

## 산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구 - 필터팩을 이용한 춘천과 서울의 건성강하물의 농도 측정

### A Study on the Behavior and Deposition of Acid Precipitation - Measurement of Dry Deposition in Chunchon and Seoul by Using Filter Pack Method

김만구 · 박기준 · 강미희 · 황 훈<sup>1)</sup> · 이보경<sup>2)</sup> · 이동수<sup>2)</sup>  
강원대학교 환경학과, <sup>1)</sup>화학과, <sup>2)</sup>연세대학교 화학과  
(1998년 6월 27일 접수, 1999년 2월 18일 채택)

Man-Goo Kim, Ki-Jun Park, Mi-Hee Kang, Hoon Hwang,<sup>1)</sup>  
Bo-Kyung Lee<sup>2)</sup> and Dong-Soo Lee<sup>2)</sup>  
*Department of Environment Science, <sup>1)</sup>Department of Chemistry,  
Kangwon National University <sup>2)</sup>Department of Chemistry, Yonsei University*  
(Received 27, June 1998; accepted 18 February 1999)

#### Abstract

Acid aerosol and gas concentrations ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NH}_3$ ) were measured at Chunchon and Seoul, Korea using filter pack method during one year from October 1996 to september 1997. The samples were collected during 24 hours every Wednesday in a week from 10 A.M. with 10 l/min of sample flow.

Concentration of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NH}_3$  gases showed typical seasonal variation. The  $\text{HNO}_3$  showed the highest in summer and annual mean concentrations were 0.42 ppb and 0.57 ppb at Chunchon and Seoul, respectively. The  $\text{SO}_2$  showed the highest in winter and annual mean concentration was 5.59 ppb at Chunchon. The  $\text{NH}_3$  showed the highest in early summer and annual mean concentration were 5.15 ppb and 6.28 ppb at Chunchon and Seoul, respectively.

**Key words** : filter pack method, dry deposition, chemical composition,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , particulate matter, Chunchon, Seoul

#### 1. 서 론

대기 중으로 방출되는 아황산가스, 질소산화물, 탄화수소, 알데히드, 암모니아 등 대기오염물질들은 대기화학반응을 통해 산화되어, 질산, 알데히드, 카르복

실산 등의 기체상과 황산염, 질산염, 이가 카르복실산 등의 입자상의 형태로 대기 중에 존재하고 있다. 이렇게 생성된 대기 중 오염물질은 기체상이나 입자상 물질의 형태로 강하하는 건성강하과정과 구름, 안개, 비의 형태로 지표면으로 강하되는 습성강하과정을 통해 대기 중에서 제거된다. 이와 같이 대기

중 산성물질들은 대기에서 지표면으로 내려와 식물, 하천수, 호소수, 토양, 건축물 등에 영향을 주고 있다. 환경의 산성화에 대한 대책을 강구하기 위해서는 빗물을 통한 습성강하 뿐 아니라 분진이나 기체상 물질에 의한 건성강하에 대한 이해가 병행되어야만 한다. 이제까지 비, 눈, 안개 등에 의해서 제거되는 습성강하에 관해서는 많은 연구결과가 축적되어 어느 정도 연구방법이 규격화되어 생산된 결과를 비교할 수 있게 되었다. 그러나 건성강하물은 총 강하물 중에서 많은 부분을 차지하고, 이들 기체상 및 입자상 산성물질들이 산성비의 형성 및 빗물의 화학조성과 밀접하게 관련되어 있음에도 이들에 대한 연구는 아직 활발하지 못하다. 대기 중의 기체 및 입자상의 산성물질의 배경농도 자료는 그 지역의 배출원 자료와 함께 지역규모 산성강하량 예측 모형 및 광화학 산화물 추정 모형의 입력 자료로서도 유용하게 이용된다.

이러한 건성강하에 관한 정보는 대기질 감시 및 산성비 모형의 검증에도 필수적이기 때문에 외국에서는 건성강하에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국과 카나다는 1979년부터 1988년까지 NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program)을 통하여 필터팩을 이용하여 건성강하에 대한 연구를 진행시켰으며 일본도 NASN (National Air Pollution Surveillance Network)을 통하여 지속적인 연구를 진행시키고 있다 (NAPAP, 1990).

현재까지의 연구 결과로 비추어 볼 때 중앙아시아 등 건조한 지역에서는 건성강하량이 전체 강하량의 대부분을 차지하고, 우리 나라와 일본과 같이 강수량이 많은 지역에서의 그 양은 습성강하량과 거의 비슷하다고 알려져 있어, 양적으로도 토양, 호수, 대기 등의 산성화에 중요한 요인이다. 그러나 건성강하는 습성강하에 비해 그 과정이 복잡하고, 측정도 어려워 전 세계적으로도 아직까지 표준화된 측정방법이 마련되어 있지 못한 실정이다 (환경부, 1995).

필터팩은 일반적으로 입자상 물질과  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ 를 채취하는 3단 필터팩이 일반적이고, 취급이 용이하고 경제적이기 때문에 널리 사용되고 있다. 그리고 전술한 4가지 물질들을 모두 채취하는 4단 필터팩 방법도 이용되고 있다. 다만 필터팩의 입자상 질산염과 기체상  $\text{HNO}_3$ 의 결과는 디누더에 의한

$\text{HNO}_3$ 와 비교하여 10~30% 정도의 차이를 나타내고 있다 (Harrison and Kitto, 1990). 이는 필터에 입자를 채취하여 측정할 경우 필터에 모인 입자들과 거름종이를 통과하는 기체와의 산·염기반응에 의한 오차로서, 입자상 물질의 농도는 실제보다 높게, 기체상 오염물질의 농도는 실제보다 낮게 나타나는 경향이 있다. 그리고 입자상 물질이 휘발되어 기체상 물질의 농도가 실제보다 높아질 수도 있다. 이러한 오차들은 서로 상쇄되기도 하는데 3단 필터팩 방법으로 측정된  $\text{HNO}_3$ 의 값을 Transition Flow Reaction Tube 법, Tunable diode laser absorption spectroscopy 법, 그리고 건성강하물 농도측정에 표준 방법으로 사용되는 FT-IR 법과 상호 비교한 결과 1~2시간 동안 채취한 시료에 대해서는 FT-IR 방법보다 7% 정도 높게 나타났으나, 4~8시간 동안 채취한 시료에 대해서는 큰 차이가 나타나지 않았다는 보고도 있다 (Anlauf *et al.*, 1993).

우리 나라에서 건성강하물에 대한 연구는 2단 필터 샘플러 (이용근 등, 1988)와 필터팩 (김용표 등, 1996; 천만영과 김희강, 1995; 천만영 등, 1993a, b; 홍민선 등, 1992)을 이용한 연구가 있으며 확산채취-이온크로마토그래피 (이용근 등, 1995) 법과 디누더 (정장표 등, 1997; 이학성과 강병욱, 1996)를 이용하여 대기 중의  $\text{SO}_x$ 를 자동 정량하는 방법을 연구한 예가 있다.

본 논문은 춘천과 서울에서 필터팩을 이용한 대기 중 기체상 물질 ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ )과 입자상 물질 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )의 측정방법을 검토하였고, 1년간 농도를 측정하여 보고한다. 그리고 같은 기간에 측정된 강우 (김만구 등, 1999)와 안개 (김만구 등, 1998)에 관해서도 보고하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 필터팩의 구성

필터팩 (Savillex, USA)은 직경이 47 mm이고, 내부는 비활성인 테플론으로 되어 있으며 외부 홀더는 PVC로 구성되어 있다. 1단에는 입자상 물질을 채취하기 위해 1  $\mu\text{m}$  pore size의 테플론 필터 (Savillex, USA)를 사용하였으며, 2단에는 질산을 채취하기 위해 1  $\mu\text{m}$  pore size의 나일론 필터 (Gelman Sciences Inc., USA)를 사용하였다. 3단에는 아황산 기체 ( $\text{SO}_2$ )

를 채취하기 위해 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (G.R, Wako, Japan)와 2% glycerin (G.R, Shinyo, Japan) 용액, 암모니아 (NH<sub>3</sub>)를 채취하기 위해 25% citric acid (G.R, Shinyo, Japan)와 2% glycerin 용액을 각각 셀룰로오스 필터 (Whatman Quantitative 41, USA)에 함침시켜 사용하였다. 함침시킨 셀룰로오스 필터는 데시케이터에서 건조시켜 보관하였으며 2주 이내에 사용하였다.

**2.2 시료 채취기의 구성**

건성강하물 채취를 위한 채취기의 구성은 시료 채취시 강우나 강설로 인한 피해를 방지하기 위하여 필터팩 위에 직경 24 cm의 플라스틱 깔대기를 씌웠으며, 니들밸브가 부착된 유량계 (R6-15-A, Matheson, USA), 최대 유량 40 l/min인 블로아형 펌프 (VP0625-A1003-A, Nitto Kohki, Japan), 적산 유량계 (LG산전, Korea)의 순으로 실리콘관을 사용하여 연결하였다. 그리고 이를 가로 40 cm, 세로 30 cm, 두께 1cm의 판자에 고정시켜 가로 40 cm, 세로 30 cm, 높이 150 cm의 사각형 구조물을 만들어 장착하였다.

**2.3 시료 채취**

춘천의 강원대학교 자연과학대학 2호관 옥상(북위 37° 54', 동경 127° 44', 해발고도 74.0 m)과 서울의 연세대학교 이과대학 옥상(북위 37° 34', 동경 126° 58', 해발고도 85.5 m)에서 각각 채취하였다. 춘천은 수도권 지역에서 약 90 km 떨어진 풍하측에 위치하고 사방이 500 m 높이의 산으로 둘러싸인 분지이며 3개의 큰 호수(소양호, 춘천호, 의암호)가 있다. 그래서 수도권으로부터 오염물질의 유입이 예상되며, 자체에서 발생한 오염물질들도 쉽게 확산되어 나가기 힘든 지형이다. 서울의 시료 채취지점은 서울서부에 위치한 부심지로서 왕복 10차선 거리에서 500 m 떨어진 건물의 6층 옥상이며 이곳으로부터 남쪽으로 4~5 km 지점에 당인리 화력발전소가 위치하며 남서쪽 6 km 지점에 목동 쓰레기소각장이 위치하고 있다.

시료 채취의 재현성을 위하여 서울의 시료채취용 필터팩은 춘천에서 제작하였으며 오염을 방지하기 위하여 필터팩 자체를 랩에 싸서 2주에 한번씩 운반하였다. 또한 운반시의 오염을 측정하기 위하여 바탕농도 측정용 필터팩을 동봉하였다. 채취한 시료

는 수거 후 오염을 방지하기 위하여 필터팩 자체를 랩에 싸서 보관 후 2주에 한 번씩 화학 분석을 위하여 강원대학교로 운반하였다.

춘천은 96년 10월부터 97년 9월, 서울은 96년 11월부터 97년 9월까지 주 1회로, 매주 수요일 오전 10시부터 목요일 오전 10시까지 24시간 동안 10 ml/min의 유속으로 채취하였다. 춘천에서는 4단 필터팩을 사용하였고 서울은 3단 필터팩을 사용하였다.

**2.4 분석 방법**

채취한 시료필터는 2등분하여 한쪽은 마개가 있는 10 ml 원심분리관에 넣고 10 ml 초순수를 가하여, 상온에서 10분간 초음파 세척기 (SH-200, Sae Han Ultrasonic Co., Korea)로 추출한 후 분석 전까지 냉장보관 하였고 다른 부분은 47 mm 패트리디쉬에 넣어 데시케이터에 보관하였다. 분석은 이온크로마토그래프 (DX-100, Dionex, USA)를 사용하였으며, 분석 전 0.2 μm PTFE 실린지 필터 (Whatman, USA)로 여과하였다. 수용성이온 분석에 사용한 이온크로마토그래프의 분석조건은 다음과 같다. 음이온성분 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)은 AS4A컬럼 (Dionex, USA), 용리액은 1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7 mM NaHCO<sub>3</sub> (G.R, Wako, Japan), Suppressor는 25 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (G.R, Matsunoen, Japan)를 사용하였고 양이온성분 (NH<sub>3</sub>)은 CS12컬럼 (Dionex, USA), 용리액은 20 mM Methane sulfonic acid (G.R, Aldrich, USA), 그리고 Suppressor는 SRS (Self regenerant system, Dionex, USA)를 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 필터의 바탕 농도**

실험에 사용하는 테플론 필터와 나일론 필터의 바탕농도를 시료의 측정방법과 같이 측정한 결과 테플론 필터에서 황산염과 질산염, 나일론 필터에서 질산의 농도는 모두 검출한계 이하로 검출되지 않았다. 이온 크로마토그래피의 검출한계는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> 모두 0.02 μg/ml이다 (Dionex, 1992).

그림 1은 Citric acid와 Glycerin 용액에 함침시켜 데시케이터에 건조 보관한 셀룰로오스 필터의 바탕농도 값의 변화를 나타낸 것이다. 바탕농도 값은

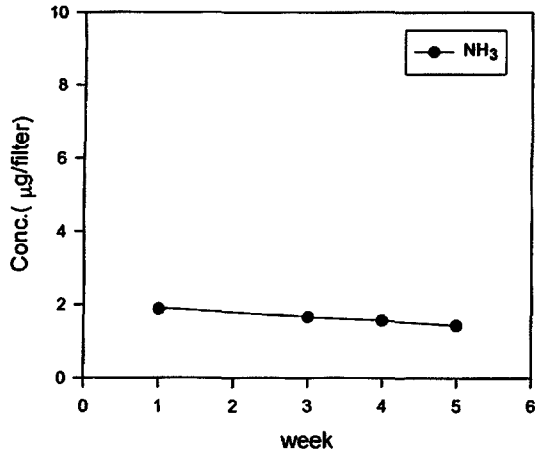


Fig. 1. Variation of blank value of the cellulose filter impregnated with 25% citric acid and 10% glycerin.

평균 1.63 µg/filter로서 시료의 평균농도와 비교하여 약 1.8% 정도를 차지한다. 5주간의 보존기간동안 바탕 농도 값의 변화가 거의 없었다.

서울에서 사용한 필터팩은 춘천과 서울간 운반할 때 나타날 수 있는 바탕농도를 알아보기 위하여 시료 측정용 필터팩 외에 운반 바탕농도 측정용 필터팩을 동봉하였다. 바탕농도 측정용 필터팩은 시료 채취용 필터팩과 같이 보관하였다가 시료를 채취한 필터팩과 함께 다시 춘천으로 운반하여 분석하였다. 운반 바탕농도는 테플론필터에서 질산염이 검출한계 이하로 검출되지 않거나, 1.1 µg/filter로서 평균 시료농도의 약 5% 정도의 농도를 나타냈으며, 황산염은 검출되지 않았다. 나일론 필터에서는 질산염이 검출되지 않거나, 0.5 µg/filter 정도로 평균시료농도의 약 6% 정도를 차지의 농도를 나타냈으며, 황산염은 검출되지 않았다.

### 3.2 3단 필터팩과 4단 필터팩의 비교

3단 필터팩은 3단의 셀룰로오스 필터의 함침용액에 따라 선택적인 채취가 가능하다. 본 연구에서는 생산된 자료를 산성강하물 추정모형의 입력자료로도 사용할 수 있도록 3단은 산염기 중화반응에 중요한 역할을 하는 암모니아를 채취하였다. 그리고 아황산기체는 황화합물의 전성강하량 추정에 있어 중요한 물질이기 때문에 춘천지역에서는 4단 필터

Table 1. The configuration of 3 stage Filter packs and 4 stage Filter pack.

	3 stage Filter (SO <sub>2</sub> )	3 stage Filter (NH <sub>3</sub> )	4 stage Filter
1st	PTFE filter 1 µm pore size	PTFE filter 1 µm pore size	PTFE filter 1 µm pore size
2nd	Nylon filter 1 µm pore size	Nylon filter 1 µm pore size	Nylon filter 1 µm pore size
3rd	2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> impregnated W41	25% citric acid impregnated W41	2% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> impregnated W41
4th			25% citric acid impregnated W41

Table 2. Concentration of pollutants collected by 3 stage Filter pack and 4 stage Filter pack.

Sampling date	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
	µg/m <sup>3</sup>			ppb	
11/10(s)	6.75	11.62	0.11	2.99	
11/10(n)	5.92	10.45	0.10		7.83
11/10(4)	6.95	12.37	0.08	2.94	8.20
11/11(s)	3.44	10.18	0.08	7.26	
11/11(n)	3.40	9.60	0.11		9.98
11/11(4)	2.93	8.46	0.06	6.64	9.66
11/13(s)	2.68	2.25	0.22	3.99	
11/13(n)	3.02	2.40	0.22		3.34
11/13(4)	2.38	1.81	0.20	3.52	3.60

(s); 3 stage Filter pack (SO<sub>2</sub>)  
(n); 3 stage Filter pack (NH<sub>3</sub>)  
(4); 4 stage Filter pack

팩을 이용하여 아황산기체와 암모니아를 동시에 채취하였다. 표 1에 연구에 사용한 필터팩의 구성을 나타냈다. 3단 필터팩은 채취할 기체의 종류에 따라 마지막 단의 필터를 선택하였고 4단 필터팩은 아황산기체를 3단에서 채취하고 암모니아를 4단에서 채취하였다.

3단 필터팩 방법으로 아황산기체와 암모니아를 각각 채취한 결과와 4단 필터팩을 이용하여 아황산기체와 암모니아를 동시에 채취한 결과의 유의차 유무를 확인하기 위하여 아황산기체용 3단필터와 암모니아용 3단필터 및 4단필터의 3가지 구성의 필터팩을 같은 장소에서 3회에 걸쳐 동시에 채취하여 비교하였다. 비교실험을 실시한 11월 10일은 주간에는 맑았고 저녁부터 아침까지 안개가 지속되었으며, 그 이외의 날들은 맑았다. 각 단에 채취된 물질들의 농도를 표 2에 나타냈다.

Table 3. Calculated t value between 3 stage Filter pack and 4 stage Filter pack.

Species	3 stage Filter (SO <sub>2</sub> ) & 4 stage Filter t value	3 stage Filter (NH <sub>3</sub> ) & 4 stage Filter t value
P-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.111	0.016
P-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.106	0.015
HNO <sub>3</sub>	0.373	0.524
SO <sub>2</sub>	0.220	
NH <sub>3</sub>		0.040

t-test를 이용하여 3단 필터팩과 4단 필터팩으로 채취한 물질들농도의 차이점을 검토하였으며, 그 결과를 표 3에 나타냈다. 3단에 아황산기체를 채취한 것과 3단에 암모니아를 채취한 3단필터팩의 각각의 결과에 대해 3단에 아황산기체를 4단에 암모니아기체를 채취한 4단필터팩의 결과를 각 단에 채취된 물질들의 농도를 비교하였다. n=3일 때 95%의 신뢰수준의 t 값 3.182과 표 3의 본 실험 결과의 t-test 값들을 비교하면 본 실험 결과가 현저히 낮다. 이로서 3단 필터팩 방법과 4단 필터팩 방법으로 채취한 물질들의 간에 서로 유의차가 없음을 알 수 있었다. 특히 3단 암모니아와 아황산기체를 채취한 후 4단에서 채취한 암모니아농도간의 차이는 다른 물질들의 변동폭 안에 들어 두 방법간의 차이는 없으므로 나타났다. 그래서 춘천에서는 4단 필터팩을 사용하여 아황산기체와 암모니아를 동시에 채취하여, 3단필터팩의 결과와 동일하게 취급하여 사용하였다.

3.3 대기 중 산성 물질의 농도

그림 2는 96년 10월부터 97년 9월까지 춘천지역 건성강하물 중 입자상 황산염의 월별 농도와 96년 11월부터 97년 9월까지 서울지역 건성강하물 중 입자상 황산염의 월별농도변화를 나타낸 것이다. 각 그림의 막대그래프는 월 산술평균값을 나타냈고 상하로 월 최고치와 최저치를 표시했다. 산술 평균 농도는 춘천이 6.83±13.99 µg/m<sup>3</sup>, 서울이 5.83±4.65 µg/m<sup>3</sup>로 춘천에서 다소 높은 농도를 나타냈다. 입자상 황산염의 농도는 서울, 춘천 모두 97년 3월 5일 측정치가 각각 21.19 µg/m<sup>3</sup>와 22.24 µg/m<sup>3</sup>로 최대 값을 나타냈다. 최저 값은 춘천은 97년 5월 7일 0.20 µg/m<sup>3</sup>, 서울은 97년 5월 14일 0.24 µg/m<sup>3</sup>로 나

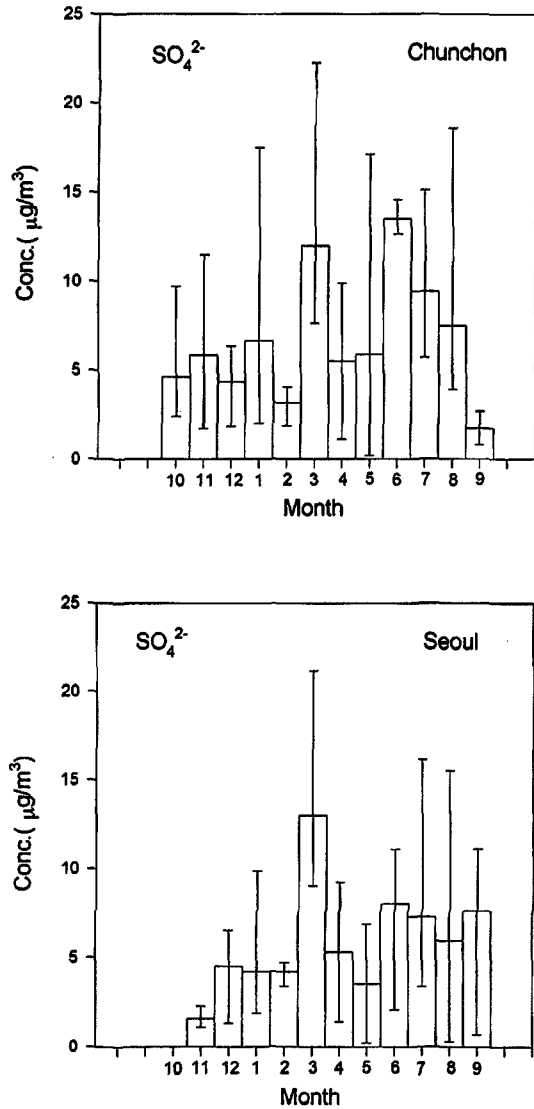


Fig. 2. Variations of particulate sulfate concentration in Chuncheon and Seoul during Oct. 1996~ Sep. 1997.

타났다. 대기 중 입자상 황산염의 농도는 특별한 계절 변화는 나타나지 않았으나 가을과 겨울철에 낮게 관측되었으며 봄, 여름에 걸쳐 증가하는 경향을 나타냈다.

그림 3은 96년 10월부터 97년 9월까지의 춘천지역 건성강하물 중 입자상 질산염의 월별 농도와 96년 11월부터 97년 9월까지 서울지역 건성강하물

중 입자상 질산염의 월별농도변화를 나타낸 것이다. 연중 산술 평균 농도는 춘천이  $3.83 \pm 6.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 서울이  $4.26 \pm 4.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서울에서 다소 높은 농도를 나타냈다. 입자상 질산염의 농도는 서울, 춘천 모두 97년 3월 5일 측정치가 각각  $18.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $22.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대 값을 나타냈으며 최저 값은 춘

천은 97년 5월 7일에  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 서울은 97년 8월 13일에  $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 대기 중 입자상 질산염의 농도는 봄철, 특히 3월에 있어 가장 높은 농도를 나타내었으며 특별한 계절적 변화를 나타내고 있지는 않았다.

그림 4는 96년 10월부터 97년 9월까지의 춘천

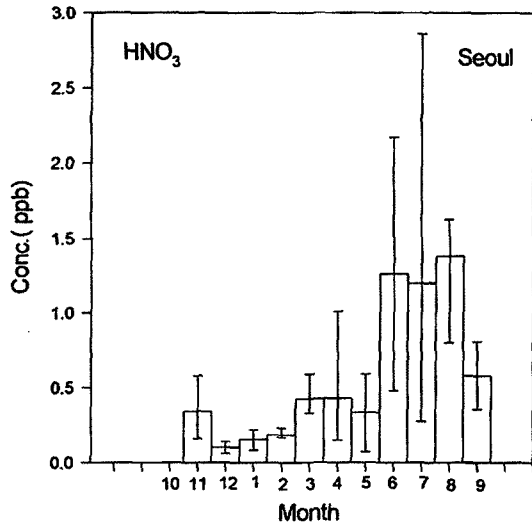
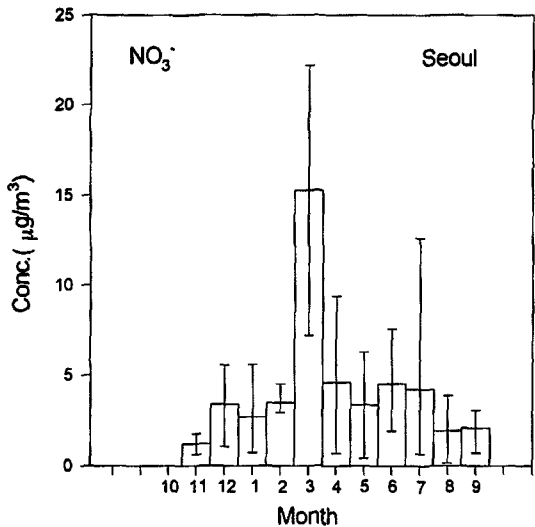
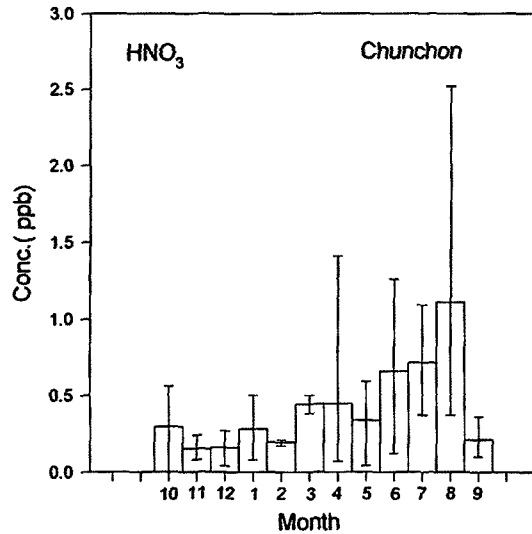
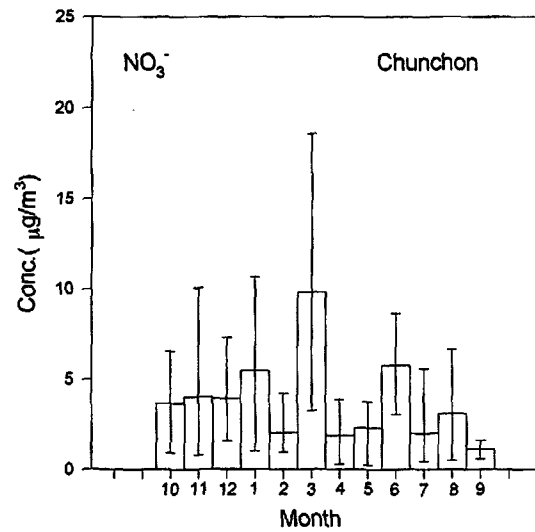


Fig. 3. Variations of particulate nitrate concentration in Chuncheon and Seoul during Oct. 1996~Sep. 1997.

Fig. 4. Variations of nitric acid concentration collected by 3stage filter pack in Chuncheon and Seoul during Oct. 1996~Sep. 1997.

지역 건성강하물 중 질산의 월별 농도와 96년 11월부터 97년 9월까지 서울지역 건성강하물 중 질산의 월별농도변화를 나타낸 것이다. 년중 산술 평균 농도는 춘천이  $0.41 \pm 0.09$  ppb, 서울이  $0.57 \pm 0.59$  ppb로 서울에서 다소 높은 농도를 나타냈다. 대기 중 질산의 농도는 춘천의 경우 최대 값은 97년 8월 27일에 2.52 ppb로 나타났고, 서울은 97년 7월 9일에 2.86 ppb로 나타났다. 최저 값은 춘천은 96년 10월

2일에 검출한계 이하로 나타났으며 서울의 경우는 96년 12월 4일에 0.06 ppb로 나타났다. 춘천과 서울의 질산 월별농도변화는 대기 중 질산은 인근 배출원이나 자동차에서 배출된 NOx가 대기 내에서의 광화학 반응을 거쳐 생성되므로 기온이 18°C 이하로 떨어지고 일사량이 줄어든 10월, 11월로 들어서면서 가장 낮은 농도를 나타내었으며 다시 기온이 상승하며 일사량이 증가하기 시작한 3월로 들어서면서는 증가하기 시작하였다.

그림 5는 96년 10월부터 97년 9월까지의 춘천 지역 건성강하물 중 암모니아의 월별 농도와 96년 11월부터 97년 9월까지 서울지역 건성강하물 중 암모니아의 월별농도변화를 나타낸 것이다. 년중 산술 평균 농도는 춘천이  $5.42 \pm 4.50$  ppb, 서울이  $6.28 \pm 3.43$  ppb로 서울에서 다소 높은 농도를 나타냈다. 대기 중 암모니아 농도의 최대 값은 춘천의 경우 97년 6월 4일에 11.95 ppb를 나타냈고, 서울의 경우는 97년 6월 18일에 16.85 ppb를 나타냈다. 최저 값은 춘천과 서울 모두 97년 1월 1일에 각각 0.34 ppb, 1.07 ppb로 나타났다. 춘천의 경우는 겨울철이 여름철보다 낮은 암모니아 농도를 나타낸 데 반해 서울에서는 겨울철보다 여름철에 낮게 나타났다.

그림 6은 96년 11월부터 97년 9월까지 춘천지역 건성강하물 중 아황산기체의 월별농도변화를 도시

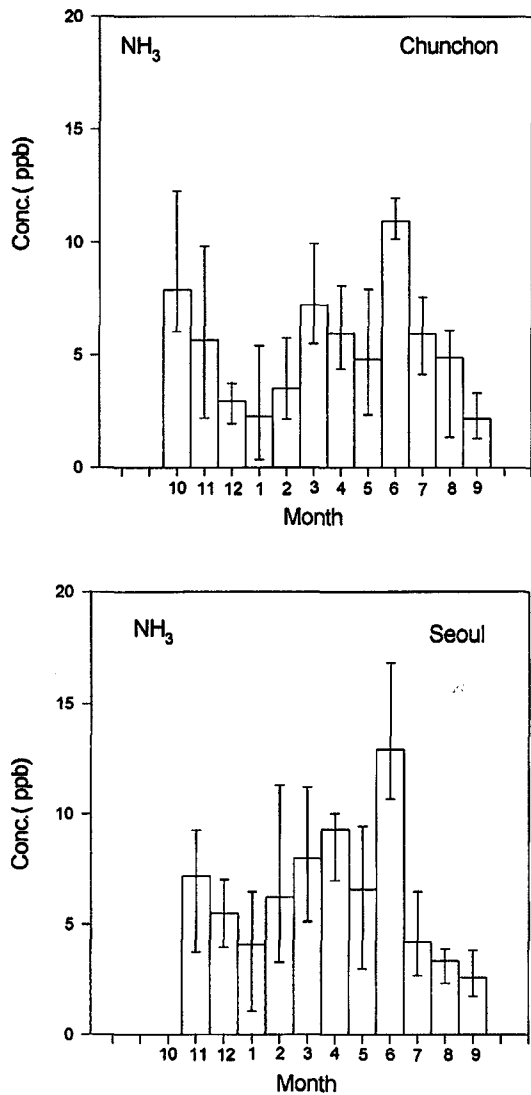


Fig. 5. Variations of ammonia concentration collected by 3 stage filter pack in Chuncheon and Seoul during Oct. 1996~Sep. 1997.

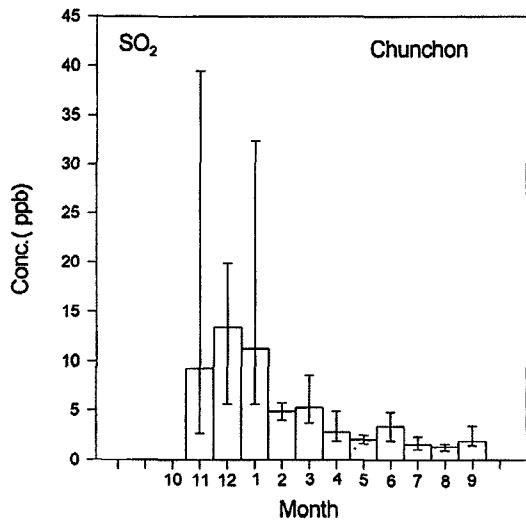


Fig. 6. Concentration of sulfur dioxide collected by 4 stage filter pack in Chuncheon during Nov. 1996~Sep. 1997.

Table 4. The mean concentration of gaseous and particulate matters in Chunchon and Seoul.

		particulate matter ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		gas (ppb)		
		$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{NH}_3$
Chunchon	mean	7.06	3.85	0.42	5.59	5.15
	max.	22.24	18.57	2.52	39.49	11.95
	min.	0.20	0.23	0.04	0.93	0.34
	S.D	14.83	6.57	0.10	27.84	4.25
	RSD	2.10	1.71	0.23	4.98	0.83
Seoul	mean	5.83	4.26	0.57		6.28
	max.	21.19	22.18	2.86		16.85
	min.	0.24	0.13	0.06		1.07
	S.D	4.65	4.74	0.59		3.43
	RSD	0.80	1.11	1.04		0.55

한 것으로 평균  $5.59 \pm 27.64$  ppb였다. 아황산기체는 11월 10일부터 채취하기 시작하였다. 아황산기체는 96년 11월 20일 39.49 ppb로 최대 값을 나타냈으며, 97년 8월 6일 0.93 ppb로 최저 값을 나타냈다. 아황산기체는 도시 난방연료의 사용이 증가하는 겨울철에 높은 농도를 나타냈고 측정농도간의 표준편차도 매우 컸다. 이어 봄, 여름, 가을에 낮은 농도를 나타냈다.

### 3.4 춘천과 서울의 산성강하물 농도비교

표 4는 춘천과 서울의 건성강하물의 농도를 비교한 것으로 96년 11월에서 97년 9월까지의 평균값과 표준편차 및 최대 최소값을 나타냈다. 입자상 황산염의 대기 중 평균농도는 춘천이  $7.06 \pm 14.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 서울지역이  $5.83 \pm 4.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로서 서울에 비하여 다소 높게 측정되었다. 그러나 입자상 질산염의 평균농도는 춘천지역이  $3.85 \pm 6.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서울의  $4.26 \pm 4.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 평균값은 약간 낮았으나 편차가 매우 컸다. 대기 중 기체상 물질의 평균농도는 춘천과 서울에서 질산은 각각  $0.42 \pm 0.10$  ppb와  $0.57 \pm 0.59$  ppb, 암모니아는  $5.15 \pm 4.25$  ppb와  $6.28 \pm 3.43$  ppb로서 각종 배출업소, 일반가정 등 고정오염원과 자동차 등의 이동 오염원 등이 많은 서울지역이 춘천지역에 비하여 약간 높게 나타났다.

춘천과 서울에서 측정된 건성강하물 중 입자상 물질과 기체상 물질들의 연간농도는 평균값이 약간의 차이를 보였다. 그러나 두 지역에서 강하되는 물질들의 농도간 유의차를 확인하기 위해 월 평균 농도를 paired t-test를 이용하여 춘천과 서울의 건성

강하물 농도를 비교한 결과 본 실험 결과의 t값들은 황산염과 질산염 및 질산기체가 각각 1.02, 0.64, 2.07로 95% 신뢰수준의 t값 2.228 보다 작아 춘천과 서울간의 황산염과 질산염 및 기체상 질산의 농도간의 유의차는 확인되지 않았다. 이는 일주일에 한번씩 측정된 건성강하물들의 농도의 편차가 매우 컸던 것도 하나의 이유로 생각할 수 있다. 그럼에도 불구하고 암모니아 농도간의 t값은 2.47로 서울과 춘천 대기 중 암모니아의 농도는 유의차를 확인할 수 있었다. 이에 비해 질산염의 t값은 0.64로 측정된 성분들 중에서 춘천과 서울지역간 농도가 가장 유의차가 없다고 해석할 수 있다. 이는 춘천의 강우 중에 황에 대한 질소의 비가 서울보다 높은 결과를 나타낸 강우의 결과와도 잘 일치하는 것으로 풍상측으로부터 유입되었을 가능성을 나타내는 결과이기도 하다.

입자상 황산염의 경우 춘천은 서울의 상대표준편차 0.80 보다 큰 2.10의 상대표준편차 값을 나타냈고 질산염도 평균농도 값이 낮은 춘천에서 상대표준편차 값이 1.71로 서울의 1.11에 비해 약간 큰 값을 나타냈다. 아직 측정된 실측자료가 충분하지 않지만, 이러한 농도변화도 풍향에 따라 풍상측으로부터 오염물질의 유입 유무에 따라서 춘천에서 서울보다 큰 상대 표준편차 값을 나타내는 이유 중 하나라고도 생각할 수 있다.

## 4. 결 론

3단 필터팩에 사용한 필터 및 함침 용액의 바탕



농도 값은 이온크로마토그래프의 검출한계 이하로 나타났으며, 셀룰로오즈 필터는 5주 동안 바탕농도 변화 없이 사용할 수 있었다. 그리고 시료를 채취한 필터팩을 택배를 이용하여 서울 춘천간을 운반하여도 특이할 만한 운반 바탕 농도 값의 증가는 없었다.

입자상물질, 질산기체, 이산화황의 순서로 채취한 3단 필터팩 방법과 암모니아 채취단을 하나 추가한 4단 필터팩 방법간의 실험결과는 95% 신뢰수준 하에서 유의차가 없었다.

춘천과 서울에서 측정된 전성강하물 중 입자상물질과 기체상 물질들의 년간의 농도는 평균값 사이에 약간의 차이를 보였으나 측정된 개개 시료의 농도간에 큰 차이를 나타내 두 지역에서 강하되는 물질들의 농도간에는 큰 유의차를 확인하지 못했다. 두지역에서 강하되는 입자상 황산염과 질산염의 계절변화는 크게 나타나지 않았다. 그러나 기체상 오염물질인 아황산기체는 겨울철이 여름철에 비해 4배정도 높은 39.49ppb를 나타내 뚜렷한 계절 변화가 나타났다. 기체상 질산의 농도는 이산화황과는 반대로 여름철이 겨울철에 비하여 3배 정도 높은 1.5ppb를 나타냈다. 암모니아 농도는 서울과 춘천 모두 초여름의 농도가 각각 16.85ppb, 11.89ppb로 년 중 가장 높게 나타났다. 그리고 서울과 춘천에서의 황에 대한 질소의 비와 춘천에서 질산염 농도의 큰 변화 등도 수도권지역에서 춘천지역으로 산성오염물질들이 유입되는 증거들로 해석할 수 있다.

### 감 사

이 논문은 환경부 지원 G-7 과제 산성비 감시 및 예측 기술 개발 및 1995년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비의 일부에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

김만구, 임양석, 박기준, 강미희, 황 훈, 이보경, 홍승희, 이동수(1999) 산성강하물의 침착량과 동태해명에 관한 연구: 춘천과 서울 강우의 화학조성 비교, 한국대기보전학회지, 인쇄중.

김만구, 임양석, 박기준, 황 훈(1998) 산성강하물의 침착량과 동태해명에 관한 연구: 춘천지역안개의 화학조성(1996~1997), 한국대기보전학회지, 14(5), 491-498.

김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1996) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (1) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-305.

이용근, 김남훈, 명노승, 황규자(1988) 이단 필터 샘플러에 의한 대기 부유분진의 포집 및 금속성분의 계절별 거동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 20-27.

이용근, 이동수, 백선영(1995) 확산포집-이온크로마토그래프법을 이용한 대기 중 SOx의 자동정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 307-313.

이학성, 강병욱(1996) 디누더 측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 441-448.

정장표, 정창용, 이학성(1997) Annular Denuder System을 이용한 부산시 대기 중 산성오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 397-410.

천만영, 이영재, 김희강(1993a) 도시 대기 중에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}, \text{aq})$ - $\text{HNO}_3(\text{g})$ - $\text{NH}_3(\text{g})$ 의 평형에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(2), 154-159.

천만영, 이영재, 김희강(1993b) 환경 대기 중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(3), 216-221.

천만영, 김희강(1995) 생성 메커니즘에 따른 부유분진 중 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44.

홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경운(1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.

환경부(1995) 산성비 감시 및 예측 기술 개발, 79-85.

Anlauf, K.G., H.A. Wiebe, E.C. Tuazon, A.M. Winer, G.I. Mackay, H.I. Schiff, T.G. Ellestad and K.T. Knapp (1992) Intercomparison of atmospheric nitric acid measurements at elevated ambient concentrations, Atmospheric Environment 25A(2), 393-399.

Harrison, R.M. and A.-M.N. Kitto(1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, Atmospheric Environment 24A(10), 2633-2640.

NAPAP(1990) Acidic deposition: State of science and technology, P. M. Irving ed., vol. 1, part 2, Chapter 6.