NaOH/5 mM NaOH이며, 분리관과 suppressor는 IonPac AG11 및 IonPac AS11과 ASRS이고, 전도도검출기를 사용(Jaffrezou *et al.*, 1998; Hofmann *et al.*, 1997; Andrieu *et al.*, 1987)하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였으며, NH₄⁺는 인도페놀법으로 분석하였다. 이 때 분석용 표준용액은 Merck사의 1000 ppm 표준용액을 희석하여 사용하였고, NH₄⁺ 분석용 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준급 (NH₄)₂SO₄와 초순수를 사용하여 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석 데이터의 신뢰도 조사

3.1.1 이온수지 비교

강우 시료의 경우 일반적으로 시료의 매트릭스가 같고 유사한 성분들이 함유되어 있기 때문에 주요 성분들간의 이온수지(ion balance) 즉 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관관계수 값이 클수록 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가할 수 있다. 표 1은 강우 시료 분석 결과들에 대해 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합을 계산하여 두 양간의 상관관계와 불균형도(%)를 나타낸 것(심상규 등, 1994; Miles *et al.*, 1982)이다. 1100 고지와 제주시의 강우 분석 결과에서 상관계수(r)는 각각 0.981, 0.980으로 높은 선형관계를 보였고, 불균형도 역시 대부분 20% 미만으로 비교적 편차가 작은 것으로 조사되었으며, 분석 데이터의 신뢰도는 양호한 것으로 확인되었다.

3.1.2 측정 전도도와 이론 전도도 비교

용액의 이온 농도가 충분히 낮아서 이온들 사이의 상호작용을 거의 무시할 수 있을 때 이온 성분들의 전도도는 그 농도에 의해 결정되며, 일반적으로 이온세기가 10⁻⁴M 이하인 용액에서는 이온 성분들의 당량 전도도 및 농도를 이용하여 용액의 전도도를 계산(Sequeira *et al.*, 1995)할 수 있다. 빗물의 경우 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이러한

Table 1. Data quality control parameters and % imbalance.

Regression results	% imbalance ¹⁾		
1100 Site			
Number of points	64	< 10% imbalance	34
Slope	0.9927	10% ~ 20% imbalance	17
Intercept	6.4099	20% ~ 50% imbalance	13
Correlation coefficient (r)	0.981	> 50% imbalance	0
Cheju City			
Number of points	108	< 10% imbalance	42
Slope	0.9316	10% ~ 20% imbalance	31
Intercept	7.3986	20% ~ 50% imbalance	28
Correlation coefficient (r)	0.980	> 50% imbalance	7

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

방법으로 이론 전도도를 계산하더라도 큰 오차를 발생시키지 않으며 이를 측정 전도도와 비교하면 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 분석 데이터를 이용하여 계산한 이론 전도도와 측정 전도도 사이의 상관관계를 비교한 결과 두 전도도 간의 상관계수(r)는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.989, 0.993으로 우수한 상관성을 나타내었다.

3.1.3 산분율 비교

빗물에 용해된 이온들의 산분율(acid fraction, AF)은 수소이온과 양이온 또는 음이온의 농도를 알면 식(1)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다. 또 전도도와 pH를 측정하면 농도가중 평균당량전도도(concentration-weighted mean equivalent conductivity)를 이용하여 식(2)에 의해 산분율을 계산(Kramer *et al.*, 1996)이 가능하며, 두 가지 방법으로 계산된 AF값을 비교하면 보다 포괄적인 방법으로 분석 데이터의 신뢰도를 확인할 수 있다.

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

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

식에서 $\bar{A}_{eq_{Cat}}$ 는 양이온들의 농도가중 평균당량전도도이고, $\bar{A}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도이며, $\bar{A}_{eq_{H^+}}$ 는 H⁺의 당량 전도도(Kramer *et al.*, 1996; Peters and Klemm, 1989)이다. 식(1)과 식(2)에 의해 산분율을 구하고 두 가지 방법에 의해 계산한 산분율의 상관관계를 도시한 결과 두 경우의 AF간에는 상관계수(r)가 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 0.966, 0.936으로 우수한 상관성을 보였으며 본 연구의 분석 데이터는 높은 신뢰도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

3.2 강우 시료의 분석 결과

한라산 1100 고지와 제주시 지역에서 채취한 총 172개 강우 시료들에 대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 주요 성분들을 분석하여 그 결과를 국내 서울과 춘천 지역(김만구 등, 1999), 그리고 국외 홍콩(Tanner, 1999)에서의 강우 분석 결과와 표 2에

비교하였다. 이 때 H⁺의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고, HCO₃⁻의 농도는 [HCO₃⁻] = 10^(pH-11.3)의 관계식(Avila, 1996; 김 건 등, 1994; Stumm *et al.*, 1981)에 의해 계산하였다. 측정된 강우의 부피가중 평균 pH는 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 4.87, 4.82로 측정 기간동안 비교적 약산성의 비가주로 내렸음을 알 수 있었다. 또 부피가중평균 전기 전도도는 1100 고지와 제주시 지역이 각각 16.0 μS/cm, 23.3 μS/cm로 제주시 지역이 다소 높은 값을 나타내었다. 빗물의 이온세기(ionic strength)를 측정된 결과(그림 1) 단순평균 이온세기는 1100 고지와 제주시 지역이 각각 0.16 mM, 0.22 mM의 값을 보였고 1100 고지 시료 중 약 47%, 제주시 지역 시료 중 약 38% 정도가 순수한 빗물의 기준인 10⁻⁴M 이하의 이온세기(Sequeira *et al.*, 1995)를 보였다.

또한 이 지역 강우의 주요 이온성분들의 당량농도는 1100 고지에서 Cl⁻ > Na⁺ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > H⁺ > NO₃⁻ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > HCOO⁻ > CH₃COO⁻ > F⁻ > HCO₃⁻ > CH₃SO₃⁻, 제주시지역에서 Cl⁻ > Na⁺ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > H⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ >

Table 2. The pH, conductivity (μS/cm) and volume-weighted mean concentrations (μeq/L) of rainwater ions.

Components	1100 Site	Cheju City	Seoul ¹⁾	Chuncheon ²⁾	Hong-Kong ³⁾
pH	4.87	4.82	4.6	4.9	4.24
Conductivity	16.0	23.3	27.7	14.1	-
H ⁺	13.4	15.2	26.4	13.6	57.7
NH ₄ ⁺	17.7	20.4	68.6	34.0	-
Na ⁺	40.4	71.6	11.6	6.5	44.0
K ⁺	3.6	5.5	3.2	2.3	3.5
Ca ²⁺	6.2	9.9	37.5	10.7	11.2
Mg ²⁺	8.0	14.3	7.5	1.4	9.7
SO ₄ ²⁻	34.6	42.0	79.5	37.2	82.8
NO ₃ ⁻	13.2	18.0	38.1	17.7	30.6
Cl ⁻	40.5	72.6	21.5	2.9	47.3
F ⁻	0.4	0.6	-	-	-
HCO ₃ ⁻	0.4	0.3	-	-	-
HCOO ⁻	1.32	1.86	-	-	-
HCOOH _T ¹⁾	1.41	2.02	-	-	-
CH ₃ COO ⁻	0.81	1.50	-	-	-
CH ₃ COOH _T ²⁾	1.37	2.81	-	-	-
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06	0.07	-	-	-

¹⁾ HCOOH_T = HCOO⁻ + HCOOH

²⁾ CH₃COOH_T = CHCOO⁻ + CH₃COOH

³⁾ Data from Seoul and Chuncheon in 1997 (김민구 등, 1999)

⁴⁾ Data from Hong Kong during March, 1994 and April, 1995 (Tanner, 1999)

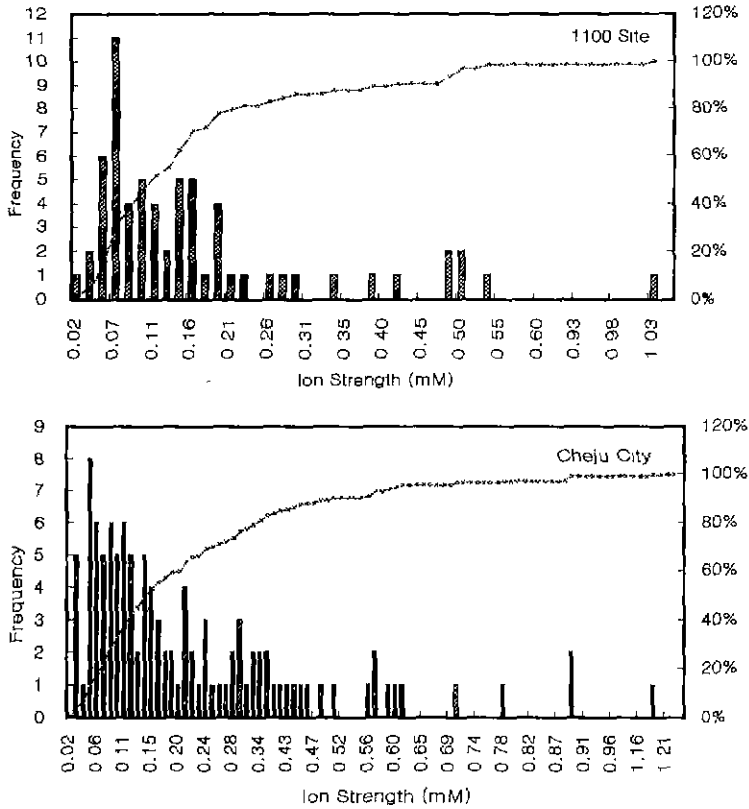


Fig. 1. Frequency distributions of the ionic strength in rainwater.

HCOO⁻>CH₃COO⁻>F⁻>HCO₃⁻>CH₃SO₃⁻의 순으로 두 지역이 비슷한 경향을 보였다. 빗물에 용해된 성분의 조성을 비교한 결과 대체적으로 1100 고지에서는 Na⁺, Mg²⁺ 함량이 양이온의 54%, Cl⁻ 함량이 음이온의 45% 정도인 반면 제주시에서는 Na⁺, Mg²⁺ 함량이 양이온의 63%, Cl⁻ 함량이 음이온의 54% 정도를 차지해 제주시 지역이 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 대도시나 내륙 지방 그리고 고지대에서 NH₄⁺ 또는 Ca²⁺가 가장 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있으나 제주 지역은 이러한 내륙 지방과는 다소 다른 경향을 보였다.

3.3 계절별 농도 변화

주요 강우 이온들의 계절별 농도 변화를 조사하여 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보면 인간의 활동과 관련이 큰 NO₃⁻과 nss-SO₄²⁻(non-

seasalt SO₄²⁻) 성분은 1100 고지에서는 봄과 겨울철에 높은 농도를 보였고 제주시에서는 겨울철이 가장 높고 다음으로 봄과 가을철에 비슷한 농도를 보였다. 제주 지역의 SO₂ 배출은 난방이 22.9%, 산업 활동 13.2%, 수송 8.0%, 화력발전이 55.9%로 기여하고 있는 것으로 조사(이동근, 1995)되고 있으나 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮기 때문에 인위적 오염원에 의한 영향은 다른 대도시 지역에 비해 상대적으로 낮고 특히 1100 고지에서는 그 영향이 훨씬 적을 것으로 보인다. 제주지역의 풍향을 보면 봄에는 북서풍, 여름에는 남동풍, 가을에는 북동풍, 그리고 겨울에는 북동 계절이 주류(Carmichael *et al.*, 1997)를 이루고 있다. 이러한 결과를 고려해 볼 때 봄철의 농도 증가는 자체 오염보다는 중국대륙으로부터 장거리 이동된 대기오염물질이 제주 지역 대기에 영향을 미치고 있는 것으로 판단되며, 특히 청정지역인 1100 고지에서 봄철 농도 증가가 이

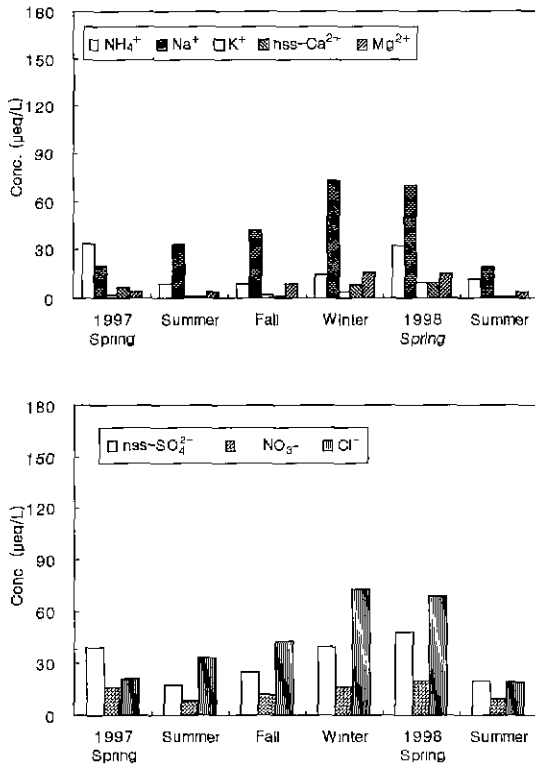


Fig. 2. Seasonal comparisons of rainwater components in 1100 Site.

를 잘 반영하는 것으로 보인다.

비해염 기원으로 알려진 염기성 양이온 NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺의 계절별 농도 경향을 보면 NH₄⁺ 성분의 경우 1100 고지에서 봄에 높은 농도를 나타냈으나 제주시에서는 뚜렷한 계절 특성을 보이지 않았다. 또한 토양의 지표 성분인 Ca²⁺은 봄철에 가장 높은

농도를 나타냈고, 다음으로 겨울철에 높은 농도를 보였으며, K⁺의 농도 역시 이와 비슷한 경향을 보였다. 반면에 해염기원의 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻은 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다.

3.4 강우의 산성화

1100 고지와 제주시 지역 강우의 산성 음이온 농도와 염기성 양이온 농도의 합을 조사하여 표 3에 비교하였다. 만일 빗물의 산성화가 표에 포함된 성분들에 의해 일어난다면 음이온 농도의 합과 수소 이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 하나 실제 음이온 농도의 합이 양이온 농도의 합보다 더 큰 값을 보였다. 이는 pH 측정이나 염기성 양이온 분석에 의한 오차이거나 아니면 일부 다른 성분들이 중화반응에 기여하고 있음을 의미(Lcgrand *et al.*, 1996)하며, 제주 지역의 경우 해양의 영향을 많이 받기 때문에 해염의 염기성 성분들이 중화작용(Galloway *et al.*, 1989)에 기여했을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 또 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비를 비교해 본 결과 제주시 강우는 1.8 정도의 값을 보였으나 1100 고지 강우는 이보다 더 큰 값을 나타냈다. 이는 두 성분의 발생 요인이 동일하지 않음을 의미하며, 제주 지역에서 발생되는 자체 오염원보다는 외부에서 유입된 대기오염물질이 제주 지역의 대기질에 영향을 주고 있을 가능성을 암시한다. 또한 산성 음이온 6종의 상대적인 조성비를 조사해 본 결과 무기산 이온인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 기여율이 1100 고지와 제주시에서 각각 95%, 92%로 주로 H₂SO₄, HNO₃가 강우의 산성화에 기여하는 것으로 조사되었다 반면에 HCOOH와 CH₃COOH의 기여도는 각각 5%, 7%로 유기산에 의한 기여도는 그리

Table 3. Volume-weighted mean concentrations (µeq/L) of protons, possible proton donors and neutralizing substances in rainwater.

1100 Site				Cheju City			
Cations		Anions		Cations		Anions	
H ⁺	13.37	nss-SO ₄ ²⁻	29.72	H ⁺	15.20	nss-SO ₄ ²⁻	33.34
nss-Ca ²⁺	4.41	NO ₃ ⁻	13.22	nss-Ca ²⁺	6.76	NO ₃ ⁻	18.03
NH ₄ ⁺	17.73	F ⁻	0.35	NH ₄ ⁺	20.41	F ⁻	0.62
Total	35.51	HCOO ⁻	1.32	Total	42.37	HCOO ⁻	1.86
		CH ₃ COO ⁻	0.81			CH ₃ COO ⁻	1.50
		CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06			CH ₃ SO ₃ ⁻	0.07
		Total	45.48			Total	55.42

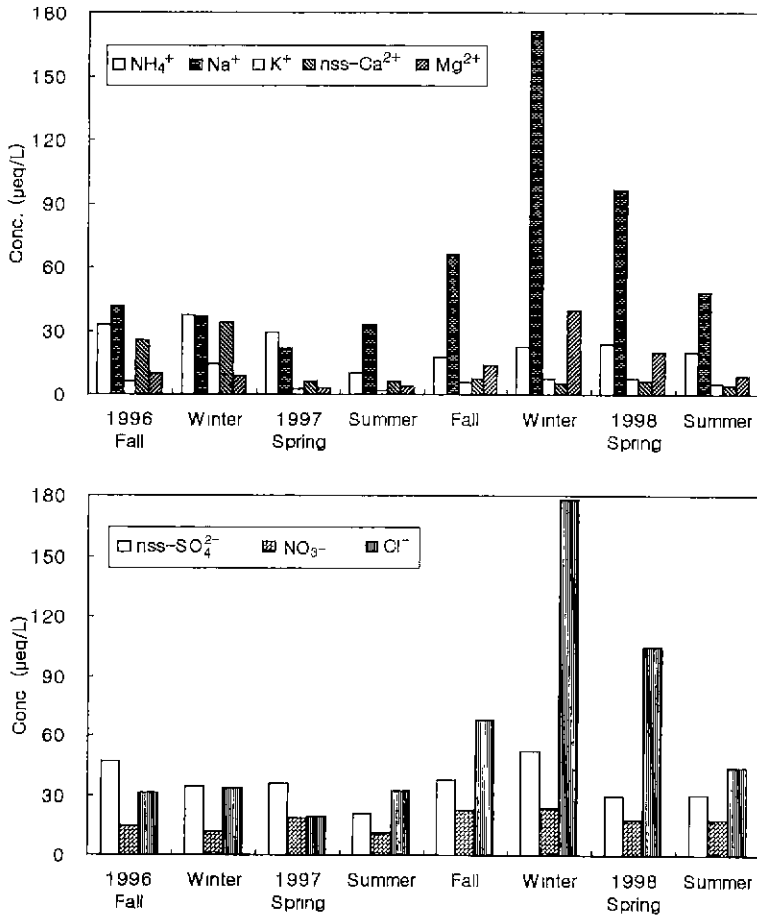


Fig. 3. Seasonal comparisons of rainwater components in Cheju City.

높지 않은 것으로 확인되었다.

3.5 강우의 중화

중화인자(neutralization factor)를 구하여 주요 염기성 인자들에 의한 중화율과 산성 기체성분의 비율을 조사하였다. 중화인자는 다음의 식 (Galloway *et al.*, 1989)에 의해 구하였으며 식에서 [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

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

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

위의 식에 의해 계절별로 중화인자를 구하여 표 4에 수록하였다. 표의 결과를 종합해 보면 NH₃에 의한 중화율은 1100 고지, 제주도 두 지점 모두 46% 정도이나 CaCO₃에 의한 중화는 1100 고지가 11%, 제주도가 15%로 조사되었다. 또 CaCO₃보다는 NH₃에 의한 중화 작용이 더 크고 대체적으로 봄과 여름철에 NH₃에 의한 중화 작용이 큰 것으로 나타났다. CaCO₃에 의한 중화는 대체적으로 봄철에 가장 크게 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 빗물의 실제 산성도와 관련된 큰 자유산성도 (free acidity)는 두 지점에서 모두 평균 35%의 범위를 보였다. 또한 산성화 및 중화과정에서 가장 기여도가 큰 주요 산성 음이온과 염기성 양이온 즉 (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻)와 (H⁺ + nss-Ca²⁺ + NH₄⁺)간의

Table 4. The comparison of neutralization factors by NH_4^+ and Ca^{2+} .

Season	1100 Site			Cheju City		
	$NF_{\text{NH}_4^+}$	$NF_{\text{Ca}^{2+}}$	Free acidity (%) ¹⁾	$NF_{\text{NH}_4^+}$	$NF_{\text{Ca}^{2+}}$	Free acidity (%) ¹⁾
1997, Spring	0.62	0.13	24	0.56	0.25	30
Summer	0.42	0.07	44	0.36	0.22	43
Fall	0.28	0.05	29	0.39	0.16	60
Winter	0.32	0.19	32	0.40	0.09	51
1998, Spring	0.51	0.15	37	0.48	0.13	19
Summer	0.43	0.06	42	0.53	0.12	30
Mean	0.46	0.11	35	0.46	0.15	35

¹⁾Free acidity (%) = $[\text{H}^+]_{\text{f}} / \Sigma (\text{acidic anions})$

상관성 (Kaya *et al.*, 1997)을 조사해 본 결과 두 양간의 설명계수 (r^2)가 0.91, 0.82로 비교적 큰 값을 보였다. 이는 빗물의 산성화 및 중화과정에서 이 둘 성분이 주로 작용하고 있고 다른 성분들의 기여도는 상대적으로 크지 않았음을 의미한다.

3.6 유기산과 MSA 영향

유기산은 식물에서 직접적으로 방출되기도 하지만 주로 식물에서 방출된 isoprene과 terpene류가 광산화반응을 일으켜 생성되거나 식물 연소에 의해 발생 (Likens *et al.*, 1987)된다 또 해양에서는 해양 미생물에서 방출되는 ethene, propene 등이 광산화되면서 유기산을 생성 (Galloway *et al.*, 1989, Keene *et al.*, 1988)한다. 반면에 인위적인 요인에 의한 유기산의 발생은 주로 화석연료의 불완전 연소에 기인하며 자동차, 난방 연료의 연소가 주 요인 (Khare *et al.*, 1997)이다. 식물에서 직접 방출되는 유기산의 경우 대체적으로 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 높은 농도를 보이거나 isoprene의 광산화반응이 용이한 조건에서는 CH_3COOH 보다 HCOOH 가 높은 특징

(Kesselmeier *et al.*, 1998; Granby *et al.*, 1997; Chebbi *et al.*, 1996; Legrand *et al.*, 1996; Sanhueza *et al.*, 1992)을 나타낸다. 식물에서 발생하는 유기산의 경우 건기보다 식물의 성장이 왕성한 봄과 여름철 우기에 그 농도가 증가하며 해양 기원의 유기산 역시 해양 생물의 활동이 활발한 봄과 여름철에 그 농도가 높은 것 (Galloway *et al.*, 1989; Keene *et al.*, 1988)으로 알려져 있다 반면에 인위적 기원의 유기산은 화석 연료의 사용량과 관계가 크기 때문에 겨울철에 농도가 증가할 가능성이 크고 자동차로부터 발생된 유기산은 계절별 변화가 크지 않을 것으로 보인다. 그러나 자동차에서 발생된 유기산의 경우 CH_3COOH 가 HCOOH 보다 높은 농도를 보이는 것으로 조사 (Chebbi *et al.*, 1996)되어 있다.

1100 고지와 제주도 지역 강우에서 HCOOH 와 CH_3COOH 의 계절별 산술평균농도를 구하여 표 5에 수록하였다. 여기에서 두 성분 모두 1100 고지보다는 제주도 지역에서 더 높은 농도를 나타내었다. 또 식물의 비성장기(9~2월)보다는 성장기(3~8월)에 더 높은 농도를 나타냈으며 HCOOH 보다는 CH_3COOH 의 농도가 더 높은 경향을 보였다. HCOOH 와 CH_3COOH 의 비율은 식물 성장기와 비성장기를 비교했을 때 1100 고지는 1.18, 제주시는 1.90으로 성장기에 더 큰 값을 나타내었다. 특히 제주시의 경우 $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 비가 1보다 훨씬 작은 값을 보이고 있는데 이는 인위적 발생에 기인한 유기산이 상당량 유입되었을 가능성이 있음을 의미한다 그러나 이를 확인하기 위해서는 자동차 배출가스의 추적자로 사용할 수 있는 CO나 NO_x 의 측정이 동시에 이루어지고 좀 더 종합적으로 해석이 되어야 할 것으로 보인다.

한편 빗물의 미량 성분인 MSA의 평균농도는 1100 고지와 제주도 지역에서 각각 $0.06 \mu\text{eq/L}$, 0.07

Table 5. The comparison of formic acid and acetic acid concentrations (arithmetic mean, $\mu\text{eq/L}$) in rainwater during growing and nongrowing seasons.

Site	Growing season ¹⁾			Nongrowing season ²⁾		
	HCOOH	CH_3COOH	$\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$	HCOOH	CH_3COOH	$\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$
1100 Site	1.97	2.16	0.91	0.73	0.95	0.77
Cheju City	2.63	4.75	0.55	1.33	4.62	0.29

¹⁾ Growing season (from March to August)

²⁾ Nongrowing season (from September to February)

µeq/L로 브라질에서 측정된 농도 0.12 µeq/L (Andreae *et al.*, 1988)보다는 낮은 값을 나타내었다. MSA는 해양기원의 DMSP(dimethylsulfoniopropionate)가 박테리아에 의해 생분해되어 발생하는 CH₃SCH₃와 OH 라더칼의 광화학반응에 의해서 생성되고 해수의 온도가 높은 여름철에 그 농도가 증가(Ginzburg *et al.*, 1998; Hansen and Eatough, 1991)하는 것으로 알려져 있다. MSA의 농도를 계절별로 비교해 본 결과 연구기간 중 1100 고지와 제주시 지역에서 동일한 경향을 보였으나 뚜렷한 계절별 특성은 나타나지 않았고 1998년 여름에 가장 높은 농도를 보였다. 또한 MSA는 해양기원의 DMS가 산화되는 과정에서 생성되기 때문에 SO₄²⁻의 생성이 해양 생물에 의한 것인지 인위적인 것인지를 구분하기 위한 추적자로 이용될 수 있다. 이는 MSA와 SO₄²⁻가 주로 미세 에어로졸에 존재하며 대기의 수송과 강하 특성이 비슷하기 때문에 MSA와 SO₄²⁻의 질량비를 알면 SO₄²⁻의 기원을 확인(Legrand *et al.*, 1998)할 수 있기 때문이다. 1100 고지와 제주시 지역의 경우 nss-SO₄²⁻/MSA의 비가 각각 183.326으로 청정지역의 기준인 18보다 아주 높게 나타났다. PEM(Pacific Experiment Mission)-West 연구 결과 동북아시아 여러 지역의 nss-SO₄²⁻/MSA값이 상당히 높은 것으로 보고되었으며 이것은 주변의 오염된 공기가 다량 유입되고 있기 때문이라고 추정(Arimoto *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996)하였다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 제주시 지역 대기도 역시 외부 오염원의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

3.7 인자 분석

강우 분석 데이터를 이용하여 SPSS 프로그램으로 인자분석(factor analysis)을 실시하고 빗물 성분에 영향을 미치는 주요 인자들을 조사하였다. MSA(measure of sampling adequacy)를 구한 결과 본 연구의 데이터들은 인자 분석에 적합한 것으로 조사되었으며 추출한 인자의 수는 고유값 1 이상, 누적 퍼센트 75%를 기준(황인조와 김동술, 1998; 김종수 등, 1996)으로 정하였다. 본 연구의 경우 4개의 인자를 추출했을 때 전체 인자 중 1100 고지는 85.8%, 제주시는 83.8%의 설명력을 보였다. 표 6의 결과와 같이 1100 고지의 경우 첫 번째 인자는 31.5%의 설명력을 보였고, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, NH₄⁺, Ca²⁺ 성

분이 높은 인자 적재치를 나타내었으며 이는 인위적 오염원과 토양의 유입에 의한 원인으로 판단된다. 두 번째는 해염 인자인 Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, K⁺이 높은 적재치를 보였고 28.4%의 설명력을 보였다. 세 번째는 HCOO⁻와 CH₃COO⁻만이 높은 인자 적재치를 나타내어 식물에 의한 영향(Chebbi *et al.*,

Table 6. Results of varimax factor matrix in 1100 Site.

Components	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4
Conductivity	0.677	0.634		
nss-SO ₄ ²⁻	0.903			0.256
NO ₃ ⁻	0.825			0.252
Cl ⁻		0.940		
HCO ₃ ⁻				-0.830
F ⁻	0.905			
HCOO ⁻			0.977	
CH ₃ COO ⁻			0.969	
CH ₃ SO ₃ ⁻				0.671
H ⁺	0.460	0.505		0.586
NH ₄ ⁺	0.779			
Na ⁺			0.933	
K ⁺			0.705	
Ca ²⁺	0.898			
Mg ²⁺		0.931		
Eigenvalue	4.72	4.26	1.98	1.91
% Variance	31.5	28.4	13.2	12.7
% Cumulated	31.5	59.9	73.1	85.8

Table 7. Results of varimax factor matrix in Cheju city.

Components	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4
Conductivity	0.587	0.776		
nss-SO ₄ ²⁻	0.902			
NO ₃ ⁻	0.882			
Cl ⁻		0.988		
HCO ₃ ⁻			0.879	
F ⁻	0.602			
HCOO ⁻				0.948
CH ₃ COO ⁻				0.943
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.690			
H ⁺	0.802			
NH ₄ ⁺	0.829			
Na ⁺		0.989		
K ⁺		0.587	0.663	
Ca ²⁺			0.904	
Mg ²⁺		0.979		
Eigenvalue	4.36	4.00	2.32	1.89
% Variance	29.0	26.7	15.5	12.6
% Cumulated	29.0	55.7	71.2	83.8

1996; Likene *et al.*, 1987)으로 판단되며, 네 번째는 적절한 인자를 추정하는데 어려움이 있었다. 또한 제주도 강우의 경우 표 7의 결과와 같이 첫 번째 인자는 29.0%의 설명력을 보였고 H^+ , NO_3^- , F^- , $CH_3SO_3^-$, NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 의 성분들이 높은 인자 적재치를 나타내는 것으로 보아 인위적 오염원의 영향으로 판단된다. 두 번째 인자는 해염 인자인 Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 이 26.7%로 비교적 큰 영향을 나타내는 것으로 확인되었다. 세 번째는 HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} 가 높은 적재치를 나타냈으며 토양기원으로 판단되며, 네 번째는 $HCOO^-$, CH_3COO^- 만이 적재 인자로 포함된 것으로 보아 식물 기원으로 추정된다. 이상과 같은 인자분석 결과 1100 고지의 강우는 인위적 오염원, 토양, 해염의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 제주도 지역 강우는 인위적 오염원과 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

3.8 다변량 회귀분석

산성비의 주요 중화 성분인 NH_3 와 $CaCO_3$ 의 상대적 기여도를 확인하기 위하여 주요 산성 음이온에 대한 염기성 양이온들 각각의 상대적인 참여 기여율을 다변량 회귀분석(multiple regression analysis)법으로 조사하였다. 산성 음이온 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 두 성분을 종속변수로 두고 H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 를 독립변수로 상대적 기여율을 계산(황인조와 김동술, 1998; Kaya *et al.*, 1997)하고 그 결과를 표 8에 수록하였다. 다변량 회귀분석 결과 1100 고지 강우에서는 $nss-SO_4^{2-}$ 의 94%, NO_3^- 의 91% 정도, 제주도 지역 강우에서는 $nss-SO_4^{2-}$ 의 85%, NO_3^- 의 68% 정도의 설명력을 보였다. 또한 1100 고지 강우에서는 94%의 $nss-SO_4^{2-}$ 에 대해 H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 가 각각 4%, 79%, 11%의 참여 기여율을 보였고, NO_3^- 와는 91% 중에서 각각 6%, 13%, 72%의 참여 기여율을 보였다. 제주도 지역 강우에서는 85%의 $nss-SO_4^{2-}$

에 대해 H^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 가 각각 13%, 11%, 61%로, NO_3^- 와는 68% 중에서 각각 11%, 3%, 54%의 참여 기여율을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 SO_4^{2-} 는 주로 H_2SO_4 , $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ 의 형태로, NO_3^- 는 대부분 HNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 의 형태로 빗물에 용해되어 있음을 통계적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

청정지역으로 알려진 한라산 1100 고지와 제주도 지역에서 강우 시료를 채취하고 주요 수용성 성분들을 분석하여 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고 강우의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 강우 성분의 조성을 비교한 결과 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ 등이 높은 농도를 보였고, 1100 고지보다는 제주도 지역이 해양의 영향을 훨씬 많이 받고 있음을 알 수 있었으며, 강우의 이온세기를 측정된 결과 한라산 1100 고지에서 약 47%, 제주도 지역에서는 약 38% 정도가 순수한 빗물의 기준인 $10^{-4}M$ 이하의 이온세기를 보였다.

2) 이온수지, 전도도, 산분율 비교법으로 강우 분석 데이터의 신뢰도를 조사한 결과 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합간의 상관계수(r)는 1100 고지와 제주도 강우에서 각각 0.981, 0.960으로 양호한 상관성을 보였다. 또 분석 결과로부터 계산한 이론 전도도와 측정 전도도간의 상관계수(r)는 각각 0.989, 0.993로 역시 큰 상관성을 보였다. 또한 수소이온 농도와 각 이온의 당량농도로부터 구한 산분율과 측정 pH 및 전기전도도로부터 구한 산분율간의 상관계수(r)는 각각 0.966, 0.936으로 양호한 상관성을 나타내었다.

3) 강우의 산성화 요인을 조사해 본 결과 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NO_3^- 의 기여율이 1100 고지와 제주도에서 각각 95%, 92%이고 유기산인 $HCOOH$ 와 CH_3COOH 의 기여율은 두 지점에서 각각 5%, 7% 정도인 것으로 확인되었다.

4) 중화인자를 구한 결과 NH_3 에 의한 중화율은 1100 고지와 제주도에서 모두 46% 정도 이었으나 $CaCO_3$ 에 의한 중화는 1100 고지가 11%, 제주시가 15%로 조사되었다. 또한 강우의 자유산성도는 두 지점에서 모두 평균 35%의 범위를 보였다.

Table 8. Fractions(%) of $nss-SO_4^{2-}$ and NO_3^- explained by H^+ , Ca^{2+} and NH_4^+ .

Site	Dependent variable	Explained by $[H^+]$	Explained by $[Ca^{2+}]$	Explained by $[NH_4^+]$	Total explained
1100 Site	$nss-SO_4^{2-}$	4	79	11	94
	NO_3^-	6	13	72	91
Cheju City	$nss-SO_4^{2-}$	13	11	61	85
	NO_3^-	11	3	54	68

5) 유기산 분석 결과 식물의 비성장기에 비해 성장기에 더 높은 농도를 나타냈으며, CH₃COOH가 HCOOH보다 큰 농도를 보였다. 또 MSA 농도를 분석하고 nss-SO₄²⁻/MSA의 질량비를 비교한 결과 1100 고지와 제주시 지역에서 각각 183, 326의 값을 보였으며, 청정지역의 기준치보다 높게 나타났다. 이는 외부의 오염된 공기가 제주 지역으로 유입되고 있음을 암시한다.

6) 강우에 용해된 성분의 기원을 확인하기 위하여 인자분석을 실시한 결과 1100 고지의 강우는 인위적 오염원, 토양, 해염의 영향을 가장 많이 받고 있으며, 제주시 지역 강우는 인위적 오염원과 해양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

7) 다변량 회귀분석법으로 주요 산성 음이온에 대한 염기성 양이온들의 상대적인 참여 기여율을 조사한 결과 SO₄²⁻는 주로 H₂SO₄, CaSO₄, (NH₄)₂SO₄의 형태로, NO₃⁻는 대부분 HNO₃, Ca(NO₃)₂, NH₄NO₃의 형태로 빗물에 용해되어 있음을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 지방대육성과제 (과제번호: 1997-002-D00317) 연구비 지원으로 수행한 연구의 일부이며 이에 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김 건, 박종용, 한화진, 허 황 (1994) 환경화학, 자연수, 천문각, 121pp
 김만구, 강미희, 임양석, 박기준, 황 훈, 이보경, 홍승희, 이등수 (1999) 산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구-춘천과 서울 강우의 화학조성 비교, 한국대기환경학회지, 15(2), 89-100.
 김중수, 이화진, 김성홍, 정중필 (1996) SPSS/PC+ 바로쓰기; 요인분석, 홍진출판사, 88pp
 문길주 등 (1997) 동북아 대기오염 정거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사 (II), 32pp
 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
 이동근 (1995) 산성비 원인물질 저감방안에 관한 연구 I-저감기술선택모형개발을 중심으로-, KETRI/1995/RE-17 연구보고서, 15-17

정성림, 임근옥 (1992) 산성비: 산성비의 논쟁배경, 원탐문화, 3pp
 황인조, 김동술 (1998) Submicron 부유분진의 화학적 조성 및 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(1), 11-23.
 Andreae, M.O., R.W. Talbot, T.W. Andreae and R.C. Hariss (1988) Formic and Acetic Acid over the Central Amazon region, Brazil J Geophys. Res. 93(D2), 1616-1624
 Arimoto R. A., Duce, D L Savorice, J.M Prospero, R. Talbot, J.D Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis and B.J Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM - West A J. Geophys. Res., 101(D1), 2011-2023.
 Arndt, R.L., G.R Carmichael and J.M Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationship in Asia, Atmospheric Environment, 32(8), 1397-1406
 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.
 Bhatti, N., B Streets and W. Foell (1992) Acid rain in Asia, Environ Manage. N.Y 16, 541-562.
 Carmichael, G.R., M. Fern, S. Adikary, J. Ahmad, M. Mohan, M S. Hong, L. Fook C.M. Liu, M. Soedomo, G Tran, K Suksomsank, D Zhao, R Arndt and L.L. Chen (1995) Observed regional distribution of sulfur dioxide in asia, Water, Air and Soil Pollution, 85, 2289-2294.
 Carmichael, G.R., M S Hong, H. Ueda, L.L. Chen, K. Murano, J K Park H. Lee, Y Km, C. Kang and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, J Geophys. Res 102(D5), 6047-6053.
 Chebbi A. and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the Troposphere, Occurrence, sources, and sinks: A review, Atmospheric Environment, 30(24), 4233-4249.
 Chen Li-Ling, Gregory R. Carmichael, Min-Sun Hong, Hiromasa Ueda, Sang Shim, Chul H. Song, Y P. Kim, Richard Arimoto, Joseph Prospero, Dennis Savoie, Kentaro Murano, John K. Park, Ho-Geun Lee and C Kang (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, J. Geophys Res., 102(D23), 28551-28574.
 Foell, W., C Green, M Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M Chadwick, S. Cinderby, T Haugland, J.P Hettelingh, L Hordijk, J. Kuylenstierna, J.

- Shah, R. Shrestha, D. Streets and Zhao D (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2277-2282
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processing controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO^- and CH_3COO^- in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Gao, Y., R. Aumoto, R.A. Duce, L.Q. Chen, M.Y. Zhou and D.Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12,610.
- Ginzburg, B., I. Chahfa, J. Gun, I. Dor, O. Hadas and O. Lev (1998) DMS Formation by Dimethylsulfoniopropionate Route in Freshwater, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2130.
- Granby, K., C.S. Christensen and C. Lohse (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmospheric Environment*, 31(10), 1403-1415.
- Hansen, L.D. and D.J. Eatough (1991) Organic chemistry of the atmosphere, *Organic Oxysulfur Compounds in the Atmosphere*, CRC Press, 222pp.
- Hofmann, U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork and J. Kesselmeier (1997) Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions, *Atmospheric Environment* 31(9), 1277-1278
- Jaffrezou, J.L., N. Calas and M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.
- Kaya, G. and G. Tuncel (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey *Atmospheric Environment*, 31(23), 3989
- Keene, W.C. and J.N. Galloway (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding, *Tellus*, 40B, 322-334.
- Kesselmeier, J., K. Bode, C. Gerlach and E.M. Jork (1998) Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions. *Atmospheric Environment*, 32(10), 1765-1775.
- Khare, P., G.S. Satsangi, N. Kumar, K.M. Kumari 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), 3872-3873.
- Kim Young Pyo, Jong Hoon Lee, Nam Jun Baik, Jin Young Kim, Shang Gyoo Shim and Chang Hee Kang (1998a) Summertime Characteristics of Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905-3915
- Kim, Y.P., S.G. Shim, K.C. Moon, C.G. Hu, C.H. Kang and K.Y. Park (1998b) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *J. Applied Meteorology*, 37(10), 1117-1126
- Kramer, M., M. schulte and L. schutz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements. *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291-3300.
- Legrand, M. and M.D. Angelis (1996) Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4129-4132.
- Legrand, M. and E.C. Pasteur (1998) Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,991-10,992
- Likens, G.E., W.C. Keene, J.M. Miller and J.N. Galloway (1987) Chemistry of Precipitation from a Remote, Terrestrial Site in Australia, *J. Geophys. Res.*, 92(D11), 13,300-13,301.
- Miles, L.J. and K.J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation chemistry data for New York, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
- Peters, K. and O. Klemm (1989) Acid fraction: a simple and useful measure in rain scavenging studies, *Atmospheric Environment*, 23(5), 1157-1162.
- Sanhueza, E., M.C. Arias, L. Donoso, N. Graterol, M. Hermoso, I. Martí, J. Romero, A. Rondon and M. Santana (1992) Chemical composition of acid rains in the Venezuelan savannah region, *Tellus*, 44B, 54-62.
- Sequeira, R. and F. Lung (1995) A critical data analysis and interpretation of the pH, ion loadings and electrical conductivity of rainwater from the Territory of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2439-2447.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry* Wiley, New York, 180pp
- Tanner, P.A. (1999) Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995. *Atmospheric Environment*, 33, 1757-1766