

## 대기중 중금속 입자의 입경분포 및 건식침적 특성에 관한 연구

이승묵 · 이은영 · 정장표\*

이화여자대학교 환경공학과  
\*경성대학교 환경공학과

(1999년 12월 13일 접수, 1999년 12월 31일 채택)

## A Study on the Characterization of Size Distributions and Atmospheric Dry Deposition of Heavy Metals

Seung-Muk Yi · Eun-Young Lee · Jang-Pyo Cheong\*

*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

*\*Department of Environmental Engineering, Kyung Sung University*

### ABSTRACT

Mass and elemental dry deposition fluxes and ambient particle size distributions were measured using dry deposition plates, a cascade impactor, and a CPS (Coarse Particle Sampler), from July to November 1998 in Seoul, Korea. Primarily anthropogenic elemental fluxes (Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) were on average one to two orders of magnitude lower than primarily crustal elements (Al, Ca).

Complete total and elemental particle size distributions showed trimodal size distributions due to the peak in particles larger than  $10 \mu\text{m}$  in diameter.

A multi-step model and the Sehmel-Hodgson model were used to calculate total and cumulative deposition fluxes. The result indicated that dry deposition fluxes were extremely sensitive to the mass of particles larger than  $10 \mu\text{m}$  in diameter due to their high dry deposition velocities. The result showed that particles larger than  $10 \mu\text{m}$  in diameter dominated atmospheric dry deposition. The modeled fluxes calculated using the measured atmospheric particle size distributions and modeled deposition velocities were compared to measured ones. In general, the measured mass and elemental fluxes agreed well with the modeled ones.

---

Key Words : Dry Deposition Flux, CPS, Size Distribution, Crustal Element, Anthropogenic Element, Multi-step Model

## 요약문

서울지역의 질량 및 중금속 건식침적량과 대기중 입자의 입경분포를 1998년 7월부터 11월까지 건식침적판, 다단계 관성충돌 채취기(Cascade Impactor) 및 조대입자 채취기(Coarse Particle Sampler)를 사용하여 측정하였다. 인위적 오염원에 기인한 중금속(Cu, Mn, Ni, Pt, Zn)의 건식침적량이 주로 자연적 오염원에 기인한 중금속(Al, Ca)의 건식침적량에 비하여 약 10배에서 100배 정도 낮은 값을 나타내었다.

완전한 총 입자 및 중금속 입자의 입경분포는 입자 입경이  $10\ \mu\text{m}$ 보다 작은 영역에서 두 개의 peak를 보이고  $10\ \mu\text{m}$ 보다 큰 입자 영역에서 또다른 peak를 보이는 삼봉형(trimodal) 입경분포를 보여주었다.

Sehmel-Hodgson 모델을 사용하여 건식침적속도를 추정하고 이를 이용하여 총 입자 및 중금속 입자의 건식침적량을 계산하기 위하여 다단계 모델(Multi-step model)을 사용하였다. 이 방법에 의하면, 건식침적량은 입자의 입경이  $10\ \mu\text{m}$ 보다 큰 입자들의 높은 건식침적속도에 의하여 크게 영향을 받고 이로부터 건식침적은  $10\ \mu\text{m}$ 보다 큰 입자들의 침적이 대부분을 차지한다는 것을 보여주었다. 측정된 입자의 입경분포와 추정된 건식침적속도를 이용하여 다단계 모델을 통하여 예측된 건식침적량은 직접 측정된 건식침적량과 비교하였을 때 잘 일치하였다.

주제어 : 건식침적량, 조대입자 채취기, 입경분포, 인위적 오염원, 자연적 오염원, 다단계 모델

## 1. 서론

건식침적이란 대기중 입자상이나 가스상 오염물 질들이 눈이나 비가 오지 않을 때 지구표면으로 이동되어 제거되거나 반응하는 기작을 말한다. 대기 중으로부터 유입되는 오염물들이 호수나 강의 수질 오염 문제를 야기하고 생태계에 악영향을 미친다는 인식이 차츰 크게 대두되고 있음에도 불구하고 지금까지 건식침적은 환경오염문제의 정량적 접근시 고려 대상에서 제외되어 왔다. 특히 Los Angeles에서 납의 총 건식침적량 중 상당한 양이 대기중 거대 입자들이 침적하는 것에 의해 좌우된다는 연구 발표<sup>1)</sup>를 비롯해서 외국에서 진행된 최근의 건식침적 연구에서도 총 건식침적량의 90% 이상이  $10\ \mu\text{m}$  이상의 거대입자 침적에 의하여 좌우된다고 보고하고 있음에도 불구하고,<sup>2-5)</sup> 국내에서는 이러한 거대입자의 건식침적에 대한 연구는 거의 이루어지지 못한 실정이다.

일반적으로 건식침적량은 건식침적속도와 농도의 곱으로 나타내어지며, 국내외 많은 연구들이 건식침적량의 직접 측정이 불가능하여 측정된 TSP나  $\text{PM}_{2.5}$  농도와 건식침적속도로부터 건식침적량을 추

정하는 방법을 사용해왔다.<sup>6,7)</sup> 이에 반하여 몇몇의 국외 연구들은 건식침적량을 직접 측정하고자 하는 시도를 해왔으며, 주로 Teflon판, 여러 형태의 여지, 폴리에틸렌 통, 비이커, cylindrical jars, 그리고 페트리 접시(petri dish)와 같은 고체 표면들을 대체 표면들로 사용하였다.<sup>8-12)</sup> 건식침적량을 측정하기 위한 대체 표면(surrogate surface)의 사용은 침적된 물질들을 직접적으로 분석, 평가함으로써 측정된 자료와 모델을 통해 계산된 자료 사이의 비교가 가능하기 때문에 차츰 그 중요성이 인식되고 있으며, 이러한 대체 표면을 사용한 많은 연구들은 채취 기기의 기하학적 형태가 채취되는 물질의 양에 상당히 큰 영향을 미친다는 것을 보여주었다.

80년대부터 몇몇 연구에서는 건식침적판(dry deposition plate)을 사용하여 건식침적량을 직접 측정하기 시작하였으며,<sup>2,4,13-17)</sup> 국내에서도 95년부터 건식침적판을 사용한 연구<sup>18-21)</sup>가 시작되었다. 건식침적판은 strip에 얇게 입혀진 그리스가 입자의 재비산을 막고 판 표면의 기하학은 풍동연구로부터 개발된 평판 경계층 모델의 적용을 가능하게 함으로써 기존에 사용하여왔던 대체 표면과는 달리, 대체 표면으로의 입자의 침적현상을 어느 정도 이론적으

로 설명할 수 있는 장점이 있다.

지금까지 모델을 통한 건식침적량의 계산은 단지 추정된 침적속도만을 사용하거나 대기중 농도와 연관지어서 채취된 입자의 기하중양경에 대한 침적속도를 사용하여 구하였다. 그러나, 최근의 연구는 미세영역과 거대영역의 입자가 모두 침적에 영향을 미치며, 계산되는 건식침적량은 몇 단계로 나누어진 입자들의 부분 건식침적량의 합으로부터 계산되어야 한다는 것을 보여주고 있다.<sup>3,6,22)</sup> 따라서 본 연구에 사용된 다단계 모델(multi-step model) 계산법은 다음과 같다.

$$F = \sum_{i=1}^n C_i V(d_p)$$

여기서, F는 건식침적량(M/L<sup>2</sup>/T), C<sub>i</sub>는 스테이지 i에서의 질량농도(M/L<sup>3</sup>)를 나타내며, V(d<sub>p</sub>)는 입경별 건식침적속도(L/T)를 나타낸다.<sup>21)</sup>

또한 NRI (Noll Rotary Impactor)는 기존의 채취기에서 측정하지 못하였던 10 μm 이상의 거대입자를 입경별로 채취하는 데 사용하는 기기로서, 기존의 미세 입자 측정기기와 더불어 완전한 입자상 오염물질의 입경분포 측정을 가능하게 하였다.<sup>2~5,17)</sup> 최근에 국내에서 새로 개발된 CPS(Coarse Particle Sampler)는 이러한 NRI의 단점을 보완하여 기기 제어를 보다 쉽게 하여 정확성과 정밀성을 높였으며, 설치 및 운반 또한 간편하도록 하였다.

본 연구에서는 국내에서 새로 개발된 CPS와 AAPSS(Andersen One ACFM non-viable Ambient Particle Sizing Sampler)를 함께 사용하여 대기 중에서 각각 거대입자 또는 미세입자와 결합한 형태로 존재하는 입경 0.1~100 μm 사이의 완전한 중금속 입경분포를 측정하였다. 또한 건식침적판을 이용하여 건식침적량을 직접 측정하여 중금속 입자의 건식침적 특성을 파악하고자 하였다. 마지막으로 모델을 사용하여 예측한 건식침적량과 직접 측정된 건식침적량을 비교하여, 기존에 외국에서 사용되어 왔던 Sehmel-Hodgson 건식침적속도 모델<sup>5,23)</sup>의 타당성을 검증함으로써 이 모델의 적용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료채취 방법

시료채취는 서울시 서대문구 대현동에 위치한 이화여대 아산공학관 옥상에 있는 3 m 높이의 단 위에서 이루어졌다. 아산공학관은 약 15 m 높이의 5층 건물로서 북쪽으로 안산을, 남쪽으로는 마포구를 바라보고 있다. 주변환경은 주거지역 및 상업지역의 혼합지역 형태이다. 시료채취기간은 1998년 7월부터 11월까지이며, 맑은 날 밤(18:00~09:00)과 낮(09:00~18:00)을 구분하여 모두 21개의 시료를 채취하였다. 시료채취장소에 있는 기상탑(Rain-wise사의 WeatherLog Weather Monitoring System, system-12)에서 매 5분마다의 평균 풍속 풍향, 기온 및 상대습도 등의 기상자료를 얻었다.

입자의 재비산을 막기 위해 그리스를 얇게 입힌 strip을 건식침적판의 상부에 설치하여 시료채취표면으로 사용하였다. 또한 입자들의 농도분포는 cascade impactor (Anderson 1 ACFM Nonviable Ambient Particle Sizing Sampler)를 사용하여 10 μm 이하 미세 입자들의 입경분포를, CPS (Coarse Particle Sampler)를 사용하여서는 6.5 μm 이상의 거대 입자의 입경별 농도분포를 각각 측정하였다. 최근에 국내에서 새로 개발된 CPS (Coarse Particle Sampler)는 기존의 NRI (Noll Rotary Impactor)의 단점을 보완하여, rpm 조절이 정밀하고 간편해졌으며, 가볍고 내구성도 우수한 재질을 사용하였다. 풍향날개(wind vane)의 길이 조절이 가능하고, 제어판(control panel)은 조절이 편리하며 내수성을 갖추었다. 이중 수직 베어링을 사용하여 부드럽게 회전되고, 설치 및 운반이 편리해졌으며, 고정 또한 용이하다.<sup>21)</sup>

### 2.2. 질량 및 중금속 분석방법

질량 분석은 AND사의 HM-202 (측정한계 0.01 mg)를 이용하였다. 건식침적량은 시료채취 전후의 무게차를 노출면적과 시간으로 나누어 구한다. 입자 입경분포도(0.1~100 μm)는 입경 간격으로 정규화시킨 각각의 질량농도(y축)와 기하중양경(x축)을

그림으로 나타내어서 질량중양경(MMD)과 기하학적 표준편차( $\sigma_g$ )를 구한다. 이때 사용하는 프로그램은 DISTFIT program<sup>24,25)</sup>으로, 에어로졸 분야의 입경분포 자료의 처리를 도와줄 수 있도록 고안되어 실험 자료의 처리, 시스템의 모델링 그리고 완전한 그래프 형성을 제공한다.

중금속 분석항목으로는 대기중에서 보통 조대입자(> 2.5  $\mu\text{m}$ )와 결합하여 나타나는 알루미늄, 칼슘과 이에 반하여 주로 미세입자(< 2.5  $\mu\text{m}$ )와 결합하는 납, 아연, 구리, 니켈, 망간을 선택하였다. 전처리 방법은 선행연구방법<sup>17,26)</sup>을 따랐으며, microwave oven(CEM MDS-2000)을 사용하였다. 전처리된 시료는 상지대학교 자연과학연구지원센터에 있는 ICP-MS(Varian Ultramass 700)로 분석하였다.

### 2.3. QA/QC (Quality Assurance and Quality Control)

시료의 각 성분별 최소검출한계(Method Detection Limits, MDLs)의 계산은 blank 농도 근처의 시료를 가지고 7번 반복 분석한 표준편차와 검량선을 이용하였다.

미량원소 측정을 위하여 검량선 작성 후 공인시료를 측정하여 검량 확인(calibration check)을 실시하였으며 매 10개 시료를 측정 한 후에 공인시료를 다시 측정하여 기기의 안정성을 주기적으로 검토하였다.

분석의 정확성을 위하여 재현성 실험과 spike 회수율을 측정하였고 공시료 분석을 통한 최소검출한계 실험을 병행하여 실시하였다. spike 회수율은 정확성을 판단하는 자료로 중금속의 경우 80~120% 이내의 회수율을 허용한계로 인정하고 있으며 spike 농도는 원시료 농도의 5배 이상을 원칙으로 하고 있다. Spike 회수율 측정 결과 83~107%의 범위를 나타냈으며 전체적으로는 평균 95% 정도로 매우 양호한 회수율을 나타내었다.

이 연구에서는 배경 오염에 의한 영향을 고려하여 시료에서 field blank의 농도를 감한 질량으로 농도 및 건식침적량을 계산하였다. Blank보다 더 낮은 값을 나타낸 시료에 대해서는 검출 한계 이하로 가정하고 나타내지 않았다. Cascade impactor에서

backup filter로 사용된 glass fiber filter는 총 질량농도에 사용하였으며, 중금속 분석시는 blank 시료의 편차가 매우 심하여 이에 의한 중금속 분석 농도는 나타내지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 총질량 및 중금속별 건식침적량 비교

시료채취 기간동안 측정된 기상자료 및 건식침적량을 Table 1에 나타내었다. 1998년 여름(7, 8월)의 경우, 장마기간이 길어서 각각 낮 3개, 밤 1개의 시료를 얻었다. 또한 습식침적으로 인해 대기질이 매우 청명하였으므로 7월에 해당하는 시료는 이틀간 연속으로 밤과 낮을 구분하여 채취하였다.

총질량 건식침적량의 경우 낮 시간대( $152 \pm 59 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ )가 밤 시간대( $73 \pm 44 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ )보다 95% 신뢰구간에서 크게 나타났다. 이는 풍속(2.1 m/s 대 1.4 m/s), 일변화에 따른 대기안정도 등 기상현상의 차이에 의한 밤과 낮의 거대입자의 농도차이가 가장 큰 원인인 것으로 사료된다. 여름 밤 7월 23일과 24일의 시료는 총 질량이 MDL 이하의 값을 나타내어서 총질량 건식침적량을 나타내지 않았다. 일평균 건식침적량은  $124 \pm 65 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ 로서 비슷한 도시지역인 Chicago의  $130 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ <sup>4)</sup>와 비슷한 값을 보였으며, 한국의 부산지역인 오륜동( $320 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ ), 광안동( $359 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ ), 대연동( $354 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ )<sup>20)</sup>보다는 낮은 값을 나타내었다.

인위적인 중금속들(Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)의 건식침적량은 자연발생 원소들 중 하나인 Al과 Ca보다 10에서 100배 정도 작았다. 중금속 중 Al, Ca 및 Mn도 총질량과 마찬가지로 95% 신뢰구간에서 낮이 밤보다 큰 것으로 나타났으며, Cu, Ni, Pb와 Zn은 낮과 밤이 비슷하였다. 이는 대부분 거대입자영역에 많이 존재하는 자연발생입자는 기상현상에 따라서 낮과 밤에 농도차이를 많이 보이는 반면에 인위적인 중금속은 미세입자영역에 많이 존재하여 상대적으로 낮과 밤에 거대입자의 농도차이가 작기 때문으로 사료된다.

Table 1. Meteorological data and average total and elemental mass fluxes during sampling periods

Day /Night	date	Avg. Temperature (°C)	Avg. Wind Speed (m/s)	Avg. Wind Direction	Avg. Relative Humidity (%)	Total Mass (mg/m <sup>2</sup> /day)	Al (µg/m <sup>2</sup> /day)	Ca (µg/m <sup>2</sup> /day)	Cu (µg/m <sup>2</sup> /day)	Mn (µg/m <sup>2</sup> /day)	Ni (µg/m <sup>2</sup> /day)	Pb (µg/m <sup>2</sup> /day)	Zn (µg/m <sup>2</sup> /day)
<b>Summer Daytime</b>													
D2	7/23,24/98	28.8	3.4	E/ENE	59	184.24	1980.53	3038.33	80.47	69.36	N.D.	47.45	287.93
D2	7/27,28/98	29.9	2.3	NE	58	62.06	888.41	1430.19	8.38	16.44	88.46	1.45	8.53
D	8/26/98	28.0	1.6	W	63	201.22	2759.90	1704.84	53.32	40.36	11.07	15.27	176.07
	<b>average</b>	<b>28.9</b>	<b>2.4</b>		<b>60</b>	<b>149.17</b>	<b>1876.28</b>	<b>2057.79</b>	<b>47.39</b>	<b>42.06</b>	<b>49.76</b>	<b>21.39</b>	<b>157.51</b>
	<b>std</b>	<b>1.0</b>	<b>0.9</b>		<b>2</b>	<b>75.92</b>	<b>940.09</b>	<b>860.21</b>	<b>36.41</b>	<b>26.50</b>	<b>54.72</b>	<b>23.60</b>	<b>140.62</b>
<b>Summer Nighttime</b>													
N2	7/23,24/98	24.4	3.5	ENE	68	-	1063.03	2165.62	N.D.	35.58	-	21.59	32.94
<b>Fall Daytime</b>													
D	9/4/98	25.2	1.0	NW	59	153.67	1827.81	9604.30	N.D.	50.19	3.71	41.03	9.94
D	9/10/98	32.2	1.3	W	44	138.96	2783.72	14035.09	N.D.	91.85	59.24	11.45	N.D.
D	9/11/98	30.7	1.7	NW	57	198.03	4338.42	9034.93	201.49	40.46	2.97	-	-
D	9/17/98	26.6	1.6	SW	38	183.98	3156.76	3678.29	23.52	75.29	137.45	2.68	197.38
D	10/3/98	22.9	2.3	W	49	170.12	1687.66	1486.86	15.74	72.16	-	22.31	180.61
D	10/7/98	24.2	1.7	E	57	98.49	1459.94	846.17	448.63	40.75	16.62	20.49	26.96
D	10/28/98	15.4	1.5	NW	57	116.96	302.24	2479.68	558.92	61.84	2.63	43.19	19.59
D	10/29/98	17.9	1.9	W	57	277.92	1966.23	5281.17	84.66	106.66	N.D.	26.71	41.43
D	11/31/98	15.6	4.1	W	43	102.70	392.54	1908.60	76.68	55.11	7.02	20.09	84.90
D	11/13/98	17.3	2.6	SW	73	84.55	734.08	3107.17	46.22	62.00	5.21	17.53	135.84
	<b>average</b>	<b>22.8</b>	<b>2.0</b>		<b>53</b>	<b>152.54</b>	<b>1864.94</b>	<b>5146.22</b>	<b>181.98</b>	<b>65.63</b>	<b>29.36</b>	<b>22.83</b>	<b>87.08</b>
	<b>std</b>	<b>6.1</b>	<b>0.9</b>		<b>10</b>	<b>58.28</b>	<b>1279.19</b>	<b>4343.75</b>	<b>208.84</b>	<b>21.44</b>	<b>47.65</b>	<b>12.93</b>	<b>75.12</b>
<b>Fall Nighttime</b>													
N	9/3/98	22.0	0.7	NE	78	68.13	834.90	-	N.D.	13.03	25.04	9.06	227.81
N	9/9/98	25.3	0.8	N	84	63.80	716.61	6299.84	N.D.	29.66	N.D.	30.81	4.91
N	9/10/98	25.6	0.7	W	85	92.34	1361.52	2693.14	N.D.	22.00	20.42	13.34	50.52
N	9/15/98	19.7	1.6	NE	61	32.26	627.82	820.16	N.D.	7.42	2.74	3.26	93.73
N	10/3/98	17.0	1.1	N	72	61.36	877.18	3721.44	61.36	30.37	21.01	N.D.	129.23
N	10/10/98	21.4	2.4	NE	76	30.35	456.20	572.33	290.34	33.30	40.51	33.98	34.67
N	10/28/98	12.4	0.6	NE	78	159.89	1225.79	1075.11	253.25	54.63	N.D.	83.71	29.58
	<b>average</b>	<b>20.5</b>	<b>1.1</b>		<b>76</b>	<b>72.59</b>	<b>871.43</b>	<b>2530.33</b>	<b>201.65</b>	<b>27.20</b>	<b>21.94</b>	<b>29.03</b>	<b>81.49</b>
	<b>std</b>	<b>4.6</b>	<b>0.7</b>		<b>8</b>	<b>44.06</b>	<b>322.20</b>	<b>2214.98</b>	<b>122.90</b>	<b>15.41</b>	<b>13.47</b>	<b>29.42</b>	<b>76.97</b>

N.D. : not detected, - : not available value

1993년 Chicago의 중금속 건식침적량과 비교해 볼 때, Al과 Cu는 비슷한 값을 보였으나 Ca, Mn는 2배 정도, Pb, Zn는 5배 정도 낮은 값을 나타내었다.<sup>4)</sup>

일반적으로 자연발생 원소인 Al과 Ca는 302~

14.035 µg/m<sup>2</sup>/day의 범위를 보였다. 인위적인 중금속은 Mn, Ni, Pb의 건식침적량이 1~138 µg/m<sup>2</sup>/day의 범위를 나타낸 반면, Zn과 Cu 건식침적량은 4~559 µg/m<sup>2</sup>/day까지의 범위를 보였다.

### 3.2. 입경별 질량농도분포

일 변화에 따른 여름 및 가을의 총질량과 중금속의 입경별 농도분포를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 1998년 여름(7, 8월)의 경우, 습식침적으로 인해 대체로 낮은 농도분포를 나타내었다. 총질량 농도분포는 0.1~1  $\mu\text{m}$  사이에 미세입자의 peak이 존재하고 1~100  $\mu\text{m}$  사이의 거대입자영역에서 또 하나의 peak이 존재하여 bimodal을 나타내었다. 밤 시간대에는 1~10  $\mu\text{m}$  사이에 가끔씩 작은 농도 peak가 존재하여 trimodal을 나타내기도 하였다. 즉, 총질량은 10  $\mu\text{m}$  이하의 입경영역에서 약 2  $\mu\text{m}$ 를 중심으로 두 모드(mode)에서 모두 분포하며, 10  $\mu\text{m}$  이상의 영역에 또하나의 거대입자 모드가 존재하였는데, 이때 MMD는 17~28  $\mu\text{m}$  정도로서 일반적으로 다단식 총돌체취기에 의해 알려졌었던 10  $\mu\text{m}$  이하의 영역이 아닌, 10  $\mu\text{m}$  이상의 영역에서 관찰되었다. 주로 2~10  $\mu\text{m}$  영역에서의 peak의 존재는

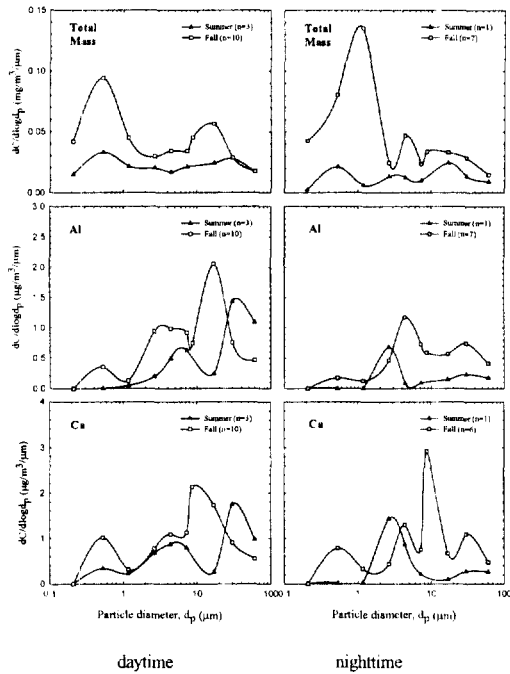


Fig. 1. Size distributions of total mass and crustal elements(Al, Ca) using a cascade impactor and a CPS measured during summer and fall in Seoul (left side : daytime samples, right side : nighttime samples).

대체로 2  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자영역이나 10  $\mu\text{m}$  이상의 영역에 비해 낮게 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이 영역에서의 peak의 존재 유무는 기상현상에 의해 좌우된다고 사료되었다.

낮 시간 동안에는 미세입자영역과 거대입자영역이 비슷한 농도 peak을 보이는 반면, 밤 시간대에는 미세입자가 거대입자에 비해 고농도로 존재하였고 거대입자영역은 낮 시간에 비하여 낮은 농도분포를

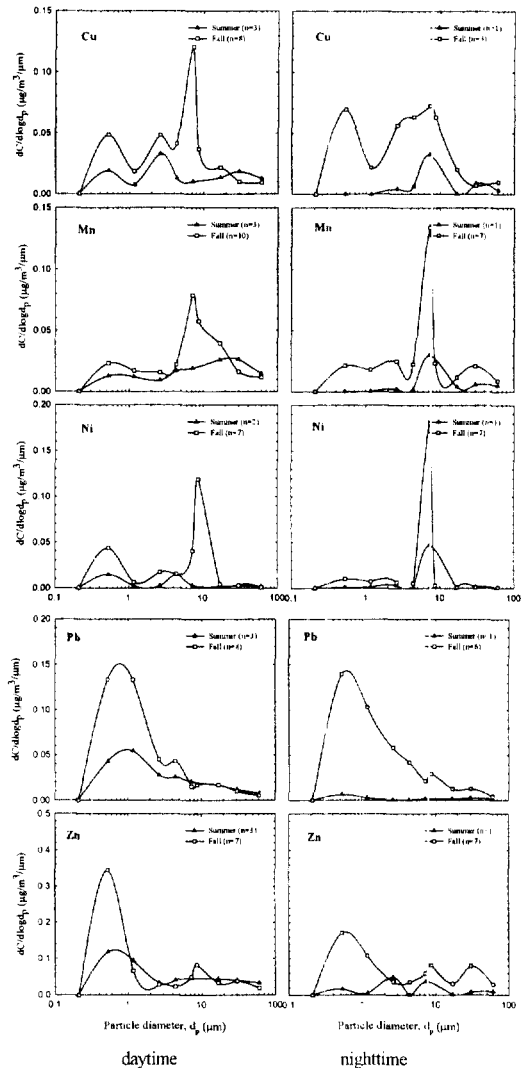


Fig. 2. Size distributions of anthropogenic elements(Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) using a cascade impactor and a CPS measured during summer and fall in Seoul (left side : daytime samples, right side : nighttime samples).

보였다. 이렇게 거대입자영역에서 보이는 농도차이는 건식침적속도와 함께 건식침적량에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 왔으며<sup>17,21,27</sup>, 본 연구에서도 입경별 농도에 따른 건식침적량의 영향을 확연히 볼 수 있었다(Fig. 3 및 4 참조).

자연발생 중금속인 Al, Ca의 경우(Fig. 1 참조)는 0.1~1 μm의 미세입자영역보다는 1 μm 이상의 입자영역에서 주로 존재하였으며, 특히 10 μm 이상의 영역에서 고농도로 존재하였다. 거대입자영역에서 MMD는 19~36 μm 정도를 나타내었다. Ni의 경우(Fig. 2 참조)는 주로 20 μm 이하의 입자영역에서 존재하며, 그 이상의 거대입자영역에서는 거의 존재하지 않았다. 인위적인 중금속 중 미세입자영역에 주로 분포하고 있는 것으로 알려져 있는 Pb와 Zn의 경우(Fig. 2 참조), 실제로 0.1~10 μm의 미세입자영역에 높은 농도로 분포하고 있었으며, 10 μm 이상의 거대입자영역에서도 어느 정도 존재하고 있는 것으로 나타났다. Pb는 여름과 가을에 미세입자 쪽에서 현격한 농도차이를 보였다.

### 3.3. Sehmel-Hodgson Model 검증

Sehmel-Hodgson의 건식침적속도 추정모델<sup>3,17,21,23,28</sup>에서 영향인자는 기온, 풍속에 따른 마찰 속도, 대기안정도, 표면 거칠기 상수, 입자의 밀도 등이다. Brown 확산의 영향을 받는 미세입자의 영역에서는 기상영향인자에 따라서 크기는 10배 가량의 편차를 보이고 있으나, 입자가 커지면서 관성 및 중력에 의한 영향이 커지게 되어 종말침강속도와 비슷해지며 기상현상의 변화에 의한 영향은 상대적으로 덜 받는 것으로 나타났다. 또한 입경에 따라서 미세입자영역과 거대입자영역의 건식침적속도가 1,000배 정도까지 차이가 나는데, 특히 거대입자영역에서 입경이 커질수록 건식침적속도가 빠르게 증가한다.

Fig. 3과 4는 다단계 모델을 적용하여 얻은 입경별 건식침적량을 나타낸 것이다. 총질량 및 중금속이 공통적으로 2~3 μm 이상에서부터 건식침적량을 가시적으로 볼 수 있었으며, 대부분의 건식침적량이 10 μm 이상의 거대입자 쪽에 편중되어 있는 것을 알 수 있었다.

예측된 건식침적량은 입자의 농도와 건식침적속도의 곱으로 설명될 수 있는데, 이때 입경별로 건식

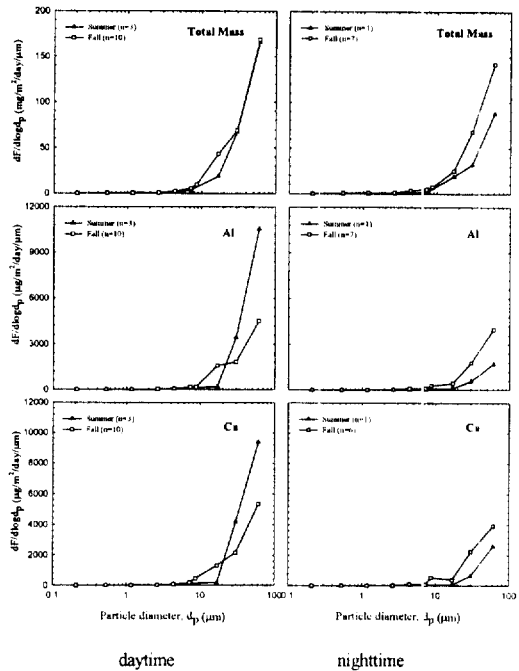


Fig. 3. Average flux distributions of total mass and crustal elements (Al, Ca) calculated from multi-step model (left side : daytime samples, right side : nighttime samples).

침적속도의 차이가 매우 크므로 전체 건식침적량은 입경별 건식침적속도에 의해 크게 좌우된다. 또한 거대입자일수록 중력에 의한 영향을 많이 받게 되어 거대입자영역에서는 기상현상에 따른 건식침적속도의 차이가 크지 않다. 따라서 거대입자영역의 높은 건식침적속도 때문에 거대입자의 작은 농도차이에도 건식침적량은 민감하게 변하며, 특히 CPS에 해당하는 10 μm 이상 영역의 농도에 의한 건식침적량이 전체 건식침적량에서 큰 비중을 차지하는 것을 알 수 있었다. 이러한 영향은 거대입자 쪽에 주로 존재하는 자연발생적 원소들뿐만 아니라 미세입자영역에 높은 농도로 분포하는 인위적인 중금속도 같은 경향을 보였다. 이것으로 실제 지표면에 영향을 주는 건식침적량에 있어서 많은 영향을 미치는 것은 대기 중에 존재하는 미세입자의 높은 농도가 아니라 낮은 농도로 존재하는 거대입자의 농도라는 것을 알 수 있다.

총질량 농도와 몇몇 중금속의 경우 밤 시간대에 미세입자영역에서 매우 높은 농도를 보이며 CPS로

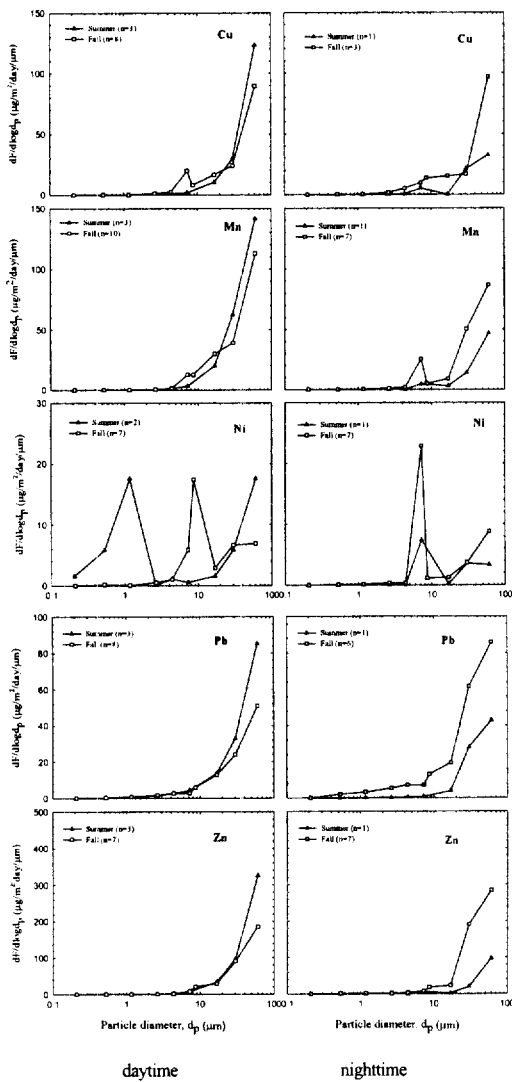


Fig. 4. Average flux distributions of anthropogenic elements (Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) calculated from multi-step model (left side : daytime samples, right side : nighttime samples).

측정 가능한 10  $\mu\text{m}$  이상의 거대입자영역에서는 낮 시간대보다 작은 값을 나타내고 있다(Fig. 1과 2 참조). 이를 이용하여 계산된 낮과 밤의 입경별 건식 침적량은 미세입자의 영역에서는 거의 차이를 볼 수 없으나, 10  $\mu\text{m}$  이상의 거대입자영역에서 많은 차이를 나타내게 된다(Fig. 3과 4 참조). 따라서, 밤에 낮은 건식 침적량을 보이며, 이러한 낮과 밤의 건식 침적량의 차이는 거대입자의 농도차이로써 어느 정

도 설명이 가능하다.

다단계 모델의 영향을 잘 볼 수 있는 하나의 예로서, Ni의 경우(Fig. 2와 4 참조)는 미세입자와 10  $\mu\text{m}$  근처의 거대입자가 대부분의 농도분포를 이루며 그 이상의 거대입자영역에서는 거의 존재하지 않았다. 따라서 다단계 모델에 의한 입경별 건식 침적량은, 대부분의 건식 침적량에 영향을 미치는 거대입자가 거의 존재하지 않으므로, 미세입자와 10  $\mu\text{m}$  근처의 거대입자가 비슷한 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 이로부터 입자의 입경별 농도 분포도 건식 침적속도와 더불어 건식 침적량을 설명하는 데에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 잘 보여주고 있다고 할 수 있다.

또한 미세입자에 높은 농도로 존재하는 Pb의 입경별 건식 침적량을 살펴보면(Fig. 4 참조), 높은 농도로 존재하는 미세영역 입자보다 거대영역에 존재하는 입자의 낮은 농도가 높은 건식 침적속도 때문에 건식 침적량의 대부분에 영향을 주어서, 미세입자의 높은 농도에도 불구하고 건식 침적량의 그래프에서는 미세입자영역에서 건식 침적량의 peak를 볼 수 없다는 것을 알 수 있다.

총질량의 경우 90% 이상의 건식 침적량이 10  $\mu\text{m}$  이상의 거대입자에 의한다는 것은 여러 문헌<sup>3-5, 14, 27</sup>에 나타나 있으며 본 연구에서도 이를 확인할 수 있다. Fig. 5는 Pb의 예측된 건식 침적량의 입경별 누적 백분율 분포를 나타낸 것으로, 미세입자영역에 대부분의 농도가 분포하고 있는 Pb의 경우에 있어서도 역시 90% 이상의 건식 침적량을 7  $\mu\text{m}$  이상의 거대입자가 차지하고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 다단계 모델에 의해 추정된 건식 침적량과 실제로 측정된 건식 침적량의 비를 산출하여 모델의 중금속 분석에 대한 타당성을 검증한 그래프이다. 총질량 및 대부분의 원소들이 1을 중심으로 가까이 분포하고 있는 것을 볼 수 있다. T-test 결과 총질량, Ca, Mn 및 Pb의 경우 비교적 잘 일치하며, Cu, Ni의 경우는 과소 평가되고, Al과 Zn에 대하여서는 과대 평가된 것으로 나타났다. 같은 건식 침적속도 모델을 사용한 Chicago의 모델 검증 결과는 1993년 Chicago의 경우 대부분의 중금속이 비교적 잘 일치하였으며 Cu의 경우 약간 과소 평가되었다.<sup>4)</sup> 또한 Cu, Pb, Zn에 대한 1994년의 결과<sup>29)</sup>에서도 Pb와 Zn의 경우는 비교적 잘 일치하였고, Cu는 약



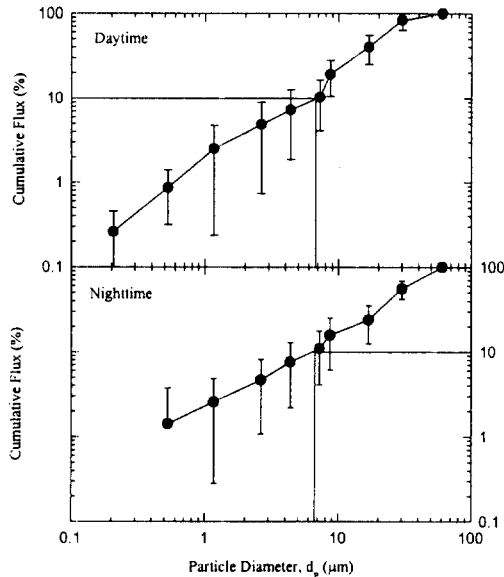


Fig. 5. Cumulative flux of lead size distributions calculated with multi-step model based on ambient particle concentration and Sehmel-Hodgson deposition velocity model (upper: daytime, lower: nighttime).

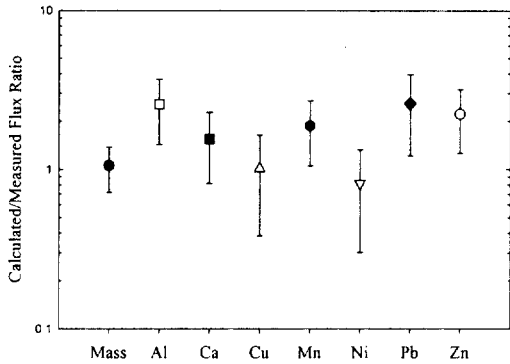


Fig. 6. Comparison between calculated and measured fluxes of total particle mass and trace metals.

간 과소 평가되었다. 1998년 Paode의 결과에서는 Cu, Pb 및 Zn 모두 과소 평가되었다.<sup>17)</sup> 전반적으로 총질량의 경우는 잘 일치하였으나 중금속은 성분별로 시공간적으로 차이가 나며, 이는 향후 중금속 및 다른 분석물질에 대한 지속적인 연구 결과가 미흡한 점을 뒷받침할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

건식침적량 측정 결과, 총질량 건식침적량 및 Al, Ca, Mn의 건식침적량은 낮 시간대의 건식침적량이 밤 시간대의 건식침적량보다 높았다. 이는 기상현상에 따른 낮과 밤의 거대입자영역의 농도분포차이에 의해 어느 정도 설명이 가능하였다.

여름과 가을 0.1~100 μm 사이의 완전한 입경분포에서는 10 μm 이상의 거대입자 쪽에 또다른 농도분포의 peak을 볼 수 있었으며, 이로서 대기 입자는 bimodal 또는 trimodal을 나타내는 것으로 생각된다. 우기 때의 여름은 대기 중의 습식침적으로 인해 대체로 매우 낮은 농도 분포를 보였다.

Sehmel-Hodgson model을 사용하여 추정된 건식침적속도와 입경별 농도를 사용하여, 다단계 모델 계산 방법으로 건식침적량을 계산하여 실측된 각 중금속 원소별 건식침적량과 비교한 결과, 건식침적량은 거대입자의 빠른 건식침적속도 때문에 거대입자의 농도분포에 민감하게 변화하며, 상대적으로 미세입자의 농도에는 그리 영향을 받지 않았다. 모델 검증 결과 총질량, Ca, Mn 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 비교적 잘 일치하며, Cu, Ni의 경우는 과소 평가되고, Al과 Zn에 대하여서는 과대 평가되었다.

총 건식침적량과 대부분의 중금속 건식침적량의 90% 이상을 8 μm 이상의 입자들이 차지하고 있었으며, 따라서 실제 지표면에 커다란 영향을 미치는 거대입자의 중요성이 부각되었다.

그러므로, 대기에서 표면으로 직접적인 영향을 미치는 건식침적량의 경우에 있어서는, 거대입자의 농도 및 건식침적속도의 역할이 매우 큰 것으로 생각되며, 이는 향후 CPS를 사용하여 거대입자의 농도를 측정하고 거대입자의 건식침적속도를 이용하면 대기의 건식침적량을 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

분석을 도와주신 상지대학교 자연과학연구소의 서용찬 교수님과 유진열 님에게 감사드립니다. 이

연구는 한국학술진흥재단의 지원(과제번호 1997-003-E00434)으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. Davidson, C. I. and Friedlander, S. K., "A Filtration Model for Aerosol Dry Deposition from the Atmosphere," *J. Geophys. Res.*, **83**, 2343~2352(1978).
2. 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 (1988).
3. Holsen, T. M. and Noll, K. E., "Dry Deposition of Atmospheric Particles: Application of Current Models to Ambient Data," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1807~1815 (1992).
4. Holsen, T. M., Noll, K. E., Fang, G. C., Lee, W. J., Lin, J. M. and Keeler, G. J., "Dry Deposition and Particle Size Distributions Measured during the Lake Michigan Urban Air Toxic Study," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1327~1333(1993).
5. Lin, J. M., Fang, G., Holsen, T. M. and Noll, K. E., "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(1993).
6. Dulac, F., Buat-Menard, P., Ezat, U., Melki, S. and Bergametti, G., "Atmospheric Input of Trace Metals to the Western Mediterranean: Uncertainties in Modeling Dry Deposition for Cascade Impactor Data," *Tellus*, **41B**, 362~378 (1989).
7. 정용승, 윤마병, "황사의 사례분석과 한반도 유입량," *한국대기보전학회지*, **10**(4), 233~244 (1994).
8. Davidson, C. I., Lindberg, S. E., Schmidt, J. A., Cartwright, L. G. and Landis, L. R., "Dry Deposition of Sulfate onto Surrogate Surface," *J. Geophys. Res.*, **90**, 2123~2130(1985).
9. Dolske, D. A. and Gatz, D. F., "A Field Intercomparison of Methods for the Measurement of Particle and Gas Dry Deposition," *American Geophysical Union*, PB 4D1146, 2076~2084(1985).
10. Ali-Mohamed and Ahmed Y., "Estimation of Inorganic Particulate Matter in the Atmosphere of Isa Town, Bahrain by Dry Deposition," *Atmospheric Environment*, **26B**(4), 483~490(1991).
11. Hindy, K. T., "Silicon, Aluminium, Iron, Copper, and Zinc Levels in Desert Soil-Related Dust Deposition in Cairo," *Atmos. Environ.*, **25B**(2), 213~217(1991).
12. Davidson, C. I. and Wu, Y., *Deposition of Particles and Vapors, Acidic Precipitation: Sources, Deposition, and Canopy Interactions*, Springer-Verlag, New York, **3**, pp. 152~170(1990).
13. Noll, K. E., Yeun P. and Fang, K. Y., "Atmospheric Coarse Particulate Concentrations and Dry Deposition Fluxes for Ten Metals in Two Urban Environments," *Atmos. Environ.*, **24A**, 903~908(1990).
14. Lin, J. M., Noll, K. E. and Holsen, T. M., "Atmospheric Dry Deposition Velocities as a Function of Particle Size," *Atmos. Sci. Technol.*, **20**, 239~252(1994).
15. Yi, S. M., *Development and Evaluation of a Water Surface to Measure Dry Deposition*, Ph. D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago(1995).
16. Yi, S. M., Holsen, T. M. and Noll, K. E., "Comparison of Dry Deposition Predicted from Models and Measured with A Water

- Surface Sampler," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 272~278(1997).
17. Paode, R. D., Sofuoglu, S. C., Sivadechathep, J., Noll, K. E., Holson, T. M. and Keeler, G. J., "Dry Deposition Fluxes and Mass Size Distributions of Pb, Cu, and Zn Measured in Southern Lake Michigan during AEOLOS," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1629~1635(1998).
  18. 김상헌, Characterization of dry deposition in Pusan area, 석사학위논문, 경성대학교 대학원 환경공학과(1996).
  19. Cheong, J. P., Shin, H. M., Kim, S. H., and Lee, S. K., "The Impact of Dry Deposition on the Environment of Hoidong Reservoir," *Environ. Eng. Res.*, **1**(2), 89~98(1996).
  20. Yi, S. M. and Cheong, J. P., "Evaluation and Comparison of Models for Predicting SO<sub>2</sub> Dry Deposition to the Measurement Using A Water Surface Sampler," *Environ. Eng. Res.*, **2**(2), 127~140(1997).
  21. 이승목, 조경숙, 이은영, 김윤정, 박재우, 박석순, "사후관리단계에 있는 매립지의 건식침적량 및 토양오염에 관한 연구-난지도 매립지 사례를 중심으로-", *한국영향평가학회지*, **8**(2), 31~44(1999).
  22. McCready, D. I., "Wind Tunnel Modeling of Small Particle Deposition," *Aerosol Sci. Tech.*, **5**, 301~312(1986).
  23. Sehmel, G. A. and Hodgson, W. H., "A Model for Predicting Dry Deposition of Particles and Gases to Environmental Surfaces," DOE report PNL-SA-6721, Pacific Northwest Lab., Richland, W.A (1978).
  24. TSI, Model 390045 DISTFIT aerosol data fitting software, St. Paul and Golden Valley, MN : TSI, Inc. and Chimera Software(1993).
  25. U. S. EPA, Air Quality Criteria for Particulate Matter, EPA-600/P-95/001aF (1996).
  26. Sofuoglu, S. C., Paode, R. D., Sivadechathep, J., Noll, K. E., Holson, T. M. and Keeler, G. J., "Dry Deposition Fluxes and Atmospheric Size Distributions of Mass, Al, and Mg Measured in Southern Lake Michigan during AEOLOS," *Aerosol Sci. Technol.*, **29**, 281~293(1998).
  27. Zufall, M. J., Davidson, C. L., Caffrey, P. F. and Ondov, J. M., "Airborne Concentrations and Dry Deposition Fluxes of Particulate Species to Surrogate Surfaces Deployed in Southern Lake Michigan," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1623~1628 (1998).
  28. Lin, Jui-Min, Development of an Atmospheric Particle Dry Deposition Model Using Ambient Data, Ph. D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago(1993).
  29. Baker, J. E., "Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters," *Proceedings from a session at the SETAC 15th Annual Meeting*, Denver, Colorado(1994).