

새로운 건성 및 습성 침착 채취기의 개발

Development of the Novel Dry and Wet Deposition Collector

이 병 규 · 이 채 복
울산대학교 토목환경공학부
(1999년 10월 18일 접수, 2000년 10월 26일 채택)

Byeong-Kyu Lee and Chae-Bog Lee
Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan
(Received 18 October 1999; accepted 26 October 2000)

Abstract

A novel dry and wet deposition collector, which can overcome the several problems such as water evaporation, cartridge cracks and high costs founded in the previous collector systems, has been constructed. ENVI-18 SPE adsorption cartridge has been used to measure atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). A surrogate surface, consisted of water and methanol, was filled in the dry deposition funnel to simulate dry deposition onto water surface. A water supply system in order to compensate evaporation of the surrogate surface was used and it was consisted of a piston pump, a tubing pump, a overflow tube and a chamber system. A novel water vaporizing system to supply water onto the wet SPE cartridge system with a constant flow rate was developed. The novel water vaporizing system, consisted of a vacuum pump, a water supply reservoir and tube, and a mini space heater, could prevent the PAHs adsorption cartridge cracks occurred in the previous collectors and effectively adsorb PAHs. The novel dry and wet deposition collector showed a good adsorption, desorption, and recovery rates of PAHs. By reducing the number of pumps used and employing polypropylene (PP) instead of teflon as a material of collection funnel, the total construction costs were much reduced as compared with the previous dry and wet deposition collectors.

Key words : PAHs, dry and wet collector, atmospheric deposition, adsorption

1. 서 론

인간의 활동이나 자연적인 현상에 의하여 발생된 대기오염물질은 대기 중에 일정기간 머무르면서 여러 가지 화학적 및 물리적 반응을 거쳐, 제거되거나 여러 수용체(receptors)로 침착되어 제거된다(Leister and Baker, 1994; Mackay *et al.*, 1992). 침착되는

대기 오염물을 받는 수용체들은 육지나 바다, 강 또는 호수, 인간이나 동식물, 또는 여러 구조물 등을 들 수 있다. 이러한 대기 오염물은 가스상 또는 입자상 형태로 침착 되는데, 크게 두 가지 방식으로 침착 된다고 알려져 있다(Hoff and Brice, 1994). 첫째로, 오염물질 그 자체나 또는 여러 오염물질들이 물리화학적 과정을 거쳐 새로운 오염물질 형태로 되어 직접 강하되는 건성침착(dry deposition)을 들

수 있다. 두 번째로는, 이러한 오염물질들이 구름이나 수분에 흡수되어 비나 눈 또는 안개 속에 포함되어 함께 강하되는 습성침착(wet deposition)을 들 수 있다. 이러한 침착물 속에는 독극성(toxic) 또는 유해성(hazardous) 오염물질들이 포함되어 있으므로(Golomb *et al.* (1997a, b)), 이러한 침착물의 수용체는 그러한 오염물질들에 직·간접적으로 노출되고 있고 이로 인한 수많은 피해가 보도되고 있다(Creclius, 1991). 최근에 미국과 캐나다의 국경지대에 위치해 있는 오대호(The Great Lakes)에서 축적된 오염물의 많은 부분이 대기침착(atmospheric deposition)에 기인한다는 보고도 주지의 사실이다(U.S. EPA, 1993, 1994, 1997; Cohen *et al.*, 1995; Pirrone and Keeler, 1994; Baker and Eisenreich, 1990). 중화학 공업단지의 대부분이 해안에서 멀지 않은 거리에 위치해 있으므로, 이러한 공단에서 배출된 오염물이 인근의 바다로 침착되어 연안 생태계에 악영향을 끼치고 있다(Dickhut and Gustafson, 1995; Chen *et al.*, 1994). 따라서 우리의 생태계에 축적되는 오염물질의 양을 감소시키기 위한 일환으로 강이나 호수 또는 바다에 침착되는 대기오염물질의 거동분석이 절실히 요구된다. 대기오염물질의 수용체인 강, 호수 또는 바다에 강하될 때 건성형태로 얼마나 침착되고 습성형태로 얼마나 침착되는지에 대한 기초연구를 수행하고자 한다. 그러나 불행히도 아직도 건성침착과 습성침착을 효과적으로 정확히 구분할 수 있는 채취장비가 잘 발달되어 있지 않다(Gardner and Hewitt, 1993). 선진국의 일부 연구자들이 침착 채취기(deposition collectors)를 개발하고 있지만, 여전히 고가이고 성능면에서도 해결되어야 할 문제점들이 많이 있다(Golomb *et al.*, 1997c). 이러한 관점에서 본 연구는 국내의 기술로 성능면에서 우수하고 경제적인 면에서도 저렴한 건성 및 습성 침착 채취기(dry and wet deposition collectors)로 물을 사용하면서 유해성 또는 독극성 침착물질의 대상을 다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs)의 건성 및 습성 침착의 거동분석에 초점을 둔 건성 및 습성 채취기의 개발에 역점을 두었다.

2. 침착현상에 대한 측정기법

건성 침착을 측정하기 위해 여러 가지의 다른 방법이 사용되고 있다. 건성침착을 평가하는 가장 정확한 방법 중의 하나는 미기상학적 방법인데, 흔히 소용돌이 상관관계 방법(Eddy Correlation Method)이라 부르기도 한다. 이 방법은 바람속도와 함께 입자나 가스의 대기 중 농도를 1초의 시간 분해능을 가지면서 수직으로 아주 가까운 시간차(close vertical interval)를 가진 탑에서 측정되어야 한다. 이 방법은 특수한 조건하에서 건성 침착을 측정하는데 아주 좋지만, 식물, 도시지역, 그리고 해안 지역이 변화하는 비균질(nonuniform) 표면에는 잘 적용할 수 없다(Davidson *et al.*, 1985).

두 번째 방법은 Gradient Method이다. 이 방법은 1% 이하의 화학적 차이를 구별해 내는 화학적 농도 센서를 사용한다. 미기상학적 방법에서처럼 시간과 공간 분해능이 요구된다.

세 번째 방법은 건성침착 측정에 대한 가장 직접적인 방법을 제공하는 표면-시료 채취법(Surface-Sampling Method)이다. 이 방법은 눈 뭉치의 분석법, 식물잎을 세정(leaf washing)한 후 전자현미경(SEM)에 의한 분석법, 그리고 식물 시료를 용해하여 분석하는 방법 등을 포함한다. 이 방법은 지루하고 돈이 많이 들고 항상 건성침착의 변화특성을 고려해야 한다. 변화특성에 대한 예를 들면, 지표면에 채취된 침착의 양과 화학적 조성은 그 지표면 위에 있는 식물 canopy에 채취된 침착과 달라질 수 있다는 것이다.

네 번째 방법은 대체표면 채취기(Surrogate Surface Collectors)를 사용하는 방법이다. 노출시간, 시료추출, 그리고 다른 파라미터를 보다 잘 조절하게 되면 현재 진행 중에 있는 Field 측정을 위한 가장 쉬운 방법이 될 수도 있다. 그러나 불행히도 공기역학적인 차이 때문에 대체 채취표면을 자연적인 표면으로 바로 연관시키기가 어렵다. 그럼에도 불구하고 적절히 잘 설계된 대체 표면은 건성침착에 대한 유용한 정보를 제공할 수 있다. 오랜 기간동안, 또 서로 다른 지역에 대한 표준 대체 표면은 건성침착에 대한 시간적 공간적 정보를 제공할 수 있다.

건성 침착 측정을 위한 많은 채취방법이 사용되

어 왔지만 모든 상황이나 조건에 적용될 수 있는 검증된 가장 좋은 채취방법이란 것은 없다. 대부분의 방법들은 불확실성(uncertainties)의 위험을 가지고 있으며, 또한 현장운영에의 적합성(Suitability)에 대한 한계를 가지고 있다.

습성 침착의 채취는 바켓이나 깔때기(bucket 또는 funnel)의 열림(opening)을 통해 강수나 강설 시료를 직접 채취한다. 바켓이나 깔때기의 Opening은 건성침착에 의한 오염을 막기 위해 건성 침착 기간 동안 대개 카바를 씌워 놓는다. 강수기 또는 강설기에는 습기센서에 의하여 바켓이나 깔때기의 열림에 대한 카바를 자동적으로 제거하게 되면서 습성 침착이 이루어진다. 바켓이나 깔때기의 열림 근처에서의 빗방울이 튀어 시료채취 용기 안으로 들어가게 되므로 특별한 주의나 장치가 필요하다. 바람이 심하게 부는 날에는 작은 빗방울이나 눈입자에 의한 센서의 감지 문제가 생겨 비효율적인 채취가 일어날 소지도 많다. 또한 시료 용기 주변에 국부적인 기류(air currents)가 생겨 강수를 편향지게 할 수도 있고 채취효율을 떨어뜨리기도 한다. 따라서 채취기 주변에 적절한 바람막이(wind shielding)를 만들어 주게 되면 공기역학적으로 발생한 비효율적인 채취를 줄일 수 있다. 또 작은 개간지 같은 곳에 채취기를 설치하는 것도 비효율적인 채취를 줄일 수 있다.

이전의 침착연구 중 어떤 것은 시료의 오염에 대한 주의를 기울이지 않아서 습성 침착의 양을 10배 이상 높게 평가(overestimate) 하기도 하였다. 또한 용기 벽에 묻어있는 물질의 양을 잘 고려하지 않으면 침착량이 낮게 나오기도 한다. 따라서 건성 침착과는 달리 습성 침착에 대한 채취 및 시료 취급에 대한 어떤 표준 절차(protocol)가 제안되기도 하였다(Golomb *et al.*, 1999). 시료 채취장소는 금속 지지대, 전선, 또는 전주 등으로부터 수백 피트(feet) 이상 떨어져야하고 정규적인 차량 통행으로부터 떨어진 곳이어야 한다. Aerochem 매트릭스 자동 채취기(모델 301) 또는 동등의 제품이 사용되어야 한다. 금속 시료를 채취하거나 취급하는 시료 채취용기의 재질은 시료의 오염을 막기 위해 플라스틱이나 산으로 라이닝(lining)되어야 한다. 이러한 플라스틱은 산으로 여러 번 세정되어야 하고 초순수 증류수로 헹구어져야(rinse) 한다. 시료는 청정한 방에서 다루어져야 한다. 금속시료를 담은 용기는 산으로 깨끗하게

된 4 ml Polyethylene(PE) 봉지 안에 넣어서 시료 채취장소로 또는 시료채취 장소에서 이동되어야 한다. 채취 후 시료의 부피를 결정하기 위해 시료의 무게를 단 다음, 용기벽에 묻어있는 시료를 탈착하기 위해 pH 1.6 이하에서 24시간동안 산처리 되어져야한다. 습성 침착에 대한 수집은 polyethylene(HDPE) 바켓을 사용한다. 이러한 바켓 역시 산으로 세척하고, 초순수로 헹구어서 시료의 오염을 막아 주어야 한다.

3. 기존의 Dry/Wet Deposition Collector의 문제점 분석

건성 및 습성침착을 동시에(한 기계로) 측정하기 위해 기존에 개발된 건성 및 습성 침착채취기 특성을 분석하면 다음과 같다. 첫 번째 단계로 개발된 건성 및 습성침착 채취기는 건성과 습성 침착을 나누는 방법이 수동이어서 부정확도(uncertainty)가 크고 사용에 불편함이 많았다. 두 번째 단계에서는 채취기에 강우센서를 부착하여서 강수 또는 강설이 센서에 접촉되면 습성 침착 바켓 위에 있는 카바가 건성 침착 바켓으로 이동하여 습성 바켓에 침착 시료가 채취된다. 이 때 사용된 건성 바켓에서는 실제 침착표면에 대한 대체표면으로 물을 사용하였는데, 수분의 증발로 인하여 바켓내의 일정한 물의 수위를 유지하기가 어려웠다. 또한 공기역학적인 흐름으로 입자상 물질의 침착이 제대로 일어나지 않는 경우가 일어난다. 세 번째로 개발된 채취기는 대체표면으로 사용된 물의 증발을 보충하기 위하여 바켓의 상부에 물 공급병(water supply bottle: WSB)을 설치하여 중력에 의하여 수분을 공급하였다. 또 PAHs의 효과적인 흡착을 위하여 SPE 카트리지를 사용하였다. 최근의 연구에서 SPE 카트리지(cartridge)는 적절한 수분분위기(wet conditions)에서만 효과적인 흡착이 가능하다는 것이 확인되었다(Golomb *et al.*, 1999). 그러나 이 방법은 전조기간동안 Wet Collector에 연결된 SPE 카트리지의 수분증발로 인해 카트리지 내에서 균열(cracks)이 발생하여 효과적인 시료채취에 어려움이 많았다. 또한 두 번째 단계에서보다 대체표면으로 사용된 물표면의 증발(수분증발) 문제는 다소 완화되었지만, 중력만으로는 수분의 공급속도를 일정하게 조절하기가 어려

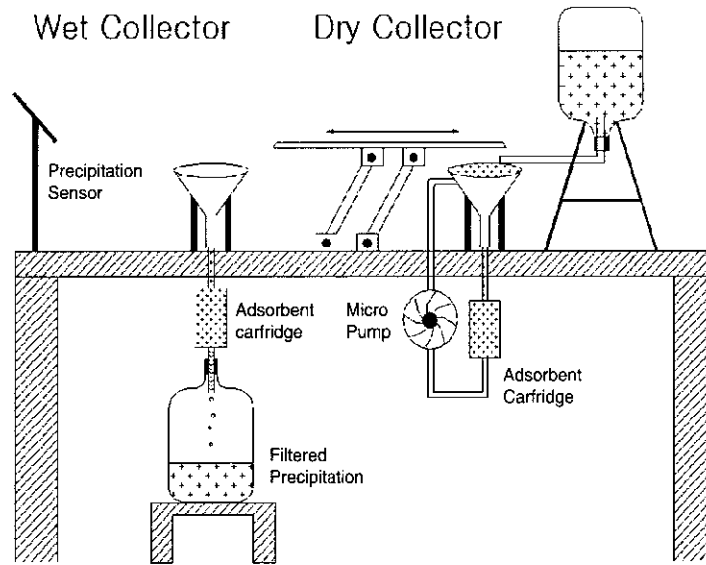


Fig. 1. The 3rd generation dry/wet deposition collector with PAHs cartridge and water supplying by gravity (source: Golomb *et al.*, 1997c).

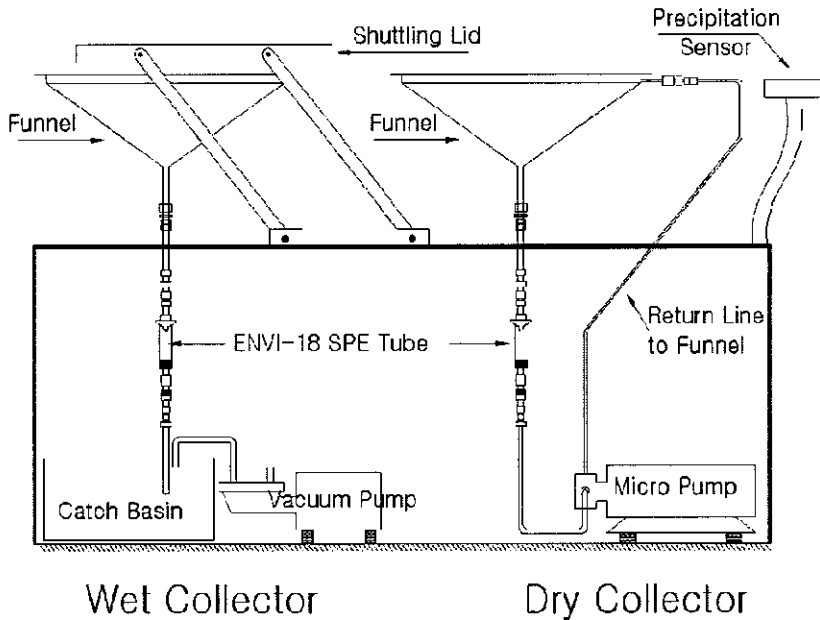


Fig. 2. The 4th generation dry/wet deposition collector with a vacuum pump for effective adsorption and a micro pump for water circulation for effective adsorption (source: Golomb *et al.*, 1997c).

워서 이것 역시 물 증발로 인한 수분을 효과적으로 보충해 주어야 하는 문제가 있었다. 또한 습성 침착

채취기에 펌프를 부착하지 않아서 침착된 PAHs의 카트리지에의 흡착속도가 너무 느리고, 시료채취 기

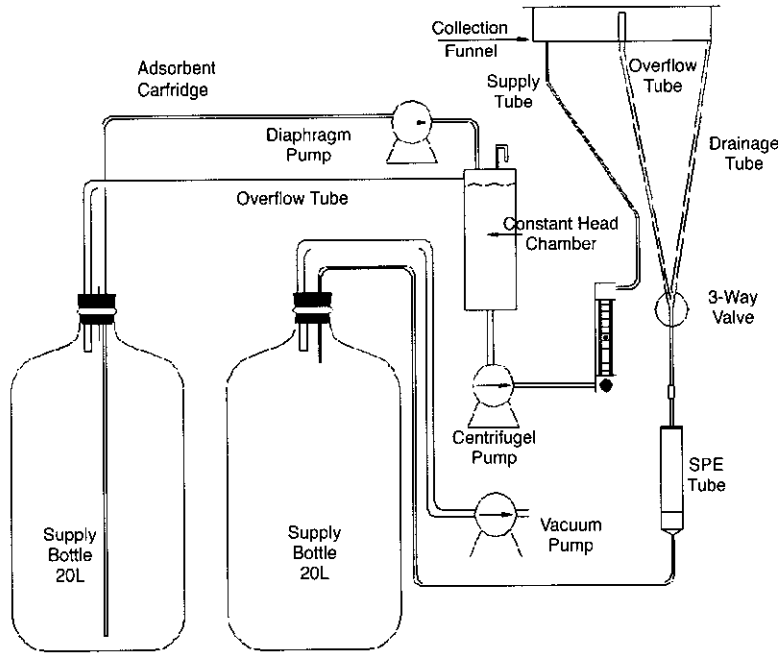


Fig. 3. The 5th generation dry deposition collector with a constant chamber, a centrifugal pump, and an overflow tube system (source: Golomb et al., 1998).

Table 1. A summary of characteristics and problems of the previous dry and wet deposition collectors.

Development Stage	Characteristics	Problems
1st stage	Manual separation for dry and wet deposition	Inconvenience and inaccuracy due to the manual operation
2nd stage	Use of a precipitation sensor for separation of dry and wet deposition	Difficulties in maintaining the water level in the buckets due to the evaporation of water used as surrogate surface
3rd stage	Use of water supplying bottle and SPE cartridge for PAHs deposition	Difficulties in maintaining the water level by gravity, Cracks of cartridge for wet PAHs during dry periods
4th stage	Use of a vacuum pump in wet collector and a micro pump for water circulation in dry collector	Cracks occurred without supplying of extra water into the wet PAHs cartridge
5th stage	Use of various chambers and pumps for water supply and circulation	High costs due to the use of various pumps and chambers coated by the teflon

간이 끝난 뒤 카트리지를 통과하지 않아서 PAHs를 다시 흡착해야 하는 문제가 있었다. 이것은 결국 습성 침착량을 실제보다 적게 평가(underestimate)하는 결과가 되기도 한다(그림 1 참조).

네 번째 단계로 개발된 채취기에서는 전 단계와 마찬가지로 건성 침착 채취기에서 마이크로 펌프를 이용하여 채취기의 물을 순환시키는 방법을 사용하였다. 그러나 여전히 바람이나 햇빛에 노출된 대체 표면의 증발문제를 완전히 극복하지는 못했다. 이는

증발량을 보충해주는 추가적인 외부 공급이 없었기 때문이다. 습성 침착 채취기는 강수(설)에서 PAHs를 효과적으로 흡착시키고 나머지 성분을 걸러주기 위해서는 진공도가 낮은 진공펌프를 사용하였다(그림 2 참조).

그러나 건조기간 동안 습성 침착 채취기에 연결된 흡착 카트리지에 수분을 공급하는 문제가 여전히 남아있었다. 또 아주 최근에 개발된 다섯 번째 채취기는 증발량 보충을 효과적으로 할 수 있고,

SPE 카트리지에 적절한 수분을 공급하는 장치를 만들었다(그림 3 참조).

그러나 값비싼 챔버(chamber)와 여러 개의 펌프가 요구되었고, 펌프는 저유량 및 물을 통과하는 부분에는 시료 채취시 오염이 최소화 될 수 있는 테플론(Teflon) 재질을 사용하였다. 즉 침착 채취기의 깔때기와 그곳에서의 일정한 수위유지를 위해 만든 챔버 내부가 테플론으로 코팅이 돼 있어, 펌프 구입비와 아울러 침착 채취 시스템을 꾸미는데 많은 비용이 필요하였다(표 1 참조).

4. The Novel Dry and Wet Deposition Collector 개발

대체표면을 사용한 직접 측정기법(direct measurement)으로 호수 및 만에 대한 건성/습성 침착 현상을 연구하기 위해 기존의 Dry/Wet Collectors들의 단점을 보완할 수 있으면서 저렴한 비용으로 건성 및 습성 침착 채취기를 개발하였다(Lee and Lee, 1999). 새로운 건성 및 습성 침착 채취기는 강우센서를 부착하여 건성 및 습성 침착을 구분할 수 있었다. 강우센서는 대기의 습도 또는 수분농도에 따라 건성 및 습성 침착을 위한 채취용기(깔때기) 위로 카바(shuttling lid)가 닫히도록 설계되어 있다. 강우센서(진양사의 JY10097-3모델)는 순금회로 임피던스 검출 방식이고, 감지면 주위의 울타리형 구조(보온효과 및 날림방지)로 된 바람막이 가 있으며, 히터에 의해 눈을 녹이고 안개 또는 이슬에 의한 오동작 방지를 위한 적정온도 유지기능(감지면 아래에 내장형 구조)을 갖고 있다. 강우센서 및 진공도가 낮은 펌프(DC, 12 Volt)를 사용하기 위해서 전압의 변환기(converter)를 바꾸는 등의 적절한 제어 및 구동장치를 설계 제작하였다. 각 침착 채취용기의 재질은 테플론 대신에 PP(Polypropylene)을 사용하였다. 침착기의 재질은 산이나 열에 강하고 시료와 재질간에 일어날지도 모르는 반응의 가능성이 거의 없는 테플론이 가장 좋다. 그러나 용기전부를 테플론으로 하기에 너무 고가이므로 테플론을 대체할 수 있는 재질로는 HDPE(High Density Polyethylene)나 PP를 고려할 수 있다. 그러나 HDPE는 Rigid한 특성 때문에 가공상의 어려움이 있어서 본

Table 2. Comparison of characteristics of dry and wet deposition collectors.

Differences	Golomb and fisher's collector		Novel dry/wet collector	
	Dry	Wet	Dry	Wet
Deposition function				
Pump	3	3	2	1
Collector material	Teflon		Polypropylene	
Total cost/1 set	\$ 12,000		\$ 3,000	

연구 개발에서는 가격이 저렴하고 가공성이 우수하고 시료 등에 불활성인 PP를 채취용기의 재질로 사용하였다(표 2 참조).

또 대기중에서 호수 및 만에 유입되는 PAHs의 침착 특성 규명을 위해서 수용액에서 PAHs를 효과적으로 흡착하는 레진(ENVI-18)이 들어있는 카트리지를 건성 및 습성 침착기에 부착하였다. 각각의 침착 채취기에 적절한 펌프와 불공급 및 물순환 장치를 부착하여 기존의 습성 및 건성 침착 채취기들의 단점을 보완하였다.

4.1 Dry deposition collector

건성 침착 채취기의 상부 표면적은 0.0283 m^2 , 부피는 3.3 l 이다. 강이나 호수 또는 바다의 물에 입자 및 가스상 물질이 유입(침착)되는 현상을 시뮬레이션하기 위해 침착 채취기에서 대체표면을 사용하였다. 사용된 대체표면으로는 물 자체보다는 침착되는 물질(입자상 물질, PAHs)의 용해도 향상을 위하여 초순수 물과 메탄올(10:1)을 혼합하여 사용하였다. 이 침착 채취기에는 수용액인 극성성분에서 비극성인 PAHs를 흡착할 수 있는 레진(resin), 즉 10 g 의 silicon ENVI-18(Octadecyl Carbon $\approx 17\% \text{ C}$)이 함유된 SPE 카트리지를 장착하였다. 채취 표면으로 사용된 물과 메탄올 혼합용액이 SPE 카트리지를 일정한 속도로 통과하게 하여 대체표면에 침착된 PAHs를 효과적으로 채취하기 위해 카트리지의 아래에 펌프를 부착하였다. 즉 건성 침착 채취기(dry collector)에 부착된 피스톤 펌프(metering pump, QG50QKCC)에 의해 4 ml/min 속도로 침착 채취기의 대체표면 용액에 녹아있는 입자상 및 가스상 PAHs 물질이 SPE 카트리지를 통과하도록 설계되어 있다. 건성 침착 채취기의 대체표면으로 사용하고 있는 물과 메탄올 혼합물 층은 시료 수집기간 동안

대기 중에 열려있는 상태이므로, 온도와 바람에 의한 증발이 항상 일어난다. 따라서 증발량을 보충하여 침착 채취기의 시료채취 표면이 일정한 수위를 유지할 수 있게 초순수 물과 메탄올이 혼합된 용액(물:메탄올=10:1)을 Water Supply Reservoir(15 l)에 저장하여 tubing pump로 0.76 ml/min의 속도로 채취기의 깔때기의 표면에 공급하였다. 태양의 복사열이 강한 여름철에는 혼합용액(대체표면 용액)의 공급속도를 0.76 ml/min보다 더 증가시켜 증발된 대체표면을 보충할 수 있었다. 또 침착 채취기 주변의 공기역학적인 흐름 때문에 채취기 밖으로 흐르는 침착량을 줄이기 위해 채취기 상부에서 1cm 아래에 초순수 물층이 유지되게 펌프로 조절하였다.

4.2 Wet deposition collector

습성 침착시에는 강우센스에 의해서 카바가 건성 침착 채취기로 이동하면서 습성 침착기의 입구가 열리면서 시료가 채취된다. 건성 침착 채취기와 마찬가지로 습성 침착 채취기의 상부 표면적은 0.0283 m², 부피는 3.3 l이다. 습성 침착채 취기에서도 건성 침착기와 마찬가지로 채취기에 PAHs의 효과적인

채취를 위하여 SPE 카트리지가 연결돼 있다. 습성 채취기내로 침착된 강우(설) 시료가 진공펌프(KNF Co, NHP30KNDC)에 의해 4 ml/min의 속도로 SPE 카트리지를 통과하면서 강우(설)에 포함된 PAHs가 흡착되도록 하였다. 시료를 효과적으로 흡착하고 건조기간동안 카트리지의 균열 발생 방지를 위하여 SPE 카트리지에 일정한 속도로 계속 수분을 공급하였다(그림 4 참조).

SPE Tube를 통과한 강수를 모으고 진공펌프를 사용하기 위해서 원통형 아크릴 수조를 만들었다. 이 수조에 압조절 밸브를 달아서 압의 열림과 닫힘을 조절하여, 흡착 카트리지를 통과하는 시료의 속도를 조절하였다. 습성 침착 채취기에서 가장 중요한 부분이 건조기간동안 습성 침착 채취기에 연결된 SPE 튜브에 수분을 공급해 주는 장치인데, 이 장치를 세부적으로 설명하면 다음과 같다. 실리콘 마개가 있는 물공급병(WSB, 5 l)을 준비하고 증류수를 3.5 l 가량 채운다. 그 다음으로는 이 집수조 아래에 소형히트(mini-space heater: 150 watt)를 설치하고, 온도조절계를 부착하여 끓는점을 고정한다. 습성 침착 채취기에 연결된 미니 진공펌프는 흡입구

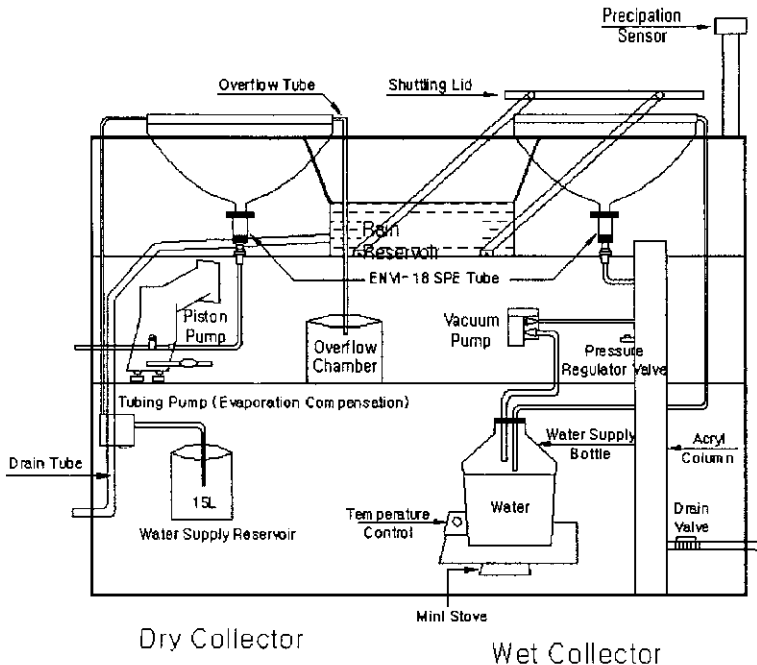


Fig. 4. The novel dry and wet deposition collector.

및 배기구가 있다. 흡입구는 습성 침착 채취기에서의 PAHs 시료채취를 위한 진공을 만들 때 사용된다. 동시에 배기구에는 튜브를 연결해 나오는 가스를 모아 집수조(WSB)의 뚜껑(실리콘 마개)을 통과해 집수조(WSB)의 상부까지 연결한다. 이렇게 하면 집수조의 상부까지 가스를 purging 시킬수 있다. 집수조(WSB), 내부의 물은 하부에 설치된 소형 히터에 의해 가열되고, 집수조(WSB) 내의 상부에는 진공펌프에서 나오는 기체와 집수조 하부에 있는 물이 끓음으로써 증기상 입자들이 꼭 차게 된다. 기체압력과 수증기압으로 수증기는 침착 채취 깔때기의 목부까지 연결된 튜브를 통해 올라가게 된다. 튜브내의 온도는 위로 갈수록 점점 감소하게 되고 이슬점이 낮아져서 마침내 수증기는 응축하여 물이 된다. 이러한 시스템으로 진조기간동안 습성 침착 채취 깔때기에 연결된 SPE 튜브에 효과적으로 수분이 공급되도록 설계되었다. 그 결과 진조기간동안 습성 침착 채취기에 부착된 카트리지에 일정하게 2 ml 이상 수분을 공급할 수 있었고, SPE 카트리지의 균열 발생을 막을 수 있었다. 그 결과 강우(설) 중에 포함된 PAHs의 침착 시료가 효과적으로 흡착되었다.

4.3 침착기에 사용된 SPE 카트리지의 PAHs에 대한 흡착 및 탈착 성능분석

본 연구에서 제작된 SPE 카트리지의 PAHs에 대한 흡착, 탈착 및 회수율 시험을 실시하였다. 60 ml CH_2Cl_2 , 60 ml Methanol, 90 ml 초순수 증류수 등의 순서로 SPE 카트리지를 사용전에 미리 활성화(conditioning)시킨다. PAHs 표준물질이 들어있는 16개의 표준물질(standards)을 가지고 저농도로 묽힌 용액(8~40 ppb) 250 ml을 만들고, 이 용액을 진공펌프로 5 ml/min의 속도로 10 g의 ENVI-18이 충전된 SPE 카트리지를 통과하도록 하여 PAHs를 흡착시킨다. 흡착된 SPE 카트리지를 10분 동안 상온에 둔다. SPE 카트리지에 흡착된 PAHs를 실제 실험에서와 동일한 방법으로 CH_2Cl_2 30 ml로 탈착시킨다. 그리고 녹지않은 입자상 물질의 처리를 위해서 Pore size가 0.45 μm 인 membrane filter를 이용하여 입자를 거른다. 탈착된 용액을 질소가스로 농축하고, PAHs 표준물질이 녹아있는 용액을 1 ml로 하여 분석 전까지 4°C 이하의 저온에서 보관한다. HPLC의

Table 3. Adsorption, Desorption and Recovery Rates of the SPE Cartridge. unit: ppm

PAH standards	Injection concentration	Adsorption rate	Desorption rate	Recovery rate
1-Naphthalene	0.008	100.000	0.00	0.00
2-Acenaphthylene	0.016	100.000	3.14	314.47
3-Acenaphthene	0.008	0.000	0.49	0.00
4-Fluorene	0.0016	92.399	0.46	42.49
5-Phenanthrene	0.0008	96.757	0.71	68.68
6-Anthracene	0.0008	100.000	0.66	66.13
7-Fluoranthene	0.0016	16.113	0.82	13.27
8-Pyrene	0.0008	100.000	0.31	30.77
9-Benz(a)anthracene	0.0008	100.000	0.96	95.86
10-Chrysene	0.0008	100.000	1.01	100.53
11-Benz(b)fluoranthene	0.0016	91.324	1.17	106.58
12-Benz(k)fluoranthene	0.0008	100.000	0.99	98.64
13-Benz(a)pyrene	0.0008	0.000	0.00	0.00
14-Dibenzo(a,h)anthracene	0.0016	100.000	1.34	134.30
15-Benzo(ghi)perylene	0.0016	95.010	1.88	178.99
16-Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.0008	65.226	1.53	100.09
Average (%)		78.6	97	84.4

이동상은 CH_3CN 과 H_2O 를 50 : 50으로 출발하여 CH_3CN 의 양을 늘려가는 Gradient Method로 분석하였다. 그 결과 본 연구에서 개발된 건성 및 습성 침착기를 가지고 PAHs 물질의 확인 및 침착량, 침착 특성을 연구할 수 있었다. 이 때 사용된 PAHs 16종에 대한 표준시료의 흡착, 탈착 및 회수율에 대한 실험결과를 표 3에 요약하였다. 16종의 PAHs 표준시료에 대한 평균 흡착율은 78.6% 정도였고, 탈착율은 97%였고, 회수율은 84.4% 정도였다. Naphthalene 시료를 제외하면 최근의 다른 연구결과와 비교해 볼 때, PAHs에 대한 흡착율, 탈착율 및 회수율이 높은 것을 알 수 있었다(Golomb *et al.*, 1999). 시료분석은 Varian사의 HPLC를 사용하였고, 칼럼은 LC-PAH(Chromspher 5 PAH, 5 $\mu m \times 150 mm$)를 사용하였다. column oven은 35°C로 일정하게 유지하였고 검출기는 UV를 사용하여 254 nm에서 검출하였다.

4.4 기존의 침착 채취기와 새로운 건성 및 습성 침착 채취기의 비교

표 2에는 최근에 Golomb과 Fisher가 공동으로 개발한 건성 및 습성 침착기(5th stage collector)와 본 연구에서 새로이 개발된 건성 및 습성침착기의 특성을 비교하였다. 본 연구에서는 사용된 펌프의 개

수가 Golomb과 Fisher에 의해 1999년도에 개발된 것에 비하여 반으로 줄어들었고 펌프도 저유량 및 진공도가 낮은 펌프를 사용하였다.

Golomb과 Fisher가 만든 건성 침착 채취기에는 총 3개의 펌프를 사용하였다. 다이어그램 펌프(diagram pump)로 1 ml/min의 속도로 물을 공급하면서, 일정한 constant head chamber를 통과시켜 원심력 펌프에 의해 1 ml/min의 속도로 조절하고, 다시 유량계에 의해 일정한 속도(1 ml/min)로 채취기 안으로 공급하고 있다. 채취기 안에는 오버플로우 튜브(overflow tube)를 사용해서 채취기의 수위를 일정하게 조절하도록 하였다. 진공 펌프는 SPE Tube를 통과한 시료를 흡착시키기 위해서 1 ml/min의 진공을 걸어주고 있다. 습성 침착채취기에도 같은 디자인이 적용되고 수분을 공급해주는 장치가 덧붙여졌다. 테플론으로 된 챔버와 채취기가 있고, 시료가 펌프를 통과할 때 재질도 모두 테플론으로 사용하였다. 건성 및 습성 침착기 1 set 구성에 6대의 펌프가 소요되고 재질 또한 고가의 테플론으로 구성되었기 때문에, 장치의 구입비용이 아주 많이 들고 제작이 복잡하고 어렵다.

본 연구에서 설계 제작된 건성 및 습성침착기는 단지 3개의 펌프로만 구성되었다. 건성 침착 채취기에는 피스톤 펌프 및 tubing pump를 사용하여 채취기의 수위조절 및 수분증발로 인한 문제를 해결하였다. 습성 침착 채취기에는 한 개의 진공펌프를 가지고 흡착 카트리지의 시료의 통과와 수분공급 문제를 해결하였다. 건성 및 습성 채취기의 재질도 테플론 대신에 저렴한 PP를 사용함으로써, 전체적인 제작비용도 1/4로 감소(75% 감소)시킬 수 있었다. 그럼에도 불구하고 Golomb과 Fisher의 건성 및 습성 침착기에 비하여 기능저하도 발생하지 않은 아주 우수한 건성 및 습성 침착 채취기의 개발이 가능하였다.

5. 요약

대기오염물의 침착특성 규명을 위한 새로운 건성 및 습성 침착 채취기를 국내에서 개발하였다. 이 새로운 침착기는 선진국에서 기존의 단점을 보완하기 위해 가장 최근에 개발된 침착 채취기보다 우수한 성능을 유지하면서도 개발비용도 75% 이상 절감되

었다. 이는 주로 습성 침착기에 수분을 공급하는 방법의 획기적인 변경과 효과적인 시스템 디자인으로 건성 및 습성 침착기에 사용된 펌프의 갯수를 줄일 수 있었고, 침착 채취기의 깔때기의 재질을 저렴한 PP로 바꾸었기 때문이다.

참고 문헌

- Baker, D.E. and S.J. Eisenreich (1990) Concentration and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across air-water interface of Lake Superior. *Envir. Sci. Technol.* 24, 342-352.
- Crecelius, E. (1991) Evaluation of the atmospheric deposition of toxic contaminants onto Puget Sound, EPA 910/9-91-027, U.S. EPA Region 10, Seattle, WA 98101.
- Chen, H.M., N.P. Nikolaidias, D.R. Miller, and X. Yang (1994) Estimation of N, S, P deposition to the Long Island Sound, Technical Report on Long Island Sound Atmospheric Deposition Projects., Grant #'s CWF-225-R and CWF-313-R, University of Connecticut, Storrs, CT 06269.
- Cohen, M., B. Commoner, H. Eisl, P. Bartlett, A. Dickar, C. Hill, J. Quigley, and J. Rosen (1995) Determination and characterization of sources of dioxins, furans, and hexachlorobenzene to the Great Lakes, Final Report. Center for Biology of Natural Systems (CBNS). Queens College, CUNY, Flushing, New York.
- Davidson, C.I., S.E. Lindberg, J.A. Schmidt, L.G. Cartwright, and L.R. Landis (1985) Dry deposition of sulfate onto surrogate surface, *J. of Geophysical Research*, OD, 2123-2130.
- Dickhut, R.M. and K.E. Gustafson (1995) Atmospheric input of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to Southern Chesapeake Bay. *Marine Poll. Bull.* 30, 385-396.
- Gardner, B. and C.N. Hewitt (1993) The design and application of a novel automated sampler for wet and dry deposition to water surfaces. *Sci. Total Envir.* 135, 135-245.
- Golomb, D.S., D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, and S. Zemba (1997a) Atmospheric deposition of PAHs and toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals. *Atmospheric Environment* 31, 1349-1359.
- Golomb, D.S., D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, and S. Zemba

- (1997b) Atmospheric deposition of PAHs and toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 31(9), 1361-1368.
- Golomb, D.S., E.F. Barry, G. Fisher, and P. Varanusupakul (1998) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons onto massachusetts bay : Identification of sources, Final Report.
- Golomb, D.S., G.F. Fisher, E.F. Barry, and P. Varanusupakul (1997c) Atmospheric Deposition of PAHs at Massachusetts Bay Measured with a Novel Wet/Dry Collector, AWMA'S 90th Annual Meeting & Exhibition., Toronto, Canada. 97-RA121.03.
- Golomb, D.S., G.F. Fisher, E.F. Barry, and P. Varanusupakul (1999) Collection and analysis of wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons quality assurance/quantity control protocol, Personal Communication, pp. 1-9.
- Hoff, R.M. and K.A. Brice (1994) Atmospheric dry deposition of PAHs and trace metals to Lake Ontario and Lake Huron. Paper 94-RA110.04 Presented at the 87th Annual Meeting of the Air and Waste Management Ass., Cincinnati, Ohio.
- Lee, B.K. and C.B. Lee (1999) A Design of the novel dry and wet Deposition collector, Korean Society for Atmospheric Environment, Spring Conference, May 14-15, Hankuk University of Foreign Studies.
- Leister, D.L. and J.E. Baker (1994) Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay. Atmospheric Environment 28, 1499-1520.
- Mackay, D., W.Y. Shin, and K.C. Ma (1992) Illustrated Handbook of physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals. Lewis Publishers, BocaRaton, Florida.
- Pirrone, N. and G.J. Keeler (1994) Dry deposition flux of PAHs to Lake Michigan. Paper 94-RA 110.02 presented at the 87th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Cincinnati, Ohio.
- U.S. EPA (1993) Deposition of Toxic Air Pollutants to the Greater Waters. Report to Congress, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, District of Columbia.
- U.S. EPA (1994) Estimating Exposure to Dioxin-like Compounds, Volume II: Properties, Sources and Background Exposure, External Review Draft. EPA/600/6-88/005Cb.
- U.S. EPA (1997) Deposition of Air Pollutants to the Great Waters, First Report Congress, EPA-453/R-93-055, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.