

## 안면도와 고산 기후변화감시소에서 채취한 강수 성분의 조성 및 중화 특성(2008~2017년)

고희정 · 정지영 · 김은실 · 이상삼\* · 류상범  
국립기상과학원 환경기상연구과

(접수일: 2019년 7월 12일, 수정일: 2019년 9월 27일, 게재확정일: 2019년 10월 17일)

### Composition and Neutralization Characteristics of Precipitation at the Anmyeon-do and Gosan GAW Stations from 2008 to 2017

Hee-Jung Ko, Jiyoung Jeong, Eun-Sil Kim, Sang-Sam Lee\*, and Sang-Boom Ryoo

*Environmental Meteorology Research Division, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Korea*

(Manuscript received 12 July 2019; revised 27 September 2019; accepted 17 October 2019)

**Abstract** Precipitation samples were collected at the GAW Stations in Anmyeon-do and Gosan for 10 years (2008-2017) to analyze pH, electrical conductivity and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{F}^-$  ions. From the analysis, the correlation between pH and rainfall, the composition of precipitation and comparison with other regions, and the results of neutralization characteristics by seasonal and pH were determined. In the comparison of ion balance and conductivity for the validation of analytical data, the correlation coefficients were within the range of 0.996~0.999, implying good linear relationship. The volume-weighted pH of the Anmyeon-do and Gosan areas were 4.7 and 4.9, respectively. The pH of the rainfall was affected by washout and rainout in both areas. The ionic strength of precipitation at Anmyeon-do and Gosan were  $0.42 \pm 0.63$  mM and  $0.37 \pm 0.75$  mM, indicating about 27.6% and 35.3% of the total precipitation as per a pure precipitation criterion ( $10^{-4}$  M), respectively. The composition ratio of ionic species were 44.7% and 57.5% for marine sources ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), 40.6% and 22.2% for the secondary inorganic components ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), and 5.6% and 4.0% for the soil source ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ), respectively. The neutralization factor of Anmyeon-do and Gosan were 0.43~0.65 and 0.34~0.48, and the neutralization factors of calcium carbonate were 0.15~0.34 and 0.25~0.30, respectively. Thus, both regions have the highest rate of neutralization caused by ammonia. As pH increased in Anmyeon-do and Gosan, change in calcium carbonate became greater than that in ammonia.

**Key words:** Precipitation, GAW Stations, pH, composition, neutralization factor

## 1. 서 론

대기 오염물질이 배출되면 대기 중에서 확산, 이동, 응집, 이차오염물질로의 전환 등의 과정을 거치면서

부유하다가 건성침적(Dry Deposition)과 습성침적(Wet Deposition)에 의해 지표면으로 떨어지게 된다(Kang et al., 2006b). 건성침적은 가스 또는 입자상 물질이 중력에 의해 지면에 도달하는 것이며, 습성침적은 강우와 강설, 안개 등에 의해 대기 중의 가스 및 입자상 물질이 제거되는 과정이다. 또한 습성침적은 rainout과 washout으로 구분되며, rainout은 오염물질이 운적과 빙적의 응결핵이 되어 제거되는 과정으로 구름 안에서의 세정작용(in-cloud scavenging process)이라 한

\*Corresponding Author: Sang-Sam Lee, Environmental Meteorology Research Division, National Institute of Meteorological Science, 33, Seohobuk-ro, Seogwipo-si, Jeju-do 63568, Korea.  
Phone: +82-64-780-6565, Fax: +82-64-738-6512  
E-mail: sangsam.lee@korea.kr

다. 반면에 washout은 생성된 빗방울이 떨어질 때 대기 중 가스 및 입자상 오염물질에 의해 흡수 및 흡착되는 것을 의미하며 구름아래에서 일어나기 때문에 구름아래에서의 세정작용(below-cloud scavenging process)이라 한다(Tanner et al., 1997; Kang et al., 2006b). 따라서 습성침적은 가스 및 입자상 물질의 용해 또는 혼합하여 대기 중에 부유하는 오염물을 제거시키거나 이동시키는 역할을 한다(Bang et al., 2003). 특히 대기 중  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  성분은 습성침적 중 산성비를 유발하고, 가스상이기 때문에 확산에 의한 국지 오염이 광역오염으로 확대될 수 있다고 알려져 있다(Bu et al., 2016). 따라서 1970년대에 산성비를 유럽과 북미에서는 광역적인 오염으로 분류하였으며, 특히 1977년에는 EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme)을 설립하여 유럽 전 지역을 관할하는 산성 퇴적물 측정 네트워크를 구성하였다. 또한 미국은 NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program)를 통해 장기간 모니터링을 하며 산성비에 대해 지속적인 관리를 하고 있다(Bu et al., 2016). 우리나라 환경부에서도 1983년부터 산성비 자동측정망을 설치하여 운영해 오고 있으며, 그 외에도 산성비 연구가 꾸준히 진행되고 있으나, 국가간 강수 성분의 화학적인 비교는 많지 않은 실정이다(Kim et al., 1998).

1989년 국제연합(UN)의 특별기구인 세계기상기구(WMO)에서 기후변화의 원인이 되는 지구대기 화학·물리적 조성에 대한 과학적 관측자료와 자연·인위적 대기조성 변화정보를 제공하기 위해 지구대기감시프로그램(Global Atmosphere Watch, GAW)을 시작하였다. 본 연구가 진행된 장소인 안면도, 제주도 고산은 기상청에서 운영중인 기후변화감시소로서 GAW에서 권고하는 온실가스, 반응가스, 에어로졸, 대기복사, 총대기침적 분야 등으로 총 37종의 요소를 관측하고 있다. 따라서 본 연구에서는 안면도와 고산 기후변화감시소에서 2008~2017년까지 최근 10년간 강수시료를 채취한 후, 각 시료의 pH와 주요 이온성분을 분석하였다. 그리고 이를 기초로 한반도 강수성분의 농도 및 그에 따른 조성과 지역별 중화특성을 조사하였고, 타 지역과의 비교를 통해 연구지역의 화학적 특징을 확인하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 안면도 강수 시료 채취

안면도의 강수 시료는 해발 47 m에 위치한 안면도 기후변화감시소 건물 옥상(36.53°N, 126.32°E)에서 2008년부터 2017년까지 총 10년간 전일 09시부터 당일 09시까지 채취하였다(Fig. 1). 시료량이 적으면 분석에



Fig. 1. Map showing the measurement sites.

오류가 발생할 수 있어, 관측망에서 운영하는 표준강수량계의 최소 단위인 0.5 mm 이상인 시료만을 유효 시료로 분석하였다. 강수채취기(EIGENBRODT, NMO 191/KSDSC, Germany)는 채수구 내경이 250 mm이며, 가열기 및 냉각기와 냉장기능이 장착되어 있는 기기이다. 가열기는 겨울철에 눈이 내려 강수 입구에 쌓이고 어는 것을 방지하고, 냉각기는 기기 내의 서리를 제거한다. 또한 시료를 보관하는 부분에는 냉장기능이 있어 강수시료의 변질을 막아준다. 강수 유무, 산성도 및 전기전도도는 PC를 통하여 감시하며, 강수 채취용기는 총 9개가 설치되어 있어 사용자 지정에 따라 시간이나 일 단위로 채수할 수 있다. 채수구는 시료 채취 전후에 항상 증류수로 세척하였으며, 채취된 강수는 실험실로 옮겨 일부를 분취한 후 pH와 전기전도도를 측정하였고, 일부는 밀봉하여 4°C 냉장 보관한 상태에서 주요 이온성분분석에 사용하였다.

### 2.2 고산 강수시료 채취

고산의 강수 시료는 해발 52 m에 위치한 고산 기후변화감시소 건물 옥상(33.30°N, 126.21°E)에서 2008년부터 2017년까지 총 10년간 안면도의 강수채취방법과 동일한 방법으로 채취하였다(Fig. 1). 고산 강수채취기(KNR, APK9900, Korea)는 채수구 내경이 230 mm이며, 강수가 있을 때는 시료를 채취하고 강수가 없을 때는 건성침적물을 채취하는 구조로 되어있다. 이것은 강수채취기에 부착된 센서에 의해 자동으로

채취된다. 강수채취기는 부식에 강한 내성을 지닌 Stainless steel (SUS316, 2 mm) 재질로 본체와 도어로 구성된다. 또한 내부 히터를 장착하여 강설 또는 기기 상판에 발생할 수 있는 성에 등을 제거할 수 있다.

2.3 강수 시료의 분석

강수 시료의 pH측정을 위해 pH (Thermo사, ORION 3 STAR pH Benchtop)와 pH 전극(Thermo사, ORION 8157BNUMD ROSS Ultra pH/ATC Triode)을 사용하였고, 전기전도도는 전기전도도미터(Thermo사, ORION 3 STAR Conductivity Benchtop)와 전극(Thermo사, ORION 013005MD Conductivity Cell)을 사용하였다. 강수 시료는 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)과 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>)은 두 대의 IC (DIONEX, ICS-2000, USA)를 결합시킨 이온크로마토그래프 시스템과 AS-50 Autosampler를 사용하여 한번의 시료 주입으로 동시에 분석하였다. 이때 수용성 이온성분 분석의 기기검출한계(IDL)와 그에 따른 신뢰한계(98%)는 각각 0.18~12.53 μg L<sup>-1</sup>, 0.12~15.00%의 범위를 보였다. 또한 pH와 전도도 분석인 경우 기기검출한계와 신뢰한계는 각각 0.03~1.24, 0.2~1.2%의 범위를 보였다.

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 있다. 따라서 분석 데이터들에 대한 신뢰도를 반드시 확인할 필요가 있다. 본 연구의 분석 데이터 신뢰도를 확인하기 위해 국립기상과학원에서 발간하는 지구대기감시보고서에서 사용하는 이온수지 및 전기전도도 비교, 이온 차의 허용범위 및 전기전도도 차 허용범위 검사 등 4가지 방법을 사용하였다.

2008년부터 2017년까지 강수 시료를 사용하여, 이온수지와 전기전도도를 비교하였다. 안면도, 고산의 주요성분들 간의 이온수지, 즉 양이온당량농도 합과 음이온당량농도의 합간의 상관계수는 각각 0.996, 0.999로 조사되었고, 측정전도도와 이론전도도간의 상관계수 역시 각각 0.997, 0.999로 높은 상관성을 보였다. 이처럼 두 지역 모두 r=0.9 이상의 높은 상관성을 나타내, 본 연구의 분석데이터들의 신뢰도는 양호한 것으로 조사되었다. 따라서 본 강수 시료의 품질관리를 한 결과 10년간 안면도와 고산 강수의 유효시료는 각각 636개와 694개이다.

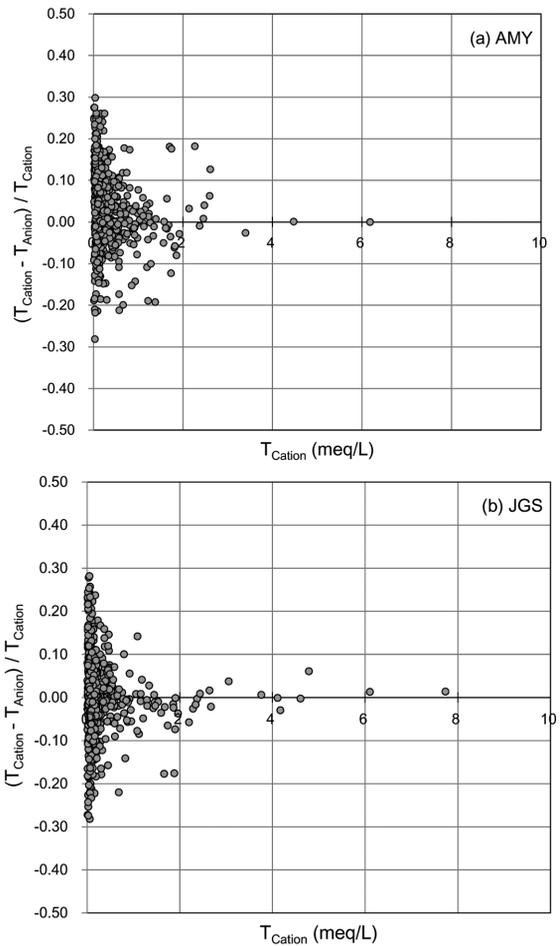


Fig. 2. Scattergrams of  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$  versus  $T_{\text{Cation}}$  of precipitation sampled from 2008 to 2017 at (a) Anmyeondo (AMY), (b) Jeju Gosan (JGS).

또한 강수 시료 분석의 데이터 분산도는 일반적으로 0.5를 기준으로,  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$ 의 값이 0.5 이하일 때 분석 데이터의 신뢰도가 양호한 것으로 알려져 있다(Shim et al., 1994; Kang et al., 2006a). 따라서 분석된 데이터의 분산 정도를 확인하기 위해  $(T_{\text{Cation}} - T_{\text{Anion}})/T_{\text{Cation}}$ 의 분율을 구하여  $T_{\text{Cation}}$ 과의 관계를 확인할 필요가 있다. Figure 2는 안면도, 고산의 강수분석에 대한 분산도를 나타낸 것이다. 안면도의 분석 데이터는 636개의 시료 중 100%가 0.5, 98.7%가 0.25, 78.5%가 0.1의 범위 내이고, 고산은 694개의 시료 중 100%가 0.5, 99.4%가 0.25, 88.8%가 0.1의 범위 내에 존재하였다. 따라서 두 지역 강수 분석 데이터는 이온수지, 전기전도도 비교법, 데이터의 분산도를 비교한 결과 좋은 신뢰도를 보인다.

**Table 1.** The volume-weighted mean ionic concentration ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) of precipitation at Anmyeon-do (AMY), Jeju Gosan (JGS) and other sites.

Year	AMY	JGS	1100 m site of Mt. Halla <sup>a</sup>	Jeju UN. <sup>b</sup>	Romania <sup>c</sup>	Beijing <sup>d</sup>	Chizhou <sup>d</sup>	Shenzhen <sup>e</sup>	Jordan <sup>f</sup>	Niger <sup>g</sup>
Period	2008~ 2017	2008~ 2017	2015~ 2016	2009~ 2014	2016	2011~ 2012	2011~ 2012	2005~ 2009	2006~ 2011	1994~ 2005
pH	4.7	4.9	5.1	4.9	6.49	4.85	4.56	4.56	7.07	5.64
EC	28.5	24.3	15.9	22.7	-	82.0	23.0	-	85.0	-
H <sup>+</sup>	22.49	13.50	-	-	0.60	-	-	27.4	0.62	2.3
F <sup>-</sup>	1.24	0.68	0.2	0.8	-	12.0	6.12	1.72	-	-
Cl <sup>-</sup>	63.61	91.31	46.7	68.8	40.34	5.09	14.1	20.6	73.3	8.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	33.69	19.76	19.9	19.1	27.72	42.6	10.3	21.9	31.5	11.6
Na <sup>+</sup>	54.44	79.82	43.2	71.8	22.55	21.5	3.09	11.2	70.2	8.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	41.44	17.36	20.6	18.3	169.96	346	38.2	33.5	25.7	18.1
K <sup>+</sup>	2.72	3.45	2.8	2.9	18.94	9.17	3.33	1.75	15.2	7.5
Mg <sup>2+</sup>	14.90	19.36	11.6	15.9	16.02	53.3	5.71	3.26	60.4	6.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.22	0.37	-	-	32.57	-	-	-	121	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	51.8	35.2	29.5	37.2	54.61	357	178	64.7	40.1	9.4
Ca <sup>2+</sup>	19.2	14.7	10.1	12.3	80.27	273	189	35.4	125.4	27.3
Count	636	694	137	284	362	-	-	208	205	305
Rainfall	8462.5	11472.2	-	-	-	-	-	4103	-	5941.1

<sup>a</sup>Bu et al., 2017; <sup>b</sup>Bu et al., 2016; <sup>c</sup>Szep et al., 2017; <sup>d</sup>Xu et al., 2015; <sup>e</sup>Huang et al., 2010; <sup>f</sup>Al-Khashman et al., 2013; <sup>g</sup>Galy-Lacaux et al., 2009.

### 3.2 안면도, 고산지역의 산성도와 이온세기 비교

#### 3.2.1 pH와 강수량 상관관계

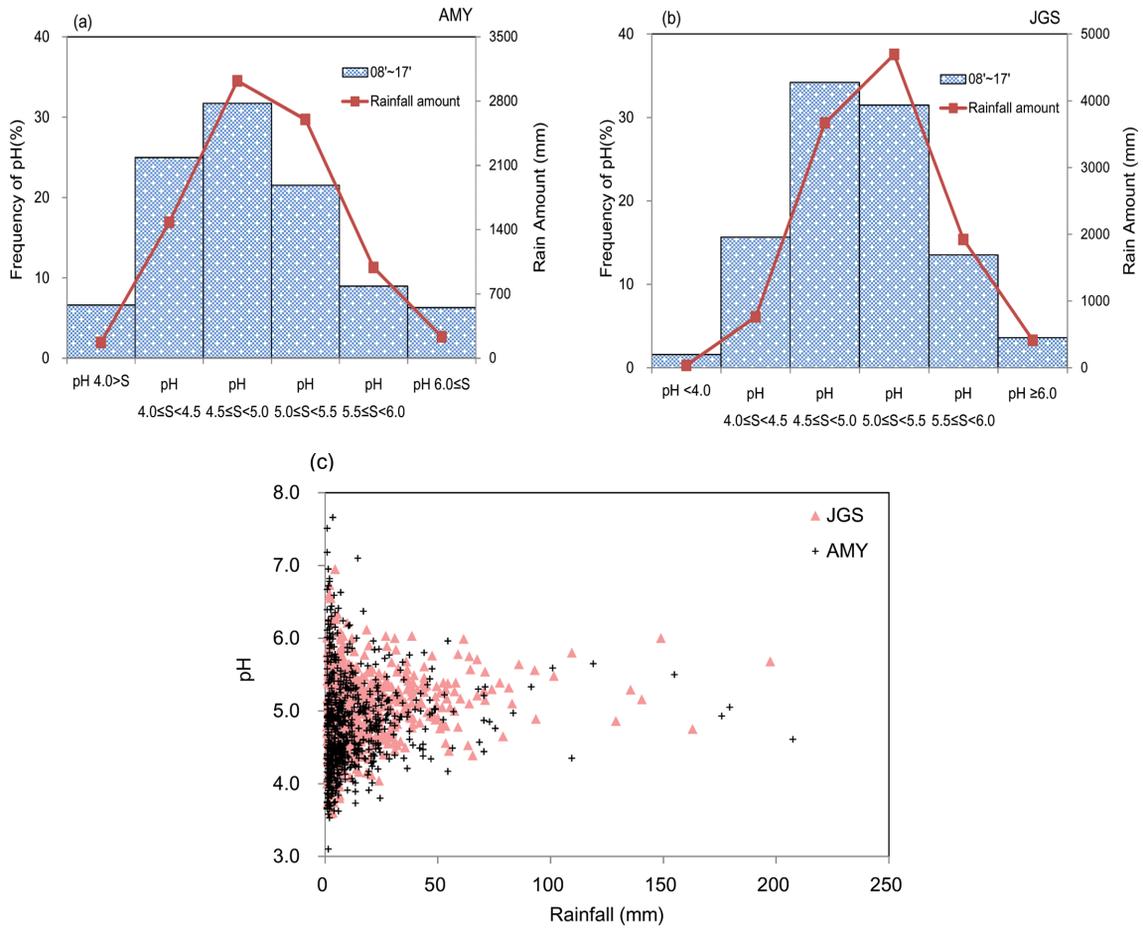
2008년부터 2017년까지 측정된 안면도와 고산 강수의 부피가중평균 pH는 각각 4.7, 4.9로 측정 기간 동안 약산성의 비가 주로 내렸으며, 부피가중평균 전기전도도는 각각 28.5, 24.3  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 조사되었다(Table 1). 두 지역의 pH별 강수 빈도와 그에 따른 총 강수량을 Figs. 3a, b에 나타내었다. 안면도와 고산에서 pH가 5.5 이하(산성비의 기준 pH 5.6 이하)의 빈도는 각각 84.8%, 82.9%로 나타났다. 그러나 강수 성분이 일 반적인 대기의 영향으로 산성화되는 것을 고려해 pH가 5.0 이하를 산성비로 정의하기도 한다(Kim et al., 1999). pH가 5.0 이하의 빈도는 각각 63.3%, 51.4%로 나타났으며, 두 지역 모두 pH가 4.5에서 5.0의 값의 빈도가 가장 높게 나타났다. 따라서 안면도 고산 두 지역 모두 약산성의 강수를 대부분 보이는 것으로 판단된다. 안면도와 고산의 pH 빈도 차이는 안면도는 pH가 4.0에서 4.5, 고산지역은 pH가 5.0에서 5.5가 두 번째 높은 빈도를 보였고, 총 강수량은 안면도는 pH가 4.5에서 5.0, 고산지역은 pH가 5.0에서 5.5에서 많은 강수량을 보였다.

Figure 3c는 강수시료에 대한 pH와 강수량의 관계를 나타낸 것이다. Kang et al. (1996)에 따르면, 채취

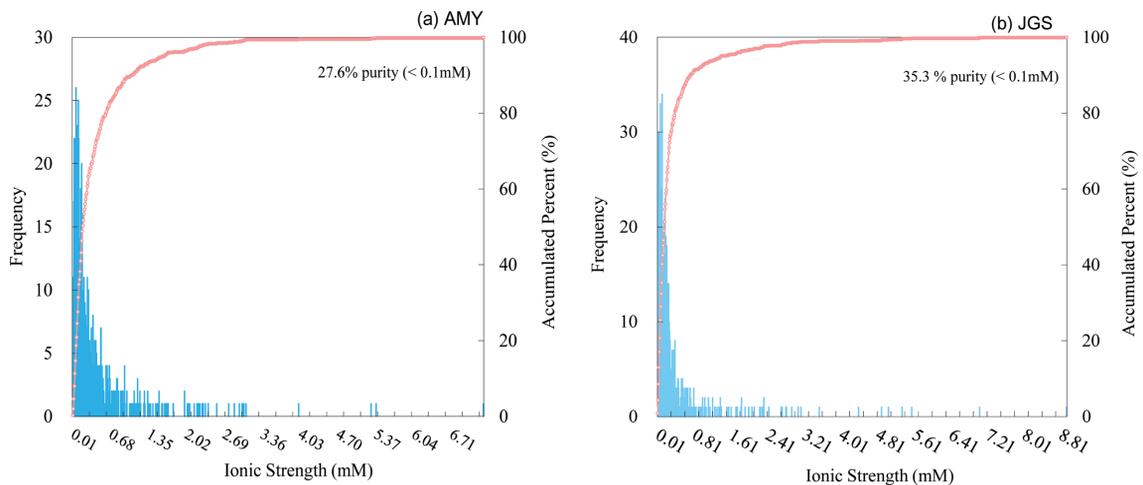
된 시료가 강수량이 적을수록 pH의 범위는 넓게 나타나는 반면, 강수량이 많을수록 pH의 범위가 좁아지는 경향이 있다고 발표하였다. 따라서 10년간의 강수량별 pH 범위를 살펴보면, 안면도와 고산에서도 강수량이 50 mm 이하는 pH 3.0~8.0의 범위를 보였고, 강수량이 50 mm 이상인 경우 pH가 4.0~6.0의 값을 나타내 Kang et al. (1996) 연구와 비슷한 결과를 보였다. 또한 Bang et al. (2003)에서 발표한 연구에 의하면 안면도, 고산에서 1999~2001년까지의 강수자료를 살펴본 결과, 50 mm이하에서는 pH 4.0~7.0, 50 mm이상에서는 pH 4.5~5.5의 범위를 보였다. 따라서 이러한 역 상관관계는 강수량이 적은 경우 대기 중에 존재하는 산성물질이 알칼리성 물질에 비해 상대적으로 많거나 또는 적어 그 pH 범위가 광범위하게 나타나는 반면에, 강수량이 증가할수록 대기 중에 존재하는 알칼리성 물질이 산성물질에 비해 빠르게 제거됨으로써 상대적으로 강수의 pH 범위가 적어진 것으로 판단된다(Ahmed et al., 1990). 따라서 결과적으로 두 지역 모두 강수에 의해 washout과 rainout의 현상이 일어나며, 앞선 선행연구들과 동일한 결과를 보였다.

#### 3.2.2 이온세기 비교 분석

강수의 이온세기(ionic strength)를 측정된 결과(Fig.



**Fig. 3.** Distribution of variation of the pH of precipitation samples at (a) Anmyeon-do (AMY) and (b) Jeju Gosan (JGS) and (c) relationship between pH and rainfall.



**Fig. 4.** Frequency distribution of ionic strength at (a) Anmyeon-do (AMY) and (b) Jeju Gosan (JGS).

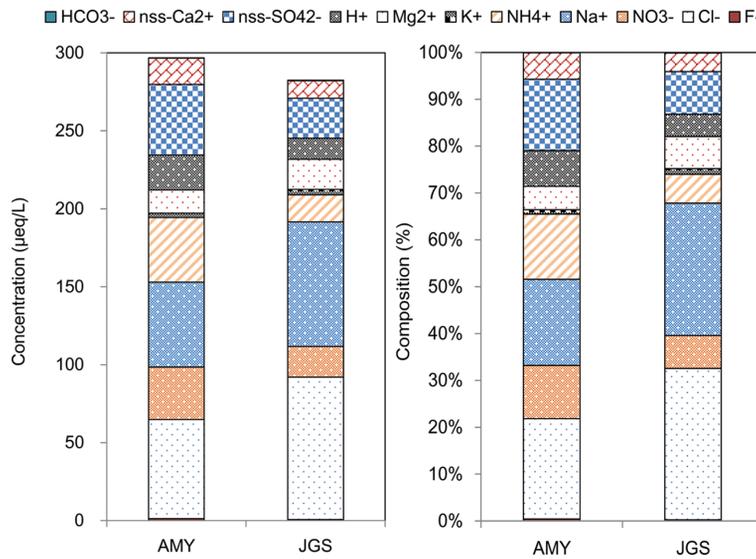


Fig. 5. Volume-weighted mean concentrations ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) and compositions of precipitation at Anmyeon-do (AMY) and Jeju Gosan (JGS) Site.

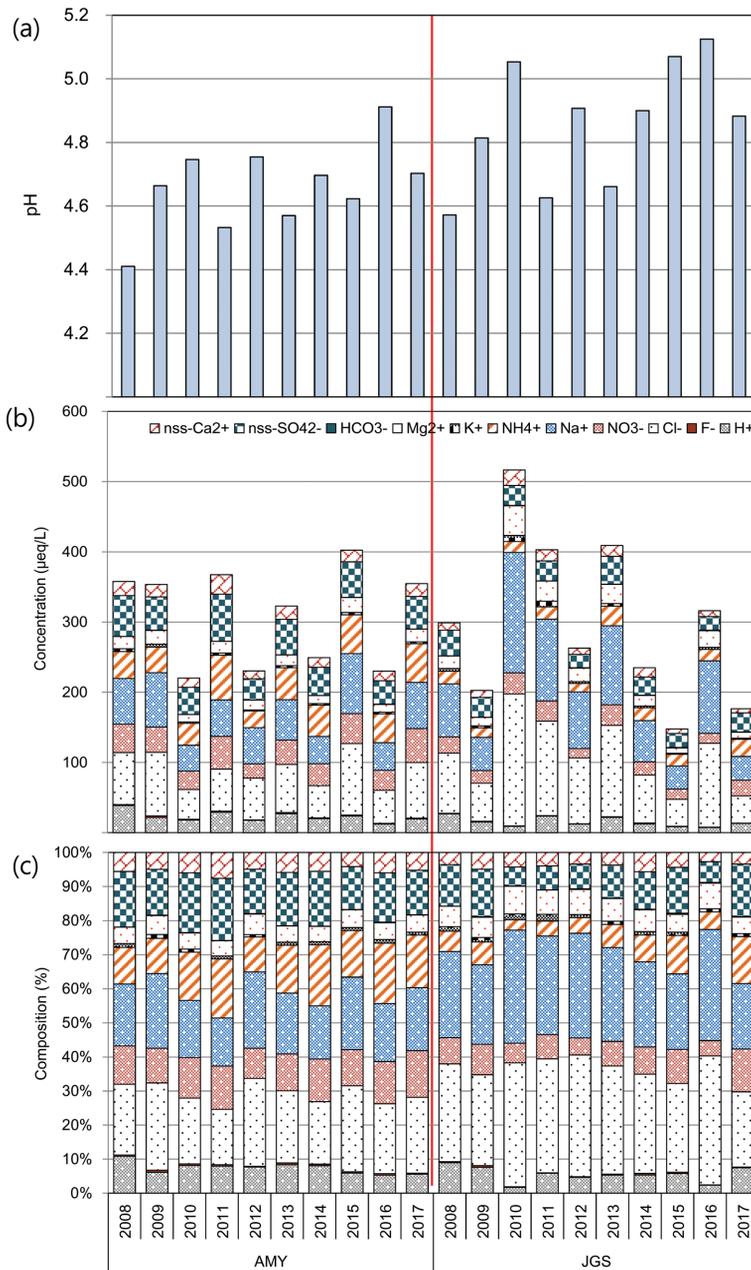
4) 안면도, 고산의 단순평균 이온세기는 각각  $0.42 \pm 0.63$  mM,  $0.37 \pm 0.75$  mM의 값을 보였고, 안면도는 0.06 mM에서 0.7 mM, 고산지역은 0.10 mM에서 0.11 mM의 범위에서 각각 4%, 4.9%로 다른 범위보다 높은 빈도를 보였다. 안면도, 고산의 전체 강수시료 중 각각 약 27.6%, 35.3% 정도가 순수한 빗물의 기준인  $10^{-4}$  M (0.1 mM) 이하의 이온세기를 보였다(Sequeira and Lung, 1995). 또한 고산과 가까운 제주시(제주대학교 옥상)의 이온세기는 2009~2014년에 단순평균  $0.37 \pm 0.38$  mM이며, 약 35.9% 정도가 순수한 강수의 기준을 따른다고 발표하였다(Bu et al., 2016). 또한 2011년부터 2013년까지 한라산 1100 고지에서 채취한 강수시료의 단순평균이온세기 또한  $0.15 \pm 0.17$  mM로 나타났으며(Bu et al., 2017), 본 연구지역과 단순평균값을 비교한 결과 안면도 > 고산 > 제주시(제주대학교 옥상) > 한라산 1100고지로 보여 특히 같은 제주도지역에도 시료 채취장소의 위치(해염의 영향을 많이 받는 곳)에 따라 이온세기의 단순평균이 다른 것으로 나타났다.

### 3.3 안면도, 고산지역 강수이온 성분 특성

#### 3.3.1 두 지역의 강수 이온성분 농도 비교

안면도와 고산지역 10년간의 부피가중평균 농도와 조성을 Fig. 5, 두 지역의 연도별 pH와 농도 및 조성은 Fig. 6에 나타냈으며, H<sup>+</sup>의 농도는 pH 측정 결과로부터 계산하였다. 강수의 pH가 6 이상이 되면 대기 중 이산화탄소와 평형관계에 있는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Bicarbonate ion)의 농도, 강수의 pH가 8.0 이상이면 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Carbonate

ion)의 농도가 중요하게 된다. 그러나 본 연구지역에서는 pH가 대부분 6 이하의 값을 보여, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>보다는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도를 계산해야 하며, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 농도는 무시해도 무방한 것으로 보인다. 따라서 이산화탄소와 평형 관계에 있는 개방시스템(open system)에 대해서 다음과 같은 식을 적용할 수 있으며, 이 식으로부터 이산화탄소와 평형을 이루고 있는 강수의 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 농도를 추정하고  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{(\text{pH}-11.3)}$ 의 관계식에 의해 계산하였다(Snoeyink and Jenkins, 1980; Shim et al., 1994; Avila, 1996; Kang et al., 2006a). 또한 본 연구에서 사용된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Ca<sup>2+</sup>는 두 지역이 해안가에 위치해 있기 때문에 비해염(non-Sea-Salt) 농도로 환산하였다. nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 비해염(non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도로,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.121$ 의 식에 의해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 총 농도에서 해염으로부터 유입된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도를 뺀 결과이다. nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 농도로 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 유사하게  $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.044$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Kim et al., 2013). 안면도, 고산 두 지역 모두 관측지점이 해안가 주변에 위치해 있어, 해염기원성분인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>의 농도가 높은 것으로 보인다. 해염기원성분을 제외하고 높은 농도를 보인 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 부피가중평균농도는 안면도, 고산 각각 45.3, 25.6  $\mu\text{eq L}^{-1}$ 이며, 이때의 조성은 각각 15.2, 9.1%를 차지하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 성분의 부피가중평균농도는 각각 41.4, 17.4  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , 이때의 조성비는 각각 14.0%, 6.1%를 보였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분은 33.7, 19.8  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , 조성비는 각각 11.4%, 7.0%를 보였다. nss-Ca<sup>2+</sup> 성분의 부

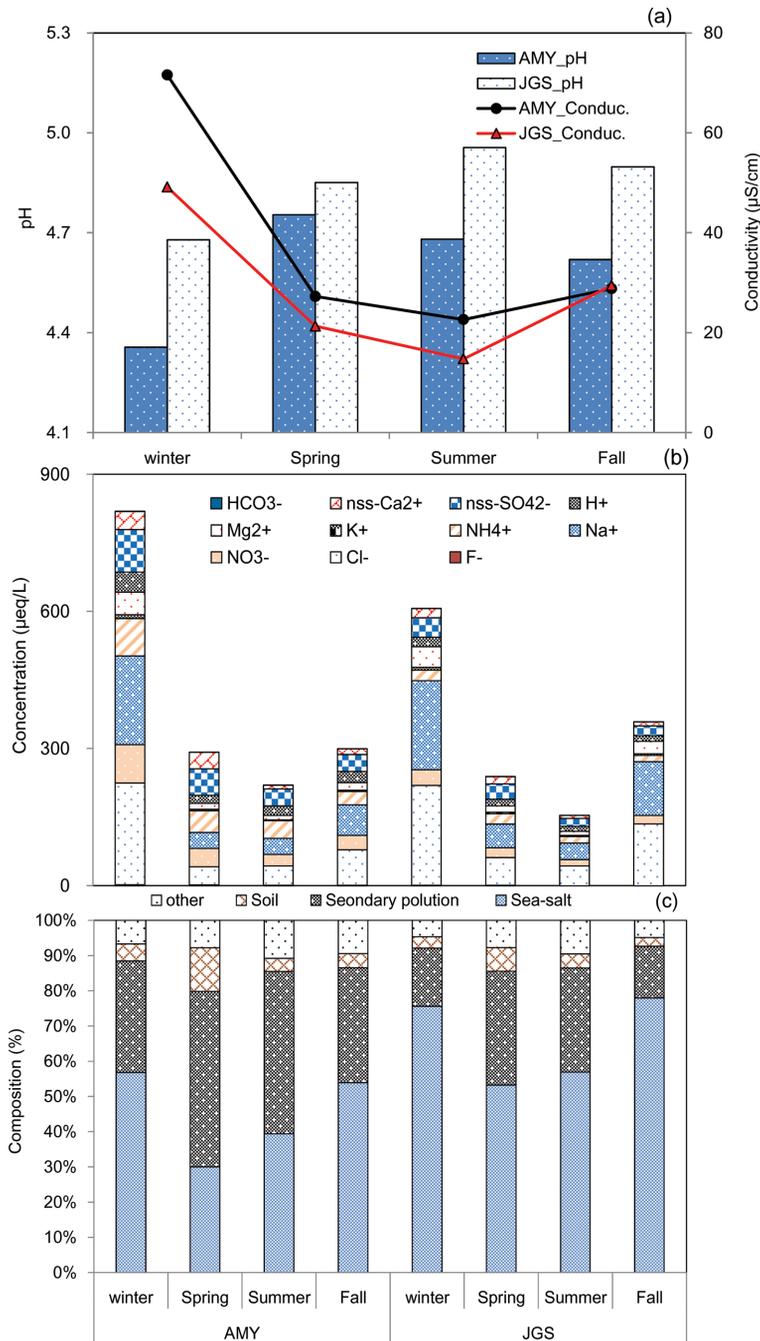


**Fig. 6.** Annual volume-weighted mean (a) pH (b) concentration ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ), and (c) composition ratio of ionic species of precipitation at Anmyeon-do (AMY) and Jeju Gosan (JGS) Site.

피가중평균농도는 16.8,  $11.2 \mu\text{eq L}^{-1}$ 로 나타났다. 따라서 10년간의 이온성분 중 해염기원성분들의( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) 조성은 안면도, 고산 각각 44.7, 57.5%를 차지해, 두 지역 모두 해염성분의 영향을 가장 많이 받는 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 이차반응물질인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 함량은 각각 40.6, 22.2%

비율을 차지하였고, 토양지표성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분은 각각 5.6, 4.0%의 조성을 보였다(Fig. 5). 안면도지역은 해염성분과 이차반응물질의 조성비가 비슷하게 나타났다으며, 반면에 고산지역의 강수는 해염성분이 이차반응물질보다 더 큰 영향 주는 것으로 판단된다.

두 지역의 연도별 부피가중 평균pH는 안면도, 고산



**Fig. 7.** Seasonal variations of volume-weighted mean (a) pH, conductivity (b) concentration ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ), and (c) composition ratio of ionic species of precipitation at Anmyeon-do (AMY) and Jeju Gosan (JGS) Site. (others:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ).

각각 4.4~4.9, 4.6~5.1이며, 안면도지역이 고산지역보다 약산성의 비가 더 내린 것으로 판단된다. 안면도와 고산지역의 화학성분의 농도와 조성을 살펴보면

(Figs. 6b, c), 고산지역이 안면도지역보다는 해염성분인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분이 조성이 높고 반면에 안면도지역은 이차반응물인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분에

서 높은 농도와 조성을 보였다. 고산지역이 2010년과 2016년도에 해염성분의 농도와 조성이 높은 것을 제외하고는 안면도와 고산지역 모두 뚜렷한 연도별 경향성은 없는 것으로 판단된다.

**3.3.2 타 지역강수이온성분과 농도 비교**

안면도, 고산지역과 더불어 타 지역에서 분석한 강수이온성분들의 부피가중평균농도를 계산하였다. 본 연구지역인 안면도, 고산의 강수이온성분과 국내에서 관측된 한라산 1100고지(Bu et al., 2017), 제주시(Bu et al., 2016), 그리고 국외지역인 Romania (Szep et al., 2017), 중국지역 중 3곳[Beijing (Xu et al., 2015), Chizhou (Xu et al., 2015), Shenzhen (Huang et al., 2010)], Jordan (Al-Khashman et al., 2013), Niger (Galy-Lacaux et al., 2009)지역의 강수이온성분자료를 Table 1에 비교하였다. 먼저 주요 이차반응물질인  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ 의 농도를 타 지역과 비교한 결과, 고산, 한라산 1100고지, 제주시, Jordan지역보다는 안면도지역이 약 1.1~2.4배, 아프리카지역인 Niger 보다는 안면도가 약 2.3~5.5배 정도 더 높은 것으로 판단된다. 반면에 Romania지역의  $NO_3^-$  성분과 중국 내 Chizhou, Shenzhen지역의  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분은 안면도보다 더 높은 값을 나타내었다. 중국 수도인 Beijing지역도  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  성분이 안면도보다 약 1.3~8.3배 높았다. 제주도 고산지역은 아프리카지역보다는 약 1.0~3.7배, Chizhou지역의  $NO_3^-$  성분만 1.9배 높은 것을 제외하고는 다른 지역보다는 비슷하거나 낮은 농도를 보였다. 반면에 해염성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ )인 경우 아프리카지역인 Niger와 중국 Beijing, Chizhou, Shenzhen은 안면도와 고산보다 약 2.2~17.6배 정도 낮은 농도를 보였고, Romania지역과 한라산 1100고지의 대부분 성분들이 안면도지역보다 1.1~3.5배 정도 낮았다. 제주도 고산지역이 제주시지역보다는 해염성분이 높은 것으로 나타나 이는 고산지역이 바다와 인접해 있어 해염입자의 유입이 많은 것으로 추정된다(Bu et al., 2016, 2017).

**3.3.3 계절별 강수의 이온성분 농도 및 조성**

안면도, 고산지역의 계절별 pH와 전기전도도를 Fig. 7a, 주요 강수 성분에 대한 계절별 농도와 조성을 각각 Figs. 7b, c에 나타냈다. 우선 안면도의 겨울, 봄, 여름, 가을의 강수량은 각각 589.5, 1636.0, 4344.0, 1879.5 mm, 고산은 1431.4, 3085.4, 4318.5, 2644.9 mm의 강수량을 보였다. 두 지역 모두 겨울철 강수량이 가장 적고, 반면에 여름철이 강수량이 많은 것으로 나타났다. 또한 두 지역 pH는 겨울철에 낮은 값을 보였으나, 안면도는 봄철에 높고, 고산은 여름철에 높은 pH를 나타냈다. 반면에 전기전도도는 두 지역 모두

겨울철에 높고 여름철에 가장 낮으며, pH와 역 상관관계를 나타냈다. 이는 강수량과 대기 중 이온농도의 차이에 의한 것으로 판단되며, Kang et al. (2006a)에서 연구한 제주지역 강수의 계절별 관계와 동일한 결과를 보였다. 안면도지역의 강수이온성분 모두 겨울철에 높고,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  성분을 제외한 나머지 다른 성분들은 여름철에 낮은 농도를 보였다. 또한 고산 강수역시 모든 성분들이 겨울철에 높았으나,  $F^-$ ,  $NH_4^+$  성분을 제외한 여름철에 낮은 농도를 보였고, 이는 두 지역의 전기전도도 계절별 경향성과 일치한 결과를 보였다. 또한 겨울철 농도가 증가하는 이유는 낮은 온도로 인해 난방과 같은 에너지 사용량의 증가하는 반면에 대기 혼합고가 낮아 오염물질의 확산이 어렵고 (Viana et al., 2006; Han et al., 2008; Schwarz et al., 2008), 강수량이 적기 때문이라 판단된다.

또한 안면도, 고산 강수성분의 이차반응물질( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ), 해염성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ), 토양성분( $nss-Ca^{2+}$ ) 조성을 확인해 본 결과, 겨울과 가을철에 해염성분의 조성비가 안면도는 50% 이상, 고산은 75% 이상의 비율을 차지하였고, 반면에 이차반응물질의 성분들은 봄철에 안면도, 고산 각각 49.9, 32.4%의 조성을 보였다. 또한 토양성분인 경우 봄철에 가장 높은 조성을 보여 이는 봄철에 일어나는 황사의 영향에 의해  $nss-Ca^{2+}$  성분의 농도가 증가하기 때문으로 추측된다.

**3.4 안면도, 고산지역 강수의 산성화 중화 특성**

**3.4.1 지역별 강수의 중화 특성**

강수의 산성화는 일반적으로  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ , 유기산( $RCOOH$ ) 등에 의해 일어난다. 따라서 이들 산성물질의 짝염기( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ , 유기산 등) 농도를 측정하면 각각의 산성화 기여율을 유추할 수 있다. 그러나 이 중  $Cl^-$  성분의 경우 청정지역에서는 주로 해염에 의해 유입되는 것으로 알려져 있으며, 강수 pH에 미치는 영향은 미미한 것으로 조사되고 있다 (Bu et al., 2016). 또한 강수에서 산성물질들은 주로  $NH_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  등의 염기성물질에 의해 중화되는 것으로 알려져 있고, 이들 염기성물질의 짝산( $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )의 농도를 측정하면 중화기여도를 유추할 수 있다(Kim et al., 2006; Bu et al., 2016, 2019). 따라서 중화기여도는 다음의 식(1)로부터 중화인자(NF, neutralization factor)를 구하여 평가할 수 있다. 식에서  $[nss-SO_4^{2-}]$ ,  $[NO_3^-]$ ,  $[NH_4^+]$ ,  $[nss-Ca^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도이다(Bu et al., 2016).

$$NF_{(NH_3 \text{ or } CaCO_3)} = \frac{[NH_4^+ \text{ or } nss-Ca^{2+}]}{([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])} \quad (1)$$

Table 2에서 안면도, 고산의 중화율을 계산하고, 타 지역과의 비교를 하였다. 두 지역의 암모니아와 탄산

**Table 2.** Neutralization factor (NF) by ammonia, calcium carbonate, and magnesium.

Site	Period	Ammonia	Calcium carbonate	Magnesium
AMY	2008~2017	0.54	0.22	0.04
	Spring	0.52	0.34	0.06
	Summer	0.65	0.15	0.04
	Fall	0.49	0.20	0.04
	Winter	0.43	0.26	0.04
JGS	2008~2017	0.43	0.27	0.05
	Spring	0.44	0.30	0.06
	Summer	0.48	0.25	0.06
	Fall	0.44	0.27	0.04
	Winter	0.34	0.26	0.04
Jeju National University <sup>a)</sup>	2015~2016	0.44	0.21	-
	2009~2014	0.33	0.20	-
Chengdu, China <sup>b)</sup>	2008	0.45	0.56	0.04
Indo-Gangetic Plains, India <sup>c)</sup>	2009	0.19	1.34	0.26
Singapore <sup>d)</sup>	1999. 11~2000.10	0.19	0.16	0.06
Xi'an, China <sup>e)</sup>	2011.6~2012. 7	0.50	0.99	0.09
Jordan <sup>f)</sup>	2006.10~2011.5	0.84	1.75	0.21
Zigui County, China <sup>g)</sup>	2009.6~2010.7	0.39	0.48	0.06

<sup>a)</sup>Bu et al., 2019; <sup>b)</sup>Wang et al., 2011; <sup>c)</sup>Bisht et al., 2015; <sup>d)</sup>Hu, et al., 2003; <sup>e)</sup>Xiao, 2016; <sup>f)</sup>Al-Khashman, et al., 2013; <sup>g)</sup>Wu and Han, 2015.

칼슘에 의한 중화율을 확인해본 결과, 전체관측기간과 계절별에서 암모니아에 의한 중화율은 안면도, 고산에서 각각 0.43~0.65, 0.34~0.48의 범위를 보였고, 탄산칼슘에 의한 중화율은 각각 0.15~0.34, 0.25~0.30으로 나타났다. 그리고 계절별 중화인자 중 암모니아에 의한 중화율은 안면도, 고산 두 지역 모두 여름철은 높고, 겨울철이 낮고, 반면에 탄산칼슘에 의한 중화율은 봄철에 높고, 여름철에 가장 낮은 것으로 조사되었다. 특히 봄철에 탄산칼슘에 의한 중화율이 각각 0.34, 0.30으로 다른 계절에 비해 높은 값을 보여, 이는 봄철에 일어나는 황사 영향으로 토양성분인  $nss-Ca^{2+}$ 이 강수에 영향을 받아 중화율이 증가한 것으로 판단된다. 결과적으로 두 지역은 암모니아에 의한 중화율이 가장 크게 일어났으며, 특히 대부분 암모니아와 탄산칼슘에 의해 강수성분이 중화되고 있음을 알 수 있었다.

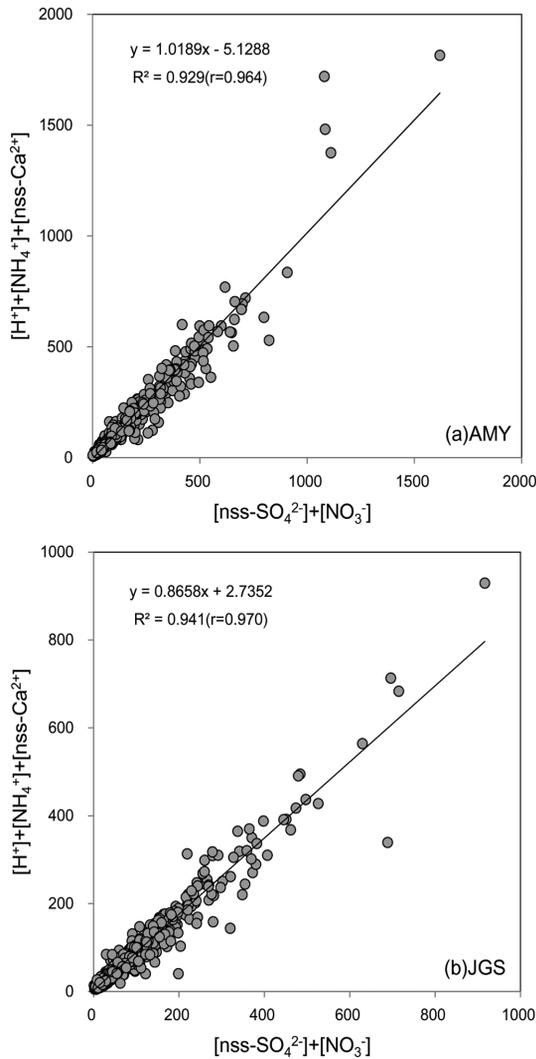
제주시(Bu et al., 2019), 인도(Bisht et al., 2015), 중국(Wang et al., 2011; Wu and Han, 2015; Xiao, 2016), 싱가포르(Hu et al., 2003), 요르단(Al-Khashman et al., 2013)과 같은 지역과 본 연구지역의 중화율을 비교해본 결과, 제주시는 안면도, 고산과 비슷하게 암모니아의 영향이 가장 컸고, 국외지역 중 싱가포르를 제외한 나머지 지역에서는 암모니아보다는 탄산칼슘의 중화

율이 더 크게 나타났다. 따라서 Tiwari et al. (2012) 문헌과 마찬가지로 탄산칼슘의 중화율이 높은 지역은 강수의 성분이 토양입자에 의한 영향을 크게 받는 것으로 판단된다.

본 연구지역의 주요 산성음이온( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ )의 합과 수소이온과 염기성양이온( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ )합간의 상관성을 조사하여 Fig. 8에 도시하였다. 이들 산성음이온과 수소포함 염기성양이온 합간의 상관성이 클수록 강수의 산성화 및 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 의미한다(Kang et al., 2006a; Bu et al., 2016). 반대로 이들의 상관성이 낮을수록 강수의 산성화 및 중화는 이들 외에 다른 성분들의 기여도가 높음을 의미한다(Kim et al., 2013). 따라서 안면도와 고산 강수 산성화 물질과 중화물질의 상관성을 조사해 본 결과, 상관계수( $r$ )가 각각 0.964, 0.970으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 두 지역은 강수의 산성화 및 중화는 이들 주요성분들에 의해 일어나며, 이 외에 다른 산과 염기성분들의 기여도는 크지 않은 것으로 판단된다.

#### 3.4.2 pH별 강수의 산성화 중화 특성

안면도, 고산의 강수산성도 차이에 따른 특성을 조사하기 위해, 6가지 pH 구간( $pH 4.0 > S$ ,  $pH 4.0 \leq S <$



**Fig. 8.** Relationship between  $\Sigma([H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}])$  and  $\Sigma([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  at (a) Anmyeon-do (AMY) and (b) Jeju Gosan (JGS) Site.

4.5, pH  $4.5 \leq S < 5.0$ , pH  $5.0 \leq S < 5.5$ , pH  $5.5 \leq S < 6.0$ , pH  $6.0 \leq S$ )을 설정하고 (a)중화율과 (b)자유산성도를 조사하였다.

pH 구간별 암모니아의 중화율은 pH가 4.0 이하일 때 안면도, 고산 각각 0.46, 0.37로 나타났으나, 강수의 pH가 증가할수록 서서히 증가하여 안면도는 pH가 5.5 이상 6.0 이하일 때 0.57, 고산은 pH가 6.0 이상일 때 0.48로 가장 큰 값을 보였다. 탄산칼슘의 중화는 pH가 4.0 이하로 낮은 강산성을 띠는 안면도, 고산 각각 0.13, 0.12였으나, pH가 6.0 이상일 때 안면도는 0.63, 고산은 0.56으로 증가하는 것을 보였다(Fig.

9a). 두 지역에서 pH별 중화율은 암모니아 값의 변화보다는 탄산칼슘에 의한 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 강수의 pH가 5.5 이상인 경우부터 암모니아와 탄산칼슘, 마그네슘에 의한 중화 기여율의 합이 1이 되었는데, 이는 강수에 해리되는 산성물질을 중화시킬 수 있는 충분한 염기성 물질이 존재한다는 것을 의미한다고 알려져 있다(Kaya and Tuncel, 1997; Kang et al., 2006a). Lee et al. (2010)에 의하면  $H_2SO_4$ 과  $HNO_3$ ,  $NH_3$ 가 함께 있을 때,  $H_2SO_4$ 은 모두  $(NH_4)H(SO_4)$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ 으로 존재하며  $NH_3$ 는  $HNO_3$ 보다  $H_2SO_4$ 과 우선적으로 결합하므로,  $H_2SO_4$ 이  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ 과 입자를 형성한 뒤 남은 양은 모두 황산염으로 형성된다고 알려져 있다. 또한  $NH_4^+$ 와  $SO_4^{2-}$  그리고  $Ca^{2+}$ 와  $SO_4^{2-}$  성분의 상관성이 pH가 높아짐에 따라 암모니아는 0.9에서 0.8로 상관성이 약간 낮아지고, 칼슘은 상관성이 0.6에서 0.9로 높아지는 결과를 보였다. 따라서 pH가 높아짐에 따라 암모니아보다 탄산칼슘의 중화율이 큰 값을 보여, 이는 탄산칼슘에 의한 중화반응이 더 많이 일어나기 때문으로 판단된다.

또한 강수의 산성도를 평가하기 위한 방법으로 자유산성도(Free acidity)가 이용된다. 자유산성도는  $H^+$ 을 내놓는 물질의 당량농도 합과 대기화학적으로 염기성으로 작용하는 물질의 당량농도 합을 구하여 중화된 정도를 파악하는 것이며, 계산식은 (2)와 같으며, Fig. 9b에 나타내었다(Kang et al., 2006a; Draaijers et al., 1997).

$$\text{자유산성도(Free acidity(\%))} = \frac{[H^+]_{eq}}{\Sigma(\text{acidic anions})} \quad (2)$$

안면도, 고산의 자유산성도는 pH별 범위가 각각 0.2~40.0%, 0.7~44.9%이며, 산성도가 감소함에 따라 적어지는 것을 확인하였다(Fig. 9b). 따라서 강수의 pH가 높아질수록 중화인자의 값은 증가하나, 자유산성도는 감소하는 결과를 보여 중화인자와 자유산성도는 서로 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론 및 요약

안면도, 고산지역 기후변화 감시소에서 2008년부터 2017년까지 약 10년간 강수시료를 채취하여 pH, 전기전도도와 9가지 이온성분을 분석하였고, 분석한 결과로부터 pH와 강수량과의 상관관계, 강수성분의 조성 및 타 지역과의 비교, 계절별과 pH별 중화특성의 결과를 요약하면 다음과 같다.

안면도, 고산지역의 주요성분들 간의 이온수지, 전기전도도 비교법으로 강수 분석 데이터의 신뢰도를 조사한 결과, 두 지역의 상관계수(r)가 0.996~0.999로 우수한 상관성을 보였다. 안면도, 고산지역 강수성분

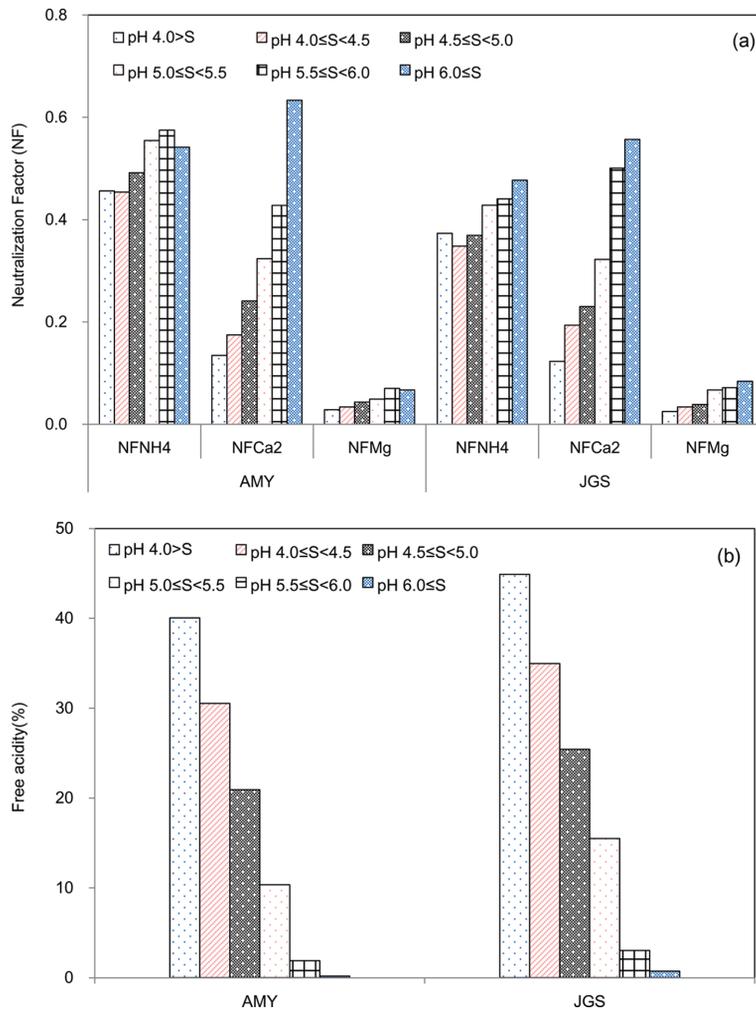


Fig. 9. Distribution of the variation of pH in (a) neutralization factor (NF) by ammonia, calcium carbonate and magnesium and (b) free acidity.

의 부피가중평균 pH는 각각 4.7, 4.9로 약산성이며, 강수량별 pH 범위에 의해 두 지역 모두 강수의 washout 과 rainout 현상이 일어났다. 안면도, 고산 강수의 이온세기는 각각  $0.42 \pm 0.63$  mM,  $0.37 \pm 0.75$  mM이며, 전체 시료 중 약 27.6, 35.3%가 순수한 빗물의 기준인  $10^{-4}$  M(0.1 mM) 이하로 나타났다. 안면도지역 강수성분은 해염성분과 이차반응물질의 조성비는 비슷한 결과를 보였고, 고산지역 강수는 해염성분이 이차반응물질보다 더 큰 영향 주었다. 안면도 강수성분은 고산, 한라산 1100고지, 제주도, Jordan, Niger보다 이차반응물질의 농도가 높았으나, 중국 Chizhou, Shenzhen, Beijing, Romania지역보다는 낮은 농도를 보였다. 제주도 고산지역은 Niger보다는 높고, 타 지역보다는 비슷하거나 낮은 농도를 보였다.

안면도, 고산 강수의 암모니아에 의한 중화율은 각각 0.43~0.65, 0.34~0.48, 탄산칼슘에 의한 중화율은 각각 0.15~0.34, 0.25~0.30으로 나타났다. 따라서 두 지역 모두 암모니아에 의한 중화율이 가장 많이 일어나는 것을 알 수 있었다. 두 지역 모두 pH가 증가할수록 암모니아의 중화율의 변화보다는 탄산칼슘에 의한 중화율이 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한 강수의 산성화 및 중화는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  성분들에 의해 일어나며, 이 외에 다른 산과 염기성 분들의 기여도는 크지 않다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 기상청 국립기상과학원 「한반도 대기조성

물질 관측 분석기술 개발」(1365003041)의 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

- Ahmed, A. F., M. Ahmed, R. P. Singh, and A. H. Elmubarak, 1990: Chemistry of atmospheric precipitation at the western Arabian Gulf coast. *Atmos. Environ.*, **24**, 2927-2934.
- Al-Khashman, O. A., A. Q. Jaradat, and E. Salameh, 2013: Five-year monitoring study of chemical characteristics of wet atmospheric precipitation in the southern region of Jordan. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 5715-5727.
- Avila, A., 1996: Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983~1994. *Atmos. Environ.*, **9**, 1363-1365.
- Bang, S.-Y., J.-C. Choi, S. S. Park, K.-S. Cho, and S.-N. Oh, 2003: A study on the properties of ionic components in precipitation at background area of the Korean Peninsula. *Atmosphere*, **39**, 29-41 (in Korean with English abstract).
- Bisht, D. S., S. Tiwari, A. K. Srivastava, J. V. Singh, B. P. Singh, and M. K. Srivastava, 2015: High concentration of acidic species in rainwater at Varanasi in the Indo-Gangetic Plains, India. *Nat. Hazards*, **75**, 2985-3003.
- Bu, J.-O., J.-M. Song, S.-H. Shin, W.-H. Kim, and C.-H. Kang, 2016: Ionic composition and pollution characteristics of precipitation in Jeju Island during 2009~2014. *Anal. Sci. Technol.*, **29**, 19-28 (in Korean with English abstract).
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, S.-H. Shin, W.-H. Kim, and C.-H. Kang, 2017: Acidification and neutralization factor contributions and characteristics of precipitation at Mt. Halla, Jeju Island, Korea. *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **20**, 1-10 (in Korean with English abstract).
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, L.-K. Kim, S.-Y. Kim, W.-H. Kim, and C.-H. Kang, 2019: Chemical characterization of precipitation by air pollutants on Jeju Island in Korea during 2015~2016. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **40**, 157-162, doi:10.1002/bkcs.11661.
- Draaijers, G. P. J., 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. *Atmos. Environ.*, **31**, 4159-4168.
- Galy-Lacaux, C., D. Laouali, L. Descroix, N. Gobron, and C. Liousse, 2009: Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 1579-1595.
- Han, Y.-J., T.-S. Kim, and H. Kim, 2008: Ionic constituents and source analysis of PM<sub>2.5</sub> in three Korean cities. *Atmos. Environ.*, **42**, 4735-4746.
- Hu, G. P., R. Balasubramanian, and C. D. Wu, 2003: Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere*, **51**, 747-755.
- Huang, X. F., X. Li, L.-Y. He, N. Feng, M. Hu, Y.-W. Niu, and L.-W. Zeng, 2010: 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China. *Atmos. Res.*, **97**, 185-193, doi:10.1016/j.atmosres.2010.03.027.
- Kang, C.-H., S.-B. Hong, W.-H. Kim, H.-J. Ko, S.-B. Lee, and J.-M. Song, 2006a: Study on acidification and neutralization characteristics of precipitation in Jeju City between 1997 and 2005. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**, 487-498 (in Korean with English abstract).
- Kang, G. U., J. H. Lee, and H. K. Kim, 1996: Interpretation of analytical data of ion components in precipitation, Seoul. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **12**, 323-332 (in Korean with English abstract).
- \_\_\_\_\_, N.-S. Kim, and S.-B. Jeon, 2006b: Deposition characteristics of water-soluble inorganic ions in the Iksan ambient air during fall, 2004. *J. Environ. Health Sci.*, **32**, 359-372 (in Korean with English abstract).
- Kaya, G., and G. Tuncel, 1997: Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmos. Environ.*, **31**, 3985-3998.
- Kim, H. J., Y. P. Kim, J. Y. Kim, H. M. Cho, and Y.-S. Chun, 1999: On the correction of the acidity data of wet precipitation till 1997. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **15**, 697-700 (in Korean with English abstract).
- Kim, K.-J., J.-O. Bu, W. H. Kim, Y.-S. Lee, D.-R. Hyeon, and C.-H. Kang, 2013: Pollution characteristics of rainwater at Jeju Island during 2009~2010. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **29**, 818-829 (in Korean with English abstract).
- Kim, S.-B., B.-C. Choi, S.-Y. Oh, S. Kim, and G.-U. Kang, 2006: Acidity and chemical composition of precipitation at background area of the Korean Peninsula (Anmyeon, Uljin, Gosan). *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**, 15-24 (in Korean with English abstract).
- Kim, S. T., B.-B. Yim, T. Tsujino, and Y. Maeda, 1998: A study on the comparison of chemical composition of precipitation in Northeast Asia. *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **7**, 523-529 (in Korean with English abstract).
- Lee, H. M., and Y. P. Kim, 2010: Seasonal Characteristics of PM<sub>2.5</sub> water Content at Seoul and Gosan, Korea. *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **26**, 94-102 (in Korean

- with English abstract).
- Schwarz, J., X. Chi, W. Maenhaut, M. Civiš, J. Hovorka, and J. Smolík, 2008: Elemental and organic carbon in atmospheric aerosols at downtown and suburban sites in Prague. *Atmos. Res.*, **90**, 287-302.
- 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. *Atmos. Environ.*, **29**, 2439-2447.
- Shim, S.-G., C.-H. Kang, and Y.-P. Kim, 1994: Analysis of rainwater samples in Cheju. *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **10**, 98-104 (in Korean with English abstract).
- Snoeyink, V. L., and D. Jenkins, 1980: *Water Chemistry*. Wiley, 480 pp.
- Szep, R., E. Mateescu, A. C., Nechifor, and A. Keresztesi, 2017: Chemical characteristics and source analysis on ionic composition of rainwater collected in the Carpathians "Cold Pole," Ciuc basin, Eastern Carpathians, Romania. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **24**, 27288-27302, doi:10.1007/s11356-017-0318-2.
- Tanner, P. A., H.-C. Lei, M.-Y. Huang, and Z.-L. Shen, 1997: Acid rain and below-cloud scavenging in south-western China. *J. Atmos. Chem.*, **27**, 71-78.
- Tiwari, S., D. M. Chate, D. S. Bisht, M. K. Srivastava, and B. Padmanabhamurty, 2012: Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region, India. *Atmos. Res.*, **104-105**, 128-138, doi:10.1016/j.atmosres.2011.09.006.
- Viana, M., X. Chi, W. Maenhaut, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikuska, and Z. Vecera, 2006: Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmos. Environ.*, **40**, 2180-2193.
- Wang, H., and G. Han, 2011: Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in Chengdu, Southwest China. *Atmos. Res.*, **99**, 190-196, doi:10.1016/j.atmosres.2010.10.004.
- Wu, Q., and G. Han, 2015: Sulfur isotope and chemical composition of the rainwater at the Three Gorges Reservoir. *Atmos. Res.*, **155**, 130-140, doi:10.1016/j.atmosres.2014.11.020.
- Xiao, J., 2016: Chemical composition and source identification of rainwater constituents at an urban site in Xi'an. *Environ. Earth Sci.*, **75**, 209, doi:10.1007/s12665-015-4997-z.
- Xu, Z., Y. Wu, W.-J. Liu, C.-S. Ling, J. Ji, T. Zhao, and X. Zhang, 2015: Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China. *Atmos. Res.*, **164-165**, 278-285, doi:10.1016/j.atmosres.2015.05.009.