

팔당호로의 질소와 황성분 침적 측정

Measurement of Nitrogen and Sulfur Deposition to Lake Paldang

김 영 성* · 진 현 철

한국과학기술연구원 대기자원연구센터

(2004년 2월 24일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

Young Sung Ghim* and Hyoun Cheol Jin

Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 24 February 2004, accepted 31 January 2005)

Abstract

Nitrogen and sulfur deposition was measured on Lake Paldang from March 2002 to October 2003. Wet and dry depositions were separately measured using wet- and dry-only samplers, respectively. In order to measure the dry deposition to the water body, a dry deposition sampler composed of three pans filled with pure water, called the deposition water, was used. Since ammonium was generally in excess in ambient air, more than half of ammonium was present in the gaseous form. Ammonium concentration was also generally higher than the sum of major anion concentrations in the deposition water because gaseous species were much easily deposited than the species in fine particles. Nevertheless, the contribution of gaseous ammonia to the deposition of ammonium was not high as well as that of particulate ammonium while the contribution of gaseous nitric acid was much higher than that of particulate nitrate. Annual wet deposition fluxes of nitrogen and sulfur were five and six times higher than their dry deposition fluxes, respectively. Except for ammonium, the dry deposition flux estimated in the present work was a half of the previous results. This was mainly caused by much smaller dry deposition velocities over the water than over the ground.

Key words : Dry deposition, Wet deposition, Deposition flux, Ammonium, Nitrate, Gaseous species, Fine particles

1. 서 론

우리나라는 식수의 90% 이상을 지표수로부터 얻고 있다(Park, 1999). 그만큼 식수를 위한 취수가 외부의 위협에 노출되어 있음을 의미한다. 원칙적으로

어떠한 대기오염물질의 침적도 수질에 영향을 미칠 수 있다. 그 중 황과 질소분은 잘 알려진 것과 같이 수질을 산성화시킨다. 수질의 산성화는 염의 형태로 존재하던 알루미늄이나 카드뮴 등 중금속을 유리시킬 수 있다는 점에서 더욱 불리하다(USEPA, 2002). 뿐만 아니라 다량의 질소분은 만이나 강어귀와 같이 질소분에 취약한 수역에 부영양화를 일으킬 수 있고 이 과정에서 하천의 질산염 농도를 높일 수 있다

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

(Paerl *et al.*, 2001). 실제로 지난 100년간 미국 북동부 주요 하천의 질산염 농도는 3~10배 증가하였고 이와 같은 현상은 유럽의 하천에서도 관찰되고 있다 (Vitousek *et al.*, 1997).

미국의 경우 미시간호 수은의 80%, 체사피만 질소분의 21%가 대기로부터 유입되는 것으로 보고되고 있다 (USEPA, 2000). 우리나라 황해에서도 대부분의 중금속 성분은 하천 수송보다 강수나 황사의 전식 침적 등 대기로부터의 유입이 더 많으며, 중국의 산업화에 따라 산성물질의 유입도 증가하는 것으로 밝혀지고 있다 (양동범과 Wang, 1998).

1998년 현재 우리나라 대부분 상수원수용 호수의 영양상태는 중영양 혹은 중부영양 상태이다 (곽결호, 1999). 이는 우리나라 호소가 호소 면적에 비하여 수계가 넓어 호소로 유입되는 영양염류가 많을 뿐 아니라, 많은 호소의 평균 수심이 10m 이하이고 체류일수도 5~7일부터 길게는 100일을 넘어 기본적으로 오염에 취약하기 때문이다 (곽결호, 1999; 류재근, 1999). 이에 따라 매년 갈수기나 여름철 장마 후 인의 농도가 높아지면서 식물성 플랑크톤이 대량 증식되는 녹조 현상이 나타나고 있다. 우리나라 호소의 부영양화 현상은 1980년대 후반부터 두드러지기 시작하였고 (김병철 등, 1996), 강수량이 매우 작았던 1994년을 경계로 상승하고 있는 것으로 조사되고 있다 (환경부, 2000).

부영양화의 원인으로는 호소 주변 환경에 따라 축산폐수와 가두리 양식장, 도시 하수 등이 거론되고 있다 (곽결호, 1999). 그러나 우리나라에서 오존 오염이 주목받기 시작한 것이 북태평양 고기압의 이상 발달로 여름철 기온이 급상승하였던 1994년 이후인 점 등 부영양화 발생 추이가 우리나라의 오존 오염과 매우 유사하다. 또한 그림 1의 팔당호나 대청호에서 볼 수 있는 것과 같이 인은 감소하나 질소분은 증가 추세에 있는 것 역시 미국의 예와 같이 수질 대책만으로는 한계가 있을 수 있음을 시사하는 것일 수 있다. 실제 미국 체사피만의 경우 인의 저감으로는 부영양화 발생을 억제하기에 한계가 있으며, 1990년 개정 청정대기법에 의한 중서부 질소산화물 배출 저감에 기대를 걸고 있는 형편이다 (Dennis, 1997).

우리나라 주요 하천과 호소는 적지 않은 양의 산성물질 침적에도 불구하고 (Streets *et al.*, 1999) pH는 1~3등급 환경기준인 6.5~8.5 사이로 양호하거나

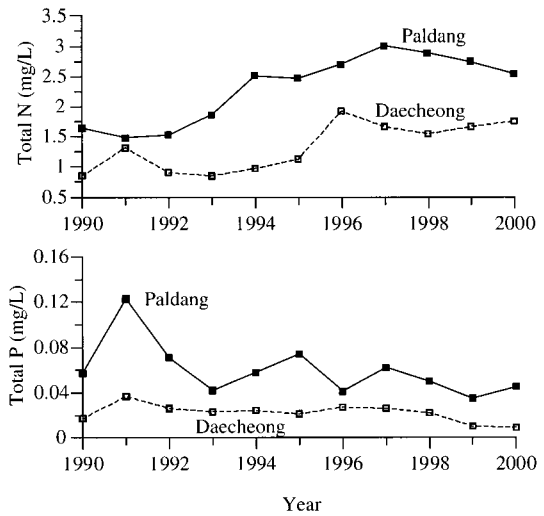


Fig. 1. Variations in total nitrogen and phosphorus in Lakes Paldang and Daechong in the 1990s.

(환경부, 2001) 오히려 높다. 이는 팔당호의 경우 Ca^{2+} 농도가 높게 나타나는 등 (김영성 등, 2002) 하천, 호수의 완충 능력이 크기 때문으로 추정되나 원인은 분명치 않다.

본 연구에서는 부영양화의 주요 인자 중 하나로 질소분을, 그리고 산성화가 직접적으로 문제되지 않는으나 질소분으로 충분치 않은 인위적 오염물질의 영향을 살피기 위하여 황성분의 침적을 조사하였다. 2002년 5월부터 2003년 10월까지 약 1년 5개월간 팔당호 현지에서 대기 중 TSP와, 각각 강수감지 센서를 설치한 별도의 장치로써 전식과 습식 침적을 측정하였다.

2. 측정 방법

측정 장소로는 경기도 양평 한강물환경연구소 내, 호안으로부터 약 30m 떨어진 곳에 위치한, 현재 사용하지 않는 취수장 구조물을 이용하였다 (그림 2). 측정 항목은 다음과 같다. (1) 이온 성분의 습식 및 전식 침적, (2) TSP (total suspended particulates, 총 부유먼지) 질량 및 이온 농도, (3) 질산, 암모니아 기체, 이온은 주요 양이온으로 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ 를, 음이온으로 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 를 분석하였다.

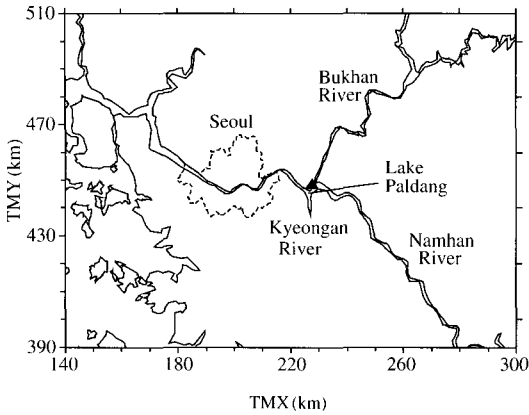


Fig. 2. Location of Lake Paldang. Filled triangle denotes the measurement site.

자료 해석에 필요한 기상자료는 인접한 양평기상관측소 자료를 이용하였다(기상청, 2004).

침적 측정 시스템은 크게 (1) 건식침적 측정 장치, (2) 습식침적 측정 장치, (3) 대기 성분 채취 장치로 나누어진다. 습식 침적과 입자 측정 등은 방법이 잘 확립되어 있으나(Demerjian, 2000) 특히 수체(water-body)로의 건식 침적 측정은 장영환 등(1999)의 연구가 단편적으로 보고되었을 뿐 선례를 찾기 쉽지 않다. 본 연구에서는 수체로의 오염물질 건식침적을 측정하기 위한 가장 간편한 형태로써 수침적판이라 칭한 수조에 물(침적수)을 담아 이온 성분의 침적을 측정하였다(김영성 등, 2004). 수침적판은 지름 30 cm, 깊이 10 cm로써 파이렉스로 제작되었으며 순수한 물을 침적수로 이용하였다. 가장 큰 특징은 간편하고 저렴하게 기체와 입자 모두 물로의 침적을 직접 측정한다는 점이다. 이물질이 투입되기 쉬운 현장 측정의 문제점을 감안하여 3개의 침적판에서 동시에 침적을 측정 후 이상치(anomaly)를 배제하고 평균치를 취하도록 하였다.

TSP 등 대기 성분은 24시간 평균을, 건식침적은 24시간 누적치를 측정하였다. 일반적으로 시간을 정하지는 않았으나 이들은 24시간 대부분의 측정시간 동안 비가 오지 않을 때 시료를 채취하였으며, 이에 따라 건식침적에서는 예상치 않은 가운데 중간부터 비가 많이 왔을 때 48시간 누적치를 측정할 경우도 있었다. 다음은 각각의 방법을 기술한 것이다.

가) TSP 질량 및 이온 농도와 질산, 암모니아 기체

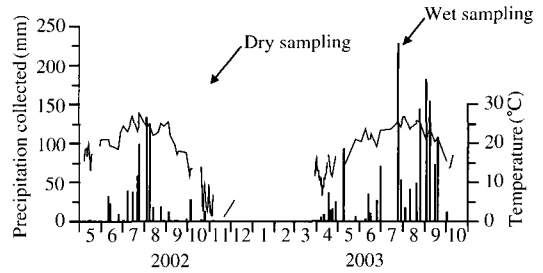


Fig. 3. Sampling schedule for measuring wet and dry depositions. Only sampling date is indicated for the dry deposition while the amount of precipitation collected is also indicated for the wet deposition. Air temperature is shown for the reference.

- 직경 47 mm 3단 필터팩(Saville #0-47)을 이용하여 오전 10~11시부터 다음 날 10~11시까지 24시간 시료를 채취하였다. 1단에서는 기공 크기 2 μ m인 테플론막 필터(Gelman Zefluor)로 입자를 채취하였으며, 2단에서는 나일론막 필터(Gelman Nylasorb)로 질산과 염산 등 산성기체를, 3단에서는 1% 구연산 용액에 함침시킨 석영 필터(Whatman QM-A)로 암모니아 기체를 채취하였다. 채취 유량은 16.7 L/min 였는데 보편적으로 먼지량이 많지 않아 시료 채취 시간 동안 유량 변동은 크지 않았으며, 유량계와 차압계를 이용하여 유량을 설정한 후 2~3시간 후 유량을 조정하는 정도로 충분하였다.

나) 건식 침적 - 건식 침적은 양이 많지 않기 때문에 미량 분석에 무리가 없도록(직경 30 cm 침적판 기준) 순수한 물 1L를 침적수로 사용하였다(김영성 등, 2004). 기온이 높은 날에는 침적수 온도가 과도하게 상승할 수 있으므로 침적수가 언제나 호수물과 유사한 온도를 유지할 수 있도록 침적판 주위에 호수물을 냉각수로 순환시켰다. 그밖에, 가는 끈을 주위에 설치하여 통풍을 크게 방해하지 않으면서 새의 접근을 방지하였다.

다) 습식 침적 - 수 mm 이상의 비가 왔을 때 강우의 지속에 따라 일단위 혹은 강우사례 단위로, 비가 그친 오전 10~11시 사이에 빗물 채취기에서 빗물을 채취하였다.

그럼 3은 측정기간 중 건식 및 습식 침적 측정 일정이다. 2002년 5월 측정 시작 후 건식 침적은 2002년 5월, 10~11월 사이, 2003년 3월말부터 4월 중순,

10월 등 4차례 6~17일 매일 집중측정을 하였으며, 침적수가 얼어 측정이 곤란한 겨울을 제외한 나머지 기간은 대략 15일 간격으로 상시 측정을 하였다. 습식 측정 일정은 강우일과 비슷하나 강우의 지속 형태와 시료 채취 일자에 따라 반드시 일치하지는 않았다. 강우량은 사례 단위로도 기상청의 강우량 집계와 동일하지 않았는데, 이는 습식 침적을 조사하기 위하여 강우를 측정할 때 나타나는 보편적 현상으로 국지 영향이 원인으로 추정되었다.

채취한 시료는 아이스박스에 담아 실험실로 운반한 후 분석 때까지 냉장 보관하였다. 시료 중 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex 2000i/sp)로 분석하였고, 암모늄 이온을 제외한 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 등 양이온은 원자흡광광도계(Perkin Elmer AAnalyst 300)로 분석하였다. 암모늄 이온은 인도페놀법으로 발색시킨 후 흡광광도계(Spectronic Genesys 2)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 매체별 이온 농도

그림 4는 매체별로 음이온과 양이온의 당량 농도를 합산하여 비교한 것이다. 농도가 매우 높은 3개 시료를 제외하면 빗물의 이온 농도는 TSP와 유사하며 침적수의 농도는 이들의 약 1/20 수준이다. 빗물과 TSP는 양이온과 음이온의 이온 수치가 비교적 잘 일치한다. 그러나 빗물의 경우 농도가 매우 높은

3개 시료 중 2개 시료는 음이온/양이온 비가 0.58과 1.52로 각각 양이온과 음이온이 과잉이었다. 이는 채취된 빗물이 1 mm에 못 미칠 만큼 적은, 아직 불안정한 초기 강우 상태에서 각각 NH_4^+ 과 NO_3^- 가 높아지면서 나타난 현상이었다(강공언 등, 1996). TSP에서 이온 농도가 높을수록 음이온의 비율이 높아지는 것도 흥미로운데, 주로 불철 NO_3^- 가 높을 때 음이온 비율도 높았다.

침적수는 양이온으로써 NH_4^+ 만을 고려하였음에도 대체로 양이온이 음이온보다 많다. TSP가 침적의 주요 원인이라면 침적수의 이온 수치는 TSP와 유사하여야 하나 그림 4에서 침적수의 이온 수치는 TSP와 전혀 다르다. TSP가 주로 침적되었음에도 일부 음이온 성분이 선택적으로 휘발되어 이온 수치가 어긋나는 경우도 가정할 수 있으나 침적수의 이온 농도가 매우 낮음을 고려할 때 가능성이 낮다. 결국 TSP보다 기체가 주로 침적되었고 기체로 존재할 수 있는 성분 중에서 NH_3 의 당량 농도가 질산 등의 농도보다 높아 나타난 현상으로 이해된다. TSP보다 기체가 건식 침적에서 중요함은 NH_4^+ 를 제외하고는 침적수 중 양이온의 농도가 매우 낮다는 사실로부터도 짐작할 수 있다.

3.2 대기 중 농도

그림 5는 대기 중 황 및 질소 이온 성분과 TSP 농도 변화이다. TSP 중 이온과 함께 후단 필터로써 질산과 암모니아 기체를 측정하였으나 이들은 기온 등 주변 조건에 따라 채취 과정에서 휘발 혹은 흡착이

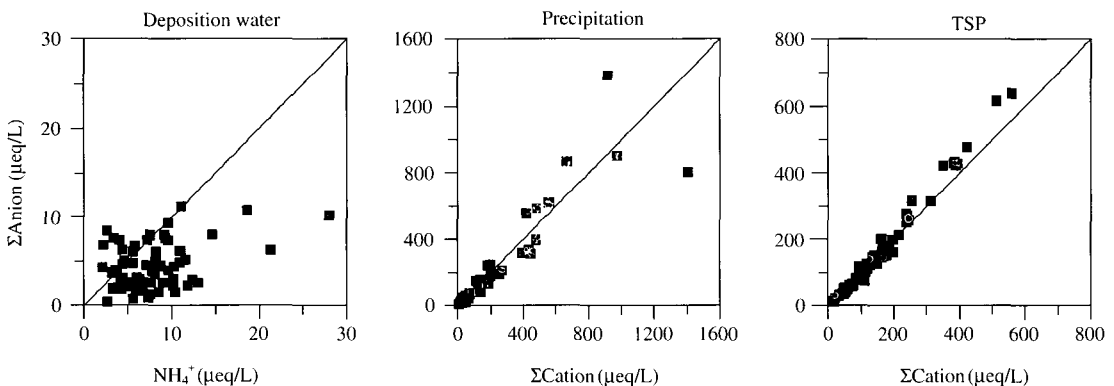


Fig. 4. Ion balances of major ions in various media. Because concentrations of cations except NH_4^+ were very low in the deposition water, NH_4^+ concentration was shown instead of the sum of the cation concentrations.

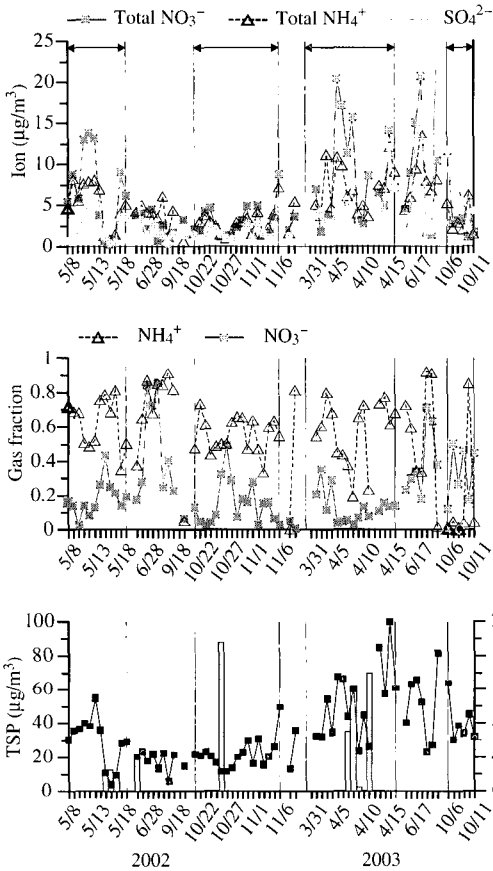


Fig. 5. Concentrations of nitrogen and sulfur compounds and TSP in ambient air. Arrows and vertical lines indicate the intensive measurement period. Atmospheric concentration was measured every day during the intensive measurement period while it was measured at intervals of about 15 days in the other period as shown in Fig. 3. Bar graph at the bottom panel shows precipitation.

가능하다 (강병욱과 이학성, 2002). 이에 따라 농도 변화는 총량으로 표시하였으며, 참고자료로써 기체상 분율을 제시하였다.

측정이 이루어지지 않은 겨울을 제외할 때 이온 농도는, 2002년에는 대체로 봄철에 높고 여름, 가을에 낮으나, 2003년에는 여름, 가을에도 낮지 않다. 광화학 반응이 활발함에도 불구하고 여름에 이온농도가 낮다면 강우가 원인일 가능성이 크다. 그림 5에서 집중측정이 이루어진 2002년 10월 말부터 11월 초는 늦가을이며 기온이 낮아 이온농도가 낮은 것으로

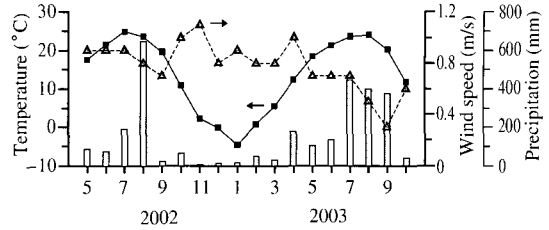


Fig. 6. Monthly variations of temperature, wind speed and precipitation during the study period.

이해할 수 있다.

2003년은 2002년에 비하여 이온 농도뿐 아니라 TSP도 높다. 이의 원인을 알아보기 위하여 그림 6에서는 2002년부터 2003년까지 측정기간 중 월평균 기온, 풍속, 누적강수량을 조사하였다. 기온은 2002년과 2003년이 거의 유사하다. 강수량은 8월을 제외하고는 2003년이 오히려 많다. 풍속은 2003년 4월이 2002년 5월보다 높아 2002년 5월 집중측정에 비하여 2003년 4월 집중측정 때 TSP가 높았던 원인이 될 수 있다. 2003년에는 5월 이후 풍속이 매우 낮았는데, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺가 주요 인위적 오염물질들임을 감안하면 낮은 풍속에 의한 오염물질의 적체에 의하여 이들 성분의 농도가 높아졌을 수 있다. 그러나 풍속이 낮았음에도 2003년 TSP가 높은 것은 의외이다. TSP 중 미세먼지 비중이 커, 이온농도가 높아지면서 TSP가 높아졌을 가능성을 생각할 수 있으나 TSP와 이온성분 합의 상관관계는 2003년보다 2002년이 높아 타당하지 않다. 조대입자의 비중이 큰 TSP를 측정하였음에도 2002년 5월 집중측정 때를 제외하고는 강우의 효과가 두드러지지 않은 것도 예상과는 다르다.

NH₄⁺는 기체 분율이 대체로 50%를 넘으나 NO₃⁻는 기온이 높은 여름철에만 주로 높다. 이에 따라 NH₄⁺와 NO₃⁻의 총 질량 농도 평균은 각각 4.92, 5.50 µg/m³으로 NO₃⁻가 약간 높으나(그림 5 첫 번째 그림) 기체상 질량농도 평균은 2.78, 0.91 µg/m³으로 NH₄⁺가 3배 높고, 기체상 당량농도 평균은 154, 15 neq/m³으로 NH₄⁺가 약 10배 높다. 기체의 침적이 입자보다 빠르고 (Paerl *et al.*, 2001; Luke and Valigura, 1997) 기체상 NH₃가 HNO₃보다 압도적으로 많음에 따라 SO₄²⁻, Cl⁻ 등의 기여에도 불구하고 그림 4의 침적수 이온 수치에서 대부분의 경우 NH₄⁺의 당량

이 음이온보다 높았다.

대기 중에서 SO_4^{2-} 는 거의 언제나 입자상에 존재한다. 그리고 오염지역에서 SO_4^{2-} 는 NH_4^+ 에 의하여 우선적으로 중화되며, NO_3^- 는 나머지 NH_4^+ 에 의하여 중화될 수 있다. 그림 5에서 NO_3^- 가 기온이 높은 여름을 제외하고 주로 입자에 존재한 것은 입자 중 NH_4^+ 가 당량비로 SO_4^{2-} 에 비하여 90% 가까이 많았기 때문이다. 기체와 입자를 더한 총량으로 NH_4^+ 는 더욱 많아 총량 기준 $NH_4^+ / (SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 당량비는 평균 2.2에 달하며 암모니아가 대부분 기체상에 존재한 중요한 원인이 되고 있다.

3.3 건식 침적

그림 7은 측정기간 중 주요 이온의 건식 침적속 변화이다. 2002년 5월에 높고 2003년 봄 이후 상시 측정 기간에 다시 상승하는 등의 NO_3^- 의 침적속의 변화는 그림 5의 첫 번째 이온 농도 변화와 유사하다. 그러나 2002년 봄 이후 상시측정 기간에 침적속은 높아지기도 하나 이온 농도는 높지 않고 2003년 봄 집중측정 기간에는 이온농도는 높으나 침적속은 높지 않다. SO_4^{2-} 에 있어서는 그림 5의 이온 농도는 주로 2003년에 특히 봄 이후 상시측정 기간에 높은 반면 침적속은 2003년 봄 집중측정 기간에 가장 높고 2002년 10월과 2003년 상시측정 기간에 비슷하게 높다. 그림 7은 건식 침적속이 이온 농도와의 상관성이 제한적임을 보여주고 있는데 실제 그림 5의 이온 농도(NO_3^- , NH_4^+ 는 입자상과 기체상 농도의 합)와 그림 7의 침적속과의 상관계수(r^2)는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 각각 0.38, 0.10, 0.22로 그리 높지 않다.

이와 같은 이유는 물론 침적속 F_d 가

$$F_d = v_d \cdot C \tag{1}$$

로써 농도 C뿐 아니라 침적속도 v_d 의 함수이며, v_d 는 기상요소, 지표 특성 등의 함수이기 때문이다(Wesely and Hicks, 2000). 침적이 용이할수록(v_d 가 클수록) 침적속은 농도와 상관성이 크고 상관성이 작을수록 농도 외 침적속도의 영향이 커질 것을 예상할 수 있다. 뿐만 아니라 본 연구에서 측정하지 않은 NO_2 , SO_2 의 침적 비율이 클 경우 나머지 성분들만에 의한 상관계수가 낮아질 수 있다. 실제 NO_2 는 침적속도가 HNO_3 보다 월등하게 작으나 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1985) SO_4^{2-} 는 대부분 SO_2 형태로 침적된다는

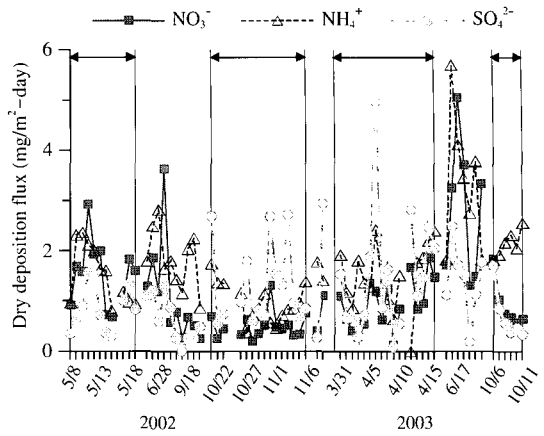


Fig. 7. Dry deposition fluxes of NO_3^- , NH_4^+ and SO_4^{2-} . Arrows and vertical lines have the same interpretation as Fig. 5.

Table 1. Dry deposition flux and atmospheric concentrations.

Dry deposition flux	Correlation coefficient (r^2)		Relative contribution ^a	
	Particulate species	Gaseous species	Particulate species	Gaseous species
NO_3^-	0.24 (NO_3^-) ^b	0.81 (HNO_3)	0.04 (NO_3^-)	0.83 (HNO_3)
NH_4^+	0.10 (NH_4^+)	0.15 (NH_3)	0.13 (NH_4^+)	0.15 (NH_3)
SO_4^{2-}	0.10 (SO_4^{2-})	-	0.07 (SO_4^{2-})	-

^aCoefficients of the multiple linear regression on nitrogen and sulfur bases, respectively.

^bCorresponding atmospheric species.

연구결과가 많아 이의 영향이 상당할 수 있다(김진영 등, 2003; Yi et al., 1997).

본 연구에서는 필터팩을 이용함에 따라 NH_4^+ 과 NO_3^- 의 경우 시료 채취과정에서도 입자상과 기체상 비율이 변할 수 있어 구분이 명확하지 않다. 그림에도 표 1에서는 입자상과 기체상의 침적을 비교하기 위하여 각각의 대기성분과 건식 침적속과의 상관계수 및 기여율을 조사하였다. NO_3^- 의 건식 침적속은 앞에서 예측하였던 것과 같이 기체상 질산과 상관성이 크며 다중선형 회귀분석에 의하여 살펴본 기여율 역시 기체상 질산이 압도적으로 크다. 반면 NH_4^+ 는 기체상 암모니아가 과잉임에도 불구하고 침적속과의 상관성도 입자상에 비하여 그리 크지 않고 기여율 역시 거의 비슷한 수준이다. 결국 기체상 NH_3 농도가 높은 만큼 침적이 이루어지지 않았음을 의미하는

데 대기과 수중 농도의 평형에 의하여 침적이 억제 되었을 가능성을 추정할 수 있으나 확인하지는 못하였다(Poor *et al.*, 2001).

기체상 SO₂를 측정하지 않았기 때문에 SO₄²⁻ 침적은 SO₄²⁻에 대하여서만 조사하였음에도 이의 기여율은 입자상 NO₃⁻보다는 크나 NH₄⁺보다 작다. 이는 기본적으로 SO₄²⁻가 침적이 어려운 미세입자에 존재하기 때문이며 대기 중 SO₄²⁻ 농도가 SO₄²⁻ 침적에 크게 중요하지 않음을 의미한다. 이에 따라 대기 중 SO₄²⁻와 침적속의 상관계수가 0.1로 매우 낮다. 입자상 NO₃⁻의 기여율은 SO₄²⁻보다도 낮은데, SO₄²⁻와 달리 NO₃⁻는 조대입자에도 존재할 수 있으나 팔당호 주변에서는 NH₄⁺가 풍부한 까닭에 SO₄²⁻와 같이 주로 미세입자에 존재함을 짐작할 수 있다.

3.4 습식 침적

그림 8은, 그림 3의 강우 시료 채취일의 이온 농도와 채취된 강수량, 그리고 이로부터 계산한 습식 침적량이다. 일면 당연하지만 이온 농도는 강수량에 반비례하여, 강수량이 많을 때 농도가 낮고, 강수량이 적을 때 농도가 높다. 이에 따라 이온 농도는 대체로 봄, 가을에 높고 여름에 낮다. 2002년에는 강수량이 작았던 가을에 높은 날이 많고 봄철에도 농도가 상승하였던데 비하여 2003년에는 강수가 잦아 5, 6월에 1, 2차례 높을 뿐이다.

습식 침적은 이온 농도와 강수량의 곱이다. 즉,

$$F_w = p_o \cdot C \quad (2)$$

F_w는 습식 침적속, p_o는 강수 강도 (precipitation intensity), 즉, 측정기간 중의 강수량이며, C는 강수 중 농도이다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 따라서 강수량이 아주 적어 이온 농도가 높거나 강수량이 매우 많아 이온 농도가 0에 근접할 때 습식 침적은 많지 않다. 실제 침적량이 처음 많았던 2002년 6월 13일을 비롯하여 2003년 전반까지 침적량이 많았던 날들은 모두 농도가 높거나 크게 높거나 강수량이 많은 날들이 아니다. 그러나 2003년 7월 이후에는 많은 양의 강수가 빈번하여 높지 않은 농도에서도 침적량이 많아 앞 부분의 변화와 다르다.

3.5 건식 및 습식 침적량 비교

그림 7의 건식 침적과 그림 8 아래의 습식 침적을

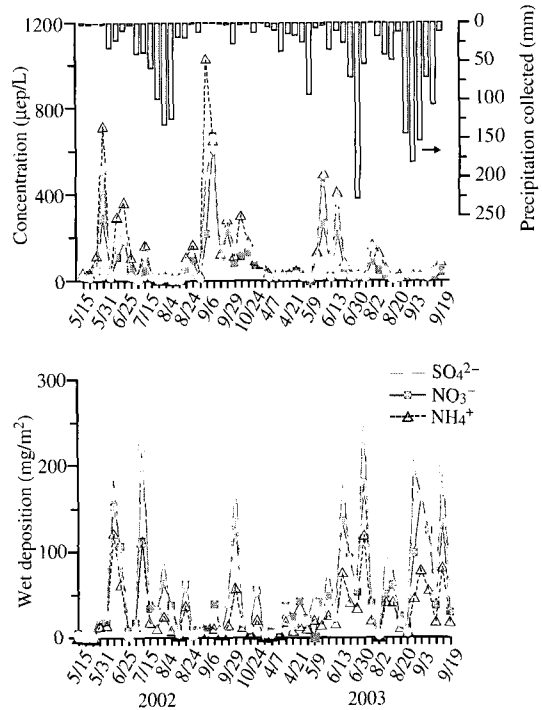


Fig. 8. Precipitation concentrations and wet depositions of NO₃⁻, NH₄⁺ and SO₄²⁻.

Table 2. Annual wet and dry deposition fluxes of nitrogen and sulfur (mg/m² · yr).

Deposition	N			S
	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Total	SO ₄ ²⁻
Wet	522	1,015	1,537	960
Dry	85	288	373	182
Wet/dry ratio	6.2	3.5	4.1	5.3

비교하면 습식 침적이 수십배 많다. 그러나 건식 침적은 일단위, 습식 침적은 사레 단위이므로 각각 평균을 구하여 2002년 5월부터 2003년 10월까지 총량을 계산한 후 연간 총량으로 환산하면 표 2와 같다. 건식 침적량은 24시간 평균 침적속에 하루 강수량이 10 mm 이상이었던 61일을 제외한 488일을 곱하여 산출하였는데, 강수량 10 mm면 시간당 강수에 따라 종일 강수가 지속되거나 수시간에 그칠 수도 있어 +/- 오차를 감안할 때 건식 침적이 지배적인 날을 판단하는 기준이 될 수 있다고 보았기 때문이다. 습식 침적량은 mm 강수당 평균 침적량에 대장기간 중

총 강수량 2,873 mm를 곱하여 산출하였다.

표 2에서는 질소와 황을 기준으로 침적량을 표시하였으나 성분별 질량을 그대로 계산하면 NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} 의 습식 침적은 각각 2.31, 1.31, 2.88 g/m^2 이 된다. 이는 1996년 5월부터 1998년 4월 기간에 대한 Lee *et al.* (2000)의 추정치 중 팔당호에 가장 인접한 춘천을 대상으로 한 1.6, 0.75, 2.5 g/m^2 과 비교할 때 NO_3^- 와 NH_4^+ 등 질소성분은 약 1.5배 많은데 비하여 SO_4^{2-} 는 거의 유사하다. 이와 같은 차이는 강수량과 강수 중 이온 농도 모두에 의하여 발생할 수 있다. 그러나 질소성분과 황성분의 차이가 다르고 배출변화가 큰 우리의 현실을 감안하면 이온 농도의 변화가 원인일 가능성이 크다.

그림 8에 나타난 NO_3^- , NH_4^+ 의 강수 중 평균 이온 농도는 각각 71, 135 $\mu\text{eq/L}$ 이다. 이와 같은 수치는 Park and Lee (2002)가 1994~1998 기간 양평에서의 측정치를 강수량별로 정리하였을 때 가장 강수량이 작아 농도가 높은 그룹인 일일 강수량 10 mm 미만에 대한 각각의 평균 40, 82 $\mu\text{eq/L}$ 보다도 약 1.7배 높다. 그러나 표 2의 황 침적량 960 mg/m^2 은 1997년 서울을 대상으로 한 Park *et al.* (2000a)의 추정치 1,169 mg/m^2 (SO_4^{2-} 기준 3,508 mg/m^2)보다 작으나 크게 다르지 않다. 요약하면, 2002년 봄부터 2003년 가을까지 측정결과를 바탕으로 한 본 연구의 침적량은 1990년대 중반을 대상으로 한 기존 연구와 비교할 때 질소분은 강수 중 이온 농도의 차이로 약 1.5배 많은 반면 황성분은 거의 유사하다.

지금까지 문헌에 보고된 국내 건식 침적량은 침적 속도를 이용하여 추정하였거나 모델 계산 결과이다. Park *et al.* (2002)는 1994~1998 기간 전국 평균 질소 침적량을 산화물 형태로 440 mg/m^2 , 환원성 질소 형태로 304 mg/m^2 라고 보고하였다. 환원성 질소는 표 2의 NH_4^+ 와 유사하나 NO_2 , NO , NO_3^- , HNO_3 를 합한 산화질소 침적은 약 5배가 크다. 1994~1997 기간을 대상으로 한 Park *et al.* (2000b)의 결과를 보면 황의 건식 침적량은 1994년 4,230 mg/m^2 에서 1997년에는 2,000 mg/m^2 으로 4년 사이에 절반 이하로 줄었다. 그러나 표 2의 황침적은 1997년에 비하여서도 9%에 불과하다.

습식 침적과 달리 건식 침적의 침적결과가 기존 연구와 큰 차이를 보이는 것은 표 2의 건식 침적이 수면으로의 침적을 측정하였기 때문으로 추정된다.

보통 수면에서의 침적속도는 육지에 비하여 3~5배 낮은 것으로 알려져 있다 (Paerl *et al.*, 2001). 그러나 수면과 육지의 차이가 거의 없을 것으로 예상되는 습식 침적에서 표 2의 질소분이 1990년대 중반을 대상으로 한 기존 연구에 비하여 약 2배 높았으므로 이를 그 동안의 배출 변화로 가정하면 2002, 2003년에 수면에서 측정된 질소의 건식 침적은 1990년대 중반 육지를 대상으로 한 추정치에 비하여 1.5~2.5배, 평균 2배 작을 수 있다. 그러나 표 2의 NO_3^- 건식침적은 Park *et al.* (2002)에 비하여 5배가 작으므로 2.5배가 더 작아진 반면, NH_4^+ 건식침적은 비슷하므로 오히려 2배가 더 많이 측정된 것으로 볼 수 있다.

표 2의 황성분의 습식 침적은 1990년대 중반을 대상으로 한 기존 연구와 비슷하므로 그 사이 큰 배출 변화는 없다고 가정할 수 있다. SO_4^{2-} 는 입자상으로는 침적이 어려운 미세입자에 주로 존재하나 SO_2 형태로 침적된 후 변환된 것일 수 있으므로 육지와 수면의 차이를 평균 4배로 가정하면 표 2의 황의 건식 침적은, 수면이 아닌 육지라면 약 730 mg/m^2 이 되며, Park *et al.* (2000b)의 1997년 추정치의 30~40% 수준까지 접근할 수 있다. 표 2의 NO_3^- , SO_4^{2-} 건식 침적이 모두 기존 연구보다 작은데 비하여 NH_4^+ 만이 큰 것은 앞에서 수차례 언급하였던 것과 같이 팔당호 측정소 주변에 NH_3 가 특별히 많았던 때문으로 생각된다.

4. 결 론

2002년 5월부터 2003년 10월까지 약 1년 5개월간 팔당호 현지에서 질소와 황성분의 건식과 습식 침적을 측정하였다. 팔당호의 대기는 NO_3^- , SO_4^{2-} 에 비하여 NH_4^+ 가 과잉이었으며 NH_4^+ 는 보통 절반 이상이 기체상에 존재하였다. 반면 NO_3^- 는 여름에만 기체 분율이 높았고, SO_4^{2-} 와 함께 대부분 침적이 어려운 미세입자에 존재하였다.

기체의 침적이 미세입자보다 용이하여 침적수 중의 이온 수치는 NH_4^+ 만을 고려하여도 대체로 음이온보다 많았다. NO_3^- 는 기체상의 건식 침적이 입자상보다 월등하였으나 기체상 NH_3 가 높음에도 불구하고 NH_4^+ 의 건식 침적속에 대한 기체상 NH_3 의 기여율은 입자상에 비하여 높지 않아 NH_4^+ 의 침적이

제한되었을 가능성을 나타내었다.

NH_4^+ 침적이 제한되었더라도 기본적으로 주변에 NH_4^+ 가 많기 때문이며 NH_4^+ 의 침적량은 기존 연구에 비하여 2배 이상 많은 것으로 판단되었다. 반면, NO_3^- 와 SO_4^{2-} 침적은, 1990년대를 대상으로 모델링에 의하여 추정하였던 기존연구에 비하여 그동안의 배출 변화, 육지와 수면 침적의 차이를 감안하여도 기존 연구의 약 30~40% 수준이었다.

습식 침적은 1990년대를 대상으로 한 기존 연구에 비하여 질소분은 약 1.5배 많고 황성분은 비슷하였는데 배출 변화에 따른 강수 중 이온농도 차이 때문으로 해석되었다. 수면으로의 건식 침적이 육지보다 월등하게 작은 원인과 함께, NO_3^- , SO_4^{2-} 침적이 기존 연구보다 작은 까닭에 측정치 자체로는 습식 침적이 건식 침적보다 4~5배 많았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산 21사업과 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적인 확보기술개발사업(연구번호 5-7-1)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

강공언, 이주희, 김희강 (1996) 서울지역 강수 중 이온성분 분석자료의 해석, 한국대기보전학회지, 12(3), 323-332.

강병욱, 이학성 (2002) 미세먼지($PM_{2.5}$) 측정시 발생하는 질산염(NO_3^-) 휘발에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 18(4), 297-303.

곽결호 (1999) 호수수질보전 정책, 호수의 수질관리, 대한환경공학회, 서울, 제4장.

기상청 (2004) 요소별 일값, http://www.kma.go.kr/weather/climate/daydata/daily_month.jsp (2004년 1월 접속).

김범철, 박주현, 황길순, 최광순 (1996) 우리나라 호소의 부영양화 현상, 호소의 부영양화 방지대책에 관한 한 일세미나 발표 논문집, 한국수질보전학회, pp. 39-45.

김영성, 진현철, 김진영, 임은정, 이시혜, 김용표, 심상규 (2002) 팔당호로의 질소와 황성분 침적 측정, 한

국대기환경학회 추계학술대회, 11월 8~9일, 서라벌대학교, 논문 번호 2E3.

김영성, 진현철, 김용표 (2004) 수체로의 대기오염물질 건식 침적량 측정, 한국대기환경학회지, 20(3), 421-426.

김진영, 김영성, 이승복, 문길주 (2003) 황해 지역의 질소와 황 침적 추정, 한국대기환경학회지, 19(2), 217-229.

류재근 (1999) 호소의 부영양화 관리 방안, 호수의 수질관리, 대한환경공학회, 서울, 제9장.

양동범, G. Wang (연구책임자) (1998) 황해 해수순환과 물질 플럭스 연구, 황해의 물질균형 및 생지화학적 순환 연구, 한국해양연구소 보고서 97-LO-01-03-A-03 (BSPN 97357-03-1100-4), 과학기술부.

장영환, 정장표, 이승복, 전의찬, 신상철, 장남익 (1999) 주암호 지역의 대기건식침적 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회, 10월 29~30일, 관동대학교, 논문 번호 MA16.

환경부 (1997) 환경통계연감, 제10호.

환경부 (2000) 환경백서.

환경부 (2001) 환경통계연감, 제14호.

Demerjian, K.L. (2000) A review of national monitoring networks in North America, Atmospheric Environment, 34, 1861-1884.

Dennis, R.L. (1997) Using the regional acid deposition model to determine the nitrogen deposition airshed of the Chesapeake Bay watershed, In *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*, Edited by J.E. Baker, SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Press, Pensacola, FL, Chap. 21.

Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts, Jr. (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley-Interscience, New York, NY.

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.

Luke, W.T. and R.A. Valigura (1997) Methodologies to estimate the air-surface exchange of atmospheric nitrogen compounds, In *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, Edited by R.A. Valigura et al., American Geophysical Union, Washington, DC, Chap. 19.

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 ecol-

- gical 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, W.H. (1999) Korea's environmental management of water resources and water quality, 6th Workshop on Environment Protection Technology Management, Korea Institute of Science and Technology in Association with Korea International Cooperation Agency, Seoul, Korea.
- Park, S.-U. and Y.-H. Lee (2002) Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 619-628.
- Park, S.-U., Y.-H. Lee, and H.-J. In (2000a) Estimation of wet deposition of sulfate using routinely available meteorological data and air-monitored data in Korea, *Atmospheric Environment*, 34, 3249-3258.
- Park, S.-U., H.-J. In, S.-W. Kim, and Y.-H. Lee (2000b) Estimation of sulfur deposition in South Korea, *Atmospheric Environment*, 34, 3259-3269.
- Park, S.-U., Y.-H. Lee, and E.-H. Lee (2002) Estimation of nitrogen dry deposition in South Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 4951-4964.
- Poor, N., R. Pribble, and H. Greening (2001) Direct wet and dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium and nitrate to the Tampa Bay Estuary, FL, USA, *Atmospheric Environment*, 35, 3947-3955.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, New York, NY.
- Streets, D.G., G.R. Carmichael, M. Amann, and R.L. Arndt (1999) Energy consumption and acid deposition in Northeast Asia, *Ambio*, 28, 135-143.
- 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, <http://www.epa.gov/owow/oceans/airdep/> (accessed May 2002).
- Vitousek, P.M., J. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger, and G.D. Tilman (1997) Human alteration of the global nitrogen cycle: Causes and consequences, <http://esa.sdsc.edu/tilman.htm> (accessed January 2001).
- Wesely, M.L. and B.B. Hicks (2000) A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, 34, 2261-2282.
- Yi, S.-M., T.M. Holsen, X. Zhu, and K.E. Noll (1997) Sulfate dry deposition measured with a water surface sampler: A comparison to modeled results, *J. Geophys. Res.*, 102, 19695-19705.