

입자상 잔류성 유기오염 물질에 의한 원형 미세플라스틱 오염 연구

김 승 기¹

¹연세대학교 대기과학과

해양환경에서 큰문제가 되고 있는 아주 작은 크기의 플라스틱 입자인 미세플라스틱(Microplastic)은 잔류성이 크고 생물축적성이 있는 잔류성 유기오염 물질(POP)을 잘흡착하여 해양환경과 먹이사슬에 지대한 피해를 끼친다. 본 연구에서는 해양에 존재하는 대표적인 미세플라스틱 uPVC와 입자상의 잔류성 유기오염 물질 PAH를 원형 실린더로 가정하여 해양 환경에서 침강하고 있는 미세플라스틱이 잔류성 유기오염 물질에 의해 오염될 가능성을 알아보았다 이를 위해 표층 및 심층수 환경에서 반지름에 따른 충돌효율과 접촉 시간을 구하여 두 실린더가 접촉할 시간의 기댓값인 기대 접촉시간을 계산하였다.

Key Words : 원형 실린더(Circular Cylinder), 충돌효율(Collision Efficiency), 해양오염(Marine Pollution) 미세 플라스틱(Microplastic), 잔류성 유기오염 물질(POP)

1. 서 론

비닐봉지부터 컴퓨터 디스플레이까지, 우리는 일상생활에서 수도 없이 많은 플라스틱을 사용하고 있다. UNEP.[1]에 따르면 매년 플라스틱 생산량은 15%씩 꾸준히 증가하였지만 부적절한 처리 방법으로 인해 현재 해양에 존재하는 플라스틱은 2억 6천만톤이며, 매년 600만톤의 플라스틱이 해양으로 유입되고 있는 것으로 추정하고 있다. (IFREMER.[2]) 이런 플라스틱이 해류와 바람에 의해 침식되어 파편화되거나 (Ryan et al.[3]) 인공적으로 미세하게 생산된, 크기가 5mm 이하인 플라스틱을 미세플라스틱(Microplastic)이라 한다. (Anthony et al.[4], Doo-Hyun Chae et al [5])

Ogata et al.[6] 에 따르면 해양의 미세플라스틱은 소수성인 성질로 인해 해양에 잔류하고 있는 잔류성 유기오염 물질(Persistent Organic Pollutant)을 다량으로 흡착 할수 있음이 밝혀졌다. 잔류성 유기오염 물질은 분해성이 낮고 소수성인 성질 때문에 자연적으로 존재하는 해양의 부유물보다 플라스틱

에 쉽게 흡착되며, 이를 해양생물이 섭취한다면 생체에 축적되어 먹이사슬을 통해 높은 농도로 상위 포식자에게 전달 될 수 있다. (Gold et al.[7]) 이는 해양생물의 섭식 및 소화기관의 손상을 일으킬 뿐만 아니라 인간에게까지 전달되어 생식질환, 호르몬 이상 같은 질병을 일으킬수 있어 환경적으로 매우 위험한 존재다. (Mato et al.[8])

이 중 PAH는 해양에 널리 존재하는 대표적인 잔류성 유기오염 물질으로서 소수성인 성질 때문에 물에 대한 용해성이 매우 낮아 극소량이 용해 되어 있으며 Jones et al.[9]에 따르면 주로 입자상(Particle-Phase) 상태나 해양 침전물(Sediment)에 흡착된 상태로 널리 존재한다.

Adil Bakir et al.[10] 이나 Mato et al.[8] 같이 유리관에 담긴 실험실 환경에서 PAH가 미세플라스틱에 흡착되는 과정은 화학적으로 연구가 되었지만 입자상(Particle-Phase)의 PAH가 해양 환경에서 침강하면서 미세플라스틱에 흡착되는 과정은 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 미세플라스틱과 입자상의 PAH를 원형 실린

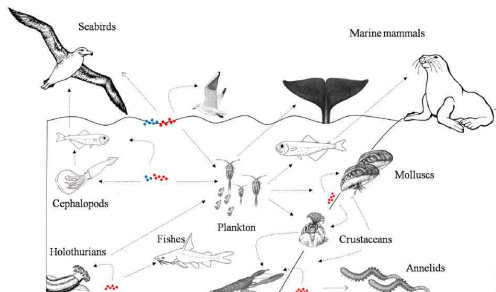


Fig. 1 Microplastic in Food Chain (Juliana et al.[1])

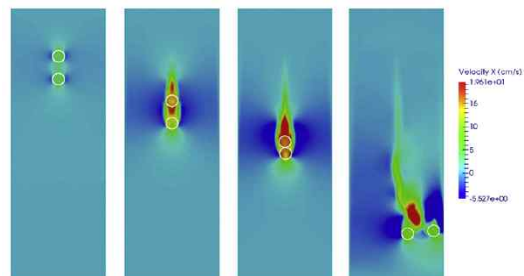


Fig. 2 DKT Process of Two Circular Particle (Juliana et al.[1])

Table 1 Physical conditions for the sedimentation of two cylinder particles in 2D

Channel Size	Fluid Density	Fluid Viscosity	Particle Radius		Particle Density	Initial Position		g
			Particle 1	Particle 2		Particle 1	Particle 2	
Width=2cm Height=8cm	1000 kg/m ³	0.001 Pa · s	Particle 1	Particle 2	1500 kg/m ³	Particle 1	Particle 2	9.8 m/s ²
			0.125cm	0.125cm		(1.001,5.0)	(0.999,4.5)	

Table 2.(a) $\|l^2\|$ of Particle 1

	Eshginard et al.	Uhlman et al.
Present (81X321)	6.10	4.36
Present (101X401)	6.41	4.37
Present (161X641)	6.50	8.10
Present (201X801)	1.56	1.64

Table 2.(b) $\|l^2\|$ of Particle 2

	Eshginard et al.	Uhlman et al.
Present (81X321)	16.29	15.53
Present (101X401)	18.09	16.57
Present (161X641)	15.49	12.56
Present (201X801)	7.01	4.42

더로 가정하여 해양 환경에서 중력에 의해 침강하며 충돌하는 과정을 연구하였다. 이를 통해 각각의 반지름에 따른 두 입자의 충돌 효율과 접촉시간을 구하였고, PAH가 미세플라스틱에 화학적으로 반응하여 흡착될수 있는 기댓값을 계산하여 PAH의 오염에 취약한 미세플라스틱의 물리적 조건을 구하였다. 이때 미세플라스틱의 물리적 값은 해양에 널리 존재하는 uPVC를 기준으로 선정하였으며 (Ng et al.[11]) PAH는 해양도양에 흡착된 입자를 가정하였다. (Jones et al.[9]) 또한 표층과 심층에서 해수의 물리적 성질이 다르기 때문에 각각의 환경의 값에서 실험을 하였다.

2. 수치해석 대상 및 검증

2.1 수치해석 대상

본 논문에서는 중력장에 놓인 2개의 원형 실린더 형상의 입자가 유체내에서 Drafting,Kissing,Tumbling 과정을 거치며

침강하는 과정을 가상경계법(IBM)을 이용한 2D YUIBM 모델로 연구 하였다. 검증에 사용된 물리적 조건은 Table 1 과 같고 실린더간의 충돌은 완전탄성충돌로 가정하였다.

2.2 수치해석 검증

시간에 따른 Particle1 과 Particle 2 의 수직 방향 속도를 격자수 81X321, 101X401, 161X641, 201X801 격자에서 각각 테스트하여 Eshginejadfard et al.[12]와 Uhlman et al.[13] 의 값과 비교하였다. 각각의 격자에서 $\|l^2\|$ 값을 구하였고 결과는 Table 2.(a), Table 2.(b) 와 같다. 격자수를 늘릴수록 $\|l^2\|$ 값이 줄어들며 Eshginejadfard et al.[12] 와 Uhlman et al.[13]에 가까워짐을 알 수 있다. 상대적으로 0.25~0.30초 부근에서 오차가 크게 발생하지만 Eshginejadfard et al.[12]과 Uhlman et al.[14] 사이에도 비슷한 값의 차이가 발생하는 것으로 보아 Method 차이에 의한 오차라고 결론지을수 있다.

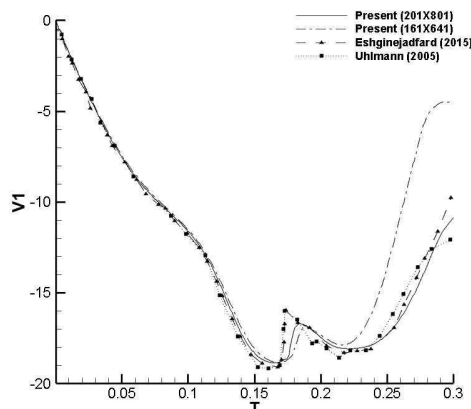


Fig. 3 Vertical Velocity of Particle 1

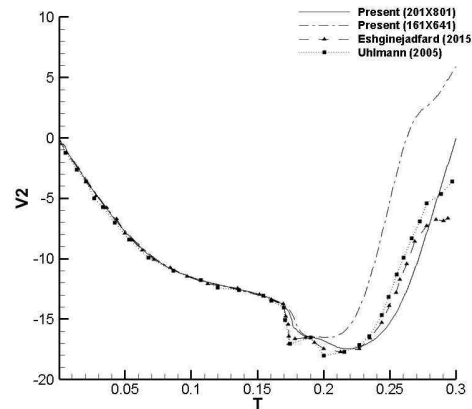


Fig. 4 Vertical Velocity of Particle 2

Table 3 Physical Parameters

	Fluid Density	Fluid Viscosity	Channel Size	uPVC Density	PAH Density	Initial Position	g
Surface Layer	1.024 g/cm ³	0.0105 cm ² /s	Width=2cm Height=6cm	1.38 g/cm ³	1.28 g/cm ³	uPVC =(1.0cm,5.0cm)	981 cm/s ²
Deep Layer	1.028 g/cm ³	0.0183 cm ² /s					

3. 해석 방법

3.1 변수 설정

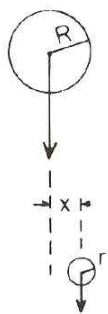
수치해석에 사용된 물리적 변수들은 Table 3과 같다. 표층수와 심층수의 밀도, 점성 값은 Kaye&Laby.[14]를 사용하였고 uPVC는 Sarin et al.[15]를 참고했다. Macias-Zamora et al.[16]에 따르면 해양 토양에 흡착되었는 PAH의 양은 100 ng/g~200 ng/g 이므로 PAH의 밀도는 토양의 밀도로 근사할수 있다. 이는 Linsley et al.[17]을 참고하였다.

uPVC와 PAH의 반지름은 Anothony et al.[19]을 참고하여 각각 0.1cm, 0.15cm, 0.2cm 와 0.02cm, 0.04cm, 0.06cm, 0.08cm, 0.1cm, 0.15cm, 0.2cm 인 경우에 대해 실험하였다.

3.2 충돌 효율 및 기대 접촉 시간 계산

3.2.1 충돌효율 (Collision Efficiency)

본 연구의 목적은 유체내에서 침강하는 미세플라스틱에 얼마나 많은 PAH가 흡착될 수 있는 조건을 유체역학적으로 알아보는 것이다. 이를 위해 충돌효율 (Collision Efficiency) 개념을 사용하였다. Fig.5와 같이 반지름 R인 입자가 중력에 의해 침강할 때, 반지름 r인 원형 입자와 충돌하기 위한 두 입자간의 수평 거리를 x라고 하자. 즉, 반지름 R인 입자가 x축 원점, d=0 에 존재할 때 반지름 r인 입자가



$-x \leq d \leq x$ 범위 내에 있어야만, R과 r 이 충돌할수음을 의미한다. 만약 유체가 존재하지 않는 진공중에서 두 입자가 낙하한다면 x값은 기하학적으로 R+r 이 될 것이다. 하지만 유체내에서 낙하하게 된다면, 입자와 유체간의 상호작용으로 인해 x값은 진공중과 달라지게 된다. 이때 x값은 유체의 물리적 성질과 두 입자의 크기,형태,밀도에 따라 달라진다. 일반적으로 3차원 구 입자에 대해 충돌효율, E는 식(1)과 같이 정의한다.

Fig. 5 Collision Geometry (R,R Rogers et al.[19])

$$E = \frac{\pi x^2}{\pi (R+r)^2} \quad (1)$$

이는 물리적으로, $\pi (R+r)^2$ 면적에 대해 반지름 r 입자가 충돌할수 있는 유효충돌면적, πx^2 의 비를 의미한다. 즉 E값이 크다는 것은 반지름 r입자가, R입자에 대해 충돌할수 있는 영역이 넓어져, 확률적으로 더 많은 r 입자가 R에 충돌할수 있음 을 의미한다.

본 연구에서는 E의 정의를 일반화하여 2차원 원형 실린더 입자에 대해 식(2)와 같이 적용하였다.

$$E = \frac{x^*}{R+r} \quad (2)$$

uPVC는 반지름 R 입자, PAH는 r 입자로 가정하여, 유체내에 침강하고 있는 uPVC 입자에 PAH가 충돌할 충돌계수를 구하였다. uPVC의 초기 위치는 Table 3의 Initial Position과 같으며 PAH의 초기 x축 위치를 $\frac{(R+r)}{50}$ 간격으로 변화시켜 가며 충돌하게 되는 x* 값을 구하였다. 이때 두 입자의 초기 y축 간격은 0.5cm 로 설정하였다.

3.2.2 기대 접촉 시간 (Expected Kissing Time)

uPVC와 PAH가 충돌을 한다면, 접촉해 있는 시간동안 흡착계수의 차이로 인하여 PAH가 uPVC로 흡착되는 화학반응이 일어난다. 화학반응에서 생성물은 시간에 진행됨에 따라 점점 증가하기 때문에, 접촉해 있는 시간이 길수록 더 많은 PAH가 uPVC에 흡착될 것이라 예상 할수 있다. 따라서 PAH의 흡착량을 비교하기 위해서는 uPVC,PAH 반지름 크기와 유체의 밀도에 대한 기대 접촉 시간을 계산해야 한다.

PAH의 초기 x축 위치는 특정 위치에 대한 선호도가 없으므로, PAH가 $0 \leq x \leq R+r$ 범위 내의 임의의 위치에 존재할 확률 밀도 함수 f(x)는 식(3)과 같이 표현될수 있다.

$$f(x) = C \quad (C : Constant) \quad (3)$$

이때 f(x)는 식(4)를 만족해야 하므로 식(5)가 된다.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) = 1 \quad (4)$$

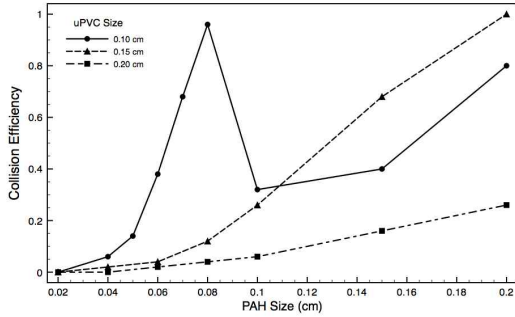


Fig. 6 Collision Efficiency in Surface Layer

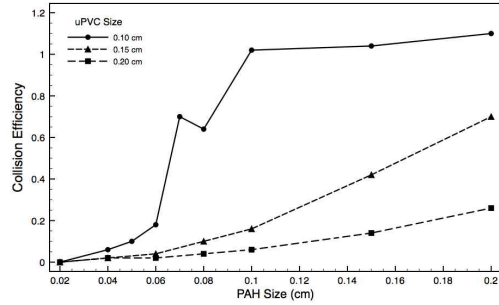


Fig. 7 Collision Efficiency in Deep Layer

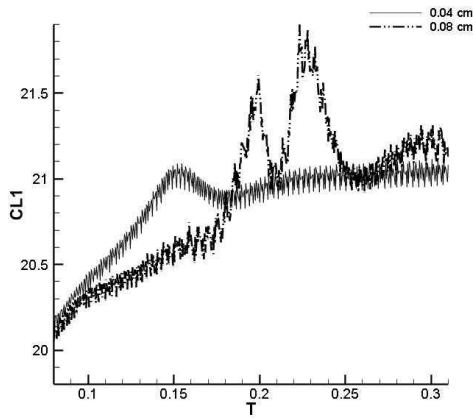


Fig. 8 C_L of 0.10cm uPVC in Deep Layer

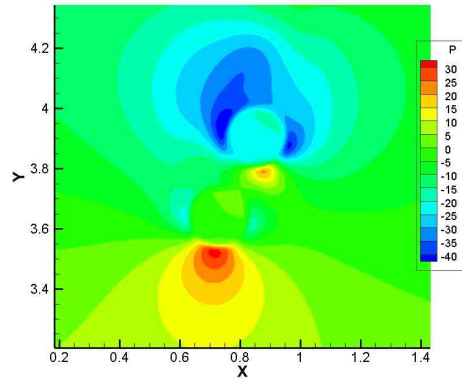


Fig. 9 Pressure Contour of 0.10cm uPVC_0.08cm PAH in Deep Layer

$$f(x) = \frac{1}{R+r} \quad (5)$$

이때 x 에 따른 접촉시간의 함수 $T(x)$ 의 기댓값은 식(6)과 같다.

$$\begin{aligned} K(R,r) &= \int_{-\infty}^{+\infty} T(x)f(x)dx \\ &= \frac{x^*}{R+r} \frac{1}{x^*} \int_0^{x^*} T(x)dx = E(R,r) * \bar{T} \end{aligned} \quad (6)$$

즉, 접촉시간의 기댓값 $K(R,r)$ 은 충돌효율과 접촉시간의 평균을 곱한값이다.

본 연구에서는 시뮬레이션을 통해 x 에 따른 접촉시간을 $\frac{(R+r)}{50}$ 간격으로 구하고 이를 산술평균하여 \bar{T} 를 구하였다

4. 결과 및 분석

4.1 충돌효율

uPVC와 PAH의 반지름의 따른 충돌효율의 값은 Fig 6. 과 Fig 7. 과 같다. 표층과 심층유체에서 uPVC의 반지름이 커질수록 충돌효율이 늘어남 알수있다. uPVC 반지름 0.15cm, 0.20cm에서는 PAH의 반지름이 커질수록 충돌효율이 커지지만 uPVC 0.1cm에서는 0.08cm에서 최댓값을 가진뒤 uPVC 0.1cm부터 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 또한 uPVC 반지름이 큰 0.15cm,0.20cm 인 경우에 대해서는 심층보다 표층에서 충돌효율이 더 컸으며 반지름이 작은 0.10cm 인 경우에 대해서는 심층에서 더 크게 나타났다.

반지름에 따른 충돌효율의 변화를 유체역학적으로 분석하기 위해 반지름에 따른 C_L 과 압력 분포를 분석하였다. 심층 환경에서 uPVC 0.1cm 일 때 PAH의 반지름에 따른 uPVC의 C_L 값 변화는 Fig 8과 같고, PAH 0.08cm 일 때 압력분포도

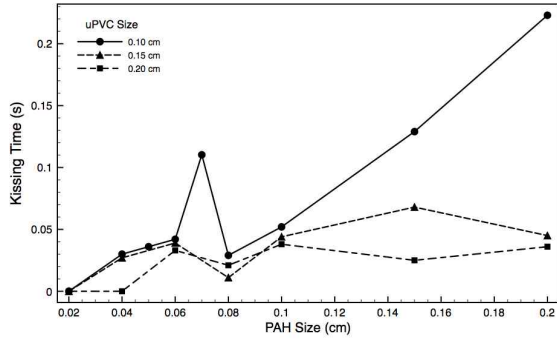


Fig. 10 Average Kissing Time in Surface Layer

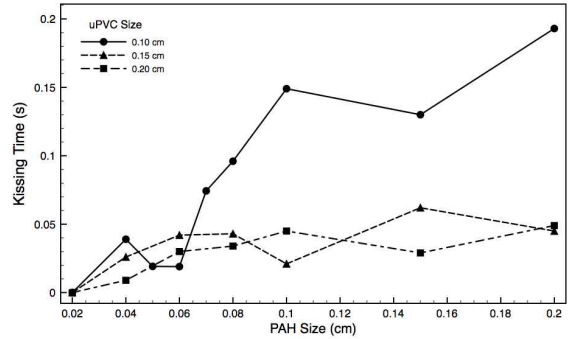


Fig. 11 Average Kissing Time in Deep Layer

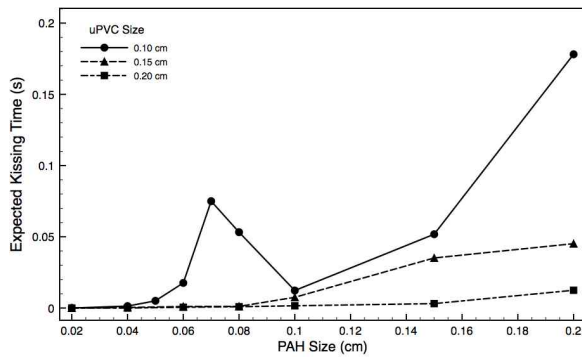


Fig. 12 Expected Kissing Time in Surface Layer

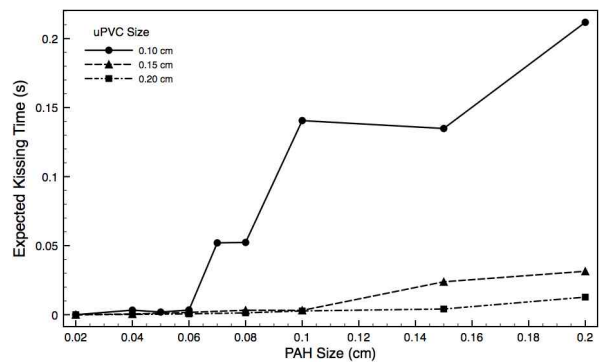


Fig. 13 Expected Kissing Time in Deep Layer

는 Fig. 9 와 같다. Fig 9의 압력분포도를 본다면 uPVC 하단의 압력이 높은 부분은 오른쪽으로, 압력이 낮은 부분은 왼쪽으로 치우쳐져 있어 PAH 쪽으로 힘이 작용해 충돌하게 됨을 확인할수 있다. 이를 Fig 8의 C_L 값을 통해 분석해 보면 충돌이 일어난 시간은 0.04cm일 때 0.15초, 0.08cm 는 0.2초 부근으로 이때 모두 C_L 값이 급격히 상승해 PAH 과 충돌하는 방향으로 힘이 작용하는 것을 확인할수 있다. 이때 0.08cm 인 경우 0.04cm 인 경우보다 C_L 값이 증가하여 가속도가 더 증가해, 충돌효율이 늘어남을 알수 있다.

4.2 접촉시간

반지름에 따른 접촉시간 값은 Fig 10.와 Fig 11과 같다. uPVC의 반지름이 0.15cm,0.20cm 일 때 PAH의 크기에 따른 접촉시간은 전체적으로 뚜렷한 경향성을 띄고 있지 않다. 접촉시간이 PAH 반지름이 증가함에 따라 표층과 심층 환경에

서 모두 값이 진동하면서 서서히 커지며 PAH의 영향을 크게 받지 않게 나타났다.

uPVC 반지름 0.10cm 인 경우에 대해서는 대체로 PAH 반지름이 증가할수록 접촉시간이 증가하는 경향을 보였지만 중간에 예외적인 구간들이 나타났다. 표층환경에서는 uPVC 반지름 0.06cm-0.08cm 영역에서 급격히 증가하였다 감소하였고 심해 환경에서는 PAH 반지름 0.4cm-0.07cm 와 0.1cm-0.2cm 영역에서 감소하고 다시 증가하는 예외적인 구간이 나타났다.

4.3 기대 접촉 시간

반지름의 따른 기대 접촉시간은 Fig 12 와 Fig 13와 같다. 기대 접촉시간은 대체로 충돌효율의 경향과 비슷하며 PAH 반지름에 대해 uPVC의 크기가 작을수록 기대 접촉시간은 증가하였다. 또한 uPVC 반지름에 대해 PAH 반지름이 클수록 기대 접촉시간이 증가하는 경향이 있지만 예외적으로 표층환경에서 PAH 반지름 0.06cm-0.10cm 영역에서 감소하는 구간이 나타났다.

uPVC 반지름 0.15cm, 0.20cm는 심층보다 표층에서 접촉 기대 시간이 더 크며, 0.10cm에 대해서는 심층에서 더 크게

나타났다.

5. 결 론

본 연구에서는 해양에서 침강하고 있는 미세플라스틱 uPVC와 PAH의 기대 충돌 시간을 계산하여 흡착 오염에 취약한 물리적 조건을 구하였다. PVC의 크기가 작고 PAH의 크기가 클수록 오염에 취약하였고 심층에서 uPVC 반지름 0.10cm, PAH 반지름 0.20cm 이 침강하는 경우에 가장 취약한 것으로 드러났다. 또한 uPVC 반지름이 큰 0.15cm, 0.20cm 경우에 대해선 심층보다 표층에서 오염에 더 취약하였고, 상대적으로 작은 0.10cm 인 경우에선 표층보다 심층에서 더 취약했다.

후 기

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2011-0020557)

References

[1] 2011, UNEP, "Keeping Track our changing Environment", From Rio to Rio+20

[2] 2010, IFREMER, "Distribution and effects to marine litter along the european coasts," Workshop on marine litter brussels

[3] 1988, Ryan P.G, "Intraspecific Variation in Plastic Ingestion by sea birds and the flux of plastic through sea bird populations," The Conder

[4] 2011, Anthony L. and Andrady.2011, "Microplastic in the marine environment", Marine Pollution Bulletin

[5] 2014, Doo-Hyun Chase, In-Sung Kim, Young Kyoung Song, Sungwoo Kim, Seung-Kyu Kim, "Development of Analytical Method for Microplastics in Seawater", The Sea Journal of the Korean Society of Oceanography

[6] 2009, Ogata.Y, "International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants in coastal waters", Marine Pollution Bulletin

[7] 2013, Gold.M, "Stemming the Tide of plastic Marine Litter," A Global Action Agenda. Pritzker Environmental Law and Policy Briefs No.5

[8] 2001, Mato.Y, "Plastic Resin Pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment," Environmental Science and Technology

[9] 1999, Jones, Kevin C, and P.De Voogt, "Persistent organic pollutants (POP):state of the science", Environmental Pollution

[10] 2014, Bakir, Adil, Steven J. Rowland, Richard C. Thompson, "Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions", Estuarine, Coastal and Shelf Science

[11] 2006, Ng, K.L and J.P Obbard, "Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment", Marine Pollution Bulletin

[12] 2015, Eshginejadfard, A. Abdelsamie, G. Janiga, D. Thevenin, "Direct-forcing immersed boundary lattice boltzmann simulation of particle/fluid interactions for spherical and non-spherical particles," Marine Pollution Bulletin

[13] 2005, Uhlman, Makus, "An immersed boundary method with direct forcing for the simulation of particulate flows," Journal of Computational Physics

[14] 2005, Kaye & Laby Tables of Physical & Chemical Constants, "National Physical Laboratory

[15] 2014, Sarin, Vinod "Comprehensive hard materials", Newnes

[16] 2002, Macias-Zamora J.V, E.Mendoza-Vega, and J.A. Villaescusa-Celaya. "PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local source in Todos Santos Bay, BC, Mexico", Chemosphere

[17] 2002, Linsley Jr, Ray K, Max Adam Kohle, Joseph LH Paulhus. "Hydrology for Engineers,"

[18] 2011, Anthony L and Andrady "Microplastics in the marine environment", Marine Pollution Bulletin

[19] 1996, Yau, Man Kong, R.R. Rogers "A Short course in cloud physics"