

## SM25) Development and Application of Dry Deposition Sampler 건식침적장치의 개발동향과 그 응용

이승목

이화여자대학교 환경공학과

### 1. 서론

보통 건식 침적과 습식 침적으로 구분되는 대기 침적은 지난 수년간 침적된 물질이 환경에 미치는 영향에 대한 관심으로 인하여 많은 연구가 이루어졌다. 대기 침적은 대기로부터 자연계의 표면들까지 대기중 유해물질들이 미치는 영향과 그들의 이동을 조절하는 중요한 기작의 하나이다. 예를 들면, 미시건 호수(Lake Michigan)에서 현재 각각 납과 PCB (Poly Chlorinated Biphenyl)의 부하 중 약 95 %와 58 %가 대기 침적에서 유래되었다고 보고되었다. 대기중 오염물질들이 미치는 악영향으로 건식 침적의 중요성이 차츰 크게 인식되고 있음에도 불구하고 아직도 많은 불확실성이 건식 침적을 측정하고 계산하는데 사용되는 방법들에 존재하고 있다.

건식 침적의 정량화(quantification)는 공간과 시간의 큰 변화 그리고 지표면과 대기 사이의 상호 반응이 침적되는 물질의 양에 커다란 영향을 미칠 수 있기 때문에 어렵다.

건식 침적을 측정하기 위한 대체 표면(surrogate surface)의 사용은 침적된 물질들을 직접적으로 평가함으로써 측정된 자료와 모델을 통해 계산된 자료 사이의 비교가 가능하기 때문에 차츰 그 중요성이 증가되고 있는 기술이다.

현재까지는 Teflon 판, 여러 형태의 여지, 폴리에틸렌 통, 그리고 petri dish와 같은 고체 표면(solid surface)들을 대체 표면들로 사용하였다. 이와 같은 연구들은 포집 기기의 기하학적 형태가 포집되는 물질의 양에 상당히 큰 영향을 미친다는 것을 보여주었다.

Noll과 그 외에 의해서 진행된 건식 침적 연구는 부드러운 칼날 모서리 판(smooth knife-edge plate) 위에 놓여진 그리스가 얇게 입혀진 strip이 입자(particle)상의 건식 침적 측정에 사용될 수 있다는 것을 보여주었다. strip에 얇게 입혀진 그리스는 입자의 퇴적을 막고 strip 표면의 기하학은 풍동 터널(wind tunnel) 연구로부터 개발된 평판 경계층 모델(flat plate boundary layer model)의 적용을 가능하게 한다.

이와 같은 형태의 표면을 사용하여 측정된 건식 침적을 이와 동시에 측정된 완전한 입경 분포(size distribution) 자료를 다단계 모델(multi-step model)에 사용하여 계산된 건식 침적과 서로 비교한 결과 상당히 일치하였다.

고체 표면과 비교할 때 물표면 매체는 몇 가지 독특한 특성을 나타낸다. 가스상 오염물질들의 물로의 침적은 대기와 물표면에서 오염물질들의 저항에 의해 결정되고 미량 금속과 같은 비휘발성 물질들은 순환되지 않고 물로 완전히 침적된다.

수표면으로의 건식 침적은 생태계에서 오염물질들이 거동하는 방향과 양을 결정하는 중요한 기작중의 하나이다. 이와 같이 물표면이 가지는 장점들과 중요성에도 불구하고 물이 건식 침적의 포집 표면으로서는 거의 사용되지 아니하였다. 그러므로 대기중에서 가스상과 입자상으로 존재하는 화합물들의 건식 침적을 측정하기 위하여 물 표면 매체를 이용한 포집 기기의 개발은 중요하다고 하겠다.

이 논문에서는 현재까지 개발되어온 건식침적 측정 기기를 그 방법에 따라 나누어서 비교하고 측정한 예를 소개하고자 한다.

### 2. 측정 방법

#### 2. 1 측정 방법

##### 2. 1. 1 미기상학적 방법 (Micrometeorological Methods)

##### 1) Eddy Correlation

이 방법은 빠른 반응 센서를 설치하여 측정하는 방법이다. 센서는 수직방향 풍속( $w'$ )의 변동량과 오염물질 농도의 변동량 ( $C'$ )을 측정한다. 이 측정값을 이용하여 다음과 같이 침적량 (flux)을 계산한다.

$$F = w'C'$$

이 방법은 적절하게 정확하고 15-60 분 간격으로 침적량 (flux)을 계산하여 주지만 각 오염물질별 센서의 가격이 비싸고 검출한계(detection limit)의 문제를 안고 있다. 또한, 센서가 넓은 영역의 오염물질을 측정하지 못하고 있다. 이 방법은 침적표면이 균일하다고 가정할 수 있는 경우에 잘 적용된다.

## 2) Aerodynamic Gradient Method

침적량(flux)을 결정하기 위하여 침적 표면위의 농도 구배(gradient)를 측정하는 방법으로 농도는 서로 다른 두 지점이나 더 많은 지점에서 측정되고 침적량은 다음 식으로 계산된다.

$$F = -K(dC/dz)$$

여기서, K: 와류 확산계수 (eddy diffusivity).

이 방법은 농도가 정확하게 측정되어야 침적량 (flux)의 미세한 차이가 측정될 수 있는데 이것이 어렵기 때문에 문제가 된다. 건식침적은 주로 viscous sublayer에서 일어나는 것이 rate-limiting step이기 때문에 대부분의 농도구배가 거의 표면 부근에서 일어난다고 할 수 있다. 이것은 측정 가능한 농도 구배가 얻어지려면 농도 측정이 표면에 가까울수록 좋다는 것을 의미한다.

### 2. 1. 2 Surface Wash Methods

건식침적을 표면에 직접 혹은 간접적으로 침적되는 양을 측정하여 분석하는 방법이다.

#### 1) Throughfall Method

Throughfall이란 숲이나 나무의 줄기에서 떨어지는 물이나 나무통을 따라 흐르는 물을 의미한다. 나무 숲을 지나가는 빗물의 양과 성분을 분석하여 숲으로 침적되는 전침적(wet+dry)이 측정된다. 숲이 아닌 open field에서 측정되는 습식침적을 전침적과 비교하면 건식침적에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이 방법의 가장 큰 문제점은 canopy exchange processes이다. 즉 침적되는 오염물질이 숲의 식물과 반응을 일으키는 물질인 경우 측정되는 전침적의 양에 오차가 생기게 되는 것이다. 또 하나의 문제점은 공간적 변동량이 크다는 점이다.

#### 2) Surrogate Surface Methods

Surrogate surface 방법은 침적되는 표면과 유사한 대체표면을 사용하거나 침적되는 현상을 규명할 수 있는 대체표면을 사용하는 방법으로 건식침적을 측정하는 방법이다.

건식 침적을 측정하기 위한 대체 표면(surrogate surface)의 사용은 침적된 물질들을 직접적으로 평가함으로써 측정된 자료와 모델을 통해 계산된 자료 사이의 비교가 가능하기 때문에 차츰 그 중요성이 증가되고 있는 기술이다.

현재까지는 Teflon 판, 여러 형태의 여지, 폴리에틸렌 통, 그리고 petri dish와 같은 고체 표면(solid surface)들을 대체 표면들로 사용하였다. 주로 고체 표면을 사용한 경우는 입자상만의 건식침적량을 측정하기 위한 것으로 이와 같은 연구들은 포집 기기의 기하학적 형태가 포집되는 물질의 양에 상당히 큰 영향을 미친다는 것을 보여주었다. 최근에 개발된 물표면 건식침적기의 경우, 입자상과 가스상의 침적을 동시에 측정할 수 있으며 또한 오염물질이 물 표면에 침적된 후에 일어나는 반응을 모두 고려할 수 있기 때문에 건식침적이 수질오염에 미치는 영향을 고려할 때 필요한 중요한 자료를 제공할 수 있는 것으로 알려져 있다.

### 2. 1. 3 Inferential Technique

이 방법은 상시 측정되는 대기중 오염물질의 농도와 기상자료를 이용하여 건식침적량을 추정하는 방법이다. 이 방법은 습식침적에는 연관성이 많은 것으로 알려져 있으나 건식침적의 경우, 건식침적 속도를 추정하는 방법에 오차가 심할 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 입자상 물질의 경우 거대입자의 건식침적이 중요한 것으로 알려져 있는데 거대입자의 농도 측정의 문제점으로 인하여 추정값의 오차가 측정값과 차이가 심한 것으로 알려져 있다.

이 논문에서는 이와 같은 여러 가지 건식침적의 측정방법 중에서 대체표면 방법에 대하여 개발된 측정기기를 소개하고 그 측정 예를 알아본다.

## 2. 2 측정 기기

### 2. 2. 1 물 표면 매체 측정기

물 표면 매체 기기는 다음의 구성 성분들로 이루어져 있으며 이를 사용한 연구 결과는 여러 논문에서 보여지고 있다.

#### 1) 물 표면 매체 지지대 (water surface holder)

물 표면 매체 지지대의 모양은 공기 흐름의 분열을 방지하고 다른 매끄러운 표면을 가진 포집 기기들과의 비교가 가능하도록 선택되어 있다. 물 표면 매체 지지대는 입경이 50 cm 이고 포집기의 기하학으로 발생하는 공기 흐름의 분열을 최소화하기 위하여 10° 보다 작은 입사각을 지닌 앞쪽 가장자리 (leading edge)를 가지는 airfoil 형태를 지니고 있다. 이 기하학은 침적면 위로 잘 조절된 경계층 (boundary layer)을 형성함으로써 최소한의 공기 흐름 분열을 가능케 한다. 물 표면 매체 판은 물 표면 매체 지지대의 안에 맞추어지고 지지대와 판 사이에 간격을 줌으로써 판으로부터 넘쳐흐르는 물이 사발 모양의 물 표면 매체 지지대의 밑바닥으로 원활히 흘러가도록 되어 있다. 지지대의 밑바닥을 통하여 흘러나온 물을 펌프를 사용하여 다시 물 표면 매체 판으로 순환시키기 위해 물통으로 흘러 보낸다.

#### 2) 물 표면 매체 판 (water surface plate)

물 표면 매체 판을 판 안에 채워져 있는 물의 높이가 물 표면 매체 지지대의 가장자리 표면과 같게 되는 높이로 물 표면 매체 지지대의 안쪽에 맞추어져 있다. 물 표면 매체 판은 아크릴로 만들어졌고 입경이 37 cm이고 두께가 1 cm 이며 그 중 0.5 cm 의 깊이에 540 mL의 물이 채워진다. 판의 바깥쪽 가장자리에 만들어진 weir는 물의 표면 장력에 의하여 판의 수위가 지지대의 표면보다 높아지는 것을 방지하여 준다. 물은 판의 중앙으로 들어가고 가장자리의 weir를 넘어서 흘러내려가며 펌프에 의해 500 mL/min의 유속으로 유지되면서 계속해서 순환된다. 물의 물 표면 매체 판에서의 체류 시간은 약 1분 정도이다.

#### 3) 물 순환 시스템 (water recycle system)

물 표면 매체 판에서 일정한 수위를 유지시키기 위하여 물 순환 시스템이 설계되어 있다. 탈이온화된 시약급(deionized reagent grade) 물이 포집 표면으로 사용된다. 4 L 용량의 시료 포집병은 물 표면 매체 지지대의 밑바닥과 연결된 관과 물 표면 매체 판의 중앙으로 물을 끌어올리는 펌프와 연결되고 있고 펌프는 Teflon 관을 통해 포집병에 모아진 물을 다시 판의 중앙으로 끌어올림으로써 계속해서 물을 순환시킨다. 물 표면 매체 판, 펌프 그리고 시료 포집병 사이를 이어주는 모든 관과 연결 부품의 경우, 물속의 오염물이 관이나 연결 부품에 흡수되는 것을 방지하기 위하여 Teflon으로 만들어진 것이 사용된다.

펌프의 내부 중 물과 접촉되는 부분은 Teflon으로 만들어진 Chemical- Resistant Adjustable-Diaphragm 펌프가 사용된다. 시료포집 전 물 표면 매체 기기와 4 L 용량의 포집병은 세제로 씻은 뒤 탈이온화된 물로 헹구어 진다.

### 2. 2. 2 건식 침적판

건식 침적판은 풍동 터널(wind tunnel) 연구에서 사용된 것들과 유사한 것이다. 이 침적판은 이크릴로 만들어졌고 길이가 21.6 cm, 폭이 9.0 cm, 두께가 0.65 cm이고 풍향 날개에 의해 바람이 불어오는 방향으로 향하며 날카로운 날( $<10^\circ$ )을 앞쪽에 지니고 있다. 약 5 mg의 Apezion L 그리스(두께- 5  $\mu\text{m}$ )로 얇게 입혀진 Mylar strip(7.6  $\times$  2.5 cm)을 판의 상부에 설치하여 포집 표면으로 사용하였다. 이와 같이 그리스 strip을 상부에 설치한 침적판은 침적된 물질들을 직접 평가하는데 사용되는 대체 표면(surrogate surface)으로서 광범위하고 성공적으로 사용되어 오고 있다.

### 2. 2. 3 Coarse Particle Rotary Impactor(CPRI)

CPRI는 4개의 서로 다른 크기를 가진 직사각형의 포집면을 공기 중에서 동시에 회전시키면서 거대입자를 포집하는 다단식 회전 관성 충돌포집기이다. 스테이지는 각각 다른 이론적 공기역학경을 갖게 되므로, 노출 표면적, 평균 회전거리, 회전속도 및 포집시간을 곱하여 거대입자의 입경별 농도를 계산한다. 이 기기를 이용하여 측정된 거대입자의 농도는 입자상 물질의 건식침적을 설명하는 데에 중요한 거대입자의 침적속도를 추정하는 모델의 개발에 중요한 자료로 사용되었고 그 분포특성도 중요한 자료로 이용되었다.

### 참고 문헌

- Eisenreich, S.J., and Strachan, W.M.J.(1992), "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.
- Sehmel, G.A.(1984), "Particle and gas dry deposition: a review," Atmos. Environment. 14, 983-1011.
- Davidson, C.I., Lindberg, S.E., Schmidt, J.A., Cartwright, L.G., and Landis, L.R.(1985), "Dry deposition of sulfate onto surrogate surface," J. of Geophys. Res., 90, 2123-2130.
- Nicholson, K.W.(1988), "The dry deposition of small particles," Atmos. Environ., 22, 2653-2666.
- Holsen, T.M., and Noll, K.E.(1992), "Dry deposition of atmospheric particles: application of current models to ambient data," Environ. Sci. Technol., 26, 1807-1815.
- Dolske, D.A.; Gatz, D.F.(1985), "A field intercomparison of methods for measurement of particle and gas dry deposition," J. of Geophys. Res., 90, 2076-2084.
- Davidson, C.I.; Wu, Y.(1988), "Deposition of Particles and Vapors. Acidic Precipitation: Sources, Deposition, and Canopy Interactions," Springer-Verlag, New York, 3, 152-170.
- 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.
- Zobrist, J., Wersin, P., Jaques, C., Sigg, L., Stumm, W.(1993), "Dry deposition measurements using water as a receptor; A chemical approach," Water, Air, and Soil Pollution., 71, 111-130.
- Seinfeld, J.H.(1986), Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley and Sons, New York, pp. 639-647.
- Hicks, B.B., Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., Hosker, R.P.Jr, and Matt, D.R.(1987), "A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities," Wat. Air Soil Pollut., 36, 311-330.
- McCready, D.I.(1986), "Wind tunnel modeling of small particle deposition," Aerosol Sci. Tech, 5, 301-312.
- Noll, K.E., Fang, K.Y., and Khalili E.(1990), "Characterization of atmospheric coarse particles in the Los Angeles basin," Aerosol Sci. Technol., 12, 28-38.
- Noll, K.E., Yeun P., and Fang, K.Y.(1990), "Atmospheric coarse particulate concentrations and dry deposition fluxes for ten metals in two urban environments," Atmos. Environ., 24A, 903-908.

- Lin, J. M., G. Fang, T.M. Holsen, and K.E. Noll(1993), "A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead and calcium in Chicago," *Atmos. Environ.*, 27A, 1131-1138.
- Yi, S.M.(1995), "Development and Evaluation of a Water Surface to Measure Dry Deposition," Ph.D. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Yi, S.M., Holsen, T.M., and Noll, K.E.(1997), "Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler," *Environ. Sci. Technol* , 31, 272-278.
- Hoffmann, M.R., and Calvert, J.G.(1985), "Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models: volume II, the aqueous-phase chemistry," Environmental Protection Agency, Atmospheric Sciences Research Laboratory, EPA/600/3-85/036, Research Triangle Park, NC, .
- Martin, L.R.(1984), "SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> Oxidation Mechanisms: Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solution," Butterworth Publishers, Boston, pp. 63-100.
- Schwartz, S.E., and Freiberg, J.E.(1981), "Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions," *Atmos. Environ*, 15, 1129-1144.
- Eigen, M., Kruse, W., Maass, G., and De Maeyer, L.(1964), "Rate Constants of Protolytic Reaction in Aqueous Solution: In Progress in Reaction Kinetics," Pergamon, Oxford, 2, pp. 285-318.
- Noll, K.E., Pontius, A., Frey, R., and Gould, M.(1985), "Comparison of atmospheric coarse particles at an urban and non-urban site," *Atmos. Environ*, 19, 1931-1943.