

2005년 도시지역의 건성침적량 산정에 관한 연구 Estimation of Dry Deposition in Urban Area, 2005

신선아* · 한진석 · 이상덕 · 최진수

인천시 서구 경서동 종합환경연구단지 내 국립환경과학원 대기환경과
(2006년 5월 3일 접수, 2006년 8월 9일 채택)

S.A. Shin*, J.S. Han, S.D. Lee and J.S. Choi

Air Quality Division, National Institute of Environmental Research

(Received 3 May 2006, accepted 9 August 2006)

Abstract

Dry deposition fluxes for SO₂, particulate sulfate, nitrate, ammonium and HNO₃ were estimated in urban area for the time period January~October 2005. Fluxes were generated using atmospheric concentration data collected both in Acid Deposition and Air Quality Monitoring Networks, and deposition velocities computed by combining land-use data with meteorological information.

The resulting annually averaged SO₂, HNO₃ and aerosol deposition velocities were found to be 0.4 cm/s, 4.3 cm/s and 0.1 cm/s, respectively, and thus deposition rates were 4.4 mg/m² · day for SO₂, and 5.4 mg/m² · day for HNO₃, and particulate sulfate, ammonium and nitrate recorded 1.0 mg/m² · day, 0.4 mg/m² · day and 0.4 mg/m² · day, respectively. Maximum for SO₂ in seasonal variation of monthly averaged deposition velocities occurred in summer in contrast to HNO₃ showing peak in spring. There was no significant variation for aerosol. The dry to total (wet and dry) deposition contributed about 40% for sulfur and 28% for nitrogen species in this study.

Key words : Acid deposition, Dry deposition flux, Deposition velocity, Sulfur, Nitrogen

1. 서 론

우리가 생활하는 환경을 지속 가능하도록 유지하기 위해서는 생태계에 대한 한계부하량을 산출하는 일이 필요하며, 대기로부터의 산성 침적과정은 이러한 생태계 부하중의 주요한 부분으로 평가되고 있다 (Erisman *et al.*, 1997). 지표면으로 도달하는 오염물질들의 특성이나 침적량은 현대의 증가된 인위적 활동

의 영향으로 많은 변화를 보이고 있는 실정이며, 따라서 이러한 침적오염물질들의 정량화에 대한 연구와 장기적인 모니터링이 요구되고 있다.

대기로부터의 침적경로는 구름, 안개, 비, 눈에 의해 포집되는 습성침적 (wet deposition)과 가스상·입자상물질의 직접적 이동에 의한 건성침적 (dry deposition)으로 이루어지며, 전체침적에서 차지하는 건성침적의 비중은 상당히 높은 수준으로 알려져 있다 (Andersen and Hovmand, 1999). 현재까지 미기상장비, 대체표면을 이용한 직접측정법 (Cobourn *et al.*, 1993)과 파라미터를 이용한 간접측정법 (Hicks *et al.*,

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7113, E-mail : sunashin5@hanmail.net

1987) 그리고 RADM (Regional Acid Deposition Model)을 포함해 다양하게 개발되고 있는 전성침적 모델까지 (Walcek *et al.*, 1986), 전성침적을 산정하는 다양한 방법들이 계속해서 연구·개발되고 있으나, 이런 방법들은 저마다 한계를 가지고 있으며 향후 연구를 통해 향상된 측정법의 개발이 요구되고 있다 (Wesley and Hicks, 2000).

측정법의 한계에도 불구하고 최근 들어 외국 뿐 아니라 국내에서도 전성침적에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국 EPA에서는 CASTNet (Clean Air Status and Trends Network; <http://www.epa.gov/castnet>)과 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration's) AirMon (http://www.arl.noaa.gov/research/projects/airmon_data) 프로그램을 통해서 전성침적량 산정을 위한 각 지역별 오염물질 농도와 기상자료를 모니터링하고 있으며, 캐나다에서는 1979년부터 10년 동안 산성침적물 전반에 대한 연구를 수행하였다 (NAPAP, 1991). 국내의 경우를 살펴보면 1999년 이후 국립환경과학원에서는 한반도 산성강하물에 대한 연구를 진행하고 있으며, Park and Lee (2002)와 Park *et al.* (2000)은 회기식과 화학 메커니즘을 통해 전국의 황, 질소성분의 습식 및 건식측정을 산출하였고, Ghim and Kim (2002)은 모델을 통해 서울, 수도권 지역의 기체상 질소산화물과 황의 전성침적을 산정 하는 등 개별적인 연구들도 수행되었다.

이번 연구에서는 정규기상 관측소에서 측정된 기상자료 (풍속, 습도, 기온, 일사, 운량 등)와 대기 중 입자상 (PM_{2.5}) 및 가스상 물질에 대한 평균농도를 통해 우리나라 도시지역에서의 황과 질소 성분에 대한 전성침적속도 및 침적량을 산정하고 전체 침적량에 대한 기여도를 산출하였다.

2. 연구 방법

2.1 오염물질의 농도

이번 연구에서는 서울, 부산, 대전, 대구지역을 대상으로 2005년 1월부터 10월까지 가스상 물질 (SO₂, HNO₃) 및 입자상 물질 (SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻) 들 각각에 대한 전성침적속도 및 침적량을 산정하였으며, 이를 위해 다음과 같이 시료 채취 및 분석을 실시하였

다. SO₂의 경우 측정지역에 설치되어 있는 대기오염 자동측정망(환경부) 자료를 평균하여 사용하였다.

입자상물질에 대한 시료채취는 서울시 불광동, 부산시 덕천동, 대전시 구성동, 대구시 지산동 지점에서 2005년 1월부터 10월까지 1월 6일을 시작으로 매 6일마다 1회 시료를 채취하였으며, 가스상 물질에 대한 시료채취는 2005년 4월 15~24일, 8월 16~25일, 그리고 10월 15~24일 각각 열흘 동안 1일 주기로 측정을 실시하였다. 모든 시료채취는 아침 10시를 기준으로 다음날 10시까지 24시간 채취를 기본으로 하였다.

시료는 연속 3단필터팩장치 (PM_{2.5} Sequential Sampler, URG, USA)를 사용하여 채취하였으며, 3단 필터팩장치는 흡인 유량이 16.7 L/min일때, 절단 입경이 2.5 μm로 설계되어 있는 싸이클론과 테프론 재질의 필터팩, 솔레노이드 밸브, MFC (Mass flow controller), 펌프 등으로 구성되어 있다. 필터팩 첫째 단에는 멤브레인 필터 (Zefluor, 47 mm, pore 2.0 μm, Gelman Science)를 설치하여 PM_{2.5}의 질량농도 및 이온성분농도를 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 측정하였으며, 2번째 단에는 나일론 필터 (Nylasorb, 47 mm, pore 1.0 μm, Gelman Science)를 사용하여 가스성분 중 HNO₃를 채취하였고, 셋째 단에는 석영섬유필터 (QA-A, 47 mm, Whatman)를 이용 NH₃를 채취하였다. 석영섬유필터는 시료를 채취하기 전에 H₃PO₄-Ethanol용액 (5%)에 완전히 젖도록 담가 둔 후 (약 1시간 정도) 꺼내어 테시케이터에 넣고 청정가스 (질소 혹은 헬륨)로 퍼지 시키면서 충분히 건조시킨 후 사용하였다.

이온분석을 위해 각 필터 (멤브레인, 나일론, 석영섬유필터)는 탈이온수 (≥18.3 MΩcm) 20 mL를 사용하여 추출하였으며, 추출액은 다시 공극 (pore size) 0.1 μm인 직경 110 mm의 필터 (Toyo 5C)를 사용하여 거른 뒤 분석에 사용하였다. 음이온은 시료를 바이알 (vial)에 주입하여 다량의 시료를 연속 분석할 수 있는 자동시료분석기 (automated sampler : Dionex, USA)가 연결된 이온크로마토그래피 (Ion Chromatograph : Dionex DX-500, USA)를 사용하여 분석하였다. 양이온은 원자흡광광도기 (Varian Spectra AA-800)이용하여 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 항목을 분석하였으며 NH₄⁺은 자외-가시선 분광광도계 (Perkin Elmer, Lambda 20)를 이용하여 640 nm파장에서 발색시키는

인도페놀법으로 분석하였다.

NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺에 대한 각 장비의 검출한계는 각각 0.08, 0.08, 0.25 µg/mL으로, 입자상과 가스상 시료에 대한 공여지를 분석한 결과 검출한계 미만으로 나타났으며, 입자상 시료의 경우 이온균형에 대한 검토내용을 바탕으로 분석 결과의 신뢰성에 문제가 있는 시료들은 재분석을 실시하거나 분석결과 데이터 해석과정에서 제외하였다.

2. 2 건성침적속도

2. 2. 1 측정방법

건성침적량 측정방법에는 미기상측정법, 지면측정법, 낙하법 등의 직접측정방법과 간접추정법이 있다(최진수, 2004). 직접측정법 중에서 미기상측정법은 건성침적량 산정에 가장 적합한 방법으로써 에디상관방법(eddy correlation method), 경도방법(gradient method)등이 있으며, 에디상관방법은 가스상물질과 연직속도의 변동을 이용하여 산정하고, 경도방법은 몇 개 층에서 기상변수와 오염물질의 농도를 이용하여 플럭스를 계산하는 것이다. 이중 에디상관방법이 정확하나 짧은 시간동안 연직바람의 면중량을 측정하기 위한 고가의 장비가 필요하여 비용 소요가 많고, 경도방법은 두 층에서 오염물질의 농도를 일정시간 간격으로 측정하여 건성침적량을 추정하는 방법으로 측정항목별로 각 두 대의 측정기가 소요되며, 에디상관방법과 같이 정밀한 미기상측정장비가 요구된다. 미기상측정방법의 장점은 연속측정이 가능하고 기상조건과 침적량의 관계를 파악할 수 있는 것이나 한 지점에서의 침적량 추정결과를 광범위한 영역으로 확장하는 데에의 한계성과 복잡한 지형에의 적용이 큰 문제이다. 지면측정방법은 지면에 직접 혹은 간접적으로 침적되는 양을 측정하는 방법으로 자연적인 표면이나 침적면지동, 평면, 페트리디쉬 등에 낙하하는 양을 측정하는 것이다. 지면측정방법은 비용이 저렴한 반면에 화학종에 대한 구분이 어렵다는 단점이 있다.

이상에서 설명한 직접측정방법의 어려움 때문에 난류를 측정하여 건성침적속도를 구하고 이를 오염물질농도와 곱하여 산정하는 간접추정방법(Inferential method)이 널리 사용되고 있다. 이 중에서 가장 널리 알려진 저항유사법(resistance analogy)은 오염

물질이 표면까지 도달하는 과정에서 생기는 저항의 합인 역수인 건성침적속도와 지표층 농도의 곱으로 최종 침적량을 계산한다. 이번 연구에서는 이러한 저항유사법을 이용하여 우리나라 도시지역의 건성침적량을 산정하였다.

2. 2. 2 가스상 물질의 침적속도

공기 중에서 오염물질이 지표에 침적되는 양(Flux)은 건성침적속도(V_d)와 오염물질 농도(C)의 곱으로 식 (1)과 같이 산출된다.

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

건성침적속도는 오염물질이 지표면에 도달할 때까지 받는 각 저항 값, 즉 R_a는 공기역학적 저항(aerodynamic resistance), R_b는 점성층 저항(quasi-laminar sublayer resistance), R_c는 지표면 또는 식물체 저항(total surface or residual resistance)의 세가지 저항의 합인 역수로 표현된다.

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \tag{2}$$

각 저항값의 파라미터 산출과정은 이중범 등(2001)의 연구에 잘 나타나있으며, 이번 연구에서 사용한 파라미터들을 요약하면 다음과 같다.

1) 공기역학적 저항

공기역학적 저항(R_a)은 지표에서의 공기역학적 저항으로, 모든 물질에 대해 동일한 값을 가지며, Wesely and Hicks(1977)가 제시한 식 (3)을 이용하여 구할 수 있다.

$$R_a = \frac{\ln(z/z_0) - \psi}{Ku_*} \tag{3}$$

여기서, z₀는 지표면 거칠기 길이(m), z=측정고도(m), u_{*}는 마찰속도(m/s), k는 Von-karman constant, ψ는 안정도 보정 함수이다.

2) 점성층 저항

점성층 저항(R_b)은 지표면과 접촉된 얇은 층에서 발생하는 저항으로 Wesely(1989)가 제안한 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$R_b = \frac{2}{Ku_*} (S_c)^{2/3} \tag{4}$$

Table 1. Summary of R_c parameters.

Parameter	Equation	Comment
R_{sw}	$R_{sw} = R_{min} \left[1 + \left(\frac{200}{0.1 + G} \right)^2 \right] \left[\frac{400}{T_c(40 - T_c)} \right]$	Stomatal resistance to water R_{min} = minimum bulk canopy stomatal resistance for water vapour, G = solar irradiation (W/m^2), T_c = surface temperature ($^{\circ}C$)
R_s	$R_s = R_{sw} \frac{D_{H2O}}{D_x}$	Stomatal resistance D_x = Molecular diffusivity of gas x in air
R_m	$R_m = \frac{1}{\frac{H_x^*}{3000} + 100f_{ox}}$	Mesophyll resistance H_x^* = Henry number, f_{ox} = reaction coefficient
R_{lu}	$R_{lu} = \frac{R_{lu}}{\frac{H_x^*}{10^5} + f_{ox}}$	Cuticular resistance H_x^* = Henry number, f_{ox} = reaction coefficient
R_{dc}	$R_{dc} = \frac{100 \left(1 + \frac{1000}{G + 10} \right)}{1 + 1000S_{ter}}$	Aerodynamic resistance to lower canopy G = solar irradiation (W/m^2) S_{ter} = slope in radians of the local terrain $S_{ter} = 0$ in this study
R_{cl}	$R_{cl} = \frac{l}{\frac{H_x^*}{10^5 R_{clS}} + \frac{f_{ox}}{R_{clO}}}$	Resistance of the exposed surfaces in the lower canopy H_x^* = Henry number, f_{ox} = reaction coefficient
R_{ac}	-	Aerodynamic resistance to ground
R_{gs}	$R_{gs} = \frac{1}{\frac{H_x^*}{10^5 R_{gsS}} + \frac{f_{ox}}{R_{gsO}}}$	Ground resistance H_x^* = Henry number, f_{ox} = reaction coefficient

※ Values for R_{min} , R_{lu} , R_{clS} , R_{clO} , R_{ac} , R_{gsS} , R_{gsO} referred Wesely (1989) and summarized the values in table 3.

여기서 S_c 는 Schmidt number이다.

3) 지표면 저항

지표면 저항 (R_c)은 지표면의 식생상태 즉, 토지이용도에 따라서 큰 차이가 있다. Wesely (1989)는 여기에 관여하는 여러 저항들로부터 식 (5)를 제시하였으며, 각 파라미터를 구하는 식은 표 1과 같다.

$$R_c = \left[\frac{1}{R_s + R_m} + \frac{1}{R_{lu}} + \frac{1}{R_{dc} + R_{cl}} + \frac{1}{R_{ac} + R_{gs}} \right]^{-1} \quad (5)$$

2. 2. 3 에어로졸 침적속도

이번 연구에서 사용한 에어로졸의 침적속도는 Walcek *et al.* (1986)를 토대로 대기가 안정, 불안정한 경우 각각에 대해서 다음 식 (6), (7)을 이용하여 계산하였으며, 대기안정도는 Monin-Obukhov length scale (L)을 통해 결정하였다. 기존의 연구 논문에 따르면 (Zhang *et al.*, 2001) 입자사이즈에 따라 침적속도가 크게 달라지며, 따라서 이번 연구에서는 입자크기를 $2.5 \mu m$ 로 선택하고, 시료 채취시에도 해당 크기

의 절단 입경으로 설계된 사이클론을 장착하여 농도를 측정하였다.

$$\frac{z}{L} \geq 0 \text{ (대기가 안정한 경우), } V_d = \frac{u_*}{500} \quad (6)$$

$$\frac{z}{L} < 0 \text{ (대기가 불안정한 경우),}$$

$$V_d = \frac{u_*}{500} \left[1 + \left(\frac{300}{-L} \right)^{2/3} \right] \quad (7)$$

여기서, Z = 측정고도, L = Monin-Obukhov lengths (m), u_* = 마찰속도 이다.

2. 2. 4 토지이용도

Wesely (1989)에 따르면 계절을 식물성장이 활발한 여름, 추수전의 초가을, 눈이 없고 서리가 내린 후의 겨울, 항상 지면이 얼어있고 눈이 존재하는 겨울, 부분적으로 풀이 자라는 과도기적인 봄으로 분류하였으며, 토지형태 역시 도시, 시골, 산림, 농지, 초지,

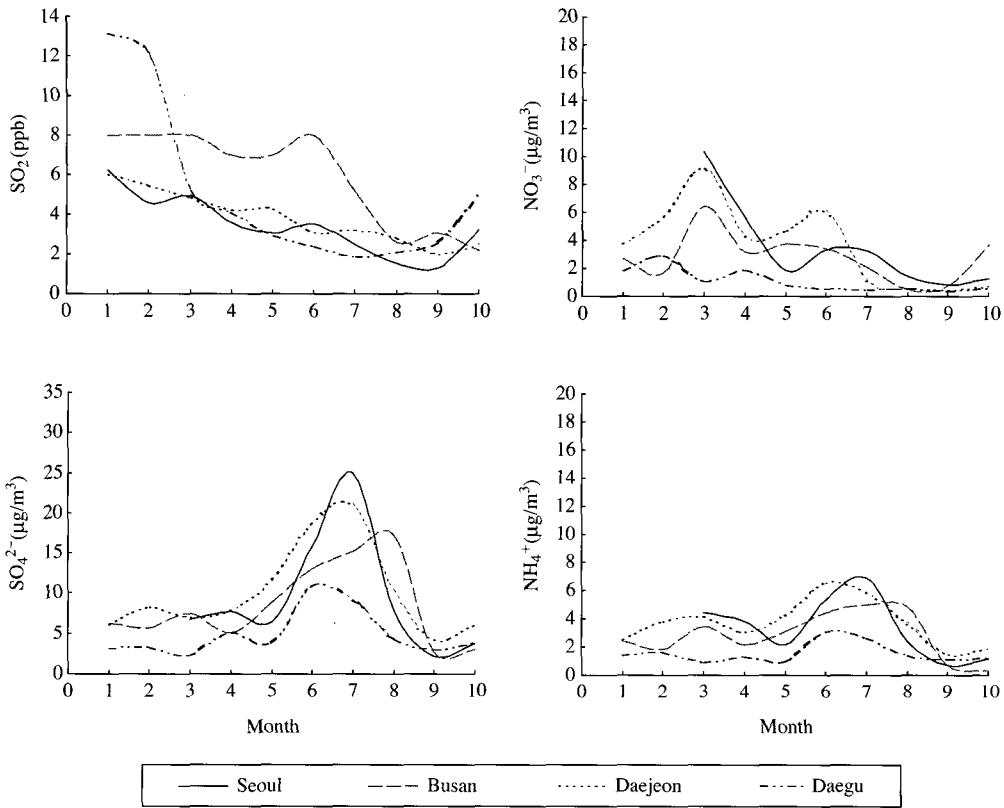


Fig. 1. Monthly variation of ambient SO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ concentration (January through October 2005).

Table 2. Land use categories and area. (unit: km²)

	Total area	Agricultural land	City	Forest
Seoul	606	35	415	156
Busan	758	129	260	370
Daejeon	540	90	155	295
Daegu	886	161	238	487

설면, 수면 등으로 세분화 하고 있다. 이번 연구에서는 4개 지역의 토지이용도를 표 2와 같이 정리하였으며(국립환경과학원, 2005), 계절은 눈이 존재하는 겨울을 제외한 4계절로 구분하여 각 토지이용 및 계절변화에 따른 침적속도를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오염물질 농도

대상오염물질의 공간 및 시간에 따른 농도변화는

그림 1과 같다. SO_2 농도는 난방연료 사용의 영향으로 겨울에 높은 농도를 보이고 있으며, 1월에 최고농도 8.4 ppb 그리고 9월에 최저농도 2.2 ppb를 나타내었다. 반대로 SO_4^{2-} 농도는 여름에 높은 값을 나타내었으며, 최고농도는 7월의 17.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. Sulfate와 달리 NO_3^- 농도는 봄철에 높고 여름과 가을에는 낮은 농도를 보이고 있으며, 최고농도는 3월의 6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 최저농도는 9월의 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. HNO_3 의 경우 서울과 부산 지역에서 4, 8, 10월 세차례에 걸쳐 측정된 결과 서울은 평균 0.84 ppb, 그리고 부산은 0.38 ppb의 농도를 보였다. 질산과 암모니아는 필터 팩 후단을 사용하여 채취하였으며, 따라서 채취 중에 계속해서 첫 번째 단으로부터 휘발되어 후단에서 채집되는 NO_3^- 와 NH_4^+ 에 의한 오차가 발생하게 된다. 그러나 이번 연구에서는 총량 측면에서 입자상 NO_3^- 와 NH_4^+ 를 보완하고 기체 분율에 대한 정보를 얻기 위해 이들을 구분하여 정리하였다(김진영 등,

2003).

3.2 건성침적량 산정

3.2.1 건성침적속도 (V_d)

오염물질 SO_2 , HNO_3 , aerosol 각각에 대한 침적속도의 일변화를 계산한 결과는 그림 2와 같다. 그림의

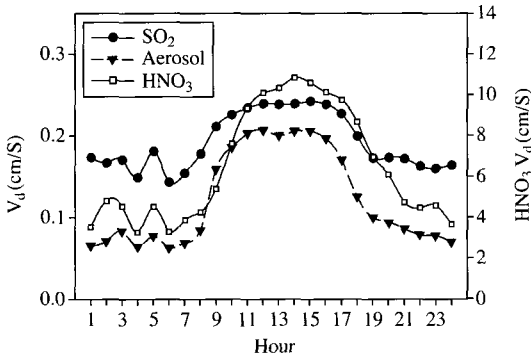


Fig. 2. Diurnal variation of hourly averaged deposition velocity.

시간평균 침적속도는 서울기상관측소(서울시 종로구)의 기상자료(시간평균)를 활용하였으며, 기간은 2005년 4월 15일부터 24일까지 봄철 $PM_{2.5}$ 집중측정 기간과 동일한 날짜를 선정하여 분석하였다. 낮시간 동안에 발달하는 난류의 영향으로 에어로졸, HNO_3 , SO_2 는 모두 오후 1시에서 3시를 중심으로 높은 침적속도를 유지하는 경향을 보이고 있다. SO_2 의 침적속도는 지표면의 형태 및 습윤상태, 온도에 상당히 민감하게 작용하므로 그 변화경향이 다양하게 나타나는 것으로 알려져 있다(Peters *et al.*, 2002).

그림 3에는 2005년 1월부터 10월까지 각 지역의 기상자료를 활용하여 SO_2 , HNO_3 , 그리고 에어로졸 침적속도에 대한 월평균값을 나타내었으며, 각 물질에 대한 2005년(1~10월) 평균값을 표 4에 정리하였다.

월평균 침적속도의 계절변화를 살펴보면 SO_2 는 여름철에 최고속도를 보이는 반면 HNO_3 는 봄철에 높은 침적속도를 보이는 것으로 나타났다. 식물의 성장이 활발한 여름에는 기공저항값이 증가함에 따라 높은 침적속도가 발생하는 것이 일반적인 변화양상

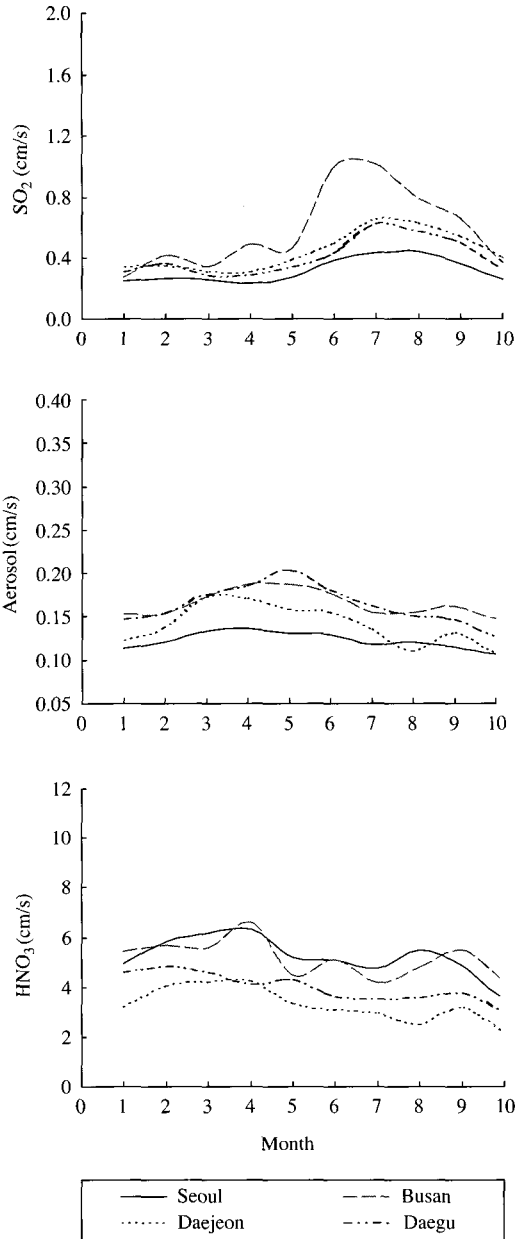


Fig. 3. Monthly variation of dry deposition velocities involving SO_2 , HNO_3 and aerosol (January through October 2005).

이지만 이번 연구에서 HNO_3 는 Wesely and Hicks (2000)의 일반적인 가정에 따라 지표면 저항을 0으로 산정하였으며, 이에 따라 공기역학적 저항 및 풍

Table 3. Input resistances for computations of surface resistance.

Season		Resistance						
		R _{min}	R _{lu}	R _{ac}	R _{gsS}	R _{gsO}	R _{elis}	R _{elo}
Spring	Agriculture	120	4000	50	150	150	4000	1000
	City	9999*	9999	100	500	300	9999	9999
	Forest	190	3000	1500	200	300	3000	700
Summer	Agriculture	60	2000	200	150	150	2000	1000
	City	9999	9999	100	400	300	9999	9999
	Forest	100	2000	2000	100	100	2000	1000
Autumn	Agriculture	120	4000	50	150	150	4000	1000
	City	9999	9999	100	500	300	9999	9999
	Forest	190	3000	1500	200	300	3000	700
Winter (no snow)	Agriculture	240	9999	10	150	150	9999	1000
	City	9999	9999	100	400	300	9999	9999
	Forest	500	8000	1500	200	300	6000	600

*9999 indicate that there is no air-surface exchange via that resistance pathway

Table 4. Arithmetic means and the range of dry deposition velocity for sampling period (January through October 2005).
(unit: cm/s)

Species	Seoul		Busan		Daejeon		Daegu		Avg.
	Mean ± S.D.	Range	Mean ± S.D.	Range	Mean ± S.D.	Range	Mean ± S.D.	Range	
SO ₂	0.31 ± 0.16	0.17 ~ 1.34	0.53 ± 0.53	0.16 ~ 3.57	0.42 ± 0.26	0.17 ~ 2.32	0.39 ± 0.23	0.16 ~ 2.31	0.4
HNO ₃	5.14 ± 1.70	1.49 ~ 11.07	5.05 ± 2.04	0.95 ~ 14.80	3.15 ± 1.40	1.13 ~ 10.89	3.99 ± 1.57	1.07 ~ 10.05	4.3
Aerosol	0.12 ± 0.02	0.03 ~ 0.17	0.16 ± 0.04	0.05 ~ 0.25	0.13 ± 0.05	0.03 ~ 0.25	0.16 ± 0.05	0.03 ~ 0.29	0.1

속이 HNO₃의 침적속도를 결정하는 주 인자로 작용하게 되었다. 이런 이유로 HNO₃는 SO₂와 다른 계절 변화를 보이고 있으며 (김진영 등, 2003; Puxbaum and Gregori, 1998), 에어로졸은 미미한 계절변화를 나타내었다.

2005년 전체지역의 SO₂ 평균 침적속도는 0.4 cm/sec, HNO₃의 경우 4.3 cm/sec, 그리고 에어로졸의 평균 침적속도는 0.1 cm/sec로, 이산화황의 경우 부산지역의 침적속도가 다른 지역에 비해 상당히 높은 것으로 나타났다. 이종범 등(2001)에 따르면 우리나라 8개 도시지역의 이산화황 건성침적속도를 산정한 결과 (V_d=0.59 cm/s) 내륙보다 해안지방에서 비교적 높은 속도를 보이는 것으로 조사되었으며, 이는 지형 효과로 인해 발생하는 강한 바람에 의한 영향인 것으로 판단하였다. Brook *et al.* (1999)에 따르면 1996년 미북동부지역의 월평균 침적속도를 산정한 결과, SO₂는 0.2~3.0 cm/sec, HNO₃는 0.5~6.0 cm/sec, 그리고 SO₄²⁻는 0.05~1.5 cm/sec의 범위를 나타내었으며, 2004년 Clingmans Dome (Great smoky mountains

national park, USA)에서 건성침적물을 관측한 결과 SO₂의 침적속도는 평균 0.4 cm/sec, HNO₃는 3.0 cm/sec, 에어로졸은 0.15 cm/sec로 나타났다(USEPA, 2005). 이러한 값들은 그 연구방법이나 가정에 차이가 존재하지만 이번 연구결과와 비교할 때, SO₂와 에어로졸의 경우 근사한 수준의 침적속도를 보이고 있으며, HNO₃의 경우 약간 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 앞에서 언급한대로 HNO₃의 지표면 저항을 고려하지 않아 침적속도가 증가했을 가능성이 있으며, 이후 연구에서 이에 대한 저항수식의 보완이 필요할 것으로 사료된다.

3. 2. 2 건성침적량 산정 결과

측정기간 중 전체지역에 대한 평균 건성침적량은 SO₂가 4.4 mg/m² · day, HNO₃는 5.4 mg/m² · day, 입자상물질 중 SO₄²⁻가 1.0 mg/m² · day, NH₄⁺가 0.4 mg/m² · day, NO₃⁻가 0.4 mg/m² · day로 나타났다. 입자상 물질에 의한 SO₄²⁻의 평균침적량은 SO₂에 비해 비교적 적은 수준을 보이고 있으며, 이는 기존의

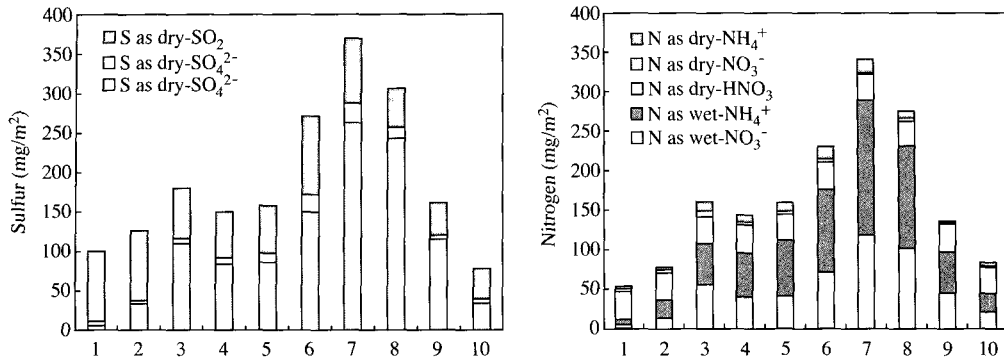


Fig. 4. Variation of monthly averaged wet and dry sulfur and nitrogen deposition for the sites-January through October 2005 (NH₃, NO₂, PAN and organic S, N deposition were not measured).

Table 5. Wet and dry sulfur and nitrogen deposition for the sites (January through October 2005). (unit: g/m²)

	Seoul	Busan	Daejeon	Daegu
Sulfur	1.7	2.5	1.9	1.5
-wet SO ₄ ²⁻	1.25 (73)*	1.26 (50)	1.24 (64)	0.77 (52)
-dry SO ₄ ²⁻	0.1 (6)	0.12 (5)	0.13 (7)	0.07 (5)
-dry SO ₂	0.35 (21)	1.14 (45)	0.56 (29)	0.65 (43)
Nitrogen	2.1	1.9	1.6	1.0
-wet NO ₃ ⁻	0.56 (27)	0.6 (31)	0.53 (33)	0.34 (34)
-wet NH ₄ ⁺	0.68 (33)	0.89 (46)	0.75 (46)	0.38 (38)
-dry HNO ₃	0.7 (35)	0.33 (17)	0.2 (12)	0.22 (22)
-dry NO ₃ ⁻	0.03 (1)	0.03 (1)	0.03 (2)	0.01 (1)
-dry NH ₄ ⁺	0.09 (4)	0.1 (5)	0.11 (7)	0.05 (5)

*number in parenthesis shows percent of the nitrogen and sulfur deposition measured in this study.

문헌들과도 일치하는 결과이다(Puxbaum and Gregori, 1998). 다른 질소관련 침적물 NH₄⁺, NO₃⁻에 대한 HNO₃의 비율은 15로 상당히 높은 침적물을 보이고 있다.

그림 4는 각 지역의 SO₄²⁻에 대한 습성침적량(국립환경과학원, 2005)과 앞에서 구한 SO₂ 및 SO₄²⁻에 대한 각각의 건성침적량(dry-SO₂, dry-SO₄²⁻)을 Sulfur로 환산하여 2005년 1월부터 10월까지 월별로 비교하여 나타난 것이다. 황성분에 대한 전체적인 산성침적량은 습성에 의한 비중이 건성에 비해 높은 것으로 나타났으며, 특히 강우가 심한 여름철에 그 차이가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. Sulfate에 의한 황침적은 대기중 농도변화 경향과 마찬가지로 여름에 높은 침적량을 보이고 있으며, SO₂의 경우 sulfate에 비해 그 변화가 뚜렷하지는 않지만 역시

침적속도와 마찬가지로 여름철에 증가하는 경향을 보이고 있으며, 연료사용량이 증가하는 겨울철 역시 높은 침적량을 나타내었다. 또한 NO₃⁻, NH₄⁺에 대한 습성침적량과 앞에서 구한 NO₃⁻, HNO₃, NH₄⁺에 대한 각각의 건성침적량을 Nitrogen으로 환산하여 그림 4에 나타내었다. Sulfur의 경우와 마찬가지로 습성에 의한 비중이 건성에 비해 높은 것으로 나타났으며, 특히 강우가 심한 여름철에 그 차이가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. Nitrate에 의한 건성 침적은 대기중 농도변화와 마찬가지로 봄철에 높은 침적량을 보이고 있으며, ammonia의 경우 역시 여름철에 침적량이 증가하는 것을 알 수 있다.

표 5는 황과 질소성분에 대한 전체 침적량과 각 성분별 기여도를 백분율로 표시한 것이다. 부산의 경우 황성분에 대한 총침적량이 2.5 g/m²로 내지점 중

에서 가장 높은 값을 보이고 있으며, 이는 우리나라의 남동지역에서 황침적량이 최대값을 나타내고 있는 Park *et al.* (2000)의 결과와도 일치한다. 황화합물을 황으로(S) 환산하면 습성침적물중의 SO_4^{2-} 성분의 황(Sulfur)이 총 황(Sulfur)침적량 중 가장 큰 비중을 차지하는 것으로 나타났다. 그 뒤를 이어 가스상 SO_2 의 황(Sulfur), 건성침적물 SO_4^{2-} 의 황(Sulfur)순으로 나타났으며 이는 미국에서 조사된 결과와도 유사하다(USEPA, 2004). 그러나, 총질소 침적물의 경우 wet- NH_4^+ 의 질소(Nitrogen)가 차지하는 비중이 가장 큰 것으로 나타나 USEPA (2004)의 Wet- NO_3^- 와는 차이를 보이고 있다. 이는 앞에서 측정한 HNO_3 의 침적속도가 다른 문헌결과와 비교해 높은 값을 보인 결과로 추정되나 이후 다양한 지역에 대한 장기간의 침적속도 및 침적률에 대한 연구를 통해 보완해야 할 것으로 사료된다.

이번 연구에서 전체 침적량에 대한 건성침적물이 차지하는 평균비율은 황(Sulfur)과 질소(Nitrogen) 성분에 대해 각각 40%와 28%를 나타내었다. CASTNet (Clean Air Status and Trends Network, EPA)에서는 1991년부터 2001년까지 미북동지역의 산성침적량을 측정한 결과, 건성침적량이 총질소침적량의 평균 32% (20~50%)를 차지하는 것으로 나타났으며, 그 중에서 HNO_3 가 26%로 가장 큰 비중을 차지하는 것으로 나타났다(Butler *et al.*, 2005). 이번 연구 결과, 표 5에서 보는 바와 같이 건성침적량의 비중은 평균 28% (21~40%)로 평가되었으며, 역시 HNO_3 가 평균 21%로 가장 큰 구성비를 보였다. 그러나, CASTNet의 경우와 마찬가지로 이번 연구에서는 NH_3 , NO_2 , PAN(peroxyacetyl nitrate)와 같은 물질들이 대상에 포함되지 않았으며, 특히 NH_3 와 NO_2 의 경우 질소 건성침적량의 상당한 부분을 차지하는 것으로 알려져 있어(Cape *et al.*, 2004) 향후 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 이번 연구에서 제시한 입자상 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 건성침적량은 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 침적만을 고려한 결과이며, 실제 $2.5\mu\text{m}$ 보다 큰 입자의 침적량 기여도를 포함하는 전체 건성침적량은 이보다 높을 것으로 기대된다.

4. 결 론

우리나라 도시 지역의 황과 질소성분에 대한 총

침적량을 산정하기 위해 이번 연구에서는 해당 지역에 대한 오염물질 농도 및 기상자료와 토지이용에 대한 정보를 활용하여 간접추정법을 이용한 건성침적속도 및 침적량을 산출하였다. 그 결과 2005년 서울, 부산, 대전, 대구 지역의 건성침적물 평균 침적속도는 SO_2 가 0.4 cm/sec, HNO_3 가 4.3 cm/sec, 에어로졸은 0.1 cm/sec로 나타났으며, 부산지역의 침적속도가 다른 지역에 비해 높은 것으로 나타났다. 2005년 1월부터 10월까지의 평균 건성침적량은 SO_2 가 4.4 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{day}$, HNO_3 는 5.4 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{day}$, 입자상물질 중 SO_4^{2-} 가 1.0 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{day}$, NH_4^+ 가 0.4 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{day}$, NO_3^- 가 0.4 $\text{mg/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 나타났다. Sulfate와 Ammonium에 의한 침적은 대기중 농도변화 경향과 마찬가지로 여름철에 최대 침적량을 보였으며 Nitrate에 의한 건성 침적 역시 농도변화와 마찬가지로 봄철에 침적량이 증가하였다.

황과 질소에 대한 2005년(1~10월) 네 지역에서의 총침적량은 황성분의 경우 1.9 g/m^2 , 질소성분의 경우 1.7 g/m^2 로 나타났으며, 전체 황침적량(습성+건성)에 대한 건성침적물의 기여율은 서울, 부산, 대전, 대구 지역에서 각각 27, 50, 36, 48%, 그리고 질소 성분에 대해 각각 40, 23, 21, 28%를 나타내었다.

이번 연구에서는 질소침적량에 상당 부분을 차지하는 NO_2 와 NH_3 가스에 대한 고려가 이루어지지 않았으며, 따라서 향후 이들 성분을 포함한 보다 다양한 지형에서의 산성침적에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원 (2005) 산성침적물 모니터링과 생태계 영향 조사(II), 129-160.
- 김진영, 김영성, 이승복, 문길주 (2003) 황해 지역의 질소와 황 침적 추정, 한국대기환경학회지, 19(2), 217-229.
- 이종범, 김용국, 박일환 (2001) 우리나라 도시지역의 SO_2 건성침적 플럭스 산출, 한국환경과학회지, 10(1), 1-7.
- 최진수 (2004) 물표면 매체 채취기를 이용한 팔당호 지역의 건성침적량의 산출, 안양대학교 환경공학과 석사 학위논문, 7-12.
- Andersen, H.V. and M.F. Hovmand (1999) Review of dry deposition measurements of ammonia and nitric

- acid to forest, *Forest Ecology and Management*, 114, 5-18.
- Butler, T.J., G.E. Likens, F.M. Vermeylen, and B.S.B. Stunder (2005) The impact of changing nitrogen oxide emissions on wet and dry nitrogen deposition in the northeastern USA, *Atmos. Environ.*, 39, 4851-4862.
- Brook, J.R., L. Zhang, Y. Li, and D. Johnson (1999) Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of dry deposition over North America. Part II: review of past measurements and model results, *Atmos. Environ.*, 33, 5053-5070.
- Cape, J.N.T., Y.S. Tang, V. Dijk, N. Love, L. Sutton, and M.A. Palmer (2004) Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. *Environmental Pollution*, 132, 469-478.
- Cobourn, W.G., K.L. Gaiu, S. Tambe, L. Suhan, and E. Saltik (1993) Laboratory measurements of sulfur dioxide velocity on marble and dolomite stone surfaces, *Atmos. Environ.*, 27, 193-201.
- Erisman, J.W., G. Draaijers, J. Duyzer, P. Gofschreuder, N. Vanleeuwen, F. Romer, w. Ruijgrok, P. Wyers, and M. Gallagher (1997) Particle deposition to forests—summary of results and application. *Atmos. Environ.*, 31, 321-332.
- 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.
- Hicks, B.B., D.D. Baldocchi, T.P. Meyers, R.P. Hosker, and D.R. Matt (1987) A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities, *Water Air Soil Pollut.*, 36, 311-30.
- NAPAP (1991) Acidic deposition : State of Science and Technology, P.M. Irving ed., Vol. 1, Report 6.
- Park, S.U., H.J. In, S.W. Kim, and Y.H. Lee (2000) Estimation of sulfur deposition in South Korea, *Atmos. Environ.*, 34, 3259-3269.
- Park, S.U. and Y.H. Lee (2002) Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 619-628.
- Peters, N.E., T.P. Meyers, and B.T. Aulenbach (2002) Status and trends in atmospheric deposition and emissions near Atlanta, Georgia, 1986-99, *Atmos. Environ.*, 36, 1477-1588.
- Puxbaum, H. and M. Gregori (1998), Seasonal and Annual deposition rates of sulphur, nitrogen and chloride species to an oak forest in north-eastern austria, *Atmos. Environ.*, 32 (20), 3557-3568.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2004) Clean Air Status and Trends Network (CASTNET), 2003 annual report, MACTEC Engineering and Consulting Inc, Florida, 21-27.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2005) Cloud and Dry Deposition Monitoring, Great Smoky Mountain National Park-Clingmans Dome, TN-2004, MACTEC Engineering and Consulting Inc, Florida, 18-21.
- Wesely, M.L. and B.B. Hicks (1977) Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation, *J Air Pollut. Control Assoc.*, 27, 1110-1116.
- Walcek, C.J., R.A. Brost, J.S. Chang, and M.L. Wesely (1986) SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmos. Environ.*, 20(5), 949-964.
- Wesely, M.L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23(6), 1293-1304.
- Wesely, M.L. and B.B. Hicks (2000) A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmos. Environ.*, 34, 2261-2282.
- Zhang, L., S. Gong, J. Padro, and L. Barrie (2001) A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module, *Atmos. Environ.*, 35, 549-560.