

황해 지역의 질소와 황 침적 추정

Estimation of Nitrogen and Sulfur Deposition over the Yellow Sea Region

김진영 · 김영성* · 이승복 · 문길주
한국과학기술연구원 지구환경연구센터
(2002년 9월 3일 접수, 2002년 12월 14일 채택)

J.Y. Kim, Y.S. Ghim*, S.-B. Lee and K.-C. Moon
Global Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received 3 September 2002, accepted 14 December 2002)

Abstract

The amounts of nitrogen and sulfur deposited in the region of the Yellow Sea in both dry and wet forms were estimated by using the measurement data published in the literature during the past 10 years. In the estimation of dry deposition, concentrations at ground stations including those at a station on the Chinese side and concentrations from shipboard and aircraft measurements were used as well as deposition velocities. Wet deposition flux was determined at ground stations on the Korean side either by taking the flux data themselves or by calculating them from precipitation data in the literature. The dry deposition flux over the Yellow Sea was much greater than those for other world oceans; it was rather close to those estimated on the Korean Peninsula. Substantial influence from China was confirmed from the fact that the total amount summing wet and dry depositions exceeded the emission amount from Korea. Dry deposition was principally made in the gaseous form due to a larger deposition velocity. Nevertheless, since the deposition velocity over water was smaller than that over the ground, dry deposition of oxidized nitrogen was smaller than wet deposition. As a whole, wet depositions of nitrogen and sulfur were 2.3 and 1.9 times larger than corresponding dry depositions, respectively.

Key words : Oxidized and reduced nitrogen, Deposition velocity, Fine particles, Long range transport

1. 서 론

지난 20년간 해양과 대기 사이의 교환 작용에 대한 연구가 진행되면서 대기이동이 대륙에서 배출된 자연적, 인위적 오염물질이 바다로 이동하는 주요 경

로라는 사실들이 밝혀지고 있다 (Duce *et al.*, 1991). 대기로부터 유입되는 많은 성분들은 긍정적이든 부정적이든 바다의 생물학적, 화학적 변환 과정에 관여함으로써 바다와 밀접한 우리의 생활에도 영향을 미치게 된다. 황해는 중국과 한반도에 의하여 3면이 막혀 있는 바다로서, 바닷물의 유출입이 제한적이어서 오염물질의 축적이 쉽다. 연안의 중국과 한국은 세계에서 경제 발전이 가장 빠른 지역의 하나이며,

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-958-5817, E-mail : ysghim@kist.re.kr

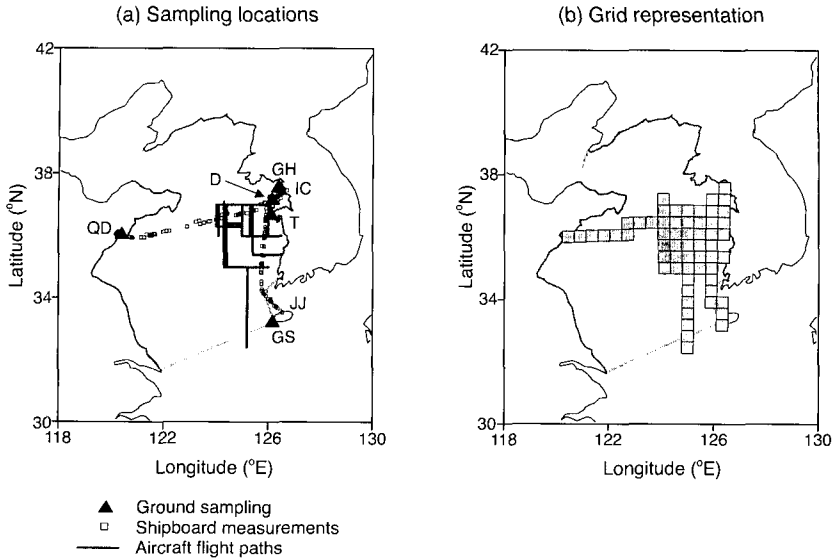


Fig. 1. Air pollutant sampling locations for estimating dry deposition. See Table 1 for designation of the ground sampling sites and the routes of shipboard measurements in (a). Shaded rectangles in (b) denote grid cells where sampling had been made and deposition was estimated. A heavy line between Korea and China shows the extent of the Yellow Sea.

편서풍의 풍상측에 위치한 중국의 오염물질 배출은 일찍부터 21세기 최대 환경문제의 하나로 지목될 정도이다.

질소와 황화합물은 대표적 대기오염물질이다. 중국의 이들 오염물질 배출은 세계 1, 2위를 다룰 만큼 많을 뿐 아니라 상당 부분이 우리나라에 가까운 동쪽 연안에 밀집되어 있다 (Roser and Gilmour, 1995; Akimoto and Narita, 1994). 질소화합물은 해양생물의 성장과 번식에 필수적인 성분이다. 이에 따라 특히 생물의 활동이 활발한 여름에는 해안에서 먼 중심부의 표층수는 질소화합물 등 영양염류가 부족될 수 있으며, 이 때에는 대기로부터 유입이 이들 영양염류의 1차 공급원이 된다 (Chung *et al.*, 1998). 반면 인구가 밀집된 미국 동부의 만이나 강 어귀에서 볼 수 있는 것과 같이 연안 지역의 과도한 질소화합물은 부영양화를 일으켜 적조 발생의 원인이 된다 (Valigura *et al.*, 2001).

황산화물은 질소산화물과 함께 대표적 산성물질이다. 수체 (waterbody)의 산성화에는 산성물질의 유입 못지 않게 이를 중화시킬 수 있는 수체의 완충 능력이 중요하다. 바다의 완충 능력은 거의 무한하

기 때문에 바다에서 산성물질 침적은 문제되지 않는 것이 보통이다 (US EPA, 2002). 그러나 석탄 사용이 주요 원인인 중국의 황산화물 배출은 우리나라를 포함한 동북아시아 황산화물 배출의 80% 이상을 차지할 만큼 압도적일 뿐 아니라 수은 등 많은 유해물질과 함께 배출된다는 점에서 중국으로부터 배출되는 인위적 오염물질의 지표가 될 수 있다 (김용표, 1999; AEI, 1999).

황해 영역은 그림 1과 같으며 총면적은 404,000 km², 평균 수심은 44 m이다 (해양수산부, 2001; IHO, 1986). 본 연구에서는 지난 수년간 문헌에 발표된 황해 연안과 도서에서의 측정 자료를 토대로 황해와 연안지역의 질소와 황의 침적을 조사하였다. 자료에 따라 시간적, 공간적으로 상당한 차이가 있으나 건식과 습식 침적을 나누어, 건식은 대략 1990년대 후반부터 2000년에 걸친 자료를, 습식은 지역에 따라 1990년대 초반부터 1990년대 후반에 이르는 자료를 이용하여, 주로 지역별 성분별 차이를 살펴 보았다. 주어진 자료 범위 내에서 황해상의 성분별 질소와 황의 침적량을 추정하였으며, 오염물질 장거리 이동의 영향을 알아보았다.

Table 1. Concentration data used for calculating the dry deposition flux.

(a) Particulate matter and co-measured gaseous species

Type	Site ^a	Period	Frequency	Species ^b	Source
Ground sampling	Deokjeok (D)	4/1999~3/2000	Routine and intensive	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	Moon <i>et al.</i> (2001)
	Ganghwa (GH)	9/1997~6/1999	Seasonal	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	
	Taeon (T)	9/1997~6/1999	Seasonal	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	Moon <i>et al.</i> (1996~1999)
	Gosan (GS)	9/1997~6/1999	Seasonal	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	
	Qingdao (QD)	4/1999~11/2000	Seasonal	PM _{2.5} ions	Moon <i>et al.</i> (1996~1999), Moon and Hu (2002)
Shipboard measurement	Incheon-Qingdao (IC-QD)	6/1999~12/2000	4 times	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	Moon <i>et al.</i> (2001)
	Incheon-Jeju (IC-JJ)	3/2000~11/2000	3 times	PM _{2.5} ions, HNO ₃ , NH ₃	Moon and Hu (2002)

(b) Gaseous species

Type	Site ^a	Period	Frequency	Species	Source
Ground sampling	Deokjeok (D)	4/1999~6/2000	Continuous	SO ₂	Moon <i>et al.</i> (2001)
	Ganghwa (GH)	1/1999~12/2000	Continuous	SO ₂ , NO ₂	National Air Pollution Monitoring Network ^c
	Taeon (T)	1/1999~12/2000	Continuous	SO ₂ , NO ₂	
	Gosan (GS)	1/1999~12/2000	Continuous	SO ₂ , NO ₂	
	Qingdao (QD)	4/1999~11/2000	Seasonal	SO ₂ , NO ₂ ^d	Moon <i>et al.</i> (1996~1999), Moon and Hu (2002)
Shipboard measurement	Incheon-Qingdao (IC-QD)	6/1999~12/2000	4 times	SO ₂	Moon <i>et al.</i> (2001)
	Incheon-Jeju (IC-JJ)	3/2000~11/2000	3 times	SO ₂	Moon and Hu (2002)
Aircraft measurement	Over the sea	10/1997~11/2000	6 times	NO ₂	NIER (1997~2000)

^aSee Fig. 1 for the location.

^bPM_{2.5} ions include Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, and NH₄⁺. Nitric acid and ammonia were measured by using a three-stage filter holder with Nylon membrane filter and citric-acid impregnated quartz fiber filter after Teflon membrane filter for sampling PM_{2.5}.

^cOperated by the Ministry of Environment.

^dAnnual average for the year of 1999 was taken from the China Environmental Yearbook.

2. 침적량 산정

2.1 건식 침적

단위 시간당 단위 면적당 침적량인 침적속(束; flux), F는 다음 식을 이용하여 산정하였다(Wesely and Hicks, 2000).

$$F = v_d C \tag{1}$$

v_d는 침적 속도, C는 대기 중 농도이다. 대기 중 농도는 지난 수년간 황해상 및 연안에서 수집된 측

정결과로부터 표 1의 측정치를 선정하여 이용하였다. 질소화합물로는 PM_{2.5} 중 NO₃⁻와 NH₄⁺, PM_{2.5} 필터팩 후단에서 측정된 HNO₃과 NH₃, 그리고 NO₂ 측정자료를, 황화합물로는 PM_{2.5} 중 SO₄²⁻와 SO₂ 측정자료를 이용하였다. 침적에 보다 크게 기여할 수 있는 TSP나 PM₁₀ 등 조대입자 대신 PM_{2.5} 자료를 이용한 것은 표 1의 측정들이 대부분 장거리 이동의 영향을 살피고자 PM_{2.5}를 주로 측정하였기 때문이다. 질소 침적 추정에 NO가 포함되지 않은 것은 환경기준 물질이 아니어서 측정치를 구하기 어렵기도 하지만 침적 속도가 NO₂의 약 1/10로 작아 침

적에 대한 기여도가 그만큼 낮기 때문이다 (Ghim and Kim, 2002; Seinfeld and Pandis, 1998).

대기 중 농도 측정 방법은 크게 지상 측정과 선박 측정, 그리고 항공 측정으로 나누어진다. 지상 측정소는 해안을 따라 우리나라 쪽에 4개, 중국 쪽에 1개 등 5개가 있다(그림 1(a)). 덕적도는 황해상의 오염물질 침적 특성을 조사하기 위하여 본 연구팀에서 개발한 측정소이다. 표 1의 해당 기간 동안 입자상 물질은 일주일씩 3차례 매일(집중 측정)과 8일 간격으로(상시 측정, 주로 1999년 5, 6월) 24시간 평균을 측정하였고, 가스상 물질은 연속 측정하였다(김영성 등, 제출). 강화, 태안, 고산 등은 우리나라 배경농도 측정지역들이다(환경부와 국립환경연구원, 2000). 이들 지역에서는 1996년 2월부터 계절별로 1~2주간 매일, 입자상 물질의 24시간 평균을 집중 측정하였다. 본 연구에서는 1997년 9월 이후 측정결과만을 이용하였는데, 태안의 경우 이전 측정에서 결측이 많았기 때문이다. 가스상 물질은, 덕적도와 선박 측정기간이 충분히 포함될 수 있도록 1999년 1월부터 2000년 12월까지 2년간 환경부 배경농도 측정 자료를 이용하였다.

중국 청도에서는 1997년 9월부터 입자상 물질과 SO₂를 계절별로 집중 측정하였다. 그러나 원인은 확실치 않으나 초기에 가끔씩 매우 높은 농도가 기록되어 비교적 농도가 안정된 1999년 이후 자료만을 이용하였다. NO₂는 중국 정부에서 발표한 1999년 연평균 농도를 일정한 것으로 가정하였다. 선박 측정은 황해상의 오염물질 농도를 추정하기 위하여 이용하였다. 그러나 가스상 물질은 SO₂만을 측정하였기 때문에 NO₂에 대하여서는 1997년 10월부터 2000년 11월까지 국립환경연구원(1997~2000)의 항공 측정 결과를 대표값으로 이용하였는데, 김병곤 등(1999)에서 볼 수 있는 것과 같이 NO_x는 고도별 변화가 거의 없었기 때문이다.

가스상 오염물질의 침적 속도는 난류 이동에 따른 공기역학적 저항(r_a), 지표 부근 유사 층류층에서 분자 확산에 따른 층류층 저항(r_b), 지표면 침적을 위한 포면 저항(r_c) 등 저항 모델을 이용하여 계산하였다(Wesely and Hicks, 2000).

$$v_d^{-1} = r_a + r_b + r_c \quad (2)$$

각 저항은 CIT(California Institute of Technology)

광화학 모델의 방법론과 자료를 이용하여 결정하였다(McRae *et al.*, 1992). 공기역학적 저항 계산에는 풍속과 혼합고, 대기 안정도 등 기상 자료가 필요한데, 풍속 자료로는 기상청에서 제공하는 40×40 km 간격의 1999년 RDAPS(Regional Data Assimilation and Prediction System) 자료를 이용하였다. 1999년 자료를 이용한 것은 표 1의 대기 중 농도가 상당 부분 1999년에 걸쳐 있어 이 해의 자료로써 대표될 수 있다고 생각하였기 때문이다. 9시와 21시(UTC 0시와 12시)에 주어지는 매일의 RDAPS 풍속을 계절별로 평균하여 40×40 km 격자별 침적 속도를 산출하였다. 혼합고는 1999년 4월부터 6월까지 3차례 덕적도에서 MPL(Micro Pulse Lidar)을 이용하여 측정된 에어로솔 수직분포로부터 추정하였다. 대기 안정도 결정에 필요한 운량은 계절별로 인천의 30년 평균 자료를 이용하였다(기상청, 2001). 혼합고와 운량은 영역 내에서 균일하다고 가정하였다.

PM_{2.5}의 대부분을 차지하는 0.1~1 μm 범위 입자의 침적 속도는 가장 예측하기 어려우며 수면 위의 침적의 경우 더욱 그러하다(Wesely and Hicks, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998). 반면 SO₄²⁻의 침적에 대하여서는 산성물질 침적과 관련하여 일찍부터 비교적 많은 연구가 이루어졌다(Walcek *et al.*, 1986; Wesely *et al.*, 1985). 본 연구에서는 SO₄²⁻가 주로 미세입자에 포함되어 있음을 감안하여 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등 PM_{2.5} 중 이온 성분의 침적은 RADM(Regional Acid Deposition Model; Chang *et al.*, 1987)의 SO₄²⁻의 침적속도를 이용하여 계산하였다(Meyers *et al.*, 2001).

대기 중 농도는 측정 위치에 따라, 그림 1(b)와 같이 RDAPS 격자에 맞추어 격자 내에서 일정하다고 가정하였다. 측정 시기에 따라 계절별로 평균을 산출하여 격자 단위로 식(1)과 같이 침적속도를 곱하여 침적량을 계산하였다. 그러나 계절별로 자료를 취합하는 과정에서 가을철에는 선박측정 자료가 확보되지 않는 등 자료가 충분치 않았다. 이에 따라 계절 특성이 비슷한 봄과 가을을 합하여 평균을 산출하되 11월은 난방이 시작되는 시기로 판단하여 겨울에 포함시켰다. 결국 여름은 그대로 6~8월의 3개월이나, 겨울은 11월부터 이듬해 2월까지 4개월, 봄/가을은 나머지 5개월이 되었다. 청도의 NO₂ 자료와 같이 계절별 자료가 주어지지 않은 경우는 계절

Table 2. Measurement data used for calculating the wet deposition flux.

Site ^a	Period	Source
Socheong (S)	5/1996~4/1998	Lee <i>et al.</i> (2000)
Ganghwa (GH)	6/1992~5/1993	Fujita <i>et al.</i> (2000)
Anmyeon (A)	5/1996~4/1998	Lee <i>et al.</i> (2000)
Muan (M)	3/1997~4/1998	Lee <i>et al.</i> (2000)
Jeju (JJ)	3/1997~8/1998	Kang <i>et al.</i> (1999)

^aSee Fig. 2 for the location.

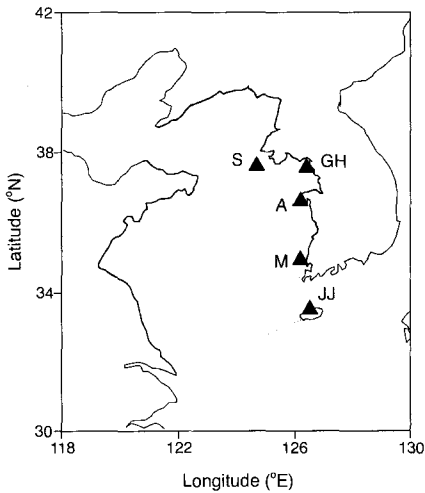


Fig. 2. Precipitation measurement locations. See Table 2 for designation of the measurement sites.

에 관계없이 일정한 것으로 가정하였다.

표 1의 측정치는 물질별로 측정시기 뿐 아니라 측정 위치와 범위가 달라 침적량이 계산되는 위치와 면적이 다르다. 따라서 황해 전체의 침적량은,

$$Q_{\text{total}} = \frac{\sum Q_{\text{grid}}}{\sum A_{\text{grid}}} \times A_{\text{total}} \quad (3)$$

Q는 침적량, A는 면적이며, total은 황해 전체를, grid는 침적량이 계산된 격자를 의미한다. 즉, 격자 위치는 고려하지 않고 면적만을 고려하여 격자별 평균 침적량으로부터 황해 전체의 침적량을 추산하였다.

2.2 습식 침적

습식 침적속은 식(1)과 유사하게 식(4)에 의하여

계산할 수 있다(Seinfeld and Pandis, 1998).

$$F = p_0 C \quad (4)$$

C는 강수 중 농도이며 p_0 는 강수 강도(precipitation intensity)로 농도 측정 기간 중의 강수량이다. 강수 중 농도는 표 2의 측정치를 이용하였고 그림 2는 강수를 측정한 측정소 위치이다. 소청도, 안면도, 무안은 강수 중 농도와 함께 습식 침적속이 문헌에 주어져 있어 이를 그대로 이용하였다. 강화는 6월부터 9월까지 여름철과 나머지 기간의 평균 농도와 강수량이 주어져 있어 이로부터 침적속을 계산하였다. 제주는 저자로부터 원자료를 얻어(강창희, 2001) 침적속을 계산하였다. 황해 전체의 침적량은 측정소별 침적속을 평균하여 황해 전체의 면적을 곱함으로써 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농도 변화

그림 3은 표 1 측정치의 지역별(혹은 측정 방법별) 평균값과 표준편차이다. 중국 청도의 SO₂ 연평균은 강화의 3배, 가장 농도가 낮은 인천-청도 선박측정값의 15배이다. NO₂ 역시 강화의 3배가 넘고, 다른 지역보다 6~7배 높다. 입자 중 비해염(nss, non-sea salt) SO₄²⁻과 NO₃⁻ 역시 청도가 가장 높으나 SO₂, NO₂ 등 가스상 오염물질보다는 훨씬 차이가 작다. 이와 같은 현상은 중국이 이들 오염물질의 주요 배출원으로 1차 오염물질인 SO₂, NO₂(NO₂는 주로 1차 오염물질)가 오염원 주변에서 높은 반면 이차오염물질인 입자 중 SO₄²⁻과 NO₃⁻ 등은 반응에 필요한 시간 때문에 하류 지역에서도 농도가 높은 것으로 볼 수 있다.

그러나 청도를 제외하고는 대부분의 농도가 강화에서 가장 높아 수도권의 영향을 암시하고 있다. 뿐만 아니라 우리나라 해안을 따라 측정된 인천-제주간 농도가 인천-청도는 물론 다른 지상 측정소 농도보다 높은 경우가 많아 한반도의 영향도 작지 않음을 나타내고 있다. 한반도의 영향은 산화성 질소에서 특히 두드러져 NO₃⁻의 경우 인천-제주간의 농도와 청도의 농도가 크게 다르지 않다. SO₄²⁻에 비하여 상대적으로 NO₃⁻의 농도 차이가 크지 않은

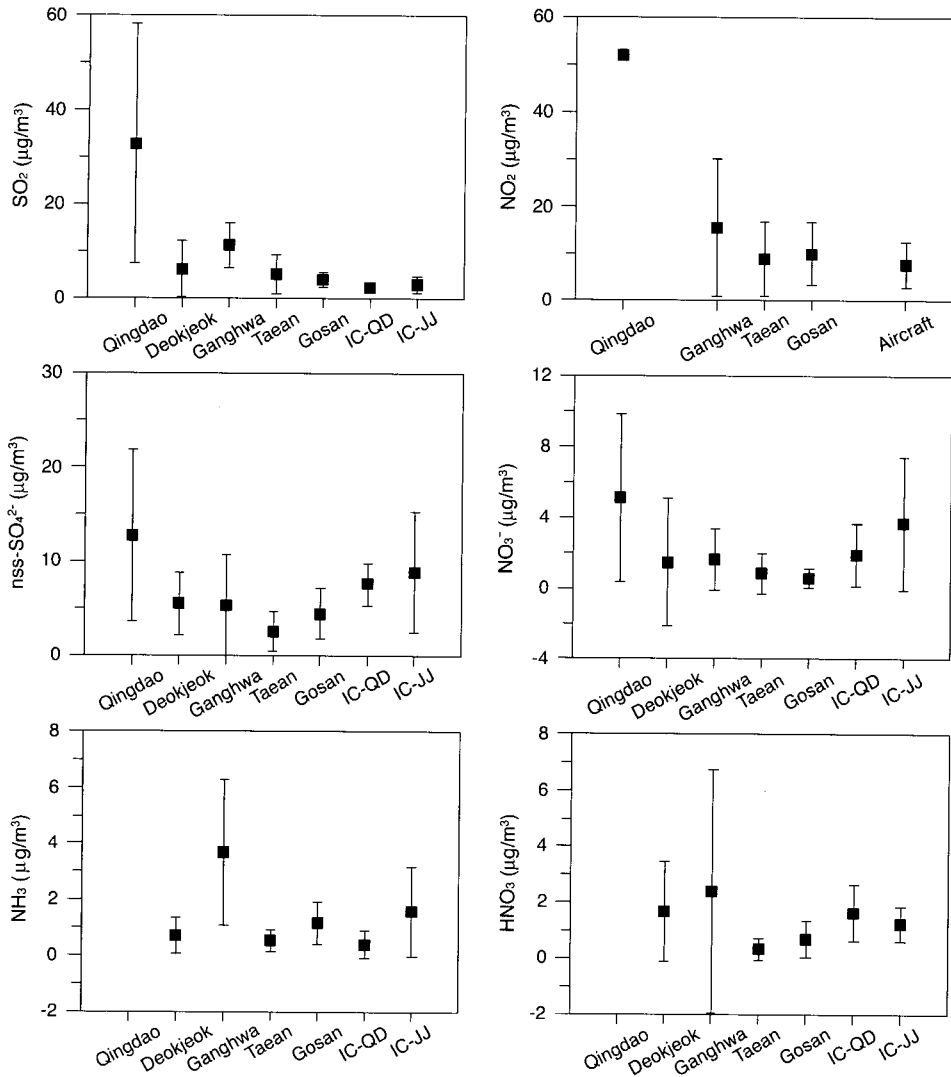


Fig. 3. Annual average concentrations of nitrogen and sulfur species. Error bars show standard deviations.

것 역시 우리나라 배출의 영향이 이차오염의 특성상 비교적 균일하게 반영되면서 나타난 결과로 해석된다.

그림 4는 SO₂와 비해염 SO₄²⁻의 지역별 여름과 겨울의 농도를 비교한 것이다. 1차 오염물질인 SO₂는 특히 배출이 주로 이루어지는 청도에서 겨울에 농도가 높다. 그러나 2차 오염물질인 비해염 SO₄²⁻은 청도를 제외하고는 특히 강화에서 광화학 반응이 활발한 여름에 농도가 높다. 청도는 겨울철 전환

율이 낮음에도 불구하고 SO₂ 농도가 충분히 높아 SO₄²⁻의 농도가 여름보다 높다. 흥미로운 사실은 여름철 청도의 SO₄²⁻ 농도가 강화 등보다 낮다는 점인데, 겨울만큼은 아니어도 SO₂ 농도가 높음을 감안하면 광화학 반응에 의한 전환율이 떨어지기 때문으로 추측되나 정확한 원인을 짐작하기는 어렵다.

3.2 건식 침적속

풍속은 침적속도를 결정짓는 가장 중요한 변수의

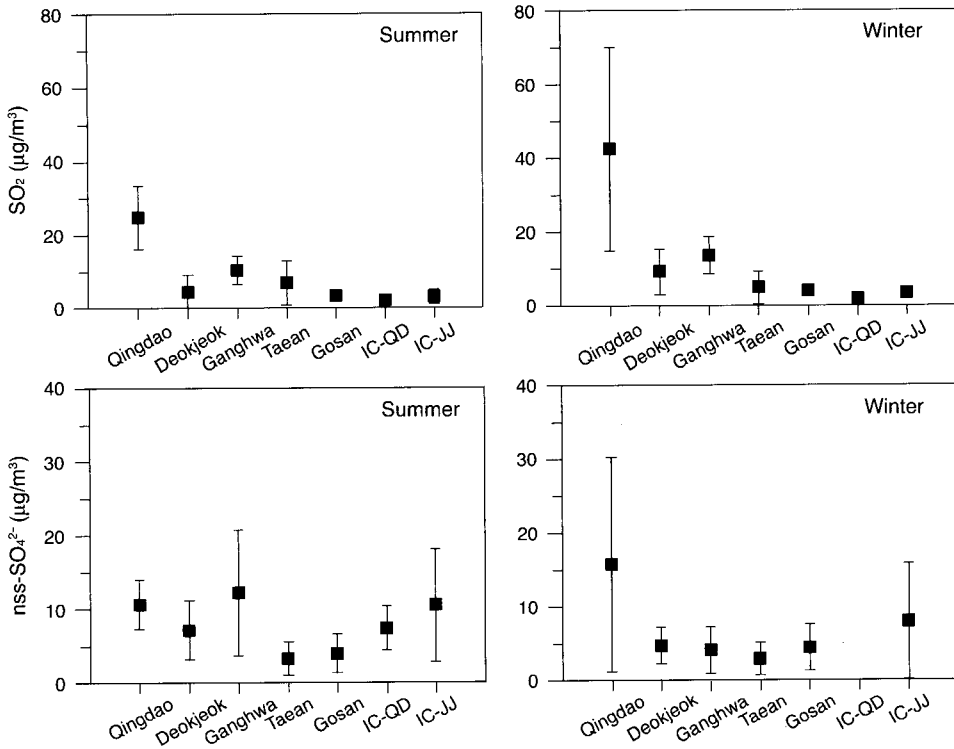


Fig. 4. Seasonal average concentrations of SO₂ and nss-SO₄²⁻ in summer and winter. Error bars show standard deviations.

하나이다 (Ghim and Kim, 2002). 본 연구에서는 혼합 고와 운량 등 기상 변수를 영역 내에서 일정하다고 가정함에 따라 침적속도는 풍속만에 의하여 변화하였다. 그림 5는 풍속에 의한 계절별 침적속도 분포이다. 봄철의 풍속이 높아 가을철의 풍속이 다소 낮음에도 불구하고 침적속도가 높은 부분의 면적이 겨울보다 봄/가을에 약 20% 크다. 공간적으로는 계절에 관계없이 해안에서 먼 중심부가 마찰이 작아 풍속이 빠르기 때문에 침적 속도도 크다. 영역 내 성분별 침적 속도는 NO₂ 0.09~0.16 cm/s, 질산 0.2~0.8 cm/s, 암모니아 0.2~0.9 cm/s, SO₂ 0.2~0.9 cm/s이며, 모두 동일한 것으로 가정한 입자 중 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등의 침적속도는 0.01~0.05 cm/s이다.

대양에 대한 질소성분의 침적을 추산하기 위하여 Duce *et al.* (1991)은 NO₃⁻ 0.3 cm/s (0.2~1.0), NH₄⁺ 0.1 cm/s (0.05~0.2)의 침적속도(팔호 안은 변화 범위)를 사용하였다. 가스상 질산은 입자상 NO₃⁻과

정확히 구분하여 측정이 어렵다는 점 때문에 NO₃⁻과 동일하게 0.3 cm/s로 가정하였으며, 암모니아는 경우에 따라 대양으로부터 휘발도 가능하다고 생각하여 침적을 계산하지 않았다. 본 연구의 질산과 암모니아 역시 PM_{2.5} 필터팩의 후단에서 측정된 것이므로 정확한 기체 분율보다는 총량 측면에서 입자상 NO₃⁻과 NH₄⁺를 보완하기 위한 측정의 의미가 크다. 그러나 어느 정도의 오차를 감안할 경우 필터팩 측정 역시 이들 성분의 기체 분율에 대한 중요한 정보를 얻을 수 있다고 판단하여 본 연구에서는 이들을 구분하여 제시하였다 (Meyers *et al.*, 2001; Sickles *et al.*, 1999). 또한 암모니아는 대양으로부터 휘발의 가능성이 있는 것은 사실이나 황해에서 확인된 것은 아닐 뿐 아니라 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구의 측정은 환원성 질소의 총량인 NH_x 측정의 의미도 있으므로 함께 제시하였다.

Duce *et al.* (1991)의 NO₃⁻ 침적속도가 본 연구보다

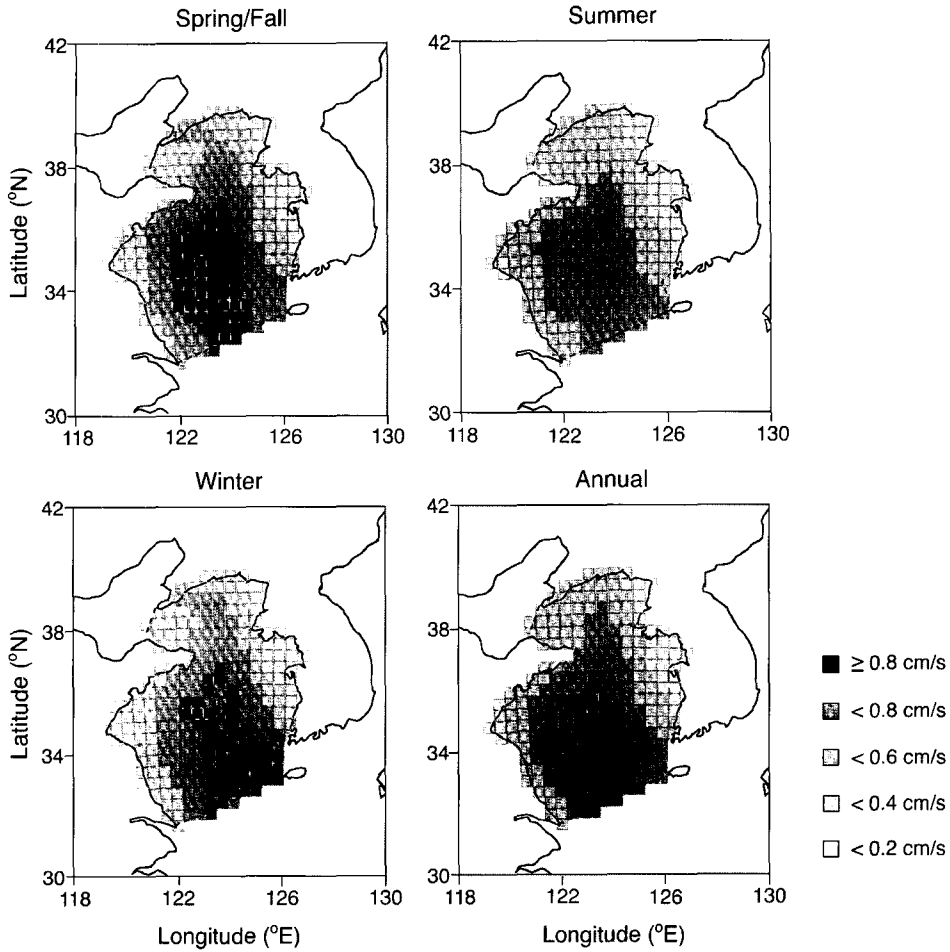


Fig. 5. Distribution of dry deposition velocity of SO₂ over the Yellow Sea.

월등 큰 이유는 PM_{2.5}만을 대상으로 한 본 연구와 달리 조대 입자에 포함된 NO₃⁻를 고려하였기 때문으로 보인다. 그러나 주로 미세입자에 분포된 NH₄⁺ 역시 본 연구의 침적속도가 1/2 이하로 작는데 황해의 풍속이 낮기 때문일 가능성이 크다. Hauglustaine *et al.* (1994)은 대양의 전형적 침적속도로서 NO₂ 0.02 cm/s, 질산 1 cm/s를 제시하였다. 본 연구의 질산의 침적속도가 다소 낮은 것은 NH₄⁺의 경우와 동일하다. 그러나 본 연구의 NO₂ 침적속도가 몇 배 큰 것은 현재로서 확인하기 어려우나 CIT 모델값이 과다하게 추정된 때문일 수 있다(Wesely, 2002).

그림 6에서는 그림 3의 농도와 그림 5의 침적속

도를 이용하여 식(1)에 의하여 계산한 침적속을 다른 연구결과와 비교하였다. 격자 단위로 계산한 영역 내 침적속 변화 범위는 성분별로 km²당 NO₂ 0.10~2.38톤, 질산 0.04~0.63톤, NO₃⁻ 0.004~0.04톤, 암모니아 0.001~0.82톤, NH₄⁺ 0.004~0.04톤, SO₂ 0.15~6.03톤, 비해염 SO₄²⁻ 0.01~0.12톤이다. 이와 같은 값들은 Duce *et al.* (1991)이 추산한 다른 대양보다 월등 높다. 일차 오염물질의 특성이 강한 NO₂의 침적속이 특히 높은 것은 배출원이 가깝기 때문에 예상할 수 있는 결과이다. NO₃⁻의 경우 황해의 침적속이 다른 대양과 크게 다르지 않은 것은 PM_{2.5}만을 고려한 때문으로 추정된다.

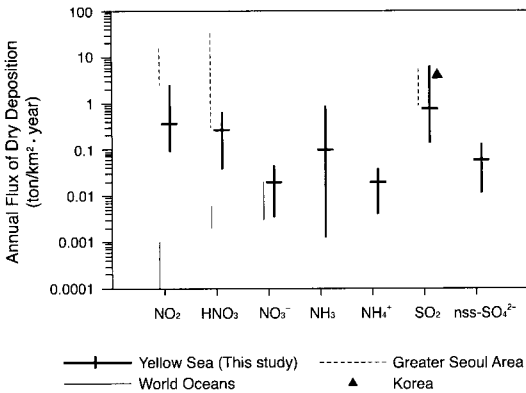


Fig. 6. Annual averages of dry deposition fluxes. The fluxes for greater Seoul area, Korea, and world oceans were from Ghim and Kim (2002), Park et al. (2000) and Duce et al. (1991), respectively.

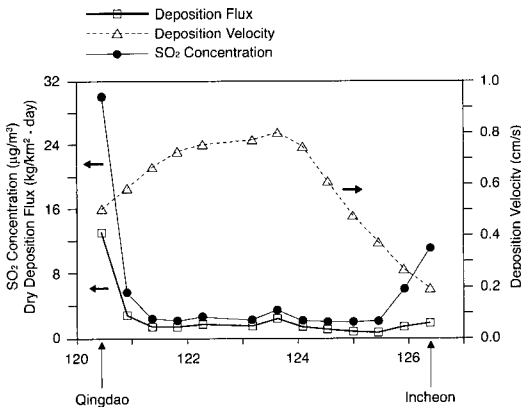


Fig. 7. Variations in SO₂ concentration, dry deposition velocity, and dry deposition flux along the ship-board measurement route between Incheon and Qingdao.

일면 당연하지만 황해의 침적속은 한반도나 수도권의 침적속보다 작다. 그러나 그 차이는 물질에 따라 달라, SO₂ 침적속이 수도권 혹은 한반도와 크게 다르지 않는데 비하여 NO₂, 질산 등의 침적속은 수도권보다 자리수가 하나, 둘 작다. 이와 같은 사실은 그림 3의 평균농도에서도 어느 정도 짐작할 수 있는데, SO₂가 주로 중국에서 배출되어 한반도로 이동함에 따라 황해와 한반도의 차이가 크지 않은 반면 NO_x는 한반도에서도 상당량 배출됨으로 인하여

한반도의 침적속이 황해보다 큰 것으로 해석된다. 그러나 어느 경우든 성분별 혹은 추정 방법에 따른 차이에도 불구하고 황해의 침적속이 대양보다 월등 커서 오히려 배출이 많은 수도권 등의 침적속에 근접하고 있다는 사실은 황해가 인근의 배출에 상당한 영향을 받고 있음을 암시하는 것으로 볼 수 있다.

그림 7에서는 황해를 가로질러 인천부터 중국 청도까지 SO₂에 대하여 농도와 침적속도, 침적속의 변화를 살펴보았다. 침적속은 식 (1)과 같이 농도와 침적속도의 곱으로 표시되지만 침적속도보다는 농도에 따라 변하고 있다. 이와 같은 현상은 농도와 침적속도가 상반된 변화를 보이는 가운데, 주로 인천, 청도 등 해안에서 농도 변화가 크기 때문이다. 이에 따라 침적속의 변화가 농도만큼 크지는 않으나 여전히 해안지방에서 침적속이 크고, 농도가 낮은 중심부에서는 침적속이 작다.

3.3 건식 침적량 추산

표 3에는 황해지역에 대한 질소와 황의 성분별 건식 침적량을 각각 질소와 황을 기준으로 표시하였다. 질소와 황의 침적량 모두 겨울에 많은데, NO₂, 암모니아, SO₂ 등 비중이 높은 성분들이 주로 1차 오염물질들로 겨울에 농도가 높아 침적속이 크기 때문이다. 여름에 광화학 반응이 활발함에도 불구하고 질산과 NO₃⁻의 침적량이 봄/가을보다 작은 것은 그림 5에서 볼 수 있는 것과 같이 주로 봄/가을의 침적속도가 여름보다 크기 때문이다. 또한 겨울의 침적속도가 여름보다 월등 큼에 따라 광화학 반응이 미미한 겨울철 질산과 NO₃⁻의 침적량이 여름에

Table 3. Nitrogen and sulfur dry deposition on nitrogen and sulfur base, respectively. (unit : ton/day)^a

Species	Spring/Fall	Summer	Winter	Annual
NO ₂	110 (31.5)	121 (47.8)	180 (37.3)	136 (36.7)
HNO ₃	74 (21.3)	39 (15.4)	33 (6.8)	52 (14.0)
NO ₃ ⁻	5 (1.6)	2 (0.9)	6 (1.2)	5 (1.3)
NH ₃	101 (29.0)	51 (20.1)	215 (44.4)	127 (34.2)
NH ₄ ⁺	58 (16.6)	40 (15.8)	50 (10.3)	51 (13.8)
Total	348 (100)	253 (100)	484 (100)	371 (100)
SO ₂	466 (94.6)	274 (93.8)	551 (96.2)	446 (95.1)
nss-SO ₄ ²⁻	26 (5.4)	18 (6.2)	22 (3.8)	23 (4.9)
Total	492 (100)	292 (100)	573 (100)	469 (100)

^aThe number in the parentheses represents the percent fraction.

근접한 것으로 나타나고 있다. 그러나 Ghim and Kim (2002)에서는 수도권 지역의 경우 침적속도의 차이에도 불구하고 광화학 반응에 의한 고농도 질산의 생성됨으로써 여름철 질산의 침적량이 봄, 가을의 2배, 겨울에 비하여서는 10배 이상 많았다.

그림 7의 SO₂와 달리 질산과 NO₃⁻의 경우 농도보다 침적속도에 의하여 침적량이 변하는 모습을 보이는 것은 기본적으로 이들의 계절에 따른 농도 변화가 침적속도만큼 크지 않기 때문이다. 즉, 황해 지역 이차 오염물질의 측정치에서 광화학 반응의 효과가 도시만큼 크지 않았다는 것이다. 실제 표 3을 보면 비해염 SO₄²⁻ 침적량의 계절별 변화도 질산, NO₃⁻와 유사하다. 또한 그림 4를 보면 앞에서 언급한 청도와 강화 외에 특히 태안, 고산의 비해염 SO₄²⁻ 농도는 여름과 겨울이 거의 같다.

표 3은 질소와 황의 대부분이 가스상으로 침적됨을 보여주고 있는데 이미 살펴본 바와 같이 가스상 오염물질의 침적속도가 입자보다 훨씬 크기 때문이다. 미국 동부 해안에서는 산화성 질소의 경우 질산의 가스상 비율이 높아, 암모니아가 주로 입자상에 존재하는 환원성 질소보다 침적량이 월등하게 큰 것으로 보고되고 있다(Paerl *et al.*, 2001). 그러나 표 3에서는 NO₂의 기여가 상당함에도 산화성 질소의 침적량이 환원성 질소에 비하여 그리 크지 않다. 대양에 대한 성분별 침적량을 추산한 Duce *et al.* (1991)과 비교할 때 암모니아의 침적 비중이 큰 것도 한 이유일 수 있으나, 앞에서 기술한 바와 같이 침적에 효율적인 조대입자 중 NO₃⁻를 고려하지 않은 원인도 작지 않을 것으로 추정된다.

3. 4 습식 침적

그림 8은 그림 2의 강수 측정소에서의 강수 중 이온 농도이다. 수도권으로부터 월등하게 멀 뿐 아니라 인근에 특별한 오염원이 없는 소청도에서의 강수 중 이온 농도가 수도권의 영향이 상당한 강화보다도 높는데, Lee *et al.* (2000)은 서울에 근접하는 이와 같은 고농도의 원인으로써 중국 산둥반도와 북한의 영향을 의심하였다. 그러나 그림 3과 그림 7 등에서 오염물질의 농도는 대부분 중국으로부터 황해를 가로지르는 동안 계속 감소하기보다는 황해 중심부까지 감소하였다가 한반도의 영향이 나타나면서 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 다른 측

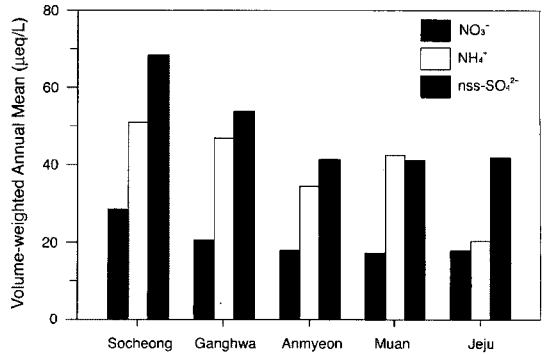


Fig. 8. Annual mean concentrations of major ions in precipitation.

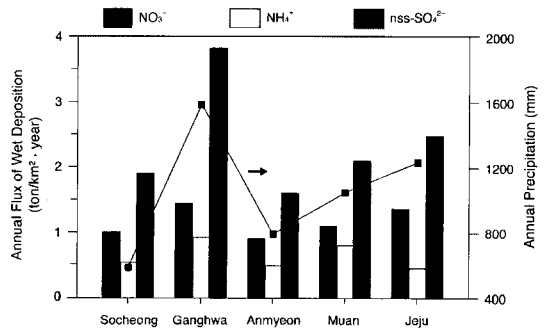


Fig. 9. Annual flux of wet deposition and precipitation amount.

정소에 비하여 산둥반도로부터의 거리가 가까움에도 불구하고 이의 영향보다는 중국과 같이 석탄을 사용하면서 대기오염이 상당한 것으로 평가되고 있는 북한의 영향이 클 것으로 추정된다(김용표, 1999; 정희성 등, 1996).

안면, 무안, 제주의 강수 중 이온 농도는 소청도나 강화보다 낮으며 크게 다르지 않다. 무안에서 NH₄⁺ 농도가 높은 것은 인근의 농업활동 때문으로 해석되며, 제주에서 이의 농도가 낮은 것도 다른 지역과 달리 도시지역이기 때문일 가능성이 크다.

그림 9는 측정소별 강수량과 습식 침적속이다. 그림 8의 당량 농도를 질량으로 환산하여 침적속을 계산하면서 분자량에 따라 NH₄⁺의 양이 줄었고 SO₄²⁻의 양은 크게 높아졌다. 강화는 이온 농도도 높지만 강수량이 많아 침적속이 큰 반면 소청도는

Table 4. Estimation of deposition over the Yellow Sea.
(unit : 1,000 tons)

Species	Wet deposition	Dry deposition	Total	Wet/Dry	
N	Oxidized ^a	106	70	176	1.5
	Reduced ^b	209	65	274	3.2
	Total	315	135	450	2.3
S	322	171	493	1.9	

^aNO₂+HNO₃+NO₃⁻; ^bNH₃+NH₄⁺

강수량이 가장 작아 농도가 높음에도 침적속은 작다.

3.5 침적 총량

습식 침적에 대하여서도 표 3의 건식 침적과 같이 황해상에 침적되는 연간 침적량을 계산하여 표 4에 비교하였다. 표 4에서는 성분의 종류를 대별하여 건식과 습식 침적을 비교하였다. 이 경우 그림 1, 2와 표 1, 2에서 볼 수 있는 것과 같이 측정 방식과 성분에 따라 각각의 측정치가 대표할 수 있는 지역의 넓이가 다르며, 무엇보다도 습식 침적은 우리나라 해안의 몇 개 지점을 평균하여 황해상으로 확대 적용하였다는 점이 크게 불리하다. 그러나 동일한 방식으로 측정이 이루어질 때 습식 침적량은 강수 중 농도와 강수량으로부터 직접 계산하는데 비하여 건식 침적량은 가상의 침적속도를 이용하여 추정함에 따라 건식 침적의 불확실성이 크다(USEPA, 2000). Paerl *et al.* (2001)은 미국에서 실시된 모델과 측정 결과를 분석하여, 산화성 질소는 습식과 건식 침적량이 비슷한 반면 환원성 질소는 습식이 건식보다 2~3배 큰 것으로 보고하였다.

표 4에서는 산화성 질소의 습식 침적량이 건식 침적량에 비하여 50%가 큰데, 몇 차례 언급한 바와 같이 조대입자에 의한 NO₃⁻ 침적을 고려하지 못한 것도 한 원인일 수 있다. 그러나 이를 고려한 Duce *et al.* (1991)에서도 산화성 질소의 경우 습식 침적량이 건식 침적량보다 1.4~3.1배, 평균 2.5배로 커서 표 4의 1.5배는 오히려 작은 쪽이다. 결국 바다에서는 건식 침적이 습식 침적보다 작음을 의미할 수 있으며, 실제 Paerl *et al.* (2001)은 바다에서의 침적속도가 육지보다 3~5배 낮음을, Sillman *et al.* (1993)은 미시간 호 등 수면에서 침적속도가 매우 낮음을 지적하였다. 육지와 바다(혹은 수면)와의 차이는 표

면 저항이 큰(침적속도가 작은) NO₂와 미세입자 등에서 클 것으로 예상된다. 표 4의 환원성 질소는 습식/건식 침적량의 비도 3.2로 기존 연구와 크게 다르지 않은데, 입자상 NH₄⁺보다 가스상 암모니아의 비중이 큰 때문으로 이해할 수 있다.

표 4에 제시된 질소와 황의 침적량은 각각 질소와 황 기준 1999년 한국의 배출량 346천톤과 476천톤의 130%와 104%에 이르는 막대한 양이다(환경부, 2000). 즉, 중국으로부터 상당량이 유입되지 않는 한 우리나라로부터의 배출만으로는 가능하지 않은 양이다. 참고로 1994년 중국의 배출량은 역시 각각 질소와 황 기준 2,952천톤과 9,454천톤이다(김용표, 1999). 표 4의 침적량은 이와 같은 중국 배출량의 15%와 5.2%에 불과하다. 질소에 비하여 황의 침적/배출 비가 작은 것은 황의 경우 중국 내륙에서의 배출 비율이 높기 때문으로 볼 수 있다(Akimoto and Narita, 1994). 이는 또한 상대적으로 중국 동쪽 해안에서 배출되는 오염물질의 상당량이 황해에 침적되고 있음을 의미한다.

4. 결론 및 검토

지난 10년간 문헌에 보고된 황해 및 연안의 측정 자료를 토대로 황해지역에 대한 대기로부터 질소와 황의 침적을 추정하였다. 건식 침적 추정에는, 대기 중 농도로서 우리나라와 중국 측의 지상 측정과 함께 선박측정과 일부 항공측정 자료를 이용하였고, 기상자료로부터 침적속도를 계산하여 침적속을 산출하였다. 습식 침적은 우리나라 측 지상 측정소에서 측정한 강수 중 농도와 강수량 자료를 이용하여 계산하거나 문헌에 보고된 결과를 이용하였다.

황해상의 침적은 주로 중국의 배출에 크게 영향을 받았으며 일부 한국의 배출에 의하여서도 영향을 받고 있었다. 황해의 건식 침적속은 다른 대양보다 월등 커서 오히려 한반도에 근접하였으며, 건식과 습식을 합한 총 침적량은 한반도의 배출량을 넘어섬으로써 중국의 영향을 확인할 수 있었다. 건식 침적은 대부분 침적속도가 상대적으로 큰 NO₂, SO₂, 암모니아 등 가스상 오염물질에 의하여 이루어졌다. 그러나 이들의 침적속도도 육지보다는 낮아 산화성 질소의 경우 습식과 건식의 비중이 비슷한

육지와 달리 습식 침적량이 1.5배 많았다. 전체적으로는 습식 침적량이 건식보다 질소와 황 각각 2.3배와 1.9배 많았다.

본 연구에서는 다양한 형태의 기존 자료를 이용함에 따라 어려움이 많았는데, 특히 다음과 같은 점이 취약하였다. 첫째, 황해 및 연안지역의 측정이 주로 장거리 이동을 연구하기 위하여 PM_{2.5}를 측정함에 따라 침적에의 기여도가 큰 조대입자 자료를 이용하지 못하였다. 이에 따라 특히 해상에서 대부분 조대입자로 존재하는 NO₃⁻ 침적이 과소 평가되었다. 둘째, 대표성과 일관성 측면에서의 많은 문제가 있었지만 그럼에도 건식 침적에서는 선박과 항공 측정 자료와 함께 중국 청도 자료를 이용할 수 있었다. 그러나 습식 침적은 우리나라 측의 지상 측정 자료만을 이용하여 대표성이 크게 떨어졌다.

CIT 모델 자료를 이용한 NO₂ 침적속도가 다른 문헌에 비하여 높아 NO₂ 침적은 과다 예측되었을 수 있다. PM_{2.5} 필터팩 후단에서 측정된 질산과 암모니아를 그대로 가스상 농도로 가정하여 침적을 계산하였는데, PM_{2.5}와 가스상 물질의 침적속도가 크게 달라 농도보다 침적에서 오차가 커졌을 가능성이 높다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 황해종합조사사업(과제번호 98-LO-01-01-A-03)과 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업(과제번호 5-7-1)의 일부입니다. 연구비를 지원하여 주신 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고 문헌

강창희(2001) 제주대 화학과, 개인 교신.
 강창희, 김원형, 홍상범, 이기호, 홍민선, 심상규(1999) 청정 지역 강우의 분석: 1997~1998년 한라산 1100 고지와 제주시 강우의 특성, 한국대기환경학회지, 15, 555-566.
 국립환경연구원(1997~2000) 장거리이동 대기오염물질의 공간분포 및 변화에 관한 연구.
 기상청(2001) 한국기후표.

김병곤, 안준영, 김종호, 박철진, 한진석, 나진균, 최양일(1999) 황해상공에서의 항공기관측에 의한 황화합물 장거리이동 특징에 대한 조사, 한국대기환경학회지, 15, 713-725.
 김영성, 이승복, 김진영, 배귀남, 문길주, 원재광, 윤순창, 1999년 4월부터 2000년 6월까지 황해 덕적도에 서 관찰된 대기오염물질 변화 특성, 한국대기환경학회지(제출).
 김용표(1999) 동북아시아지역 대기오염 현황 : 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15, 211-217.
 문길주, M. Hu (연구책임자)(2002) 선박을 이용한 서해상 장거리이동 오염물질 집중 조사, 한국과학기술연구원 보고서, 국립환경연구원.
 문길주, 김용표, 김희강, 이종범, 강창희, 홍민선, M. Hu (연구책임자)(1996~1999) 동북아 대기오염 장거리 이동과 환경보전협력 방안에 관한 연구, 한국과학기술연구원 보고서, 국립환경연구원.
 문길주, 윤순창, 김기현 (연구책임자)(2001) 해양-대기 조사 연구, 황해 종합조사 연구사업, 2000-A-LO-01-A-02 (UCN2220-6980-3), 한국과학기술연구원 보고서, 과학기술부.
 정희성, 강광규, 강철구(1996) 북한의 환경문제와 통일한국의 환경정책 방향, KETRI/1996/RE-14, 한국환경기술개발원.

해양수산부(2001) 자료실 용어사전, URL <http://www.momaf.go.kr/> (2002년 8월 접속).

환경부(2000) 환경통계연감.

환경부, 국립환경연구원(2000) 대기환경연보(1999).

AEI (Alternative Energy Institute, Inc.) (1999) January 1999- Coal fact sheet, URL http://www.altenergy.org/2/nonrenewables/fossil_fuel/facts/coal/coal.html (accessed in August 2002).

Akimoto, H. and H. Narita (1994) Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° × 1° resolution, Atmospheric Environment, 28, 213-225.

Chang, J.S., R.A. Brost, I.S. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W.R. Stockwell, and C.J. Walcek (1987) A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, J. Geophys. Res., 92, 14,681-14,700.

Chung, C.-S., G.-H. Hong, S.-H. Kim, J.-H. Lim, J.-K. Park, and D.-B. Yang (1998) Shore based observation on wet deposition of inorganic nutrients in the Korean Yellow Sea coast, Proceedings of IOC/WESTPAC-Sida/SAREC Workshop on Atmospheric Inputs of Pollutants to the Marine Environ-

- ment, Qingdao, China, June 24–26.
- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 193–259.
- Fujita, S.-I., A. Takahashi, J.-H. Weng, L.-F. Huang, H.-K. Kim, C.-K. Li, F.T.C. Huang, and F.-T. Jeng (2000) Precipitation chemistry in East Asia, *Atmospheric Environment*, 34, 525–537.
- Ghim, Y.S. and J.Y. Kim (2002) Dry deposition of reactive nitrogen and sulfur compounds in the greater Seoul area, *Korean J. Chem. Eng.*, 19, 52–60.
- Hauglustaine, D.A., C. Granier, G.P. Brasseur, and G. Megie (1994) The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, 99, 1173–1186.
- IHO (International Hydrographic Organization) (1986) Limits of Oceans and Seas, Special Publication 23, Draft 4th Edition, International Hydrographic Bureau, Monaco.
- Lee, B.K., S.H. Hong, and D.S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmospheric Environment*, 34, 563–575.
- McRae, G.J., A.G. Russel, and R.A. Harley (1992) CIT Photochemical Airshed Model, California Institute of Technology, Pasadena, Calif.
- Meyers, T., J. Sickles, R. Dennis, K. Russell, J. Galloway, and T. Church (2001) Atmospheric nitrogen deposition to coastal estuaries and their watersheds, In *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, Edited by R.A. Valigura *et al.*, American Geophysical Union, Washington, DC, Chap. 3.
- Paerl, H.W., W.R. Boynton, R.L. Dennis, C.T. Driscoll, H.S. Greening, J.N. Kremer, N.N. Rabalais, and S.P. Seitzinger (2001) Atmospheric deposition of nitrogen in coastal waters: biogeochemical and ecological implications, In *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, Edited by R.A. Valigura *et al.*, American Geophysical Union, Washington, DC, Chap. 2.
- Park, S.-U., H.-J. In, S.-W. Kim, and Y.-H. Lee (2000) Estimation of sulfur deposition in South Korea, *Atmospheric Environment*, 34, 3259–3269.
- Roser, D.J. and A.J. Gilmour (1995) Acid deposition and related air pollution: extent and implications for biological conservation in eastern Asia and the western Pacific, <http://www.panda.org/resources/publications/sustainability/acidrain/arhtml/> (accessed in April 2001).
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, New York, NY.
- Sickles, J.E., II, L.L. Hodson, and L.M. Vorburger (1999) Evaluation of the filter pack for long-duration sampling of ambient air, *Atmospheric Environment*, 33, 2187–2202.
- Sillman, S., P.J. Samson, and J.M. Masters (1993) Ozone Production in urban plumes transported over water: Photochemical model and case studies in the Northeastern and Midwestern United States, *J. Geophys. Res.*, 98, 12,687–12,699.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2000) Deposition of Air Pollutants to Great Waters, 3rd Report to Congress, EPA-453/R-00-005, Research Triangle Park, NC.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002) Air pollution and water quality — atmospheric deposition initiatives, URL <http://www.epa.gov/owow/oceans/airdep/> (accessed in May 2002).
- Valigura, R.A., R.B. Alexander, M.S. Castro, T.P. Meyers, H.W. Paerl, P.E. Stacey, and R.E. Turner (Eds.) (2001) *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, American Geophysical Union, Washington, DC.
- Walcek, C.J., J.S. Chang, and M.L. Wesely (1986) SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmospheric Environment*, 20, 949–964.
- Wesely, M.L. (2002) Argonne National Laboratory, personal communication.
- Wesely, M.L. and B.B. Hicks (2000) A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, 34, 2261–2282.
- Wesely, M.L., D.R. Cook, R.L. Hart, and R.E. Speer (1985) Measurements and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grass, *J. Geophys. Res.*, 90, 2131–2143.