

## 우리나라 산성강하물의 장기변동 특성에 관한 연구

최진수 · 박진수<sup>†</sup> · 안준영 · 오준 · 손정석<sup>1</sup> · 김현재 · 성민영 · 이용환 · 이상덕 · 홍유덕 · 한진석  
국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과, <sup>1</sup>수도권 대기환경청

### The Characteristics of Long-Term Variation of Acid Deposition in Korea

Jin-Soo Choi, Jin-Soo Park<sup>†</sup>, Joon-Young Ahn, Jun Oh, Jung-Suk Son<sup>1</sup>, Hyun-Jae Kim,  
Min-young Sung, Yong-Hwan Lee, Sang-Deok Lee, You-Deog Hong, Jin-Seok Han

*Dept. of Air Quality Research, Climate and Air quality Research Division,  
National Institute of Environmental Research  
<sup>1</sup>Metropolitan Air Quality Management Office*

Received December 29, 2014/Revised January 8, 2015/Accepted January 28, 2015

We looked into the characteristics and long term variations of chemicals affecting the acidity of precipitation. To this end, we analyzed the data collected at three acid deposition monitoring sites for the period from 1999 to 2013. Three monitoring sites include Seoul, Taean, and Jeju island. Required parameters such as pH, electric conductivity(EC), and concentrations of eight major ionic species were measured. In order to assure accuracy and precision of the data, values of measured electric conductivity were compared against values of calculated electric conductivity. Moreover, comparison between and was made in accordance with EANET<sup>®</sup> QA/QC method to assure data reliability. During the monitoring period, the deposition was slightly acidic with pH value ranging between 4.6 and 4.9. Precipitation with pH 4.1 to 4.5 was most frequently observed with occurrence frequency of 27%. The analysis of seasonal variations of atmospheric concentration of pH showed that pH level was highest in spring season due to the influx of yellow sand and high pH levels in soils. The study also found that pH levels of samples collected at Seoul and Taean monitoring sites were lowest in autumn. On the other hand, pH level in Jeju was lowest in winter season. Increase in concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in precipitation was commonly observed at three monitoring sites. The concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> which affect the acidity of precipitation at Seoul and Taean monitoring sites showed increasing trend.

**Key words:** Acid deposition, Volume-weighted arithmetic mean, Acidification, Neutralization

## 1. 서 론

우리나라와 일본을 포함하는 동아시아 지역의 대기 질은 자국 내의 오염물질 배출에 의한 영향과 중국의 급속한 산업화에 의한 영향으로 과거와 다른 양상으로 변해가고 있다.<sup>1)</sup> 대기로 배출된 대기오염물질(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등)은 건성 및 습성 침착 과정에 의해 산림,<sup>2)</sup> 토양,<sup>3)</sup> 호소<sup>4)</sup> 등의 자연생태계에 심각한 영향을 주고 있으며, 미국과 캐나다간의 산성강하물 논쟁과 같은 국가

간 피해 보상 및 대기오염물질의 배출규제를 간섭하는 국면으로 접어들고 있다.<sup>5)</sup> 우리나라의 경우 ‘80년대 산성비로 인한 생태 영향의 관점에서 ‘90년대까지 활발히 강수의 산성도, 강수의 지속시간을 구분한 산성화정도, 강수를 결정하는 주요성분에 대한 다양한 연구가 진행된 바 있다.

이러한 산성비에 대한 연구는 최근 유해성이 큰 대기오염물질로 관심이 바뀌면서 90년대 후반 이후 관심의 대상에서 멀어지고 있다. 그러나 아시아 지역의 경계는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

지난 20년간 높은 성장률을 보였으며, SO<sub>2</sub> 배출량은 1990년에 2,900만 톤에서 2020년에 8,000~11,000만 톤까지 증가할 것으로 예측되고 있다.<sup>6)</sup> 특히 중국의 경우 아시아 전체 배출량의 60%, 동아시아지역의 90%를 차지하는 것으로 보고되었으며<sup>7)</sup> 발전 및 가정연료로 많이 사용되는 저질 석탄은 황 함량이 높아 한국의 산성비에 대한 중국의 영향은 커질 것으로 예상된다.

본 연구에서는 1999년부터 2013년까지 장기간에 걸쳐 환경부 산성강하물 측정망의 측정 자료를 이용하여 한반도의 지역적 특성에 따른 강수의 화학적 조성과 영향을 분석하였고, 장기추세 분석에 사용되는 필터링(filtering) 방법을 적용하여, 단기적인 영향과 계절적인 영향을 배제한 한반도 산성강하물의 장기 변화 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 측정 기간 및 지점

환경부는 전국에 산성강하물 측정망 40개를 운영 중<sup>8)</sup>이며 본 연구에서는 한반도의 지역적 특성에 따른 산성강하물 부하량을 조사하기 위하여 도시대기 측정망으로 분류된 서울 불광, 교외대기 측정망으로 분류된 태안 파도리, 국가배경측정망으로 분류된 제주 고산 지점을 대상으로 각각의 위치적인 특성을 살펴보았다.

도시지역인 불광 지점(126° 55' E, 37° 36' N)은 국립환경연구원 건물 옥상에 위치하여 있으며 주변에 건물 및 도로가 인접하고 있다. 교외지역인 파도리 지점(126° 07' E, 36° 44' N)은 서쪽으로 해안이 인접하며 동쪽으로 산림 및 마을, 그리고 50 km 이내에 태안 화력발전소, 당진화력발전소, 서산시 등 대형 배출원이 위치해 영향을 받을 가능성이 있는 곳이다. 배경지역인 고산 지점(126° 09' E, 33° 17' N)은 제주도의 서쪽에 위치한 수월봉 해안 절벽에 위치하며 직접적으로 해양 입자의 영향을 받을 수 있는 위치이다.

대상기간은 중국의 산업화가 시작된 이후인 1999년과 가장 최근인 2013년까지의 자료를 활용하였으며, 1999~2013년 까지 3개 지점에서 강수 시 채취된 시료를 대상으로 하였다. 채취된 시료는 냉장고에 보관 뒤 일부를 분취하여 분석에 사용되었으며 pH, 전기전도도, 주요 이온성분(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 8개 항목을 분석하였다.

### 2.2. 강수 시료 분석

pH의 경우 수소이온의 농도에 따라 변화하며 25°C에서 순수한 물의 수소이온 농도 [H<sup>+</sup>]는 약 10<sup>-7</sup> g<sup>1</sup>이므로 pH=log[H<sup>+</sup>]식에 의해 pH는 7.0을 나타내게 된다. 때문에 순수한 물을 기준으로 타 간섭물질들의 영향에 의한 강수의 pH와 전기전도도 측정을 위해 시료 일부를 분취 후 온도가 조절되는 항온수조(Water Bath)에 침전시켜 25±0.5°C로 온도 조절 후 측정하였다(Fisher scientific, Accumet 50, USA, Thermo Electron, ORION Model 150, USA). 이온성분은 자동 시료 주입기(Dionex AS-40, USA)와 Ion Chromatograph(Dionex, IC 2000, USA)를 사용하여 분석하였으며 분석조건은 Table 1과 같다. 또한 자세한 시료의 채취 및 전처리 과정 등 분석방법은 국립환경과학원<sup>9-10)</sup> 등의 분석방법과 동일하다.

### 2.3. 분석 데이터의 신뢰도 검토

#### 2.3.1. 분석 데이터의 검토방법

강수 시료의 분석결과는 채취, 보관, 분석방법 등 여러 요인에 의해서 오차가 발생할 수 있으며, 본 연구에서는 분석 데이터의 오차범위를 줄이고 신뢰도를 향상시키기 위해 이온수지 및 측정 전도도와 계산 전도도 비교를 수행하였다.

또한 동아시아 산성강하물 네트워크(EANET)의 Quality Assurance/Quality Control(QA/QC) Program protocol에 따라 음이온(ΣA)과 양이온(ΣC)의 당량 농도

Table 1. Instrumental conditions for ion chromatography analysis

Items	Anion Analytical conditions	Cation Analytical conditions
Separate Column	Dionex AS15, 3×150 mm	Dionex CS12, 3×150 mm
Guard Column	Dionex AG15, 3×30 mm	Dionex CG12, 3×30 mm
Suppressor	Dionex ASRS 300, 2 mm	Dionex CSRS 300, 2 mm
Detector	CD20 Conductivity Detector	CD20 Conductivity Detector
Eluent	KOH Gradient 5 ~ 55 mM	MSA 20 mM
Flow rate	0.5 mL/min	0.5 mL/min
Injection Volume	50 μL	50 μL

**Table 2.** Allowable range for  $R_1$  and  $R_2$  in different concentrations

$\Sigma C + \Sigma A$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$R_1$ (%)	$A_{\text{meas}}$ ( $\mu\text{S/m}$ )	$R_2$ (%)
<50	$\pm 30$	<0.5	$\pm 20$
50~100	$\pm 15$	0.5~3	$\pm 13$
>100	$\pm 8$	>3	$\pm 9$

(1 mS/m = 10  $\mu\text{S/cm}$ )

합 간의 불균형도를 비교하는  $R_1$ 과 측정 전기전도도 ( $A_{\text{meas}}$ )와 계산 전기전도도( $A_{\text{calc}}$ )의 불균형도를 비교하는  $R_2$ 로 신뢰도를 평가하였다.  $R_1$ 과  $R_2$ 는 아래의 식 (1)과 (2)에 의해서 계산되어지며, 계산 전기전도도 ( $A_{\text{calc}}$ )는 아래 식 (3)과 같으며  $C$ 는 각 성분의 몰농도 ( $\mu\text{mol/L}$ )를 나타낸다.<sup>11)</sup>

$$R_1(\%) = 100 \times (\Sigma C - \Sigma A) / (\Sigma C + \Sigma A) \quad (1)$$

$$R_2(\%) = 100 \times (A_{\text{calc}} - A_{\text{meas}}) / (A_{\text{calc}} + A_{\text{meas}}) \quad (2)$$

$$A_{\text{calc}}(\text{mS/m}) = [349.7 \times 10^{(6-\text{pH})} + 80.0 \times 2C(\text{SO}_4^{2-}) + 71.5C(\text{NO}_3^-) + 76.3C(\text{Cl}^-) + 73.5C(\text{NH}_4^+) + 50.1C(\text{Na}^+) + 73.5C(\text{K}^+) + 59.8 \times 2C(\text{Ca}^{2+}) + 53.3 \times 2C(\text{Mg}^{2+})] / 10000 \quad (3)$$

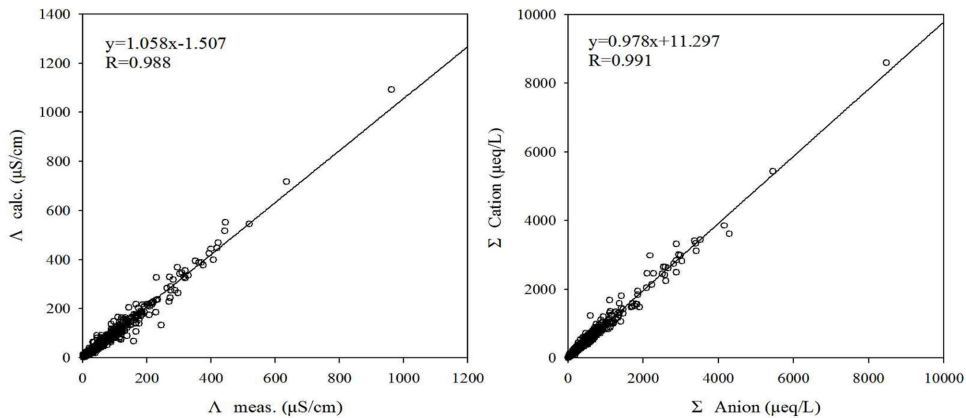
계산되어진  $R_1$ 과  $R_2$ 의 불균형도는 아래 Table 2의 범위를 만족하여야 하며 연구기간 동안의 분석 데이터들은 위의 세가지 방법을 통하여 검토 하였으며 기준을 벗어나는 데이터는 제거하여 분석결과의 신뢰도를 향상하였다.

2.3.2. 분석 신뢰도 검토 결과

우선적으로 강수량이 1 mm 이하로 분석 시 오차율이 큰 자료들과 양이온과 음이온의 당량비가 1을 기준으로 20% 이상 벗어나거나 Table 2의  $R_1$ 과  $R_2$ 의 기준범위를 크게 넘어서는 자료를 선별하여 전체의 약 5.5% 정도를 제거하였다. 이를 토대로 선별된 자료의 신뢰도 검토 결과는 아래와 같다.

강수에 있어서 전하중성(electroneutrality)의 원리는 총 양이온 당량이 총 음이온 당량과 같아서 그들의 비가 1에 근사해지는 것이다. 두 번째로 용액 중에 존재하는 이온성분의 당량전도도를 이용하여 계산한 전기전도도와 실제로 측정된 전기전도도는 일치하여야 한다는 가정아래 전기 전도도를 비교하였으며 두 가지 비교방법에 의한 회귀분석 결과를 아래 Fig. 1에 나타내었다. 양이온과 음이온의 당량농도 합 간의 회귀선 기울기는 0.98이며 상관계수( $R$ )는 0.99로 높은 상관관계를 나타내었으며 전기 전도도 간의 기울기는 1.06, 상관계수( $R$ )은 0.99로 두가지 비교 방법의 결과에서 모두 높은 신뢰도를 나타냈다.

세 번째로 EANET protocol의 QA/QC 프로그램에 따라 양이온과 음이온 농도합 간의 불균형도와 전기전도도의 불균형도를 분석하였으며 결과를 아래 Table 4



**Fig. 1.** Relationship scattergram of ion balance and conductivity.

**Table 3.** Sufficiency for  $R_1$  and  $R_2$  in different concentrations

$\Sigma C + \Sigma A$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	Sufficiency (%)	$A_{\text{meas}}$ ( $\mu\text{S/m}$ )	Sufficiency (%)
<50	93.3	<5	96.8
50~100	87.8	5~30	91.9
>100	76.6	>30	89.7

에 나타내었다. 이온 간의 불균형도는 EANET에서 제시한 농도 기준에 따라 76.6~93.3%, 전기전도도의 경우 89.7~96.8%를 만족하는 것으로 나타났으며 시료의 농도가 높을수록 불균형도가 낮아지고 낮을수록 높아지는 경향을 보였다. 만약  $R_1$ 과  $R_2$  값이 20%를 초과할 시 시료의 재분석과 제거를 통해서 신뢰도를 높일 것을 제시하고 있으며,<sup>12)</sup> 일반적으로 강수 분석 결과는 불균형도가 25% 이하를 만족하는 경우 연구의 경향을 파악하는데 무리가 없는 자료로 판단할 수 있다.<sup>13)</sup> 때문에 분석 결과에 25% 이하의 기준을 적용하면 이온 간의 불균형도는 99.4%, 전기전도도는 98.6%로 비교적 양호한 신뢰도를 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 강수 성분의 장기 변동 특성

서울 불광, 태안 파도리, 제주 고산에서 1999~2013년까지 채취된 총 1970개 강수 시료들에 대한 pH, 전기전도도, 이온성분 농도를 분석하여 한반도 강수의 화학적 특성을 분석하였다. 본 연구에서는 먼저 측정된 pH를  $\text{H}^+$ 의 몰 중량 농도로 환산한 후 이것을 강수량으로 가중한  $\text{H}^+$ 의 농도로 환산하여 다시 pH로 환산하

였으며<sup>9)</sup> 아래 식 (4)에 나타내었다. 또한 각 이온성분 역시 평균화 기간(월, 계절, 연) 동안의 강수량을 가중한 강수량 가중평균(VMW: Volume-weighted arithmetic mean) 농도로 환산하여 분석하였으며 식 (5)에 나타내었다. 식 (4)에서  $w_i$ 는 강수량,  $n$ 은 시료의 개수를 의미하며 식 (5)의  $C$ 는 이온성분의 농도이다.

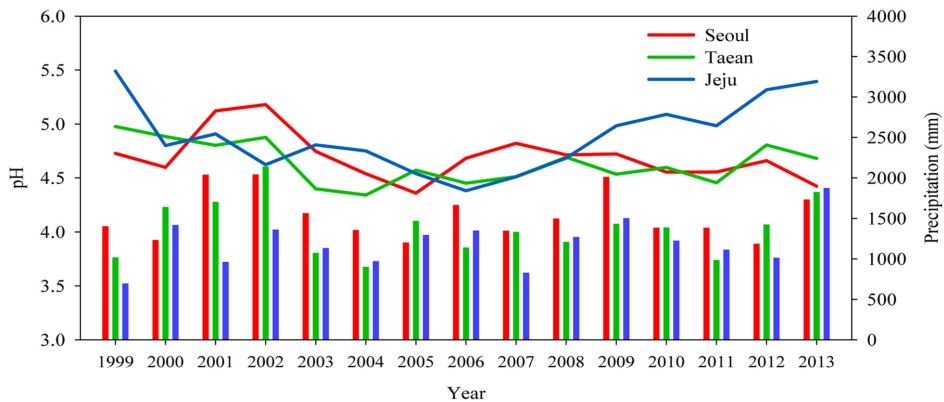
$$pH_w = -\log \left[ \frac{\sum_{i=1}^n ([H_i^+] \times w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad (4)$$

$$C_w = \frac{\sum_{i=1}^n ([C_i] \times w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (5)$$

#### 3.1.1. 강수량과 pH의 분포 특성

조사기간 중 강수량 가중 평균 pH는 서울이 4.7, 태안이 4.6, 제주가 4.9로 세 지점 모두 비교적 약산성을 나타내었으며, 년도 별로 4.4~5.2, 4.3~5.0, 4.4~5.5의 년 평균 변화를 나타내었다. 제주의 경우 감소 추세에 있던 pH의 수치는 2006년을 기점으로 증가하는 추세이며 서울과 태안의 경우 감소추세의 pH 수치는 역시 2006년을 기점으로 큰 증감을 나타내지 않는 것으로 나타났다.

한반도와 인접한 중국, 일본의 도시, 교외, 배경 지역과 최근 5년 동안의 pH를 비교하였을 경우 도시지역은 서울이 평균 4.6로 중국 Haifu 지역의 평균 4.2보다

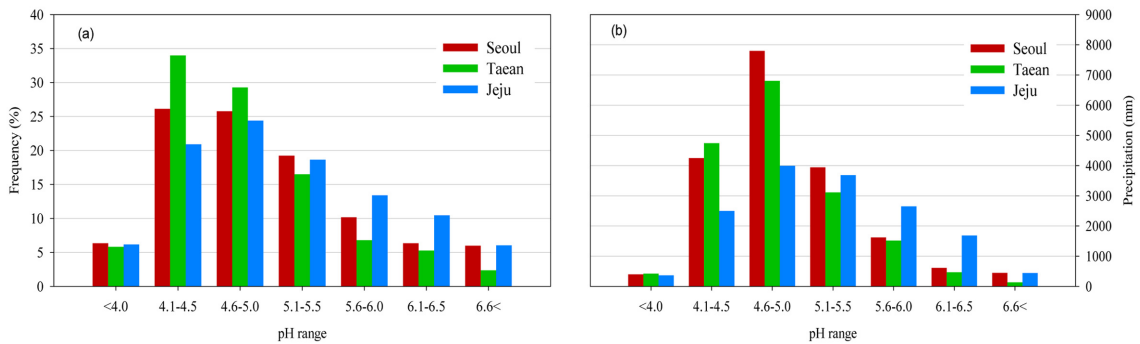


**Fig. 2.** Variation of annual average pH (line plot) and precipitation (bar plot) in Seoul, Taean, and Jeju.

**Table 4.** The volume-weighted mean pH of rain water

Site	pH	2008	2009	2010	2011	2012	Mean
Urban	Seoul	4.7	4.7	4.6	4.6	4.7	4.6
	Haifu*	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	Tokyo*	4.6	4.8	5.0	4.8	4.8	4.8
Rural	Tae'an	4.7	4.5	4.6	4.5	4.8	4.6
	Jinyunshar*	4.4	4.3	3.9	4.0	4.1	4.2
	Ijira*	4.5	4.6	4.8	4.8	4.7	4.7
Remote	Jeju	4.7	5.0	5.1	5.0	5.3	5.0
	Xiaoping*	4.6	4.5	4.6	4.8	4.8	4.6
	Oki*	4.6	4.7	4.7	4.7	4.6	4.7

\*EANET(2013)

**Fig. 3.** Distribution of (a) frequency and (b) rainfall amount according to pH value.

높게 나타났으며 일본 Tokyo의 4.8보다는 낮았다.

교외 지역의 경우 태안이 평균 4.6으로 역시 중국 Jinyunshar의 평균 4.2에 비하여 높았으며 일본의 Ijira의 4.7보다는 다소 낮게 나타났다. 배경지역은 제주가 평균 5.0으로 중국, 일본 지역보다 낮은 산성도를 나타내었으며, 2012년의 평균 pH는 5.3으로 2008년의 평균 4.7에 비하여 큰 폭으로 증가하였다. 반면 일본과 중국의 배경지역 pH는 2008~2012년까지 큰 변동을 보이지 않았으며 전반적으로 제주도를 제외한 한국, 중국, 일본의 각 지역은 2008~2012년까지 큰 변동을 보이지 않는 특징을 나타내었다.<sup>14)</sup>

pH의 범위별 발생 빈도를 분석하였으며 이를 아래 Fig. 3(a)에 나타내었다. 아래의 그림과 같이 가장 높은 최빈값을 보이는 pH의 %를 살펴보면, 지역에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나, 세 지역을 함께 보면 pH 4.1~4.5의 범위가 27.0%로 가장 많은 비율을 차지하고 있었다.

도심 지역인 서울은 pH 4.1~4.5와 4.6~5.0의 범위가 각각 26.1%, 25.8%로 높은 분포를 보였으며, 교외

지역인 태안의 경우 pH 4.1~4.5의 범위가 34.0%로 가장 높고 pH 5.0 이하가 전체의 69.1%로 서울의 58.3%보다 높아 세 지역 중 강우의 pH가 가장 낮은 쪽으로 분포하고 있었다. 제주의 경우 pH 4.6~5.0의 범위에서 24.4%로 높은 분포를 보였으며 pH 5.1 이상 범위의 빈도수가 다른 두 지역에 비해 높았다.

pH 범위별 강수량의 빈도 분포는 Fig. 3(b)와 같이 세 지점이 pH 4.6~5.0의 범위에서 각각 40.9%, 39.6%, 26.1%로 가장 많은 강수량 분포를 보였으며, pH가 높거나 낮은 경우 세 지점의 강수량은 전체 강수량의 2.0% 내외를 보이는 특징이 나타났다. 대기 오염물질은 강수 중에 흡착 또는 용해되어 pH의 변화를 일으키며 변화 양상은 강수량과 강도에 따라 다르다.

초기 강수 시 구름 밑면의 대기오염물질이 강수에 의한 washout로 pH 값에 영향을 주지만 강수량이 많을수록 영향은 줄고 rainout에 의한 구름의 조성으로 일정한 pH를 보인다. 때문에 강수의 양이 많은 pH가 지역의 특성을 나타낸다고 할 수 있지만<sup>15)</sup> pH 4.1~4.5의 범위에서 가장 많은 빈도수를 보인 서울과 태안은 인위적인 오

**Table 5.** Chemical composition of rain-water at various sites in the world

Site	Period	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
			μeq/L (%)							
Seoul		4.7	59.2(25.3)	37.1(15.8)	27.2(11.6)	56.6(24.2)	17.6(7.5)	7.4(3.2)	23.0(9.8)	6.2(2.6)
Tae'an	1999~2013	4.6	60.5(19.1)	33.7(10.7)	73.4(23.2)	45.5(14.4)	54.7(17.3)	9.7(3.1)	24.0(7.6)	14.3(4.5)
Jeju		4.9	49.5(13.8)	21.6(6.0)	115.2(32.0)	29.7(8.2)	99.8(27.8)	7.6(2.1)	16.6(4.6)	19.9(5.5)
Guangzhou <sup>(6)</sup>	2006	4.5	163.3	53.4	86.8	70.6	55.0	32.9	103.6	17.0
Shanghai <sup>(7)</sup>	2005	4.5	199.6	49.8	58.3	80.7	50.1	14.9	204.0	29.6
Jinhua <sup>(8)</sup>	2004	4.5	116.9	37.0	10.3	99.7	7.5	5.3	56.1	4.4
Beijing <sup>(9)</sup>	2003	6.2	521.0	174.0	82.8	376.0	58.5	40.1	397.0	160.0
Tokyo <sup>(10)</sup>	1990~2002	4.5	50.2	30.5	55.2	40.4	37.0	2.90	24.9	11.5
Newark <sup>(11)</sup>	2006~2007	4.6	38.1	14.4	10.7	24.4	10.9	1.30	6.0	3.3

Cao et al., 2009,<sup>17)</sup> Huang et al., 2008,<sup>18)</sup> Zhang et al., 2007,<sup>19)</sup> Hu et al., 2005,<sup>20)</sup> Okuda et al., 2005,<sup>21)</sup> Song et al., 2009.<sup>22)</sup>

염원의 영향을 다수 받고 있는 것으로 판단된다.

### 3.1.2. 강수 중 이온 성분의 농도 분포

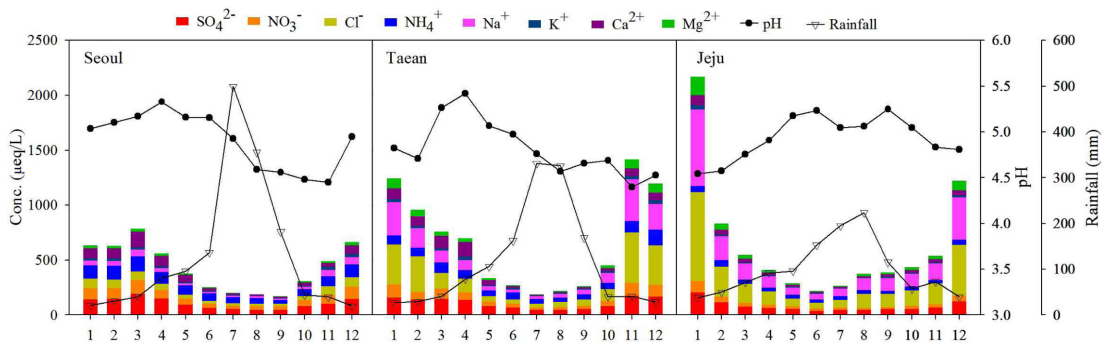
Table 5에 1999~2013년의 기간에 대한 각 지점의 평균 이온성분 당량 농도(μeq/L)와 구성비(%), pH를 나타내었으며 본 사례와 비교하기 위하여 과거 연구 사례를 함께 정리하였다. 서울 지역의 이온 성분들 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 각각 25.3%와 24.2%로 강수 중 주요성분으로 나타났으며, 태안은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이 각각 19.1%, 14.4%, 또한 Cl<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>의 비율이 각각 23.2%, 17.3%로 해염성분도 높은 비율을 보여 2차 오염물질과 해안지역의 특성을 함께 보였다. 이는 태안의 경우 주변에 화력발전소와 같은 대형 배출원이 존재하며 2007년 CAPSS의 자료에 의하면 주변 10~25 km 내 점오염원의 연간 SO<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub> 배출량은 11,651 ton, 10,317 ton으로 제주에 비하여 약 30배, 9배 많은 양을 보이고 있으며<sup>16)</sup> 중국에 인접한 지리적 위치에 의해 영향을 받을 가능성이 큼을 의미한다. 반면 한반도 남해상에 위치한 제주의 경우 Cl<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>의 비율이 각각 32.0%와

27.8%로 해염성분이 다른 지역에 비하여 높게 분포하는 특성을 나타내었다.

외국의 연구사례와 비교한 결과, 서울지역의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 중국 Beijing, 일본 Tokyo, 미국 Newark의 0.1, 1.2, 1.6배로 나타나 Beijing에 비하여 매우 낮았으며, Tokyo와 Newark에 비해서는 높게 나타났다.<sup>17-22)</sup> 중국의 다른 세 지역과 비교하여서도 0.3~0.5배 낮았으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 경우도 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 유사하였다. 반면 제주의 경우, 해염성분인 Cl<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>는 Beijing에 비하여 1.4, 1.7배 높았으며 Tokyo에 2.1, 2.7배, Newark에 10.8배, 9.2배 높았다. 하지만 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 경우 제주가 청정지역임에도 도심지인 Tokyo와 유사한 농도분포를 보이거나, Newark에 비하여 각각 1.3, 1.5, 1.2배 높은 특성을 보였다.

### 3.2. 강수 성분의 월별 분포 특성

Fig. 4에 월별로 강수량 가중 평균 pH와 이온성분의 당량농도, 월별 평균 강수량을 비교하였다. 계절별로 봄철(3~5월) 서울과 태안의 pH는 5.2, 5.3으로 계절 중



**Fig. 4.** Monthly variation of ionic concentrations corresponding to the pH value of rainwater.

가장 높으며 가을철(9~11월)이 4.5, 4.6으로 가장 낮고 봄철을 제외한 여름철(6~8월)에 가장 높은 4.9, 4.8의 pH를 나타내었다. 여름철은 많은 강수량으로 자연 상태의 강수 pH를 나타내게 되며, CO<sub>2</sub> 외에 자연 상태에서 발생한 산성물질의 영향을 받은 강수의 pH는 약 5.0으로 알려져 있다.<sup>23)</sup> 때문에 강수량이 적은 봄철이 여름철 보다 높은 pH를 보이는 이유로 봄철 황사에 포함된 토양성분이 중화인자로 작용하였을 가능성이 있다. 일본 해안지역의 *nss*-Ca<sup>2+</sup> 농도는 봄철에 가장 높으며 이는 calcium salt에 풍부하게 존재하는 Asian dust를 고려해야 한다는 결과와 유사하며<sup>12)</sup> Ca<sup>2+</sup>의 농도는 두 지역이 100.1, 98.6  $\mu\text{eq/L}$ 으로 계절 중 가장 높은 농도를 보였다.

제주의 봄~가을 pH는 5.0, 5.1, 5.0으로 차이가 크지 않으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>의 분포 비율도 13~15%, 6~8%, 13~16%로 유사하였다. 겨울철(1~2월, 12월)의 pH는 4.6으로 계절 중 가장 낮지만 산성기여 성분인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 비율은 12%, 5%로 오히려 줄어들었으며 이것은 겨울철 강한 바람에 의한 해염성분의 증가에 기인한다. 서울과 태안은 봄철과 겨울철에 높은 이온성분 농도를 보이며, 여름철에 감소하는 계절적 변동특성을 나타내었다. 가을철에 가장 낮은 pH를 보이는 경향을 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]의 중화정도로 유추하면 가을철이 각각 0.68, 0.63으로 겨울철의 0.83, 0.74보다 작아 상대적으로 낮은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>의 농도와 가을철 중국 산업지역의 산성물질의 장거리 이

동 영향 등을 종합적으로 고려해야 할 것으로 보인다.

### 3.3. 강수성분 중 비해염 입자 성분의 농도 분포

인위적인 활동에 의한 주요 이온성분 분포를 살펴보기 위하여 Table 6에 비해염 및 해염기원 비로 나누어 정리하였다. 해염기원의 성분비는 %*ssf*=(100×Na<sup>+</sup>×r)/X의 식을 사용하였으며, X는 이온성분의 농도, r은 바닷물의 X/Na<sup>+</sup>의 비를 나타낸다. 또한 값은 Seto et al. (2000)에 의하여 제시된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(0.25), Cl<sup>-</sup>(1.80), Ca<sup>2+</sup>(0.04), K<sup>+</sup>(0.04)를 각각 적용하였다. 또한 비해염 성분(%*nssf*)은 100-%*ssf*로 계산하였다.

세 지역의 Cl<sup>-</sup>는 대부분 해염기원이 주를 이루며, 계절별로 제주가 85.3~90.0%를 나타내어 가장 높은 비율을 나타내었다. 청정지역의 Cl<sup>-</sup>는 주로 해염에서 유입되고 pH에 미치는 영향은 미미한 것으로 조사되고 있으며,<sup>25)</sup> 제주지역이 높은 Cl<sup>-</sup>의 농도에 비해 타 지역보다 높은 pH를 나타내는 것과 일치한다. 서울지역의 *nss*-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 95.1~96.8%로 대부분 인위적인 활동에 기인하며, 제주는 71.1~81.0%로 상당량이 해염기원에 의한 것으로 나타났다. 반면 태안은 *nssf*-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 83.1~91.4%로 같은 해안지역인 제주에 비하여 높으며 Ca<sup>2+</sup>와 K<sup>+</sup>도 유사한 분포를 나타내어 해양 이외에 다른 발생원의 영향이 큰 것을 추정할 수 있다.

### 3.4. pH 범위에 따른 이온성분의 특성

강수의 pH의 범위에 따른 주요 이온성분의 분포는

Table 6. Seasonal average of %*nssf* (non sea salt fraction) and %*ssf* (sea salt fraction)

Species	Season	Seoul		Taeon		Jeju	
		% <i>nssf</i>	% <i>ssf</i>	% <i>nssf</i>	% <i>ssf</i>	% <i>nssf</i>	% <i>ssf</i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Spring	96.8	3.2	91.4	8.6	81.0	19.0
	Summer	95.8	4.2	90.6	9.4	74.3	25.7
	Fall	95.1	4.9	83.2	16.8	71.1	28.9
	Winter	95.3	4.7	83.1	16.9	75.3	24.7
Cl <sup>-</sup>	Spring	27.0	73.0	13.4	86.6	10.0	90.0
	Summer	28.5	71.5	23.6	76.4	10.6	89.4
	Fall	25.8	74.2	14.8	85.2	14.7	85.3
	Winter	27.8	72.2	20.7	79.3	12.8	87.2
Ca <sup>2+</sup>	Spring	96.0	4.0	92.6	7.4	70.6	29.4
	Summer	89.4	10.6	78.2	21.8	57.0	43.0
	Fall	88.4	11.6	77.9	22.1	60.8	39.2
	Winter	95.5	4.5	84.9	15.1	69.8	30.2
K <sup>+</sup>	Spring	92.6	7.4	92.6	16.2	68.7	31.3
	Summer	89.4	10.6	89.4	24.4	67.4	32.6
	Fall	90.4	9.6	90.4	25.4	61.8	38.2
	Winter	93.2	6.8	93.2	23.2	61.6	38.4

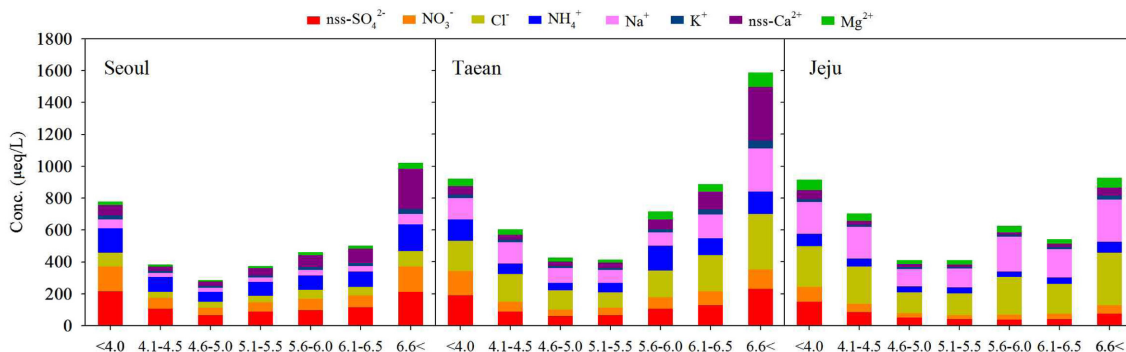


Fig. 5. Distribution of ionic concentrations according to pH value.

pH에 따라 상이하며, 세 지역 모두 가장 많은 강수량을 보인 pH 4.6~5.0의 범위에서 가장 낮은 이온성분 농도를 보이며, 연평균 강수량이 30 mm 이하인 pH 4.0 이하와 pH 6.6 이상에서 이온성분의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞서 강수량에 따른 pH의 분포 특성과 연관이 있으며, 강수량이 많을수록 희석작용에 의해 강수에 미치는 오염물질의 양이 적어짐을 의미한다.

서울에서 pH 4.0 이하 범위의  $nss-SO_4^{2-}$ 는 pH 4.6~5.0 범위에 비하여 약 3.3배, pH 6.6 이상의 범위에서도 약 3.3배 증가한 것으로 나타났다.  $NO_3^-$  역시 각각 3.4배, 3.5배 증가하였으며 강수의 중화에 기여하는  $NH_4^+$ 은 각각 2.4배, 2.6배 증가하여 pH 4.0 이하와 pH 6.6 이상의 범위에서 세 성분 간에 농도 차이는 크지 않았다. 반면  $nss-Ca^{2+}$ 의 경우 pH 4.0 이하의 농도 64.4  $\mu eq/L$ 에 비하여 pH 6.6 이상에서 251.8  $\mu eq/L$ 로 약 3.9배 증가하여 pH를 높이는데  $nss-Ca^{2+}$ 의 기여율이 큰

것으로 판단된다. 태안의 경우도 유사한 경향을 보이지만 제주의 경우 두 범위 간  $nss-Ca^{2+}$ 의 농도 차이는 크지 않아  $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도 차이가 pH의 범위를 결정하는 주요 성분인 것으로 판단되며 Table 7에 세 지역의 주요 성분 간 구성비(%)를 정리하였다.

### 3.5. 강수 성분과 pH의 장기변동 추세

15년 간 강수 중 이온성분과 pH의 장기변동 추세 분석을 위해 KZ(Kolmogorov-Zurbenco) 필터법을 사용하였다. KZ 필터법은 짧은 시간에 자주 발생하는 현상을 제거하여 원하는 시간 크기의 변화성분을 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있다.<sup>26,27)</sup> KZ(m, p)로 축약하며 복잡한 주기의 원시계열 자료를 이동평균 기간 m으로 p회 반복하여 단주기 변동을 분리하는 low-pass filter이다. Rao et al.(1995), Milanchus et al.(1998), Ibarra et al.(2001) 등의 연구에서는 오존의 장기변동을 연구하는데 사용하였으며, 본 연구에서는 Kevin et al.

Table 7. Composition of ion equivalent concentration in Seoul, Taean, and Jeju

Site	Ion(%)	<4.0	4.1-4.5	4.6-5.0	5.1-5.5	5.6-6.0	6.1-6.5	6.6<
Seoul	$nss-SO_4^{2-}$	27	28	23	23	21	23	21
	$NO_3^-$	20	18	16	16	15	15	16
	$NH_4^+$	20	24	22	23	19	19	17
	$nss-Ca^{2+}$	8	7	10	13	16	18	25
Taean	$nss-SO_4^{2-}$	21	14	14	15	15	14	15
	$NO_3^-$	16	11	10	11	10	10	8
	$NH_4^+$	14	11	11	14	22	12	9
	$nss-Ca^{2+}$	6	5	6	8	9	13	21
Jeju	$nss-SO_4^{2-}$	16	12	12	10	6	8	8
	$NO_3^-$	10	7	7	6	5	6	6
	$NH_4^+$	9	7	9	9	5	8	8
	$nss-Ca^{2+}$	6	4	5	4	6	4	6

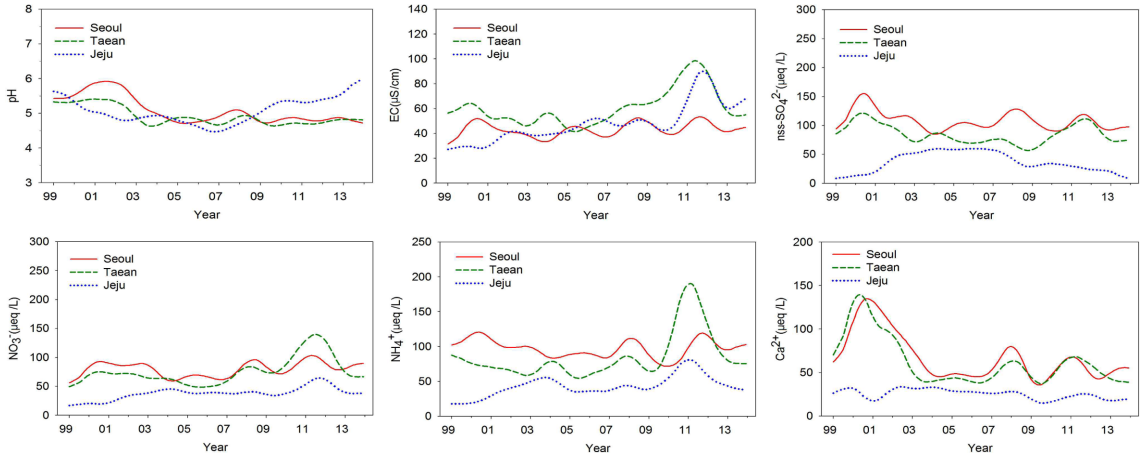


Fig. 6. Monthly variation of precipitation compound using KZ filter in Seoul, Taean, and Jeju.

(2003)의 습성 침적량 장기 변동 연구와 이정영 등 (2008)의 연구에서 사용된 계산법을 이용하여 KZ(30, 2)로 단기변동 값을 제거한 뒤, KZ(30, 12)로 계절 변동을 분리하였다.

원시 강수 성분의 단주기 변동 중 계절변화와 무작위 변동치를 제외한 월변화 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 서울과 태안의 경우 감소 추세의 pH는 2006년을 기점으로 뚜렷한 변동을 보이지 않으며, 서울은 연간 0.9%, 태안은 0.7% 감소한 것으로 나타났다. 반면 제주의 경우 1999년부터 2006년까지 연간 2.8%의 감소하였으나 2006년 pH 4.5를 기점으로 3.6% 증가하여 2013년에 pH 5.8을 나타내었다.

서울과 태안, 제주의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 연간 2.0%, 1.3%, 6.9% 증가한 것으로 나타났으며, 서울과 태안의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 pH와 유사한 연 변화를 보였다. 반면 제주는 pH와 반대의

증감 경향이 뚜렷하여 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 pH의 수준을 결정하는 중요 인자임을 의미하며, 제주지역에서 무기산의 산성화 기여율은 계절별로 84.3~92.2%이며 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 기여율은 55.0%로 가장 높게 나타난다는 연구 사례와 유사하다.<sup>33)</sup>

이온성분 간의 중화도를 살펴보기 위하여 중화인자 (NF, Neutralization factor)를 비교하였으며 중화인자는  $NF_{Xi} = [X_i] / [nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ 를 사용하여 구할 수 있다.<sup>33)</sup> 식에서 [X<sub>i</sub>]는 염기성 성분 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + nss-Ca<sup>2+</sup>를 사용하였으며, 각 성분들은 당량농도(μeq/L)이다. 중화인자는 Fig. 7(a)과 같이 세 지역에서 감소 경향을 보이고 있다. 1999년에 서울과 태안의 중화인자는 각각 1.04 (pH 5.4), 1.14(pH 5.3)로 충분히 중화된 상태를 나타내었다. 반면 2013년은 0.84(pH 4.8), 0.82(pH 4.8)으로 감소하였으며 연도별로 pH와 유사한 증감을 나타내었

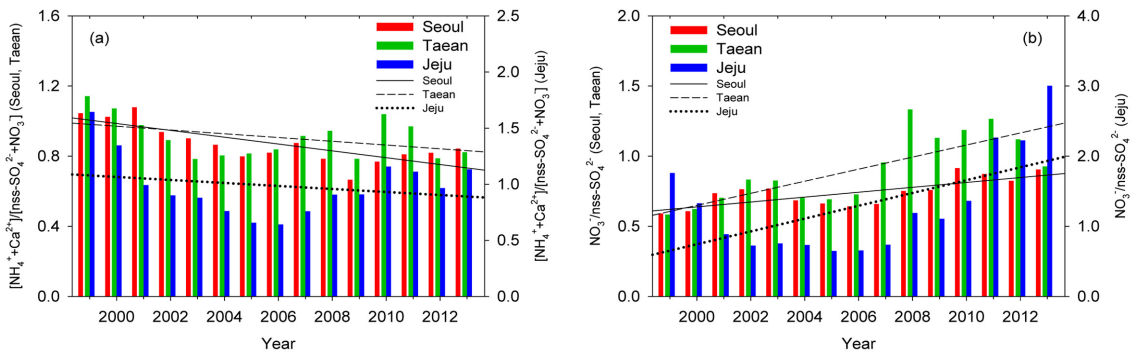


Fig. 7. Temporal variations in (a)  $[NH_4^+ + nss-Ca^{2+}] / [nss-SO_4^{2-} + NO_3^-]$  ratio, and in (b)  $NO_3^- / nss-SO_4^{2-}$  ratio for the 3 sites. Linear regression lines for the each other ratio are also presented.

다. 이로 미루어 4가지 산성 및 염기성 성분이 세 지역의 산성도를 결정하는 주요 성분임을 추측할 수 있다.

Fig. 7(b)과 같이 서울, 태안의  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$ 는 1999년부터 증가하는 경향을 보였으며 타 연구에서는 1989~1998년까지 일본 17개 지역  $[\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}]$ 의 증가 경향으로  $\text{HNO}_3$ 를 강수 산도의 증가 요인으로 설명하였다.<sup>34)</sup> 보통 대기 화학적으로  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ 의 산화율은  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ 보다 크며,<sup>(35)</sup>  $\text{HNO}_3$ 의 지역 간 이동거리는 크지 않은 것으로 추정할 수 있다. 때문에 국내 산성도의 증가 측면에서 중국의 장거리 이동 영향 외에 자동차, 선박, 항공 등 국내의 요인을 고려할 필요성이 있다.  $[\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}]$ 의 장기변동에서는 1999~2013년까지 서울이 1.40→1.84, 태안이 0.91→1.90, 제주가 0.60→2.17로  $\text{NH}_4^+$ 의 비중이 증가하여 최근 서울, 태안의 pH를 결정하는 요인으로  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 중요도는 크다 하겠다.

#### 4. 결 론

서울(불광), 태안(파도리), 제주도(고산)의 1999~2013년까지 산성강하물 자료를 분석하여 강수의 화학성분 특성 및 장기변동 추세를 파악하였으며, 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 조사기간 동안의 강수량 가중 평균 pH는 서울이 4.7, 태안이 4.6, 제주가 4.9로 약산성을 나타내었으며, 4.4~5.5의 연 평균 변화를 보였다. 1999년을 기점으로 감소추세에 있던 pH 수치는 2006년을 기점으로 서울과 태안은 큰 증감을 보이지 않으며, 제주는 증가 추세로 나타났다.

2. 강수의 pH 범위별 빈도수는 서울과 태안이 4.1~4.5의 범위에서 각각 26.1%, 34.0%, 제주는 4.6~5.0의 범위에서 24.4%로 가장 많은 빈도수를 나타내며, 태안의 경우 pH 5.0 이하의 강수가 69.1%로 서울(58.3%), 제주(51.5%)에 비하여 많은 산성비 빈도를 나타내었다.

3. 서울과 태안의 강수 중  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 25.3%, 19.1%,  $\text{NH}_4^+$ 는 24.2%, 14.4%로 주요 성분으로 나타났으며 제주는 해염성분인  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{Na}^+$ 가 32.0%, 27.8%로 주요 성분으로 조사되었다. 세 지역의  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 비해염기원이 계절별로 71.1~96.8%를 나타내어 인위적 활동에 기인하며,  $\text{Cl}^-$ 는 71.5~90.0%로 해염기원이 주를 이루었다. 제주는 각 성분별로 해염기원의 분포가 상대적으로 높으나 태안은 해안지역 입에도 비해염기원의 분포가 제주에 비해 높은 특징을 나타내었다.

4. 계절별로 pH는 서울과 태안의 경우 봄철에 5.2, 5.3으로 가장 높으며 이것은 봄철 황사 등에 포함된  $\text{Ca}^{2+}$ 와 같은 높은 토양성분 농도에 기인한다. 반면 가을철에 가장 낮은 4.5, 4.6의 pH 수치는 겨울철에 비해 상대적으로 낮은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도와 가을철 중국 산업 지역에서 이동한 산성물질의 영향을 함께 고려해야 한다.

5. 이온 성분의 장기 추세에서  $\text{NO}_3^-$ 의 농도 증가 경향이 공통적이며, 서울과 태안의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 감소추세에서 2006년을 기점으로 뚜렷한 증감을 보이지 않았다. 세 지역의 중화인자는 전반적으로 감소하여 pH와 유사한 증감 경향을 나타내었고, 서울과 태안의 경우  $[\text{NO}_3^-/\text{ms}\text{-SO}_4^{2-}]$ 와  $[\text{NH}_4^+/\text{ms}\text{-Ca}^{2+}]$ 의 장기변동에서 강수의 산성도를 결정하는 요인으로  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NH}_4^+$ 의 비중이 증가함을 알 수 있다.

향후 한반도 전반적인 산성강하물의 자료를 추적함과 더불어 산성강하물에 영향을 주는 주요 성분의 변화 경향을 분석한다면 호소면, 토양, 산림 등에 침적되는 정량적인 양과 산성비가 생태계와 건강에 미치는 영향 및 지속적으로 관리가 필요한 요소들을 평가하기 위한 기초 자료로 활용될 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. 이종범, 조창래, 변대원, “산성우 모델에 의한 산성강하물의 수송에 관한 연구-동아시아 및 우리나라 중부지방의 대기오염물질 시공간분포”, *환경영향평가지*, **1999**, 8, 1-16.
2. M. Chiwa, N. Oshiro, T. Miyake, N. Nakatani, N. Kimura, T. Yuhara, N. Hashimoto, and H. Sakugawa, “Dry deposition washoff and dew on the surfaces of pine foliage on the urban and mountain facing sides of Mt. Gokurakuji, western Japan”, *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 327-337.
3. P. J. Drohan, S. L. Stout, and G. W. Petersen, “Sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.) decline during 1978-1989 in northern Pennsylvania”, *Forest Ecology and Management*, **2002**, 170, 1-17.
4. U. M. Shahin, T. M. Holsen, and M. Odabasi, “Dry deposition measured with a water surface sampler: a comparison to modeled results”, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3267-3276.
5. American Chemical Society, “Acid deposition (Many new findings on this field were reported at the recent meeting of the American Chemical Society)”, *Environmental Science Technology*, **1982**, 16, 323-327.

6. D. G. Streets, N. Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka, "Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985~1997", *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 4413-4424.
7. Center for Global & Regional Environmental Research (CGRER), <http://www.cgrer.uiowa.edu>, November 2014.
8. 국립환경과학원, "대기환경월보", **2012**, 1-71.
9. 국립환경과학원, "한반도 산성강하물 평가와 영향조사(I)", **1999**, 3-52.
10. 국립환경과학원, "Regional Scale 산성강하물 장기변동 특성과 생태계 영향조사(III)", **2011**, 2-5.
11. EANET, "Quality assurance/Quality control (QA/QC) program for wet deposition monitoring in east Asia", **2000**, 1-29.
12. S. Seto, H. Hara, M. Sato, I. Noguchi, and Y. Tonooka, "Annual and seasonal trends of wet deposition in Japan", *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 3543-3556.
13. G. E. Likens, W. C. Keene, J. M. Miller, and J. N. Galloway, "Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial Site in Australia", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012)*, **1987**, 92, D11, 13299-13314.
14. EANET, "Acid Deposition Monitoring Network in East Asia Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2001-2012", *Network Center for EANET*, **2013**. 1-342
15. 김만구, 강미희, 임양석, 박기준, 황훈, 이보경, 홍승희, 이동수, "산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구 추진과 서울 강우의 화학조성 비교", *한국대기환경학회지*, **1999**, 15, 89-100.
16. 국립환경과학원, "대기오염물질 배출량", <http://airemiss.nier.go.kr/main.jsp>, 2015년 1월.
17. Y. Z. Cao, S. Wang, G. Zhang, J. Luo, and S. Lu, "Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China", *Atmospheric Research*, **2009**, 94, 462-469.
18. K. Huang, G. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, and A. Tang, "The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China", *Atmospheric Research*, **2008**, 89, 149-160.
19. M. Y. Zhang, S. J. Wang, F. C. Wu, X. H. Yuan, and Y. Zhang, "Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China", *Atmospheric Research*, **2007**, 84, 311-322.
20. M. Hu, J. Zhang, Z. and Wu, "Chemical compositions of precipitation and scavenging of particles in Beijing", *Science in China Series B: Chemistry*, **2005**, 48, 265-272.
21. T. Okuda, T. Iwase, H. Ueda, Y. Suda, S. Tanaka, Y. Dokiya, K. Fushimi, and M. Hosoe, "Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002", *Science of the Total Environment*, **2005**, 339, 127-141.
22. F. Song, and Y. Gao, "Chemical characteristics of precipitation at metropolitan Newark in the US East Coast", *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 4903-4913.
23. J. N. Galloway, G. E. Likens, W. C. Keene and J. M. Miller, "The composition of precipitation in remote areas of the world", *Journal of Geophysical Research*, **1982**, 87, 8771-8786.
24. S. Seto, M. Oohara, and Y. Ikeda, "Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan", *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 621-628.
25. 김기주, 부준오, 김원형, 이윤상, 현동림, 강창희, "2009~2010년 제주지역 강우의 오염 특성 연구", *한국대기환경학회지*, **2013**, 29, 818-829.
26. C. Hogrefe, S. Vempaty, S. T. Roa, and P. S. Porter, "A comparison of four techniques for separating different time scales on atmospheric variables", *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 313-325.
27. S. T. Rao, and I. G. Zurbenko, "Detection and tracking changes in ozone air quality", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1994**, 44, 1089-1092.
28. S. T. Rao, E. Zalewsky, and I. G. Zurbenko, "Determining temporal and spatial variations in ozone air quality", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1995**, 45, 57-61.
29. M. L. Milanchus, S. T. Rao, and I. G. Zurbenko, "Evaluating the effectiveness of ozone management efforts in the presence of meteorological variability", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1998**, 48, 201-215.
30. G. I. Ibarra-Madariagab, A. Elias, E. Agirrc, and J. Uria, "Long-term changes of ozone and traffic in Bilbao", *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 5581-5592.
31. K. Civerolo, E. Brankov, S. T. Rao, K. Roy, P. Lewis, and P. Galvin, "Analysis of ambient, precipitation-weighted, and lake sulfate concentrations in the Adirondack region of New York", *Atmospheric Environment*, **2003**, 123, 337-345.
32. 이정영, 공부주, 한진석, 이민도, "KZ 필터법을 이용한 서울지역 미세먼지 농도의 장기변화 분석", *한국대기환경학회지*, **2008**, 24, 63-71.

33. P. C. Mouli, S. V. Mohan, S. J. Reddy, "Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition", *Atmospheric Environment*, **2005**, **39**, 999-1008.
34. S. Seto, A. Nakamura, I. Noguchi, T. Ohizumi, N. Fukuzaki, S. Toyama, M. Maeda, K. Hayashi, and H. Hara, "Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998", *Atmospheric Environment*, **2002**, **36**, 3505-3517.
35. J. G. Calvert, and W. R. Stocwell, "Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry", *Environmental Science and Technology*, **1983**, **17**, 428A-443A.