

대기 중 질소산화물의 건식침적 특성

이승묵 · 한영지 · 정장표*

이화여자대학교 환경공학과

*경성대학교 환경공학과

(2000년 1월 14일 접수, 2000년 2월 25일 채택)

Characteristics of Atmospheric Dry Deposition of Nitrogen-containing Compounds

Seung-Muk Yi · Young-Ji Han · Jang-Pyo Cheong*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

**Department of Environmental Engineering, Kyungsoong University*

ABSTRACT

Nitrate dry deposition fluxes were directly measured using knife-leading-edge surrogate surface (KSS) covered with greased strips and a water surface sampler (WSS). The average gaseous flux ($8.3 \text{ mg/m}^2/\text{day}$) was much higher than the average particulate one ($3.0 \text{ mg/m}^2/\text{day}$).

The best fit gas phase mass transfer coefficient (MTC) of HNO_3 was obtained by linear regression analysis between measured gaseous flux containing nitrogen compounds and measured ambient HNO_3 concentration. The result showed that the MTCs of HNO_3 were approximately two times higher than those of SO_2 . Especially, during the ozone action day, measured gaseous fluxes containing nitrogen compounds were much higher than those ones calculated as the product of measured ambient HNO_3 concentration and gas phase MTC of HNO_3 , which is calculated from MTC of SO_2 using Graham's diffusion law. This result indicated that other nitrogen compounds except HNO_3 contributed to gaseous flux containing nitrogen compounds into the water surface sampler. The theoretical calculations suggest the contributions of nitrous acid (HNO_2) and PAN to the gaseous dry deposition flux of nitrogen containing compounds to the WSS.

Key Words : Dry Deposition Flux, Water Surface Sampler, Knife-leading-edge, Surrogate Surface, Mass Transfer Coefficient

요약문

본 연구는 그리스 대체표면을 사용한 건식침적판(knife-leading-edge surrogate surface)과 물표면 채취기(water surface sampler)를 이용하여 질산염(입자상, 가스상)의 건식침적량을 직접 측정하였다. 평균 가스상 건식침적량($8.3 \text{ mg/m}^2/\text{day}$)이 입자상 건식침적량($3.0 \text{ mg/m}^2/\text{day}$)에 비해 훨씬 큰 값을 나타내었다.

직접 측정된 질산염의 가스상 건식침적량과 대기 중 질산(HNO_3) 농도 사이의 선형회귀분석을 통하여 질산의 가스상 질량전달계수를 구하였다. 이와 같이 구한 질산의 질량전달계수는 이산화황(SO_2)의 질량전달계수의 약 2배가 되는 값을 보여주었다. 특히, 오존주의보시에는 Graham의 확산법칙을 사용하여 이산화황의 질량전달계수로부터 계산한 질산의 질량전달계수와 대기 중 질산 농도와의 곱으로 추정된 질산염의 가스상 건식침적량에 비해, 측정된 건식침적량이 훨씬 높은 값을 나타내는 특이한 현상을 보였다. 이 결과는 질산 외의 가스상 화학종이 질소산화물의 가스상 건식침적량에 영향을 미친다는 사실을 나타내고 있다. 이론적인 계산결과에 의하면 아질산(HNO_2)과 PAN이 질소산화물의 가스상 건식침적량에 기여할 가능성이 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 건식침적량, 물표면 채취기, 건식침적판, 질량전달계수

1. 서론

대기침적은 대기 오염물질의 환경계에서의 이동과 영향을 조절하는 중요한 기작으로서, 점점 더 그 중요성이 커지고 있다. 대기침적은 크게 건식침적과 습식침적으로 나누어지는데, 건식침적이란 비가 오지 않을 때 대기로부터 자연계의 표면으로 입자상 및 가스상 물질이 이동하고 제거되는 일련의 과정을 의미한다.

이미 발표된 연구 결과에서 대기침적 현상에 의한 수체(water bodies)의 영향정도를 살펴보면, 미국의 5대호에 있어서 남 총량의 95% 이상이 대기로부터 유입되고 있으며, 이미 사용이 금지된 PCBs 등 유기물질이 대기침적에 의해서 수체에 계속 존재하며 생물농축이 일어나서 심각한 피해를 입히고 있다.¹⁾ 또한 미국 동부의 체사피만(Chesapeake Bay)의 경우 적조 현상의 원인물질로 알려진 질소에 대한 대기침적의 기여도가 25~40%에 이르고 있는 것으로 보고되고 있다.^{2,3)} 이러한 일련의 연구 결과로 보아 수체의 수질을 개선하기 위해서는 필수적으로 대기침적에 의한 오염물질의 대기로부터의 유입을 규제하여야 함을 알 수 있다.

국내에서는 최근 부산 지역에서 대기 건식침적 특성에 대한 연구가 진행되었다. 미국에서 연구된 방법과 동일한 실험방법을 적용하여 부산 지역의 3지점(회동수원지, 광안동, 대연동)에 대해 대기 건식침적량을 측정하였는데, 그 연구결과에 의하면 미국 시카고 지역의 대기 건식침적량($130 \text{ mg/m}^2/\text{day}$)보다 약 2~3배 높은 건식침적량($320\sim 360 \text{ mg/m}^2/\text{day}$)을 보이고 있었으며, 그 화학적 성분특성 또한 미국의 경우와 비슷한 수준을 나타내거나 상회하고 있었다.⁴⁾ 이런 연구결과는 우리 나라의 경우에도 대기 건식침적 현상에 의한 환경생태계의 오염이 이미 심각한 수준에 도달되었음을 입증하고 있으며, 이에 대한 대책마련이 시급함을 의미한다.

그러나 건식침적의 중요성이 크게 인식되고 있는 반면, 그 측정 및 평가방법론에 있어서 큰 불확실성이 존재하고 있다.⁵⁻⁸⁾ 건식침적량의 측정방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 그 하나는 대기 유동량법(atmospheric flux method)이고, 나머지 하나는 본 논문에서 사용된 표면분석법(surface analysis method)이다. 대기 유동량법은 정확한 대기 중 오염물의 농도와 기상학적 자료를 토대로 건식침적량을 추정하는 방법으로써 정확한 농도 및 기상요소의 측정이 이루어져야 하기 때문에 여러 문제점이

제기되고 있다. 반면에 표면분석법은 침적된 물질들을 직접적으로 측정·평가함으로써, 측정된 자료와 모델을 통해 계산된 자료 사이의 비교가 가능하기 때문에 차츰 그 가치를 인정받고 있는 기술이다. 그러나, 이와 같은 표면분석법은, 채취 기기의 기하학적 형태가 채취되는 물질의 양에 상당히 큰 영향을 미칠 수 있고 이러한 이유로 인하여 시료 채취기가 공기역학적으로 설계되어야 한다는 것을 보여주었다.⁶⁻¹¹⁾ Noll 등¹²⁾에 의해서 진행된 건식침적 연구는 부드러운 칼날 모서리 판(smooth knife-edge plate) 위에 놓여진 그리스(grease)로 도포된 strip이 입자상의 건식침적 측정에 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. 수표면으로의 건식침적은 이미 밝혀진 대로 생태계에서 오염물질이 거동하는 방향과 양을 결정하는 중요한 기작 중의 하나이다. 따라서, 사용한 다른 하나의 매체인 물표면 매체는 그 장점들과 중요도가 매우 크다고 할 수 있다. 가스상 오염물질의 물표면으로의 침적은 대기와 물표면에서 오염물질의 저항에 의해 결정되고 미량 금속과 같은 비휘발성 물질들은 재비산되지 않고 물표면으로 완전히 침적된다.

따라서, 본 연구에서는 미량 금속과 같은 비휘발성 물질과 황산염의 연구 결과에 의해서 이미 그 채취 특성이 규명된 물표면 채취기와 grease strip이 덮여져 있는 칼날모서리(knife-leading-edge) 건식침적판으로 질소산화물의 건식침적 특성을 알아보고자 하였다. 또한 대기 중 질산(HNO₃)의 농도와 가스상 침적량으로부터 구해진 질산의 질량전달계수(mass transfer coefficient)를 측정된 이산화황(SO₂)과 비교, 고찰해 보았다. 질소산화물의 건식침적은 산성물질 침적을 이해하는데 매우 중요한 위치를 차지하며, 그 정량화와 측정방법은 여전히 연구중에 있다.

2. 이론적 고찰

건식침적 현상을 이해하는데 있어서, 몇 가지 모델을 이해할 필요성이 있다. 본 논문에서는, 이미 연구된 황산염의 건식침적 특성을 기초로 물표면으로의 질소산화물의 건식침적을 평가하는 과정에서 이

중 격막설^{13,14)}과 Graham의 확산 법칙¹⁵⁾ 등을 사용하게 된다.

이중 격막설은 대기-수체 경계면의 정체되어 있는 대기와 수체막을 통한 확산에 의하여 화학물질이 전달하는 과정을 설명한다. 이 모델은 대기와 수체는 완전혼합이고 가스전달에 어떤 저항도 가지고 있지 않다고 가정한다. 또한 경계면에서의 화학물질의 전달이 순간적이고 어떤 저항도 없을 때, 총 가스 유동은 각각 0.1과 1 mm의 두께를 가지는 대기와 수체막을 통과하는 확산과 관계한다. 가스 교환율 혹은 질량유동량은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$Flux = K_{OL}(C_a - C_a^*) \quad (1)$$

여기서, K_{OL}은 총 질량전달계수 (cm-sec⁻¹), C_a와 C_a^{*} (mg-m⁻³)는 각각 측정된 화학물질의 대기 중 농도와 수중 농도 C_w (mg-L⁻¹)와 평형을 이루는 대기 중 농도를 나타낸다(C_a^{*}=C_wH/RT). R은 기체상수(0.08206 atm-L-mol⁻¹K⁻¹), T(K)는 대기 온도, H(atm-L-mol⁻¹)는 헨리 상수이다.

질량전달에 대한 총저항(R)은 대기와 수체막을 통과할 때 존재하는 모든 저항들의 합으로 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$R = R_a + R_w = \frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{RTk_w} \quad (2)$$

여기서, k_w와 k_g는 각각 수체와 기체막 질량전달계수(cm-sec⁻¹)이다.

질소산화물의 산화와 수화반응도 이산화황의 반응기작과 유사하며(즉 1/K_{OL}≃1/k_g), 따라서 이산화황의 질량전달계수로부터 질산이나 아질산의 질량전달계수를 식 (3)으로 추론해 낼 수 있다.

$$k_g(HNO_3) = k_g(SO_2) \left[\frac{D(HNO_3)}{D(SO_2)} \right]^{0.67} \quad (3)$$

여기서, D(HNO₃)와 D(SO₂)는 각각 대기에서의 질산과 이산화황의 확산계수이다. 대기에서의 확산계수의 비는 Graham의 법칙에 의해서 다음 식 (4)와 같이 분자량으로 표현될 수 있다.

$$\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{0.5} \quad (4)$$

여기서, D는 확산계수이고 M은 분자량이다. 따라서, 질산의 질량전달계수의 추론은 다음 식 (5)를 통하여 계산할 수 있다.

$$k_g(HNO_3) = k_g(SO_2) \left[\frac{M(SO_2)}{M(HNO_3)} \right]^{1/3} \quad (5)$$

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 시료 채취 기기

대기 중 질소산화물의 건식침적량은 그리스 표면 건식침적판(greased surface dry deposition plate)과 물표면 채취기(water surface sampler)를 사용하여 측정하였다.

그리스 표면 건식침적판은 투명한 아크릴로 만들어졌고 길이가 21.6 cm, 폭이 9.0 cm, 두께가 0.65 cm이고 풍향 날개가 달려있어 항상 바람이 불어오는 방향으로 움직이며 날카로운 날(10°)을 앞쪽에 지니고 있다. 이와 같은 건식침적판은 약 5 mg의 그리스(두께 5 μm)를 얇게 입힌 마일라 세판(Mylar Strip) (7.6 \times 2.5 cm)을 판의 상부에 설치하여 대체 표면으로 사용한다.¹⁶⁾

건식침적판과 동시에 사용될 물표면 건식침적 채취기는 최근에 개발된 채취기로써 입자상의 건식침적량 측정은 물론 가스상의 건식침적량도 동시에 측정할 수 있는 기기이다.^{12,17)} 이 채취기에 대한 세부적인 사항은 이미 발표한 바 있다.¹⁶⁾

대기 중 각종 산성가스의 농도는 미국 URG (Universal Research Glassware)사의 ADS (Annular Denuder System)을 사용하였으며, 각 성분(SO₂, HNO₃, HNO₂)의 농도를 Dionex사의 DX-500 Ion Chromatograph로 분석하였다. ADS는 우선 cyclone에서 조대입자를 제거하고, denuder에서는 가스를 선택적으로 분리시킨 후, 미세입자의 호흡성 분진(d_p<2.5 μm)만을 필터에 채취하는 기기로서, 입자상 물질과 가스상 물질의 농도를 정확히 분석한다.

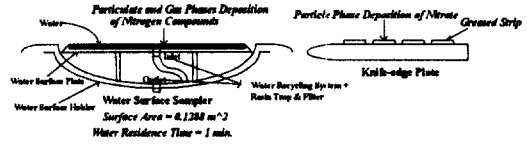


Fig. 1. Comparison of dry deposition to a greased strip on a knife-edge surrogate surface and the water surface sampler.

온도, 풍속, 풍향 그리고 상대 습도는 이화여자대학교 아산공학과 옥상에 설치된 기상탑에서 직접 측정하였다. 측정기들은 모뎀으로 연결되어서 매 5분마다 측정된 값을 매 시간마다의 값으로 평균하여 정리하였다.

3.2. 시료 채취 장소 및 기간

서울부심지역의 시료채취는 경기도 고양시 일산 신도시 내의 호수공원에서 남동쪽으로 20 m에 위치한 수처리 관리소(높이 3.5 m)의 옥상에서 이루어졌다. 이 포집장소는 한강으로부터 북동쪽으로 약 1.5 km 정도의 거리에 있으며 주변은 주로 논, 밭들로 이루어져있다. 시료채취기간은 1997년 6월부터 1997년 9월까지이며 밤(18:00~09:00)과 낮(09:00~18:00) 시간대로 구분하여 채취하였다.

도심지역 시료채취는 서대문구 대현동에 위치한 이화여자대학교 아산공학과 옥상에서 이루어졌다. 이 지역은 주거지역과 도로지역의 혼합형태이며, 채취기간은 1998년 4월부터 6월까지이고 역시 밤과 낮을 구분하여 채취하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 그리스 표면 건식침적판과 물표면 매체 채취기로 측정된 질소산화물 건식침적량의 비교

가스상 건식침적량은, 물표면 매체 채취기로 측정된 가스상+입자상의 침적량에서 건식침적판으로 측정된 입자상 침적량을 감해 줌으로써 얻을 수 있

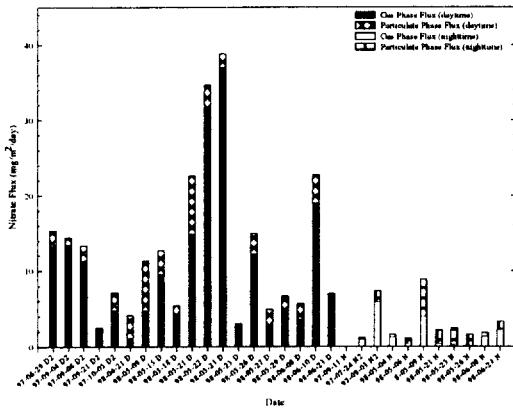


Fig. 2. Contribution of gas phase and particulate phase dry deposition to the total nitrate flux.

다. 물표면 매체 채취기로 측정된 총 건식침적량의 평균은 11.3 mg/m²/day, 건식침적판으로 측정된 입자상 건식침적량의 평균은 2.99 mg/m²/day로서, 8.3 mg/m²/day의 평균 가스상 질소산화물 건식침적량을 측정할 수 있었다. Fig. 2에 나타난 것처럼, 질소산화물의 경우 입자상에 비해 가스상의 건식침적량이 많은 부분을 차지하고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 밤시간의 경우, 입자상의 건식침적이 상당히 중요하다는 것을 알 수 있었다.

밤과 낮의 건식침적량을 비교하면, 밤이 낮에 비해 상당히 적은 양의 침적량을 보여주었다. 이는 밤에는 낮에 비해 질산(HNO₃)과 아질산(HNO₂), 혹은 다른 가스상 질소산화물의 농도가 극히 낮아진다는 사실로 설명될 수 있다. 질소산화물(NO_x)의 오염원의 대부분은 자동차의 연소로부터 발생하며, 또한 시료를 채취한 아산 공학관의 옥상은 도로주변에 어느 정도 인접하여 있으므로, 자동차로부터 야기되는 낮과 밤의 질소산화물 농도 차이가 매우 클 수 있다고 사료된다.

1998년 5월 22일과 23일은 오존경보가 발생한 날로써, 가스상 질소산화물의 건식침적량이 다른 평상시의 시료에 비하여 약 7배의 값을 나타내었다. 이 특이한 현상은 후에 자세히 설명할 것이다.

4.2. 질산 질량전달계수

Fig. 3은 대기 중의 질산(HNO₃)농도와 물표면

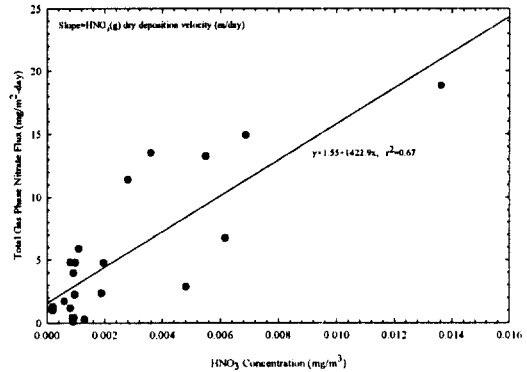


Fig. 3. Relationship between ambient HNO₃ concentration and total gas phase flux.

매체 채취기로 측정된 건식침적량 사이의 관계를 보여준다. 선형 회귀 직선의 기울기는 각 시료들에 대한 대표 질산 질량전달계수(Mass Transfer Coefficient)를 의미한다고 할 수 있다. 선형 회귀 직선의 기울기는 1.65 cm/sec($r^2=0.67$)를 나타내었다. 반면, 같은 기간 동시에 채취한 이산화황(SO₂)의 대표 질량전달계수는 0.83 cm/sec($r^2=0.77$)로써, 질산에 비해 약 2배의 차이가 난다. 그러나, 이와 같은 차이는 질산(HNO₃)과 이산화황(SO₂)의 거의 같은 산화·수화 기작과 Graham의 법칙(확산 계수의 비는 분자량 비의 0.5승에 비례한다는 법칙)을 고려할 때 위배되는 사실이다. 즉, 질산(HNO₃)의 분자량(63 g/mole)은 이산화황(SO₂)의 분자량(64 g/mole)과 매우 유사한 값을 가지므로 확산계수도 매우 유사해야 하며, 따라서 식 (4)에 의해서, 질산(HNO₃)과 이산화황(SO₂)의 가스상 질량전달계수는 극히 유사한 값을 가져야 한다. 식 (5)를 이용하여 이산화황(SO₂)의 질량전달계수로부터 질산(HNO₃)의 질량전달계수를 이론적으로 계산하면, 약 0.834 cm/sec로써 이산화황의 질량전달계수와 비슷한 결과를 얻을 수 있으며, 이는 실제 측정값(1.65 cm/sec)과 큰 차이를 나타내고 있다.

이는 물표면 매체 채취기에 침적된 질소산화물의 가스상 침적량에 대해, 질산(HNO₃)만이 고려되어서는 안 된다는 사실을 보여주고 있다. 만일 질산(HNO₃)만이 침적량에 기여한다면, 대기 중 질산(HNO₃)의 농도로 예측한 건식침적량과 물표면 채취기로 측정된 건식침적량 사이의 관계를 나타내었

을 때 선형 회귀 직선의 기울기는 1에 근접해야 한다.

그러나 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 기울기는 0.69($r^2=0.81$)의 값을 가짐으로써 질산(HNO_3)의 농도만으로 질소산화물의 가스상 건식침적량을 모두 설명할 수 없다는 사실을 명확히 보여주고 있다. 따라서 질산(HNO_3)외의 가스상 질소산화물을 고려해 주는 것이 필요한데, 물과의 수화반응 속도와 헨리 상수가 질산(HNO_3) 다음으로 큰 아질산(HNO_2)을 가스상 건식침적량에 영향을 미칠 수 있는 가능한 화학물질로 선택하였다. Fig. 5는 질산(HNO_3)과 아질산(HNO_2)을 모두 고려하여 예측한 가스상 건식침적량과 물표면 채취기로 직접 측정된 건식침적량을 비교한 결과를 보여주고 있다. 아질산(HNO_2)에 의한 건식침적량을 추정하는 과정은 다음과 같다.

$$\text{예측 HNO}_2 \text{ 건식침적량} = K_{a,\text{HNO}_2} \times C_{a,\text{HNO}_2} \quad (6)$$

여기서, K_{a,HNO_2} 는 아질산의 기체막 전달계수이고 C_{a,HNO_2} 는 아질산의 대기 중 농도이다.

HNO_2 가 물표면 채취기에서 측정되는 질산염이온(NO_3^-)의 건식침적량은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{NO}_3^- \text{ flux} = (\text{예측 HNO}_2 \text{ flux} - \text{물표면 채취기에서 측정된 NO}_2^- \text{ flux}) \times 62/47 \quad (7)$$

여기서 62와 47은 각각 질산염(NO_3^-)과 아질산(HNO_2)의 분자량으로써 아질산을 질산염으로 분자

량을 보정한 것이다. 위의 식에서 물표면 채취기로 측정된 NO_2^- flux를 감하는 이유는 예측 HNO_2 flux를 구할 때 대기 중의 HNO_2 가 물표면에 침적되어 모두 NO_3^- 로 산화한다고 가정하였는데 실제로 측정된 자료를 분석하면 NO_2^- 가 모두 산화하지 않고 남아 있는 경우도 보이기 때문에 이를 고려하여야 하기 때문이다.

Table 1은 그리스표면 건식침적판과 물표면 매체 채취기를 동시에 사용하여 측정된 이산화황 건식침적량과 denuder로 측정된 대기 중의 이산화황 농도를 사용하여 구한 이산화황 질량전달계수로부터 위에서 기술한 방법으로 추정된 질산(HNO_3)과 아질산(HNO_2)의 건식침적량을 보여주고 있다.

Fig. 5의 선형 회귀 직선의 기울기는 0.95($r^2=0.83$)로 거의 1에 근접해 있는 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 가스상 질소산화물의 건식침적량에 대해 아질산(HNO_2)도 상당한 기여를 하고 있음을 시사한다. 이 그래프는 오존주의보시의 자료를 제외한 것으로, 오존주의보시의 독특한 침적 특성은 질산(HNO_3)과 아질산(HNO_2)만으로 설명되지 않는다. 오존주의보시에는 물 속에 많은 산화제가 존재함으로써 인해 반응 속도가 커지면서, 수체막 저항(water resistance)이 줄어들어 결론적으로 대기에서 물로의 침적량이 증가하게 된다. 또한, 평소에는 그 존재가 미미하지만 오존과의 반응으로 인해 생성량이 증가하는 잠재적인 화학종이 가스상 질소산화물 침적량에 일부 기여하게 되는 것으로 사료된다.

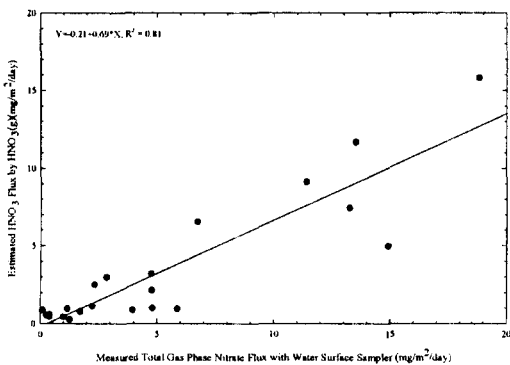


Fig. 4. Comparison of estimated HNO_3 flux to measured total gas phase nitrate flux.

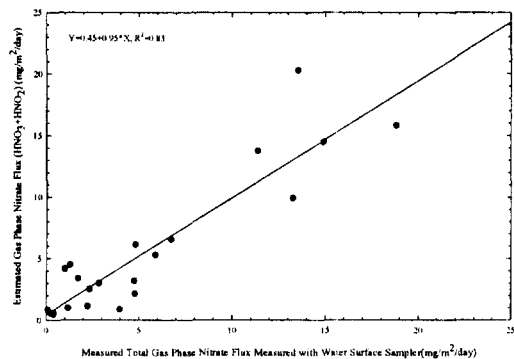


Fig. 5. Comparison of estimated ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) flux to measured total gas phase nitrate flux.

Table 1. Summary of sample information and data calculations (Sampling time for daytime and nighttime was between 09:00 and 18:00 and between 18:00 and 09:00, respectively)

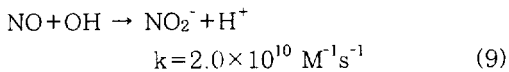
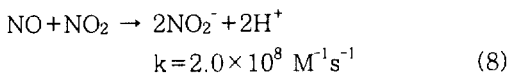
Date Daytime	SO ₂ overall *MTC (² K _{A1}) (cm-sec ⁻¹)	SO ₂ Gas flux (mg-m ⁻² -day ⁻¹)	Estimated HNO ₃ overall *MTC (² K _{A1}) (cm-sec ⁻¹)	Estimated HNO ₃ flux (mg-m ⁻² -day ⁻¹)	Estimated HNO ₂ overall *MTC (² K _{A1}) (cm-sec ⁻¹)	Estimated NO ₃ (HNO ₃ +HNO ₂) flux (mg-m ⁻² -day ⁻¹)
06-29-97	1.413	27.07	1.420	7.438	1.566	9.929
09-04-97	1.336	35.99	1.343	0.964	1.481	5.288
09-08-97	1.211	20.96	1.218	0.270	1.343	4.499
09-21-97	0.948	49.13	0.953	11.670	1.050	20.279
10-05-97	1.028	44.21	1.034	9.114	1.140	13.767
98-04-21	1.413	1.161	1.420	0.990	1.566	6.429
98-05-06	1.336	18.818	1.343	15.812	1.481	21.456
98-05-09	2.509	4.774	2.522	2.149	2.781	6.533
98-05-21	0.832	14.910	0.836	4.969	0.922	7.968
98-05-25	1.531	2.329	1.539	2.512	1.696	4.110
98-05-27	0.714	2.839	0.718	2.982	0.791	7.034
98-05-29	1.872	4.741	1.881	3.200	2.075	6.932
98-06-23	1.220	6.722	1.226	6.539	1.352	8.528
Nighttime						
07-24-97	0.891	11.140	0.896	0.435	0.987	4.156
09-03-97	1.046	24.540	1.052	0.797	1.160	3.381
09-11-97	1.110	27.530	1.116	1.010	1.231	6.116
98-05-06	1.110	3.959	1.116	0.882	1.231	12.065
98-05-09	0.726	0.402	0.729	0.593	0.804	6.999
98-05-21	0.482	0.273	0.485	0.545	0.535	4.781
98-05-25	1.105	0.093	1.110	0.872	1.224	6.350
98-06-08	1.360	2.235	1.367	1.137	1.507	16.576

*: Mass Transfer Coefficient

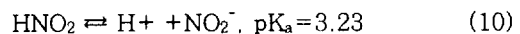
4.3. 가스상 질소산화물의 건식침적량에 기여하는 잠재적인 질소 화학종

4.3.1. 일산화질소 (NO)

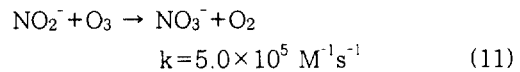
대기 중의 일산화질소는 주로 연소로부터 발생한다. NO는 물 속에서 식 (8)과 (9)에 나타낸 두 가지 다른 반응을 통해서 아질산염이온(NO₂⁻)을 형성한다.



여기서 k는 반응계수이다. 생성된 NO₂⁻는 다음 식 (10)과 같은 산-염기 평형을 따른다.



pH가 5.5 정도를 유지하는 물표면 매체 채취기내에서는 NO₂⁻가 HNO₂로 존재할 가능성은 거의 없다.



자동 측정망의 NO 자료는 없으나, 미국 시카고 지역의 최대 NO 농도는 27.8 ppb이며, 시료 채취 장소에 인접한 북아현동 자동측정망에서의 오존 주의보(5/22) 당일 평균 NO₂ 농도는 61.78 ppb이다. NO와 NO₂의 헨리상수는 각각 1.9×10⁻³ M-atm⁻¹, 0.01 M-atm⁻¹이므로, 식 (11)에 의해서 생성되는 NO₂⁻의 농도는 6.53×10⁻¹² mole-L⁻¹-s⁻¹이다. 모든 NO₂⁻가 NO₃⁻로 산화된다고 가정하고, 물

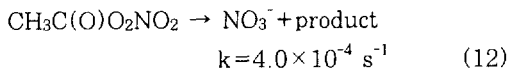
표면 채취기의 면적과 물 부피를 고려했을 때 얻을 수 있는 최대 건식침적량 예측값은 $1.3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 이다. 5월 22일의 $31.8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 이라는 건식침적량을 고려해 볼 때, 무시할만한 것이다.¹⁸⁾

4.3.2. 이산화질소(NO_2)

미국 일리노이주 시카고 지역에서 같은 물표면 채취기를 사용하여 질산이온의 건식침적량에 미치는 NO_2 의 기여도를 1996년 측정하였다. 두 개의 물표면 매체 채취기를 이용하여, 하나의 물표면 채취기에는 NO_2 70 ppb의 공기를 포기하고 다른 하나의 채취기에는 아무 처리도 하지 않았을 때, 두 채취기의 질소산화물의 건식침적량은 95% 유의수준에서 통계학적으로 다르지 않다는 결론이 나왔다.¹⁸⁾

4.3.3. PAN

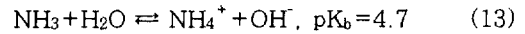
대기 중의 PAN은 다음과 같은 반응을 거쳐 수체 내에서 질산이온으로 변화한다.



Gaffney(1996)에 의하면, 시카고 지역의 PAN의 최고 농도는 약 15 ppb이다. PAN의 측정 자료가 존재하지 않기 때문에, 15 ppb를 사용하면 PAN의 물표면 채취기내에서의 평형 농도, $4.35 \times 10^{-8} \text{ M}$ 을 산출할 수 있다. (헨리상수 = $2.9 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$) 따라서, 용존 PAN으로부터 얻을 수 있는 최대 질산염이온 생성률은 식 (12)에 의해서 $1.74 \times 10^{-11} \text{ mole}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 이고, 이를 물표면 채취기의 면적과 채취 시간을 고려하면 $2.6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 로 오존주의보시의 침적량의 8.2%이다. 만일 오존주의보시에 실제 PAN의 농도가 15 ppb를 크게 초과한다면, PAN은 질소산화물의 건식침적에 큰 영향을 미칠 수 있는 가능성을 제시한다.

4.3.4. 암모니아(NH_3 , NH_4^+)

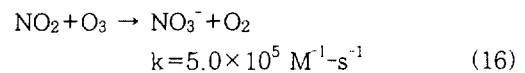
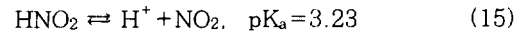
물에 침적된 암모니아는 다음에 나타난 식 (13)과 (14)와 같은 일련의 반응을 거친다.



NH_3 는 오존과 같은 가능한 산화제에 의해 NO_3^- 로 산화할 수 있다. 그러나, 4.7의 $\text{p}K_b$ 에 의해서 pH 5.5에서는 대부분이 NH_4^+ 로 존재하기 때문에 질산염 이온으로의 산화는 무시할 수 있다.

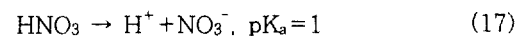
4.3.5. 아질산(HNO_2)

아질산(HNO_2)의 반응 경로는 다음의 식 (15), (16)과 같다.



오존주의보시 측정된 HNO_2 , O_3 의 농도와 헨리상수($49 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$)를 이용하면, 질소산화물의 건식침적량에 기여하는 최대 추정량인 $4.76 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ (측정값의 15%)를 구할 수 있다. (정상시의 HNO_2 에 의한 기여도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이, 오존주의보시에 비해 더 큰 비중을 차지한다.) 따라서, 오존주의보시의 특징적인 높은 건식침적량 값은 HNO_3 와 HNO_2 외의 잠재적인 화학종이 존재한다는 것을 시사한다.

4.3.6. HNO_3

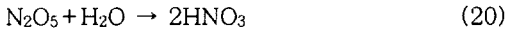
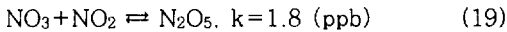
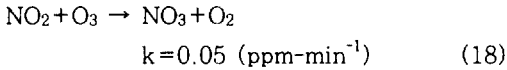


정상시의 대기 중 질산 농도 측정값과 헨리상수를 이용하여, 물표면 채취기 내의 질산 농도 최대 추정 값을 계산하면, 낮과 밤이 각각 $25.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $5.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 로써 실제 물표면 채취기 내의 측정 침적량에 비해 높다(헨리상수 = $2.1 \times 10^5 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$).

그러므로, 물표면 채취기 내의 NO_3^- 의 침적의 대부분은 질산으로부터 기인한다는 것을 알 수 있다. 실제로 Fig. 3으로부터, 질산(HNO_3)은 정상시 건식 침적량 값의 약 70%를 설명해 준다. 반면 오존주의보시에는 질산의 기여도가 17.2%에 불과하였다.

4.3.7. N₂O₅

N₂O₅는 다음 식 (18), (19), (20)과 같은 일련의 반응들로 인하여 생성과 소멸을 반복한다.



대기 중의 질소산화물 중에서 N₂O₅는 낮시간에 중요한 기작이 아니다. 대기 중의 NO에 의해서 N₂O₅가 분해되어 NO₃를 생성해 내기 때문이다. 그러나 식 (20)에 의하여, 대기 중에서도 아닌 물표면에서의 N₂O₅는 매우 빠르게 용해되어 큰 반응상수로 두 분자의 HNO₃를 생성해 낸다.¹⁹⁾ 실제 대기중에서의 질산 라디칼(NO₃)과 N₂O₅의 농도는 측정하기가 매우 까다롭기 때문에, N₂O₅의 농도와 헨리상수, 식(20)의 반응상수를 파악하기란 힘들다. 따라서 질소산화물의 건식침적량에 대한 N₂O₅의 기여도를 정량적으로 나타낼 수는 없지만, 측정된 침적량에 상당한 기여를 할 가능성은 충분히 고려할 만하다.

5. 결 론

본 연구에서는 질소산화물과 같이 가스 및 입자상으로 동시에 존재하는 대기오염물질의 건식침적량을 측정하기 위하여 물표면 채취기가 이용되었다. 이 측정기기를 사용하여 얻은 주된 결론은 다음과 같다.

낮시간은 밤시간에 비해 10배 정도의 높은 건식침적량을 나타내었다. 이는 자동차의 연소로부터 발생된 NO_x의 농도차에 기인한다. 낮시간의 경우, 질소산화물 가스에 기인한 서울지역의 건식침적량은 입자에 기인한 건식침적량에 비해 약 3.5배 정도 높았으나, 밤시간의 경우는 입자상의 건식침적이 상대적으로 중요함을 알 수 있었다.

측정한 대기 중의 질산(HNO₃) 농도와 건식침적량으로부터 추정된 질소산화물의 질량전달계수는 이산화황 질량전달계수의 2배 값을 나타내었다. 이 사실은 물표면으로의 가스상 건식침적에 대해서, 질

산(HNO₃)외에 아질산(HNO₂)도 질소산화물 건식침적에 중요한 영향을 끼친다는 것을 입증한다.

오존주의보시에는 질산(HNO₃)과 아질산(HNO₂)외의 다른 화학종들이 중요하게 작용한다는 것을 보여주었다. 그러나, 오존주의보시의 높은 건식침적량을 설명할 수 있는 유일한 화학종은 존재하지 않았다. 따라서 다른 질소산화물 화학종들의 복합적인 작용에 의하여 침적량이 결정된다고 사료되나 그 기여도를 정확히 수치화할 수 없으므로 지속적인 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 1998년도 학술진흥재단(자유공모과제, 과제번호: 1998-001-E01534)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. U. S. EPA, Report of the Deposition of Air Pollutants to the Great Waters, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC(1997).
2. U. S. EPA, Report of the Great Lakes Air Toxics Research Priorities Workshop, Office of Modeling, Monitoring Systems and Quality Research, Research Triangle Park, NC(1991).
3. Eisenreich, S. J., and Strachan, W. M. J., "Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes," in *Proceedings of 1992 Workshop Sponsored by the Great Lakes Protection Fund and Environment*, Ontario, Canada (1992).
4. Cheong, J. P., Shin, H. M., Kim, S. H., and Lee, S. K., "The impact of dry deposition on the environment of Hoidong Reservoir," *Environ. Eng Res.*, 1(2), 89~98(1996).

5. Sehmel, G. A., "Particle and gas dry deposition: a review," *Atmos. Environment*, **14**, 983~1011(1984).
6. Davidson, C. I., Lindberg, S. E., Schmidt, J. A., Cartwright, L. G., and Landis, L. R., "Dry deposition of sulfate onto surrogate surface," *J. of Geophys. Res.*, **90**, 2123~2130(1985).
7. Nicholson, K. W., "The dry deposition of small particles," *Atmos. Environ.*, **22**, 2653~2666(1988).
8. Holsen, T. M., and Noll, K. E., "Dry deposition of atmospheric particles: application of current models to ambient data," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1807~1815(1992).
9. Dolske, D. A. and Gatz, D. F., "A field intercomparison of methods for measurement of particle and gas dry deposition," *J. of Geophys. Res.*, **90**, 2076~2084(1985).
10. Davidson, C. I. and Wu, Y., "Deposition of Particles and Vapors, Acidic Precipitation: Sources, Deposition, and Canopy Interactions," Springer-Verlag, New York, Vol. 3, pp. 152~170(1990).
11. Yi, S. M., Holsen, T. M., and Noll, K. E., "Development and evaluation of a water surface sampler to measure atmospheric dry deposition," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 272~278(1997).
12. Noll, K. E., Fang, K. Y., and Watkins, L. A., "Characterization of the deposition of particles from the atmosphere to a flat plate," *Atmos. Environ.*, **22**, 1461~1468(1988).
13. Liss, P. S. and Slater, P. G., "Flux of gases across the air-sea interface," *Nature*, **247**, 181~184(1974).
14. Whitman, W. G., "The two film theory of gas absorption," *Chem. Metal. Eng.*, **29**, 146~148(1923).
15. Louis J. Thibodeaux, *Environmental Chemodynamics*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 113~117(1996).
16. 이승묵, 정장표, "대기 건식침적 특성을 위한 물 표면 매체 포집기의 성능평가," *대한환경공학회지*, **20**(2), 231~246(1998).
17. Yi, S. M., *Development and Evaluation of a Water Surface to Measure Dry Deposition*, Ph. D. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago(1995).
18. Xiang, Z., Ph. D. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago(1996).
19. Richard, L. W., "Comments on the oxidation of NO₂ to nitrate day and night," *Atmos. Environ.*, **17**(2), 397~402(1983).