

## 1997~2005년 제주도 지역 강수의 산성화 및 중화 특성 연구

### Study on Acidification and Neutralization Characteristics of Precipitation in JejuCity between 1997 and 2005

강창희\* · 홍상범<sup>1)</sup> · 김원형 · 고희정 · 이순봉 · 송정민  
제주대학교 화학과, <sup>1)</sup>광주과학기술원 환경공학과  
(2006년 5월 3일 접수, 2006년 7월 7일 채택)

Chang-Hee Kang\*, Sang-Bum Hong<sup>1)</sup>, Won-Hyung Kim,  
Hee-Jung Ko, Sun-Bong Lee and Jung-Min Song  
*Department of Chemistry, Cheju National University,*  
<sup>1)</sup>*Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of  
Science and Technology*

(Received 3 May 2006, accepted 7 July 2006)

#### Abstract

Total 438 precipitation samples were collected in Jeju City between 1997 and 2005, and their major ionic components were analyzed. The comparison tests using ion balance, electric conductivity and acid fraction were performed. It was found their correlation coefficients were in the range of 0.977~0.994, indicating the good quality of collected data. The volume-weighted mean pH and electric conductivity were 4.8 and 23.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectively, with the ionic strength of  $0.23 \pm 0.20$  mM. The marine ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Cl}^-$ ), anthropogenic ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ ) and soil ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) species have contributed to the ionic components of precipitation samples with 43~74%, 16~37% and ~5%, respectively. The seasonal variations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  showed a distinct seasonality with higher concentrations in winter than summer, indicating an increase of fossil fuel consumption and a possibility of long-range transport of those pollutants from continental area along the dominant winter westerly. The levels of  $\text{nss-Ca}^{2+}$  also were appeared the highest in winter and increased comparatively in spring season, possibly due to the soil influences including the Asian Dust. The acidification contribution of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  showed 88~96%, and the free acidity was in the range of 6.0~40.1%. Interestingly, the backward trajectories for the case of upper 10%  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  levels have passed through the China continent before their arrival to Jeju. The precipitation of pH below 4.5 has been occurred frequently when the trajectory's path lied over the China continents. On the other hand, the air masses from the North Pacific area were characterized by lower 10% of  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentration, which demonstrated that air mass from the North Pacific was the cleanest among air masses moved to Jeju.

**Key words** : Precipitation, Reliability of analytical data, Acidity, Neutralization, Backward trajectory analysis

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@cheju.ac.kr

## 1. 서 론

아시아 지역의 SO<sub>2</sub> 총 배출량은 1990년에 33.7 Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 것으로 나타나고 있다. 특히 이 중 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%를, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지하는 것으로 나타나고 있다(Armdt *et al.*, 1998; Foell *et al.*, 1995). 또 아시아지역의 SO<sub>2</sub> 배출량은 연평균 4.7%로 증가하여 1997년에 46.4 Tg, 2020년에는 최대 80~110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell *et al.*, 1995). 이러한 발생량을 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많을 것으로 추측된다(Armdt *et al.*, 1998; Carmichael *et al.*, 1997). 그러나 Streets *et al.* (2000)의 모델링 연구에서는 1990년과 1997년 SO<sub>2</sub> 총배출량이 각각 33.7 Tg과 39.2 Tg으로 연평균 약 2.2% 정도가 증가한 것으로 나타나고 있다. 따라서 대부분의 아시아 국가들이 고속 경제성장을 유지하고 있어 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 배출량은 지속적으로 증가할 것으로 보이며, 이로 인한 강수의 산성화 및 오염도는 점차적으로 심화될 것으로 예측된다.

특히 우리나라와 인접한 중국은 연평균 약 10%의 급속한 경제성장으로 에너지 수요가 급증하고 있다. 그러나 중국은 현재 연료의 76%를 석탄에 의존하고 있어 세계 평균 석탄 의존도인 28%를 훨씬 웃돌고 있다(Streets *et al.*, 2000; Takahashi and Fujita, 2000). 중국의 SO<sub>2</sub> 배출량은 지난 20년간 3배 이상 증가했으며 2020년에는 1990년에 비해 최대 3배정도 더 증가할 것으로 예측되고 있다. 중국환경연감 자료에 나타난 1993~1995년의 아황산가스 배출량을 보면, 1994년에는 1.7%, 1995년에는 3.6%가 증가하였고, 1995년 중국의 아황산가스 배출량은 18,908,273톤으로 이는 우리나라의 1995년도 배출량의 10배가 넘는 수준이다. 더욱이 중국의 주요 배출 지역은 Shandong (2,319,157톤), Sichuan (2,232,803톤), Hebei (1,162,326톤)과 Shanghai (488,564톤), Beijing (382,924톤), Qingdao (351,601톤), Tianjin (326,375톤) 등의 도시지역으로 대부분 우리나라와 인접한 중국

동부지역에 위치하고 있다(Chun *et al.*, 2001; 김용표, 1999; 전영신 등, 1999; Chun *et al.*, 1998).

이에 반해 우리나라의 연간 SO<sub>2</sub> 배출량은 500,000톤 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일본, 중국, 대만)중 4.6%를 점유하며, 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비해서는 약 5% 정도이다. 또 한국의 연간 NO<sub>x</sub> 배출량은 동북아시아의 4개국 중 8%를 점유하며, 중국과 일본에서 각각 약 70%와 15%를 배출하는 것으로 조사되고 있다(강공언 등, 1999). 이처럼 주변국에서 발생된 대기오염물질들은 편서풍을 타고 장거리 이동되어 한반도 지역 강우의 산성화를 급속히 심화시킬 것으로 예상된다(Park and Lee, 2003; 문길주와 김용표, 1997).

제주시 지역의 경우 큰 산업시설이 없고 인구 밀도가 낮아서 국내 도시지역 중에는 비교적 청정한 상태를 유지하는 것으로 보인다. 그러나 자체적 오염보다는 주변 국가로부터 이동하는 월경성 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 본 연구는 이러한 제주도 지역 강수의 오염도를 장기적으로 평가한 결과이다. 이를 위해 1997년부터 2005년까지 9년간 강수를 채취하여 강수 성분들을 분석하였으며, 분석 데이터의 신뢰도 확인, 강수의 산성도 변화, 산성화 및 중화 특성 등을 통해 제주도 지역 강수의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 강수 시료의 채취

강수 시료는 해발 330 m에 위치한 제주시내 제주대학교 건물 옥상(33°26'N, 126°33'E)에서 1997년부터 2005년까지 9년간 총 438개의 시료를 채취하였다. 강수채취기(신일상사, 모델 SL-4-001)는 채수구 내경이 253 mm인 자동시스템을 사용하였고, 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하였다. 채취된 강수는 실험실로 옮겨 일부를 분취한 후 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 밀봉하여 4°C 냉장 보관한 상태에서 주요 이온 분석에 사용하였다. 또 일부는 소량 분취하여 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20°C 냉동고에 보관하고, 유기산 분석에 이용하였다(Kang *et al.*, 2003).

**Table 1. Instrumental Conditions for Ion Chromatography system.**

	Anion analysis	Cation analysis
System	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC
Column	Metrosep A-SUPP-4	Metrosep cation 1-2-6
Eluent	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2, 6-dicarboxylic acid
Suppressor	0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Non-suppressor type
Flow rate	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>
Injection volume	20 µL	100 µL

**2. 2 강수 시료의 분석**

pH 측정에는 pH 미터 (ORION사, 모델 720A)와 pH 전극 (ORION사, 모델 81-02) 을 사용하였고, 전기 전도도는 전기전도도 미터 (TOA사, 모델 CM-11P; ORION사, 모델 105)와 전극 (CVP-101P; ORION사, 모델 011050)을 사용하였다. 또한 강수이온 성분은 양이온 분석은 원자흡수분광광도법 (GBA, 모델 Avanta-P) 및 인도페놀법을, 음이온 분석은 미량 성분인 F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>을 포함하여 이온크로마토그래피법 (Dionex, 모델 DX-500 IC, IonPac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC column)을 이용하여 분석하였다 (강창희 등, 1999). 그러나 2001년 이후에는 두 대의 Metrohm Modula IC를 결합시킨 이온크로마토그래피 시스템을 사용하여 한번의 시료 주입으로 주요 양이온과 음이온을 동시에 분석하였고 자세한 분석 조건은 표 1과 같다.

**2. 3 역계적 분석**

역계적 분석은 NationalOceanicandAtmospheric Administration (NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또한 역계적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다 (김나경 등, 2004). 이때 FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14 층으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 1,500 m 고도를 기준으로 하였으며, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 것을 고려하여 역계적 분석의 모사시간은 5일 (120시간)로 설정하였다. 또 측정지점의 좌표는 제주대학교 (33° 26'N, 126°33'E) 지점을 설정하였다.

**Table 2. Data quality control parameters (number of samples; 438).**

Parameter	Correlation coefficient (r)	Slope	Intercept
Ion balance	0.991	0.8921	5.648
Conductivity	0.994	0.992	1.094
Acid fraction	0.977	1.072	0.002

**3. 결과 및 고찰**

**3. 1 분석 데이터의 신뢰도 조사**

강수 시료의 분석은 용해된 미량 성분을 측정해야 하기 때문에 시료 채취 및 보관, 시료 전처리, 분석 방법 등에 따라 그 결과가 크게 달라질 수 있으며, 따라서 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 반드시 확인할 필요가 있다. 본 연구의 분석 데이터 신뢰도는 이온수지 비교, 전기전도도 비교, 산분율 (acid fraction, AF) 비교의 3가지 방법으로 확인하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

강수 시료의 주요 성분들에 대한 분석이 정량적으로 이뤄진 경우, 이온 수지는 양호한 상관성을 나타낸다. 그리고 강수 시료는 비교적 이온 함량이 낮기 때문에 이온 성분들의 당량 전도도와 이온농도를 이용하여 계산한 이론전도도 간에도 양호한 상관성을 보여야 하며, 이 결과로부터 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다. 또 다음의 식 (1)과 식 (2)에 의해 산분율을 계산하고 두 양을 비교하는 포괄적인 방법으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가할 수 있다 (Kramer *et al.*, 1996).

$$AF = \frac{[H^+]}{[Cat]+[H^+]} = \frac{[H^+]}{[An]} \tag{1}$$

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

식에서  $\sigma$ 는 측정 전도도,  $\bar{\Lambda}_{eq_{Ca}}$ 는 양이온들의 농도 가중 평균당량전도도,  $\bar{\Lambda}_{eq_{An}}$ 은 음이온들의 농도가중 평균당량전도도이며,  $\bar{\Lambda}_{eq_{H^+}}$ 는  $H^+$ 의 당량 전도도이다 (Peters and Klemm, 1989).

표 2의 결과와 같이 주요 성분들 간의 이온수지, 즉 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합 간의 상관계수는 0.991로 조사되었고, 측정전도도와 계산전도도 간의 상관계수 역시 0.994로 높은 상관성을 나타내었다. 또 앞의 식(1)과 (2)에 의해 계산된 양들 간의 상관계수 역시 0.977로 높은 상관성을 보였다. 이처럼 3가지 방법에 의해 비교한 상관계수는 모두  $r=0.9$  이상의 높은 상관성을 보이고 있고, 본 연구의 분석 데이터들은 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 조사되었다.

또한 강수 분석에서 데이터의 분산도는 일반적으로 0.5를 기준으로,  $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$ 의 값이 0.5 이하일 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다(심상규 등, 1994). 이 때 0.5의 기준은 설정 원칙에 따라 정하기보다는 연구자의 연구 목적에 따라서 임의로 설정하기도 한다. 실제로 Galloway 등은 초창기 연구에서 이를 10%로 제한할 것을 제안하였으나, 그 후의 연구에서는 25%로 설정하고 있다. 그리고 특성 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없으면 이를 다소 완화시킬 수도 있다(Galloway and Keene, 1989; Liken *et al.*, 1987).

본 연구에서 분석된 데이터의 분산 정도를 확인하기 위하여  $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$ 의 비율을 구하여  $T_{Cation}$ 과의 관계를 그림 1에 도시하였다. 그림의 결과와 같이 본 연구의 분석 데이터는 전체 438개 중에서 93%가 0.5, 79%가 0.25, 40%가 0.1의 범위 내에 존재하였고, 이 방법에서 역시 분석 데이터는 양호한 신뢰도를 나타내는 것으로 조사되었다. 또  $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$ 의 비는 농도가 높을수록 낮아 양이온합과 음이온합 간의 불균형도(% imbalance)가 감소하고, 농도가 낮을수록 상대적으로 증가하는 경향을 보였다(심상규 등, 1994; Miles and Yost, 1982).

### 3.2 강수 시료의 분석 결과

제주시 지역에서 채취한 총 438개 강수 시료들에

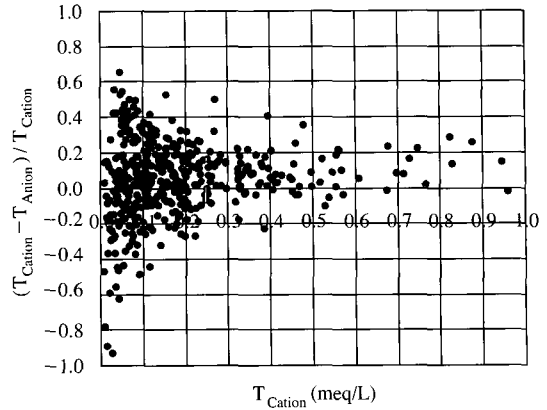


Fig. 1. Scattergrams of  $(T_{Cation} - T_{Anion})/T_{Cation}$  versus  $T_{Cation}$  of precipitation sampled from 1997 to 2005 at Jeju City.

대해 pH, 전기전도도를 측정하고, 주요 성분들을 분석한 결과를 표 3에 나타내었다. 이 때  $H^+$ 의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였고,  $HCO_3^-$ 의 농도는  $[HCO_3^-] = 10^{(pH-11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다 (Avila, 1996; 김 건 등, 1994; Stumm and Morgan, 1981). 측정된 강수의 부피가중평균 pH는 4.8로 측정 기간 동안 비교적 약산성의 비가 주로 내렸음을 알 수 있었고, 부피가중평균 전기전도도는  $23.0 \mu S/cm$ 로 조사되었다. 강수의 이온세기(ionic strength)를 측정된 결과 단순평균 이온세기는  $0.23 \pm 0.20 mM$ 의 값을 보였고 전체 시료 중 약 31% 정도가 순수한 빗물의 기준인  $10^{-4} M$  이하의 이온세기를 보였다 (Sequeira and Lung, 1995).

강수의 산성도에 관한 환경부(1999) 자료에 따르면 1994~1998년 사이 국내 강우의 부피 가중 평균 pH는 4.7~4.9 범위로 지역 간 또는 시간에 따른 큰 변동을 보이지 않는 것으로 조사되었다. 제주시 지역의 본 연구 결과 역시 이러한 선행 연구와 비슷하게 지속적으로 약한 산성을 띠고 있는 것으로 나타났다. 또 연구 기간의 pH 빈도 분포를 보면 최빈값은 4.7이고 94%가 pH 5.6 이하를 보였으며, pH 4.5 이하의 경우가 33%를 차지한 것으로 조사되었다. 이 같은 강수의 산성도 결과는 한반도 주변국인 일본, 중국의 배경 지역 및 한반도 배경지역의 평균 pH(~4.8)와 거의 일치하는 것이다. 그러나 배경지역에서 pH 5.6 이하의 산성우 발생빈도가 ~80%, pH 4.5 이하의 강

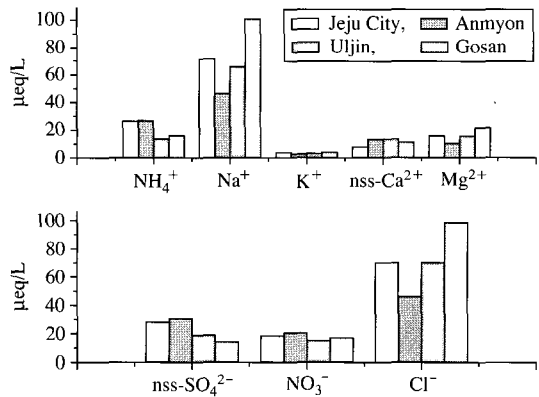
**Table 3. Volume-weighted mean pH, conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), and concentrations ( $\mu\text{eq}/\text{L}$ ) of species in precipitation at Jeju City.**

Year	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
pH	4.9	4.9	5.0	4.8	4.6	4.7	4.8	4.9	4.8
Conductivity	18.6	24.5	13.3	20.5	28.9	27.7	17.9	21.4	34.6
H <sup>+</sup>	16.6	13.2	10.0	14.7	21.3	21.0	16.1	12.4	17.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.9	19.4	14.3	16.3	22.5	20.4	28.1	40.8	54.8
Na <sup>+</sup>	40.2	91.5	38.5	46.7	76.3	136.4	48.8	66.7	96.7
K <sup>+</sup>	4.1	10.5	3.5	2.1	3.4	2.0	1.1	1.4	6.1
nss-Ca <sup>2+</sup> <sup>a</sup>	9.0	2.1	4.4	9.7	14.2	9.8	7.0	2.2	13.0
Mg <sup>2+</sup>	7.0	18.0	11.7	12.2	17.8	22.8	12.2	11.7	28.6
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>b</sup>	31.8	30.3	16.0	27.5	39.1	22.6	20.3	19.1	45.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	16.8	16.9	10.6	16.2	23.8	19.4	14.2	17.8	29.0
Cl <sup>-</sup>	40.2	92.4	40.9	53.8	76.6	121.1	44.4	70.5	88.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3
F <sup>-</sup>	0.6	0.4	0.3	0.6	2.2	1.3	1.3	-	-
HCOO <sup>-</sup>	1.0	2.5	1.9	1.3	3.1	0.6	2.9	-	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.8	1.7	1.0	1.3	1.7	0.4	1.1	-	-
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0 <sub>5</sub>	0.0 <sub>7</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>5</sub>	0.0 <sub>1</sub>	0.0 <sub>5</sub>	-	-

<sup>a</sup>[nss-Ca<sup>2+</sup>]=[Ca<sup>2+</sup>]-0.04 × [Na<sup>+</sup>]. <sup>b</sup>[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-0.25 × [Na<sup>+</sup>]

산성우 발생 빈도가 10~30%로 조사된 선행 연구 결과에 비하면 다소 높은 값을 보이고 있고, 산성비의 빈도가 비교적 높은 것으로 확인되었다 (김상백 등, 2006).

또 1997년부터 2005년까지 강수 성분의 농도변화를 연도별로 비교해 본 결과, 해염기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 함량은 48~74%로 나타났고, 최근 3년간 이들 성분의 조성비는 50%를 유지하였다. 이는 이 지역의 강수가 해양의 영향을 많이 받고 있음을 의미한다. 이 중 Na<sup>+</sup>은 38.5~136.4  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2002년에 136.4  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 가장 높고, 1999년에 38.5  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 가장 낮은 농도를 보였다. Cl<sup>-</sup> 성분 역시 이와 유사하게 40.2~121.1  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2002년에 121.1  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 1997년에 40.2  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도를 나타내었다. 또 인위적 오염원 성분들의 경우, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (non-seasalt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)는 16.0~45.5  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 범위를 보였고, 2005년에 45.5  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 최대, 1999년에 16.0  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 최소 농도를 나타내었다. 다음으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 14.3~54.8  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 54.8  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 최대, 1999년에 14.3  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 최소 농도를 보였다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 10.6~29.0  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2005년에 29.0  $\mu\text{eq}/\text{L}$ , 1999년에 10.6  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 농도를 나타내었다. 이들 인위적 오염기원 성분들의 전체 함량은 16~37%를 차지하였고, 최근 3년의 조성비는 30% 정도를 유지하



**Fig. 2. Intercomparison of ions for precipitation at background sites in Korea and at Jeju City (The ion concentrations for precipitation at Jeju City and Anmyon were VWM from 1997 to 2004, at Uljin and Gosan from 1998 to 2004) (Kim et al., 2006).**

는 것으로 조사되었다. 또한 토양의 지표성분인 nss-Ca<sup>2+</sup>의 경우 2.1~14.2  $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도 범위를 보였고, 2001년에 14.2  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 로 최고 농도, 1998년에 2.1  $\mu\text{eq}/\text{L}$ 의 최소 농도를 나타내었으며, 전체 성분의 5% 이내 조성을 보였다. 본 연구의 측정결과를 국내의 주요 배경지역(안면도, 울진, 고산)의 측정 자료와 비교한 결과(그림 2), 해양 기원성분(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>)은 고산 지역 다음으로 제주시가 높은 농도를 보였

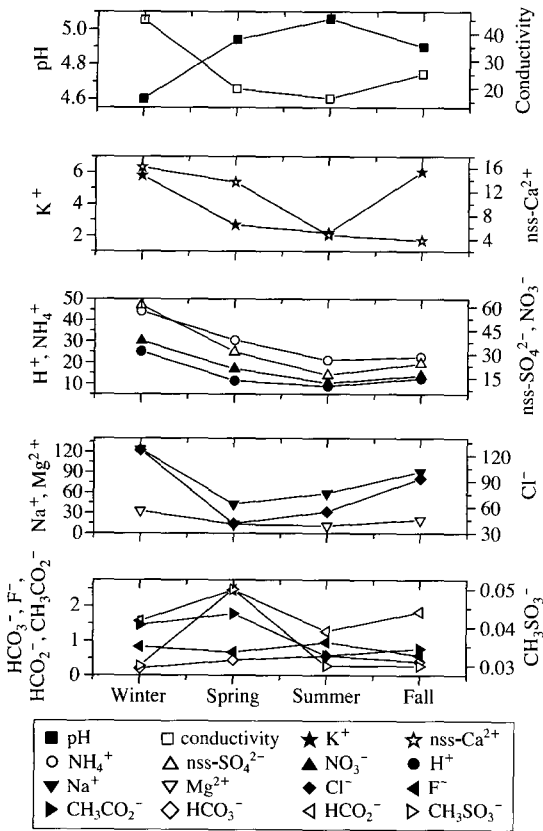


Fig. 3. Seasonal variations of volume-weighted mean concentrations ( $\mu\text{eq/L}$ ) of pH, conductivity ( $\mu\text{S/cm}$ ), and species in precipitation at Jeju City.

다. 그리고 인위적 기원의 성분들 ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )은 고산, 울진보다는 높고, 안면도와는 비슷한 수준을 나타내었다.

또한 그림 3에 주요 강수 성분들과 pH, 전기전도도에 대한 계절별 변화 추이를 비교하였다. 그림에서 보듯이 pH는 겨울철에는 가장 낮고 여름철에 높은 반면, 전기전도도는 겨울철에 높고 여름철에 낮은 역상관 관계를 나타내었다. 이러한 특징은 주요 강수 성분들의 계절별 변화 추이와도 매우 밀접한 관계를 보인다. 즉,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 를 제외한 모든 강수 성분들의 농도가 여름철에 가장 낮고, 겨울철에 가장 높은 경향과도 잘 일치한다. 이는 세정효과가 크고 남풍이 우세한 여름철에 청정한 대기질을 유지하고, 세정효과가 작고 상대적으로 북서풍이 우세한 겨울철에 대기질이 악화되고 있음을 의미한다. 특히 인위적 기원

의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분들의 경우 겨울철에 농도가 가장 높고, 다음으로 봄, 가을의 순으로 높은 추세를 보였다. 이러한 결과는 우선적으로 에너지 사용량과 상관성이 큰 것으로 판단되며, 또 북서계절 풍향이 우세한 시기에 농도가 증가하는 것으로 보아 대륙에서 발생한 대기오염물질의 유입과도 무관하지 않을 것으로 추정된다. 또  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 겨울철과 봄철에 거의 비슷한 수준으로 높은 농도를 보이고, 여름과 가을에는 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 이 역시 북서풍이 우세한 계절에 농도가 크게 증가하는 것으로 보아 지역적인 영향보다는 대륙에서 이동한 토양 입자의 영향에 기인하는 것으로 추정된다(박민하 등, 2002). 반면에 해양기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  농도는 겨울철에 가장 높아, 북서풍이 강한 겨울철에 해양입자의 비산이 많이 일어나고 있는 것으로 판단된다.

### 3.3 강수의 산성화 및 중화 특성

강수의 산성도를 평가하기 위한 방법으로 자유산성도 (free acidity)가 이용된다. 자유산성도는  $\text{H}^+$ 을 내놓는 물질의 당량농도 합과 대기화학적으로 염기성으로 작용하는 물질의 당량농도 합을 구하여 중화 정도를 파악하는 것이다 (Draaijers *et al.*, 1997; 김석진 등, 1994; Galloway and Keene, 1989). 제주도 지역 강수에서 산성 음이온 농도와 염기성 양이온 농도의 합, 중화인자, 자유산성도를 조사하여 표 4에 비교하였다. 특히, 이들의 강수의 산성도 차이에 따른 특성을 조사하기 위하여, 4 가지 pH 구간을 설정하고 각각의 값들을 비교하였다. 결과에서 보듯이 산성 음이온 5종의 상대적인 조성비는 산성도에 따라 무기산 이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 88~96%로 주로 이들 성분에 의해 강수의 산성화가 진행되는 것으로 조사되었다. 반면에 유기 음이온 성분들에 의한 기여도는 2.5~10.0%로 유기산에 의한 기여도는 그리 높지 않은 것으로 확인되었다.

만일 빗물의 산성화가 표 4에 포함된 성분들에 의해 일어난다면 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 본 연구의 결과에서는 강수의 산성도가 커질수록 음이온 농도의 합이 양이온 농도의 합에 비해 크고, 산성도가 작아짐에 따라 음이온에 비해 양이온 농도의 합이 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 중화인자와 자유산성도 간에 밀접한 관계가 있고, 강

**Table 4. Volume-weighted mean concentrations ( $\mu\text{eq/L}$ ) of protons, possible proton donors and neutralization factors by  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  in rainwater.**

pH $\leq$ 4.5				4.5 < pH $\leq$ 5.0			
Cations		Anions		Cations		Anions	
$\text{H}^+$	50.4	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	71.8	$\text{H}^+$	17.8	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	29.1
$\text{nss-Ca}^{2+}$	14.7	$\text{NO}_3^-$	49.8	$\text{nss-Ca}^{2+}$	7.3	$\text{NO}_3^-$	19.0
$\text{NH}_4^+$	46.6	$\text{F}^-$	1.0	$\text{NH}_4^+$	28.6	$\text{F}^-$	0.9
-	-	$\text{HCOO}^-$	1.7	-	-	$\text{HCOO}^-$	1.6
-	-	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.4	-	-	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.9
Total	111.6	Total	125.7	Total	53.8	Total	51.6
$NF_{\text{NH}_4^+}$		0.38		$NF_{\text{NH}_4^+}$		0.60	
$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$		0.12		$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$		0.15	
Free acidity (%) <sup>a</sup>		40.1		Free acidity (%)		34.6	

5.0 < pH $\leq$ 5.5				5.5 < pH			
Cations		Anions		Cations		Anions	
$\text{H}^+$	6.6	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	12.1	$\text{H}^+$	2.3	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	23.0
$\text{nss-Ca}^{2+}$	3.2	$\text{NO}_3^-$	9.0	$\text{nss-Ca}^{2+}$	22.9	$\text{NO}_3^-$	12.1
$\text{NH}_4^+$	17.4	$\text{F}^-$	0.6	$\text{NH}_4^+$	22.1	$\text{F}^-$	0.9
-	-	$\text{HCOO}^-$	1.7	-	-	$\text{HCOO}^-$	1.6
-	-	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.8	-	-	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.1
Total	27.3	Total	24.2	Total	47.3	Total	38.6
$NF_{\text{NH}_4^+}$		0.83		$NF_{\text{NH}_4^+}$		0.63	
$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$		0.15		$NF_{\text{nss-Ca}^{2+}}$		0.65	
Free acidity (%)		27.3		Free acidity (%)		6.0	

<sup>a</sup>Free acidity (%):  $[\text{H}^+]_{\text{eq}} / \sum(\text{acidic anions})$

수의 산성도가 클수록 중화인자의 값은 감소하며, 자유산성도는 증가함을 의미한다. 그리고 강수의 실제 산성도와 자유산성도는 매우 밀접한 관계에 있음을 확인할 수 있었고, 연구 결과에서 자유산성도는 산성도가 증가함에 따라 6.0%에서 43.1%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

또 강수의 중화 특성을 중화인자를 구하여 조사하였다. 중화인자는 식 (3)과 식 (4)에 의해 구하였으며, 식에서  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway et al., 1989).

$$NF_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (3)$$

$$NF_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \quad (4)$$

연구 결과,  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율은 pH < 4.5인 강산성의 강수인 경우 39% 정도이고, 강수의 pH가 증가

할수록 서서히 증가하여 pH가 5.5 이상의 경우 69% 까지 증가하고 있음을 확인할 수 있었다.  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화는 강산성의 강수의 경우 12%, 강수의 산성도가 약화됨에 따라 65%에 가까운 값을 보였다. 또한 강수의 산성도가 pH > 5의 경우에는  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화 기여율의 합이 100%에 이르는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 강수에 해리되는 산성 물질을 중화시킬 수 있는 충분한 염기성 물질이 존재한다는 것을 보여주는 것이다. 특히 pH가 5.6 이상의 경우,  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화 기여율이 증가하여,  $\text{NH}_3$ 의 중화 기여율과 거의 비슷한 값을 나타내었고, 이는 염기성 토양입자가 강수에 유입되어 pH가 상승되었음을 의미한다.

또한 주요 산성 음이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 합과,  $\text{H}^+$  및 주요 염기성 양이온인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 합 간의 상관성을 조사하여 그림 4에 나타내었다. 산성 음이온 농도 합 ( $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ )과 수소이온 및 염기성 양이온의 농도 합 ( $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]$ ) 간의

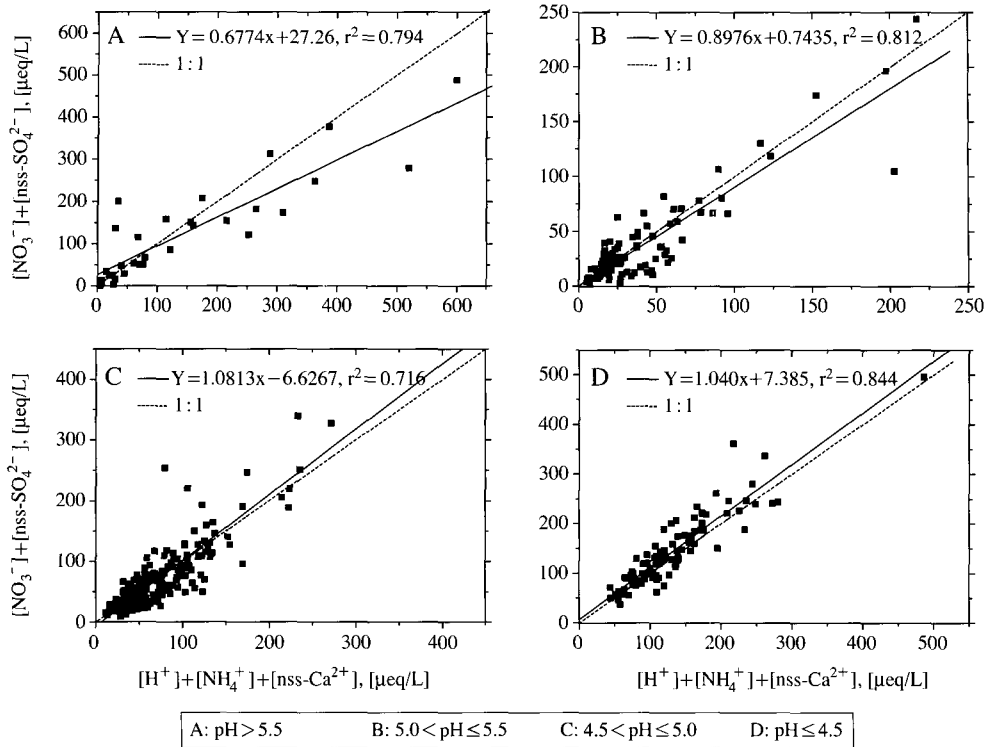


Fig. 4. Scattergrams of  $[NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}]$  and  $[H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}]$  according to pH divisions of precipitation.

상관성을 비교했을 때 이들 두 양 사이의 상관성이 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 반면에 상관성이 낮을수록 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kaya and Tuncel, 1997). 강수의 pH에 따른 이들의 상관성을 조사해 본 결과, 모두 결정계수( $r^2$ )가 0.70 이상의 비교적 큰 값을 나타내었다. 그리고 회귀분석을 실시한 결과, pH 5 이하인 경우 기울기가 1에 매우 근접한 값을 보이고 있으나, 1:1 관계식을 보면 주로 산성 음이온 농도의 합이 더 크게 나타나고 있다. 그러나 pH가 5 이상의 경우에는 기울기가 1보다 작은 값을 보이고, 1:1 관계식을 보면,  $H^+$  및 염기성 양이온 성분의 농도 합이 산성 음이온 농도의 합에 비해 크게 나타나고 있다. 이러한 결과는 산성 음이온과 염기성 양이온의 상대적 양에 의해 결정되는 강수의 산성도를 잘 설명해주고 있다. 즉, 산성도가 증가할수록 산성 음이온 농도의 합이  $H^+$  및 염기성 양이온 농도의 합보다 상대적으로 증가하고,

산성도가 감소할수록  $H^+$  및 염기성 양이온 농도의 합이 산성 음이온의 농도 합보다 더욱 증가하는 특성을 보여주고 있다.

### 3.4 공기계의 이동 경로와 강수 산성도

강수의 산성화에는 대체로 황산화물과 질소산화물의 기여도가 크고, 이외에 유기산, MSA (methane sulfonic acid) 등이 어느 정도 기여하고 있다. 동북아 지역에서 배출되는 인위적 대기오염물질 역시 이들 성분들이 주류를 이루고 있다. 2002년을 기준으로 중국, 일본, 한국의 배출량을 비교해 보면, 황산화물의 경우 각각 19,266,000톤, 585,506톤, 501,753톤이다. 또 질소산화물의 경우 일본과 한국이 각각 869,113톤, 1,106,260톤을 배출하고 중국은 이보다 훨씬 더 많은 양을 배출하는 것으로 조사되고 있다. 그리고 중국의 경우 석탄 사용에 기인한 아황산가스 배출이 가장 큰 비중을 차지하고 있는 반면에 상대적으로 한국과 일본은 질소산화물이 많이 배출되는



특성을 나타낸다. 또 아황산가스 배출량이 질소산화물  
 물에 비해 배출량 규모면에서 10배 이상 많은 것으

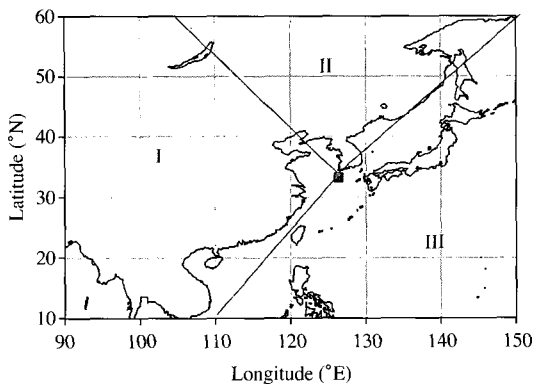


Fig. 5. Sectional classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from jeju; I: China, II: Siberia & Korea, III: Japan & Northwest pacific.

로 나타나고 있다. 이러한 황산화물과 질소산화물은  
 기체 또는 염 상태로 다른 대기오염물질들과 함께  
 장거리 이동이 가능하다.

대기오염물질의 국가 간 월경(transboundary) 문제  
 가 인접 국가들 간에 민감한 분쟁거리로 부각되면서  
 장거리이동 현상을 규명하기 위한 방법으로 역궤적  
 분석법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 고층 기상  
 자료를 이용하여 일정 시간별로 공기의 이동을 추적  
 하고 유적선을 분석하는 방식으로 행해진다. 본 연구  
 에서는 9년간의 총 438개 강수시료 중 인위적 기원  
 의 지표성분인  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 성분을 대상으로  
 역궤적 분석을 실시하였다. 이들 농도가 높은 상위  
 10% (44개)와 농도가 낮은 하위 10% (44개)를 선택  
 하여 역궤적 분석을 실시한 결과를 그림 5~7에 수  
 록하였다(Sinya and Hiroshi, 2006). 역궤적 분석 결과  
 는 제주도를 중심으로 주변지역을 I(중국대륙), II(한  
 국 및 시베리아 지역), III(일본 및 북태평양지역)의  
 세 구역으로 나누고, 측정 지점으로 이동한 공기괴

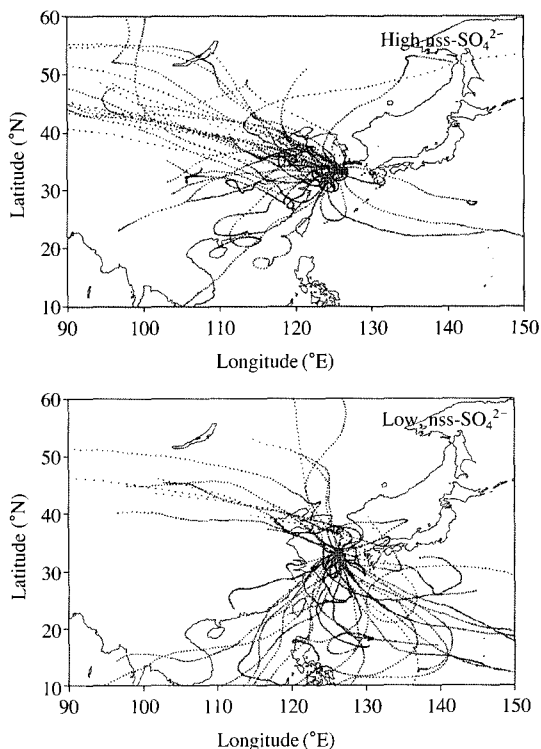


Fig. 6. Backward trajectories corresponding to high (upper figure) and low (lower figure) 10% of  $nss-SO_4^{2-}$  concentrations.

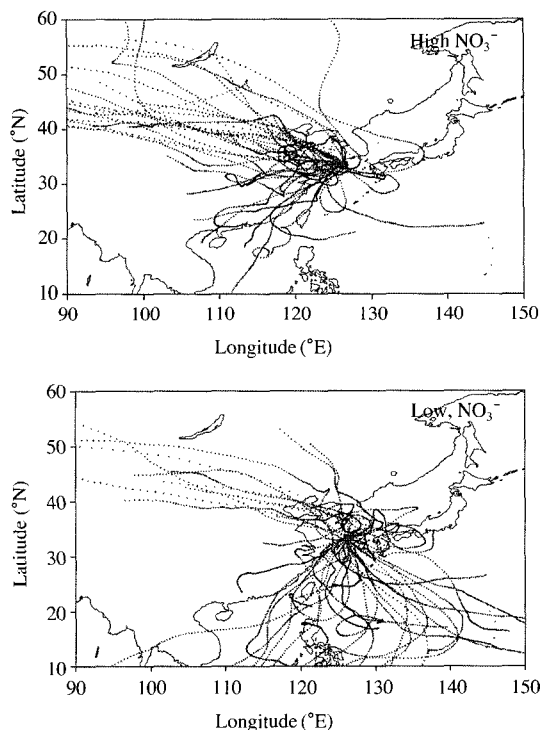


Fig. 7. Backward trajectories corresponding to high (upper figure) and low (lower figure) 10% of  $NO_3^-$  concentrations.

(air mass)의 이동경로를 비교하였다.

먼저 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 기준으로 상위 10%와 하위 10%에 해당하는 공기괴의 이동 경로를 비교해 보면, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 높을 때 약 84.1%가 중국대륙에서, 11.4%가 일본 및 북태평양지역에서 발원한 공기괴가 제주 지역으로 유입된 것으로 조사되었다. 반면에 농도가 낮을 때에는 22.7% 정도가 중국대륙에서, 65.9%가 일본 및 북태평양에서 발원한 공기괴가 제주 지역으로 유입된 것으로 나타났다. 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우를 보면, 고농도 시 약 88.6% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기괴가 제주 지역으로 이동하였고, 9.1%가 일본 및 북태평양지역, 2.3%가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 제주지역으로 이동하였다. 반면에 저농도 시에는 약 31.8% 정도가 중국대륙에서 발원된 공기가 제주 지역으로 이동하였고, 63.7%가 일본 및 북태평양지역, 4.5%가 우리나라 및 시베리아 지역에서 발원되어 제주 지역으로 공기괴가 유입되었음을 알 수 있었다. 이처럼 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 상대적으로 높은 경우를 보면, 공기의 이동

경로가 주로 중국 대륙>일본 및 북태평양>한국 및 시베리아의 지역 순인 것으로 조사되었다. 반면에 농도가 낮은 경우에는 공기의 유입 경로가 일본 및 북태평양>중국 대륙>한국 및 시베리아 순으로 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 대체적으로 공기괴가 중국대륙을 거쳐 제주지역으로 이동하는 서풍계열의 풍향일 때 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 상승하고, 북태평양을 거쳐 제주지역으로 이동하는 남풍계열의 풍향에서 이들 성분들의 농도가 상대적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 분포가 각각 상위 10%일 때와 하위 10%일 때 강수의 pH 변화를 조사하였고, 그 결과를 그림 8에 도시하였다. 그림의 결과와 같이, 이들 성분들은 상위 10% 고농도 시에 강수의 pH가 4.5에서 최빈수를 나타내었다. 반면에 하위 10% 저농도 시에는 강수 시료의 pH가 5.0~5.5 범위를 나타내어, 저농도 시에 산성도가 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 산성음이온의 농도변화에 따른 공기괴의 이동경로와 강수의 산성도 변화를 중

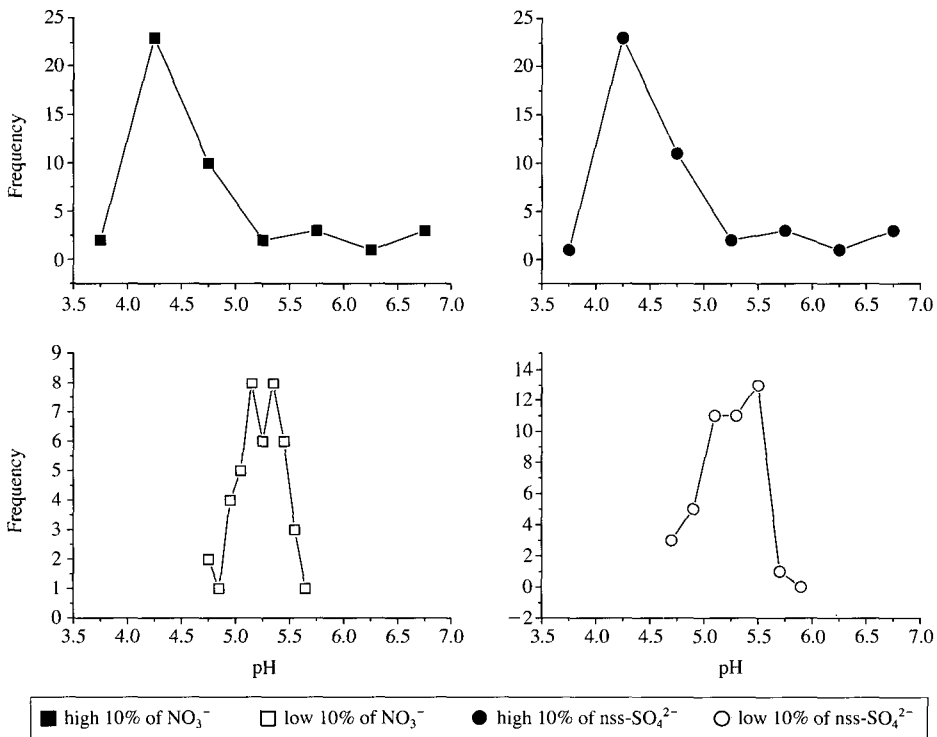


Fig. 8. pH frequency distributions of precipitation corresponding to high 10% and low 10% of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

합적으로 고려하면, 제주 지역 강수의 산성도는 강수 발생 시 공기의 이동 경로와 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었고, 특히, 중국대륙을 경유하여 제주도로 공기가 이동할 때 상대적으로 강수의 산성도가 상승하고 있음을 확인할 수 있었다 (Zhiwei *et al.*, 2006).

#### 4. 결 론

제주시 지역에서 강수 시료를 채취하고 주요 성분들을 분석하여, 분석 데이터의 신뢰도를 확인하고 강수의 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 이온수지 비교법, 전기전도도 비교법, 산분율 비교법으로 강수 분석 데이터의 신뢰도를 조사한 결과, 상관계수(r)가 0.977~0.994의 범위를 보였고, 매우 우수한 상관성을 나타내었다.

2) 연구 기간 동안 제주도 지역 강수의 부피가중평균 pH는 4.8, 연도별로는 pH 4.7~5.0의 범위로 약산성을 나타내었고, 부피가중평균 전기전도도는 23.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다, 이온세기는  $0.23 \pm 0.20 \text{ mM}$ 이었고, 전체 시료 중 약 31% 정도가 순수한 빗물의 기준인  $10^{-4} \text{ M}$  이하의 이온세기를 보였다. 또 강수 성분은 해염 성분이 48~74%, 인위적 기원 성분들이 16~37%, 토양 성분이 5% 미만의 조성을 보였다.

3) 강수의 산성화 요인을 조사해 본 결과,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 88~96%이고, 유기산의 기여율은 2.5~10.0% 정도인 것으로 확인되었다. 또 중화율과 자유산성도는 강수의 pH에 따라 다른 결과를 보였고,  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율은 38~83%,  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화율은 12~65%이었다. 또한 강수의 자유산성도는 pH가 낮아질수록 6.0%에서 40.1%로 증가하여 실제의 강수의 산성도와 매우 밀접한 관계에 있음을 알 수 있었다.

4) 역계적 분석을 실시한 결과,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 높은 상위 10% 강수들의 경우, 공기피의 이동경로가 중국대륙, 북태평양과 일본, 그리고 한국 및 시베리아 지역 순으로 높은 빈도를 보였고, 이 때 강수의 pH는 약 4.5 정도에서 최빈수를 나타내었다. 반면에 농도가 낮은 하위 10% 강수들의 경우, 공기피의 이동 경로가 일본 및 북태평양, 중국 대륙, 한국

및 시베리아 지역 순으로 높은 빈도를 보였고, 이 때 pH는 5.0~5.5의 범위를 나타내는 것으로 조사되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005년도 제주대학교 학술연구비의 지원에 의해 연구되었다.

#### 참 고 문 헌

강공언, 오인교, 김희강(1999) 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학현상, 한국대기환경학회지, 15(4), 393-402.

강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규(1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997-1998년 한라산 1100고지와 제주도 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 555-566.

김 건, 박종용, 한화진, 허 황(1994) 환경화학; 자연수, 천문각, 121 pp.

김나경, 김용표, 강창희, 문길주(2004) 고산에서 측정된 일차상 질산염 농도 특성: 1998-2002년 PM2.5와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1), 119-128.

김상백, 최병철, 오숙영, 김 산, 강공언(2006) 한반도 배경지역(안면, 울진, 고산) 강수의 산성도와 화학특성, 한국대기환경학회지, 22(1), 15-24.

김석진, M. Krieter, 정재춘, 정형근(1994) 산성강수와 물의 순환, 한국대기보전학회지, 10(3), 163-166.

김용표(1999) 동북아시아지역 대기오염 현황 : 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15(2), 211-217.

문길주, 김용표(1997) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전 협력방안에 관한 조사(I), 32pp.

박민하, 김용표, 강창희(2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정 자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.

심상규, 강창희, 김용표(1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.

전영신, 부경은, 김지영, 이미혜, 최재천, 신도식, 정관영, 김남욱, 이영복, 박기준, 민희경, 조경숙(1999) 황사현상과 관련된 에어로솔 특성 연구, 기상연구소(MR990A20).

환경부(1999) 지구규모 대기환경 기초 및 기반 기술-산성비 감시 및 예측 기술 개발, 환경부 보고서.

Arndt, R.L., G.R. Carmichael, and J.M. Roorda(1998) Sea-

- sonal 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.
- 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.
- Kang, C.H., W.H. Kim, and W. Lee (2003) Chemical Composition Characteristics of Precipitation at Two Sites in Jeju Island, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(3), 363-368.
- Chun, Y., J. Kim, J.C. Choi, and H.M. Cho (1998) Number Concentration of Aerosol in Seoul During the Spring time of 1998 Proceedings on 14th International Clean Air & Environment Conference, 8-22 October 1998, Melbourne, Australia.
- Chun, Y.S., K.O. Boo, J.Y. Kim, S.U. Park, and M.H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(16), 18461-18469.
- Draaijers, G.P., E.P. Van Leeuwen, P.G.H. De Jong, and J.W. Erisman (1997) Base-cation deposition in Europe - Part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest nutrition, *Atmospheric Environment*, 31(24), 4159-4163.
- FiNaL run meteorological data (2005) <http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/fnl.pl>
- 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 D. Zhao (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  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Han, Z., H. Ueda, and T. Sakurai (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime. *Atmospheric Environment*, 40, 2360-2373.
- Hybrid single particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (2005) [http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp\\_info](http://www.arl.noaa.gov/ready/hysp_info)
- 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.
- Kramer, M., M. schule, and L. schutz (1996) A method to determine rainwater solutes from pH and conductivity measurements, *Atmospheric Environment*, 30(19), 3291- 3300.
- Likene, 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.
- Miles, L.J. and K.J. Yost (1982) Quality analysis of usgs precipitation Chemistry data for new york, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2892-2898.
- Park, S.U. and E.H. Lee (2003) Long-range transport contribution to dry deposition of acid pollutants in South Korea. *Atmospheric Environment*, 37, 3967-3980.
- Peters, K. and O. Klemm (1989) Acid fraction: a simple and useful measure in rain scavenging studies, *Atmospheric Environment*, 23(5), 1157-1162.
- 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.
- Seto, S. and H. Hiroshi (2006) Precipitation chemistry in western Japan: Its relationship to meteorological parameters. *Atmospheric Environment*, 40, 1538-1549.
- Streets, D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985-1997, *Atmospheric Environment*, 34, 4413-4424.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1981) *Aquatic chemistry*, Wiley, New York, 180pp.
- Takahashi, A. and S. Fujita (2000) Long-term trends in nitrate to non-sea salt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 4551-4555.