

## 필터팩을 이용한 서울과 춘천, 안면도의 건성 강하량 측정

### Measurement of Dry deposition at Seoul, Chunchon and Anmyon-do by Using Filter pack Method

김만구 · 강미희 · 홍영민 · 박기준 · 이보경<sup>1)</sup> · 이동수<sup>1)</sup> · 김 산<sup>2)</sup>  
강원대학교 환경학과, <sup>1)</sup>연세대학교 화학과, <sup>2)</sup>기상연구소 배경대기관측소  
(2000년 2월 14일 접수, 2001년 1월 26일 채택)

Man-Goo Kim, Mi-Hee Kang, Young-Min Hong, Ki-Jun Park,  
Bo-Kyung Lee<sup>1)</sup>, Dong-Soo Lee<sup>1)</sup> and San Kim<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Science, Kangwon National University*

*<sup>1)</sup>Department of Chemistry, Yonsei University*

*<sup>2)</sup>Background Monitoring Laboratory, Meteorological Research Institute*

(Received 14 February 2000; accepted 26 January 2001)

#### Abstract

Atmospheric concentrations of acidic pollutants were measured by the 4 stage filter pack method at Chunchon, and by the 3 stage filter pack method at Seoul and Anmyon-do from January to December 1998. The sample was collected for 24 hours on every Wednesday. Concentrations of particulate matters were highest at Anmyon-do. The particulate concentration was much higher during the warm season than other seasons. While the particulate concentration was higher during the warm season, the concentration of gaseous matter was higher in winter. Dry deposition flux was calculated by using reported deposition velocities and concentrations of pollutants measured in this study. The dry deposition velocities used in this study for  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_3$  were 0.29, 0.15, 2.08 (2.13 only for Anmyon-do), 0.20 and 1.00 cm/sec, respectively. At Chunchon, annual sulfur flux originated from dry deposition was  $384 \text{ kg/km}^2$ , and the flux from wet deposition was  $782 \text{ kg/km}^2$ . Dry deposition of sulfur was 33% of total sulfur deposition. The annual nitrogen flux originated from dry deposition was  $1,892 \text{ kg/km}^2$ . And the flux from wet deposition was  $1,066 \text{ kg/km}^2$ . Dry deposition of nitrogen was 64% of total nitrogen deposition.

Dry deposition as well as wet deposition have to be considered in the study on acidification of environment such as soil or watershed.

**Key words** : filter pack method, particulate matters, gaseous matters, wet deposition, dry deposition

## 1. 서 론

대기오염물질은 광범위하게 이동하여 인접지역 혹은 인접국가의 대기질을 크게 악화시키고 산림과 사 등 생태계에 악영향을 주기도 한다.

대기 중으로 방출된 산성기체들은 대기 중 반응을 거쳐 입자화되거나 기체상으로 대기 중에서 제거된다. 이와 같이 대기 중 산성물질들은 대기에서 지표면으로 내려와 식물, 하천수, 호수, 토양, 건축물 등에 영향을 주고 있다. 토양, 호수, 대기 등 우리를 둘러싸고 있는 환경의 산성화에 대한 이해를 위해서는 빗물을 통한 습성 강하 뿐 아니라, 분진이나 가스상 물질에 의한 건성 강하에 대한 이해가 병행되어야만 한다. 이제까지 비, 눈, 안개 등에 의해서 제거되는 습성 강하에 관해서는 많은 연구결과가 축적되어 어느 정도 연구방법이 구체화되어 생산된 결과를 비교할 수 있게 되었다. 그러나 건성 강하물은 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. 건성 강하물질들인 이들 기체상 및 입자상 산성물질은 산성비의 형성 및 pH 강도 그리고 빗물의 화학조성과 연관이 있다. 대기 중의 기체 및 입자상의 산성물질의 농도는 또한 지역 배출원 자료와 매우 밀접한 연관을 갖고 있으며, 이러한 배경농도 자료는 그 지역의 배출원 자료와 함께 지역규모 산성 침적량 예측모형 및 광화학 산화물 추정 모형의 입력 자료로서도 유용하게 이용된다. 이러한 건성 강하에 관한 정보는 대기질 감시 및 산성비 모형의 검증에도 필수적이기 때문에 외국에서는 건성 강하에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국과 캐나다는 1979년부터 1988년까지 10년 동안 NAPAP(National Acid Precipitation Assessment Program)을 통해 필터팩을 이용한 건성 강하에 대한 연구를 포함하여 산성강하물 전반에 대한 연구를 수행하였으며(NAPAP, 1991), 일본은 NASN(National Air Pollution Surveillance Network)을 통하여 지속적인 연구를 수행하고 있다(Japan Environment Agency, 1995).

필터팩은 대체적으로 입자상 물질( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )과  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ 나  $\text{NH}_3$  등의 기체상 물질을 채취하는 3단 필터팩이 일반적이고, 취급이 용이하고 경제적이기 때문에 널리 사용되고 있다. 그리고 전술한 물질들을 모두 채취하는 4단 필터팩 방법도 이용되고 있다. 다만 필터팩의 입자상  $\text{NO}_3^-$ 와 기체상  $\text{HNO}_3$ 의 결과는 디누더(denuder)에 의한  $\text{HNO}_3$ 와 비교하여 10~30% 정도의 농도 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  $\text{HNO}_3$  값을 Transition flow reaction tube법, Tuneable diode laser absorption spectroscopy법, 그리고 건성 강하물 농도측정에 표준 방법으로 사용되는 FT-IR법과 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.*, 1988). Andersen and Hovmand(1994)는 디누더와 필터팩 방법을 사용하여  $\text{NH}_3$ 와  $\text{NH}_4^+$ 를 측정하였고, 2단 필터팩을 이용하여 에어로졸과 기체상 오염물질을 측정하는 연구도 있다(Eleftheriadis *et al.*, 1998). 우리 나라에서 건성 강하물에 대한 연구는 2단 필터 샘플러를 이용한 연구(이용근 등, 1988)와 필터팩을 이용한 연구(김만구 등, 1999; 홍민선 등, 1997, 1992; 김용표 등, 1996a, b; 천만영 등, 1993a, b, 1995)가 있으며 확산채취-이온크로마토그래피법(이용근 등, 1995)과 디누더(이학성과 강병욱, 1996)를 이용하여 대기 중의  $\text{SO}_x$ 를 자동 정량하는 방법을 연구한 예가 있다.

본 연구에서는 1998년도에 춘천, 서울, 안면도 등 3개 지점에서 필터팩 방법을 이용하여 대기 중 기체상 물질( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ )과 입자상 물질( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )의 농도를 측정하고, 건성 강하속도를 이용하여 건성 강하량을 추정하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 채취기의 구성

필터팩 방법은 일반적으로 채취 공기 중에서 입자상 물질을 채취하기 위한 테플론(teflon) 필터와 기체상 질산(HNO<sub>3</sub>)을 채취하는 나일론(nylon) 필터, 그 뒤에 셀룰로오스(cellulose) 필터에 흡수시약을 함침시켜 아황산가스(SO<sub>2</sub>)나 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 채취하는 3단 필터가 일반적이다. 이렇게 3단 필터팩이 널리 사용되고 있는 것은 필터팩 방법이 입자상·기체상 산성물질을 측정할 때 다루기가 매우 편리하고 경제적이기 때문이다.

필터팩(φ = 47 mm, Savillex, USA)의 재질은 테플론과 PVC로 구성되어 있다. 1단에는 입자상 물질을 채취하기 위해 공극이 1 μm인 테플론 필터(Teflon #1131, Savillex, USA)를 사용하였으며, 2단에는 기체상 질산을 채취하기 위해 공극 1 μm의 나일론 필터(Nylasorb 47 mm, Gelman Sciences Inc., USA)를 사용하였다. 3단에는 아황산가스를 채취하기 위해 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 2% 글리세린 용액, 암모니아를 채취하기 위해 25% citric acid와 2% 글리세린 용액을 각각 셀룰로오스 필터(Whatman Quantitative 41, USA)에 함침시켜 사용하였다. 함침시킨 셀룰로오스 필터는 항온항습기에서 건조시켜 보관하였으며 2주 내에 사용하였다.

건성 강하물 채취를 위한 채취기에는 시료 채취시 강우나 강설로 인한 피해를 방지하기 위하여 필터팩 위에 직경 24 cm의 플라스틱 깔때기를 설치하였으며, 최대 유량 24 l/min의 유량계(R6-15-A, Matheson, USA)와 최대 유량 40 l/min인 블로아형 펌프(VP0625-A1003-A, Nitto Kohki, Japan)를 사용하였다. 적산 유량계는 사용 최대 유량 3 m<sup>3</sup>/h의 dry gas meter(LG 산전, Korea)를 사용하였다(김만구 등, 1999).

### 2.2 시료 채취

시료 채취는 춘천시내에 위치한 강원대학교 자연과학대학 옥상(북위 37° 54', 동경 127° 44', 해발고도 74.0 m)과 서울에 위치한 연세대학교 이과대학 옥상(북위 37° 34', 동경 126° 58', 해발고도 85.5 m), 그리고 충남 태안군 안면도의 기상연구소 배경대기

관측소의 옥상(북위 36° 31', 동경 126° 19', 해발고도 37.0 m)에서 실시하였다.

춘천은 수도권 지역에서 약 90 km 떨어진 풍하측에 위치하고 사방이 500 m 높이의 산으로 둘러싸인 분지지형이며 3개의 큰 호수(소양호, 춘천호, 의암호)가 있다. 수도권으로부터 오염물질의 유입이 예상되며, 자체에서 발생한 오염물질도 쉽게 확산되기 어려운 지형이다. 서울의 시료 채취지점은 서울서부에 위치하고 왕복 10차선 거리에서 500 m 떨어진 건물의 6층 옥상이며 이곳으로부터 남쪽으로 4~5 km 지점에 당인리 화력발전소가 위치하고 있고 남서쪽 6 km 지점에 목동 쓰레기소각장이 위치하고 있다. 안면도 지역은 중국으로부터 오염물질이 이동되어 영향이 클 것으로 예상되며 그 주위 반경 20 km 내에 태안, 보령 등의 화력발전소가 위치하며 석유화학단지인 대산 공단이 조성되어 있다.

대기시료는 47 mm 직경의 필터팩을 이용하여 유속 10 l/min으로, 매주 수요일 오전 10시부터 목요일 오전 10시까지 24시간 동안 연속 채취하였으며, 1998년 1월부터 12월까지 총 138개(춘천 45개, 서울 52개, 안면도 41개)의 시료를 채취하였다. 춘천지역은 아황산가스와 암모니아를 모두 채취하기 위하여 4단 필터팩을 사용하였고, 서울과 안면도 지역은 3단 필터팩을 사용하여 암모니아만을 채취하였다. 입자상 물질, 질산기체, 아황산가스의 순서로 채취한 3단 필터팩 방법과 암모니아 채취단을 추가한 4단 필터팩 방법간의 실험결과는 95% 신뢰수준 하에서 유의차가 없었다(김만구 등, 1999).

시료 채취의 재현성을 위하여, 서울과 안면도의 시료를 채취하기 위한 필터팩은 춘천에서 제작하였으며 오염을 방지하기 위하여 필터팩 자체를 PE(또는 PVC) 랩에 싸서 2주에 한 번씩 운반하였다. 채취한 시료는 수거 후 오염을 방지하기 위하여 필터팩 자체를 랩에 싸서 보관 후 화학 분석을 위하여 춘천으로 운반하였다.

### 2.3 분석 방법

채취한 시료필터는 2등분하여 분석시료와 보관시료로 사용하였다. 분석시료는 마개가 있는 15 ml 원심분리관에 넣고 10 ml 초순수를 가하고, 상온에서 10분간 초음파 세척기(SH-200, Sae Han Ultrasonic Co., Korea)로 추출한 후 분석 전까지 4°C 이하에서

보관하였다. 보관시료는 47 mm 페트리접시에 넣어 항온항습기에 보관하였다. 분석은 이온 크로마토그래프(DX-100, Dionex, USA)를 사용하였으며, 분석 전 0.2 µm PTFE 주사기 필터(Whatman, USA)로 여과하였다. 이온 분석에 사용한 이온 크로마토그래프의 분석조건으로, 음이온 분석에 분리컬럼은 AS4A 컬럼(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), 그리고 suppressor는 25 mN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (G.R, Matsunoen, Japan)를 사용하였고, 양이온 분석에 분리컬럼은 CS12 컬럼(Dionex, USA), 용리액은 20 mM MSA (Methane sulfonic acid, G.R, Aldrich, USA), 그리고 suppressor는 SRS (self regenerating system, Dionex, USA)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 춘천, 서울, 안면도 지역의 건성 강하물의 농도

표 1에 1998년, 춘천과 서울, 안면도 지역의 건성 강하물의 농도를 비교하여 나타냈다. 입자상 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 가스상 HNO<sub>3</sub>는 춘천과 서울보다 안면도 지역에서 가장 높게 나타났고, NH<sub>3</sub>는 안면도 지역보다 춘천과 서울에서 높게 측정되었다.

1998년, 춘천과 서울, 안면도 지역의 건성 강하물 중 입자상 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 월별 농도변화를 그림 1에 나타냈다. 그림은 월 자료의 백분위수(percentile)를 box plots로 도시함으로써 자료의 분포(제 5, 제 25, 제 50, 제 75, 제 95 백분위수)를 나타냈고, 월평균 변화를 함께 볼 수 있도록 하였다. 춘천은 3월에 평균

11.44 µg/m<sup>3</sup>로 최대값을 나타냈으며, 7월에 평균 2.87 µg/m<sup>3</sup>로 최저값을 나타냈고, 서울은 3월과 5월에 평균 7.55 µg/m<sup>3</sup>로 최대값을 나타냈으며, 1월에 평균 1.96 µg/m<sup>3</sup>로 최저값을 나타냈다. 안면도 지역은 5월에 평균 17.84 µg/m<sup>3</sup>으로 최대값을 나타냈으며, 9월에 1.71 µg/m<sup>3</sup>으로 최저값을 나타냈다. 대기 중 입자상 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 겨울철에 낮게 관측되었으며 봄철에 높게 나타났다. 서울은 연중 고른 농도를 보인 반면 안면도 지역은 3월과 5월에 높은 값을 나타내다가 7월 이후 세 지역 중에서 가장 낮은 농도를 보였다. 이처럼 봄철에만 높게 측정된 것은 황사와 먼지에 의한 영향으로 생각된다.

세 지역의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 보면, 춘천지역이 평균 6.27 µg/m<sup>3</sup>, 서울지역이 4.56 µg/m<sup>3</sup>, 안면도 지역이 6.77 µg/m<sup>3</sup>로, 춘천이 서울에 비해 약 37% 높게, 안면도에 비해 약 7% 낮게 측정되었다. 지난해 세 지역의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도(각각 6.50, 5.91, 6.44 µg/m<sup>3</sup>)에 비해 춘천과 서울은 각각 4%, 23% 감소하였고, 안면도는 5% 증가하였다.

그림 2는 입자상 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 월별 농도변화를 나타낸 것이다. 춘천은 3월에 평균 12.74 µg/m<sup>3</sup>으로 최대값을 나타냈으며, 서울에서도 3월에 평균 9.00 µg/m<sup>3</sup>으로 최대값을 나타냈다. 안면도 지역 또한 3월에 평균 13.62 µg/m<sup>3</sup>으로 최대값을 나타냈으며 7월에 평균 0.34 µg/m<sup>3</sup>으로 최저값을 나타냈다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 봄철에 높고 여름과 가을에 낮은 농도를 나타냈다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 춘천이 평균 5.09 µg/m<sup>3</sup>, 서울이 4.63 µg/m<sup>3</sup>, 안면도 지역이 5.80 µg/m<sup>3</sup>으로 춘천이 서울보다 약 10% 높게, 안면도에 비해서는 약 12% 낮게 측정

Table 1. The mean concentrations of particulate and gaseous matters at Chunchon, Seoul and Anmyon-do in 1998.

Site			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
			µg/m <sup>3</sup>		ppb		
Chunchon	n=43	Mean	6.27	5.09	0.57	5.57	2.18
		Min.	0.18	0.21	0.03	0.20	0.06
		Max.	31.13	31.22	2.82	14.26	10.79
Seoul	n=50	Mean	4.56	4.63	0.78	5.41	
		Min.	0.15	0.12	0.04	0.15	
		Max.	18.47	21.41	7.69	18.39	
Anmyon-do	n=39	Mean	6.77	5.80	1.04	2.47	
		Min.	0.38	0.34	0.09	0.09	
		Max.	27.93	25.05	4.85	14.41	

n : number of samples.

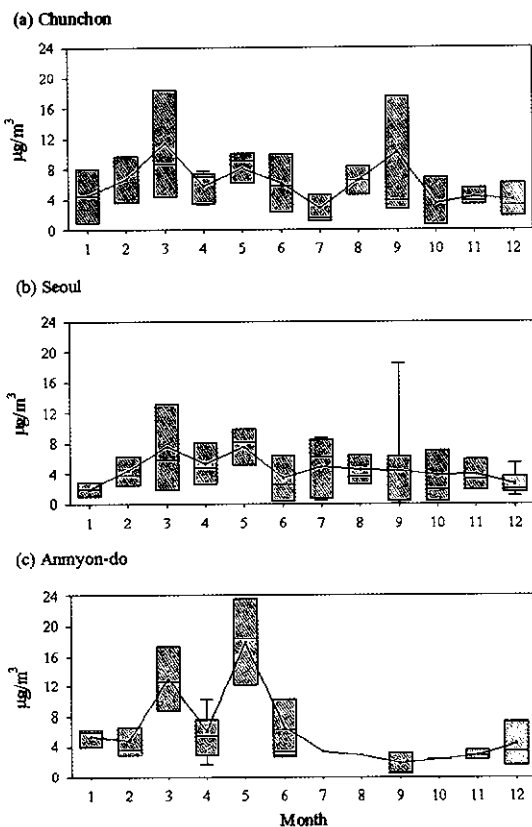


Fig. 1. Monthly variation of the concentrations of particulate sulfate collected at (a) Chuncheon, (b) Seoul and (c) Anmyon-do from Jan. to Dec. 1998.

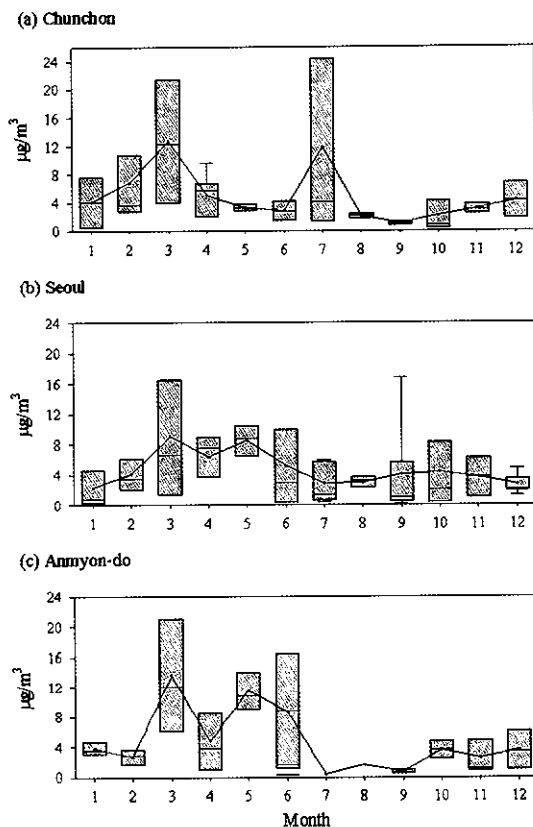


Fig. 2. Monthly variation of the concentrations of particulate nitrate collected at (a) Chuncheon, (b) Seoul and (c) Anmyon-do from Jan. to Dec. 1998.

되었다. 지난해  $\text{NO}_3^-$  농도(각각 3.87, 4.66, 4.38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )에 비해 춘천과 안면도는 32% 증가하였고, 서울은 거의 비슷하였다. 세 지역 중 안면도 지역에서 입자상 물질의 농도가 높게 나타난 것은 중국으로부터 오염물질의 유입과, 그 주위 반경 20 km 내로 태안, 보령 등의 화력발전소가 위치하며 석유화학단지인 대산 공단이 조성되어 있기 때문에 춘천과 서울에 비해 높게 나타난다고 생각된다. 그리고 대기 중 황산화물의 농도는 감소하고 질소산화물의 농도는 증가하고 있는 것으로 나타났다. 특히 서울에 비해 춘천의 농도가 높은 것은 이들 물질들이 수도권에서 풍하측인 춘천으로 유입되었을 가능성도 생각할 수 있다.

그림 3은 세 지역의 전성 강하물 중 가스상  $\text{HNO}_3$ 의 월별 농도변화를 나타낸 것이다. 가스상  $\text{HNO}_3$

는 춘천지역에서 1월에 평균 2.11 ppb로 최대값을 나타냈고, 12월에 평균 0.11 ppb로 최저값을 나타냈다. 특히 겨울철인 1월, 2월에 높은 값을 나타냈다. 서울에서도 98년 1월에 평균 4.48 ppb로 최대값을 나타냈으며, 12월에 평균 0.11 ppb로 최저값을 나타냈다. 서울지역에서도 1월, 2월에 가장 높은 값을 보였다. 안면도는 98년 5월에 평균 2.42 ppb로 최대값을 나타냈으며, 98년 12월에 평균 0.19 ppb로 최저값을 나타냈다. 안면도 지역의 대기 중  $\text{HNO}_3$ 는 다른 지역과 달리 1월, 2월보다 5월과 7월에 더 높은 값을 나타냈다. 대기 중  $\text{HNO}_3$ 는 인근 배출원이나 자동차에서 배출된  $\text{NO}_x$ 가 대기 내에서의 광화학 반응을 거쳐 생성되므로 1, 2월을 제외하면 봄·여름이 높은 농도를 나타내고, 가을로 접어들면서 낮아지는 연변화 경향을 보였다. 춘천과 서울, 안면도

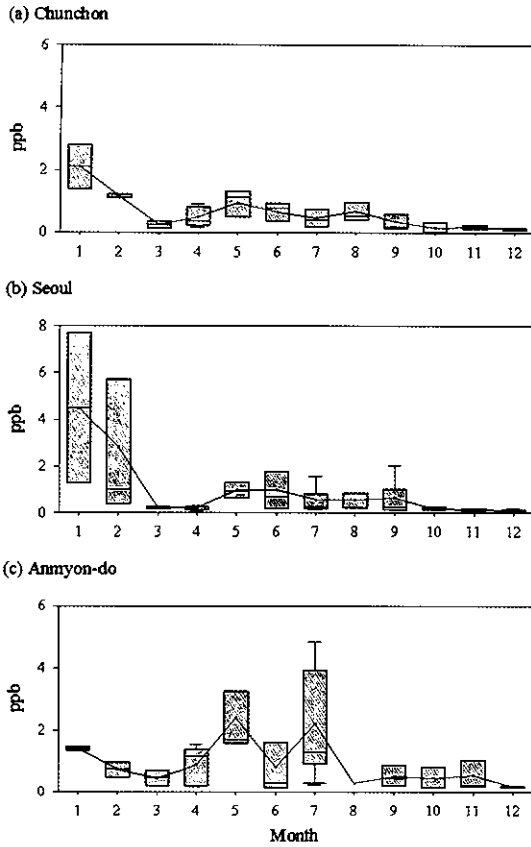


Fig. 3. Monthly variation of the concentrations of gaseous nitric acid collected at (a) Chuncheon, (b) Seoul and (c) Anmyon-do from Jan. to Dec. 1998.

지역이 각각 평균 0.57 ppb, 0.78 ppb, 1.04 ppb로 안면도 지역에서 춘천과 서울에 비하여 약 1.5배 높게 측정되었다. 이는 질산염이 대기화학반응에 의하여 가스상 물질로 변화된 것으로 생각된다. 지난해 HNO<sub>3</sub> 농도(각각 0.40, 0.55, 0.76 ppb)에 비해 36~43% 가량 증가하였다.

그림 4에 NH<sub>3</sub>의 월별 농도변화를 나타냈다. 춘천 지역은 5월에 평균 11.29 ppb로 최대값을 나타냈고, 2월에 평균 0.52 ppb로 최저값을 나타냈다. 봄철인 5월, 6월에 높은 경향을 보였으며, 다른 계절에는 낮은 농도를 나타냈다. 서울은 10월에 평균 9.57 ppb로 최대값을 나타냈으며, 1월에 평균 0.20 ppb로 최저값을 나타냈다. 서울지역의 NH<sub>3</sub>는 특별한 계절적 경향을 나타내지 않았다. 안면도 지역은 5월에 평균

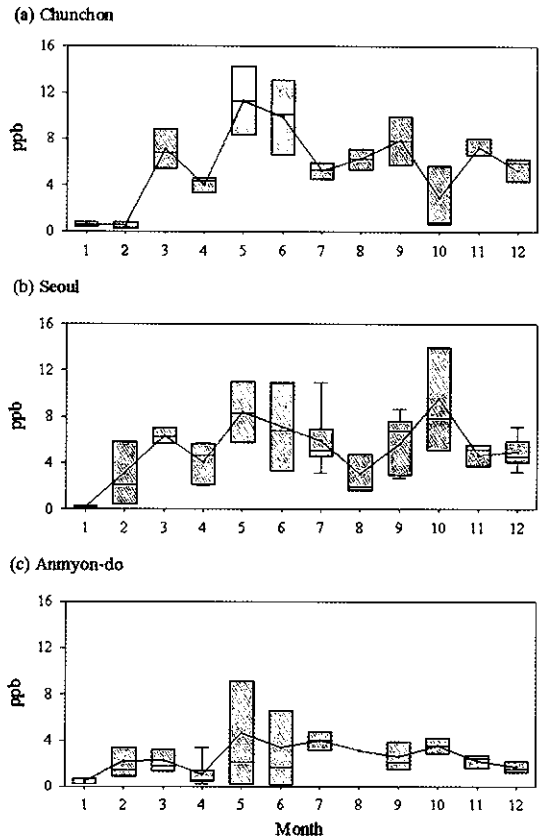


Fig. 4. Monthly variation of the concentrations of ammonia collected at (a) Chuncheon, (b) Seoul and (c) Anmyon-do from Jan. to Dec. 1998.

4.68 ppb로 최대값을 나타냈고, 1월에 평균 0.47 ppb로 최저값을 나타냈다. 서울과 안면도 지역의 NH<sub>3</sub>는 여름에 높고 겨울에 낮은 계절적 경향을 나타내고 있다. 일본의 경우 또한 요코하마의 NH<sub>3</sub> 월평균은 2.4~11.9 ppb로, 대기온도에 의해 많은 영향을 받아 여름에 높고 겨울에 낮은 정규적인 계절 변화를 보이고 있다(Yamamoto *et al.*, 1995).

NH<sub>3</sub>는 각각 평균 8.07 ppb, 5.41 ppb, 2.47 ppb로 각종 배출업소, 일반가정 등 고정오염원과 자동차 등의 이동오염원 등이 많은 서울과 춘천지역에서 높게 측정되었다. 지난해 NH<sub>3</sub> 농도(각각 5.03, 6.29, 2.64 ppb)에 비해 춘천은 60% 증가하였고, 서울은 14% 감소, 안면도 지역은 6% 감소하였다.

SO<sub>2</sub>는 춘천지역에서만 4단 필터팩 방법을 사용

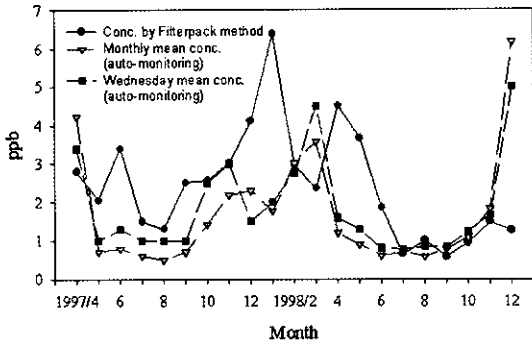


Fig. 5. Comparison of sulfur dioxide between the filter pack method (—●—) and auto-monitoring (UV fluorescence method, -▼-, -■-) at Chunchon from Apr. 1997 to Dec. 1998.

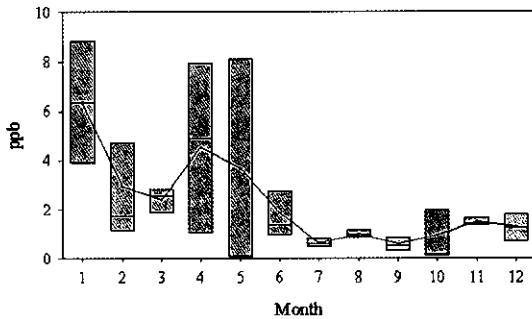


Fig. 6. Monthly variation of the concentrations of sulfur dioxide collected at Chunchon from Jan. to Dec. 1998.

하여 측정하였다. 본 연구에서 사용한 필터팩 방법과 강원도 보건환경 연구원에서 자외선 형광법으로 측정된 자동측정망 자료 중 월평균과 매주 수요일의 자료를 정리하여, 월 평균을 그림 5에 비교하였다. t-test 결과, 필터팩 방법과 수요일 값의 평균 사이에는 1.48, 필터팩과 월평균 값 사이에는 1.70, 보건환경연구원의 수요일 값의 평균과 월평균 사이는 1.31로, 두 방법 사이에는 유의차가 없고, 주 1회 측정의 평균값이 월평균을 대표할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 6은 춘천지역 SO<sub>2</sub> 월별 농도변화를 도시한 것으로 연평균 2.18 ppb로 나타났다. SO<sub>2</sub>는 1월에 평균 6.37 ppb로 최대값을 나타냈고, 7월에 평균 0.64 ppb로 최저값을 나타냈다. 연평균농도는 1997

년의 SO<sub>2</sub> 농도인 3.98 ppb에 비해 45% 감소하였다. SO<sub>2</sub>는 도시 난방연료의 사용이 증가하는 겨울철에 높은 농도를 보였고, 여름과 가을에 낮은 농도를 나타냈다. Xu et al. (1997)의 연구에서도 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 따뜻한 계절에 높았고, 반면 SO<sub>2</sub>는 겨울철에 훨씬 더 높았다. S는 계절에 큰 영향을 받아, 입자상 물질의 농도는 따뜻한 계절에 더 높은 반면에, 기체상 물질 농도는 추운 계절에 더 높다. SO<sub>2</sub> 배출이 증가하면 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 산화가 감소하고, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 제거가 감소하기 때문에, 겨울철에는 계절적인 농도에 큰 차이가 생긴다.

### 3.2 건성 강하량의 추정

최근까지 오염물질의 건성 강하량을 정량화 할 때 운동학 이론을 활용하고 있지만, 표준 측정법은 확립되어 있지 않다. 이는 건성 강하과정이 지표면의 거칠기, 지형, 기상학적 조건과 입자의 특성 등에 영향을 받기 때문이며 이로 인해 강하속도가 시공간적으로 크게 변화하기 때문이다.

이러한 영향인자로 인해 강하량은 시·공간적으로 크게 변화할 수 있다. 건성 강하는 분진이나 가스의 대기 중 체류시간과 관련한 소멸과정의 하나이기 때문에, 측정변수를 이용하여 강하속도를 결정하는 일이 중요하다. 건성 강하에 대한 확고한 연속 측정방법은 최근까지 존재하지 않지만, 간접적 측정 기술은 실험적으로 개발된 바 있다 (Hicks et al., 1980). 또한, 각종 논문은 실험적으로 다음과 같은 건성 강하 속도식을 사용하고 있다.

$$F = V_d \cdot C$$

여기서, F는 강하량 또는 flux (μg/cm<sup>2</sup>/sec)이며, V<sub>d</sub>는 강하속도 (cm/sec), C는 대상물질의 농도 (μg/cm<sup>3</sup>)이다. 강하속도 V<sub>d</sub>는 대상물질에 대한 중력강하속도와 사용된 각종 유사 경험변수들에 많은 가정들이 내재되어 정확한 건성 강하 속도를 산출하는데 어려움이 있다.

본 연구에서는 문헌상의 건성 강하 속도를 이용하여 건성 강하량을 추정하였다. 각 물질에 대해 적용한 문헌상의 건성 강하 속도를 표 2에 나타냈다. SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HNO<sub>3</sub>의 강하속도는 Clarke and Edgerton (1993)의 자료를 사용하였는데, 문헌에서 언급된 이 지역은 위도가 39°03'으로서 춘천 37°54', 서울 37°

34'과 비슷한 위치에 있으며 해발고도도 세 지역이 90 m 이하로 비슷하다. 또한, 지형은 세 지역 모두 분지로서 평평한 지형이며 도시지역이다. 서울과 춘천지역의 강하 표면은 도시-농작 형태로, 안면도

지역은 농작 형태로 간주하였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>3</sub>의 강하속도는 우리나라와 위도와 경도가 비슷하고 환경 조건이 비슷한 일본의 Oishi *et al.* (1995)의 자료를 사용하여 건성 강하량을 추정하였다.

**Table 2. Dry deposition velocities of acidic pollutants reported in the literatures.**

Deposition material	Deposition surface	Deposition velocity (cm/sec)	Reference
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Urban-Agric. Agricultural	0.15 0.15	Clarke and Edgerton (1993)
HNO <sub>3</sub>	Urban-Agric. Agricultural	2.08 2.13	Clarke and Edgerton (1993)
SO <sub>2</sub>	Agricultural	0.29	Clarke and Edgerton (1993)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mixed-forest	0.20	Oishi <i>et al.</i> (1995)
NH <sub>3</sub>	Mixed-forest	1.00	Oishi <i>et al.</i> (1995)

춘천지역 건성 강하량 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 297 kg/km<sup>2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S는 99 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 321 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 73 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 또한 HNO<sub>3</sub>는 1,056 kg/km<sup>2</sup>, HNO<sub>3</sub>-N는 235 kg/km<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>는 571 kg/km<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>-S는 285 kg/km<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>는 1,925 kg/km<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>-N는 1,585 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 서울지역은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 216 kg/km<sup>2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S는 72 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 292 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 66 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 또한 HNO<sub>3</sub>는 1,435 kg/km<sup>2</sup>, HNO<sub>3</sub>-N는 319 kg/km<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>는 1,296 kg/km<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>-N는 1,067 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 안면도 지역은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 320 kg/km<sup>2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S

**Table 3. Amount of wet deposition at Chunchon and Seoul in 1998.**

Month	Rainfall	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	mm									
Chunchon										
Jan.	2.7	5.1	17.0	19.3	0.0	1.8	4.5	1.2	0.5	8.0
Feb.	28.4	26.5	145.6	221.4	1.1	14.1	50.5	14.0	3.6	38.4
Mar.	37.1	34.9	72.3	135.0	0.4	23.6	37.3	4.7	4.8	44.0
Apr.	98.0	15.7	152.9	298.7	2.2	12.9	113.2	10.6	5.1	50.2
May	73.9	6.2	88.8	115.7	0.6	4.8	47.2	3.1	2.3	32.1
Jun.	201.4	4.5	130.0	190.3	1.2	33.9	29.8	12.7	2.5	48.9
Jul.	294.4	27.5	354.0	437.5	3.0	8.2	263.8	31.8	2.2	43.3
Aug.	672.5	95.6	432.4	631.4	8.6	82.4	285.3	37.6	8.8	61.4
Sep.	91.7	47.2	59.0	110.8	0.7	10.2	26.9	37.1	2.5	31.4
Oct.	36.5	5.5	20.6	23.7	0.2	1.7	7.5	2.9	0.6	7.7
Nov.	17.3	41.9	98.8	152.9	0.2	26.5	41.9	11.3	5.3	51.9
Dec.	1.8	1.4	9.3	9.7	0.0	0.7	3.7	0.3	0.2	3.0
Total	1,555.7	312.0	1,580.6	2,346.4	18.2	220.8	911.4	167.2	38.5	420.3
Seoul										
Jan.	7.0	26.7	47.3	50.2	0.1	10.2	11.5	2.2	2.5	20.4
Feb.	28.8	36.8	134.7	316.2	0.4	19.0	114.9	9.9	6.1	77.0
Mar.	49.1	30.5	70.9	163.0	0.1	15.4	50.5	5.0	7.2	57.3
Apr.	110.7	72.9	186.6	338.0	1.4	12.2	127.8	4.0	7.2	90.8
May	52.1	6.3	72.2	81.4	0.9	1.4	38.4	1.2	0.7	17.9
Jun.	180.7	18.2	127.7	164.5	0.9	3.3	64.6	3.1	2.6	64.6
Jul.	272.6	57.9	381.6	645.1	1.1	12.2	309.7	6.8	4.6	79.0
Aug.	1,489.6	316.4	1,213.0	2,398.0	22.9	115.7	584.1	32.8	24.2	197.1
Sep.	119.9	40.6	180.7	412.7	2.5	14.3	78.4	11.8	4.8	44.9
Oct.	42.1	7.5	27.1	40.0	0.1	2.0	15.0	0.5	0.8	9.3
Nov.	14.5	47.6	53.1	115.3	0.0	19.3	15.6	5.3	4.0	49.0
Dec.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	2,367.2	661.5	2,494.8	4,724.4	30.4	225.0	1,410.5	82.7	64.7	707.5



는 107 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 366 kg/km<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N는 83 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 또한 HNO<sub>3</sub>는 1,960 kg/km<sup>2</sup>, NH<sub>3</sub>는 592 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다.

입자상 물질은 중국으로부터 황사의 영향이 있고 바람이 많은 봄과, 온도가 높은 여름에 농도가 높고, 강하량도 많았고, 특히 안면도에서 높게 나타났다. 가스상 물질 중 HNO<sub>3</sub>는 안면도 지역에서, NH<sub>3</sub>는 춘천지역에서 가장 큰 값을 보였다.

춘천과 서울지역 강우의 이온 종에 대한 총 습성 강하량을 표 3에 나타냈다. 춘천과 서울의 강우시료는 건성 강하물 시료와 동일한 채취 장소에 위치한 wet-only sampler를 이용하여 채취하였다. 채취부는 내경 26 cm의 폴리에틸렌 버킷을 사용하였으며, 버킷의 채취 가능량은 일일 강우량으로 약 200 mm 정도이다. 채취와 운반을 쉽게 하기 위하여 빗물을 버킷에 직접 채취하지 않고 버킷 위에 40 L 용량의 폴리에틸렌 비닐백을 씌워 채취하였다. 채취기에 부착된 강우감지기에 의하여 뚜껑(acrylic plastic)이 열리고 닫힘으로써 자동적으로 강우를 채취하였고, 비강우시 버킷 안으로 유입될 가능성이 있는 건성 강하물을 최소화하였다. 강우를 감지하기 위한 센서는 1 mm 간격으로 배치된 금선이 코팅되어 있는 기판이 사용되었고, 기판 위의 선과 선 사이에 빗물이 떨어지면 선과 선 사이에 전류가 흘러 비가 온 것을 감지하게 된다. 강우는 매 강우별(event)로 채취하였으며 일 강우를 기본 단위로 하였고, 강우가 연속될 경우에는 오전 10시부터 다음날 오전 10시까지 24시간 단위로 수거하였다.

춘천지역에서 건성 강하와 습성 강하에 기인하는 황과 질소의 양을 표 4에 나타냈다. 강우량이 많은 8월에 강하량이 가장 높게 나타났고, 강우량이 1 mm 이하이고 강우와 강우 사이가 1주 이상인 경우 농도가 높기 때문에 강하량이 높게 나타나기도 하였다. 건성 강하에 기인하는 황의 양은 384 kg/km<sup>2</sup>으로 추정되며 습성 강하에 기인하는 황의 양은 782 kg/km<sup>2</sup>로 나타났다. 춘천에서 황의 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율은 33%로 지난해의 52%에 비해 감소하였다.

또한 춘천지역의 건성 강하에 기인하는 질소의 양은 1,892 kg/km<sup>2</sup>로 추정되며 습성 강하에 기인하는 질소의 양은 1,066 kg/km<sup>2</sup>로 나타났다. 춘천에서 질소의 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율은

Table 4. The wet and dry deposition of nitrogen and sulfur at Chunchon, Seoul and Anmyon-do in 1998.

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NH <sub>3</sub> -N	HNO <sub>3</sub> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S	SO <sub>2</sub> -S
	kg/km <sup>2</sup> /year					
	Wet deposition					
Chunchon	356.9	708.9			782.1	
Seoul	563.3	1,097.0			1,574.8	
	Dry deposition					
Chunchon	72.5		1,584.8	234.7	98.8	285.2
Seoul	66.0		1,067.2	319.0	72.0	
Anmyon-do	82.5		435.5	741.8	106.8	

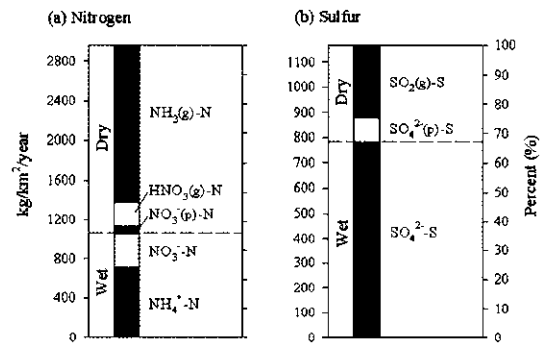


Fig. 7. Deposition flux of (a) total nitrogen and (b) total sulfur at Chunchon from Jan. to Dec. 1998.

64%로 지난해의 62%와 비슷하게 나타났다. 춘천지역의 S/N 비는 0.39로 황 보다 질소의 강하량이 더 많았다.

서울지역의 건성 강하에 기인하는 질소의 양은 1,452 kg/km<sup>2</sup>, 습성 강하에 기인하는 질소의 양은 1,660 kg/km<sup>2</sup>로 추정되었다. 따라서 질소의 건성 강하량과 습성 강하량의 비는 1:1.1로 나타나며 서울에서 질소의 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율은 47%로 지난해와 비슷하고 춘천지역에 비해서는 낮았다. 서울지역의 S/N 비는 0.53으로 나타났다.

그림 7에 1998년, 춘천지역의 황과 질소에 대한 건성 강하와 습성 강하의 비율을 나타냈다. 질소의 총강하량 중 건성 강하에 의한 양은 64%에 해당하고, 질소의 건성 강하량 중에서 NH<sub>3</sub>는 84%로 대부분을 차지하였다. 그리고 질소의 습성 강하량 중에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 67%를 차지하고 있다. 황의 경우 총강하량 중 건성 강하에 의한 양은 33%에 해당하고,

황의 건성 강하량 중에서 SO<sub>2</sub>는 74%를 차지하였다.

특히 질소의 경우 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율이 높고 강하량도 많기 때문에, 호수나 토양 등 자연에 유입될 때 습성 강하 뿐 아니라 건성 강하도 반드시 고려되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

건성 강하물 중 입자상 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 안면도에서 가장 높았고, 따뜻한 계절, 특히 봄철에 높게 나타났다. 이것은 주위환경 이외에 중국의 영향을 받았을 가능성이 높다. 그리고 춘천은 수도권 지역으로부터 오염물질이 유입된 것으로 생각된다. 가스상 HNO<sub>3</sub>는 인근 배출원이나 자동차에서 배출된 NO<sub>x</sub>가 광화학 반응을 거쳐 생성되므로 봄·여름에 높은 농도를 나타내고, 가을로 접어들면서 낮아지는 경향을 보였다. NH<sub>3</sub>는 여름에 높고 겨울에 낮은 계절 분포를 나타냈다.

본 연구에서 SO<sub>2</sub> 농도 측정에 이용한 필터팩 방법과, 자외선 형광법으로 측정된 자동측정망 자료 중 월평균과 매주 수요일의 자료를 비교하였다. 그 결과, 두 방법 사이에는 유의차가 없고, 주 1회 측정의 평균값이 월평균을 대표할 수 있음을 알 수 있었다.

실측한 대기 중 입자상과 기체상 물질의 농도와 문헌상에 보고된 각 물질들의 강하속도를 이용하여 추정된 춘천지역 건성강하물은 황의 경우 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율이 1998년에 33%로 전년도(52%)에 비해 감소하였고, 질소의 건성 강하 비율은 64%로 전년도(62%)와 비슷하였다. 또한, S/N 비는 0.39로 황보다 질소의 강하량이 더 많았다. 서울지역에서 질소의 총강하량 중 건성 강하가 차지하는 비율은 47%로 춘천지역에 비해 낮았다.

이와 같이 산성물질의 총강하량 중 건성강하량이 차지하는 비율이 높아 우리나라 환경의 산성화에 대한 올바른 이해를 위해서는 습성강하 뿐 아니라 건성강하에 대해서도 지속적이고 체계적인 연구가 필요하다.

#### 사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(1999-2-

309-001-3) 지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

김만구, 박기준, 강미희, 황 훈, 이보경, 이동수(1999) 산성 강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구 - 필터팩을 이용한 춘천과 서울의 건성강하물 농도 측정, 한국대기환경학회지, 15(1), 53-61.

김용표, 김진영, 박세옥, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구(1996a) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정 연구: (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-99.

김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1996b) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 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 SO<sub>x</sub>의 자동정량, 한국대기보전학회지, 11(4), 307-313.

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

천만영, 이영재, 김희강(1993a) 도시 대기 중에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3(s)</sub>, aq)-HNO<sub>3(g)</sub>-NH<sub>3(g)</sub>의 평형에 관한 연구, 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) 생성메카니즘에 따른 부유분진등 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 11(1), 37-44.

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

홍민선, 김순태, 이동섭(1997) 동북아 지역에서의 SO<sub>2</sub> 건성 침적에 관한 정량분석, 한국대기보전학회지, 13(3), 231-241.

Andersen, H.V. and M.F. Hovmand(1994) Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack, Atmos. Env., 28(21), 3495-3512.

Anlauf, K.G., D.C. Mactavish, and H.A. Wiebe(1988) Measurement of atmospheric nitric acid by the filter method and comparisons with the tuneable diode

- laser and other methods, *Atmos. Env.*, 22(8), 1579-1586.
- Clarke, J.F. and E.S. Edgerton (1993) Dry Deposition Flux Calculations for the National Dry Deposition Network, U.S. EPA Report EPA/600/R-93/065 (PB93-178242).
- Eleftheriadis, K., D. Balis, I.C. Ziomas, I. Colbeck, and N. Manalis (1998) Atmospheric aerosol and gaseous species in Athens, Greece, *Atmos. Env.*, 32(12), 2183-2191.
- Harrison, R.M. and A.-M.N. Kitto (1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants, *Atmos. Env.*, 24A(10), 2633-2640.
- Hicks, B.B., M.L. Wesley, and J.L. Durham (1980) Critique of methods to measure dry deposition; Workshop Summary, U.S. EPA Report EPA-600/9-80-050 (PB81-126443).
- Japan Environment Agency (1995) Report of PHASE III. Environment Agency of Japan, p. 36.
- NAPAP (1991) Acidic deposition: State of Science and Technology, P.M. Irving ed., Vol. 1, Report 6.
- Oishi *et al.* (1995) 일본 대기오염학회 강연요지집, p. 235.
- Xu, X., X. Yang, and D.R. Miller (1997) Characteristics of winds and their effect on dry deposition at the Connecticut coastline of Long Island Sound, *Atmos. Env.*, 31(22), 3729-3735.
- Yamamoto, N., H. Nishiura, T. Honjo, Y. Ishikawa, and K. Suzuki (1995) A long-term study of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Yokohama, Japan, *Atmos. Env.*, 29(1), 97-103.