

수체로의 대기오염물질 건식침적량 측정

Measurement of Dry Deposition Flux of Air Pollutants to the Waterbody

김명성* · 진현철 · 김용표¹⁾

한국과학기술연구원 대기자원연구센터, ¹⁾이화여자대학교 환경학과

(2004년 2월 17일 접수, 2004년 5월 27일 채택)

Young Sung Ghim*, Hyoun Cheol Jin and Yong Pyo Kim¹⁾

Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 17 February 2004, accepted 27 May 2004)

Abstract

Dry deposition fluxes of inorganic acidic species to the waterbody were measured by the dry deposition sampler (DDS). DDS was composed of three pans filled with pure water. An average concentration increase during the sampling time, after removing an abnormal value if existed, was considered as the input by deposition. Important operation parameters such as the amount of water used and sampling time were determined through a series of laboratory experiments. The deposition flux measured by DDS was compared with that by the water surface sampler developed by Yi *et al.* (1997a,b).

Key words : Inorganic anions, Gaseous and particulate components, Dry deposition sampler, Water surface sampler

1. 서 론

대기현상을 연구할 때 침적은 대기오염물질의 재거 과정이지만 대기오염의 영향을 살필 때 침적은 대상이 어디이든 오염물질의 실질적 영향과 연관된다는 점에서 중요하다. 침적의 대상이 인체일 때는 위해성이, 농작물일 때는 수확량이, 토지일 때는 토질의 변화가 문제될 수 있다. 최근에는 수체(waterbody)로의 침적이 관심의 대상이 되고 있다. 가장 광

범위하게 주목받고 있는 부분은 질소 침적에 의한 부영양화이나(Valigura *et al.*, 2001), 수은 등 유해물질의 침적과 먹이사슬 과정에서의 농축도 지속적으로 문제가 되고 있다(USEPA, 2000; 정장표, 1999).

대기 중에서의 이동 및 변환과 달리 침적은 다른 매체로의 이동을 다루어야 하므로 측정과 예측이 모두 쉽지 않다. 침적을 건식과 습식으로 대별할 때 습식 침적은 1980년대 산성비가 이슈가 되면서 측정 방법이 정립되었고 모델 예측도 구름 내 액상 반응 등에 관한 연구가 전전되면서 일정 궤도에 진입되었다(NAPAP, 1991). 반면 건식 침적 측정은 여러 직, 간접 측정과 모델을 이용한 추정 등 다양한 방법들

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

이 제안되고 있음에도 (이승목, 1999; Luke and Valigura, 1997) 어느 방법도 완전한 신뢰를 받지 못하고 있으며 이에 따라 모델 예측도 아직 불확실성이 적지 않은 형편이다 (Wesely and Hicks, 2000).

본 연구에서는 수체로의 오염물질 건식침적을 측정하기 위한 가장 간편한 형태로써 수침적판 (DDS, dry deposition sampler)이라 지칭한 수조에 물(침적수)을 담아 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등 음이온의 침적 측정을 시험하였다. 물을 이용한 건식 침적 측정은 당초에는 기체와 입자 침적을 함께 측정할 수 있다는 측면에서 시도되었던 것으로 추정된다 (이승목 등, 2000; Yi *et al.*, 1997a,b). 그러나 수질에 대한 대기오염물질의 영향이 주목받기 시작하면서 전남 주암호를 대상으로 이온 성분의 침적을 조사하였고 (장영환 등, 1999), 이병규와 이채복 (2000)은 PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) 건식 침적을 효과적으로 측정하기 위하여 9% 메탄올 수용액을 사용하였음에도 호수나 만 등으로의 수체 침적 측정을 목표로 하였다.

본 연구에서 시도한 건식침적 측정은 이기호 등 (1999)이 먼지통 (dust jar)을 이용하여 강하먼지를 채취한 것과 유사하다. 김만구 등 (1999)은 필터팩을 이용하여 산성강하물의 침적을 측정하였는데 공기를 흡입하였기 때문에 강제로 유도된 침적을 측정한 것으로 해석할 수 있다. 이와 같은 방식의 건식침적 측정은 무엇보다도 간편하고, 침강속도가 큰 조대입자 침적에서는 별 문제가 없을 수 있다. 그러나 기체나 미세먼지의 침적에서와 같이 대기의 움직임이 중요할 때에는 주변의 미세환경 (microenvironment)이 자연 침적과 달라 결과가 차이를 보일 수 있다 (Wesely, 2002). 본 연구에서는 일련의 변수 실험으로써 수침적판 침적 측정에서 중요한 침적수 양과 측정 시간을 결정하였으며, Yi *et al.* (1997a,b)의 WSS (water surface sampler)와 비교 실험을 통하여 수침적판 침적 측정의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

수침적판은 지름 30 cm, 깊이 10 cm로써 파이렉스로 제작되었으며 순수한 물을 침적수로 이용하였다. 일정 시간 대기조건에 노출 후 IC (ion chromatograph; Dionex 2000i/sp)로써 침적수 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등 음이온의 농도 증가를 측정하여 침적량을 산출하였다. 3개의 침적판에서 동시에 침적을 측정하여 이상치 (anomaly)가 있을 경우 배제한 후 평균값을 취하였다. 복수의 침적판 이용은 수침적판 측정의 핵심 요소의 하나로써 장치가 간단하고 비용이 저렴하기 때문에 가능하였으며, 이물질이 투입되기 쉬운 현장 실험에서 특히 유리하였다.

3. 측정 변수 결정

수침적판 침적 측정에서 중요한 변수는 침적수 양과 측정 시간이다. 수침적판 측정에서 이들이 중요한 것은 보편적으로 대기로부터 침적량이 적어 미량을 분석하여야 하기 때문이다. 침적수 양을 작게 하고 측정 시간을 길게 한다면 그만큼 침적량이 증가하여 침적수 중 농도가 높아지기 때문에 분석 오차의 영향을 줄일 수 있다. 뿐만 아니라 측정기간이 길면 장기간의 경향을 알고자 할 때 시료 수를 적게 할 수 있다는 장점도 있다. 그러나 침적수 양이 작을수록, 측정 시간이 길수록 침적량 산정에 직접적으로 영향을 미치는 수분 증발의 효과가 커진다. 여름철 햇빛과 바람이 강할 때에는 침적수 양에 따라 하루에도 수십 % 수분이 증발할 수 있다. 물론 수분이 증발하면서 농도가 높아지므로 큰 문제가 없다고 생각할 수 있으나 불확실성이 커지는 것은 사실이다.

침적수의 양은 침적수 중의 이온 농도를 무리 없이 분석할 수 있는 수준에서 결정하였다. 측정 시간을 24시간으로 고정시키고 1L, 2L, 4L의 침적수 내 이온 농도를 조사하였다. 2 L의 물을 침적수로 사용하여 24시간 침적을 측정하였을 때 침적수 중의 이온 농도는 대체로 0.01 ppm 이하인데, 이 정도의 농도는 대략 IC 분석의 하한 수준이었다. 즉, 상황에 따라서는 분석 하한 이하의 농도도 가능할 것으로 판단되어 본 연구에서는 24시간 측정 기준 1L (지름 30 cm, 깊이 10 cm 수조에 물 높이 1.4 cm)를 침적수 양으로 결정하였다.

측정 시간은 1일 측정을 기초로 측정 일수 증가의 가능성을 시험하였다. 2일, 3일, 5일 등을 연속 측정하였을 경우와 매일 매일을 측정하여 침적량을 더했을 경우를 비교하였다. 그림 1은 이온 별 측정 결과

이다. 예를 들어 $C_7/(D_4 + C_3)$ 는 (7일을 연속 측정한 결과)/(4일을 매일 측정한 결과와 3일을 연속 측정한 결과를 더한 값)의 비를 의미한다. 그림에서 보는 것과 같이 개별 일수가 많을수록 연속 측정에 비하여 침적량이 증가하여 두 값의 비가 작아진다. SO_4^{2-} 의 경우 편차가 비교적 작은데 비하여 Cl^- 은 기간이 짧을 때는 오히려 연속 측정값이 크게 나타나는 등 편차가 크다.

이와 같은 차이가 나타나는 원인을 짐작하기는 어렵다. Butler and Leiken (1998)은 강수시료를 일주일씩 모아서 분석할 때와 매일 분석할 때의 차이를 조사한 결과, 생물학적 분해 가능성성이 있는 NH_4^+ 를 제외하고는 주요 음이온들에서 특별한 차이를 발견하지 못하였다. 그러나 이들의 연구는 시료의 보관기간이 길어질 때의 변화를 살펴본 형태가 되어, 측정기간이 길어질 때의 변화를 조사한 그림 1과는 다르다. 그럼에도 Butler and Leiken (1998)은 주요 음이온의

경우 일주일 정도 보관에 따른 농도 변화는 거의 없으며 따라서 그림 1에서도 이와 같은 가능성은 일단 배제할 수 있다.

미국 오대호 중의 하나인 슈퍼리어호나 채사피만에서는 수중 평형 농도가 대기 농도보다 높아 수중의 PCBs (polychlorinated biphenyls)가 휘발하는 것으로 보고되고 있다 (USEPA, 2000; Eisenreich *et al.*, 1997). 그림 1에서도 측정 시간이 길어질 경우 침적수 중 염의 농도가 높아지면서 대기 중으로 휘발할 가능성을 생각할 수 있으나 분석 하한이 문제될 만큼 낮은 농도에서 현실성이 있어 보이지는 않는다. 수분 증발에 따라 수면이 낮아지면서 주변의 대기 움직임이 바뀌거나 수면이 낮아질 때 수조 안쪽 벽에 염이 묻어나는 현상도 가능할 수 있다. 그러나 두드러지지 않은 작은 변화들을 정량화하여 해석하기는 쉬운 일이 아니다. 원인은 명확하지 않으나 측정일이 길어질수록 매일 측정과 차이를 보이는 것은 사실이기 때문에 본 연구에서는 매일 측정을 선택하였다.

4. WSS와의 비교 측정

비교 측정 대상으로 WSS를 선택한 것은 수침적 판과 같이 물을 매체로 사용할 뿐 아니라 Yi *et al.* (1997a, b) 이후에도 Odabasi *et al.* (1999)이 PAHs 침적을 측정하는 등 지속적으로 이용되는 것으로 판단되었기 때문이다. 그림 2는 WSS의 모습이다. 판을 통하여 올라간 물이 침적판 위를 액막 형태로 흐르며 침적에 필요한 표면을 제공하며, 가장자리는 대기 경계층이 매끄럽게 발달되도록 설계되었다. 그러나

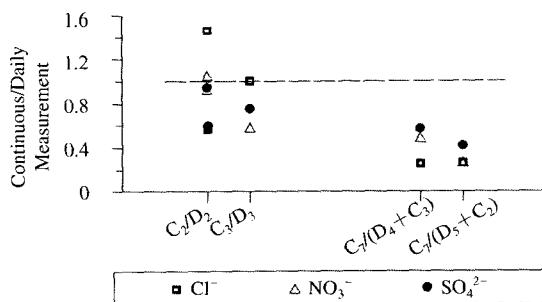


Fig. 1. Comparison between multi-day and daily measurements of the dry deposition fluxes. CN denotes the continuous measurement for N days and DN denotes the sum of N daily measurements.

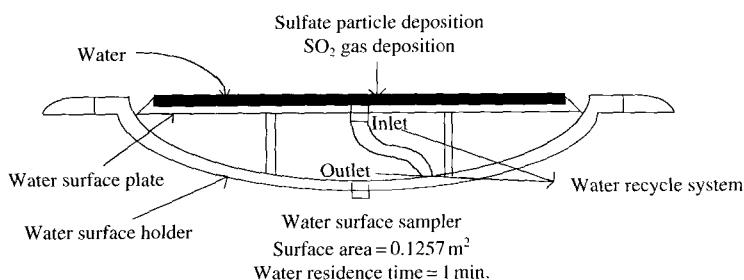


Fig. 2. Schematic diagram of the water surface sampler for measuring the sulfur deposition (Yi *et al.*, 1997a).

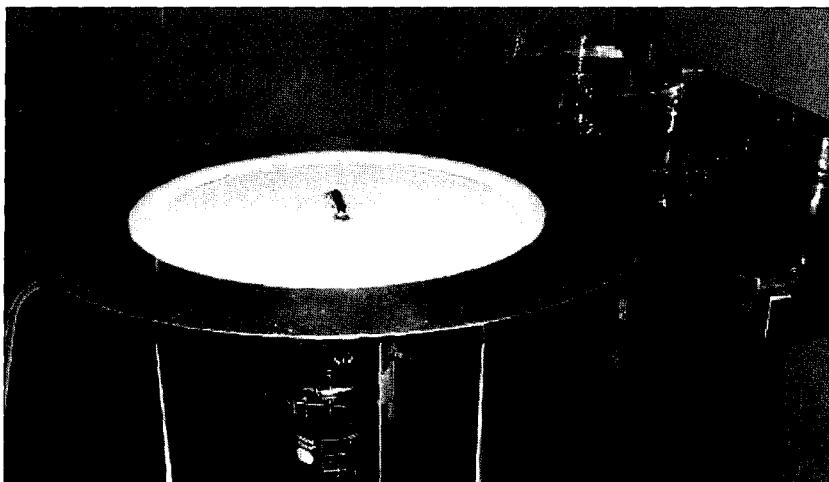


Fig. 3. Side-by-side comparison of the dry deposition flux measurements. The water surface sampler is on the left and the dry deposition sampler is on the right.

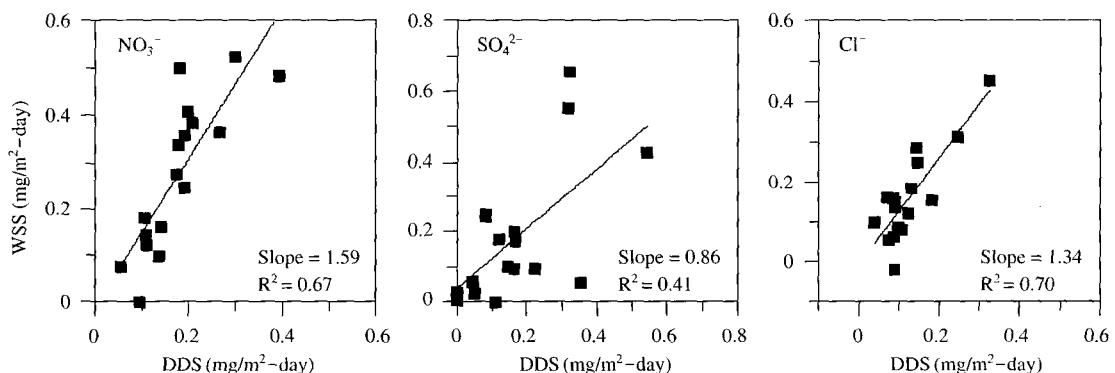


Fig. 4. Comparison of the dry deposition fluxes measured by the water surface sampler (WSS) and by the dry deposition sampler (DDS).

본 연구에서는 현장 실험을 포함하여 장기간 WSS를 사용하는 과정에서 몇가지 문제점들이 발견되어 다음과 같이 개조하였다.

(1) 당초에는 침적판을 알루미늄 주물에 테플론을 코팅하여 제작하였으나 현장 측정을 계속하면서 코팅이 일어나 표면이 거칠어졌을 뿐 아니라 알루미늄 용출의 가능성이 있었다. 따라서 금속을 이용하는 대신 기계적 특성이 우수하고 화학적 내성도 강한 POM (polyoxymethylene)으로 침적판을 제작하였다.

(2) 당초에는 물을 순환시키기 위하여 원심력 펌프를 사용하였으나 펌프 헤드 부분에 이물질이 걸 경

우 세척이 어려워 peristaltic 펌프로 1차 교체하였다. 그러나 peristaltic 펌프 헤드의 타이gon 튜브의 재질이 PVC이어서 이온이 침착될 가능성이 있었으며, 마지막으로 테플론 diaphragm을 장착한 diaphragm 펌프 (KNF Flodos, ND 100 KT)를 사용하였다.

(3) 마지막으로 당초 WSS는 4L의 물을 사용하도록 되어 있으나 연결 부위를 대폭 줄여 중간에 머무르는 물의 양을 적게 함으로써 수침적판과 같이 1L의 물로써 침적을 측정하였다.

그림 3은 수침적판(DDS)과 WSS의 비교 측정 모습이다. 측정은 앞의 수침적판 변수 실험 결과에 따

라 실내에서 24시간 단위로 실시하였다. 수침적판은 24시간마다 침적률을 모두 교환한데 비하여 WSS는 이승복(2003)에 따라 중발량만을 보충하였다. 그럼 4는 비교 측정 결과이다. NO_3^- 와 Cl^- 는 WSS가 각각 59%, 34% 높으나 SO_4^{2-} 는 수침적판이 16% 높다. 두 측정결과 사이의 상관계수는 NO_3^- 0.67, SO_4^{2-} 0.41, Cl^- 0.70으로 WSS에서 높게 측정되는 이온이 상관계수가 높다. 이들 이온 사이에서 가장 큰 차이점은 SO_4^{2-} 는 대부분이 미세먼지에 존재하며 SO_2 가 물에 녹아 산화되더라도 그 양이 많지 않은 반면, NO_3^- , Cl^- 는 상당 비율이 HNO_3 , HCl 등 기체로 존재하며 이들의 용해도가 큰 만큼 침적에 기여하는 비율도 크다는 점이다(김진영 등, 2003). 보편적으로 용해도가 큰 기체의 침적속도는, 먼지 중에서도 침적이 어려운 미세먼지보다 약 10배가 빠르다(Paelrl *et al.*, 2001).

침적수를 그대로 놓아두는 수침적판에 비하여 WSS는 액막 형태로 순환시키기 때문에 침적이 훨씬 용이하다. 따라서 침적속도가 빠른 질산, 염산 기체의 침적에 유리하며 그만큼 침적이 많아질 수 있다. NO_3^- , Cl^- 에서 WSS와 수침적판의 상관계수가 높은 것도 기본적으로 침적이 용이하기 때문에 침적과정에서는 큰 차이가 없으나 침적수 순환 여부에 따라 절대량만이 달라진 것으로 볼 수 있다. SO_4^{2-} 는 침적이 어려운 만큼 주위 환경에 따라 침적 과정이 다양한 영향을 받을 수 있고 따라서 두 측정 결과의 분산이 커진 것으로 추정된다. 반면 침적속도가 낮아 침적수 순환 여부는 크게 중요하지 않았고 따라서 두 장치의 차이는 NO_3^- 와 Cl^- 에 비하여 작아진 것으로 이해된다. 상대적으로 상관 계수가 작음에도 불구하고 WSS보다 수침적판에서 SO_4^{2-} 침적이 큰 것은 통계적으로 충분히 유의하나($p < 0.01$) 현재로써 원인은 짐작하기 어렵다.

5. 결 론

수조에 물을 담은 수침적판을 이용하여 수체로의 대기오염물질 전식 침적을 시험하였다. 가장 큰 특징은 간편하고 저렴하게 기체와 입자 모두 물로의 침적을 직접 측정한다는 점이며, 이물질이 투입되기 쉬운 현장 측정의 문제점을 감안하여 3개의 침적판에

서 동시에 침적을 측정한 후 이상치를 배제하고 평균치를 취하도록 하였다. 미량을 측정하는 만큼 분석 과정에서 오차를 최소화할 수 있도록 지름 30cm, 깊이 10cm 수조 기준 1L의 물을 사용하였고, 장시간 측정하는 과정에서의 불화실성을 줄이고자 24시간 측정을 원칙으로 하였다.

Yi et al. (1997a,b)의 WSS는 물을 액막 형태로 순환시키고 대기 경계층이 부드럽게 발달되도록 침적판의 가장자리를 설계하였다. WSS와 비교할 때 수침적판 측정에서 NO_3^- , Cl^- 침적은 각각 37%, 25% 작은데 비하여 SO_4^{2-} 침적은 16%가 큰 반면 NO_3^- , Cl^- 에 비하여 차이는 작았다. NO_3^- , Cl^- 은 침적속도가 큰 기체의 침적 비율이 높아 WSS에서 침적수 순환에 의한 침적의 촉진 효과가 커진 것으로 이해되었다. SO_4^{2-} 의 침적이 수침적판에서 크게 나타난 원인은 분명하지 않으나 침적이 어려운 미세먼지 침적의 비율이 높아 두 장치 사이의 작은 차이들이 영향이 상대적으로 감소하며 측정 결과의 차이도 작아진 것으로 추정되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- 김만구, 박기준, 강미희, 황훈, 이보경, 이동수(1999) 산성강하물의 침착량과 동태 해명에 관한 연구 - 필터백을 이용한 춘천과 서울의 산성강하물의 농도 측정, *한국대기환경학회지*, 15(1), 53-61.
- 김진영, 김영성, 이승복, 문길주(2003) 황해 지역의 질소와 황 침적 측정, *한국대기환경학회지*, 19(2), 217-229.
- 이기호, 허철구, 송문호, 박용이(1999) 제주지역 강하먼지의 조성에 관하여 - 1. 화학적 조성 및 침적량, *한국대기환경학회지*, 15(1), 13-22.
- 이병규, 이채복(2000) 세로운 건설 및 습성 침착 채취기의 개발, *한국대기환경학회지*, 16(6), 675-684.

- 이승목(1999) 건성침적장치의 개발 동향과 그 응용, 한국대기환경학회 추계학술대회, 10월 29~30일, 관동대학교, 논문 번호 SM25.
- 이승목(2003) 서울대학교 보건대학원, 개인 교신.
- 이승목, 한영지, 정장표(2000) 대기 중 질소산화물의 건식침적 특성, 대한환경공학회지, 22, 775~784.
- 장영환, 정장표, 이승목, 전의찬, 신상철, 장남익(1999) 주암호 지역의 대기건식침적 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회, 10월 29~30일, 관동대학교, 논문 번호 MA16.
- 정장표(1999) 미국의 대기침적현상 규명을 위한 접근방법 및 대응방안, 한국대기환경학회 추계학술대회, 10월 29~30일, 관동대학교, 논문 번호 SM23.
- Butler, T.J. and G.E. Likens (1998) Weekly and daily precipitation chemistry network comparisons in the eastern U.S.: NADP/NTN vs MAP3S/AIRMoN, Atmospheric Environment, 32, 3749~3765.
- Eisenreich, S.J., K.C. Hornbuckle, and D.R. Achman (1997) Air-water exchange of semivolatile organic chemicals in the Great Lakes, In *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, Edited by R.A. Valigura *et al.*, American Geophysical Union, Washington, DC, Chap. 6.
- 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.
- NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program) (1991) 1990 Integrated Assessment Report, Washington, DC.
- Odabasi, M., A. Sofuoğlu, N. Vardar, Y. Tasdemir, and T.M. Holsen (1999) Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler, Environ. Sci. Technol., 33, 426~434.
- Pael, 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 ecological 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.
- 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.
- Valigura, R.A., R.B. Alexander, M.S. Castro, T.P. Meyers, H.W. Pael, P.E. Stacey, and R.E. Turner (Eds.) (2001) *Nitrogen Loading in Coastal Water Bodies: An Atmospheric Perspective*, American Geophysical Union, Washington, DC.
- Wesely, M.L. (2002) Argonne National Laboratory, personal communication.
- 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, and K.E. Noll (1997a) Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler, Environ. Sci. Technol., 31, 272~278.
- Yi, S.-M., T.M. Holsen, X. Zhu, and K.E. Noll (1997b) Sulfate dry deposition measured with a water surface sampler: a comparison to modeled results, J. Geophys. Res., 102, 19695~19705.