

가을철 대기환경 중 수용성 이온성분의 침적특성

강공언*,**† · 김남송** · 전선복**,***

*원광보건대학 의무행정과, **원광대학교 의과대학 예방의학교실, ***성화대학 미용과학과

Deposition Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in the Iksan Ambient Air during Fall, 2004

Gong-Unn Kang*,**† · Nam-Song Kim** · Seon-Bok Jeon**,***

*Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science College

**School of Preventive Medicine, Wonkwang University

***Department of Beauty Science, Sunghaw College

(Received July 8, 2006/Accepted August 18, 2006)

ABSTRACT

In order to investigate the daily deposition characteristics of water-soluble inorganic components in airborne deposit in the Iksan, deposition samples were collected using a deposition gauge from October 16 to November 1, 2004. Deposition samples were collected using two different sampling gauges, a dry gauge and a wet gauge, respectively. To get wet the bottom of wet gauge during the sampling period, the volume of 30~50 ml distilled ionized water was added in a wet gauge before the beginning of each deposition sampling. Deposition samples were collected twice a day and analyzed for inorganic water-soluble anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and cations (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) using ion chromatography. Quality control and quality assurance of analytical data were checked by the data obtained from re-injection of standard solution, Dionex cross check standard solutions, and random several deposition samples, and measured data was estimated to be reliable. Considering the deposition sample volume, the sampling time, the surface area of sampling container, and the ion concentration measured, the daily deposition amounts for measured ions were calculated in mg/m^2 . The total daily deposition amounts of all measured ions for dry and wet gauge were 7.5 ± 2.8 and $17.7 \pm 4.2 \text{ mg}/\text{m}^2$, respectively. A significant increase in deposition amount during rainfall days was observed for both wet gauge and dry gauge, having no difference of deposition amount between in wet gauge and in dry gauge. The mean deposition of all ions measured in this study were higher in wet gauge than in dry gauge because of the surface difference of the sampling container, especially for NH_4^+ and SO_4^{2-} . The mean deposition amounts of NH_4^+ and SO_4^{2-} in wet gauge were found to be about 10 times and 3 times higher than those in dry gauge, while the rest of the chemical species were equal or a little higher in wet gauge than in dry gauge. Dominant species in dry gauge were NO_3^- and Ca^{2+} , accounting for 21% and 28% of the total ion deposition, whereas those in wet gauge were SO_4^{2-} and NH_4^+ , accounting for 19% and 41% of the total ion deposition, respectively.

Keywords: deposition amount, water-soluble inorganic ions, wet gauge, dry gauge, quality control and quality assurance

I. 서 론

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

하다가 결국은 습식침적(wet deposition)과 건식침적(dry deposition)에 의해 지표면으로 제거된다. 습식침적은 강우와 강설, 안개 등에 의해 대기 중의 가스 및 입자상 물질이 제거되는 것을 의미하며 강수가 대표적이다. 습식침적은 rainout과 washout으로 나누어지는데 전자는 오염물질이 운적과 빙적의 응축핵이 됨으로써 구름 안에서의 세정작용(in-cloud scavenging process)이라 한다. 후자는 생성된 빗방울이 떨어질 때 대기 중의 가스 및 입자상 오염물질에 의해 흡수 및 흡착되는 것을 의

^{*}Corresponding author : Lab. of Public Health and Environment, Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science College
Tel: 011-9629-7700, Fax: 82-63-840-1289
E-mail : gukang@wkhc.ac.kr

미하는데 구름의 아래에서 일어나기 때문에 구름아래에서의 세정작용(below-cloud scavenging process)이라고 한다(Tanner *et al.*, 1997; 原宏, 1991). 건식침적은 대기 중의 가스나 입자상 물질이 바람을 타고 그대로 지표면의 식물, 토양, 수면 및 건축물 등에 직접 제거되는 것을 의미한다. 즉, 대기 중의 가스상 물질은 지표로 확산하여 제거되며, 입자상 물질은 입경에 따라 거동이 다르게 되는데 확산, 관성충돌, 간섭 및 중력침강 등에 의해 지표면으로 제거된다. 가스 및 입자상 물질의 건식침적과정(dry deposition process)은 일반적으로 다음의 3가지로 이루어진다. 즉, 지표에 매우 인접한 매우 얇은 층의 정체성 기류에서 지표면 대기층을 통한 공기동력학적인 침강이동(aerodynamic transport), 이러한 얇은 정체성 기류층(quasilaminar sublayer, 준층류 하층기류)을 가로 지르는 가스의 분자이동(molecular transport)이나 입자의 브라운 운동(Brownian transport), 그리고 지표면에서의 제거(surface uptake)이다.

특정오염물질에 대한 습식침적과 건식침적의 상대적인 중요성은 해당 물질이 가스 또는 입자로 존재하는지의 여부, 물에 대한 용해도, 강수량 및 지면의 지형과 종류에 따라 다르게 된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 대기오염물질의 종류에 따른 습식침적과 건식침적의 크기는 대기 중의 가스나 입자상 물질의 농도를 좌우하는 중요한 역할을 하게 되며, 그 화학적 조성은 대기 중의 다양한 물리적 및 화학적 메커니즘을 반영하게 된다.

대기오염물질의 침적량 연구는 대기오염물질의 정성 및 정량적인 물질수지를 이해하고, 오염물질의 시간적 및 공간적 변화를 추적할 수 있으며, 자연적 및 인위적인 오염발생원의 영향을 평가할 수 있는 지표가 된다(Grant *et al.*, 1987). 또한 산성비, 시정, 오염물질의 장거리 이동, 수계 및 동식물의 생태계뿐만 아니라 생활환경 및 재산상에 미치는 영향을 평가하는데 있어 매우 중요하게 된다. 우리나라의 경우 1980년대 이후 급속한 경제성장과 도시화로 대기오염이 심화되었으며, 1990년대 산성비 문제가 사회적인 이슈가 되면서 산성 강하물(acid precipitation)을 중심으로 한 습식침착 연구가 활발하게 이루어졌다(Kang *et al.*, 2004, 2003; 조 등, 2003; 박 등, 2003; Kang *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2000; 김 등, 2000; 강 등, 1999a, 1999b; 오 등, 1999; 강 등, 1997; 박과 황, 1997; 조 등, 1998; 최 등, 1997; 강 등, 1996; 문 등, 1996; 이와 정, 1996; 강 등, 1995; 최 등, 1994; Kang and Kim, 1993; 강 등, 1992; 송 등, 1992). 그러나 건식침적의 경우 지표면의 거친도, 지형 및 종류에 따라 침적량이 다르

게 되고, 습식침적에 비해 측정 및 분석방법의 정립이 어려워 주로 대기질 및 기상자료 등을 이용한 모델에 의해 건식침적량(dry deposition flux)의 추정 및 평가가 이루어지고 있다. 김 등(2005)은 수도권의 취수원인 팔당호에 대한 대기오염의 영향을 파악하기 위하여 기상모델과 미세먼지를 포함한 대기질 모델을 이용하여 팔당호 유역에 대한 질소와 황의 건식 침적량을 추정하였으며, Park 등(2002)은 전국을 대상으로 질소의 건식침적량을 산출하였다. Ghim과 Kim(2002)은 모델을 이용하여 서울 및 수도권의 가스상 질소산화물과 황의 건식침적을 산출하였고, 김 등(2003)은 황해지역의 질소와 황성분을 대상으로 건식침적량을 계산하였다. 정 등(2005)은 전라남도의 상수원인 주암호를 대상으로 질소산화물 및 암모니아 등의 질소산화물에 대한 입자 및 가스상의 건식침적량을 산출하고 그 특성을 해석하였다. 김(2000)은 군산지역의 대기 중 강하분진의 월별, 계절별 농도 추이를 조사하여 분진 및 중금속원소의 건·습식침적량을 측정하였으나 침적물의 주요 구성물질인 수용성 이온성분의 건식침적물에 대한 실측연구는 이루어지지 않아 이 분야에 대한 실측자료는 매우 미흡한 실정이다.

지금까지 국내에서 이루어진 침적량에 대한 실측자료로는 대도시를 중심으로 하여 건식 및 습식침적물의 동시 포집이 이루어진 강하분진량이 보고된 바 있으나 대부분이 1개월 동안에 단위면적에 강하하는 침적량($\text{ton/km}^2/\text{month}$)으로 산출되었다(강 등, 1992; 신 등, 1996; 이, 1994, Kang *et al.*, 1992). 이 경우 시료가 환경대기중에서 20여일 이상 장기간 채취된 관계로 암모늄, 황산염과 질산염 등의 이온성분은 손실 가능성이 커 정확한 정성 및 정량분석이 곤란한 실정이다. 또한 강하분진의 경우 건식 및 습식침적물이 함께 포집되어 정량이 이루어지기 때문에 측정대상물질의 대기 중 물질수지 및 제거메커니즘을 이해하는 데에도 한계가 있다.

본 연구에서는 2004년 가을철 16일간의 집중측정기간 동안 익산지역 환경대기에서의 가스 및 입자상 침적물 중 주요 수용성 이온성분을 측정·분석하여 일별 침적량($\text{mg/m}^2/\text{day}$)을 정량하였으며, 건식침적과 습식침적에 대한 이온성분의 정량적인 크기와 화학적 특성을 해석하였다. 수용성 이온성분의 대기 중 침적특성을 파악할 수 있도록 시료 침적면이 전조한 상태로 유지된 경우와 일정량의 초순수가 가해진 경우의 2가지 방법에 의해 주야간으로 나누어 1일 2회 측정함으로써 침적면 상태에 따른 수용성 이온성분의 정성 및 정량적인 침적특성을 해석하였으며, 주야간 건식침적량을 정량하였다.

II. 시료채취 및 분석방법

1. 시료채취

환경대기 중 가스 및 입자상의 자연강하물 시료는 익산시 중심가에 위치하고 있는 익산상공회의소 건물 옥상(지상 20 m 이상)에서 직경이 9.6 cm인 폴리에틸렌(이하 PE) 용기를 사용하여 채취하였다. 시료채취장소는 강 등(2005)의 연구에 제시된 바와 같다. 자연강하물 중 수용성 이온성분의 침적 실태조사를 위한 집중 측정기간은 2004년 10월 17일 오전 8시부터 11월 2일 오전 8시까지 16일 동안이었으며 낮(오전 8시~오후 6시)과 밤(오후 6시~다음날 오전 8시)으로 나누어 1일 2회 측정하였다.

환경대기 중 수용성 이온성분의 침적특성을 파악하기 위하여 시료는 일정량의 초순수를 가해 침적면이 젖은 습식침적용기(wet gauge, 이하 WG)와 건조한 상태의 건식침적용기(dry gauge, 이하 DG)를 사용하여 Fig. 1에서와 같이 건물옥상의 약 1.5 m 높이에서 포집하였다. 여기에서 WG 시료채취는 지표면이 수면으로 이루어진 경우에 수용성 이온성분의 침적특성을 파악하기 위한 것으로 PE 용기에 적당량의 초순수를 가한 후 이루어졌다. 주간에 시료를 포집할 때는 시료포집 전에 50 ml의 초순수를 가하였으며, 야간에는 30 ml의 초순수를 가하였다. DG의 경우 시료포집용기에 초순수를 가지 않고 건조한 상태에서 WG와 동일한 조건으로 시료를 채취하였으며, 실험실로 회수하여 20 ml의 초순수를 가한 후 실온에서 하루 동안 방치하였다. DG와

WG 침적물이 포집된 시료액은 수용성 이온성분의 분석이 가능하도록 불용성 성분을 제거하기 위하여 직경 13 mm, 공극 0.45 μm 인 시린지필터(SLHV013NL, Millipore)를 사용하여 10 ml PE 시험관에 여과하였으며, 여과된 시료는 수용성 이온성분의 농도 분석시까지 4°C의 냉장고에 보관하였다.

2. 분석방법 및 정도관리

침적물 시료 중 수용성 이온성분의 농도는 이온크로마트그래프(DX-100, Dionex Inc.)를 사용하여 분석하였다. 구체적인 분석조건은 강 등(2005)의 연구에 제시된 바와 같다. 수용성 이온성분의 농도에 대한 정도 높은 분석자료 확보를 위하여 IC 분석 중 자료의 정도관리 및 확인(data quality control and quality assurance)은 Fig. 2와 같이 수행되었다. 먼저 적당한 농도범위를 갖는 AccuStandard사 multi-component standard 용액(음이온 IC-MAN-10-R1-1, 양이온 IC-MCA-02-1)을 주입하여 검량선을 작성하였으며, 각각의 표준용액 농도와 크로마토그램 피크면적의 설명계수(R^2)를 검토한 후 적절한 분석조건이 확보되었을 때 시료의 농도 측정이 이루어졌다. 또한 IC 분석조건이 안정적이고 지속적으로 유지되는지를 검토할 수 있도록 일정한 주기로 반복해서 시료의 농도 수준과 비슷한 AccuStandard사의 multi-component 표준용액(replicate standard)과 초순수인 DI blank를 주입하였다. 여기에서 표준용액 농도 분석치의 상대오차(relative error)가 크게 될 경우 크로마토그램(chromatogram)을 출력하는 Intergrator의 Dialog

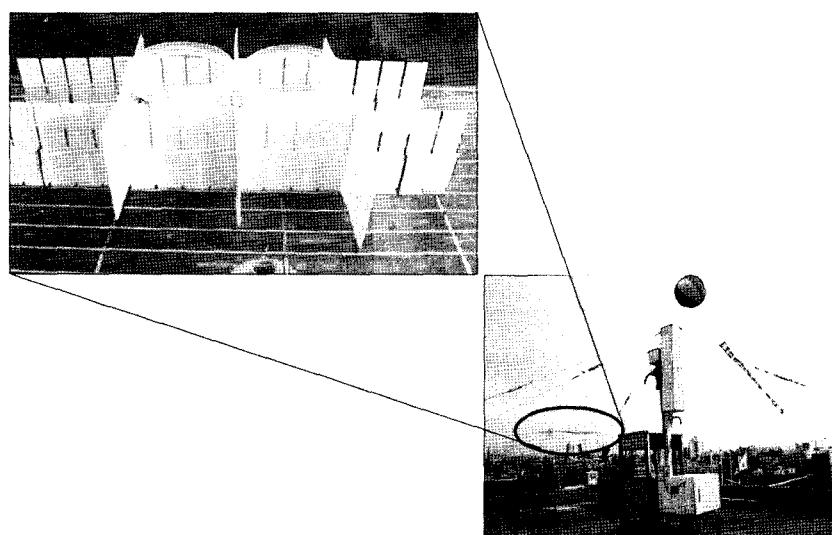


Fig. 1. Wet gauge and dry gauge installed on the rooftop of a building of Iksan Chamber of Commerce & Industry.

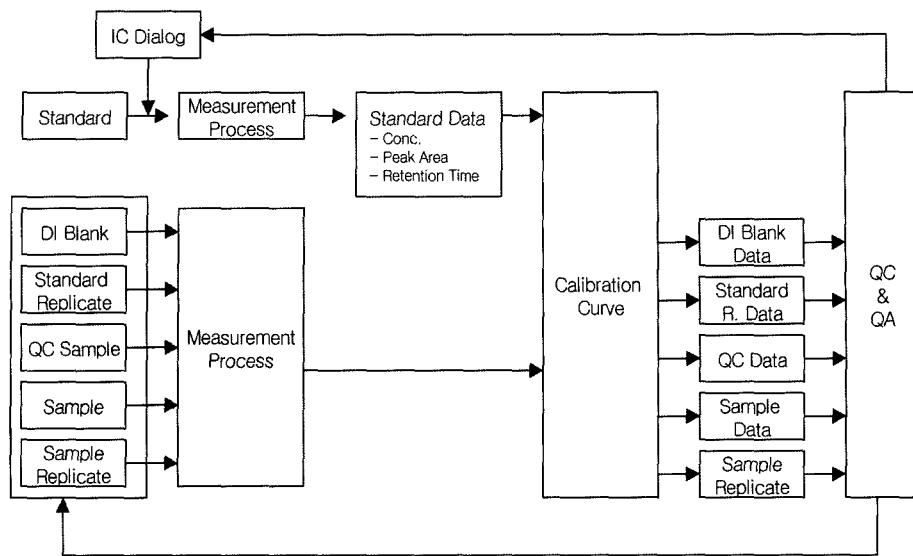


Fig. 2. Flow sheet of QA and QC for IC analysis.

재설정으로 새로운 검량선을 작성한 후 시료를 분석하였다. DI blank는 크로마토그램의 바탕선(baseline)을 점검하는데 이용되었다. 그리고 검량선 작성에 사용된 표준용액의 정확성(accuracy)을 검토하기 위하여 Dionex사의 six cation-II standard(#46070)와 five anion standard (#37157)를 주입하여 각 이온성분의 농도에 대한 cross check을 실시하였다. 이와 같이 신뢰성 있는 분석자료를 확보할 수 있도록 노력하였으며, IC 분석중에 시료수의 10% 이상을 반복 주입함으로써 시료분석과정에서 기인하는 분석자료의 불확실도(uncertainties)를 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 분석자료의 신뢰성 평가

분석자료의 정도관리는 반복 분석시 자료의 변동

크기를 나타내는 정밀도(precision) 평가와 측정치의 참값(true value)에 대한 접근도를 나타내는 정확도(accuracy) 평가로 이루어진다. 정밀도는 변동계수(coefficient of variance, CV)의 백분율 값인 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)로 그리고 정확도는 상대오차(relative error, RE)의 크기로 각각 정량화할 수 있다(Berthouex and Brown, 1994; Taylor, 1990; Ott, 1995). IC 분석결과의 정확성에 대한 평가는 별도의 공인된 기준물질(certified reference material, CRM)을 사용하여 이루어져야 하지만, 본 연구에서는 적절한 CRM을 확보하기 어려워 추가적으로 다른 회사에서 시판하고 있는 IC 표준용액을 사용하여 시도하였다.

본 연구에서 침적물 시료 중 수용성 이온성분의 분석 조건은 Table 1과 같다. 이것은 AccuStandard사의 multi-component 표준용액과 Dionex사의 cross check

Table 1. The accuracy and precision of internal standard calibration checks and Dionex standard checks

Parameters	Conc. (ppm)	Measured conc. (ppm)	Standard deviation	Accuracy relative error (%) ^a	Precision RSD (%) ^b
Cl ⁻	Standard 1	0.50	0.52	3.74	3.16
	Standard 2	1.00	1.01	1.28	3.33
	Standard 3	2.00	1.94	3.03	3.88
	Dionex 1:20	1.50	1.42	5.10	0.84
NO ₃ ⁻	Standard 1	0.50	0.54	7.71	4.17
	Standard 2	1.00	0.98	2.45	1.31
	Standard 3	2.00	1.99	0.71	3.93
	Dionex 1:20	5.00	4.90	1.94	0.84

Table 1. Continued

Parameters	Conc. (ppm)	Measured conc. (ppm)	Standard deviation	Accuracy relative error (%) ^a	Precision RSD (%) ^b
SO_4^{2-}	Standard 1	0.50	0.49	0.04	1.57
	Standard 2	1.00	0.99	0.03	0.78
	Standard 3	2.00	1.97	0.11	4.66
	Dionex 1:20	7.60	7.43	0.08	2.23
Na^+	Standard 1	0.50	0.50	0.03	0.76
	Standard 2	1.00	0.99	0.06	0.61
	Standard 3	2.00	2.08	0.16	4.10
	Dionex 1:100	2.10	2.10	0.00	0.07
NH_4^+	Standard 1	0.10	0.11	0.01	5.34
	Standard 2	1.00	0.99	0.09	0.60
	Standard 3	2.00	2.07	0.19	3.72
	Dionex 1:100	2.50	2.44	0.09	2.58
K^+	Standard 1	0.50	0.51	0.01	1.88
	Standard 2	1.00	0.99	0.07	1.05
	Standard 3	2.00	1.99	0.07	0.44
	Dionex 1:100	5.10	5.20	0.14	1.88
Mg^{2+}	Standard 1	0.50	0.49	0.02	1.80
	Standard 2	1.00	0.98	0.07	1.74
	Standard 3	2.00	1.98	0.06	0.77
	Dionex 1:100	2.70	2.55	0.21	5.43
Ca^{2+}	Standard 1	0.50	0.50	0.03	0.00
	Standard 2	1.00	0.99	0.07	0.73
	Standard 3	2.00	2.00	0.07	0.09
	Dionex 1:100	5.36	5.28	0.11	1.47

^aAccuracy Error (%) = $\frac{(\text{Measured mean value} - \text{Real value})}{\text{Real value}} \times 100$

^bRSD(%) = $\frac{\text{Standard deviation}}{\text{Mean value}} \times 100$

Table 2. Uncertainties of water-soluble species for deposition replicate samples

Species	Pooled mean conc. (ppm)	Pooled STD ^a	Number of data set (N _s)	Number of samples (N)	RSD (%) ^b
Cl^-	0.298	0.008	6	12	2.64
NO_3^-	0.534	0.019	6	12	3.59
SO_4^{2-}	0.833	0.044	6	12	5.25
Na^+	0.090	0.005	4	8	5.52
NH_4^+	0.745	0.019	4	8	2.59
K^+	0.020	0.011	4	8	54.97
Mg^{2+}	0.018	0.008	4	8	44.35
Ca^{2+}	0.201	0.011	4	8	5.67

^aPooled Standard Deviation (S_{pooled})

$$S_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}}$$

^bRelative Standard Deviation (RSD)

$$RSD(%) = \left(\frac{S_{\text{pooled}}}{\bar{X}_{\text{all}}} \right) \times 100$$

표준용액에 대한 분석결과를 나타낸 것이다. 여기에서 정확도를 설명하는 RE(%)와 정밀도를 설명하는 RSD(%)는 모든 이온성분의 검량선 농도범위에서 각각 10% 이하인 것으로 나타났다. 또한 Dionex사 표준용액의 cross check 결과 RE와 RSD는 모두 5% 이하로 매우 양호한 수준이었다. Table 2는 분석자료의 불확실도 평가를 위하여 IC 분석시 일정한 주기로 재주입한 WG와 DG 시료(replicate samples)의 농도 측정치로부터 산출한 분석결과를 나타낸 것이다. 이것은 서로 다른 농도를 갖는 임의의 시료를 재주입한 후 얻은 분석 결과를 요약하기 때문에 합동평균농도(pooled mean)와 합동표준편차(pooled standard deviation) 및 상대표준편차(RSD)의 통계치로 산출하였으며, 그 산출식은 Table 2의 하단부에 제시된 바와 같다. 여기에서 분석자료의 불확실도를 설명하는 RSD는 K⁺와 Mg²⁺를 제외한 모든 이온성분에서 3~6% 수준인 것으로 나타났다. K⁺와 Mg²⁺의 경우 RSD가 각각 55%와 45%로 높게 나타났는데 이는 분석자료의 불확실도 평가에 사용된 시료중 이들 이온성분의 평균농도가 약 0.02 ppm으로 다른 이온성분에 비해 상대적으로 낮게 검출되었기 때문으로 판단된다.

2. 환경대기 중 수용성 이온성분의 침적특성

환경대기중의 자연강하물인 수용성 이온성분의 침적량(mg/m²/day)은 다음 식과 같이 산출되었다. 이 식에서 C는 침적물 시료 중 수용성 이온성분의 농도(μg/ml)이고, V는 WG의 경우 시료회수시 시료액량(ml)을

그리고 DG는 회수 후 실험실에서 가해진 초순수의 양(ml)을 의미한다. 또한 A는 시료포집용기의 입구표면적(cm²)을 그리고 t는 시료포집시간(hr)을 의미한다. 또한 산출식에서 10은 단위환산계수를 의미하며, 24는 시료채취가 낮과 밤으로 나누어 이루어졌지만 그 침적량은 하루를 기준으로 산출되었음을 의미한다.

$$\text{Deposition amount (mg/m}^2\text{/day}) = \frac{C \times V \times 10 \times 24}{A \times t}$$

측정기간 동안 WG와 DG 중 측정된 수용성 이온성분의 총침적량은 Fig. 3에 제시된 바와 같다. 시료채취방식에 따른 수용성 이온성분의 총침적량은 전반적으로 일별 비슷한 경향을 보이면서, DG보다 WG에서 전반적으로 높은 침적량 분포를 나타내었다. 즉, 강수가 발생하지 않는 경우 DG 중 수용성 이온성분의 총침적량은 WG의 절반수준이었으며 비슷한 일별 경향을 나타내었다. 그러나 강수가 발생한 11월 1일 낮과 밤 시료(11.1D와 1N)의 경우 WG와 DG 모두 침적량은 크게 증가하였으나 그 차이는 크지 않는 것으로 나타났다. 강수시 상대적으로 높은 침적량을 보이는 것은 대기중의 입자 및 가스상 물질이 자유낙하에 의한 견식침적보다 강수에 의한 습식침적이 대기 중의 오염물질제거에 상대적으로 크게 기여하기 때문으로 생각된다. 17 mm의 강수가 발생한 11월 1일 저녁에 측정한 시료(11.1N)의 경우 시료채취방식에 따른 차이가 아주 미비한 수준으로 나타났는데 이것은 WG와 DG내 수용성 이온성분의 대기 중 원인물질이 강수에 의한 동일한 습

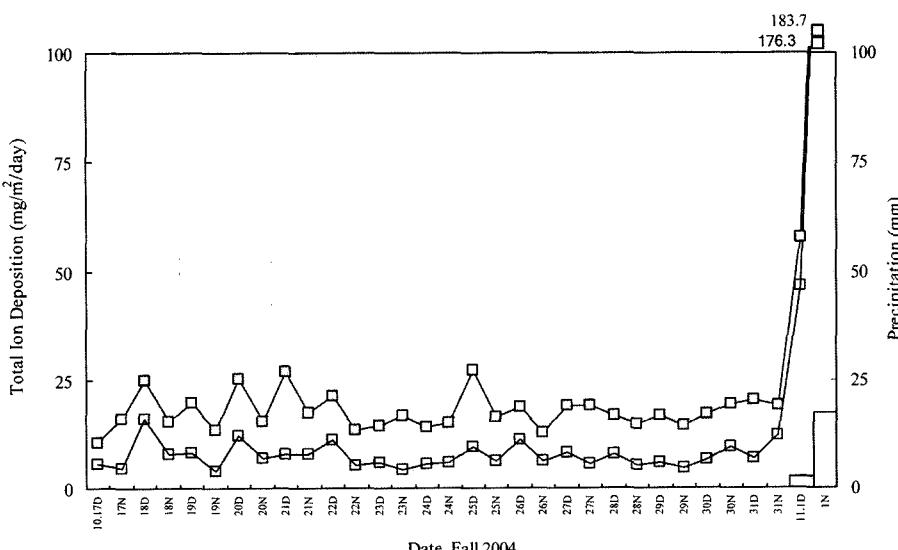


Fig. 3. Temporal variations of total deposition amount of all measured water-soluble ions with precipitation amount.

Table 3. Daily deposition amount of water-soluble inorganic ion components in wet gauge and dry gauge and DG/WG ratio in the Iksan during October, 2004 (n=32)

	Dry gauge (mg/m ² /day)	Wet gauge (mg/m ² /day)	Paired difference Sig. [#]	Paired correlation coefficient	DG/WG		
					Avg	Max	Min
Total	7.49 ± 2.78	17.67 ± 4.15	0.000	0.709**	0.42 ± 0.10	0.64	0.25
Cl ⁻	1.19 ± 0.69	1.60 ± 0.81	0.000	0.893**	0.74 ± 0.19	1.11	0.45
NO ₃ ⁻	1.56 ± 0.63	2.15 ± 1.00	0.000	0.868**	0.73 ± 0.15	1.11	0.46
SO ₄ ²⁻	1.06 ± 0.63	3.38 ± 2.05	0.000	0.345	0.31 ± 0.26	0.96	0.10
Na ⁺	0.51 ± 0.36	0.57 ± 0.43	0.027	0.950**	0.90 ± 0.29	1.74	0.46
NH ₄ ⁺	0.70 ± 0.89	7.17 ± 2.32	0.000	0.488*	0.10 ± 0.08	0.45	0.01
K ⁺	0.24 ± 0.09	0.27 ± 0.17	0.312	0.331	0.88 ± 0.44	2.41	0.23
Mg ²⁺	0.12 ± 0.07	0.12 ± 0.10	0.624	0.867 **	0.96 ± 0.63	3.20	0.48
Ca ²⁺	2.10 ± 1.31	2.40 ± 1.80	0.010	0.975 **	0.87 ± 0.15	1.27	0.59

[#]P value by paired-samples t-test

*p < 0.05, **p < 0.001

식제거메커니즘에 의해 지면으로 침적 제거되었기 때문으로 판단된다. 시료채취방식에 따른 일별 총침적량으로부터 강수발생빈도와 강수량에 따라 수용성 이온성분의 총침적량은 정량적인 차이가 예상되며, 강수발생이 빽빽하고 강수량이 많은 지역일수록 대기 중 오염물질의 제거는 건식침적보다 습식침적의 영향을 강하게 받을 것으로 판단된다.

Table 3은 대기 중 건식침적에 의한 수용성 이온성분의 화학적 특성을 파악할 수 있도록 측정기간 중 강수가 발생한 11월 1일 시료(11.1D, 11.1N)를 제외한 상태에서 가스 및 입자상 자연강하물에 대한 DG와 WG 내 수용성 이온성분의 침적량을 나타낸 것이다. 시료채취방식에 따른 침적량 차이와 상관성 파악이 가능하도록 관련 통계치를 함께 나타내었다. 여기에서 DG와 WG의 침적량 차이에 대한 유의성 검정은 자료가 각각 짹을 이루기 때문에 대응표본에 의한 t검정(paired-samples t-test)을 실시하였으며, 변수의 크기가 30 이상인 관계로 정규성 검정(normality test)은 생략되었다. 측정기간 동안 비강수시 수용성 이온성분의 평균 총침적량은 건조상태의 포집용기인 DG의 경우 7.49±2.78 mg/m²이었으며, 시료포집 용기에 일정량의 초순수를 가한 WG의 경우 17.67±4.15 mg/m²이었다. 이것은 침적면이 수면으로 이루어진 경우 대기 중의 수용성 이온성분이 약 2.4배 많이 제거됨을 의미한다. 대기 중 수용성 이온성분의 총침적량은 시료의 포집용기에 따라 정량적으로 고도로 유의한 차이와 함께 정의 상관성이 있는 것으로 나타났다.

이온성분의 종류에 따른 일평균 침적량을 살펴보면, DG의 경우 주성분은 Ca²⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ 등으로

그 침적량은 각각 2.10±1.31, 1.56±0.63, 1.19±0.69, 1.06±0.63 mg/m²이었다. WG에서 주성분은 NH₄⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺, NO₃⁻ 등으로 그 침적량은 각각 7.17±2.32, 3.38±2.05, 2.40±1.80, 2.15±1.00 mg/m²이었다. 시료의 포집방식에 따른 세부적인 차이는 표 3에 제시된 바와 같이 WG 침적량에 대한 DG 침적량의 비(DG/WG)로부터 파악할 수 있다. 여기에서 이 값이 클수록 침적물 내 수용성 이온성분의 대기 중 원인물질이 주로 중력침강에 의해 대기 중으로부터 쉽게 제거될 수 있는 조대입자로 존재하는 반면에 이 값이 작을수록 상대적으로 건식침적이 어려운 가스상 물질이나 아주 미세한 입자로 존재하고 있음을 의미한다. 무엇보다도 WG의 경우 침적면이 젖은 수면으로 되어있기 때문에 가스의 용해도가 대기 중으로부터의 제거메커니즘을 설명하는데 중요한 변수가 될 수 있다. 측정기간 동안 중 DG/WG 비가 가장 낮은 이온성분은 NH₄⁺이었으며 약 0.1을 기록하였다. 다음으로 SO₄²⁻가 약 0.3이었으며, Cl⁻와 NO₃⁻의 경우 0.7 수준이었다. 반면에 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 경우 약 0.9인 것으로 나타났는데 이것은 다른 이온성분에 비해 시료포집용기의 침적면 상태에 따른 침적량의 정량적인 차이가 크지 않음을 의미한다.

시료채취방식에 따른 이온성분의 평균 침적량 분포를 살펴보면 모든 이온성분이 WG에서 높은 경향을 보이고 있으나 이온성분에 따라 정량적인 차이는 서로 다른 것으로 나타났다. 즉, 시료채취방식에 따른 평균 침적량은 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 경우 DG보다 WG에서 각각 1.3배, 1.4배, 3.2배 및 10.2배 높게 나타났으며, 이를 모두 DG와 WG 사이에 고도로 유의한

차이가 인정되었다. Ca^{2+} 의 경우도 WG에서 유의한 차이로 높게 나타났으나 정량적인 크기는 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 에 비해 매우 미비한 수준이었다. 반면에

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 의 경우 시료체취방식에 따른 차이는 유의하지 않는 것으로 나타났다. DG/WG 비가 예외적으로 1보다 큰 경우도 있는데 이들 이온성분이 다른 성

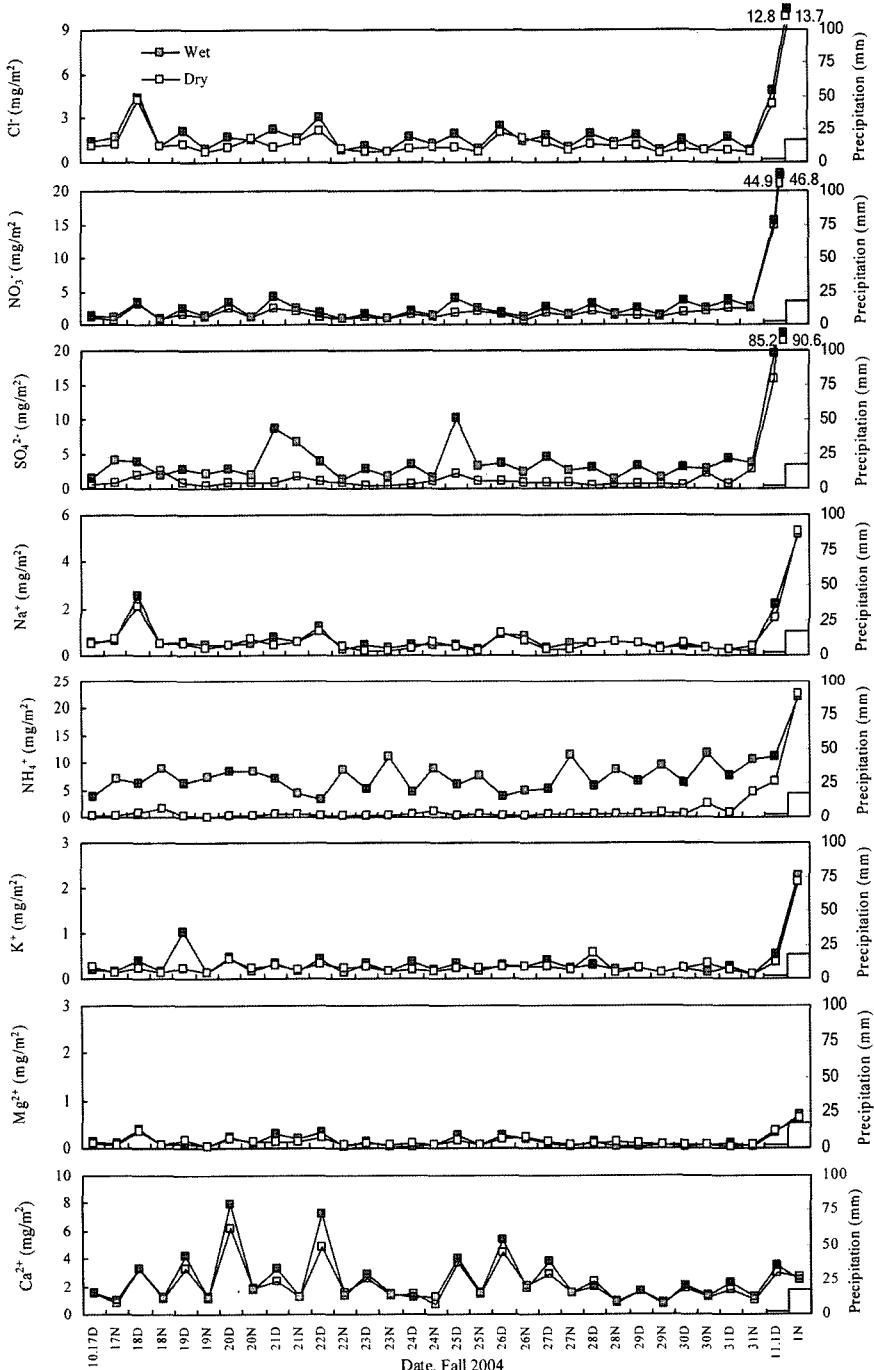


Fig. 4. Temporal variation of water-soluble ion deposition between wet gauge and dry gauge.

분에 비해 미량으로 존재함으로서 분석오차의 영향이 상대적으로 크게 개입되었기 때문으로 판단된다. 결과적으로 수용성 이온성분들의 평균 침적량은 시료포집 방식 뿐만 아니라 이온성분의 종류에 따라 서로 다른 것으로 나타났다.

대기 중 수용성 이온성분의 침적특성과 일변화를 파악하기 위하여 일별 침적량을 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 측정기간 동안 이온성분의 침적량은 대부분이 강수 발생시에 특이적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 시료채취방식에 따른 차이는 미비한 수준인 것으로 나타났다. 이와 같이 강수시에 상대적으로 높은 침적량을 나타내면서 거의 유사한 침적량 분포를 보이는 것은 이들 이온성분들의 대기 중 원인물질이 동일한 제거메커니즘이 습식침적에 의해 제거되었기 때문으로 판단된다. 그러나 이온성분의 종류에 따라 비강수 기간 동안의 평균 건식침적량에 대한 강수시 습식침적량의 증가 정도는 서로 다른 경향을 나타내었다. 즉, DG 침적량을 기준으로 했을 때 강수가 발생한 11.1D와 1N의 평균 습식침적량은 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 경우 비강수시의 평균치보다 약 20배 증가하였으며, SO_4^{2-} 는 약 48배 증가함으로써 비강수시의 건식침적량과 큰 차이를 나타내었다. 반면에 Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 의 경우 4~7배 정도의 침적량 차이를 나타내었으며, Ca^{2+} 는 비강수시의 평균 건식침적량과 거의 비슷한 수준이었다.

이와 같이 이온성분의 종류에 따라 건식침적량에 대한 습식침적량의 차이가 다른 것은 대기 중에서 이들 이온성분의 제거메커니즘이 상이하기 때문으로 추정된다. 즉, 건식과 습식침적량에 큰 차이를 보이고 있는 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 경우 주로 대기 중에서 가스상 물질이나 미세한 입자상 물질로 존재하기 때문에 대기 중에서 건식침적에 의해 제거되지 않고 주로 강수에 의한 습식침적에 의해 제거되는 것으로 사료된다. 또한 강수 발생시에 특이적으로 침적량이 증가하는 것은 대기중으로부터 이들 오염물질의 제거에 있어 습식침적메커니즘이 매우 중요하게 됨을 의미한다. 반면에 Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 경우 대기 중에서 주로 토양이나 해염과 같은 조대입자의 형태로 존재하기 때문에 비강수시에도 중력침강에 의한 건식침적이 이루어지며, 강수시에는 주로 구름아래에서의 셋김현상(washout)에 의해 흡수 제거되는 것으로 판단된다. 또한 강수초기에 그 대부분이 제거됨으로서 이들 이온성분의 대기 중 농도는 낮게 되고 결과적으로 강수량이 증가하더라도 그 침적량은 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 경우와 같이 증가하지 않는 것으로 판단된다. 특히 Ca^{2+} 는 대기중에서 토양기원의 조대입자로 존재하는 것으로 알

려져 있는데(笠原三紀夫, 1992) 다른 이온성분에 비해 건식침적이 대기 중으로부터의 중요한 제거경로가 되고 있음을 알 수 있다. 여기에서 K^+ 와 Mg^{2+} 의 경우 분석자료의 불확실도 평가결과 자료의 신뢰성에 문제가 있어 세부적인 해석에 한계가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 비강수시의 건식침적물과 함께 강수가 발생한 11.1D 및 1N의 침적물 시료에 대한 수용성 이온성분의 조성을 나타낸 것이다. 먼저 강수시 이온성분의 화학적 조성을 파악할 수 있도록 17 mm의 강수가 발생한 11.1N 습식침적물을 살펴보면 이온성분의 조성이 DG와 WG에서 각각 매우 유사한 점유율을 나타내었는데 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 대기 중으로부터 강수에 의한 동일한 습식제거메커니즘에 의한 영향으로 볼 수 있다. 여기에서 습식침적물 중 주성분은 SO_4^{2-} 로 DG와 WG 모두 수용성 이온성분의 대략 50%를 점유하였으며, NO_3^- 와 NH_4^+ 는 각각 26%와 12~13%를 점유하였다. 그러나 건식침적물의 경우 시료포집방식에 따른 DG와 WG의 화학적 조성이 뚜렷한 차이를 나타내었다. 즉, DG의 경우 Ca^{2+} 가 28%로 가장 높은 점유율을 기록하였으며, NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 가 각각 21, 16, 14, 9%를 점유하는 주성분으로 나타났다. 반면에 WG의 경우 NH_4^+ 가 41%로 가장 높은 점유율을 나타내었으며, 다음으로 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- 가 각각 19, 14, 12, 9%를 점유하는 주성분으로 나타났다. 여기에서 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 점유율은 DG보다 WG에서 4.3배와 1.4배 각각 증가하였으며, Fig. 6의 시료채취방식에 따른 침적량 분포에서 알 수 있듯이 정량적으로 뚜렷한 차이를 나타내었다. 이것은 대기중에서 이들 이온성분의 기여물질이 침적용기의 수면에 쉽게 흡수·용해될 수 있는 수용성 가스성분으로 존재하기 때문으로 판단된다.

건식침적과 습식침적에 의한 차이를 파악할 수 있도록 DG 침적량을 기준으로 수용성 이온성분의 조성을 살펴보면 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- 등은 건식침적에서 높은 점유율을 나타낸 반면, SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 등은 습식침적에서 상대적으로 높은 점유율을 나타내었다. 강수량인 2.5 mm인 11일 낮 침적물 시료(11.1D)는 그 화학적 조성이 건식침적물(Fig. 5의 a)과 11일 저녁 습식침적물 시료(Fig. 5의 c)의 중간적인 특징을 보이고 있으나 전반적으로 후속 강수시료의 습식침적물과 유사한 것으로 나타났으며, 시료채취방식에 따른 조성은 거의 유사한 분포를 나타내었다. 이러한 사실은 강수량이 소량일지라도 대기 중으로부터 수용성 주요 이온성분의 제거에 있어 습식침적이 건식침적에 비해 상대적으로 크게 기여하고 있음을 의미한다.

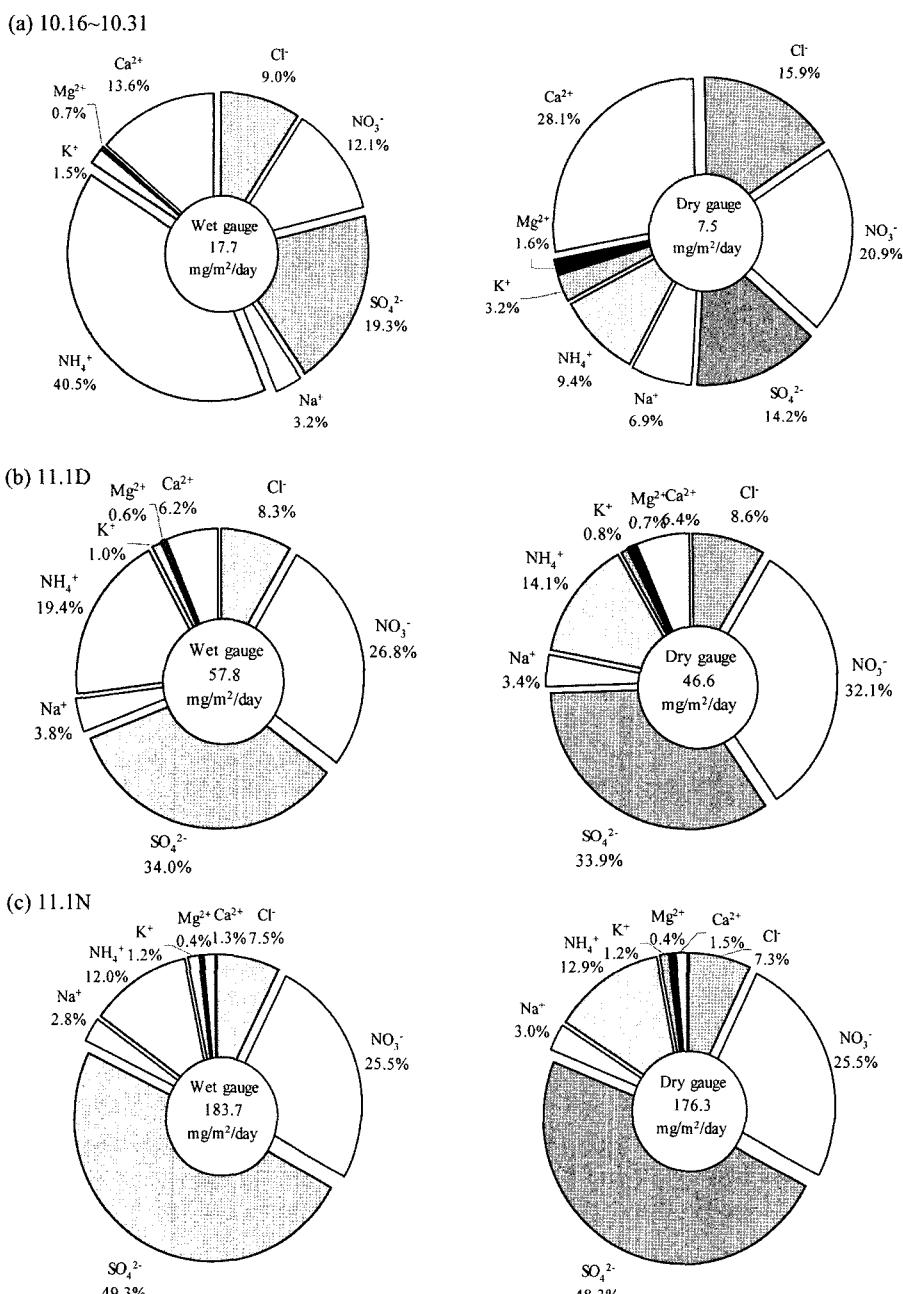


Fig. 5. Chemical compositions of ion species according to the sampling method of two different deposition gauges for deposition samples with no rain (a) and other two samples (11.1D and 1N) with rain (b, c).

환경대기 중 수용성 이온성분의 침적특성을 요약하면 대기 중에서 주로 조대입자로 존재하는 것으로 알려진 Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺ 등은 비가 내리지 않은 건조기간 동안에도 지속적으로 지표면에 제거되는 것으로 나타났으며, 침적면이 수면으로 이루어진 경우 SO₄²⁻와

NH₄⁺의 건식침적량이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 이를 이온성분이 대기중에서 수면으로 흡수 제거될 수 있는 용해성의 가스상 물질로 상당량 존재하고 있음을 의미하며, 상수수원지를 비롯하여 하천 및 호소생태계에도 중요한 영향을 줄 수 있을 것으로 판

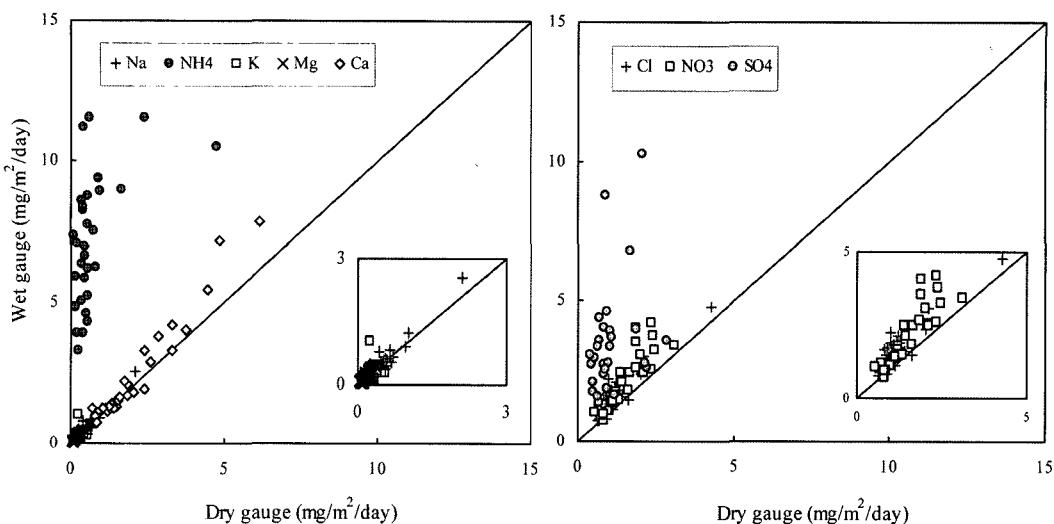


Fig. 6. Deposition difference between dry gauge and wet gauge for each measured ion.

단된다. 반면에 비가 내린 경우 수용성 이온성분은 강수에 의한 습식침적메커니즘에 의해 제거됨으로써 시료채취방식에 따른 정성 및 정량적인 차이는 매우 미비한 수준이었으며, 거의 모든 이온성분의 습식침적량이 건식침적량에 비해 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등은 접유율과 정량적인 크기에서 DG의 건식침적량에 비해 상대적으로 크게 증가한 반면 나머지 이온성분들의 경우 정량적인 크기는 증가하였으나 그 접유율은 오히려 감소하였다. 이것은 대기 중에서 강수에 의한 습식침적이라는 공통적인 제거경로(removal pathway)에도 불구하고 세부적인 제거메커니즘은 상이함을 의미한다. 즉, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등은 대기 중에서 대기 중에서 가스상 물질로 존재하거나 가스가 변화하여 생성된 미세한 이차입자로 존재하기 때문에 습식침적 중에서 주로 운동의 핵이 되어 제거되는 rainout에 의해 강수와 함께 지속적인 제거가 가능한 것으로 판단된다. 대기중에서 가스가 변환하여 생성된 이차입자는 입자상 물질에 의한 오염에서 중요한 부분을 차지하며, 산성비나 시정장해 등의 대기오염문제와 깊은 관련이 있다. 가스분자에서 입자상으로 전환되는 과정은 크게 가스분자들이 응축하여 새로운 입자가 형성되는 균일입자생성과정(homogeneous nucleation)과 기존의 미세입자에 가스분자가 응축하여 입자화되는 분균일입자생성과정(non-homogeneous nucleation)으로 나눌 수 있다(笠原三紀夫, 1992). 반면에 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 를 제외한 나머지 이온성분은 대기 중에서 주로 조대입자의 형태로 존재하기 때문에 습식침적 중 주로 구름아래에서의 셋김현상(washout)에

의해 흡수 제거되는 것으로 사료된다.

결과적으로 자연강하물 중 수용성 이온성분은 그 원인물질이 가스 또는 입자상 물질로의 존재 가능성에 따라 그리고 입자상 물질의 경우 대기 중 입도분포의 특성에 따라 대기 중으로부터 제거메커니즘의 기여정도가 다르게 되고 이것이 침적량에 있어 정성 및 정량적인 차이를 초래하는 것으로 판단된다. 의산지역 가을철 대기이어로줄의 입경별 농도분포에 관한 선행 연구(강, 2005)에 따르면 SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 는 주로 $2.1 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자 영역에 존재하는 것으로 나타났으며, Na^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 의 경우 대부분이 조대입자 영역에 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 사실은 DG에 대한 이온성분의 건식침적 특성을 잘 반영하고 있으며, 강수시 습식침적메커니즘에 있어 이온성분의 종류에 따라 두 가지의 제거과정이 잘 설명되는 것으로 나타났다. 또한 대기 중 수용성 이온성분은 강수발생유무 및 빈도, 강수량 그리고 지표면의 상태나 수면 등의 존재 유무에 따라 아주 상이한 침적특성을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 건식침적물의 침적특성을 정확하게 파악하기 위해서는 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 농도측정과 침적속도에 대한 추가적인 분석이 필요한 실정이며, 기상자료 등 보다 구체적인 측정조건을 고려할 경우 건식침적물에 대한 정확한 정성 및 정량적인 평가가 가능할 것으로 생각된다.

3. 환경대기 중 수용성 이온성분의 주야간 건식침적량 비교 측정기간 동안 환경대기 중 수용성 이온성분의 주야

Table 4. Daily deposition amount of water-soluble inorganic ion components in wet gauge and dry gauge in the Iksan during October, 2004
(n=16)

	Dry gauge (mg/m ² /day)			Wet gauge (mg/m ² /day)		
	Day	Night	Paired difference Sig. #	Day	Night	Paired difference Sig. #
Total	8.55 ± 2.96	6.43 ± 2.20	0.036	19.46 ± 4.92	15.92 ± 2.09	0.021
Cl ⁻	1.37 ± 0.90	1.00 ± 0.34	0.099	2.09 ± 0.87	1.11 ± 0.33	0.001
NO ₃ ⁻	1.84 ± 0.57	1.29 ± 0.58	0.002	2.76 ± 0.93	1.53 ± 0.64	0.001
SO ₄ ²⁻	0.92 ± 0.48	1.20 ± 0.74	0.334	4.15 ± 2.33	2.66 ± 1.41	0.008
Na ⁺	0.59 ± 0.48	0.44 ± 0.18	0.306	0.69 ± 0.57	0.45 ± 0.18	0.078
NH ₄ ⁺	0.44 ± 0.18	0.97 ± 1.21	0.015	5.72 ± 1.40	8.62 ± 2.17	0.000
K ⁺	0.29 ± 0.09	0.19 ± 0.06	0.002	0.37 ± 0.20	0.17 ± 0.04	0.001
Mg ²⁺	0.15 ± 0.08	0.09 ± 0.05	0.005	0.17 ± 0.11	0.08 ± 0.05	0.003
Ca ²⁺	2.95 ± 1.37	1.26 ± 0.39	0.000	3.51 ± 2.00	1.30 ± 0.29	0.000

*P value by paired-samples t-test

간 건식 침적량은 Table 4에 제시된 바와 같다. 여기에서 수용성 이온성분의 침적량은 시료채취방식에 따른 차이를 파악할 수 있도록 DG와 WG로 나누어 산출하였으며, 이온성분의 종류에 따른 건식침적 특성을 파악할 수 있도록 강수가 발생한 날의 시료는 제외하고 계산하였다. 또한 주야간 침적량의 차이를 파악할 수 있도록 유의성 검정에 대한 통계분석을 수행하였다. 여기에서 유의성 검정은 변수의 크기가 30보다 작아 먼저 Shapiro-Wilk의 정규성 검정을 실시하였는데, 그 결과 DG 시료에서는 Ca²⁺만이 정규성을 만족하는 것으로 나타났으며, 주간과 야간으로 자료의 속성이 짹을 이루기 때문에 대응표본에 의한 t검정(paired-samples t-test)을 하였다. 나머지 이온성분의 경우 정규성을 만족하지 않고 자료가 짹을 이루기 때문에 비모수의 Wilcoxon 검정을 실시하여 주야간 평균 침적량의 차이를 통계적으로 평가하였다. WG에서는 측정된 수용성 이온성분의 총침적량(total), NH₄⁺, Ca²⁺ 등이 주야간 모두 정규성을 만족하는 것으로 나타나 대응표본에 의한 t검정을 실시하였다. 나머지 수용성 이온성분의 경우 정규성을 만족하지 않아 비모수의 Wilcoxon 검정을 실시하여 주야간 침적량의 차이를 통계적으로 평가하였다.

환경대기 중 수용성 이온성분에 대한 주야간 평균 침적량의 차이를 살펴보면 DG의 경우 이온성분의 총침적량은 주간이 야간보다 약 1.3배 높아 유의한 차이를 나타내었으며, 이온성분 중에서는 NO₃⁻와 Ca²⁺가 각각 주간에 1.4배와 2.7배 높아 고도로 유의한 차이를 나타내었다. 그러나 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 경우 다른 이온성분과는 달리 주간보다 야간에 높은 침적량을 나타내었으나

SO₄²⁻의 경우 유의적이지 않았으며 NH₄⁺는 유의한 차이가 나타났다. WG에서는 이온성분의 총침적량이 DG의 경우와 마찬가지로 주간이 야간보다 1.2배 높은 유의한 차이를 나타내었으며, Na⁺를 제외한 모든 이온성분의 침적량이 통계적으로 유의한 차이를 나타내었다. 이들 이온성분 중 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻는 주간에서 약 1.6~1.9배 높은 침적량을 나타낸 반면에 NH₄⁺는 DG시료에서와 마찬가지로 야간에서 약 1.5배 높은 침적량을 나타내었다. 장 등(1999)이 주암호 지역에서 측정한 대기건성침적량에 따르면 모든 수용성 이온성분이 야간보다 주간에 높은 침적량을 보이는 것으로 나타났다. 일반적으로 야간보다 주간에 이온성분의 침적량이 높은 것은 낮에 대기가 불안정해져 난류가 발달하기 때문인 것으로 판단되며, NH₄⁺의 경우 본 연구에서는 야간에 높은 침적량을 나타내었는데 그 이유는 불명확하다. 주야간 NH₄⁺의 침적 특성을 규명하기 위해서는 대기 중의 원인물질, 기상조건 및 발생원에 대한 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다. 김 등(2005)은 팔당호 유역에서의 기체상 및 입자상 오염물질의 농도를 예측하였는데 NH₃의 경우 낮 시간대보다 밤 시간대에 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다.

시료채취방식에 따른 주야간 침적량 차이를 살펴보면 주간과 야간 모두 DG보다 WG에서 높은 침적량을 나타내었으나 이온성분의 종류에 따라 정량적인 크기는 다른 것으로 나타났다. 특히 SO₄²⁻와 NH₄⁺는 주간의 경우 DG보다 WG에서 각각 4.5배와 13.0배 높은 침적량을 나타내었으며, 야간에는 2.2배와 8.9배의 차이를 나타냄으로써 다른 이온성분에 비해 상대적으로 큰 차이를 나타내었다.

IV. 결 론

대기오염물질의 정성 및 정량적인 물질수지를 이해하고, 인간 및 자연생태계에 미치는 영향을 평가하는데 있어서 침적량 자료는 매우 중요하게 되는데, 본 연구에서는 한반도 남서부 내륙지역에 위치한 익산지역에서 2004년 가을철 16일간의 집중측정기간 동안 환경대기에서의 자연강하물중 주요 수용성 이온성분의 일별 침적량($\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$)을 정량화하고 시료포집용기의 침적면 상태에 따른 수용성 이온성분의 화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- IC 분석에 따른 분석자료의 정도관리를 위하여 표준용액 및 cross check를 위한 Dionex사 표준용액의 상대오차(RE) 및 상대표준편차(RSD)가 산출되었으며, 그 결과 모두 10% 이하로 나타났다. 또한 분석자료의 불확실도 평가를 위해 일부 침적량 시료를 반복 측정한 결과 RSD는 미량으로 검출된 K^+ 와 Mg^{2+} 를 제외하고는 모두 2~6% 수준이었다.

- 환경대기 중 측정된 수용성 이온성분의 건식침적량은 시료포집용기의 침적면 상태에 따라 약 2배 이상의 차이를 나타내었다. 즉, 건조한 경우 $7.5 \text{ mg}/\text{m}^2$ 이었으며, 일정량의 초순수가 가해진 경우 $17.7 \text{ mg}/\text{m}^2$ 이었다. 강수발생일의 경우 WG 및 DG 모두 침적량이 크게 증가하였으나 침적면의 상태에 따른 정량적인 차이는 아주 미비한 수준이었다.

- 건식침적물 중 주요이온성분은 침적면이 건조한 경우 Ca^{2+} 와 NO_3^- 이었으며 일평균 침적량은 각각 $2.1 \text{ mg}/\text{m}^2$ 과 $1.6 \text{ mg}/\text{m}^2$ 으로 수용성 이온성분의 약 28%와 21%를 점유하였다. 반면에, 일정량의 초순수가 가해진 경우 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가 수용성 이온성분의 41%와 19%를 점유하는 주성분이었으며, 침적량은 각각 $7.2 \text{ mg}/\text{m}^2$ 과 $3.4 \text{ mg}/\text{m}^2$ 이었다.

- 침적물내의 수용성 이온성분 중 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 등은 다른 이온성분에 비해 건식침적보다 강수에 의한 습식침적이 상대적으로 중요한 제거메커니ズム으로 나타났으나 건식침적면이 수면으로 이루어진 경우 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 건식침적량은 크게 증가하였다. 나머지 이온성분은 습식침적 뿐만 아니라 건식침적에 의해서 대기 중에서 지표로 제거되며, 특히 Ca^{2+} 는 다른 이온성분에 비해 건식침적이 대기 중으로부터의 중요한 제거경로가 되고 있는 것으로 나타났다.

- 수용성 이온성분의 침적량은 전반적으로 야간보다 주간에 높게 나타났으나, NH_4^+ 의 경우 반대로 야간에 높게 나타났다. 침적면의 상태에 따른 침적정도는 주야간 모두 침적면에 초순수가 가해진 경우 높은 침적량

을 나타내었으며, 특히 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 다른 성분에 비해 정량적으로 큰 차이를 나타내었다.

참고문헌

1. 강공언 : 습성강하물중 수용성 이온성분의 침착특성. *환경관리학회지*, 7(3), 321-328, 2001.
2. 강공언 : 익산지역에서 자동 및 수동채취방식에 따른 강수의 화학적 특성 비교. *한국대기환경학회지*, 20(3), 2004, 381-396.
3. 강공언, 강병욱, 김희강 : 강화지역 강수의 오염도 평가에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 11(1), 57-68, 1995.
4. 강공언, 강병욱, 김희강 : 해안지역과 도시지역 강수의 화학적 성상에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 8(3), 191-197, 1992.
5. 강공언, 신대윤, 김희강 : 익산지역에서 봄철 강수의 화학성상과 중화농. *대한환경공학회지*, 21(1), 197-206, 1999a.
6. 강공언, 오인교, 김희강 : 익산지역 강수의 계절별 산성도와 화학성상. *한국대기환경학회지*, 15(4), 393-402, 1999b.
7. 강공언, 이상복 : 호흡기 침착부위에 따른 미세먼지 중 수용성 이온성분의 일별 농도 측정. *한국환경보건학회지*, 31(5), 387-397, 2005.
8. 강공언, 이주희, 김희강 : 서울지역 강수중 이온성분 분석자료의 해석. *한국대기보전학회지*, 12(4), 323-332, 1996.
9. 강공언, 임재현, 김희강 : 서울지역 강수 산성도의 장기적 경향분석. *한국대기보전학회지*, 13(1), 9-18, 1997.
10. 강병욱, 강공언, 김민영 : 서울시 강하분진중 수용성 성분의 강하량. *한국대기보전학회지*, 8(4), 240-246, 1992.
11. 김지영, 전영신, 조하만, 최재천, 남재철, 김산 : 도시 지역과 농촌지역에 내린 강수의 중화특성. *한국기상학회지*, 36(1), 15-24, 2000.
12. 김진영, 김영성, 원재광, 윤순창, 우정현, 조규탁 : 폰당호 유역에 대한 질소와 황의 건식 침적량 추정. *한국대기환경학회지*, 21(1), 49-62, 2005.
13. 김진영, 김영성, 이승복, 문길주 : 황해지역의 질소와 황 침적 추정. *한국대기환경학회지*, 19(2), 217-229, 2003.
14. 笠原三紀夫: 粒子状物質による大氣汚染問題. *日本大氣汚染學會誌*, 27, A53-A64, 1992.
15. 문영수, 박문기, 김희종, 김경익, 이동인 : 경산에서의 강수의 화학성분과 지상풍과의 관계. *한국환경과학회지*, 15(2), 141-153, 1996.
16. 박승택, 강공언, 최규칠 : 익산지역 겨울철 강수의 산성도와 이온성분의 화학적 특성. *대한환경공학회지*, 25(12), 1584-1595, 2003.
17. 박종길, 황용식 : 김해지방의 강수의 산도 및 화학적 성분 특성. *한국환경과학회지*, 6(5), 461-472, 1997.
18. 송기형, 박용남, 정용승, 박국태 : 충청북도 농촌 지역의 강수의 산성도에 관한 기초 연구. *한국대기보전학회지*, 8(1), 38-44, 1992.
19. 신대윤, 조선희, 문옥란, 임철수, 강공언 : 광주시 강하분진중 수용성 이온성분의 강하량에 관한 연구. *한국환경위생학회*, 22(2), 124-129, 1996.

20. 오길영, 양수인, 이원진 : 북포, 여천지역 강수의 무기 이온 성분농도와 거동에 관한 연구. *한국대기환경학회지*, **15**(4), 385-392, 1999.
21. 原 宏 : 酸性雨 (酸性雨とその生成メカニズム). 大氣汚染學會誌, **26**(2), A33-A40, 1991.
22. 이근준, 정용승 : 충남 응천에서 관측된 강수의 산성도 연구. *한국대기보전학회지*, **12**(2), 179-188, 1996.
23. 이종훈 : 서울지역에서의 강하분진의 거동 및 특성에 관한 연구. *전국대학교 대학원 석사학위논문*, 1994.
24. 장영환, 정장표, 이승목, 전의찬, 신상철, 장남익 : 주암호 지역의 대기건성침적 특성에 관한 연구. *한국대기환경학회 1999 추계학술대회논문집*, 128-130, 1999.
25. 정장표, 장영환 : 주암호에 대한 질소화합물의 대기건식침적 특성. *한국대기환경학회지* **21**(6), 657-666, 2005.
26. 조경숙, 오성남, 최재천, 박상순, 방소영 : 한반도 배경 지역 강수 중 수용성 이온성분의 화학적 특성 분석. *한국기상학회지*, **39**(1), 29-41, 2003.
27. 조하만, 최재천, 김지영, 전영신, 김산 : 1994-1997년 중부지방에 내린 강수의 화학적 특성에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, **14**(6), 589-598, 1998.
28. 최재천, 김성균, 이민영, 김산 : 1991-1995년 소백산 지역에 내린 강수의 화학 조성에 관한 연구. *한국기상학회지*, **33**(3), 477-485, 1997.
29. 최재천, 이민영, 이선기 : 고산지역 강수의 화학 성분 특성에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, **10**(1), 64-72, 1994.
30. Berthouex, Paul Mac and Brown, Linfield C. : Statistics for Environmental Engineers, Lewis Publishers, 1994.
31. Ghim, Y. S. and Kim, J. Y. : Dry deposition of reactive nitrogen and sulfur compounds in the greater Seoul area. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **19**, 52-60, 2002.
32. Grant, R. H. and McFee, W. W. : Wet and dry deposition estimates for Southwest Indiana. NADP Technical Committee Meeting Abstracts of Poster Papers, October 1987, NADP/NTN Coordinator's Office, Fort Collins, CO., USA, 22-23, 1987.
33. Kang, B.-W., Kang, G.-U. and Kim, H.-K. : Deposi-
tion Amount of Water Soluble Components in Seoul, International Symposium on the Air Pollution Control Policy and Strategy Chongqing '92, 27-29 October 1992, Chongqing, China, 37-41, 1992
34. Kang, C. H. and Kim, W. H. : Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju island. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **18**(E4), 191-201, 2002.
35. Kang, G., Collett, J. L. Jr., Shin, D. Y. Fujita S. I. and Kim, H. K. : Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea. *Water, Air, and Soil Pollution* **151**, 11-34, 2004.
36. Kang, G.-U. and Kim, H.-K. : Monitoring Results of Acidic Deposition in Korea, International Workshop on Acidic Deposition in East Asia, 24-26 November 1993, Hakone, Japan, 9-12, 1993.
37. Kang, G.U., Shin, D.-Y. and Kim, H.-K. : Analysis of precipitation chemistry at rural site in the eastern coast, Korea. *Journal of Korean Society for Atmos. Environ.*, **19**(E1), 29-39, 2003.
38. Lee, B. K., Hong, S. H. and Lee, D. S. : Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, **34**, 563-575, 2000.
39. Ott, Wayne R. : Environmental Statistics and Data Analysis, Lewis Publishers, 1995.
40. Park, S. U., Lee, Y. H. and Lee, E. H. : Estimation of nitrogen dry deposition in South Korea. *Atmospheric Environment*, **36**, 4951-4964, 2002.
41. Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. : Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., pp.959-960, 1998.
42. Tanner, P. A., Lei, H. C., Huang, M. Y. and Shen, Z. L. : Acid rain and below-cloud scavenging in south western China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **27**, 71-78, 1997.
43. Taylor, John Keenan : Statistical Techniques for Data Analysis, Lewis Publishers, 1990.