

1. 표지

(뒷면) (옆면)

(앞면)

	14CTAP -C0868 04-01 국 토 교 통 기 술 축 진 연 구 사 업 최 종 보 고 서 2017 국 토 교 통 과 학 기 술 축 진 흥 원		ISBN : 979-11-959712-1-3 발 간 등 록 번 호 11-1613000-001839-01 보안 과제 (), 일반 과제 (√) / 공개 (√), 비공개 () 국토교통기술촉진연구사업 제3차연도 최종보고서 R&D / 14CTAP-C086804-01 도시 대기-수환경 개선위한 스마트 그린인프라 기술(레인가든) 개발 최종보고서 2017. 06. 12. 주관연구기관 / 공주대학교 협동연구기관 / 동국대학교, 홍콩이공대학 (전문기관) 국토교통과학기술진흥원
--	--	--	---

2. 제출문

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

‘도시 대기-수환경 개선위한 스마트 그린인프라기술(레인가든) 개발’(연구개발 기간 : 2014. 11. ~ 2017. 02.) 과제의 최종보고서 6부를 제출합니다.

2017. 06. 12.

주관연구기관명 : 공주대학교 산학협력단 (대표자) 서창호 (인)

공동연구기관명 : 동국대학교 산학협력단 (대표자) 이용규 (인)

공동연구기관명 : The Hong Kong Polytechnic University
(대표자) Ping-kong Alexander Wai Vice President (인)

주관연구기관책임자: 김이형

공동연구기관책임자: 강주현

공동연구기관책임자: Shao-Yuan Leu

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

과제 고유 번호	14CTAP-C086 804-01	해당 단계 연구 기간	2016.03.01.- 2017.02.28	단계구분	총단계
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	국토교통기술촉진연구사업			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	도시 대기-수환경 개선위한 스마트 그린인프라 기술(레인가든) 개발			
연구책임자	김이형	해당단계 참여 연구원 수	총: 18명 내부: 6명 외부: 12명	해당단계 연구개발비	정부:300,000천원 기업: 천원 정부 외: 천원 상대국부담금: 41,548 천원 계:341,548 천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 46명 내부: 19명 외부: 27명	총 연구개발비	정부:700,000천원 기업: 천원 정부 외: 천원 상대국부담금: 105,759 천원 계:805,759 천원
연구기관명 및 소속 부서명	공주대학교 건설환경공학과			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:홍콩			상대국 연구기관명:The Hongkong Polytechnic University	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:Shao-Yuan Leu	
				보고서 면수	

4. 국문 요약문

연구의 목적 및 내용	• TiO₂ 여재를 충전한 Rain Garden의 Pilot Plant 및 Test-bed 구축 및 운영을 통하여 도시에 적용 가능한 그린인프라(Rain Garden)을 개발 • TiO₂와 가시광 감응 광촉매인 TiO₂/WO₃의 공기 중 NOx 및 수중의 중금속과 PAH에 대한 광분해 성능을 평가하고, 이들 광촉매를 제올라이트 및 콘크리트 투수블럭의 코팅방법 및 오염물질 제거 성능 평가를 통해 도시 그린인프라에 적용가능한 광촉매 코팅여재기술을 개발 • 국내기후에 적합한 CO₂ 저감 강화를 위한 적정 식생군을 도출				
연구개발성과	• 그린인프라(Rain Garden) 기술 개발을 위한 Pilot Plant 및 Test-bed 구축 • 대기중 NOx 및 수중 중금속과 PAH를 90% 이상 제거 가능한 광촉매 코팅여재 기술개발 • 도시내 CO₂ 저감 강화 위한 적정 식생군 매뉴얼 개발				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	• 국토부 및 환경부에서 추진하고 있는 각종 저영향개발사업 및 시범사업지구에 적용되는 각종 친환경그린인프라(레인가든, 나무여과상자, 그린루프, 식생여과, 침투도랑, 다공성포장 등)에 개발 기술을 적용하여 기술의 검증과 국가적 적용 확대 • 기존 도시 및 신도시 개발시 확대 적용될 레인가든, 투수포장 등 도시 물순환 회복을 위한 그린 인프라 시설에 다양하게 적용가능				
핵심어 (5개 이내)	그린인프라	레인가든	광촉매나노입자	물순환	미세먼지

< SUMMARY >

Purpose & Contents	• A green infrastructure for urban areas was developed through the construction and operation of a pilot scale and a test-bed rain garden with TiO₂ as a filter media. • TiO₂ and visible light active TiO₂/WO₃ composite photocatalysts were evaluated for their removal efficiencies of NO_x, heavy metals and PAHs. These photocatalysts were applied to zeolite and pervious blocks to develop a new urban green infrastructure technology to manage urban air and water pollution. • Appropriate vegetation groups were derived for the CO₂ removal enhancement suitable for the climate in Korea.				
Results	• Pilot plant and test-bed was constructed for the development of green infrastructure (rain garden) technology. • The photocatalyst coated green infrastructure media that removes over 90% of NO_x , heavy metals and PAHs was developed. • A vegetation group manual was made to help enhance the removal of CO₂ in urban areas.				
Expected Contribution	• The developed technology can be applied to various low impact development projects driven by government agencies (such as Ministry of Land, Infrastructure and Transport and Ministry of Environment) to confirm its performance and thereby expand its use nationwide. • The developed technology can be widely applied to various urban green infrastructures including rain gardens and pervious pavements/blocks in urban retrofitting or development.				
Keywords	Green Infrastructure	Rain Garden	Photocatalytic nano-particles	Water circulation	Fine particulate matter

< **Table of Contents** >

1. Introduction of Research and Development Project	1
2. Current Trend of Technology in Korea and Other Countries	3
3. Research Performances and Achievements	12
4. Accomplishment of Objectives and Contribution to Related Field	196
5. Application of Research Results and Performance	198
6. Collection of International Science and Technology Information	200
7. Disclosure Agreement about Research and Development	201
8. Registration of Research Facilities and Equipment to national science and technology information system	202
9. Research Laboratory and Facilities Safety Procedures	203
10. Representative Research Achievement and Performance	207
11. Other Information	208
12. References	209

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 국내외 기술 개발 현황	3
3. 연구 수행 내용 및 성과	12
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	196
5. 연구개발성과의 활용 계획	198
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	200
7. 연구개발성과의 보안등급	201
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	202
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	203
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	207
11. 기타 사항	208
12. 참고 문헌	209

제1장. 연구개발과제의 개요

제 1절 연구개발 목적

- 본 연구는 밀집된 도시환경에서 발생하는 미세먼지에 의해 야기되는 인체 위해 및 도시인프라의 훼손을 방지하고, 도시 물순환 기능을 개선하여 홍수방재와 비점오염저감, 물의 재이용을 통한 에너지 절감 등 도시환경에서의 공기 및 수질의 개선이 가능한 친환경 도시인프라 기술개발 연구이다.
- 특히 대기 중의 미세먼지농도와 이로부터 유래된 오염물질 저감 및 수계 유출의 원천적 차단을 위하여 나노기술 기반의 광촉매 반응과 생물학적 제거기작을 연계하여 오염물질의 흡착, 분해 제거 효율을 증대 시키는 연구로, 건물외벽, 옥상, 도로 등 기존의 시설에 배기가스정화, 비점오염형 빗물처리 및 수자원활용 등 다양한 기능을 부여하여 도시인프라의 사회적 부가가치를 향상시킬 수 있는 기술 개발 연구이다.
- 기존의 그린인프라 기술(비점오염저감)은 모래, 목편 등의 침투여재를 사용한 단순 물리적 여과기작을 이용하여 주로 고형물에 흡착된 오염물질의 물리적 여과에만 국한되어 왔으며 특히 미세먼지에서 유래된 중금속이나 PAH등을 포함한 도시강우비점오염에 대하여 기존의 기술은 그 제어 효과에 한계점이 분명하다. 또한 그린인프라의 주요기능을 담당하는 식생의 경우 우리나라의 기후에 적합한 식생연구나 기능의 검증 없이 외국의 사례를 그대로 국내에 적용하고 있는 실정이다.
- 이에 본 연구는 광촉매 나노입자를 도입하여 물리적 여과기능에 광반응을 접목함으로써, 입자물질 외에 NO_x, 중금속, PAH등 미세먼지로 유발되는 대표적 환경오염물질의 제어기능 향상을 목표로 하고 있다. 이는 현존하는 비점오염저감 기술의 수준을 한 단계 진보시키는 기술이라고 할 수 있다. 특히 본 연구에서 개발할 가시광 감응 WO₃/TiO₂ 광촉매 나노입자는 기존의 환경처리공정에서 적용된 바 없는 새로운 시도이다.
- 도시 수문환경에서 발생하는 미세먼지 부착오염물에 의한 사회인프라의 물리화학적 영향을 분석하며, 미세먼지에 부착된 유해 유기물질, 중금속, 산화물 및 인산염을 효율적으로 제거하기 위한 광촉매 및 생분해 복합기작 이용 융복합성 광반응성 소재 및 여재를 개발하고, 적정 식생군을 도출하여 도시내 대기-수환경 개선에 효율적인 적용을 위한 그린인프라(Green Infrastructure) 융복합 기술을 개발하였다.

제 2절 연구개발의 필요성

- 미세먼지의 성분은 강우시 물과 반응할 시 사회인프라에 심각한 훼손을 가할 수 있는 산성비의 원인이 되고 있으며, 강우로 인해 하천으로 유입시에는 수생태계 뿐만 아니라 인간의 건강에 까지 영향을 끼칠 수 있기에 관리의 필요성이 제기되고 있다.
- 특히 중국의 급격한 경제발전과 산업화는 기존의 국내 대기오염물질의 기준인 PM10 미세먼지에 PM2.5라는 초미세먼지를 부가함으로써 심각한 대기오염, 사회인프라 훼손, 건강문제, 수질문제 등을 증가시키고 있으며, 향후 엄청난 사회적 비용이 발생할 것으로 예상된다.
- 따라서 환경부는 이러한 PM2.5-10이 함유된 미세먼지의 관리를 위한 국내의 법과 제도를 정비하고 있지만 중국에서 발생하여 유입되는 PM2.5-10에 대한 대응책은 전무한 상태이며, 특히 각종 산화물과 중금속이 함유된 PM2.5-10 유입에 의한 기초연구와 영향에 대한 연구도 미흡하여 연구가 시급한 상황이다.

- 그 동안 미세먼지는 대기오염으로만 치부되어 관리기반이 마련될 수 없는 문제점을 가지고 있었지만 산화물과 중금속이 함유된 미세먼지에 의한 영향이 인체뿐만 아니라 수질과 사회인프라에까지 영향을 끼친다는 보고가 있으면서 수질오염관리제도인 비점오염원관리제도에 근거하여 기초연구를 수행할 수 있는 근거가 마련되었다.
- 따라서 본 연구는 유지관리와 조성에 막대한 비용이 들어가는 사회인프라에 대한 미세먼지 산화물로부터의 영향을 연구하고 친환경 분야인 나노 광촉매 기술을 사회인프라 재료에 접목함으로써 막대한 사회적 비용을 줄일 수 있는 연구를 수행하였다.

제 3절 연구개발 범위

- 미세먼지가 함유된 비점오염물질에 의한 사회인프라의 손상과 훼손을 저감하기 위해서는 미세먼지에 의한 산화물에 의한 사회인프라의 영향에 대한 기초조사 연구, 산화물로 인한 사회인프라의 훼손을 저감하기 위한 광촉매 적용방안 연구 및 광반응성 반도체 나노입자가 함유되어 자연적 기작을 통한 미세먼지내 산화물 제거 가능한 재료 연구와 더불어 이를 적용하기 위한 그린빗물인프라 즉, 레인가든의 연구가 필요하다. 본 연구에서는 기존의 광촉매 재료인 TiO_2 에 나아가 광반응 효율을 더욱 증대시키기 위하여 가시광선과 자외선에서 모두 감응하는 새로운 광촉매 복합재료 (WO_3/TiO_2)를 시도하며, 다음의 연구범위로 연구를 진행하였다.
- 1) 미세먼지의 대기-수환경 유출기작 및 사회인프라 영향 분석 : 미세먼지의 비강우시 노면 축적량 측정 분석, 강우시 미세먼지가 물과 함께 유입된 후의 물리화학적 성상변화 및 도시인프라(콘크리트 및 아스팔트 노면)에 미치는 부식영향을 측정함으로써 미세먼지 및 이에 유래한 유해물질의 정량적, 정성적 특성정보를 확보하고, 이를 나머지 세부연구의 기초자료로 활용
- 2) 다양한 용도로 활용할 수 있는 광촉매 나노입자 제조 및 적용성 탐색: 미세먼지와 이에 유래한 유해물질을 원천적으로 저감가능하게 광촉매 소재의 합성과 제거기작을 탐색하는 연구이며, 특히 본 연구에서는 다양한 분야에서 적용되고 있는 TiO_2 뿐 만 아니라 자외선과 가시광선에 모두 감응하는 WO_3/TiO_2 복합 나노광촉매를 적용하여, 광반응 효과의 증대를 시도. 또한 제조된 광촉매 나노입자에 대하여 중금속, NO_x , PAH 등 미세먼지 함유 유해물질에 대한 제거기작을 탐구
- 3) 대기/유출수내 정화작용이 가능한 다기능 여재 개발: 도시그린인프라 요소기술인 레인가든에 광촉매 나노입자를 코우팅한 여재를 적용하고, 주요 오염물질에 대한 제거성능 모니터링을 통해 설계의 최적화 연구
- 4) 도시내 CO_2 저감 강화를 위한 적정 식생군 도출: 그린인프라(레인가든) 기술에 적용할 적정 식생군을 도출하여 광촉매 나노 입자여재와 더불어 대기오염 및 CO_2 저감에 효과적인 식생군을 도출하고 도시내 식생 배치기법 제시

제2장. 국내외 기술 개발 현황

제 1절 그린인프라(레인가든) 기술의 국내·외 문헌조사

- 최근 14년 동안의 국내·외에서 등록된 그린인프라 기술 관련 논문을 조사하였다. 국외 논문의 경우 약 4096편 출판된 것으로 조사되었으며, 그림 2.1에 정리하여 나타내었다. 국내 논문의 경우 약 1052편으로 조사되었으며, 그림 2.2에 연도별 논문 출판 현황을 조사하였다.
- 국외의 연구 활동은 2000년대부터 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 비점오염 관리에 관한 지속적인 관심과 연구개발 활동으로 인한 것으로 판단된다. 국내에서는 2004년부터 활발한 연구 활동이 이루어진 것으로 분석되었으나 국외에 비하여 미미한 것으로 나타났다.
- 국외 논문의 경우 <http://www.sciencedirect.com> 에서 stormwater, urban, rain garden 및 bioretention의 키워드를 입력하여 검색하였다. 2014년에 출판된 논문 중 stormwater 및 urban의 키워드를 이용하여 조사된 그린인프라 관련 논문은 735편으로 매우 활발한 연구가 진행되고 있는 반면, rain garden 및 Bioretention 키워드로 검색된 논문은 stormwater 및 urban 키워드로 검색된 논문 건수의 약 15% 정도밖에 해당되는 것으로 나타났다.
- 또한, 2007년 이후 rain garden 및 Bioretention에 대한 관심과 연구 활동이 증가한 것으로 분석되었다. 이는 기후변화와 불투수면 증가로 인해 변화된 물순환 시스템을 회복하고 효율적으로 비점오염원을 관리하는 친환경적인 기술에 대한 중요성이 향상되어 나타난 결과로 판단된다.
- 국내 논문의 경우 레인가든, 빗물저류, 중금속, 여재 및 강우 등의 키워드로 검색하였으며 그 결과 그림 1.3과 같다. 레인가든 키워드를 이용하여 국내 논문을 검색한 결과 다른 키워드에 비하여 비교적 낮은 논문 출판수를 나타냈다. 또한, 국외의 레인가든 논문 건수에 비하여 국내의 레인가든 논문 건수는 저조한 것으로 국외에 비하여 레인가든 연구 활동이 미미한 것으로 나타났다.

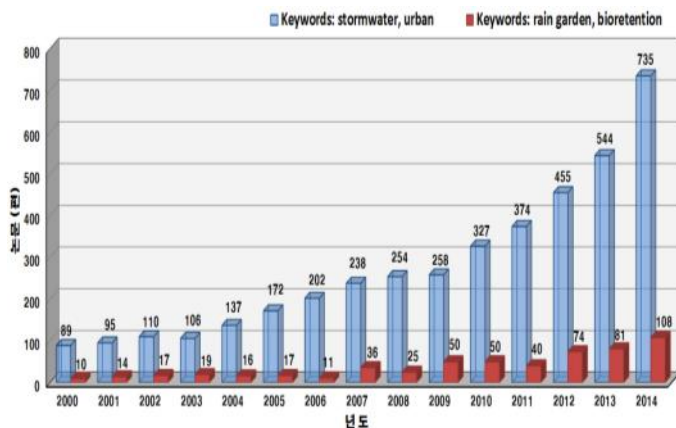


그림 2.1 국외 논문 현황

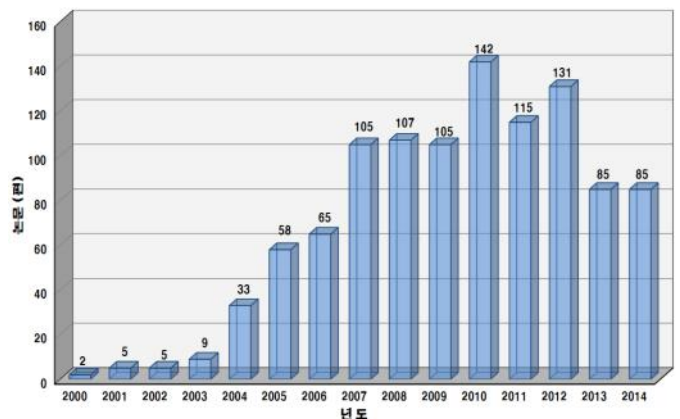


그림 2.2 국내 논문 현황

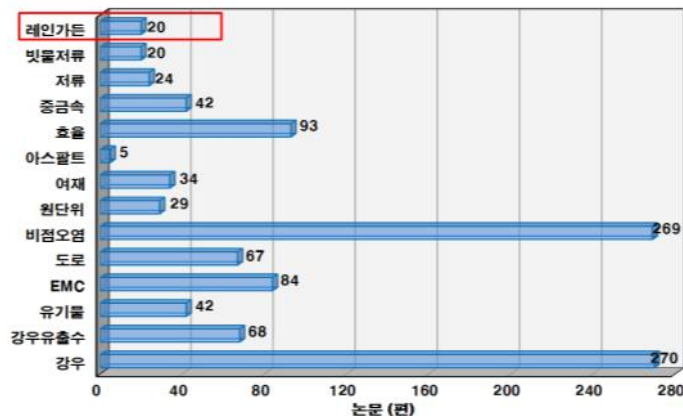


그림 2.3 키워드별 국내 논문 분석

제 2절 그린인프라(레인가든) 기술의 국내·외 특허 및 신기술 조사

- 그린인프라 기술에 대한 국외 특허는 ‘한국특허정보원 특허정보검색서비스’를 이용하여 ‘LID bioretention’과 ‘LID rain garden’로 검색하였다. 그린인프라 기술 관련 특허 출원 및 등록은 2001년부터 2014년까지 조사하여 그림 2.4 및 표 2.1과 같이 결과를 도출 하였다.
- 중국 및 유럽의 경우 출원 4건, 등록은 1건 및 3건으로 나타났으며 일본에서는 출원 2건으로 조사되었다. 반면 미국의 경우 출원 10건, 등록 20건으로 그린인프라 기술과 관련된 특허를 가장 많이 보유한 것으로 나타났다.
- 미국의 경우 그린인프라 기술 개발 시기가 다른 나라보다 빠르고 많은 적용 사례가 있어 월등히 많은 특허 기술을 보유하고 있다. 따라서 최근 미국의 그린인프라 기술 개발 동향에 주목 할 필요가 있다.

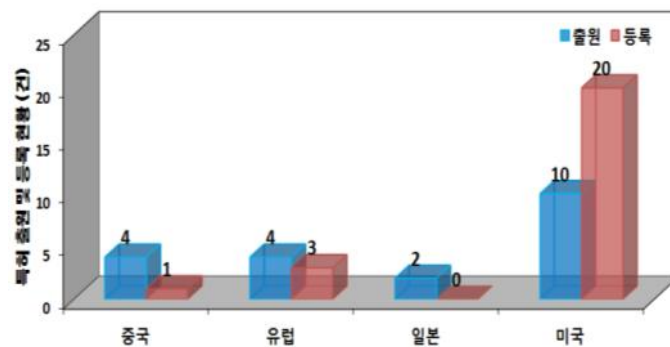


그림 2.4 국외 특허 출원 및 등록 현황

표 2.1 국외 특허 현황조사 및 분석

국가	년 도														총 특허 건수
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
중국	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	0	1	5
유럽	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	7
일본	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	2
미국	1	0	2	1	1	1	0	2	1	2	6	5	3	5	30

- 현재 국내에 등록되어 있는 특허는 총 445건이 등록 되어 있는 것으로 조사 되었으며, 이 중 여과형 시설이 178건으로 가장 많이 특허가 등록 되어 있는 것으로 나타났다. 반면 생물막형, 생물학적처리, 레인가든 시설은 각각 4건, 5건, 6건으로 여과형 시설에 비해 적은 것으로 조사되었다.
- 여과형 시설의 경우 LID 시설의 가장 기본적인 구조이기에 많은 특허가 등록 되어있다. 반면 레인가든 시설의 경우 2000대 중반 이후 적용이 되고 있는 기술이며 연구의 역사가 짧아 국내의 레인가든 시설의 특허가 부족한 실정이다. 그러나 관련 유사 신기술이 존재하며 다른 LID 시설과의 차별성을 연구하기 위하여 환경신기술정보시스템을 통하여 검색 및 조사를 하였다.
- 국내 환경 신기술 조사 결과, 수처리 기술, 재이용, 비점오염원 외 40여개의 분야로 분류 하였다. 이 중 본 연구에서 개발하고자 하는 레인가든 시설의 경우 LID 시설로써 비점오염 관리 및 강우 유출수 저감, 물의 재이용 등에 관한 기술이기에 비점오염원 분야로 분류하여 조사를 수행하였다.
- 비점오염원 분야의 국내 신기술 현황을 표 2.2에 정리하여 나타내었다. 현재 평가중인 기술은 0건이며 평가가 완료된 기술은 8건으로 조사 되었다. 현 국내의 환경 신기술 대부분은 여과를 이용한 여과기술로 물리적 처리에 집중되어 있는 것으로 나타났으며, 레인가든과 관련된 유사 신기술은 많지 않은 것으로 조사 되었다. 따라서 국내의 강우특성 및 토지이용을 반영한 저류, 침투, 생태 및 경관성 및 물순환 기능을 포함한 레인가든 기술의 개발이 필요하다.

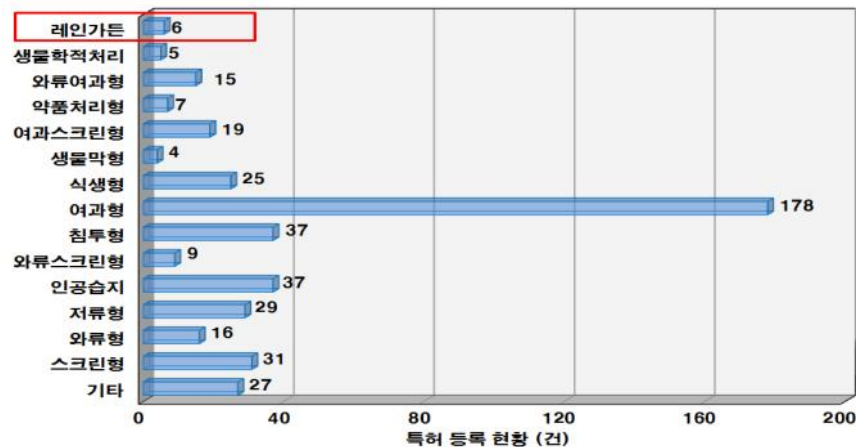


그림 2.5 키워드별 국내 특허 분석

표 2.2 국내 LID 신기술 현황

	회사명	대표자	기술분야	기술명
평가 완료	(주)에코썸, (주)엔포텍, 한국건설관리공사	김종오	여과형	소수성 발포여재(EPP)를 이용한 상향류식 도로면 초기빗물처리장치
	GS건설(주), (주)이피에스솔루션	김갑렬	저류형	실시간SWMM 모의를 통한 고농도 강우유출수를 저장하기 위한 저류조 제어기술
	(주) 엔비너지	최문선, 차호영	여과형	고정상 생물여과지를 이용한 하수처리장 2차침전지 월류수 재처리 및 초기우수처리기술
	(주)엔포텍디에스	최원석	여과형	소수성 발포여재(EPP)를 이용한 포장도로면의 초기우수 처리장치
	GS건설(주)	허명수	저류형	유량과 전기전도도 모니터링 자료를 이용한 강우 유출수 선택차집 및 분리저류기술
	(주)환경시설관리공사	이수영	식생형	Catch Basin과 미디어 및 식생대를 이용하여 도로상의 초기강우 유출수 중의 비점오염물질 사전처리 기술
	(주)피앤아이휴먼코리아	홍봉창	여과스크린	자동 유지관리 시스템을 갖춘 방사형 초기우수 및 합류식 하수 월류수(CSOs)처리 기술
	코오롱위터앤에너지(주), 코오롱엔솔루션, 코오울위터텍(주)	이수영	여과형	경사판 침전 및 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)여재를 이용한 초기우수처리 기술

제 3절 그린인프라(레인가든) 기술의 적용사례 조사

- 레인가든은 다양한 식물들을 식재하여 조성한 정원으로 도심지 조경공간에 적용되어 소규모 분산 식으로 발생원에서부터 효과적인 강우유출수 관리가 가능하다. 뿐만 아니라 도시 경관에 심미적으로 효과적인 LID 기술로써 국외에서 보편적으로 적용되고 있다(국토해양부 및 환경부, 2013).
- 표 2.3은 레인가든의 국내 적용 사례를 정리하여 나타낸 것이며, 표 2.4는 국외에 적용된 사례를 정리하여 나타낸 것이다. 국내에 적용된 레인가든은 옥상, 정원 및 보도의 가로수 공간에 조성되었으며, 국외는 옥상, 정원 등 조경 공간 뿐만 아니라 건물외벽에 적용되는 것으로 분석되었다.

표 2.3 레인가든 국내 적용 사례

시설의 위치 및 토지이용	시설전경
· 위치: 충남 천안시 대학교 · 토지이용: 옥상	
· 위치: 서울 광화문 광장 · 토지이용: 보도	
· 위치: 광주광역시 북구 일곡동 · 토지이용: 도로 및 보도	
· 위치: 서울 I-Park 아파트 · 토지이용: 정원	
· 위치: 광주광역시 · 토지이용: 아파트 정원단지	
· 위치: 서울 광진구 자양도 스타시티 · 토지이용: 옥상	

표 2.4 레인가든 국외 적용 사례

시설의 위치 및 토지이용	시설전경	
- Location : USA Rockland Audubon Society (Piermont Library) - Land use : Parking lot		
- Location : USA Thornwood Mt. Pleasant Highway Garage - Land use : Parking lot and Sidewalk		
- Location : USA Oragne County Village of Greenwood Lake - Land use : Road and Sidewalk		
- Location : USA Delmar Elm Avenue Park - Land use : Road and Sidewalk		
- Location : USA Houston Bagby street Reconstruction - Land use : Road		
- Location : USA Houston Kendall Neighborhood Library - Land use : Parking lot		

▪ Location: USA Seattle Othello station ▪ Land use: Roof	
▪ Location: USA Missouri ▪ Land use: Road	
▪ Location: USA Kansas ▪ Land use: Roof	
▪ Location: Singapore Nanyang Polytechnic University– Singapore ▪ Land use: Roof	
▪ Location: Liang Seah Place–Bugis District Singapore ▪ Land use: Roof	
▪ Location: Canada Nova Scotia Community College– Nova Scotia ▪ Land use: wall	

▪ Location: USA Miami Hanging Vertical Gardens ▪ Land use: wall	
▪ Location: USA San Francisco ▪ Land use: wall	
▪ Location: USA California San Diego ▪ Land use: wall	

제 4절 미세먼지 포함 유해물질 저감을 위한 광촉매 적용

□ NO_x를 제거하는 광촉매 종류는 TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, WO₃, SnO₂, ZrO₂, Ru²⁺, CdS, ZnS 등이 알려져 있으며, 이러한 광촉매들은 태양광 중 자외선을 받았을 때 전자의 이동이 일어나며 발생된 전자와 전공은 주변의 산소나 수소 혹은 OH 등과 여러 가지 반응을 하게 되며 생성된 물질들은 강한 산화력을 가지고 있어 실내의 유해가스를 분하게 된다. 이중에서도 광촉매 물질로 가장 많이 거론되고 있는 것은 반도체인 이산화티타늄 (TiO₂)으로, 이는 자외선을 받아 강한 산화력을 가진 히드록시 라디칼 (OH)과 슈퍼옥사이드 (O₂⁻)를 생성하여 오염물질을 산화 분해시킬 수 있다. 따라서 TiO₂는 유리표면이나 사회인프라의 건설자재 등에 광촉매 코팅을 이용한 공기 자정효과 응용분야에 활발히 이용되고 있으며, 폐수처리, 지하수오염 등 환경처리 분야에도 다양한 학문적 연구가 이루어져 왔다 (그림 2.6). 그러나 TiO₂의 활성화에 필요한 자외선의 투과 깊이의 한계, 광촉매 분말의 회수의 어려움, 기존의 처리기술 대비 경제성 부족 등의 이유로 수처리를 비롯한 환경오염 저감 분야에서의 실제 적용사례는 아직까지 찾아보기 어렵다.

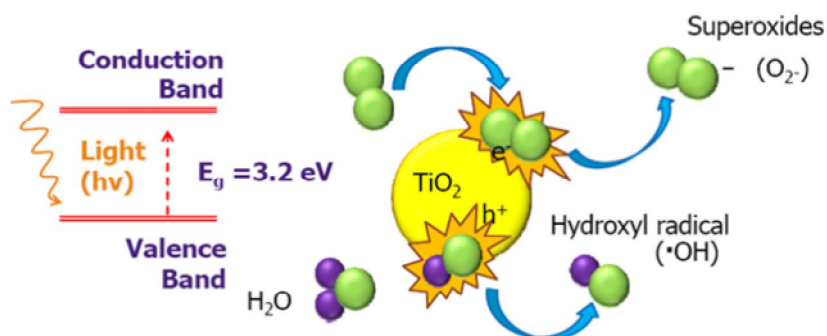


그림 2.6 TiO₂ 광촉매 반응 경로

- 자외선에 감응하는 TiO_2 는 흐린 날씨조건에서 무인/무동력으로 운영되어야 하는 비점오염저감시설에는 적용이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 TiO_2 이외에 가시광선 영역의 광에너지에 감응하는 WO_3 , BiVO_4 등의 광촉매 나노입자의 오염물질 분해 기작과 적용가능성을 탐색하고 이를 사회인프라 재료와 비점오염 저감을 위한 여재에 적용함으로써 미세먼지 내 산화물을 포함하는 다양한 오염물질을 제거함과 동시에 지속가능한 사회인프라 구축에 기여할 수 있는 도시그린인프라 요소 기술을 개발하는데 목표를 두고 있다.
- 앞서 기술한바와 같이 도시 미세먼지의 사후 저감기술 연구는 현재까지 미흡하나, 최근의 몇몇 연구에서 식생조성을 통해 대기중 미세먼지 저감효과를 거둘 수 있다는 결과를 보고하고 있다. Ballari 등(2010)은 건물의 벽체와 옥상에 식생을 설치하여 대기 중 0-4 μm 크기의 미세먼지 입자를 효과적으로 저감할 수 있다고 보고하였으며 영국의 한 대학에서는 다양한 식종에 대하여 미세먼지 ($\text{PM}_{2.5-10}$) 흡착성능을 평가한 결과 관목(shrub)과 다년생 식물에서 가장 큰 효과를 관찰하였다. 연구에 따르면 도시녹화는 미세먼지의 배출원 제어에 대한 보조적 방법으로서도 효과적이지만 그 외 도시녹화를 통해 얻을 수 있는 다양한 이점(에너지 효율 향상, 물순환 개선, 도시생태 조성)을 간과할 수 없음을 강조하였다. 따라서 현재까지 그린 인프라에 대한 대부분의 연구는 대기중 미세먼지의 직접적인 저감보다는 도시물 순환 건전성확보 (강우유출수의 발생량 저감) 및 도시 녹색경관 조성 등에만 초점이 맞추어져 온 것이 사실이므로, 여기에 미세먼지 제거기작을 부여한다면 일석삼조의 친환경 도시인프라로서의 역할을 기대할 수 있을 것이다.
- 환경부는 2014년부터 미세먼지와 각종산화물이 함유된 비점오염원의 관리에 저영향개발기법(Low impact development, LID)과 GSI(Green stormwater infrastructure) 정책을 채택하고 있다. 이러한 LID와 GSI는 도시내 다양한 공간에 생물저류조(bioretenction), 레인가든(rain garden) 등을 조성하여 평상시에는 녹색 도시경관으로써의 역할을 수행할 수 있도록 하면서도, 강우시에는 미세먼지가 함유된 오염물질을 저감할 수 있는 환경시설로서의 역할을 수행할 수 있는 기법이다. 이러한 LID와 GSI 기술에는 침투도랑, 레인가든, 옥상녹화, 식생여과, 소규모 인공습지, 투수성 포장 등이 포함되어 있으며, 최근에는 도시개발의 시작단계부터 이러한 저영향개발 개념을 도입하여 지속가능한 녹색도시공간 조성을 통해 시민에게 쾌적한 조경환경을 제공할 뿐 아니라, 환경오염도 예방할 수 있도록 개발의 패러다임 변화가 일어나고 있다.



그림 2.7 LID 요소기술을 이용한 친환경 도시개발 개념

- 그러나 LID 및 GSI 기법을 포함하여 지금까지 개발 보급되어온 비점오염저감시설은 주로 물리적 침전, 침투, 여과 기작에 의존하므로 고형물 (Total suspended solids, TSS)의 제거에는 효과적이지만 그 외 중금속, PAHs, 인산염 등 다양한 오염물질에 대한 저감효율은 매우 저조한 것으로 나타나고 있다. 특히 미세먼지에 많이 함유되어 있는 다양한 산화물은 이러한 환경시설 및 조경 녹지시설에 오히려 위해를 주는 것으로 보고되기도 하였다.
- 사회인프라 재료에 대한 TiO_2 등 광촉매 나노입자의 적용에 대한 연구개발이 최근 미국을 비롯하여 선진국에서 진행되고 있다. 이 기술은 비교적 최근기술로 세계적으로도 몇몇 일부 연구자들에 의해 연구된 결과가 보고되고 있음 (Ballari 등, 2010; Hassan 등, 2012). 사회인프라 재료에 혼입된 광촉매 나노입자는 태양광으로부터 에너지를 흡수하여 높은 반응성을 갖게 되어 공기중의 NO_x 와 SO_x , 그리고 PAHs와 같은 고분자 유기물의 제거에 효과가 있는 것으로 보고되었다 (Asadi 등, 2012).
- 광촉매의 활용에 대한 연구는 1972년 TiO_2 를 이용한 물의 광분해를 규명한 혼다-후지시마 효과가 규명된 이후 수많은 연구가 진행되었다. 초기의 광촉매 관련 연구는 태양에너지의 전환과 저장에 대한 내용이 주를 이루었으나, 낮은 효율로 인해 실용성이 매우 낮은 편이며, 이후 광반응을 이용한 다양한 오염물질을 제거하는 환경처리분야에 광촉매를 응용하는 연구가 다수 이루어져 왔다. 최근 나노입자 제조기술의 발전으로 광촉매 반응은 수처리 분야에서 오염물질의 저감에 대한 성능 평가와 연구에 대한 다양한 연구결과가 나와 있으나, 도시인프라에서의 활용은 최근에서야 관련 연구가 보고되고 있다. 특히 건물벽체에 광촉매 박막 코팅이나 다공성 포장재의 첨가제로 사용되어 배기가스 물질의 오염저감기능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있으나 이외 미세먼지가 포함된 비점저감기술에의 적용사례는 알려진 바가 없다. 광촉매를 이용한 수처리의 경우 오염물질의 제거효율이 높고 2차오염이 발생하지 않아 획기적인 방법으로 알려져 있으나, 광촉매의 회수 및 시스템의 설계의 기술적 어려움과 비용-효율성 등의 문제로 아직까지는 실용화에 다소 어려움이 있다. 비교적 실용성 측면에서 각광받고 있는 분야는 건물의 외장 재료 표면에 TiO_2 와 같은 광촉매 박막을 코팅함으로써 공기중의 유기물 및 먼지 등을 흡착, 산화 제거하는 셀프클리닝 효과를 얻는 친환경건설재료 분야라고 할 수 있다(Chen 등 2005).
- 특히 광촉매 반응은 대상물질이 표면에 도달하지 않을 경우 분해 반응이 일어나지 않으므로 이를 극복하기 위해, 활성탄 흡착제와의 복합화 등의 연구도 이루어지고 있다. 또한 UV영역대에서만 촉매 활성을 나타내는 단점 극복을 위해 다양한 가시광 응답형 광촉매 개발도 진행되고 있으며, 국내 한 연구소는 TiO_2 에 질소 이온빔을 조사함으로써 태양광 흡수율을 높이는 연구를 수행한 바 있다.
- 앞서 기술한 바와 같이 환경처리분야에서 TiO_2 를 중심으로 많은 연구가 이루어져 왔으나, TiO_2 결정의 Band gap energy가 3.0 - 3.2 eV 범위로 광반응을 위해서는 UV영역의 에너지가 필요하므로 (Mendoza 등 2012) 기존의 수처리 또는 대기오염 저감시설 등 매우 한정된 제어조건에서 효율적일 수 있으나 비점오염 저감시설과 같이 현장에서 무인/무동력 운전이 요구되는 조건에서 이 물질을 적용시킬 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 더욱 최근에는 UV영역의 에너지보다 더욱 낮은 수준의 가시광선 영역의 광에너지에도 활성을 띠는 반도체 나노입자에 대한 연구가 진행되고 있으며 (Su 등 2011), 이러한 가시광선 영역에서도 광활성 반응을 가질수 있는 나노입자를 비점오염저감시설에 적용하여 미세먼지의 산화물과 저감과 수질개선에 기여할 수 있는 새로운 친환경 사회인프라 적용 소재 및 요소기술을 개발하는 것이 본 연구의 목표라 할 수 있다.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

제 1절 그린인프라(Rain Garden) 기술 개발

가. 그린인프라(Rain Garden) 기술개발 및 적용 방안

- 도시 대기-수환경 개선 위한 스마트 그린인프라 기술 중에서도 Rain Garden 기술 개발을 위하여 본 연구진은 국내외 문헌연구(논문 및 특허)와 현장 사례조사를 수행하였다. 이를 바탕으로 개발 기술의 개념을 정리하였으며 개발 기술에 대한 몇 가지 아이디어를 도출하였다.

(1) 기술개발의 개념

- 본 연구에서 개발하고자 하는 기술은 대기-수환경 개선을 위한 목적, 기능, 형태 및 기작을 가진 기술이며 다음과 같은 의미를 가지고 있다.
- 대기-수환경 개선위한 목적을 가진 Rain Garden 기술: 본 연구에서 개발하고자 하는 기술은 도시지역의 대표적 비점오염물질 유출원인 도로, 주차장 및 지붕 유출수를 처리하기 위한 기술로 활용 가능한 기술이 되어야 한다.
 - 다양한 기능을 가진 Rain Garden 기술: 개발되는 Rain Garden은 도시지역 적용 시 환경적, 수문학적, 조경학적 및 방재적 효과를 가지는 기술이 되어야 한다.
 - 다양한 형태로 적용 가능한 Rain Garden 기술: 개발하고자 하는 Rain Garden 기술은 다양한 철학적 개념을 가지고 있기에 다양한 규모에 따라 (소규모, 대규모) 또는 형태에 따라 습지, Rain Garden(식생체류지), 침투도랑 등과 같은 하이브리드 모습으로 나타날 수 있는 기술이다.
 - 다양한 기작을 가진 Rain Garden 기술: 다양한 자연적 물순환(침투, 저류, 증발산, 유출 등)을 복원하며, 자연적 환경오염 저감 기작(여과, 흡착, 식생흡입, 미생물 통한 저감 등)의 활용을 통해 비점오염물질 저감과 더불어 강우유출수의 조절이 가능한 기술이다.

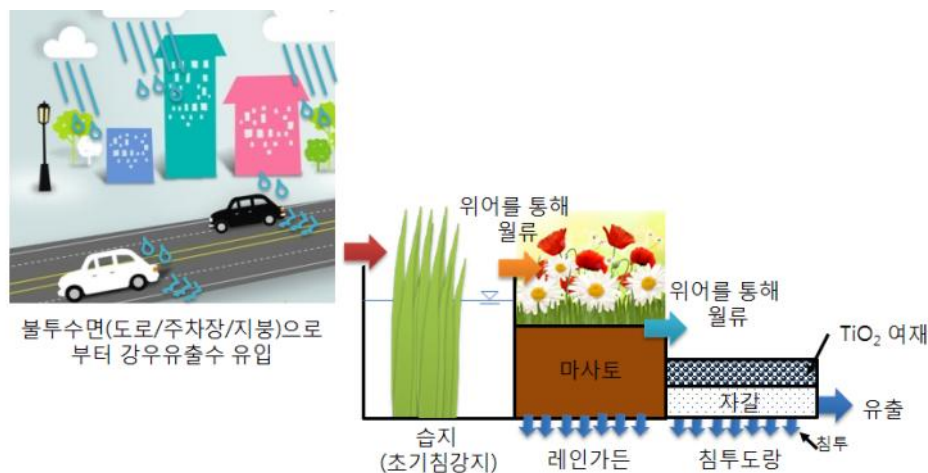


그림 3.1.1 Rain Garden 기술의 개발 개념

(2) 기술개발의 독창성 및 차별성

- 본 연구에서 개발하고자하는 Rain Garden 기술은 첫 번째로 미래지향적이고 두 번째로는 융복합적으로 대기 및 수질의 오염물질을 제거하는 기술이며 마지막으로 도시 조경공간에 높은 활용성을 가지는 특징이 있다. 본 개발기술의 자세한 특징은 그림 3.1.2에 나타내었다.



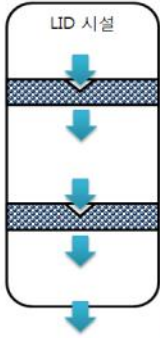
그림 3.1.2 Rain Garden 기술의 독창성 및 차별성

(3) 개발된 Rain Garden 기술의 상세사항

- 본 연구 수행을 통하여 도출된 아이디어의 상세사항을 표 3.1.1와 같이 정리하여 나타내었다. 본 연구진은 도출된 아이디어를 바탕으로 특허 출원 및 등록을 추진할 계획이며 기술개발을 위하여 기초실험, 실험실 실험 및 현장시연(TEST-BED 구축)을 통하여 기술의 상용화 및 실증화를 목표로 연구를 진행할 예정이다.

표 3.1.1 대기-수환경 개선위한 Rain Garden 기술

기술명	대기-수환경 개선 위한 Rain Garden 기술	
세부 도면 및 조감도	[그림1] 기술의 조감도	
	[그림2] 기술의 단면도	
	[그림3] 기술의 평면도	

	 TiO₂ 표면 코팅형  TiO₂ 여재 쌓음형  LID 시설  [그림4] 기술에 사용되는 위어의 형태						
기술의 특징 (차별성)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; text-align: center;">미래지향적 기술</td><td> - 기존 기술의 높은 기술료 및 비생태 친화성 문제 등 극복 - 친환경 건설재료분야에 나노기술의 접목 - 대기와 수질을 동시에 향상시킬 수 있는 친환경 건축소재에 응용 </td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">융복합 제거 메커니즘 기술</td><td> - 도시 내 물의 저류, 침투 가능 기술 - 도시 미세먼지 및 수질오염의 주요원인 물질인 중금속 및 PAH를 효율적 저감 - 자연에너지를 오염저감에 활용한 자연적 에너지 순환 기여 </td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">도시 조경공간 활용기술</td><td> - 식물활용 가능 및 CO₂ 저감 기여 - 조경공간 원천적 기능 회복 - 심미적 안정감 기여 - 건설 및 조경관련 기술 친환경성, - 생태친화성 및 대민 친화성 접목기술 </td></tr> </table>	미래지향적 기술	- 기존 기술의 높은 기술료 및 비생태 친화성 문제 등 극복 - 친환경 건설재료분야에 나노기술의 접목 - 대기와 수질을 동시에 향상시킬 수 있는 친환경 건축소재에 응용	융복합 제거 메커니즘 기술	- 도시 내 물의 저류, 침투 가능 기술 - 도시 미세먼지 및 수질오염의 주요원인 물질인 중금속 및 PAH를 효율적 저감 - 자연에너지를 오염저감에 활용한 자연적 에너지 순환 기여	도시 조경공간 활용기술	- 식물활용 가능 및 CO₂ 저감 기여 - 조경공간 원천적 기능 회복 - 심미적 안정감 기여 - 건설 및 조경관련 기술 친환경성, - 생태친화성 및 대민 친화성 접목기술
미래지향적 기술	- 기존 기술의 높은 기술료 및 비생태 친화성 문제 등 극복 - 친환경 건설재료분야에 나노기술의 접목 - 대기와 수질을 동시에 향상시킬 수 있는 친환경 건축소재에 응용						
융복합 제거 메커니즘 기술	- 도시 내 물의 저류, 침투 가능 기술 - 도시 미세먼지 및 수질오염의 주요원인 물질인 중금속 및 PAH를 효율적 저감 - 자연에너지를 오염저감에 활용한 자연적 에너지 순환 기여						
도시 조경공간 활용기술	- 식물활용 가능 및 CO₂ 저감 기여 - 조경공간 원천적 기능 회복 - 심미적 안정감 기여 - 건설 및 조경관련 기술 친환경성, - 생태친화성 및 대민 친화성 접목기술						
현황 및 기술 개발 사유	○ 적용기술: 생태계를 고려하지 않은 기술들의 적용으로 심미성만 강조하여 수생태계 보전에 기여하지 못함. ○ 유지관리: 유지관리가 어려운 시설들이 많이 설치되어 있음. ○ 대민인식: 정체수 및 악취로 인한 주민들의 또 다른 환경 혐오시설로 인식 ○ 효율: 국내 강우특성을 반영하지 못하여 적용성이 낮고 효율이 낮음. ○ 기술료: 외국기술의 무분별한 적용으로 기술료의 유출이 큼. ○ 국내 강우 대응성: 소규모 강우에 비하여 고효율 처리를 수행하지 못함.						
처리대상물질	○ 강우 시 도시지역에서 집중 유출되는 오염물질 즉, 입자성물질, 중금속, 각종 유기물질, 영양염류(질소와 인)						
적용분야	○ 도시지역 도로, 주차장, 지붕유출수, 교량 등의 LID 분야						

나. Rain Garden 기술에 적용할 여재의 물리 화학적 실험 분석

(1) 적정 여재 선정을 위한 실험 대상 여재의 제원

- LID 시설에 사용되는 여재의 크기와 입도분포는 여과효과에 영향을 미치는 중요한 설계인자이다. Rain Garden 시설에 충전 될 적정 여재 선정을 위하여 모래(SD), 자갈(GL), 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA)를 실험에 사용하였으며 표 3.1.2에 정리하여 나타내었다.
- 모래와 자갈은 구입이 용이한 여재로서 여과시설에 널리 사용되고 있으며, 직경은 모래(SD)의 경우 0.3~2.4 mm, 자갈(GL)의 경우 4.8~13.2 mm의 범위로 나타났다. 바텀애쉬(BC)의 경우 제올라이트, 황토 등의 미세분말을 사용하여 제조된 여재로 직경은 2.0~4.7 mm의 범위를 가지며, 작은 원기둥모양이다. 우드칩(WC)의 직경은 4.8~13.2 mm의 범위로 나타났으며, 임목폐기물로 친환경적 여재로서 중금속에 대한 흡착능력이 우수한 특징이 있다(전충 등, 2007). 바텀애쉬(BA)는 석탄의 연소 후 발생하는 산업폐기물로서 사용된 바텀애쉬(BA)의 직경은 0.1~4.7 mm의 범위를 가지는 것으로 나타났다.

표 3.1.2 실험 대상 여재의 제원

Parameters	Unit	Sand	Gravel	Bio Ceramic	Wood Chip	Bottom Ash
-	-					
Code	-	SD	GL	BC	WC	BA
Media range	mm	0.3~2.4	4.8~13.2	2.0~4.7	4.8~13.2	0.1~4.7
D10		0.9	-	-	-	0.3
Cu		1.3	-	-	-	4.4
Price		98	88	10,000	10,000	-

(2) 여재의 중금속 흡착 및 탈착 실험

(가) 중금속 흡착 실험 방법

- 도시지역에서 발생하는 비점오염물질 중에서 중금속의 경우 미량으로도 수계에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 선정된 여재의 중금속에 대한 흡착 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 흡착 실험에 사용된 여재들은 증류수로 5회 이상 세척 후 105 ℃ 건조기에서 6 hr 동안 건조하여 사용되었다.
- 본 실험에 사용된 중금속 용액은 Pb 및 Cu 표준용액을 5ppm으로 희석한 후 실험에 사용하였다. 흡착실험은 250ml 삼각플라스크에 모래(SD), 자갈(GL), 바텀애쉬(BA), 우드칩(WC) 및 바이오세라믹(BC)을 10g씩 넣은 다음 5ppm의 중금속용액(Pb, Cu)을 정확히 100ml 취하였다. 또한 수평진탕기를 이용하여 185rpm으로 20℃를 유지하여 1, 3, 6, 12, 18 및 24hr 동안 진탕하였다. 흡착 실험의 추출용액은 0.45μm 멤브레인으로 여과한 후 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP-AES)를 이용하여 중금속(Pb, Cu)에 대하여 분석하였으며 그림 3.1.3은 흡착 실험 방법을 도식화하여 나타낸 것이다. 흡착량은 실험이 완료된 후 용액에 잔류하는 흡착질의 농도를 측정하고 다음 식 (1)을 사용하여 산정하였다(Gorme, 2011).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \text{식 (1)}$$

여기서, q_e : 흡착평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)

C_0 : 흡착질의 초기 농도(mg/L)

C_e : 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L)

V : 용액의 부피(L)

W : 흡착제의 투입량(g)

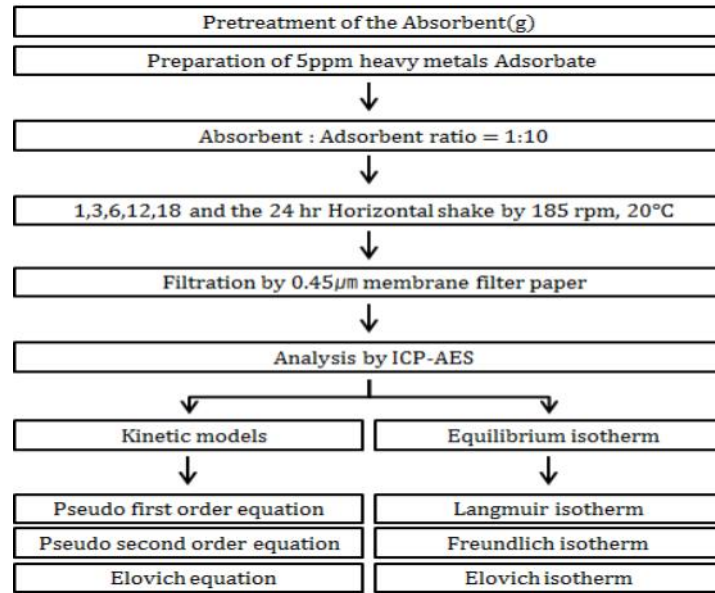


그림 3.1.3 여재의 중금속 흡착 실험 및 분석 방법(Oualid *et al*, 2007; Gorme, 2011)

(나) 흡착 Kinetic models

- 흡착 Kinetic model은 흡착실험 결과를 이용하여 평형 흡착능과 흡착속도 상수를 도출할 수 있으며 기존 연구에 의해서 Pseudo first order, Pseudo second order, Simple Elovich, Power function 및 Parabolic diffusion 등 다양한 흡착 Kinetic model이 제시되어 있다. 본 연구에서는 선행 연구된 다양한 Kinetic model 중 많이 사용되고 있는 Pseudo first order, Pseudo second order 및 Elovich equation의 3가지 Kinetic model을 선택하였다.
- Pseudo first order equation은 식(2)에 나타내었으며 여기서 K (min^{-1})는 속도상수이며, q_t (mg/g)는 t (min)시간동안의 흡착량을 말하며, q_e (mg/g)는 평형상태에서의 흡착량을 의미한다. Pseudo second order equation은 식 (3)과 같으며 모델의 흡착 거동은 Langmuir model을 따른다고 가정한다(이채영 등, 2008). 여기서 K_s ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)는 이차 흡착에 대한 속도 상수를 의미한다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_t \quad \text{식(2)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{식(3)}$$

- Elovich equation은 다음 식 (4)와 같다. Elovich equation은 여재 표면과 이온간의 결합인 화학적 인 흡착에 대한 반응식으로서, 시간에 따라 흡착 가능한 여재 표면이 줄어들수록 흡착 반응 속도도 느려진다는 이론을 바탕으로 한다(Juang and Chem, 1997). 여기서 q_t (mg/g)는 앞서 두 식 (2), (3)과 마찬가지로 시간 t 에서의 흡착량을 의미하며, α 와 β 는 $q_t = F(t)$ 함수의 선형회귀분석을 통해 얻을 수 있는 Elovich 상수를 나타낸다(Gorme, 2011).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{식(4)}$$

(다) Equilibrium isotherm

- Langmuir isotherm: 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 이론화하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착은 단분

자층 흡착이라고 하며 다음 식 (5)에서 식 (7)과 같은 형태의 직선식이 제안되어 있다. 본 연구의 흡착실험 결과를 Langmuir isotherm에 적용했을 때 직선으로 도식화된다면 이 흡착실험에서 일어난 흡착은 Langmuir isotherm을 따른다고 판단할 수 있으며, 이 직선식의 기울기 또는 절편으로부터 구한 q_m (mg/g)값은 Langmuir 흡착량으로 사용되며 이는 여재의 이론적인 최대 단분자층 흡착능을 나타낸다(나춘기 등, 2011). 식 (5)의 경우 Langmuir-1, 식 (6)의 경우 Langmuir-2로, 식 (7)의 경우 Langmuir-3으로 표기하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{식(5)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad \text{식(6)}$$

$$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m \quad \text{식(7)}$$

- Freundlich isotherm: 흡착 실험 후 남아있는 용액 내에서의 중금속 농도와 여재에 흡착된 농도의 관계를 $\ln-\ln$ 그래프에서 도시되는 것을 나타내며, 다음 식 (8)과 같다. 여기서 q_e 는 여재 단위 중량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며 C_e 는 용액중의 평형 농도(mg/L)를 의미한다. K 와 n 은 Freundlich 상수이며 K 는 여재의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n 은 흡착 동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n 이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 1 이하인 물질은 난흡착성이다(Treybal, 1981).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{식 (8)}$$

- Elovich isotherm: 표면흡착에 널리 적용되어온 모델로써, 다층흡착으로 흡착과 함께 흡착사이트가 지수적으로 증가한다는 가정의 흡착속도 원리에 근거한 식으로 다음 식 (9)와 같다(Elovich and Larinov, 1962). 식 (9)에 흡착 실험결과를 적용하여 그래프에 도시하였을 때 직선의 관계를 얻을 수 있다면 흡착현상이 Elovich isotherm에 따른다고 볼 수 있으며, 그 직선식의 기울기와 절편으로부터 q_m 과 K 를 구할 수 있다. q_m 은 최대흡착능(mg/g)을 의미하며 K (L/mg)는 Elovich 상수이고, C_e 는 용액중의 평형농도(mg/L), q_e 는 평형 흡착량(mg/g)을 나타낸다(Na *et al*, 2011).

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_e - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{식 (9)}$$

(라) 중금속 탈착 실험 방법

- 탈착실험은 선정된 여재의 오염물질 탈착 정도를 파악하기 위하여 실시되었다. 실험에 사용된 여재는 흡착 실험이 완료된 여재를 이용하였으며, 그림 3.1.4에 탈착실험 방법을 도식화하였다.
- 본 실험은 한국 폐기물 공정 시험법(KSLT)에 따라 진행되었으며, 250ml 삼각플라스크에 흡착이 끝난 모래(SD), 자갈(GL), 바텀애쉬(BA), 우드칩(WC) 및 바이오세라믹(BC) 10g과 pH 2.7-2.8, pH 5.8-6.0 및 pH 6.8-7.5 범위의 용액을 각각 100ml씩 정확히 취한 후 수평진탕기를 이용하여 185rpm으로 20℃를 유지하며 6hr 동안 진탕하였다. 탈착 실험의 추출용액은 0.45μm 멤브레인을 이용하여 여과한 후 유도결합플라즈마 발광광도계(ICP-AES)를 사용하여 중금속(Cu, Pb)에 대해

여 분석하였다. 분석된 탈착실험 결과는 국내 폐기물 관리법(환경부, 2011)에서 규제하고 있는 유해 물질의 한계 탈착 농도를 기준으로 오염물질이 흡착된 여재를 사용하여 분석하였다.

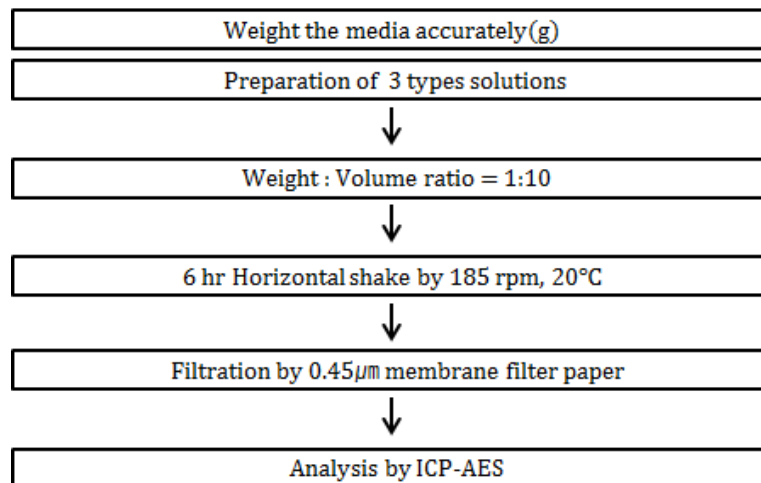


그림 3.1.4 여재의 중금속 탈착 실험 방법(환경부, 2011)

(3) 시간에 따른 등온흡착 실험 결과

- 그림 3.1.5는 시간에 따른 여재의 중금속 흡착량 q (mg/g)을 나타낸 것이다. 흡착 실험을 수행한 결과, 흡착 반응이 안정화된 후에 모래(SD), 자갈(GL), 바텀애쉬(BA), 우드칩(WC) 및 바이오세라믹(BC) 5가지 여재 모두에서 같은 시간동안 Cu 흡착량에 비하여 Pb가 더 많이 흡착된 것으로 분석되었다. 강희만 등(2006)의 연구결과에 따르면, 우드칩(WC)은 혼합된 중금속 용액 내에서 Pb의 흡착량이 가장 높았으며, 이는 혼합된 중금속 중에서 Pb에 대한 흡착선호도가 크기 때문인 것으로 조사되었다. 따라서, 본 연구의 흡착실험 결과도 모래(SD), 자갈(GL), 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA) 5가지 여재에 대하여 Pb에 대한 흡착 선호도가 Cu에 비하여 높은 것으로 분석되었다. Pb의 경우 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) $\gg$ 바텀애쉬(BA) $>$ 자갈(GL) $>$ 모래(SD) 순으로 흡착량이 높았으며, Cu의 경우 바이오세라믹(BC) $\gg$ 자갈(GL) $>$ 모래(SD), 우드칩(WC) $>$ 바텀애쉬(BA) 순으로 나타났다.
- 흡착반응은 초기 약 1 hr 까지 빠르게 진행되었으며, 약 2 hr 이후부터 안정된 반응을 보였다. 흡착시간이 길어질수록 흡착량이 증가하다가 안정되는 로그곡선 형태를 보였으며 이는 *Giles et al*(1960)이 제시한 흡착평형등온선의 분류에 의하여 L형에 속하는 것으로 조사되었다. L형 흡착 등온선은 일반적으로 흡착제(여재)의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질(중금속)간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층으로 흡착하는 경우를 나타낸다(나춘기, 2011). 따라서, 본 연구의 Pb와 Cu는 여재 표면에 단층으로 흡착되는 것으로 판단된다.

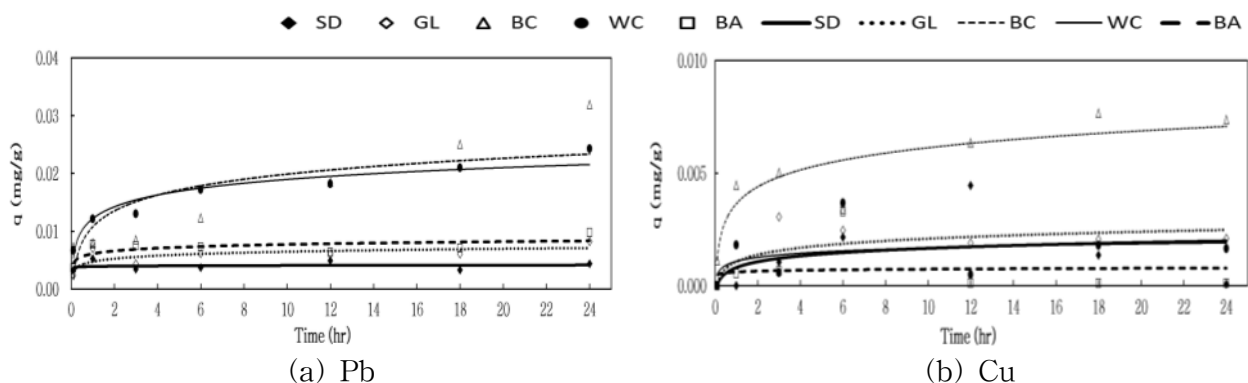


그림 3.1.5 여재별 시간에 따른 Pb와 Cu 등온 흡착 실험 결과

(가) Kinetic models 적용을 통한 이론적 최대 흡착능 분석

□ 등은 흡착실험 결과를 토대로 Pseudo first order, Pseudo second order 및 Elovich equation 등 3가지 Kinetic model에 적용한 결과를 그림 3.1.6에 나타내었다. 그림 3.1.6에서 도시된 결과를 통해 Pseudo first order와 Elovich Kinetic model에 비해 Pseudo second order가 정확하게 직선으로 도식화되는 것으로 나타났다. Pseudo second order model에 등온흡착 결과를 적용했을 때 Pb의 경우 0.8이상의 비교적 높은 R^2 값을 보여주었으며 다른 두 Kinetic model에 비해 양호한 직선관계를 이루어 Pseudo second order를 따르는 것으로 분석되었다. 이 모델은 Langmuir 흡착모델에 기반을 두기 때문에 Pb의 여재 표면에 대한 흡착은 물리흡착보다는 화학흡착에 가깝다고 볼 수 있다(이채영 등, 2008). Cu의 경우 바이오세라믹(BC)에서는 0.8이상의 상관계수를 보였으나 모래(SD), 자갈(GL), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA)의 경우 0.2 이하의 비교적 낮은 상관관계를 나타내었으며, 이는 등온 흡착량 실험을 통해 얻은 여재의 중금속 흡착 선호도의 영향으로 인해 같은 흡착시간 동안 Pb와 선택적으로 흡착이 이루어지면서 Cu의 흡착량이 상대적으로 낮기 때문일 것으로 판단된다. Pseudo second order model을 통해 각 여재별로 Pb와 Cu에 대한 q_m (mg/g) 값을 산정할 수 있었다. Pb의 경우 q_m (mg/g) 값은 모래(SD)에서 0.2406으로 작았으며 바이오세라믹(BC)에서 2.0803으로 큰 값을 가지는 것으로 분석되었으나 실제 흡착 실험 결과보다는 높게 산정되었다. Cu의 경우 바이오세라믹(BC)의 q_m (mg/g) 값이 0.5232로 산정되었으며 Pb의 산정결과와 같이 실제 흡착 실험 결과보다 높게 산정되었다.

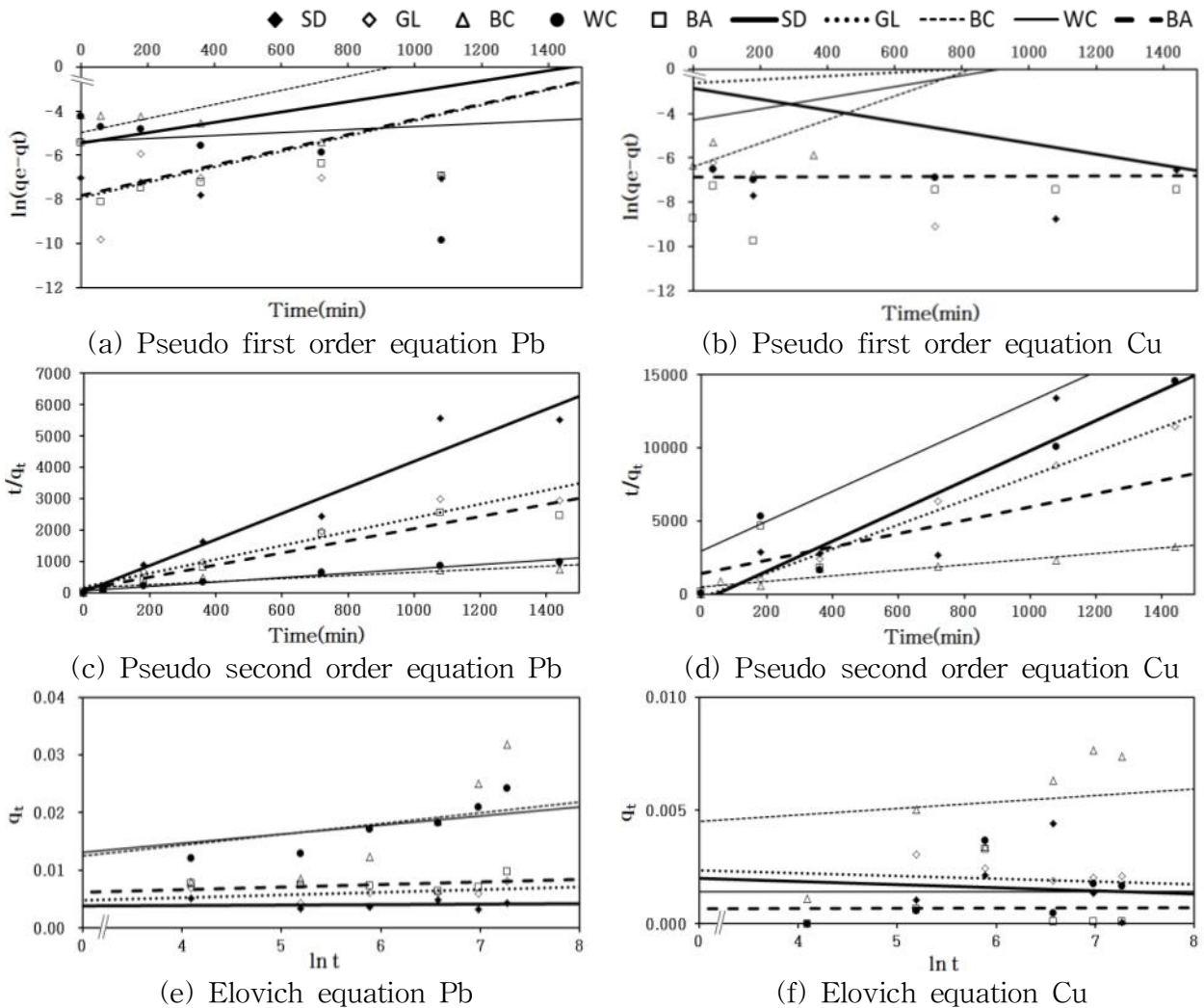


그림 3.1.6 여재별 Pb와 Cu 등온흡착 결과에 따른 Kinetic model 적용 결과

(나) Equilibrium isotherm 적용을 통한 이론적 최대 흡착능 분석

① Langmuir isotherm

- 흡착 Kinetic model에 흡착실험 결과를 적용하여 Pb와 Cu의 여재표면에 대한 흡착이 Langmuir model에 기반을 두는 화학흡착 반응인 것으로 분석되었다. 이에 본 연구의 흡착결과를 Langmuir isotherm에 적용하여 q_m (mg/g) 값을 산정하였으며 그림 3.1.7에 나타내었다. 3가지 Langmuir isotherm중에서 Langmuir-3 isotherm의 R^2 값은 Pb의 경우 0.9488에서 0.9999의 범위의 상관성을 보이는 것으로 분석되었다. Cu의 경우 0.9979에서 0.9999까지 범위의 1에 매우 근접한 R^2 값을 나타냈다. 그림 3.1.7에 도시된 것과 같이 Langmuir-1, Langmuir-2에 비해 가장 양호한 직선 관계를 이루어 Pb와 Cu의 흡착 실험결과는 Langmuir-3 isotherm을 따른다고 판단된다. Langmuir-3 isotherm을 통해 구한 Pb의 q_m (mg/g) 값은 모래(SD)에서 0.0003으로 가장 작았으며 바이오세라믹(BC)에서 0.0064로 분석되었으나 실제 흡착 실험결과에 비해 낮게 산정되었다. Cu의 경우 모래(SD)에서 0.00004, 바이오세라믹(BC)에서 0.0003로 나타나 본 연구에서 진행된 흡착 실험 결과에 비하여 낮게 산정되었다.

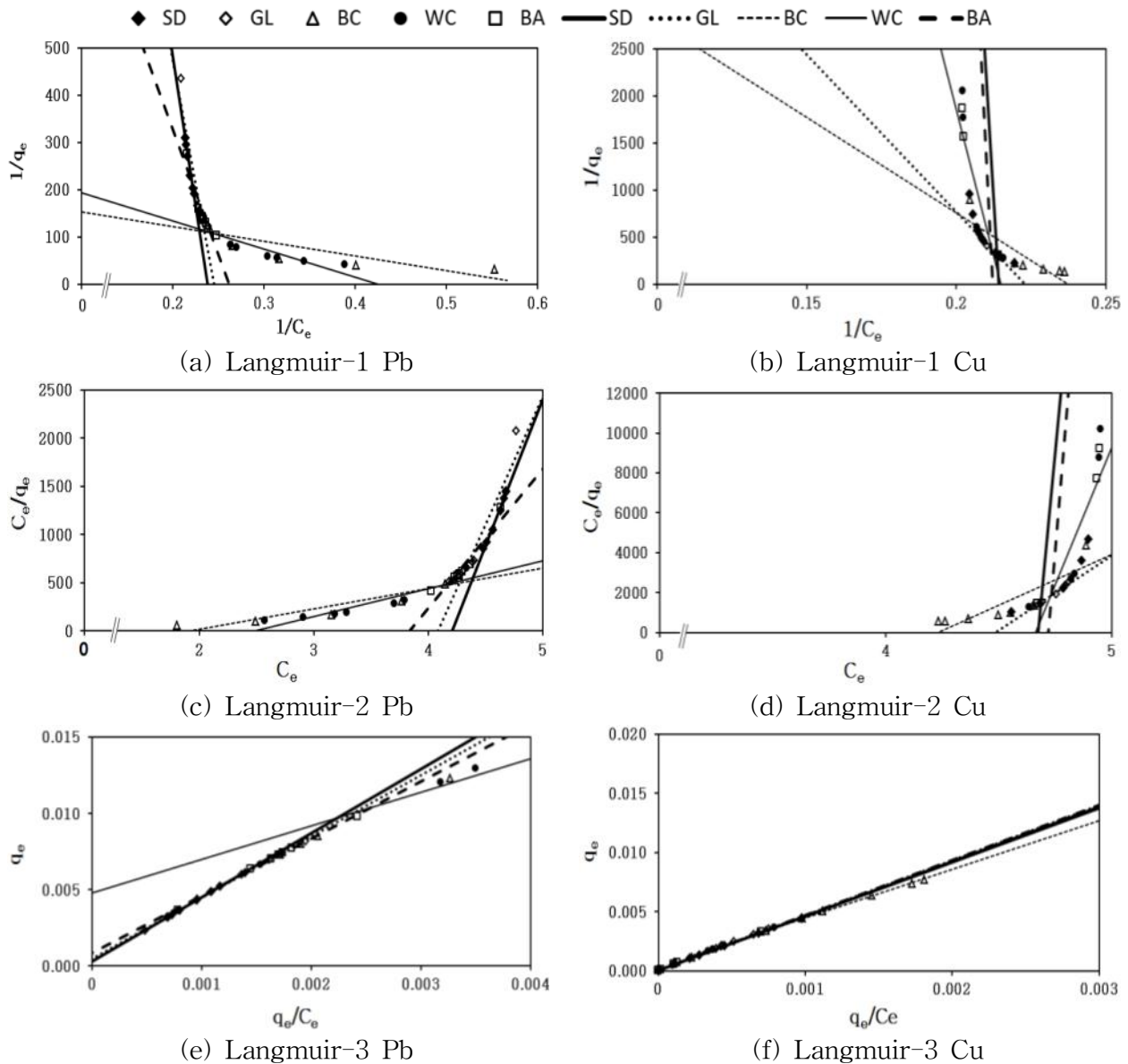


그림 3.1.7 여재별 Pb와 Cu 등온흡착 결과에 따른 Langmuir isotherm 적용 결과

② Freundlich isotherm

- 흡착 Kinetic model과 Langmuir isotherm을 통하여 여재의 이론적 최대 흡착능 분석을 수행하였으나, 실제 흡착량에 비하여 작거나 큰 값이 산정되어 Freundlich isotherm에 대한 적용성을 추가적으로 평가하였다.
- Freundlich isotherm를 통해 구한 Pb와 Cu의 n 은 모두 1이하로 산정되어 중금속 이온의 경우 난 흡착성 물질인 것으로 판단된다. K 값 분석 결과, 여재별로 편차가 굉장히 큰 것으로 분석되었다. 또한, 그림 3.1.8과 같이 그래프를 도식화한 결과, 선형화에 어려움이 있어 본 실험의 흡착현상을 Freundlich isotherm으로 설명하기 어려울 것으로 판단된다.

③ Elovich isotherm

- 흡착 Kinetic model과 Langmuir isotherm을 통하여 여재의 이론적 최대 흡착능 분석을 수행하였으나, 실제 흡착량에 비하여 작거나 큰 값이 산정되어 Elovich isotherm에 대한 적용성을 추가적으로 평가하였다.
- Elovich isotherm의 경우 Pb와 Cu에서 0.5이상의 R^2 값을 나타내었으나, 그림 3.1.8과 같이 직선으로 도식화 되지 않아 본 실험의 등온흡착 실험 결과 적용을 통하여 여재의 이론적 최대흡착량을 산정하기 어려울 것으로 판단된다.

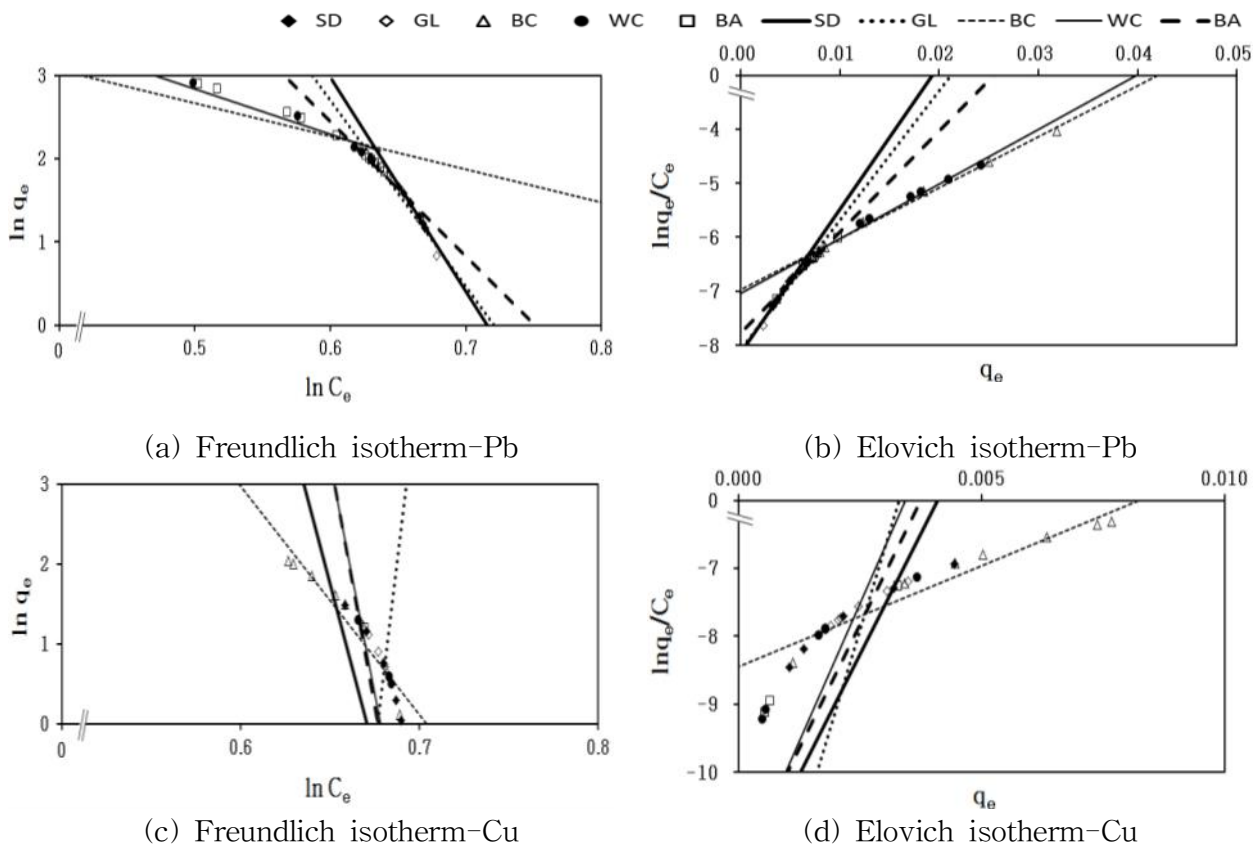


그림 3.1.8 여재별 Pb와 Cu 등온흡착 결과에 따른 Freundlich and Elovich isotherm 적용 결과

(4) pH 조건별 여재의 중금속 탈착능 분석

- pH는 안정한 형태로 토양 혹은 여재표면에 존재하는 중금속을 탈착시키는 중요한 요인으로서 pH가 낮아지면 중금속과 결합하고 있는 carbonate 혹은 hydroxide가 용해되고, 중금속 이온과 수소 양이온 사이에 흡착경쟁 현상이 발생하며 음전하를 띠고 있던 토양 혹은 여재 표면이 양전하를 띠기 때문에 중금속과 이온과의 정전기적 인력이 감소하게 되고 탈착이 이루어지게 된다(Franchi and Davis, 1997).

- 본 연구에서는 3가지 pH 조건을 기준으로 탈착 실험 결과를 분석하였다. 그림 3.1.9는 흡착이 끝난 여재를 사용하여 pH 조건별(pH 2.7-2.8, pH 5.8-6.0 및 pH 6.8-7.5)로 탈착 실험을 진행하였을 때의 결과와 환경부고시 유해물질 탈착 한계농도에 대한 그래프이다. 환경부(2011)에 따르면 Pb와 Cu의 경우 3 mg/L 이상이 탈착되면 환경에 유해한 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다. 탈착 실험 결과, pH 2.7-2.8, pH 5.8-6.0 및 pH 6.8-7.5 환경에서 모래(SD), 자갈(GL), 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA) 모두 Pb와 Cu가 탈착된 후의 농도가 3 mg/L 이하로 나타나 탈착 한계농도에 미치지 않는 것으로 분석되었다. 따라서 본 탈착실험결과를 바탕으로 주어진 pH환경에서 5가지의 여재를 LID 시설에 사용할 경우 시설내부에서 탈착으로 인한 오염이 발생되지 않기에 여재로써 안전하게 사용 가능할 것으로 판단된다.

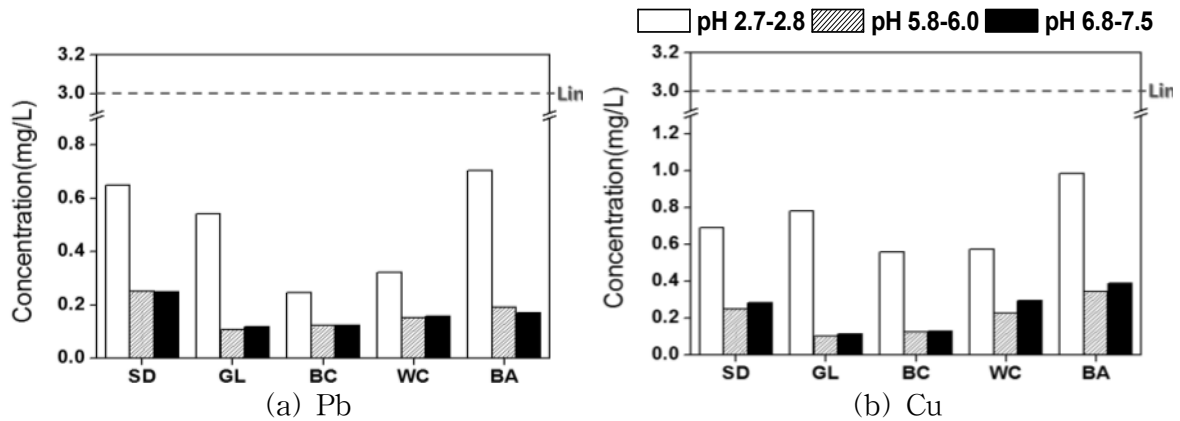


그림 3.1.9 pH 조건에 따른 여재별 Pb와 Cu 탈착 농도 분석 결과 (환경부, 2011)

- 탈착 실험 결과를 통해 5가지 여재 모두 LID 시설 적용에 적합할 것으로 판단되었으나, 여재에 흡착된 중금속 농도를 기준으로 하여 각기 다른 pH 조건에서 탈착된 농도를 조사하였다. pH 2.7-2.8의 조건에서 탈착 실험을 수행한 결과, Pb의 경우 5가지 여재 중 모래(SD)에서 표면에 흡착되었던 중금속 이온이 전량 탈착되었으며, Cu의 경우 5가지 여재에서 흡착되었던 이온이 전량 탈착된 것으로 분석되었다. pH 5.8-6.0, pH 6.8-7.5의 조건에서 Cu의 경우 자갈(GL), 바이오세라믹(BC) 및 우드칩(WC)에서 탈착 실험이 완료된 후에도 0.5 mg/L 이하의 농도가 여재 표면에서 탈착되지 않은 것으로 조사되었으며, Pb의 경우 모래(SD)의 표면에는 0.5 mg/L 이하, 자갈(GL), 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA)의 표면에는 0.5 mg/L 이상 흡착되어 있는 것으로 분석되었다. 본 연구에서 수행되었던 등온 흡착 실험과 동일하게 5 가지 여재는 Cu에 비하여 Pb에 대한 흡착력이 뛰어난 것으로 분석되었다. 또한 바이오세라믹(BC)와 우드칩(WC)의 경우 강산성 조건에서도 매우 뛰어난 흡착능을 가지는 것으로 분석되어 LID 시설에 적용되었을 때 Pb와 Cu에 대하여 높은 저감 효과를 가질 것으로 판단된다.

(5) 여재별 흡착 및 탈착 특성 평가

- 본 연구는 LID 시설에 적용될 여재의 특성을 평가하기 위하여 진행되었으며 흡착 및 탈착 실험을 통하여 도출된 결과를 표 3.1.3에 정리하여 나타내었다. 본 연구에 사용된 모래(SD), 자갈(GL), 바이오세라믹(BC), 우드칩(WC) 및 바텀애쉬(BA)의 경우 혼합되어있는 중금속 이온 중 Pb에 대하여 선택적인 흡착이 이루어지는 것으로 조사되었으며, Pb>Cu의 흡착 선호도를 가지는 것으로 분석되었다. 여재별 이론적 최대 흡착량의 산정은 Pseudo second order equation과 Langmuir-3 isotherm의 적용성이 높은 것으로 분석되었다.
- pH 조건별 탈착실험결과, 5가지 여재 모두 pH 2.7-2.8, pH 5.8-6.0 및 pH 6.8-7.5 범위에서 탈착 한계값을 초과하지 않아 LID 시설에 적용되는 여재로서 안전한 것으로 분석되었다. 특히 바이오세라믹(BC)와 우드칩(WC)의 경우 Pb에 대한 뛰어난 흡착능을 가지는 것으로 조사되었으며, Cu의 경우 자갈(GL), 바이오세라믹(BC) 및 우드칩(WC)에서 높은 흡착능을 보였다. 모래(SD), 자갈(GL) 및 우

드칩(WC)은 친환경적이며 구입이 용이한 여재로서 여과시설에 널리 사용되고 있으며, 바텀애쉬(BA)의 경우 산업폐기물로서 취급에 다소 어려움이 따른다. 바이오세라믹(BC)의 경우 발명특허품으로서 Pb와 Cu에 대한 흡착능이 뛰어난 것으로 나타났다. 따라서 적용하려는 LID 시설의 종류와 처리기작 및 처리 대상 면적으로부터 발생하는 오염물질 항목에 따라 본 실험결과를 바탕으로 효율적인 여재 선택이 가능할 것으로 판단된다.

표 3.1.3 여재의 물리 화학적 특성 평가

Parameters		Sand	Gravel	Bio Ceramic	Wood Chip	Bottom Ash
Heavy metals adsorption affinity		Pb>Cu	Pb>Cu	Pb>Cu	Pb>Cu	Pb>Cu
Kinetic models		Pseudo second order equation				
Equilibrium isotherm		Langmuir-3 isotherm				
Pollutant emission limits		○	○	○	○	○
Based on the adsorption by desorption	Pb	○	○	◎	◎	◎
	Cu	×	○	○	○	×
Economics1)		◎	◎	○	○	◎
Accessibility		○	○	△	○	×

1) 10,000(₩/kg)≥◎ , 10,000≤x≤100,000(₩/kg):○, 100,000(₩/kg)≤:×

다. Pilot-Plant의 개발

(1) 다양한 토지이용에 따른 강우유출수의 특성 분석

- 도시화로 인한 다양한 토지이용은 환경/수리학적 문제를 유발하며 표 3.1.4는 도시화로 인한 여러 가지 문제점을 정리하여 나타내었다. 도시화가 진행됨에 따라 불투수면이 증가되며 강우시 강우유출수는 불투수면에서 발생된 비점오염 오염물질과 함께 하천으로 유입되어 수질악화 및 수생태계에 악영향을 미치므로 이에 대한 관리가 필요하다.

표 3.1.4 도시화로 인해 발생하는 문제점

도시가 농촌보다 온도가 높은 도시 열섬 현상 발생	CO ₂ 의 증가는 대기중에 열을 가둬 온실효과를 발생시킴	공장하수로 인한 발생하는 하천오염
도시경관 악화	불투수면의 증가로 인한 도시홍수	수질오염으로 인한 수생태계 파괴

- 2009년부터 2015년도까지 천안지역을 대상으로 강우빈도분포를 살펴보면, 연간 총 강우량은 매년 크게 변화되어 2013년도에는 최소 강우량이 764mm로 나타났으며, 2012년도의 경우 최대 2,212mm로 조사되었다(그림 3.1.10). 또한 2012년에는 70mm이상의 강우가 많은 발생되는 것으로 조사되어 기후변화로 인한 강우분포패턴도 크게 변화하고 있는 것으로 나타났다.

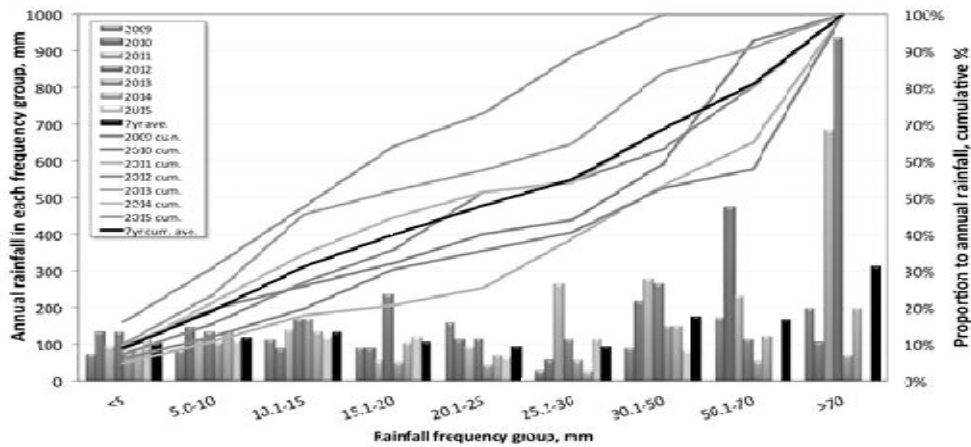


그림 3.1.10 천안지역의 강우 빈도 분포(2009~2015)

- 토지이용별 강우유출수의 특성을 알아보기 위하여 주차장, 도로, 지붕유출수를 대상으로 모니터링을 실시하였으며 모니터링 결과는 그림 3.1.11에 정리하여 나타내었다. 모니터링결과, 총 유출량과 첨두유량은 도로, 주차장, 지붕 순으로 높게 나타났으며, 강우유출수의 유출 지속기간은 지붕, 도로, 주차장 순으로 나타났다. 도로의 경우 총 유출유량은 다른 토지이용형태에 비해 4배 정도 높게 나타났으며, 첨두유량은 2배 가량 높게 나타나는 것으로 분석되었다. 한편, 주차장의 경우 도로와 같이 자동차와 관련된 토지이용형태이나 자동차의 주행이 저속으로 운전하거나 정지하는 특성을 지니므로 총 유출유량과 첨두유량은 도로와 비슷하거나 낮은 특성을 보인다. 지붕의 경우에는 도로와 주차장보다 유출유량에 영향을 미치는 인자가 더 적기 때문에 이들 토지이용형태와 비교하여 더 적은 유량이 유출된다.

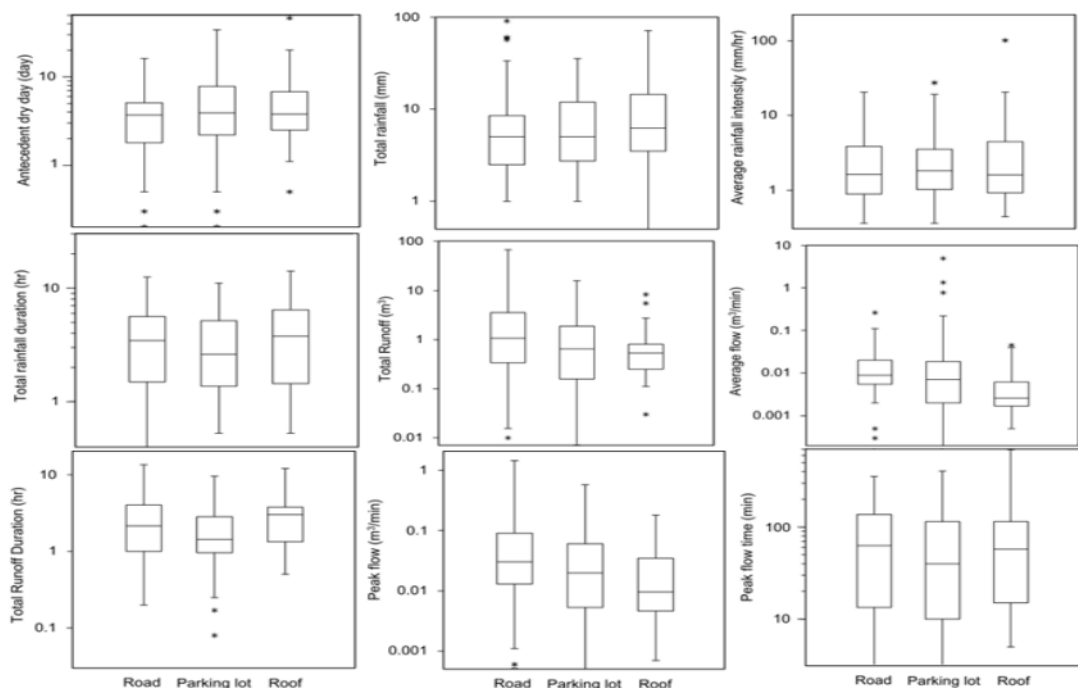


그림 3.1.11 다양한 토지이용에서 모니터링 된 강우사상의 통계분석

□ 다양한 토지이용별 강우시 강우유출수의 농도비교를 위하여 TSS, BOD, COD, TN, TP, Zn 및 Pb의 EMC를 산정한 결과를 그림 3.1.12에 나타내었다. 도로의 경우 대부분의 오염물질에서 가장 높은 농도를 보였으며 지붕의 경우 대부분의 오염물질에서 가장 낮은 EMC를 나타내는 것으로 분석되었다. TSS, COD의 EMC는 223 mg/L, 173 mg/L의 값으로 도로가 가장 높은 것으로 분석되었으며, TP, Zn, Pb는 가장 낮은 값으로 나타났다. 지붕 유출수에서는 TN과 TP과 5.8 mg/L와 0.6 mg/L로 가장 낮은 값을 가지는 것으로 조사되었다. 전반적인 오염물질의 EMC는 도로 > 주차장 > 지붕 순으로 높게 나타나는 것으로 분석되었다. 다양한 요인들의 복잡한 상호작용의 결과로 각 토지이용형태마다 강우유출수에 포함되는 오염물질의 농도는 매우 다른 것으로 관측되었다. 강우유출수 내에 포함된 오염물질의 EMC는 비점오염원 때문에 발생한다. 도시지역, 도로, 주차장, 지붕 등이 똑같이 높은 불투수면적을 가지지만, 모니터링 결과, 토지이용특성에 따라 각기 다른 오염물질의 유출특성을 보여주는 것으로 분석되었다. 따라서 각 토지이용형태마다 다른 오염물질의 유출특성을 보여주기 때문에 효과적인 LID 또는 GSI를 설치하기 위해서는 각 토지이용의 특성을 반영할 필요가 있을 것으로 판단된다.

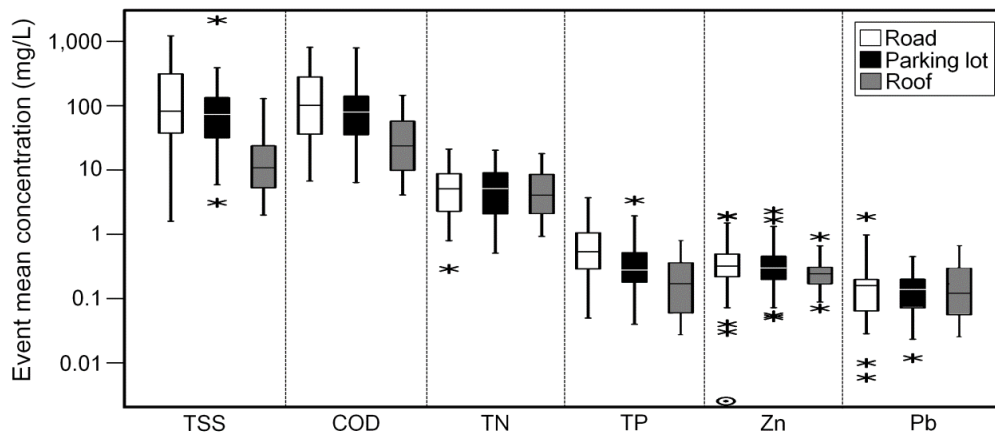


그림 3.1.12 도로, 주차장, 지붕에 관한 강우 유출수 분석

□ 초기강우유출현상은 Bertrand-Krajewski et al.,(1998)과 Kim et al.,(2003)의 논문에서 발표된 것으로, 50~67%의 오염물질이 강우 초기 30%의 유량에 포함되어 있다는 것을 의미한다. 그림 3.1.13은 도로와 주차장, 지붕에서 발생하는 TSS와 COD의 초기강우유출현상을 나타내는 그래프이다. 초기세척현상 분석 결과, 도로와 지붕에서 발생된 55%의 TSS 부하량과 주차장에서 발생된 42%의 TSS 부하량은 전체 누적강우유출량의 30%에 포함되어 유출되는 것으로 나타났다. 또한 모든 토지이용에서 60~70%의 오염물질이 초기 50%에서 유입되는 것으로 나타났다.

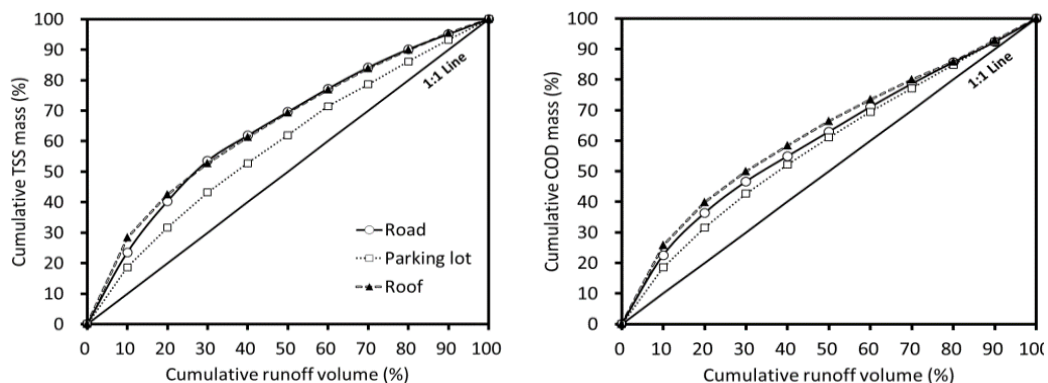


그림 3.1.13 도로, 주차장, 지붕 유출수의 초기세척현상 그래프

- 도로, 주차장, 지붕에서의 강우 시 모니터링 결과를 이용하여 강우량과 강우유출량과의 관계 그래프를 그림 3.1.14에 나타내었다. 강우량과 강우유출량 관계 곡선을 이용하여 평균유출계수를 산정한 결과 주차장과 도로, 지붕의 평균 유출계수는 각각 0.795, 0.943, 0.305로 도로에서 가장 높은 값이 나타났으며, 지붕에서는 매우 적은 유출만이 유출되는 것으로 분석되었다.

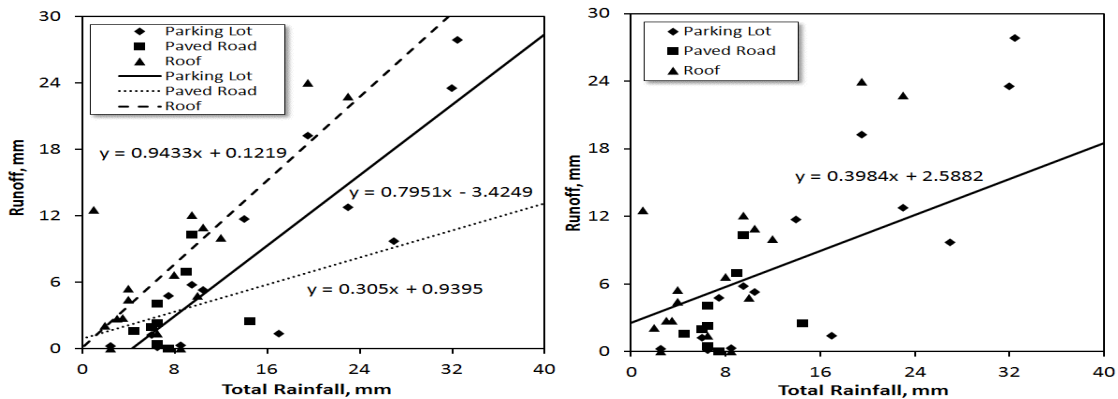


그림 3.1.14 다양한 토지이용형태에서의 강우량에 따른 유출량 관계

- 그림 3.1.15는 강우강도와 강우유출수 사이의 관계 곡선을 나타낸 것이다. 분석에 사용된 강우사상들은 0 ~ 3 mm/hr으로 비교적 낮은 강우강도의 강우가 대부분인 것으로 관찰되었다.

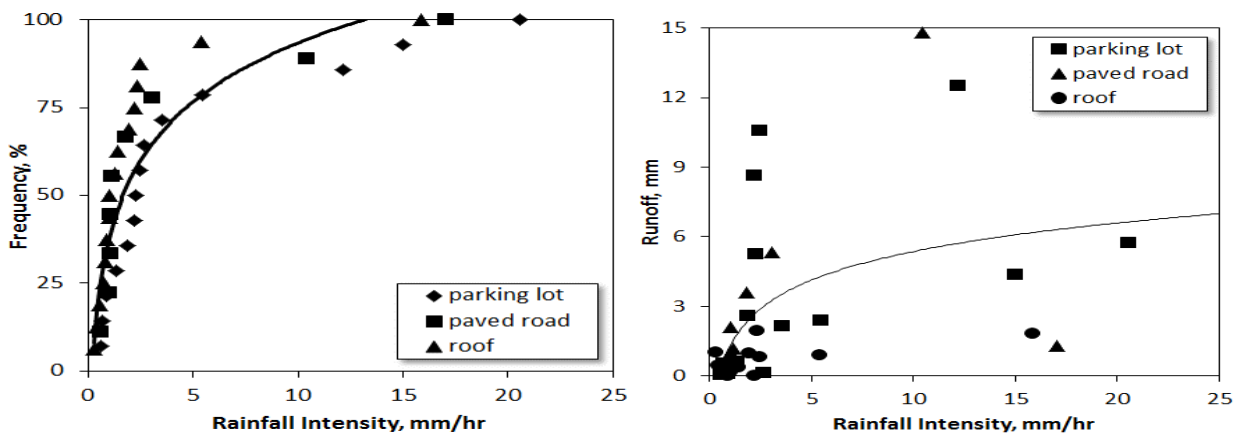


그림 3.1.15 다양한 토지이용 형태에서 강우량과 강우강도 관계 그래프

(2) LID 및 GSI 기법의 개요

- 국내/외에서는 불투수면의 증가에 따른 환경수리학적 문제, 생태계를 회복, 도시의 경관 등을 해결하기 위하여 저영향개발 (Low Impact Development, LID) 기법과 녹색빗물인프라 (Green Stormwater Infrastructures, GSI) 기법을 도입하였다. 이 두 기법은 자연적인 기작(침투, 여과, 증발 등의 메커니즘을 이용)을 활용하여 강우유출수를 효율적으로 관리하는 기법이다. LID 및 GSI 기법은 도심의 토양, 돌, 자갈, 식물 등 친환경적인 소재를 이용하여 여과기작으로 강우유출수내 비점오염물질을 처리하고, 지체, 침투, 저류 등의 기작을 통하여 지하수 충전, 침투유량 감소 등 강우유출수를 관리함으로써 도시 내 하천의 수질 보호, 건전한 물순환체계 회복, 생물 서식처 제공을 통한 생태기능향상 등을 가진 지속가능한 개발 방법이다. 표 3.1.5는 LID 및 GSI 적용 목표와 이점에 대해 제시되어 있다.

표 3.1.5 LID 및 GSI의 정의와 목표, 효과

LID 및 GSI 정의	지속가능한 개발로써 강우시 효율적으로 침투하여 빗물의 질을 높이기 위해 유출을 제한하고 빗물을 수집하여 물순환과 생태계의 기능을 유지할 수 있다.
LID 및 GSI 목표	개발 이전의 수문특성을 회복하는 동시에 유출수의 질을 높이는 것을 목표로 한다. 각 지역의 특색에 적합한 생태학적인 기술 개발의 영향으로 강우유출수 관리의 목표를 달성하고 보다 살기 좋은 도시로 만든다. 불투수면적을 줄이면서 개발 이전의 물순환체계를 회복시킬 수 있다. ▪ 유출 저감 ▪ 비점오염물질농도 감소
LID 및 GSI 효과	LID기술을 적용함으로써 hard engineering에서 soft engineering으로 변환 생태계서비스 제공 ▪ 서비스 제공 (음식, 유전정보) ▪ 규제서비스(기후, 질병, 물 규제와 정수) ▪ 문화서비스 (오락, 생태경관 및 문화유산) ▪ 지원서비스(토양형성, 영양순환과 1차생산)

□ LID 및 GSI시설은 여러 가지 유형으로 주거지역, 상업 및 공업지역에서 다양하게 설치 가능하다 (표 3.1.6). 또한, 다양한 토지이용 형태에 따라 오염 물질의 농도가 다르기 때문에 각각 다른 기능을 가진 LID및 GSI시설이 다양하게 적용 가능하다. 특히 LID 및 GSI시설 유형은 다양한 지역에 다른 기능을 위해 구축 되어질 수 있는 기작을 가지고 있다.

표 3.1.6 토지이용특성에 따른 설치 가능한 LID 및 GSI 시설의 종류

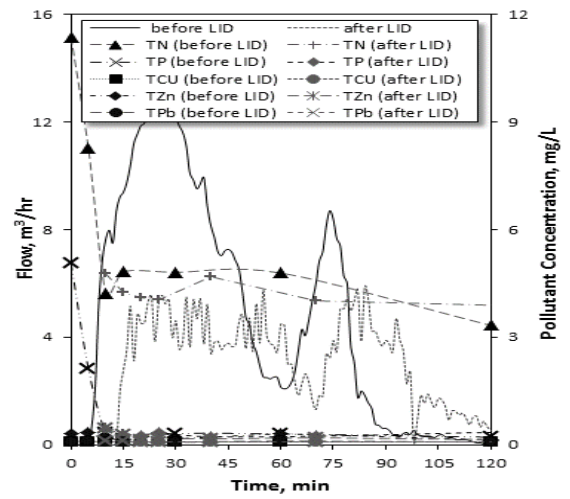
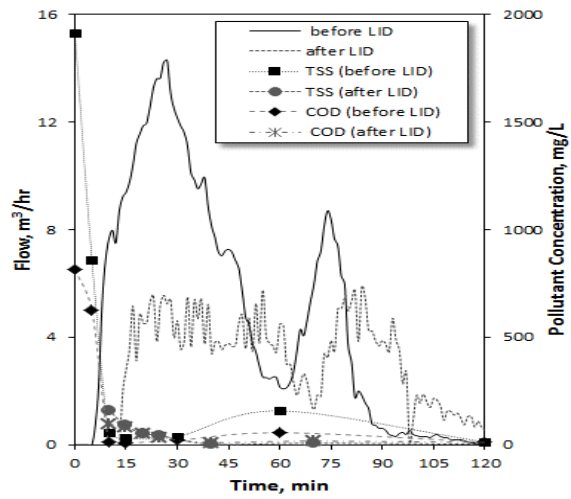
LID 유형	토지 이용	특 징
무 연석 주차장 주변 bioretention	▪ 상업지구 ▪ 산업지구	▪ 연석이 필요하지 않아 건설비가 적게 들고 빗물흐름에 배수가 잘 됨
유 연석 주차장 주변 bioretention	▪ 상업지구 ▪ 산업지구	▪ 해당 지역과 입구에 빗물 흐름조건을 가능하게 하여 비슷한 조건과 지역에 적용
주차장 조경지 내 bioretention	▪ 상업지구 ▪ 산업지구	▪ 일반적인 배수관시설과 다공성 토양에서 유압이 가해졌을 때에도 가능한 설계 ▪ 충분한 수질개선과 시간당 4inch이상 높은 침투율
습지 주변 bioretention	▪ 상업지구 ▪ 산업지구	▪ 일반적으로 얇은 습지에서 흘러넘치지 않도록 기준치에서 압거 설치
정원 또는 공원 bioretention , Rain Garden	▪ 주거지역	▪ 물을 차단하여 정원이나 공원으로 영양수송을 가능하게 하도록 물을 수송
얇은 bioretention	▪ 주거지역	▪ 생물적환경수복과 식물환경보전 기술에 따라 다르게 활용할 수 있는 Bioretention 구역 필요
나무여과상자	▪ 주거지역	▪ 지역의 배수 차단에 유용 ▪ 나무 또는 관목 주위에 얇은 체수의 저장 공간 제공
경사진 공원	▪ 주거지역	▪ 경사진 제약 조건에 대응하여 적용 가능 ▪ 토양에서 여과 된 물은 돌, 돌망태와 철도침목으로 만들어진 옹벽을 통해 침투 하는 것을 허용
습지 주변 Rain Garden	▪ 주거지역	▪ 습지 중심선을 기준으로 깊이 조절을 하여 주택의 기능을 보완하기 위해 습지 옆 도로에 설치

□ 표 3.1.7에서 보여주는 LID 및 GSI 시설의 처리 기작들을 살펴보면 자연적인 물 순환이 회복 될 수 있도록 해준다. 저류, 여과, 침투, 증발과 같은 유량의 조절은 강우유출수의 유출량을 조절하고 도시화에 따른 불투수층의 증가로 인해 고갈되어 가는 지하수를 충전해주는 역할도 한다.

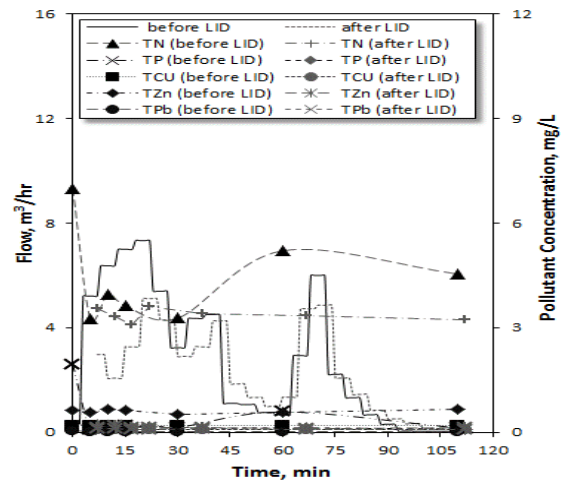
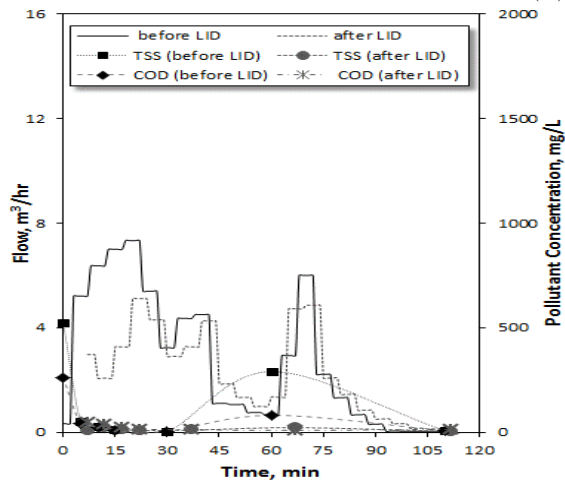
표 3.1.7 LID 및 GSI시설의 오염물질 처리메커니즘

분 류	주요 기능	시 설	보조 기능
유량 조절	강우유출의 차단 및 유량 조절	유체 장치 식생 수로 식생 여과대 침투 도랑	Bioretention/Rain Garden 인공습지, 투수성포장 옥상녹화
저류	강우유출수의 유량 감소를 위해 우수 유출의 일시적으로 저장 가능한 공간 제공	체류지 지하 저류조 건식 습지	Bioretention/Rain Garden 인공 습지, 투수성 포장 식생 수로, 식생여과대 침투수로
저류	강우유출수의 입자상 물질을 침전제거하기 위한 강우유출수의 저류 공간 제공	저류조 빗물저장조	Bioretention/Rain Garden 인공 습지
여과	모래, 천연 또는 합성 여재, 토목 섬유 직물 등의 다공성 여재를 사용하여 빗물 유출수를 처리	나무여과상자 식물재배화분 표면 모래 여과 지하 모래 여과	Bioretention/Rain Garden 인공습지 Infiltration trench 투수성 포장, 식생수로 식생여과대, 침투수로
침투	지하수위를 높일 수 있도록 강우 유출수를 침투시킴	Infiltration trench 투수성 포장, 침투수로	Bioretention/Rain Garden 인공습지, 옥상녹화
수질 보전	오염물질의 처리를 위해 식물, 토양 및 미생물에 의한 화학적 및 생물학적 기작을 이용	Bioretention/Rain Garden 인공 습지 (HSSF습지, VSSF습지, 하이브리드 습지)	나무여과상자/침투화분 식생수로, 식생여과대 Infiltration trench 옥상녹화

- 그림 3.1.16은 도로와 주차장에 설치된 LID 시설의 강우시 수리수문농도곡선으로 강우유출수는 발생 후 초기 1시간 이내에 대부분의 오염물질을 포함하여 유출되는 초기강우현상을 뚜렷하게 보이고 있다. 초기강우현상 후 오염물질은 대부분이 유출되었기 때문에 그 이후의 강우유출수에서는 오염물질의 농도가 점차 감소하는 것으로 보인다. 강우유출수는 LID 시설을 통과하면서 강우 유출 시간이 지연되면서 침투유량도 줄었으며 시설을 통해 비점오염물질이 저감되어 낮은 농도로 유출되는 것을 확인할 수 있다.
- 그림 3.1.17은 도로, 주차장, 지붕과 같은 불투수면에서 강우사상에 따른 LID 시설 적용 전후의 유입수 및 유출수의 EMC변화를 보여주고 있다. 그림을 살펴보면, LID시설 적용 전에 비해 후의 농도가 급격히 줄어드는 것으로 확인된다.



(a) 도로



(b) 주차장

그림 3.1.16 도로 및 주차장의 수리수문농도 곡선

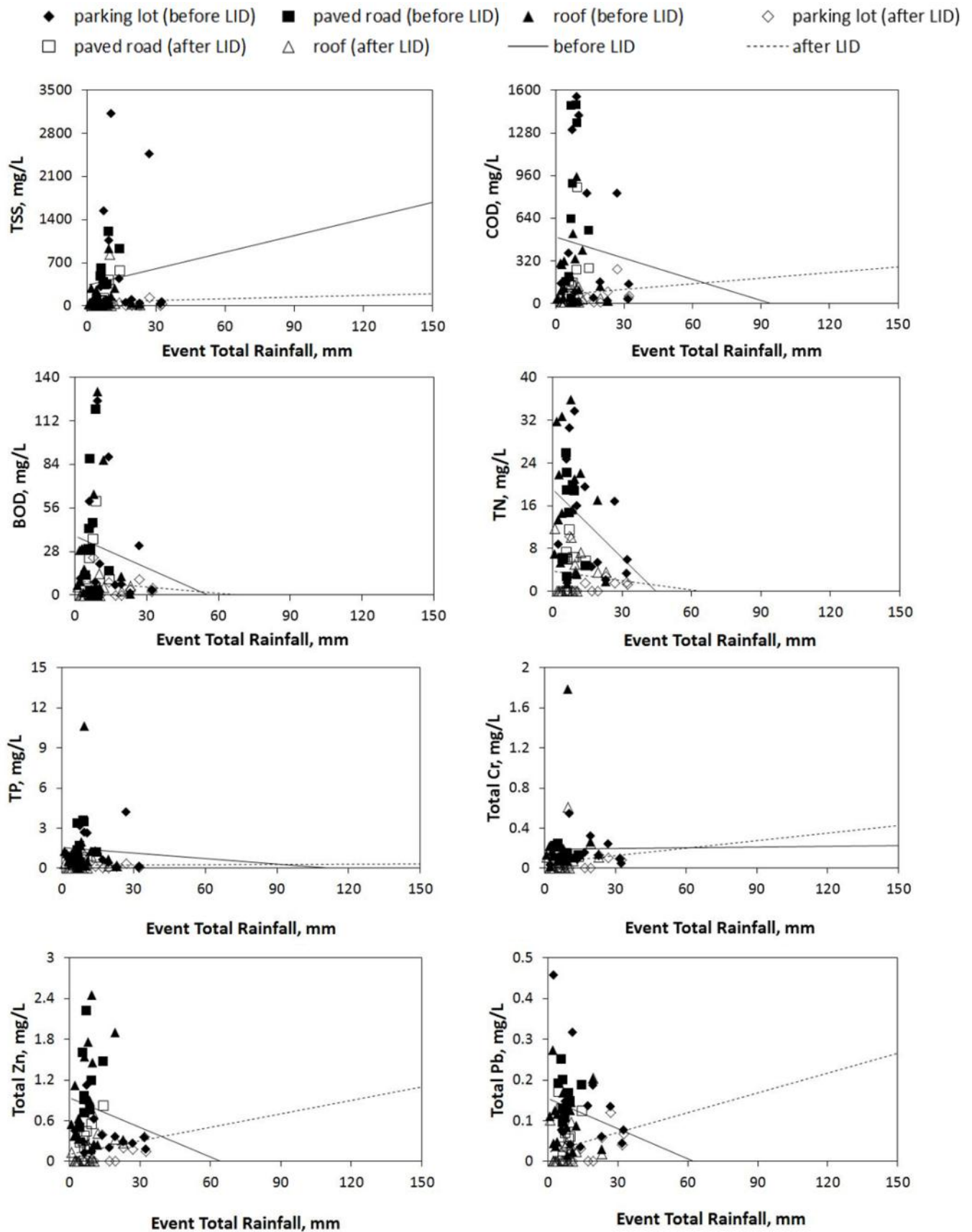


그림 3.1.17 강우량에 따른 LID시설 설치 전후의 유입수 및 유출수의 EMC 그래프

□ 그림 3.1.18은 LID 시설의 유입 전 후의 평균유량 및 총 강우유출량과 침투유량 사이의 관계를 나타낸 것으로 다양한 토지이용에서 LID 시설 유입 전과 비교하여 처리 후의 강우유출량이 현저하게 감소되는 것을 볼 수 있다.

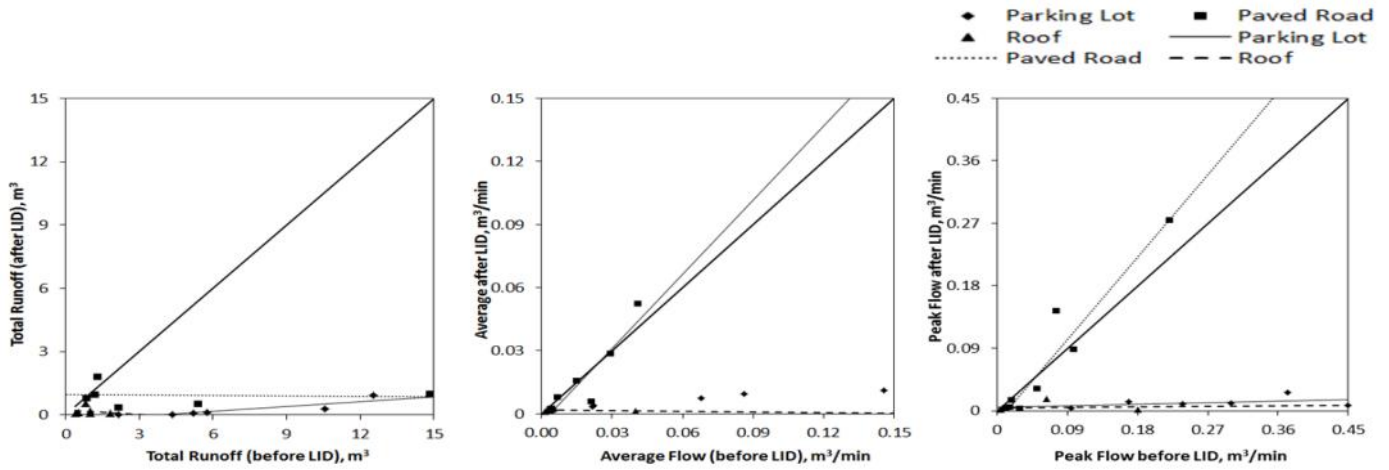


그림 3.1.18 LID 적용 전후 총 강우유출량 및 평균유량, 첨두유량

- 그림 3.1.19는 도로, 주차장, 지붕에서 발생하는 강우유출수의 첨두유량 발생빈도와 강우량과의 관계를 나타낸 그림으로 LID시설의 총강우량 대비 첨두유량 발생빈도를 나타내었다. LID시설의 설치 전 후의 첨두유량은 20 mm이하의 강우에서 5 m³/hr이내의 유량이 발생하는 것으로 분석되었는데 이는 각 시설에서 대부분의 강우에서 낮은 첨두유량을 발생시키는 것을 말한다.

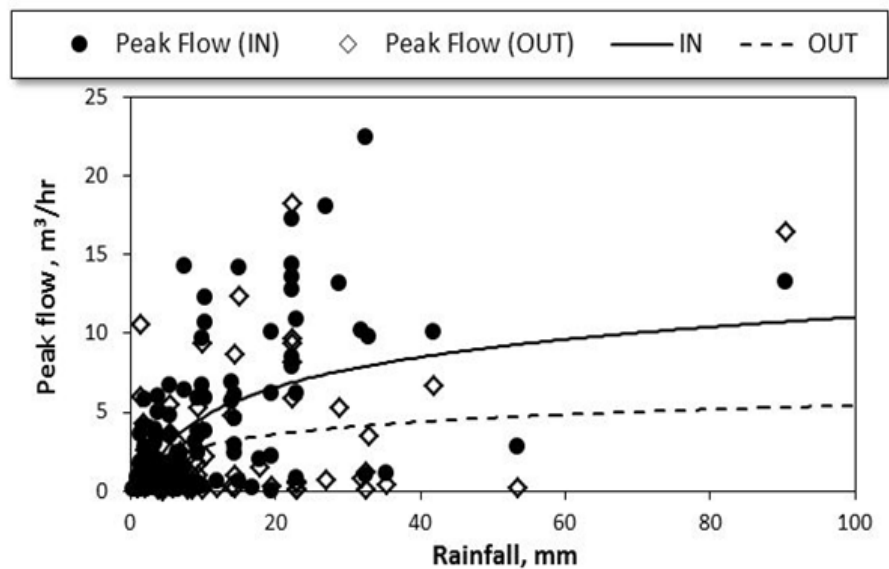


그림 3.1.19 강우량과 첨두유량의 관계 곡선

(가) LID의 설계기준

- 표 3.1.8은 LID시설에서 Bioretention 설계 시 고려 사항을 나타낸 것으로, 하수관거로 유출되기 전 효과적인 강우유출수의 유량저감과 오염물질의 저감을 위해 Bioretention이 최적의 기능을 가지도록 설계하기 위한 설계 사항들을 정리하였다.

표 3.1.8 LID 시설 설계 시 고려 사항

기 준	설계 고려사항
저류 용량	다공성을 가진 토양의 면적에 0.4를 곱함
유역 면적	불 투수면적에서의 배수 5%~10%
경사도	가장 적합한 경사는 약5%의 비교적 얇은 경사를 갖는 영역에 적용하는데, 경사가 15%시 최소 50피트 떨어진 거리에 설치
연석	bioretention과 암반 사이의 공간 최소 2피트 이상이 필요하며, 약 4피트 정도를 권장함
충진재	건설 현장이나 불안정한 지층에 충전 할 수 없음
전처리	Filter strips는 기본적인 구성 요소이다.
Ponding area	최대 연못의 깊이는 12인치이나 오리피스가 설치되어 체류시간이 증가한다면 최대 30인치까지 증가 가능
토양 깊이	최소 깊이는 24인치 (권장 : 30~48인치)
표면 저류	기본 설계의 경우 48시간
최소 길이	4.6m (15feet) 폭 12.2m (40feet) 폭 7.6 m (25피트)
바닥 폭	권장 : 0.61m (2피트), 최소 0.3048m (1피트)
여유고	소형 시설의 경우 최소 2인치, 더 큰 시설일 경우 6인치
함수율	35 to 50 %
침투능	시간당 0.52~8.27인치 사이
비탈면 경사도	3H:1V
setbacks	건물 기초로부터 20피트
	대지 경계선으로부터 10피트
	민간 급수 우물에서 150 피트
	산사태 위험 지역으로부터 수평으로 300피트
	septic systems 으로부터 50피트

* Bioretention의 지하수면이 지하 토양의 층이 불안정한 1.8m 범위 내에 있는 장소는 적절하지 않은 BMP 이다.

- 그림 3.1.20은 LID 시설의 시설면적(SA) 대비 유역면적(CA)의 비율에서 강우량에 대비 유출 유량 및 TSS의 저감량을 평가하기 위해 제시되었다. SA/CA비율의 증가에 따라 높은 유량과 TSS의 저감이 가능한 것으로 관찰되었다. 그러나 이것은 시설의 표면적이 증가하므로 시설의 설치비용이 더 증가하는 것을 의미한다. 따라서 많은 강우유출수와 높은 오염물질의 농도가 발생하는 특성을 가지는 도로와 주차장의 LID 시설은 전처리 시설과 여과와 침투 기능을 포함하는 시설이 설치되어야 한다. 한편, 도로 및 주차장과 비교하여 비교적 낮은 오염물질을 배출하는 지붕유출수는 저류와 침투와 같은 많은 강우유출수를 처리할 수 있는 기작을 포함하는 SA/CA비율이 5% 이내의 시설을 설치하여도 충분할 것으로 판단된다.
- 그림 3.1.21에서는 LID시설의 적용 전과 적용 후 전경을 보여주며 LID의 환경적인 효과와 오염물질의 처리 메커니즘도 포함하고 있다.
- 도로 또는 주차장, 지붕에서 빗물 유출의 관리에 사용되는 전형적인 LID의 설계 전략은 그림 3.1.22에 제시되어있다. LID 시설은 공주대학교 천안캠퍼스에 설치되어 있으며, 지속적인 모니터링과 더불어 LID기법 개발에 관한 연구를 실시하고 있다. 또한 LID 시설의 최적 설계 인자를 도출하고, 개선점을 찾기 위해 이 시설들을 대상으로 연구가 활발히 진행 중이다.

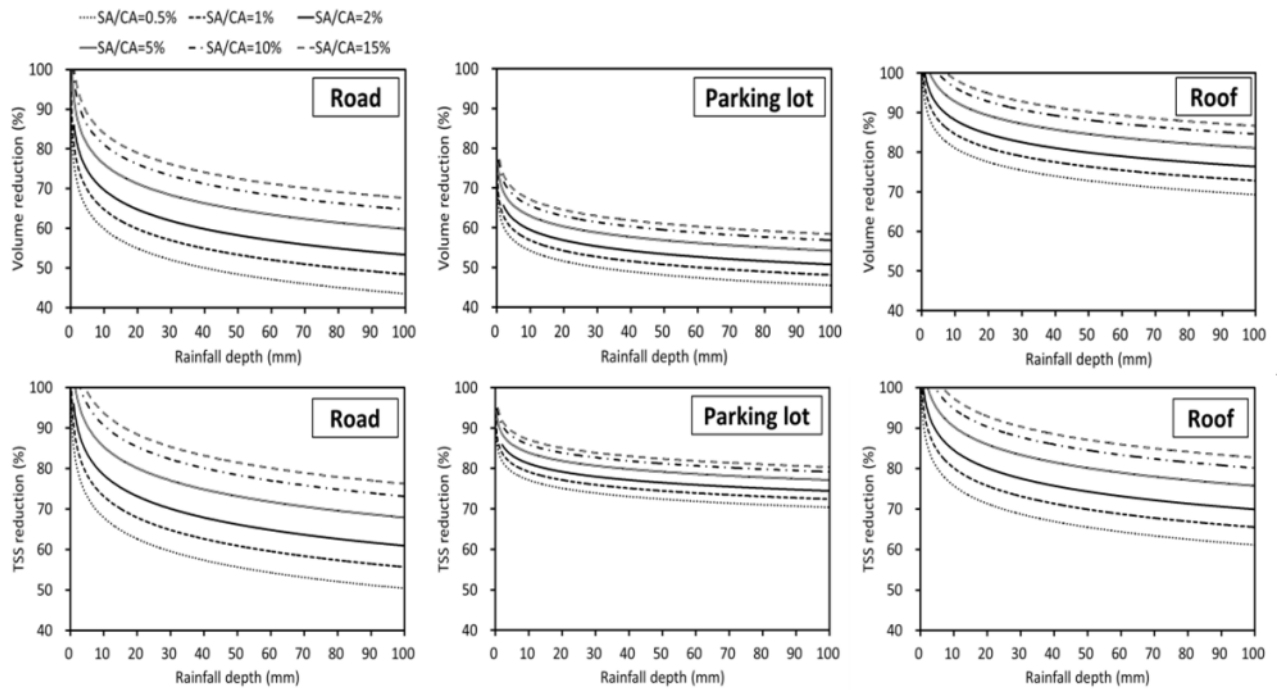


그림 3.1.20 토지이용에 따른 비점오염 물질 감소와 강수량의 관계

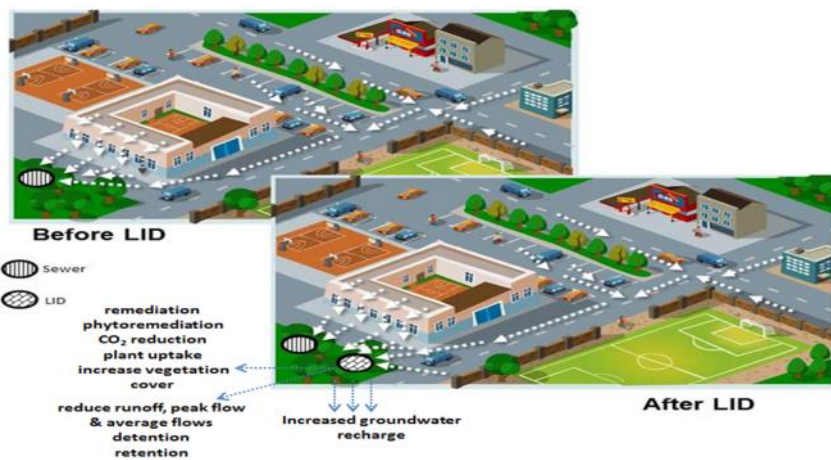
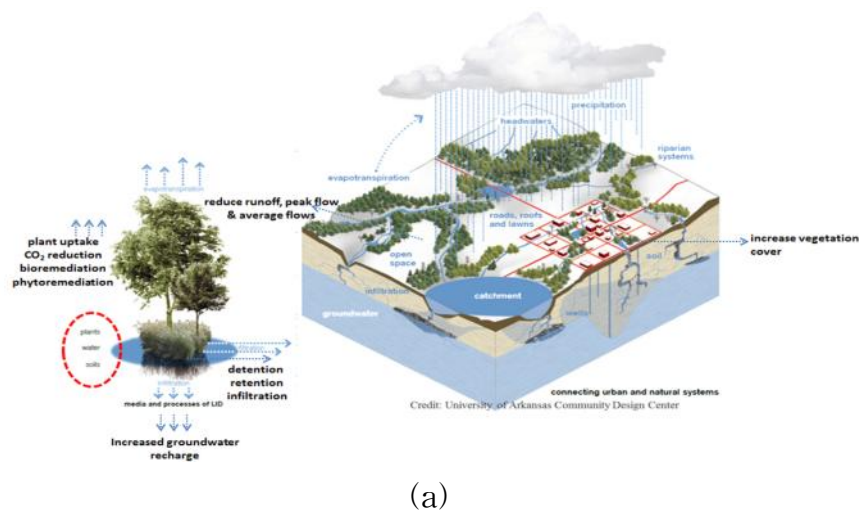
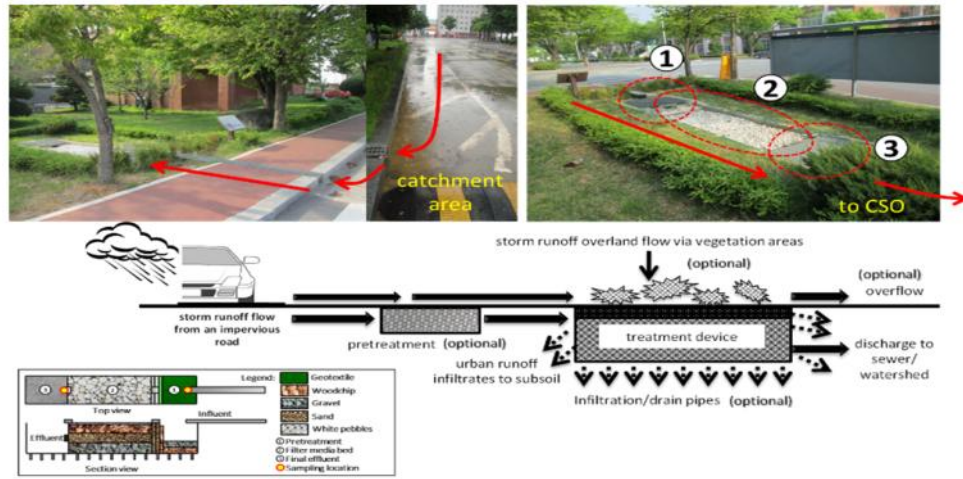
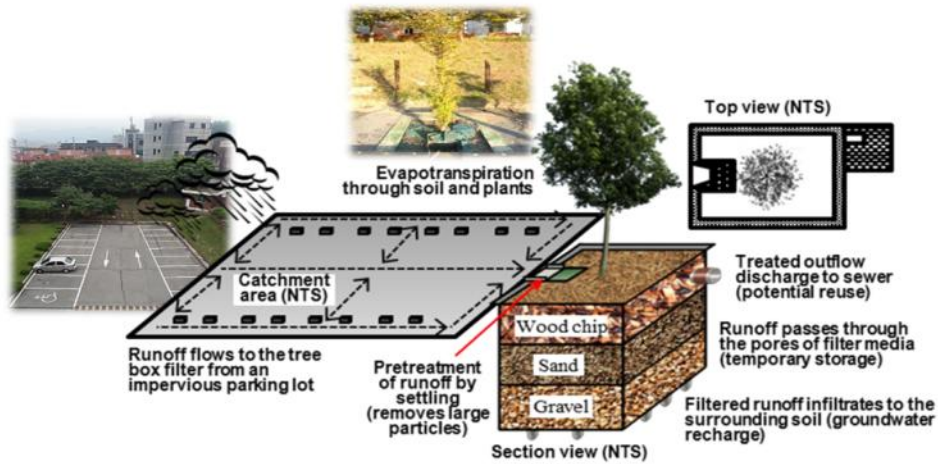


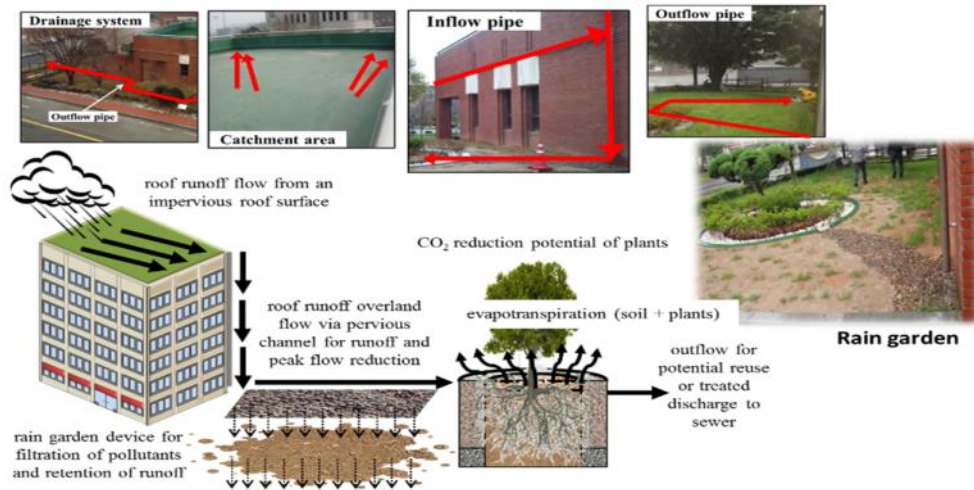
그림 3.1.21 오염물질 처리 메커니즘(a) 및 LID 적용 전, 적용 후 지표 상태의 변화(b)



(a) 도로



(b) 주차장



(c) 옥상

그림 3.1.22 강우유출의 관리를 위한 일반적인 LID 설계 계획

(나) 공주대학교(천안캠퍼스)내 LID 적용사례

- 그림 3.1.23은 공주대학교 내에 설치된 LID시설들의 종류를 나타내고 있다. 공주대학교 내에 설치된 LID시설은 총 9개로 2008년 이후 설치된 시설을 이용하여 관련된 연구와 모니터링을 지속적으로 진행하고 있다. 표 3.1.9는 공주대학교 천안캠퍼스 내의 일부 시설에 대한 특징을 나타내고 있다.



그림 3.1.23 공주대학교 천안공과대학 캠퍼스 지도와 LID 설치 장소

표 3.1.9 공주대학교에 설치된 LID 시설의 특징

유형	단위	유입수원 및 적용 대상지		
		도로	주차장	지붕
LID 종류	N/A	침투도랑, 침투화분	나무여과상자, 소규모 인공습지(HSSF), 소규모 인공습지(하이브리드), Bioretention, Infiltration Garden	Rain Garden 침투화분
여과재	N/A	모래, 자갈, 우드칩	모래, 자갈, 우드칩, 바이오세라믹, 흙, 바텀애쉬	모래, 흙, 자갈
유역 면적	m ²	48-520	135-600	80-200
전체 용량	m ³	0.5-7.5	1.0-5.0	5.0-20.0
길이	m	1.0-5.0	1.0-7.0	-
폭	m	0.5-1	1.0-2.0	1-4
깊이	m	1-1.5	0.5-1.5	1-1.5
SA/CA	N/A	0.03-1.00	0.01-1.60	0.02-5.50
저류 용량	m ³	3.85	0.56	2.81
SV/TV	%	30-60	30-60	15-35

(3) Rain Garden의 개념

- 도시화는 도시의 지속적인 발전으로 인해 생태계의 흐름이나 자연적 물순환을 변화시키는 큰 원인이 되었다(Hamel et al, 2013). 주로 교통, 상업, 주거 및 산업용 토지 이용을 포함한 도시에서는 대부분이 불투수면으로 구성되어 강우유출수가 지하로 침투가 거의 일어나지 않고 관거를 통해 빠르게 도시지역에서 배제된다(Geronimo et al, 2012).
- LID기술은 강우유출수 내의 오염물질을 정화하고, 하천으로 흘러가는 강우유출수를 지하로 침투되게 하여 지하수를 공급하는 등 자연적인 물 순환을 유지하기 위한 효율적이고 지속가능한 방식이다. 또한 도시 개발 전 단계로 물 순환체계를 회복함과 동시에 수질을 향상시키는 목적을 가진다(Bratieres 등, 2008). LID기술 중 잘 알려진 Bioretention은 일반적으로 Rain Garden이라는 용어로 사용되고 있기도 하며 미국에서 가장 널리 사용되는 빗물처리시설로 비점오염 및 강우유출수 관리시 많은 국가에서 적용되고 있다(Trowsdale과 Simcock 2010). 일반적인 Rain Garden 설계 흐름도는 그림 3.1.24와 같다.

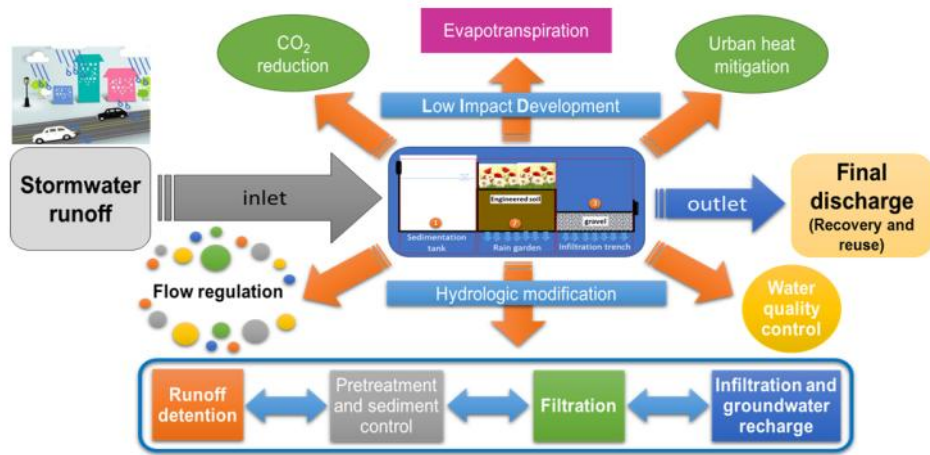


그림 3.1.24 일반적인 Rain Garden 설계 흐름도

(4) 과업의 공정도

- 2014년 11월 본 과업을 시작한 이래로 Rain Garden에 대한 연구를 지속적으로 수행하였으며, 아래 표 3.1.10에는 과업의 내용 및 기간을 나타내었다. 현재 진행 중인 3단계 과업의 자세한 내용은 그림 3.1.25에 제시되어 있다. 총 5회의 모니터링이 수행하였으며, 모니터링과 더불어 유지관리도 지속적으로 수행하였다. Rain garden 시설을 더욱 효율적이고, 진보된 시설로 개발하기 위해 지속적인 모니터링을 수행할 예정이며 그림 3.1.26은 Rain Garden의 개발 과정을 나타내고 있다.

표 3.1.10 과업의 공정도

단계	기간	과업 내용
1단계	2014.11 ~2015.03	-Bioretention 문헌조사 -식생조사 -그린인프라의 개념화 (Rain Garden System)설계
2단계	2015.04 ~2016.02	-Rain garden Systems 개발 -그린인프라의 효율성에 대한 조사 및 평가(Rain Garden System) -Bioretention System의 필터 미디어 내부의 미생물 활동에 대한 초기 조사
3단계	2016.03 ~2014.02	-Rain Garden System 수정 -TiO ₂ 여재 소개 -TiO ₂ 여재와 Rain Garden System의 오염물질 제거효율에 대한 추가 조사 및 평가



그림 3.1.25 3단계 공정도

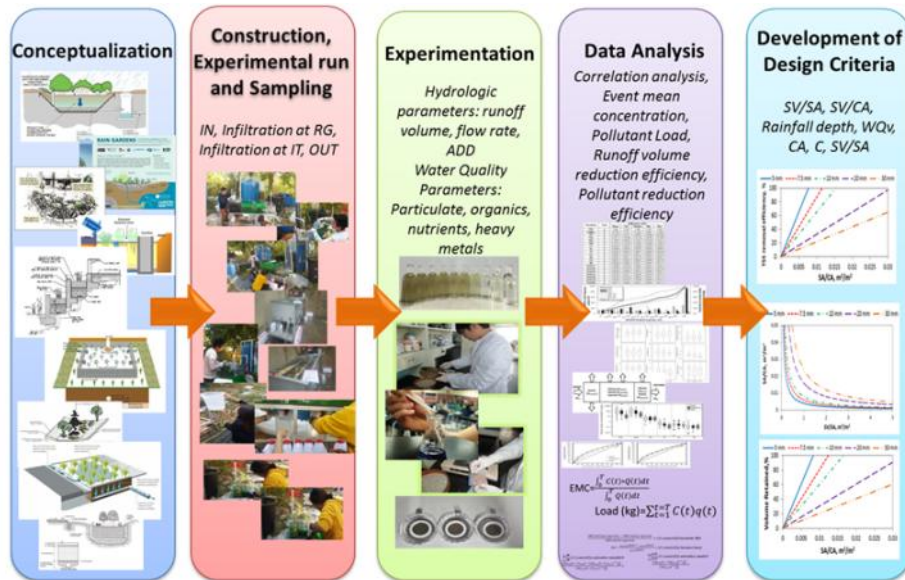


그림 3.1.26 Rain Garden의 개발 과정

(5) Pilot Plant 구축

- Pilot Plant는 실험의 용의성과 신속한 분석을 고려하여 공주대학교 내 3공학관 건물 뒤편 공터에 위치하였다(그림 3.1.27).
- 시설의 설치는 2015년 7월부터 시작되었으며, LID시설의 수문학적 및 환경학적 성능이 평가 가능하도록 설계 되었다. 실제 현장에 시설을 적용하기 전 시설의 효율성 및 문제점, 개선점 등을 파악하기 위해 설치하였다.

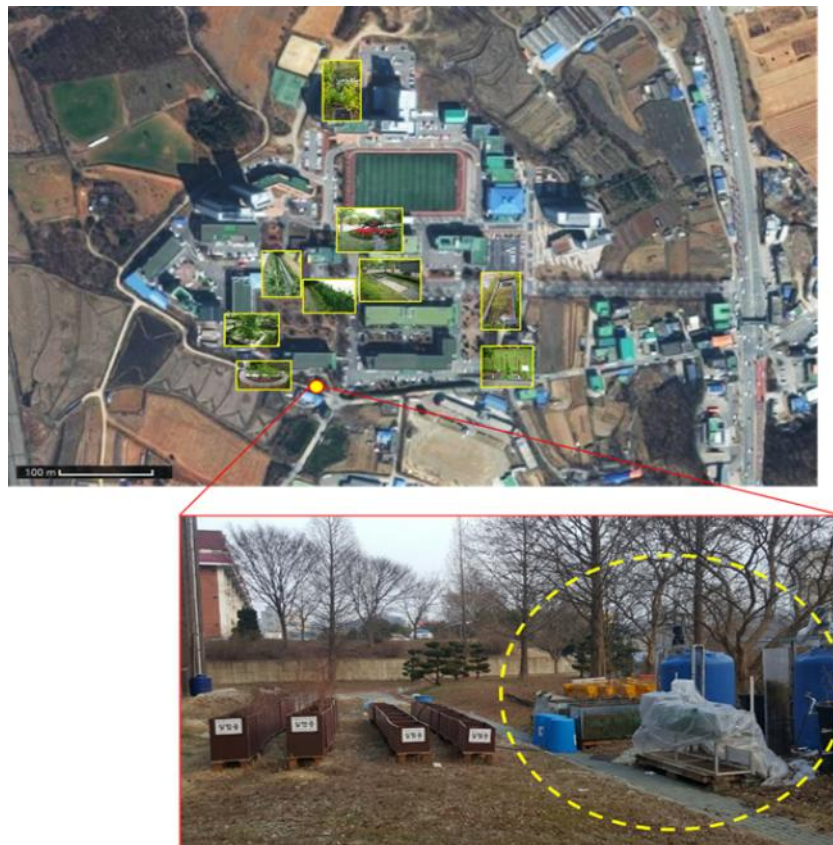


그림 3.1.27 Rain Garden Pilot plant 시설 위치

(가) Pilot Plant 설치 과정 및 특징

- Rain Garden Pilot Plant는 아크릴 구조로 설치하였으며 시설의 구성은 초기 침강지와 빗물정원, 침투도랑의 세 부분으로 나뉜다(그림 3.1.28). Rain Garden 시설의 비점오염물질 저감 효과를 분석하기 위해 수질 채취가 필요한 A,B,C,D 부분에 유량 확인 및 시료 채취가 용이하게 노즐을 설치하였다. A부분은 실험에 사용될 유입부로 인공강우 유출수가 탱크에서 시설로 유입되는 부분이고 B와 C는 빗물정원과 침투도랑 부분에서 침투가 발생하는 부분, D는 이 시설의 수질정화 능력이 결정되는 유출부이다. 빗물정원과 침투도랑의 바닥 부분에는 지오텍스타일을 동일하게 배치하였으나 빗물정원 부분 내부에는 토양을 충진 하고, 침투도랑 부분에는 자갈을 충진 하였다. 그림 3.1.29는 Pilot Plant의 설치 공정별 사진을 정리하여 나타내었다.

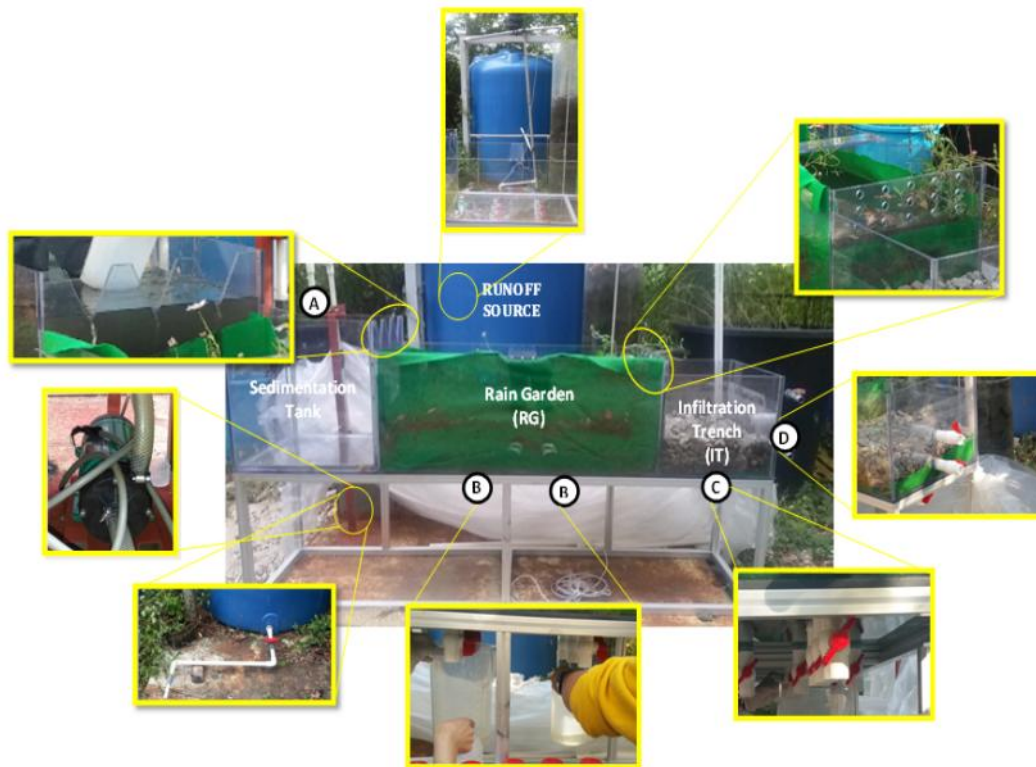


그림 3.1.28 Pilot Plant의 모습



그림 3.1.29 Pilot Plant 설치 과정

□ 그림 3.1.30은 Rain Garden의 설계도면으로 각 부분의 길이는 처리용량 산정 과정을 통해 결정되었으며, 실제 사이즈 또한 제시되어 있다. 표 3.1.11은 Pilot Plant를 이루고 있는 구성요소별 특성을 정리하여 나타내었다. 실제 상태에서 강우유출수는 도로, 주차장, 건물의 지붕 등의 다양한 불투수면에서 발생된다. 시설로 유입된 유입수는 전처리 과정을 위해 침강지를 지나 빗물정원을 통과한 후, 후속공정인 침투도랑을 거치고 최종 유출된다. 강우유출수내 비점오염물질은 토양에 침투, 흡착, 저류 및 식물의 증발산을 통해 저감되며 이 과정에서 비점오염물질은 여과와 저류, 식물의 흡착 및 미생물의 흡수를 통해 제거된다. 또한 Rain Garden은 도시지역 내 조정시설로써 심미적인 효과 뿐만 아니라 이산화탄소 저감 및 물 재이용 등에도 크게 효과적이다.

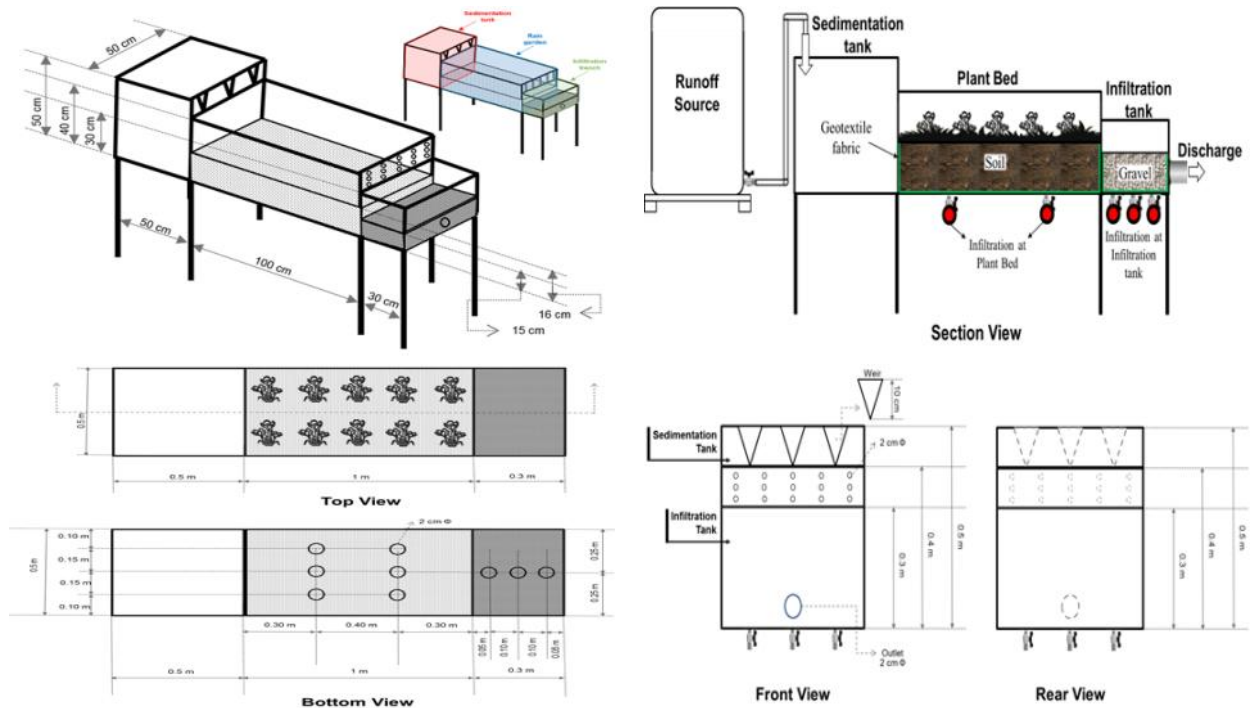


그림 3.1.30 Rain Garden 설계도면 및 모식도

표 3.1.11 Pilot Plant 구성요소별 특성

	단위	구성		
		1	2	3
		침강지	빗물 정원	침투도랑
코드	-	ST	RG	IT
구성비	L:W:H	1:1:1	2:1:0.8	0.6:1:0.6
표면적	m ²	0.25	0.5	0.15
저류 용량	m ³	0.125	0.08	0.0225
전체 용량	m ³	0.125	0.2	0.045
SV/TV	%	100	40	50
SV _{component} /TV	%	%	27	22
SV _{component} /SV	%	%	49	40
TV _{component} /TV	%	%	34	54
식생	-	N/A	Chrysanthemum zawadskii var. latibolum Aquilegia flabellata var. Pumila	N/A
여재	-	N/A	토양	자갈
기타	-	N/A	지오텍스타일	지오텍스타일

(나) 식생 선정

- 여러 문헌연구에 의하면 Rain Garden의 식생은 흙의 탄화수소 및 살충제, 염화물, 계면활성제 등의 저감 능력을 상승시키는 것으로 조사되었으며(Hinman, 2005), 식물이 성장을 통해 오염물질을 식물체 내에 자연적으로 축적시키거나 저감시키는 과정을 식물환경정화라고 한다(US EPA, 1999). 각각의 식물들이 가지는 다양한 토양에서의 적응력, 다른 기후 조건, 뿌리에서의 영양물질 흡수 특성, 중금속 흡착능력 등은 겨울에 사용되는 염에 적응 가능 여부나 높은 함수량의 토양에서 생존가능여부에 영향을 받는다. 표 3.1.12에 제시된 식생은 Rain Garden에 주로 적용되는 종류로 *Chrysanthemum zawadskii* var. *latilobum* 과 *Aquilegia flabellata* var. *Pumila*과 같은 관목이 포함되며, 본 연구의 빗물정원 부분에도 식재되었다(그림 3.1.31). 표 3.1.13은 식재된 각각의 식생에 대한 특성을 정리하여 나타낸 것으로 각각의 식생들은 그림 3.1.32와 같이 0.05m² 표면적을 갖도록 나란히 식재되었으며, 토양에서 영양분을 충분히 흡수 가능하고 오염물질 저감에 효과적하도록 뿌리를 완전히 덮어 식재하였다.



그림 3.1.31 빗물정원 내 식물 식재 모습



그림 3.1.32 빗물정원 내 식생 식재 현황 모식도

표 3.1.12 Bioretention에 주로 사용되는 식생(Geronimo, 2013)

식물명	개화 시기	높이	화분 당 비용	사진	미국에서 진행되었던 Bioretention 연구에 사용된 비슷한 식생
		(cm)	(US\$)		
<i>Iris nertschinskia</i> CV.	May to October	30	4		Fairfax County, Virginia, LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Prince George County, Western north Carolina, Seattle, Alameda County, New castle county and northern cecil county, Maryland
<i>Aquilegia flabellata</i> var. <i>Pumila</i>	July to August	30	1		LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Prince George County, Seattle, Indiana
<i>Aster</i>	August to October	30 - 50	3		Fairfax County, Virginia, LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Prince George County, Western north Carolina, Seattle, Indiana, New castle county and northern cecil county, Maryland
<i>Chrysanthemum</i> <i>zavadskii</i> var. <i>latilobum</i>	August to Septenb er	50	1		New castle county and northern cecil county, Maryland
<i>Hemerocallis fulva</i> (L.) L. Daylily, Orange Daylily	July to August	30 -70	1.5		LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Prince George County, Seattle
<i>Phlox subulata</i> L.	April	10 -20	0.5		Fairfax County, Virginia, Prince George County, Western north Carolina, Indiana
<i>Spiraea japonica</i> "Glenory gold"	April to May	100 - 200	2		LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Western north Carolina, Seattle, New castle county and northern cecil county, Maryland
<i>Potentilla fruticosa</i>	June to Septem ber	100	2		LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Seattle
<i>Rhododendron</i> <i>yedoense</i> var	April	100 - 200	-		Fairfax County, Virginia, LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Western north Carolina, Seattle, New castle county and northern cecil county, Maryland
<i>Rhododendron</i> <i>indicum</i> (L.) sweet	April to May	15 -90	1.5		Fairfax County, Virginia, LID technical Guidance Manual for Puget Sound, Western north Carolina, Seattle, New castle county and northern cecil county, Maryland

표 3.1.13 빗물정원 내 식물의 수

학명	<i>Chrysanthemum zawadskii</i> <i>var. latilobum</i>	<i>Aquilegia flabellate</i> var. <i>Pumila</i>
일반적 이름	구절초	하늘매발톱
성장률	1.6	0.57
화분 당 비용(US\$)	1	1
반응조 내 식재된 식생의 개수	5	5
식생 당 차지 면적	0.05m ²	0.05m ²
개화 시기	8월~9월	7월~8월
수고	50 cm	30 cm
미국에서 진행되었던 Bioretention 연구에 사용된 비슷한 식생	New Castle County and Northern Cecil County, Maryland	LID Technical Guidance Manual for Puget Sound, Prince George County, Seattle, Indiana
식생이 물에 잠긴 횟수	N/A	N/A

*1US\$=1000KRW

(다) 여재 선정 및 특성

- 대부분의 Rain Garden은 토양과 다양한 여재들을 통해 강우유출수를 처리한다. 여재를 통한 여과 기작, 식생을 통한 흡수기작은 Rain Garden의 주요 오염물질 처리 기작이다. 토양은 충분한 영양과 식물의 적절한 성장에 중요한 물을 공급해주는 역할을 하며, 영양분의 화학 및 생물학적 변화에 의해 미생물이 생존할 수 있는 환경을 만들어준다. 연구에 사용된 토양은 28%의 거친 모래와 27%의 사질토, 43%의 고운 모래, 2%의 실트 및 점토로 구성되어 있다. Prince George County의 bioretention 매뉴얼에 의하면 Rain Garden내 토양의 침투율은 0.52 ~ 2.41 inches/hr, 5%이하의 점토를 포함한 모래질의 토양으로 구성되어야 한다고 권고한다(Hinman, 2009). 실제 사용된 여재의 특성과 모습은 그림 3.1.33과 표 3.1.14에 나타나 있으며, 그림 3.1.34는 여재의 배치 위치를 보여주고 있다.

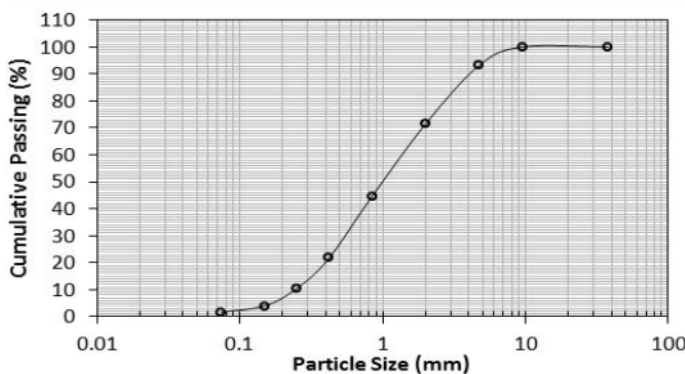


그림 3.1.33 토양의 입도 분포도

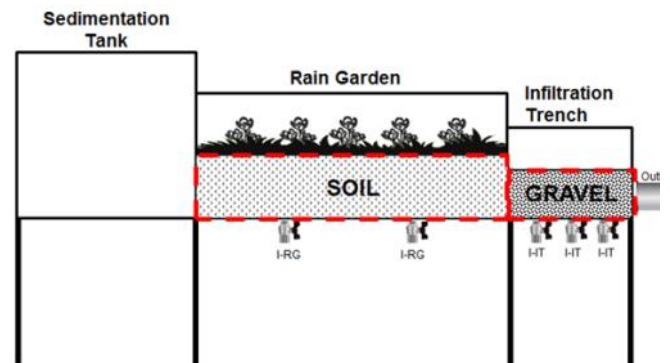


그림 3.1.34 Pilot Plant 여재의 배치 모식도

표 3.1.14 Rain Garden 여재의 특성

여재	단위	토양	자갈
적용 위치	-	Plant Bed	Infiltration Tank
크기	mm	-	20-30
D ₁₀	mm	0.25	-
D ₅₀	mm	1	-
D ₆₀	mm	1.2	-
공극률	%	-	46
비중	-	-	2.62
투수율	mm/s	0.024	21.6
적용 부피	m ³	0.08	0.0225
길이	m	1	0.3
폭	m	0.5	0.5
높이	m	0.16	0.15
사진	-		

(6) Pilot Plant 운영 및 분석 방법

(가) Pilot Plant의 운영 방법

- Pilot Plant 운영을 위한 유입수는 인공강우유출수를 사용하였으며, 천안지역의 강우 강도와 시설 처리용량을 바탕으로 인공강우유출수의 농도를 맞추어 유입수로 이용하였다. Maniquiz et al.(2010)에 의하면 국내의 평균 강우강도가 6mm/hr, 최대 강우강도가 10mm/hr로 조사되었으며 이를 바탕으로 6mm/hr 강우강도를 사용하여 6L/min의 유속으로 인공강우유출수를 주입하여 실험을 실시하였다(표 3.1.15). Pilot Plant가 설치된 천안시에서 발생한 최근 10년간의 누적 강우발생빈도를 조사한 결과 6L/min는 약 75%에 해당하는 강우량으로 분석되었다. 또한 Maniquiz et al.(2010)의 연구에서 최대 강우강도로 도출된 10mm/hr에 대해서도 실험을 수행할 예정이다. 실험이 진행되는 동안 유속은 일정하며 5분 간격으로 유량측정을 실시하였다.

표 3.1.15 Rain garden 실험을 위한 수문학적 운영 특성

유량	설계 유역면적	강우강도	강우량
L/min	m ²	mm/hr	mm
6	60	6	12
10	60	10	20

- 인공 강우유출수는 한국도로공사에서 건기 시 고속도로에서 도로 청소차가 수거한 퇴적물을 이용하였다. 퇴적물을 100번체로 거른 후 TSS(total suspended solids) 농도를 75 ~ 300mg/L 의 농도 범위로 맞추어 제작되었으며, 이는 문헌조사를 바탕으로 다양한 토지이용형태에서 발생하는 일반적인 TSS농도로 산정되었다. 인공강우유출수는 그림 3.1.35와 같이 1~2Kg의 걸러진 퇴적물을 2m³수돗물에 희석하여 만들었으며 인공강우유출수의 농도를 일정하도록 교반기를 작동하였다. 시설 유입부는 2cm의 파이프가 연결되어 인공강우유출수가 일정한 유속으로 유입될수 있도록 펌

프가 설치하였다(그림 3.1.36). 표 3.1.16은 국내/외의 다양한 토지이용에서 발생하는 비점오염물질의 농도와 실험에 사용된 인공강우유출수의 평균 농도를 비교한 것이다. 그러나 Rain Garden내의 생물막 현상 및 생물학적 막힘 현상, 미생물의 형성과정 확인을 위하여 낮은 TN, TP농도를 사용하였다.

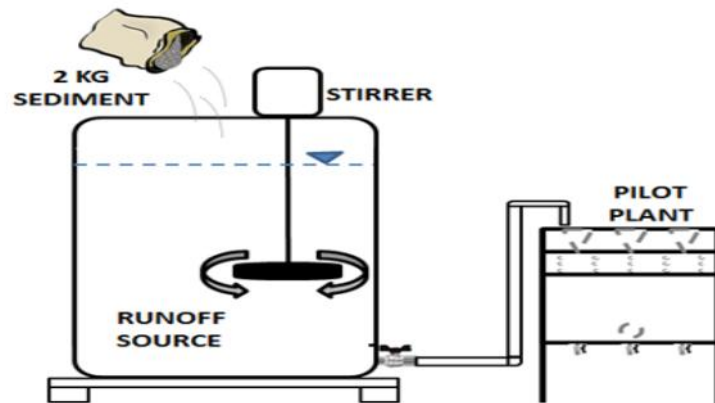


그림 3.1.35 인공강우유출수의 제작 과정



그림 3.1.36 실제 강우유출수 주입 및 유량 확인 모습

표 3.1.16 다양한 토지이용에 따른 강우유출수의 평균오염물질 농도

오염물질 항목	단위	포장도로	주차장	지붕	인공 강우유출수
TSS	mg/L	498.8	599.75	94.8	236.94
BOD	mg/L	37.5	35.2	15.95	5.74
COD	mg/L	721.7	650.3	127	142.20
TN	mg/L	13.9	19.05	10.2	3.50
TP	mg/L	1.7	1.65	0.75	0.61
Total Cr	mg/L	0.1	0.15	0.2	0.13
Total Zn	mg/L	1.1	0.75	0.65	0.57
Total Pb	mg/L	0.2	0.15	0.35	0.03

(나) 모니터링 방법

- Rain Garden 시설의 수질시료채취는 유입과 유출부에서 동시에 실시하였다(Jung et al). 또한 침투된 수질을 측정하기 위해 빗물정원 및 침투도랑의 침투부에서도 시료를 채취하였다. Pilot Plant는 2시간동안 운영되었으며 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120분 간격으로 시료를 채취하였다.
- 그림 3.1.37은 Rain Garden시설의 실제 모니터링 모습을 보여주고 있으며 Pilot Plant의 효율을 파악하기 위해 유입부, 빗물정원의 침투수, 침투도랑의 침투수, 유출부, 총 4곳에서 시료를 채취하였

다. 유입수의 경우 시간에 따라 발생하는 유량의 변화를 파악하기 위해 매 5분마다 유량을 조사하였으며, 전반적인 실험과정에서 유입수 시료의 농도는 동일하다는 가정 하에 처음과 마지막 시료만을 채수하여 분석하였다. 빗물정원과 침투도랑에서 발생하는 침투수 및 유출부의 유량은 물수지 산정이 가능하도록 유입수와 동일하게 5분마다 측정하였다. 시설이 운영되는 동안 유량과 비점오염물질의 거동을 조사하기 위해 실제 LID 시설과 같은 방법으로 모니터링을 실시하였다.

- 실험에서 얻어진 수질시료는 오염물질의 농도를 측정하기 위해 실험실로 즉시 이동하여 분석을 실시하였다. 모든 수질시료는 Standard Test Methods(1998)에 준하여 분석을 실시하였다. 수질시료는 시료 채취 후 곧바로 분석을 수행하였으며 분석 결과의 정확성을 위해 4℃에서 보관되었으며 48시간 안에 모든 분석이 이루어 졌다.



그림 3.1.37 Rain Garden에서의 시료채취 및 모니터링 방법

(다) 유량 가중 평균 농도(EMC) 및 부하량 산정 방법

- 유입과 유출수의 오염물질 농도는 EMC를 이용하여 계산하였으며, 시설의 처리효율도 EMC를 이용하여 산정하였다(Maniquiz et al., 2010b; Geronimo et al., 2013). EMC는 강우유출수 내 오염물질 유출 특성과 유출유량비율 뿐만 아니라 하천과 같은 수계에 강우유출수의 오염 기여도와 같은 도시지역의 강우유출수를 조사하기 위해 흔히 사용된다(Irish et al., 1998; Kim et al., 2007; Maniquiz et al., 2010a). EMC는 강우 기간 동안 배출된 전체 유출 유량을 총 오염 물질량으로 계산한 유량 가중 평균 농도를 나타낸다. 식 (10)은 EMC 산정 수식을 나타내며, 식 (11)은 EMC를 이용한 오염물질 저감 효율을 산정하는 수식이다.

$$EMC = \frac{\int_0^T C(t) \times Q(t) dt}{\int_0^T Q(t) dt} \quad \text{식 (10)}$$

C(t) = 오염물질농도,

Q(t) = 강우지속 t에 따른 유입유량

$$EMC\text{Removal Efficiency}(\%) = \frac{\text{Average inflow EMC} - \text{Average outflow EMC}}{\text{Average inflow EMC}} \quad \text{식 (11)}$$

- 유입 및 유출수의 오염물질 부하량 산정 수식은 식 (12)를 이용하여 산정하였으며 부하량을 바탕으로 Rain Garden 시설의 저감효율은 식 (13)을 이용하여 산정하였다. 여기서 C (t) = 유입과 유출의 오염 물질 농도 및 Q (t)는 시간 t에서 유량을 말한다.

$$Load(kg) = \sum_{t=1}^{t=T} C(t)q(t) \quad \text{식 (12)}$$

$$Load\ Removal\ Efficiency(\%) = \frac{Load_{inflow} - Load_{outflow}}{Load_{inflow}} \times 100 \quad \text{식 (13)}$$

(라) 물수지 및 물질수지 산정방법

- 비용 효율적인 LID 시설의 설계를 위하여 오염물질 저감 메커니즘을 적절하게 평가하고, 수량화하는 것이 중요하다. 시설의 전반적인 효율을 평가하기 위한 각 처리 메커니즘의 기여도를 적절히 파악하기 위해 오염물질별 물질수지 산정을 수행하였다. 또한 시설의 물수지 산정은 유입량과 시설내 저류량, 침투량 및 유출량을 바탕으로 산정되었다. 그림 3.1.38은 Rain Garden 시설의 물수지와 물질수지 산정 방법을 나타내고 있다. 그림을 살펴보면, 유입된 양은 시설내부에 체류된 양과 시설외부로 침투된 양, 손실(증발)된 양, 유출된 양의 합과 같다. 본 연구에서는 손실되거나 증발된 양의 비율은 미미하기에 고려하지 않았다.

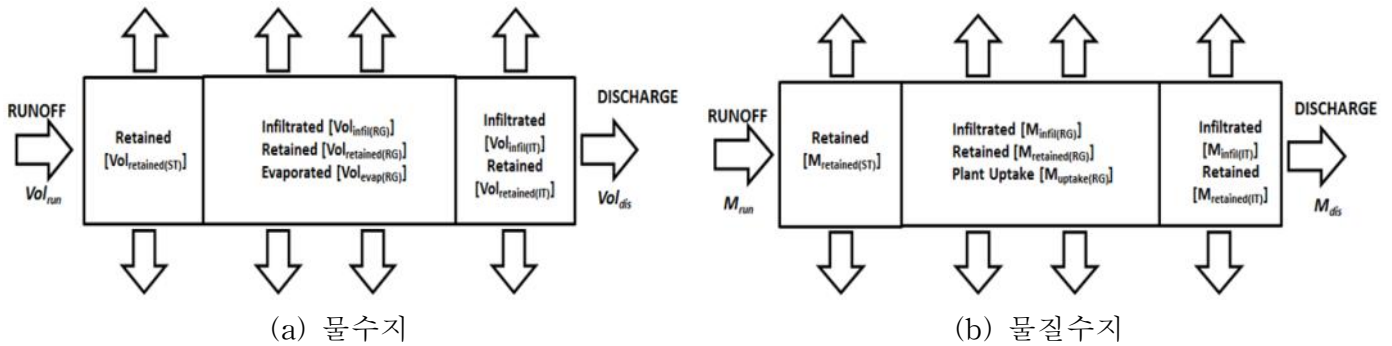


그림 3.1.38 Rain garden 시설의 물질 수지 및 흐름 개념도

(마) 강우유출량 및 오염물질 저감효율 산정 방법

- 일반적으로 %의 단위로 나타내는 저감효율은 특히 유입된 양 대비 유출부에서 감소된 양을 의미한다. 식 8은 Rain Garden 시설의 저감효율을 산정하기 위한 유출유량과 저감된 유량의 비율을 계산하는 공식을 나타낸다. 오염물질의 저감효율을 계산하는 일반적인 방법은 두 가지로 EMC를 이용(식 (14))하거나 부하량을 이용하는 방법(식 (15))이다. EMC를 이용한 저감효율은 유입 및 유출수 오염물질의 농도를 평균화 하는 방법이며, 유량은 계산과정에서 고려하지 않는다. 한편, 부하량을 이용한 저감효율 방법은 시설 내로 유입되는 유량과 침투나 증발 등으로 손실되는 유량에 의한 영향을 고려한 계산 방법이다(Winer, 2007). 이 방법은 유입 및 유출 부하량의 합계를 이용하여 구하는 것이며, 강우 발생량이 크든지 작든지 동일한 유량을 가정하는 EMC 효율보다 더 정확한 계산 방법으로 평가된다. 본 연구에서 Rain garden의 오염물질 저감효율은 식 9를 이용하여 계산되어졌다.

$$Volume\ Reduction\ Efficiency(\%) = \frac{Vol_{red}}{Vol_{run}} = \frac{\sum_0^{t=T} Q_{run}(\Delta t) - Q_{dis}(\Delta t)}{\sum_0^{t=T} Q_{run}(\Delta t)} \quad \text{식 (14)}$$

$$Pollutant\ Reduction\ Efficiency(\%) = \frac{M_{red}}{M_{run}} = \frac{\sum_0^{t=T} C_{run}(t) * Q_{run}(\Delta t) - C_{dis}(t) * Q_{dis}(\Delta t)}{\sum_0^{t=T} C_{run}(t) * Q_{run}(\Delta t)} \quad \text{식 (15)}$$

라. Pilot Plant 운영 결과

(1) 모니터링 결과

- Pilot Plant 모니터링 결과 표 3.1.17과 같으며, 평균 선행건기일수(ADD)는 5일로 조사되었다. 채수된 평균유입유량은 23.4m^3 이며 시설의 평균 수리학적 체류시간은 34분으로 조사되었다. 유입수의 평균 유량은 $0.26\text{ m}^3/\text{min}$ 이었으며, 첫 번째 모니터링의 경우 유입수가 Pilot Plant의 침강지를 지나 빗물정원의 식생층에만 도달하여 유출이 발생하지 않은 것으로 분석되었다.

표 3.1.17 Pilot Plant 모니터링 결과

		Unit	Run 1	Run 2	Run 3	Average
Date		-	10/06/2015	10/13/2015	10/15/2015	-
ADD		days	6	7	2	5
Influent	Volume	m^3	34.2	20.8	15.3	23.4
	Flow rate	m^3/min	0.25	0.28	0.25	0.26
Rain garden	Flow rate	m^3/min	0.02	0.02	0.01	0.02
	Time before infiltration	min	14	18	28	20
	HRT	min	-	15	13	14
Infiltration trench	Flow rate	m^3/min	-	0.01	0.01	0.01
	Time before infiltration	min	-	34	36	35
	HRT	min	-	31	27	29
	Volume	m^3	-	1.11	1.05	1.08
Effluent	Flow rate	m^3/min	-	0.02	0.01	0.02
	HRT	min	-	35	33	34

(2) 겉보기 농도 분석 결과

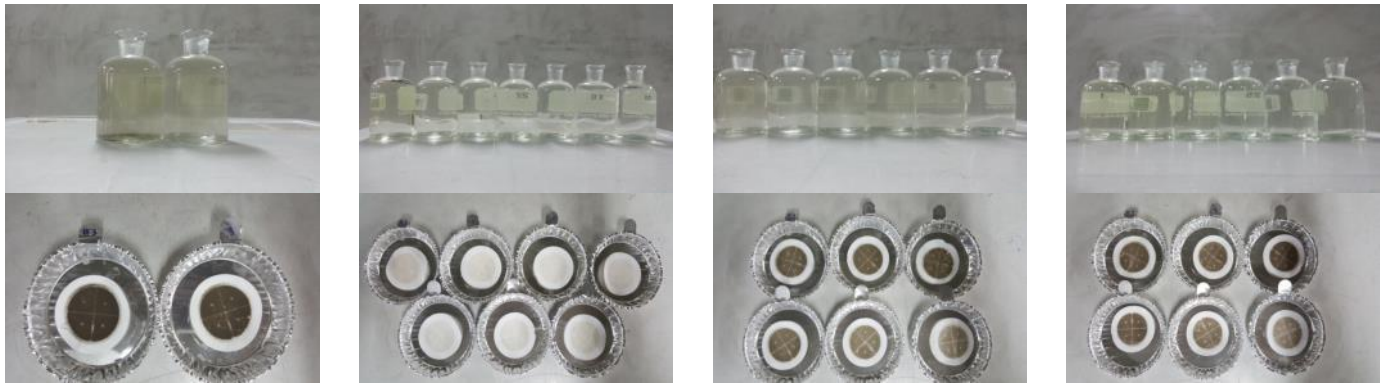
- Rain Garden 시설에서 수행되어진 3번의 모니터링에서 얻어진 유입 및 유출시료의 겉보기 농도와 TSS 여과지 사진은 그림 3.1.39 ~ 그림 3.1.41에 나타내었다. 유입수, 빗물정원 침투수, 침투도랑의 침투수 및 유출수의 겉보기 농도의 비교가 가능했으며, 유입 및 유출수의 색깔로 유추해볼 때 유출수의 오염물질 농도가 상당히 개선되어진 것으로 판단된다. 또한, TSS 샘플 사진과 함께 비교하여 보면 Rain Garden시설을 적용함으로써 TSS가 많이 저감되어 유출수의 수질이 개선된 것을 알 수 있다.



(a) 유입수

(b) 빗물정원 침투수

그림 3.1.39 채수된 샘플 및 TSS 사진(2015-10-06)



(a) 유입수

(b) 빗물정원

(c) 침투도랑 침투수

(d) 유출수

그림 3.1.40 채수된 샘플 및 TSS 사진(2015-10-13)



(a) 유입수

(b) 빗물정원

(c) 침투도랑 침투수

(d) 유출수

그림 3.1.41 채수된 샘플 및 TSS 사진(2015-10-15)

(3) 유량 및 물수지 분석 결과

- 최근연구에 따르면, 수리학적체류시간(HRT)은 강우기간과 강우강도에 의해서 달라지며, 강우지속 시간이 증가하거나 평균 강우강도가 감소하면 HRT가 증가하는 것으로 나타났다(Geronimo et al. 2013). 그림 3.1.42는 Pilot Plant 운영 결과 수리·수문학적 변화를 나타낸 것이며, Rain Garden의 평균 유출 HRT는 34분으로 조사되었다.
- 빗물정원과 침투도랑의 침투 HRT는 14분 및 29분으로 나타났다. HRT는 초기 발생하는 유출수를 기준으로 산정하였으며, 침강지에서 유출수를 최대 약 15분 지연시키는 것으로 조사되었다. 또한, 식생층에서 최대 HRT는 16분으로 나타났는데 이는, 침투도랑으로 Overflow되기 전까지 저류 가능한 시간을 의미한다.

- 유입수 발생 후 침투가 발생한 시간은 빗물정원의 경우 20분, 침투도량은 35분으로 침투도량에서 15분 지체되는 것으로 관찰되었다. 이는 식생층의 최대 저류 시간은 15분 또는, 빗물정원에서 침투도량으로 이동된 후 침투되는 시간을 의미하는 것으로 판단된다.

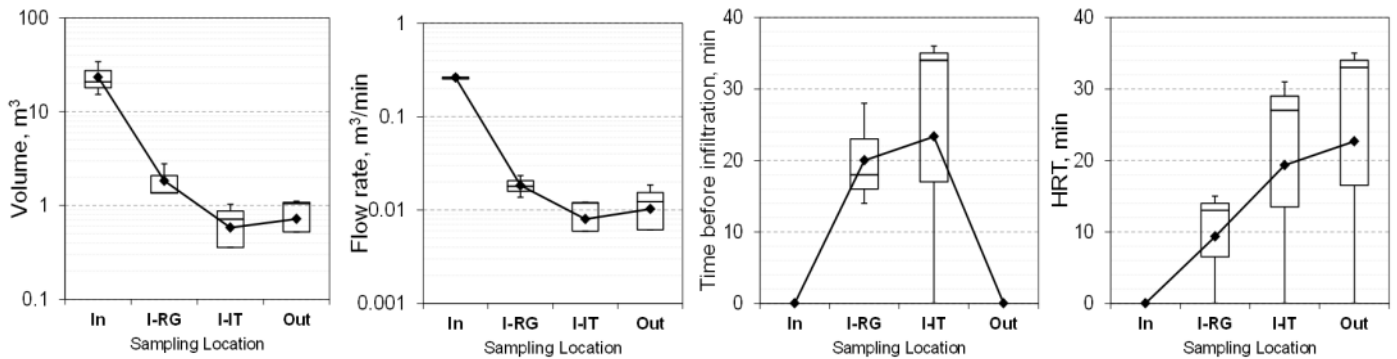
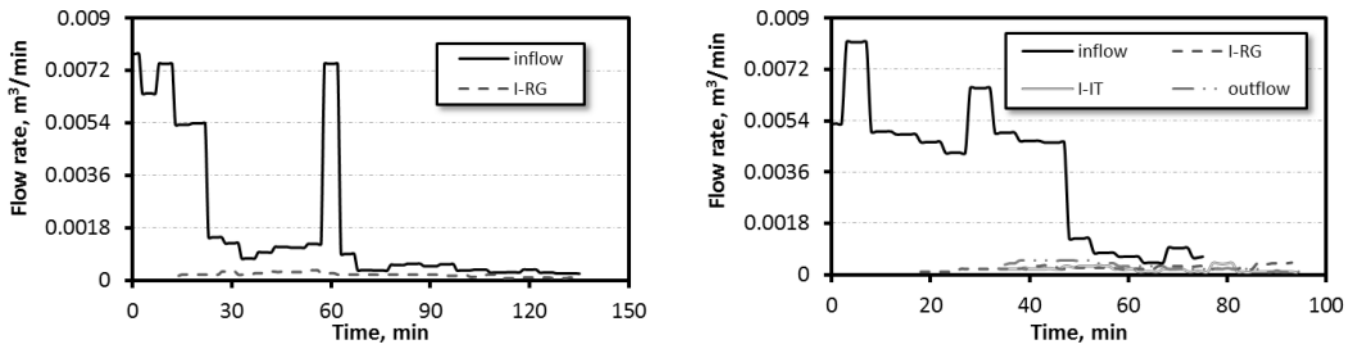


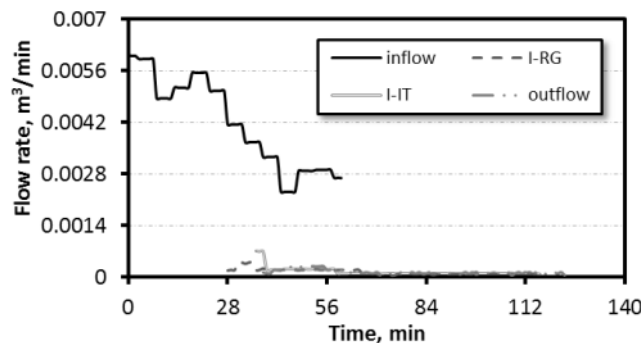
그림 3.1.42 Pilot Plant의 수리수문학적 변화 분석

- 그림 3.1.43은 각 모니터링 횟수당 시간에 따른 유량의 변화를 보여주고 있다. 강우시 발생하는 총 유출유량의 크기와 침투유량의 발생 빈도, 발생 시간이 약해지거나 지체되는 것이 관측되었다. 또한 Rain Garden 시설을 통과한 유입수는 97%의 유량이 감소되는 것으로 나타나 높은 불투수층에서 발생하는 강우유출수를 매우 효과적으로 저감하는 것으로 분석되었다.



(a) 1차 실험 결과 (2015-10-06)

(b) 2차 실험 결과 (2015-10-13)



(c) 3차 실험 결과 (2015-10-15)

그림 3.1.43 모니터링 횟수별 유량 분석결과

- 인공강우 모니터링 결과를 이용하여 총 유량, 평균 유량 및 침투 유량에 대한 물수지 분석을 수행 하였으며 그림 3.1.44와 같다. 세가지 유량 모두 유입수에 비해 저류되는 양은 약 86%으로 높게 나타났으며, 유출량은 3 ~ 4%으로 현저히 낮은 것으로 조사되었다. 빗물정원의 침투량은 5 ~ 7%, 침투도량의 침투량은 3 ~ 5%으로 빗물정원에 비해 낮은 것으로 분석되었다.

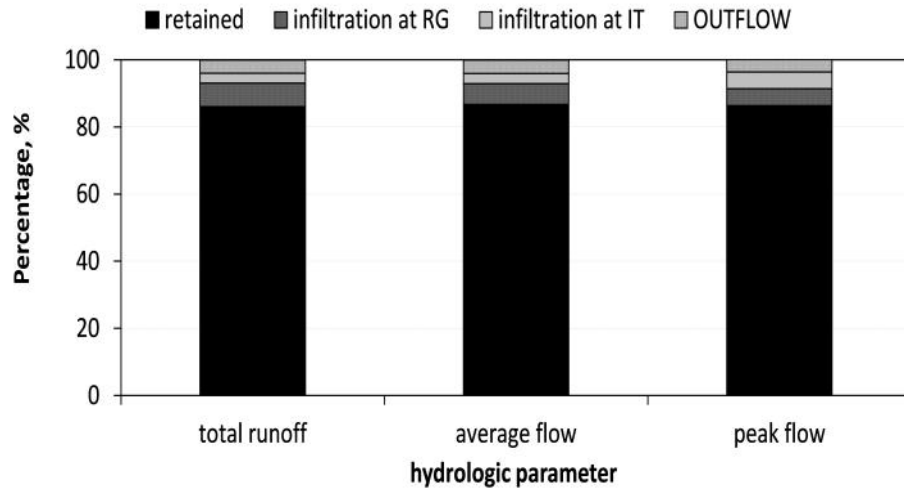


그림 3.1.44 Pilot Plant의 물수지 분석 결과

(4) 시간 별 누적 강우량 및 오염물질 농도 변화 분석

- 그림 3.1.45는 Pilot Plant 모니터링 결과 누적 유출량 및 오염물질 농도의 대표성을 나타낸 것이다. 유출량 저감 측면에서 볼 때, 누적 유출저감량은 1000 ~ 2000L로, 대부분의 유출수 저감이 가능한 것으로 나타났다.
- 평균 유입수의 농도는 TSS의 경우 150 ~ 350 mg/L으로 나타났으며, COD는 100 ~ 200 mg/L, TN은 3.0 ~ 4.0 mg/L로 분석되었다. 또한 중금속의 경우 Cr은 0.02 ~ 0.04 mg/L, Fe은 0.05 ~ 0.2 mg/L, Ni은 0.01 ~ 0.02 mg/L, Cu는 0.02 ~ 0.07 mg/L, Zn은 0.3 ~ 0.8 mg/L, Cd는 0.009 ~ 0.01 mg/L, Pb은 0.03 ~ 0.04 mg/L로 분석되었다. 또한, 유입수 오염물질 농도는 레인가든과 침투도랑을 거쳐 상당히 감소되는 것으로 나타났으며, 유출수 오염물질의 농도 또한 유입수 농도와 비교하여 매우 낮은 농도로 유출되는 것으로 관찰되었다.

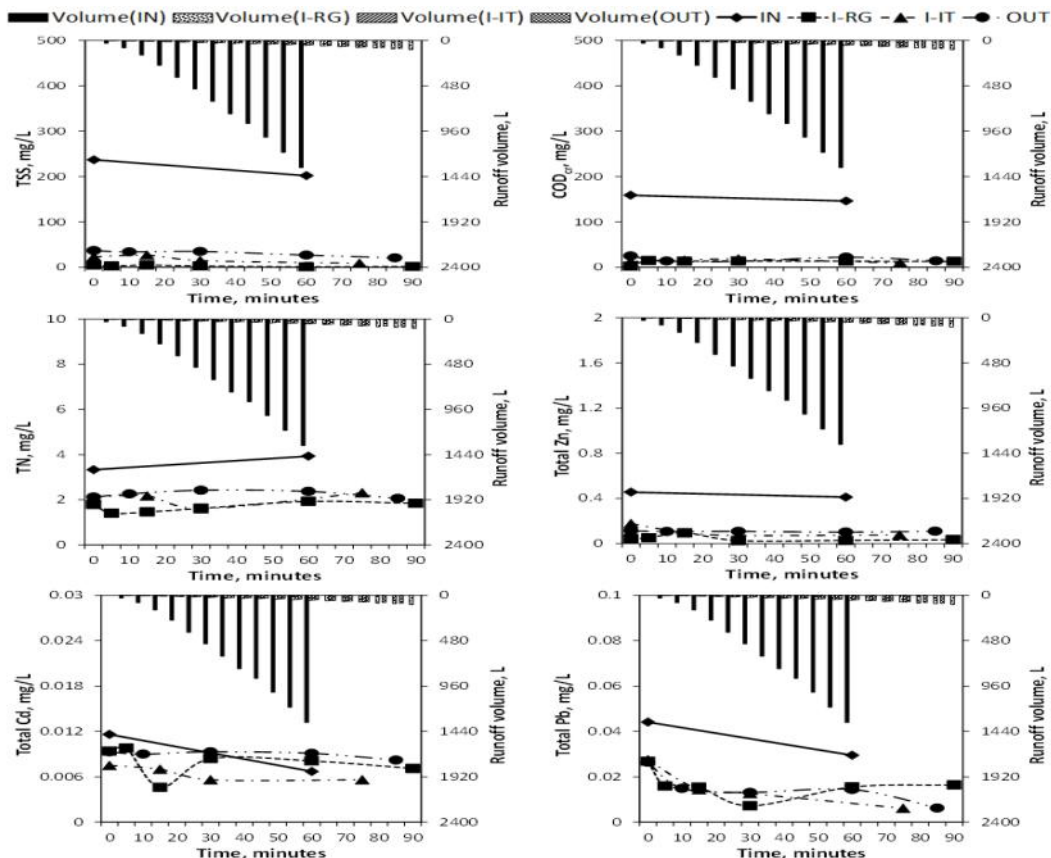


그림 3.1.45 누적강우량 및 오염물질 농도 변화

(5) EMC 분석 결과

- 그림 3.1.46에는 유입수, 빗물정원의 침투수, 침투도랑의 침투수 및 유출수의 EMC를 나타내고 있다. 오염물질의 EMC는 빗물정원을 통과하면서 감소하는 것으로 분석되었다. 그러나 TSS의 경우 침투도랑의 침투수에 비해 빗물정원 침투수의 EMC가 증가하는 것으로 분석되었는데, 이는 빗물정원에서 침투도랑 쪽으로 물이 이동하면서 빗물정원 표층의 토양이 유실되어 침투도랑으로 유입되었기 때문으로 판단된다.
- 본 연구에서 설치된 Rain Garden Pilot Plant는 오염물질의 저감효율에 큰 효과가 있는 것으로 분석되었다. 빗물정원과 침투도랑에서 침투되어지는 오염물질의 EMC는 유입수의 EMC에 비해 매우 낮은 농도를 나타내어 두 시설은 모두 오염물질을 상당한 수준으로 저감하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Rain Garden시설이 수질의 정화와 지하수의 충전에 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다.

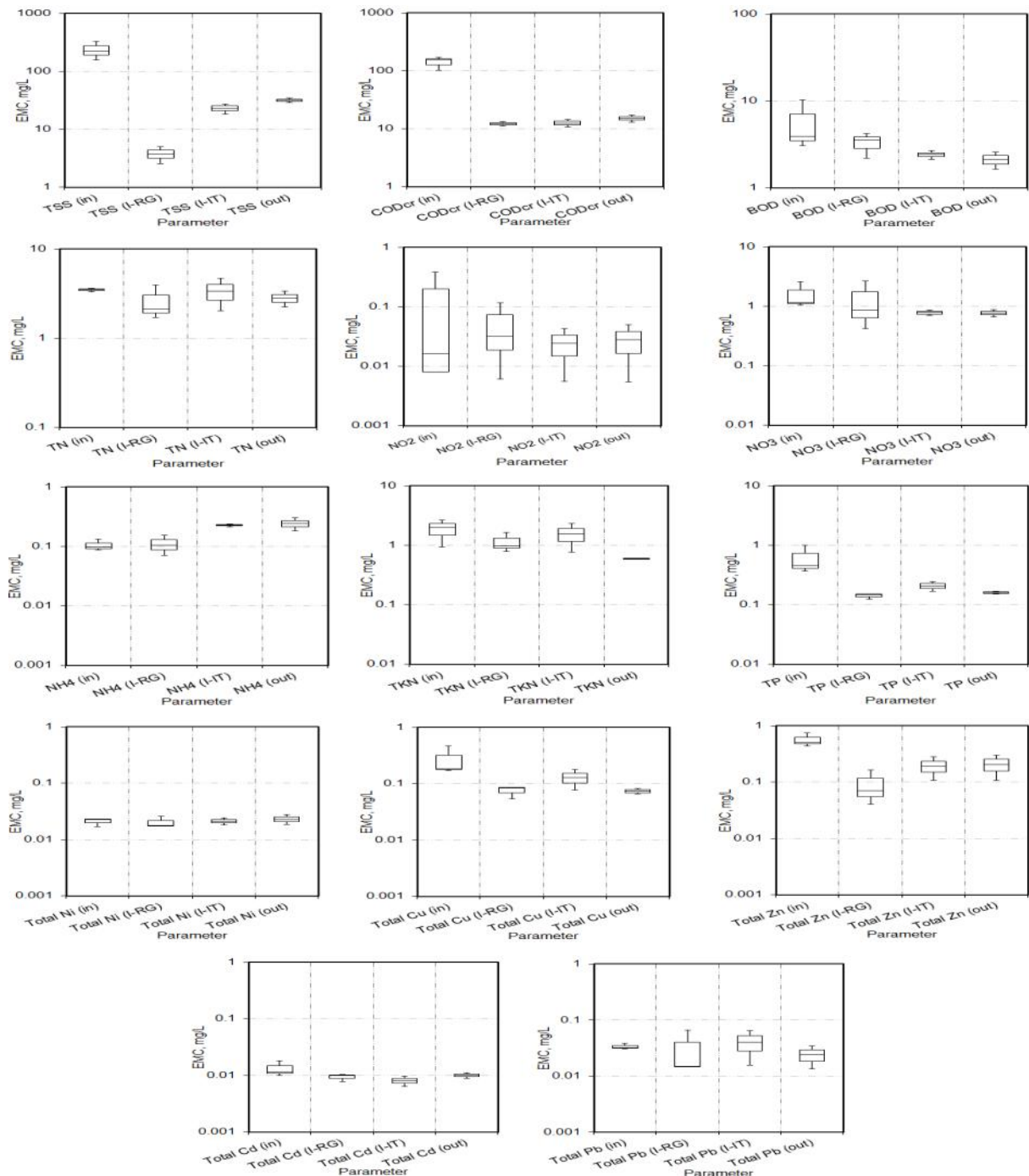


그림 3.1.46 레인가든 공정별 EMC 산정 결과

(6) 오염물질 부하량 분석

- 그림 3.1.47은 Pilot Plant 내의 오염물질 별 부하량(kg) 분포를 나타낸 것이다. TSS는 빗물정원의 침투수에서 매우 많이 저감되는 것으로 관측되었다. 이는 빗물정원에 유입수가 유입되기 전 초기 침강지를 설치하여 강우유출수 내에 존재하는 입자가 큰 부유물질 저감에 효과적임을 시사하고 있다. 그러나 빗물정원의 침투수 내의 오염물질 양보다 침투도랑의 침투수의 오염물질 양이 증가하였는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 레인가든 내 상부층 토양이 유실되어 이러한 결과가 나타난 것으로 판단되며 토양유실을 방지하고 침투도랑의 공극폐색현상을 방지가 필요한 것으로 판단된다.
- 반면, 미립자로 결합된 중금속(Fe, Cu, Zn, Cd) 부하량의 경우 빗물정원에서 침투도랑으로 이동시 저감되는 것으로 나타났다. Fe 부하량의 경우 다른 중금속에 비해 가장 높게 나타났는데, 이는 토양 내 풍부한 원소이기에 나타난 결과로 판단된다.

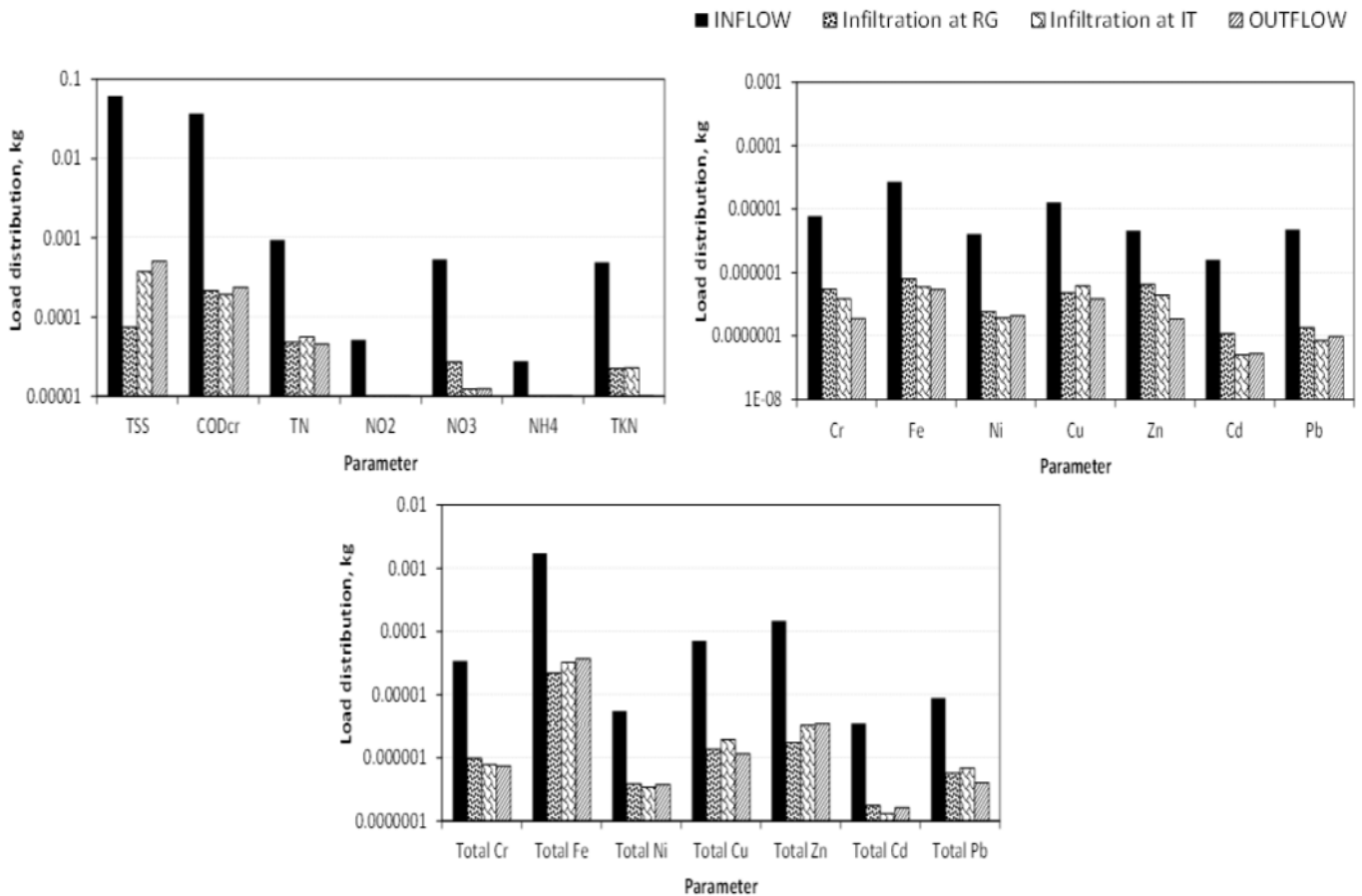


그림 3.1.47 오염물질 부하량 분포 분석

- 그림 3.1.48은 Pilot Plant의 중금속 분포를 분석한 결과이다. Pilot Plant 공정을 통과함에 따라 입자상 중금속의 경우 감소하는 경향을 보이는 반면, 용존성 중금속의 경우 HRT가 길지 않은 식생층 및 침강지 이동 시 미비하게 감소되는 것으로 조사되었다. 하지만, 유입수 대비 유출수의 경우 용존성 중금속의 저감은 높은 것으로, 충분한 저류시간의 영향을 받은 것으로 판단된다.

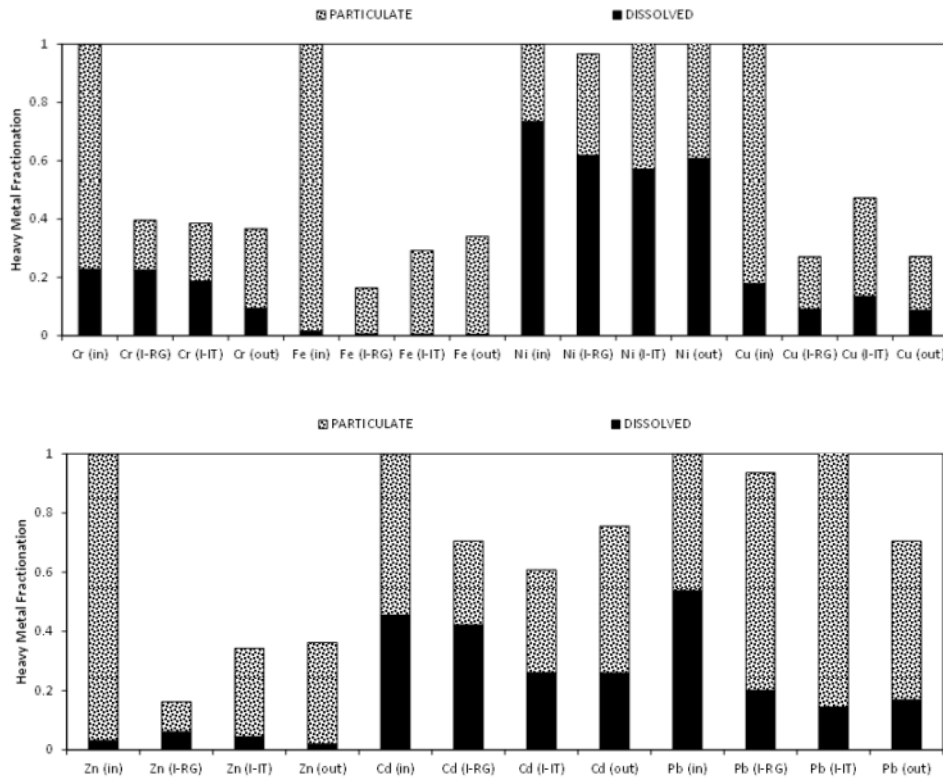


그림 3.1.48 Pilot Plant에서의 중금속 분포 분석

(7) 물순환 효과 및 오염물질 저감량 산정

□ 그림 3.1.49는 시설의 유량, 침투유량, 평균 유량 저감량을 나타낸 그래프이다. 빗물정원의 침투수에서의 총유량, 침투유량, 평균 유량은 침투와 저류로 인해 각각 92.9%, 94.9%, 93.8% 저감되는 것으로 분석되었다. 또한, 침투도랑의 침투수에서는 95.4%, 94.1%, 94.5%로 저감효율은 더욱 증가하였으며, 최종 유출수의 경우 총유량, 침투유량, 평균 유량은 각각 94.1%, 94.5%, 93.8%로 분석되었다.

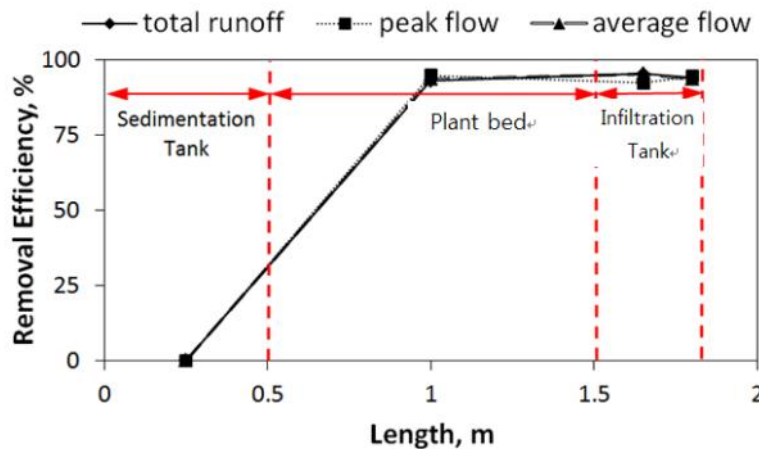


그림 3.1.49 Rain Garden시설 거리에 따른 유출 저감량 산정

□ Pilot Plant 시설의 처리효율은 그림 3.1.50에 나타내었다. 농도를 기준으로 빗물정원의 처리효율은 평균 90.8%까지 제거되었으며, 침투도랑을 통과한 경우 오염물질의 농도는 평균 93.2%까지 증가

하였다. 또한 최종 유출수의 처리효율은 93.7%로 분석되었다.

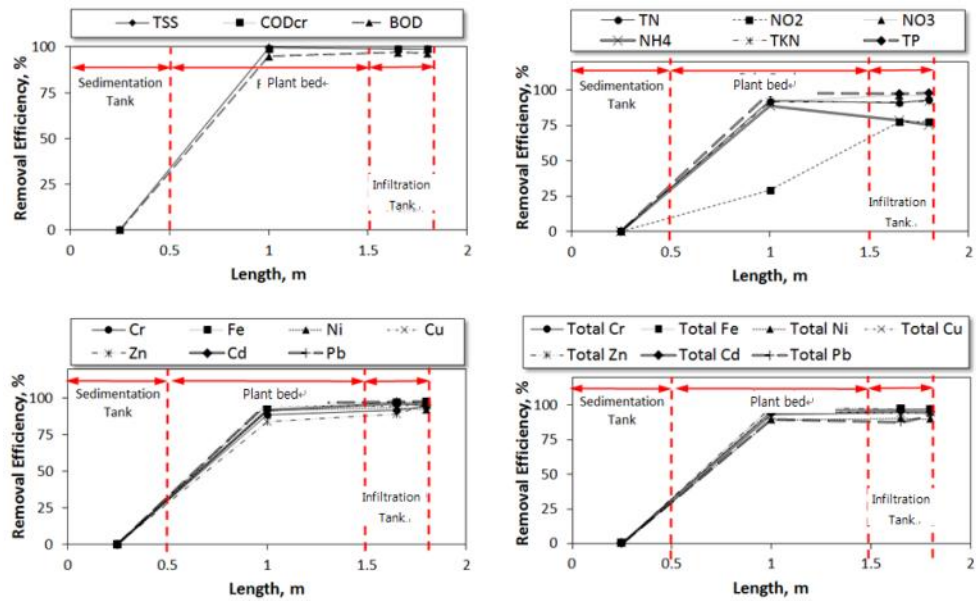


그림 3.1.50 Pilot Plant 시설의 거리에 따른 오염물질 제거 효율

마. Test-bed의 개발

(1) Test-bed 구축

(가) Test-bed 설치 과정 및 특징

- 기술의 평가를 위해서는 모니터링 지점 선정이 필수적이므로 부지의 활용성, 모니터링의 용이성 등을 고려하여 충청남도 천안시에 위치한 국립공주대학교 천안캠퍼스 내(36°51'1.11"N, 127°9'0.23"E)로 선정하였으며, 그림 3.1.51은 Test-bed의 모식도를 나타내고 있다.
- Test-bed의 경우 기존 LID 시설과 차별화를 두어 이동성을 겸비한 시설로 어느 유역에서도 적용이 가능한 장점이 있다. 시설의 유역면적은 250 m²이며, 주요오염원은 도로로 100% 불투수면으로 구성되어있다. Test-bed가 적용되기 이전에는 강우시 도로로부터 발생된 강우유출수가 우수관거를 통하여 곧바로 유출되었으나 시설의 적용 이후에는 Test-bed를 통과하여 유량 및 비점오염원이 저감되어진 후 인근 우수관거를 통해 방류 된다.

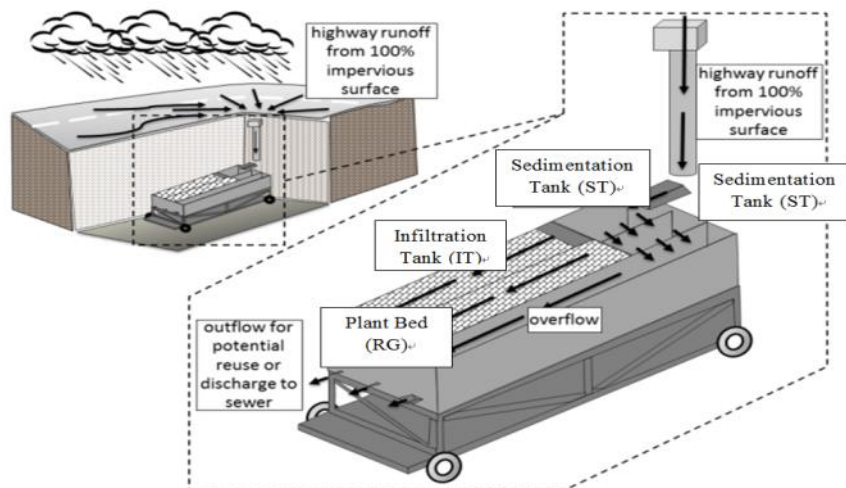


그림 3.1.51 Test-bed 모식도

- 그림 3.1.53은 Test-bed의 구성 및 설치과정을 보여주고 있으며 길이 2 m, 폭 0.75 m, 깊이 0.4 m, 시설경사 1.5 %로 적용하였다. Test-bed는 초기침강지, 침투도랑 및 빗물정원으로 Pilot Plant와 유사한 구조로 설계되었다. 그림 3.1.52는 Test-bed의 유량 흐름 모식도로, 그림과 같이 직렬과 병렬이 혼합된 복잡한 구조로 구성되어 있다.
- Test-bed 내 유입된 초기강우유출수는 침강지를 통해 처리가 가능하며, 침강지를 통과한 유출수는 우드칩을 멀칭한 수직여재를 통과하는 구조이다. 침투도랑의 경우 10cm 깊이의 토양과 상부 2cm에 TiO_2 를 코팅한 제올라이트를 충전 하였다.
- 침강지 또는 침투도랑 공정에서 강우유출수가 약 15cm 차집되면 이후 공정인 빗물정원으로 유입되어 여과, 흡착, 토양 및 식생의 생물학적 처리 등의 기작을 통하여 처리된다. 빗물정원의 여재는 10cm 깊이의 토양, 식생은 철쭉과 맥문동을 각 4본씩 식재 하였다.
- 침투도랑과 빗물정원에서 처리된 강우유출수는 각 공정 하단부의 2.5mm 구멍(유출부)을 통해 유출되었으며, 이외 월류된 유출수는 Overflow tank로 이동한다.

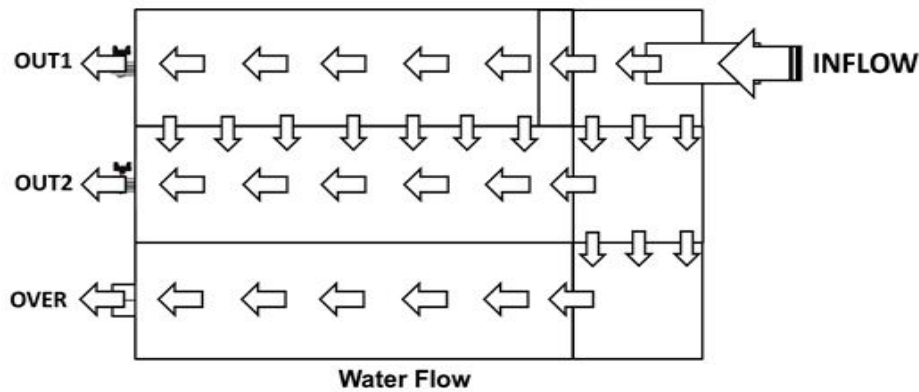


그림 3.1.52 Test-bed 유량 흐름 모식도



그림 3.1.53 Test-bed 설치 과정

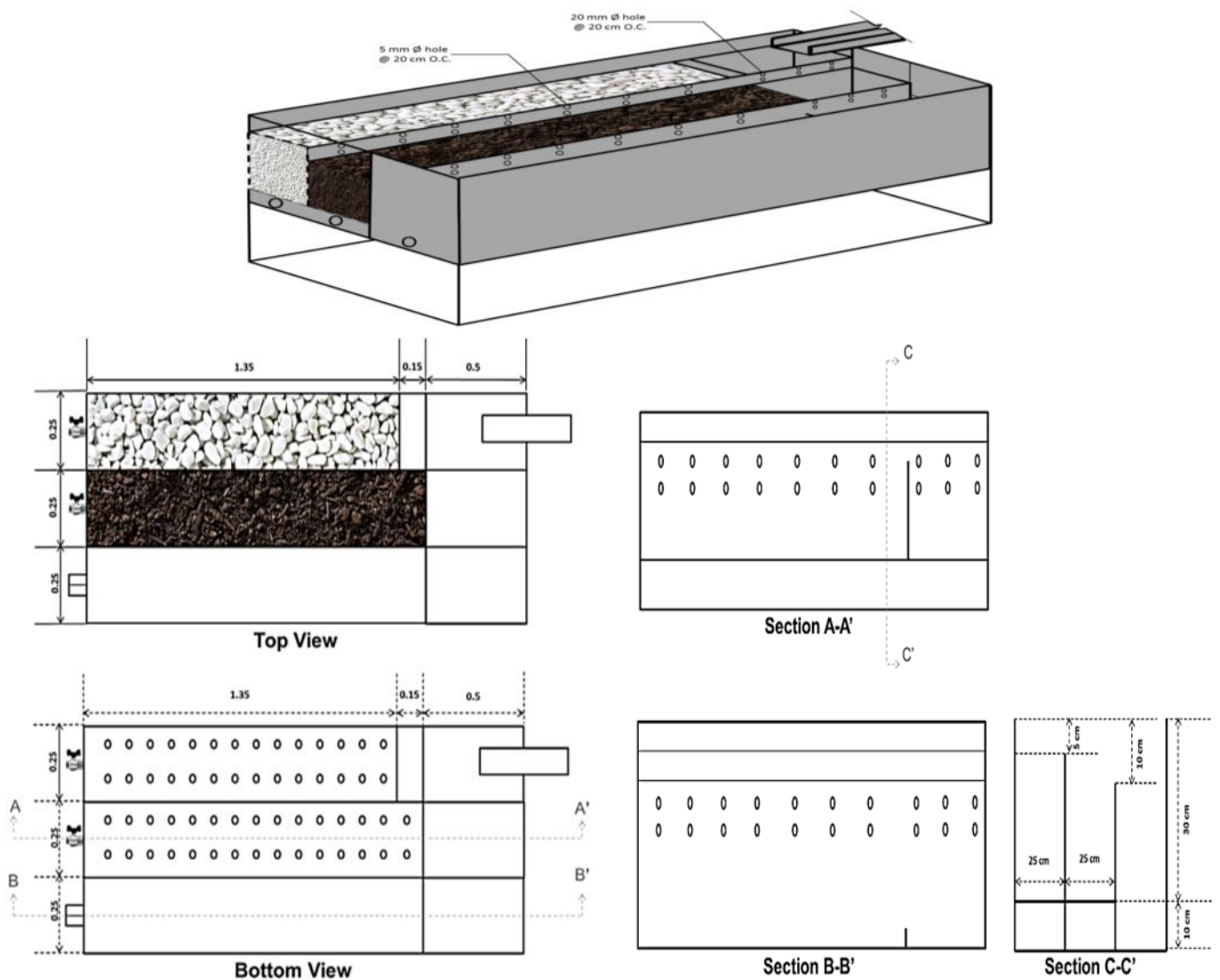


그림 3.1.54 Test-bed 설계도

(나) 식생 및 여재 선정

- 식생은 LID 시설에서 물순환과 오염물질 저감에 중요한 부분을 차지하고 있으며, 물의 저류와 증발산을 통한 물순환 기여효과 뿐만 아니라 영양염류 제거 등과 같은 환경적 기능을 가진다. 또한, 토양 구조의 유지 및 생물 다양성을 제공하는 역할을 수행한다(Watanabe, 1997).
- Rain Garden에 적용되는 식생은 물에 내성이 강한 식물(초목, 화초 등)이어야 하며, 겨울철 동절기 냉해에도 견딜 수 있는 식물, 주변의 습윤 조건 등에 적합한 토착종으로 선정하여야 하며, 초본이나 관목의 하목층까지 다양한 식생을 선정해야 한다(Roy-Poirier et al., 2010).
- 표 3.1.18은 홍콩이공대학에서 선정한 Test-bed에 적용 가능한 식생 목록을 정리한 것이다. Rain garden 적용 가능한 식생 선정 시 고려 사항은 다음과 같다.
 - 다년생이면서, 국내·외에서 생존 가능한 식생
 - 높은 영양물질의 Uptake 및 중금속 흡착
 - 높은 함수량 유지를 위한 깊은 뿌리
 - 건기 및 습윤시에도 생존 가증
 - 내염성이 강하며 CO₂ 저감 능력 보유
- 빗물정원에 충전된 토양은 Pilot Plant에 충전된 토양과 동일하며, 침투도랑에는 모래와 제올라이트를 충전하였다. 제올라이트의 경우 공동 연구기관 동국대학교에서 개발한 TiO₂를 코팅하여 사

용하였다.

표 3.1.18 Test-bed에 적용 가능한 식생 목록

I.GRASS								
Name	Family	Plant property		Stress tolerance			Pollutant control	Picture
		Growth rate	Root system	Dry	Cold	Waterlogging	Heavy metal	
<i>Potentilla chinensis</i> Ser.	Rosaceae	Fast	Well developed	✓	✓	✓	✓	
<i>Arundo donax</i>	Poaceae	Fast	Well developed	✓	✓	✓	✓	
<i>Sedum kamtschaticum</i>	Crassulaceae	Fast	Well developed	✓	✓	✓	✓	
<i>Phyllostachys bambusoides</i>	Gramineae	Fast	Well developed	✓	✓			
<i>Aster alpinus</i>	Asteraceae	Medium	Not well		✓	✓		
<i>Iris nertschinskia</i> CV.	Iridaceae	Medium	Not well	✓	✓			
<i>Zoysia tenuifolia</i>	Gramineae	Fast	Not well	✓	✓			
<i>Korean Starwort</i>	Caryophyllaceae	Medium	Well developed	✓	✓			
<i>Zoysia japonica</i>	Gramineae	Medium	Not well	✓	✓		✓	
<i>Lavandula angustifolia</i>	Lamiaceae	Slow	Not well	✓	✓		✓	
<i>Marigold</i>	Asteraceae	Fast	Well developed		✓		✓	
<i>Eupatorium</i>	Asteraceae	Fast	Not well	✓			✓	
<i>Vetiveria zizanioides</i> L.	Gramineae	Fast	Well developed	✓	✓	✓	✓	
<i>Glossy abelia</i>	Caprifoliaceae	Fast	Well developed	✓	✓	✓	✓	
<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Ericaceae	Medium-Fast	Well developed	✓	✓	✓		
<i>Stranvaesia Davidiana</i>	Rosaceae	Medium-Fast	Well developed	✓	✓			
<i>Korean Rhododendron</i>	Ericaceae	Slow	Well developed	✓	✓		✓	
<i>Spiraea prunifolia</i>	Rosaceae	Medium	Not well	✓	✓		✓	
<i>Black Locust</i>	Leguminosae	Fast	Not well	✓	✓		✓	

(2) Test-bed 운영 및 분석 방법

□ 개발된 Test-bed 기술의 평가 및 문제점 도출을 위하여 그림 3.1.55와 같이 강우시 모니터링을 실시하였다. 수질시료 채취는 강우유출수가 시설 내부로 유입되는 시간을 기준으로 0분, 5분, 10분, 15분, 30분, 1시간, 이후부터는 1시간 간격으로 강우가 종료될 때까지 유입부, 침투도랑과 빗물정원의 유출부에서 수행되었다. 또한 시설의 물순환 효과를 평가하고자 유입부와 침투도랑과 빗물정원의 유출부에서 5분 단위로 유량을 측정하였다. 모니터링을 통해 채취된 강우유출수는 실험실로 옮겨 수질오염공정시험법에 준하여 수질분석이 이루어졌으며, 분석 항목으로는 입자상 물질, 유기물질, 영양물질 및 중금속에 대한 분석이 이루어졌다. 이외에도 한국 기상청 관측자료에 의하여 총 강우량, 강우지속시간, 강우강도, 선행건기일수(ADD) 등과 같은 강우특성 분석을 실시하였다. 이 외 기술 평가를 위한 EMC, 부하량 및 물수지 등은 Pilot Plant와 동일한 방법으로 산정하였다.



그림 3.1.55 Test-bed 모니터링

바. Test-bed 운영 결과

(1) 모니터링 결과

□ Floes et al.,(2015)의 연구에 따르면 매년 연 강우량의 편차는 크게 나타나고 있으며, 특히 최근의 이상기후 현상에 따라 그 편차는 더 심한 것으로 조사되었다. 본 연구에서는 5개의 강우사상에 대하여 Test-bed 모니터링을 수행하였으며, 모니터링 결과 표 3.1.19와 같다. 모니터링 결과 선행건기일수(ADD)는 2.6 ~ 8.1일, 강우량은 2.2 ~ 23.0 mm, 강우지속시간은 3.6 ~ 7.9 hr, 평균 강우강도는 0.32 ~ 3.54 mm/hr로 다양한 강우사상에서 수행하였다.

표 3.1.19 Test-bed 모니터링 결과

Event	ADD (days)	Total rainfall (mm)	Rainfall duration (hr)	Average rainfall intensity (mm/hr)
E-1	4.8	12.0	7.7	1.56
E-2	2.6	23.0	6.5	3.54
E-3	8.0	13.5	7.9	1.71
E-4	8.1	2.5	7.9	0.32
E-5	8.3	2.2	3.6	0.61
Statistical Summary				
Mean	6.36	10.64	6.72	1.55
Median	8.00	12.00	7.70	1.56
Minimum	2.60	2.20	3.60	0.31
Maximum	8.30	23.00	7.90	3.54
SD	2.55	8.66	1.84	1.27
NO.	5	5	5	5

□ 그림 3.1.56은 Test-bed의 강우사상 별 물수지 변화를 산정한 결과이다. 강우량이 1 ~ 10mm인 경우 침투도랑과 빗물정원의 유출량은 약 35%, 시설 내 저류량은 약 15%인 것으로 분석되었다. 강우량이 10mm 이상인 경우, 저류량은 1 ~ 7%, 유출량(침투도랑+빗물정원)은 4 ~ 11%으로 조사된 반면 월류량은 약 70% 이상인 것으로 나타났다. 이는 넓은 집수면적에 비해 Test-bed의 작은 저류 용량의 영향인 것으로 판단된다.

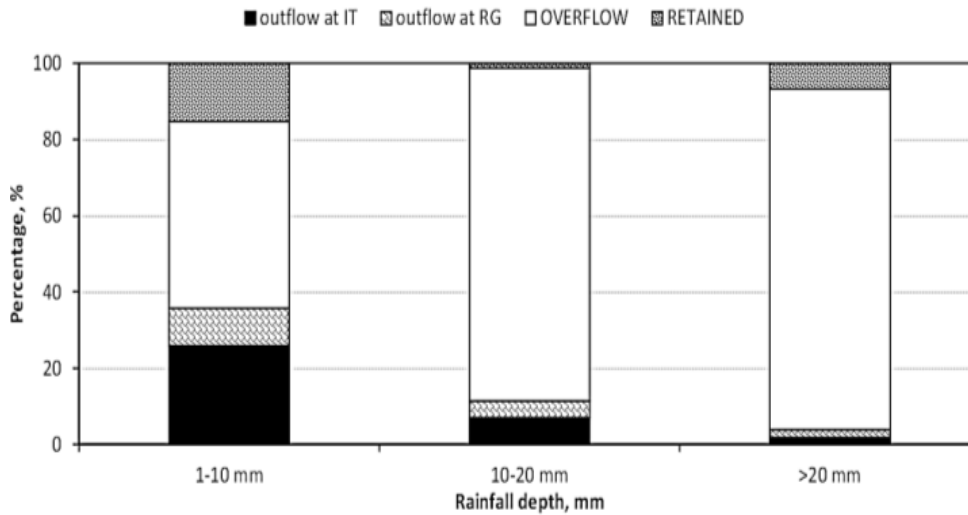


그림 3.1.56 Test-bed 물수지 분석 결과

(2) 걸보기 농도 분석 결과

□ 표 3.1.20은 모니터링에서 채취한 유입수와 침투도랑 및 빗물정원의 유출수의 걸보기 농도를 강우사상별로 나타낸 결과이다. 유입수 및 유출수의 걸보기 농도만으로도 Test-bed의 공정을 통해 수질이 개선됨을 확인할 수 있다.

표 3.1.20 Test-bed 채수된 수질 시료 사진

날짜	유입수	침투도랑 유출수	빗물정원 유출수
5/2/2016			
5/15/2016			
5/24/2016			
6/15/2016			
6/24/2016			

(3) EMC 분석 결과

□ 그림 3.157은 유입수, 침투도랑 유출수(OUT1) 및 빗물정원 유출수(OUT2)의 오염물질 별 EMC 분석한 결과를 나타낸 것이다. 유입수 TSS 평균 EMC는 42.26 mg/L인 반면 유출수의 경우 15.90 mg/L로 감소하였으며 CODcr 역시 유입수 157 mg/L에서 유출수 488 mg/L으로 감소되는 것으로 관찰되었다. 중금속의 경우 Pilot Plant와 마찬가지로 시설 내에서 효과적으로 저감되는 것으로 분석되었다.

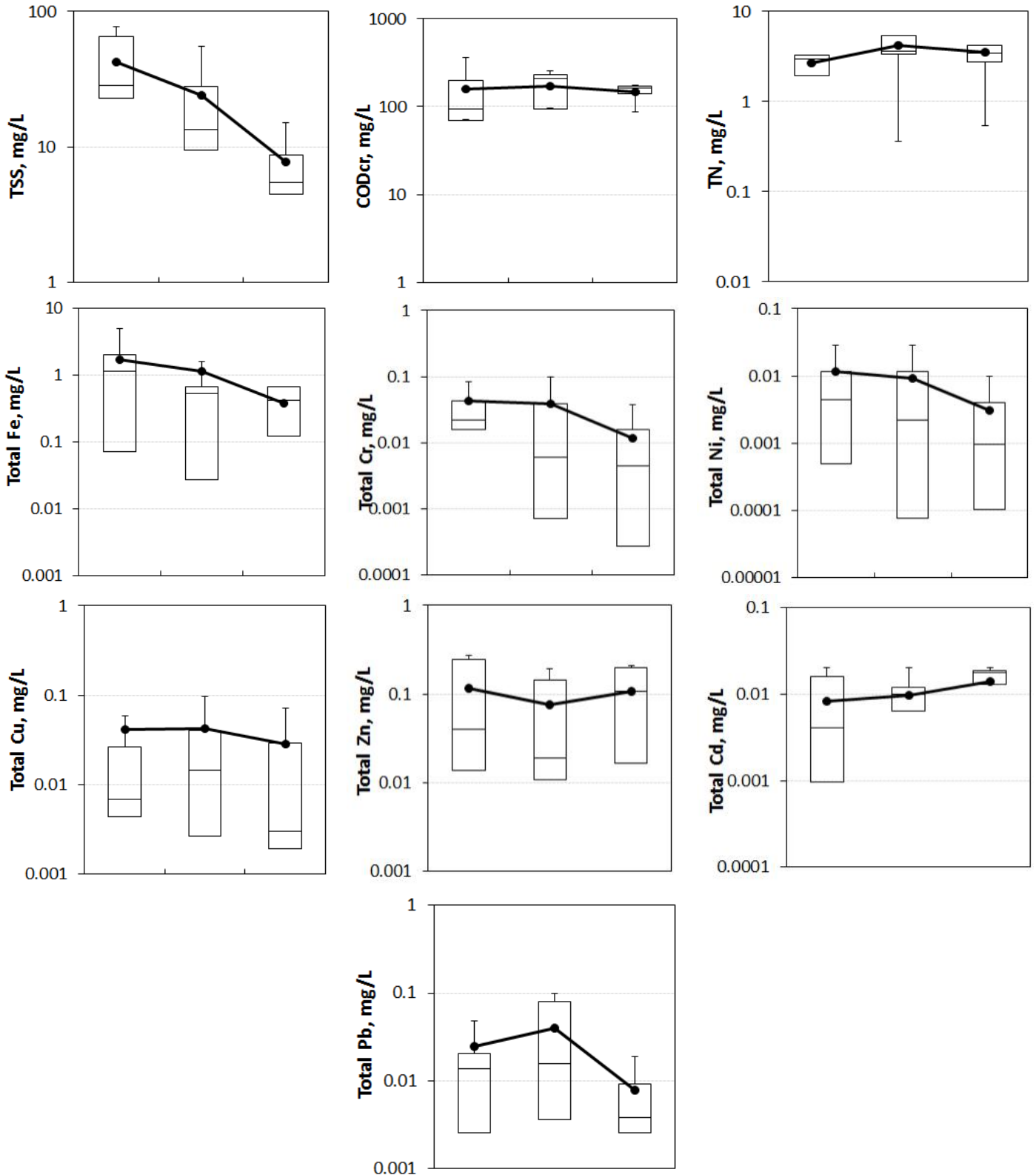


그림 3.157 유입수, 침투도랑 유출수(OUT1) 및 빗물정원 유출수(OUT2) EMC 분석

(4) 오염물질 부하량 분석

- 그림 3.1.58은 Test-bed의 오염물질 부하량을 분석한 결과이다. TSS 부하량의 경우 유입수에서 0.11 kg인 반면 유출수에서 0.002 kg으로 감소하는 경향으로 나타났다. 이는, 침투도랑(여과, 흡착)과 빗물정원(여과, 흡착, 미생물의 활동, Uptake, 생물학적 처리)의 공정을 통과함으로써 유입수에 비해 유출수의 농도가 감소하는 것으로 조사되었다.
- 침투도랑에서 빗물정원으로의 오염물질 거동은 미비한 것으로 관찰되었는데, 앞서 연구한 Pilot Plant와 비슷한 경향인 것으로 나타났다. 또한, Pilot Plant에 비해 Test-bed에 수질 여재 충전 및 Overflow tank의 기작이 추가되어 오염물질 부하 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

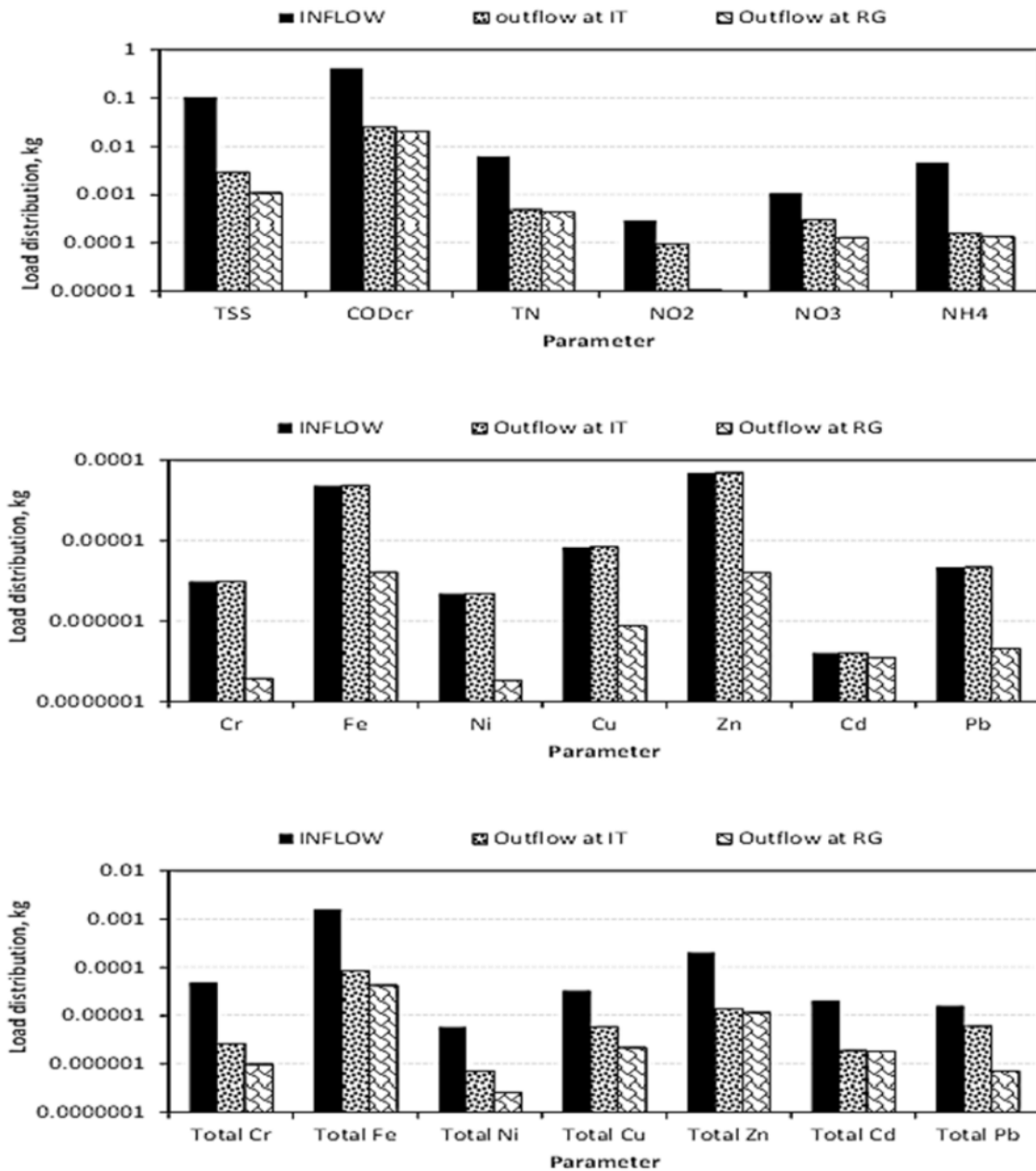


그림 3.1.58 Test-bed 오염물질 부하량 분포 분석

- 그림 3.1.59는 중금속 분포를 분석한 것으로, Pilot Plant와 비슷한 경향으로 나타났다. 침투도랑과 빗물정원을 통과한 유출수의 입자성 중금속 농도는 유입수에 비해 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 또한, Test-bed가 Pilot Plant보다 HRT가 짧음에도 불구하고 중금속 저감에 뛰어난 것으로 분석됐다. 이는 침투도랑에 TiO_2 가 코팅된 제올라이트를 여과재로 사용하여 나타난 결과로 판단되며, 다른 오염물질에 비해 특히 중금속 저감에 효과적인 것으로 사료된다.

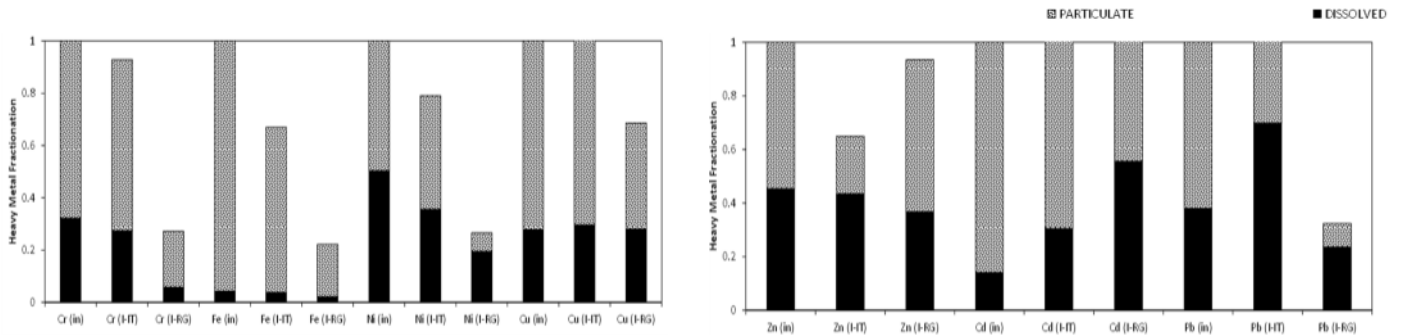


그림 3.1.59 Test-bed 중금속 분포 분석

(5) 물순환 효과 및 오염물질 저감량 산정

- 표 3.1.21은 Test-bed 각 공정에서의 오염물질 별 저감효율을 요약하여 나타낸 것으로 모든 공정에서 TSS와 COD의 저감효율은 80% 이상으로 가장 높은 것으로 나타났다. 질소의 경우 침투도랑에 비해 빗물정원에서 효율이 높은 것으로 조사되었는데 이는, 빗물정원의 식생의 uptake 및 미생물의 영향으로 나타난 결과로 판단된다.
- Test-bed의 오염물질 별 저감효율은 앞서 연구한 Pilot Plant에 비해 낮은 것으로 조사되었다. Test-bed의 경우 유량이 정해진 인공강우가 아닌 실 강우사상에서의 모니터링 결과로 강우량, 강우강도 등의 다양한 기상 인자와 넓은 집수면적에 의한 영향으로 판단된다.
- 본 연구에서 개발된 Test-bed는 강우 시 불투수층에서 발생하는 강우유출수의 처리를 위해 현재에도 운영 중에 있다.

표 3.1.21 Test-bed의 침투도랑과 빗물정원의 오염물질 저감효율 분석

Parameter	Pollutant removal Efficiency,%					
	Outflow at IT			Outflow at RG		
	Mean	S.D	Median	Mean	S.D	Median
Turbidity	92.62	5.27	94.00	97.53	1.42	98.00
TSS	88.08	19.66	97.10	98.78	1.6	99.25
CODcr	81.68	13.40	77.20	91.20	5.60	90.20
TN	76.16	32.48	85.30	91.80	6.48	93.45
NO ₂	45.54	47.77	62.60	90.63	8.28	92.55
NO ₃	71.83	14.45	66.80	90.63	4.92	88.20
NH ₄	85.72	12.5	85.40	95.23	2.76	95.05
Cr	78.40	13.57	80.50	95.15	2.16	95.10
Fe	84.34	13.38	87.40	94.68	3.04	95.30
Ni	87.70	13.23	96.00	96.83	4.70	96.85
Cu	75.12	21.34	77.10	95.68	4.71	97.45
Zn	84.72	13.47	91.20	96.13	2.38	96.85
Cd	34.50	72.71	66.70	30.98	125.08	91.05
Pb	53.08	45.31	64.90	92.80	9.29	97.00
Total Cr	82.44	22.05	91.10	96.25	4.10	97.30
Total Fe	88.66	16.54	97.40	96.40	2.66	96.60
Total Ni	86.96	16.22	96.00	96.73	4.41	98.40
Total Cu	75.90	28.07	82.90	94.85	4.48	95.20
Total Zn	89.80	9.01	95.00	95.00	2.43	95.65
Total Cd	56.60	62.70	80.00	41.43	101.50	88.10
Total Pb	70.38	21.96	74.90	95.05	5.20	96.95

사. Rain Garden 설계기준 개발

- LID 시설은 적용 지역의 개발 전·후의 조건을 기반으로 하여 설계한다(Olszewski and Davis, 2012; Davis et al., 2012). 또한 배수면적, 강우사상, 침투유량, 집수면적에 대한 시설 표면적 비 및 시설 내 적용하는 토양의 오염물질 흡착능력 등도 고려하여야 한다. 그러나 기후변화로 인하여 개발 전·후의 강우량과 기후분포 패턴에 큰 변화가 발생하였기에, 도시화 지역의 LID 최적화 설계를 위해서 직접적인 접근이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 수리수문학적 설계 기준에 준하여 Rain Garden 기술을 개발하고자 한다. 유출계수, 유역면적, 설계 강우량 등의 매개 변수를 이용한 식(16)을 통해 Rain Garden기술의 설계 용량을 산정하였다.

$$WQ_v = C \times P \times A \quad \text{식 (16)}$$

여기서, WQ_v = 수질처리 용량(m^3), P =설계강우량(m); C =유출계수; A =유역면적(m^2)

- 그림 3.1.60은 2009년부터 2015년까지 천안시의 강우 발생 빈도를 나타낸 것이다. 그림을 통하여 Rain Garden 기술의 설계 강우량 및 저류용량 산정이 가능하며, 일반적으로 LID 기술 설계 시 적용 지역에서 발생하는 연 강우량의 80 ~ 90%에 해당하는 상대빈도를 사용한다. 설계 강우량은 환경부에서 제시한 설계 지침에 의해, 천안시 누적 강우량의 80~90%인 20~30mm로 산정하였다.

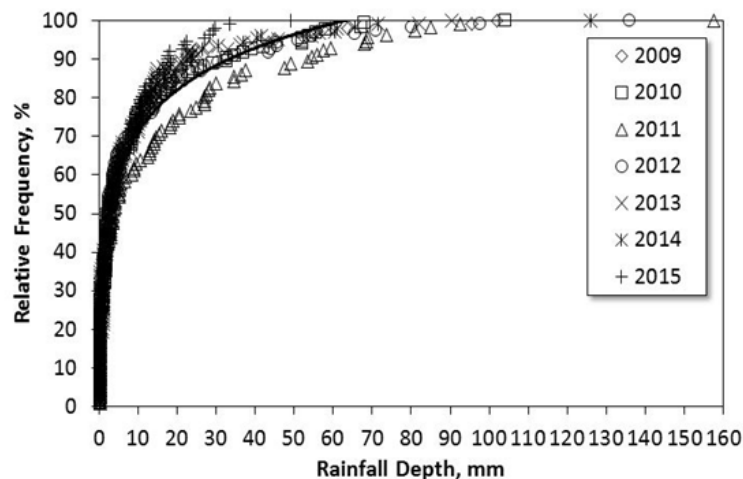


그림 3.1.60 천안시 누적 강우 발생 빈도 분석(2009-2015)

- Rain Garden 기술의 Pilot Plant와 Test-bed의 운영 및 평가 결과, 각 공정이 직렬방식으로 설계되었을 때 시설 내 많은 양이 저류되는 것으로 관찰되었다. 그러나 각 공정 별 강우유출수의 적절한 배분을 위해 최적 설계가 필요하며, 공정 별 표면적 및 저류 용량 산정은 필수적이다. 그림 3.1.61은 SA/CA와 다양한 강우량에 따른 저류용량 분포를 분석한 결과이며, 강우량은 초기강우현상이 가장 잘 표현된 연구에 근거하여 5mm, 7.5mm 및 10mm를 사용하였다(MOE, 2008; Kim et al., 2007).
- 설계 강우량이 10mm인 Rain Garden 적용 시 침투도랑에 20%, 침강지와 빗물정원에 40% 저류 가능하기 위해서는 SA/CA 값이 0.00094, 0.0032 및 0.0065이 적정한 것으로 조사되었다.

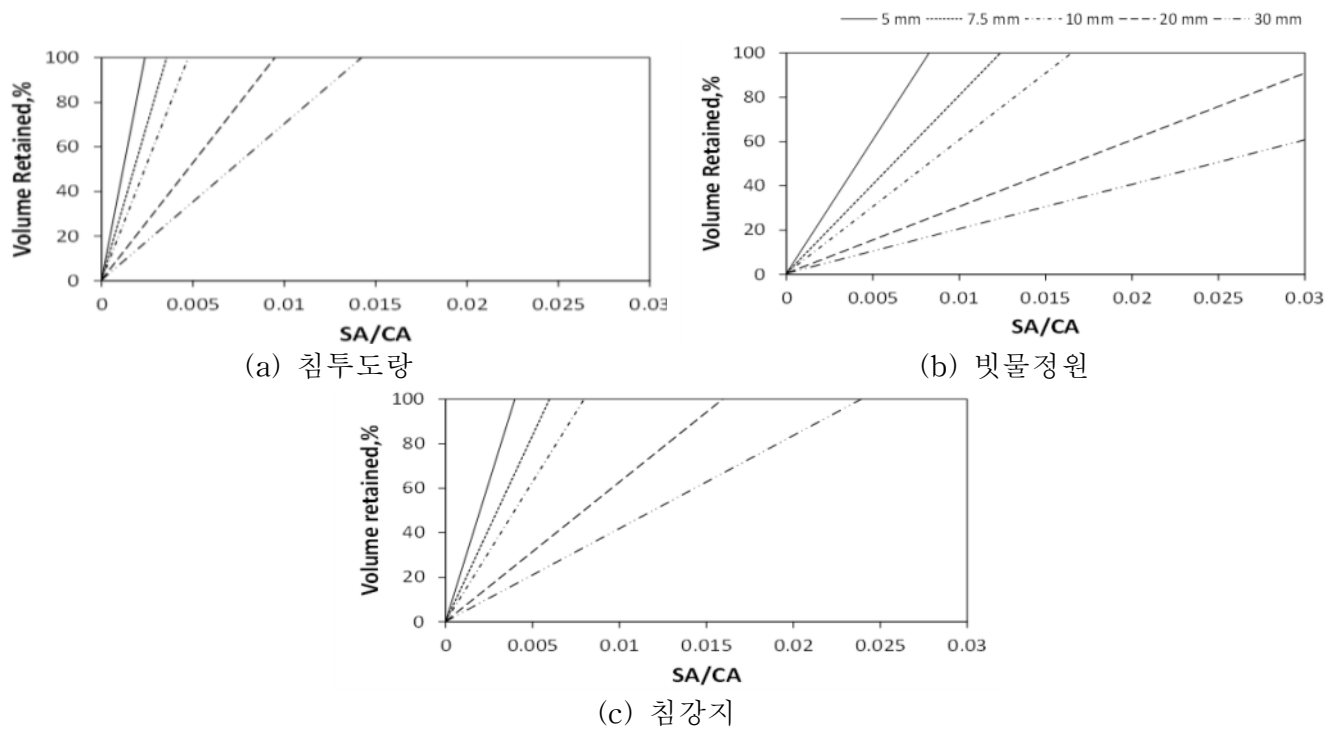


그림 3.1.61 SA/CA와 강우량에 따른 저류용량

□ Rain Garden 시설의 공정 별 적정 표면적과 저류 용량을 산정하는 다른 방법으로는 강우유출수 내 오염물질 저감 효율을 이용하는 것이 있다. 중금속과 같은 미립자의 물질이 TSS에 흡착되어 있기 때문에 TSS는 오염물질 저감에 있어 제한 요소로 고려되고 있다. 따라서 SA/CA와 강우량에 따른 TSS 저감 효율을 분석하였으며, 그림 3.1.62와 같다. 설계 강우량이 10mm인 Rain Garden에서 침투도랑과 빗물정원 공정에서의 TSS를 70%, 침강지에서 80% 저감하기 위해서는 SA/CA 값이 0.0065, 0.011 및 0.0061이 적정한 것으로 분석되었다.

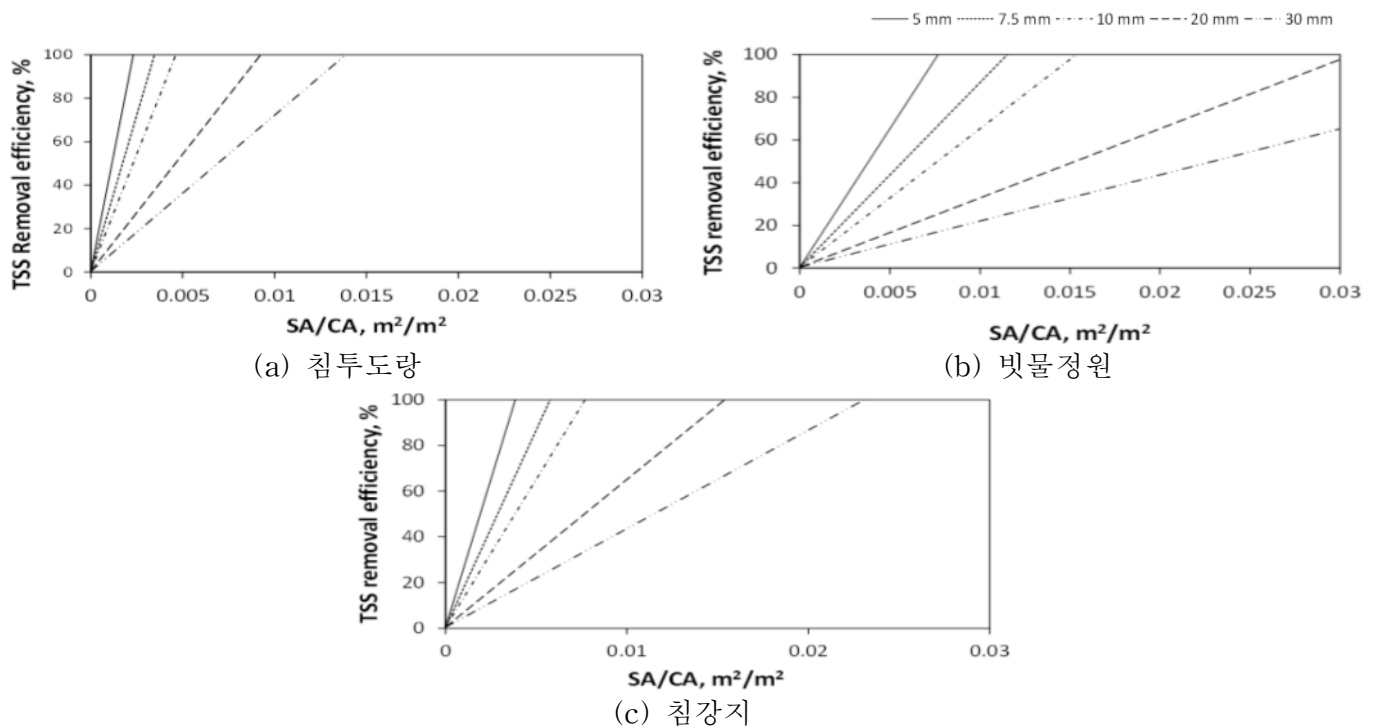


그림 3.1.62 SA/CA와 강우량에 따른 TSS 저감 효율

- Rain Garden 기술의 각 공정 별 적정 저류 용량을 산정하기 위해 그림 3.1.63과 같이 SV/SA와 SA/CA의 관계를 나타내는 회귀분석을 수행하였다. 앞서 분석한 그림 3.1.61을 통하여 시설 내 저류용량에 따른 적정 SA/CA값을 산정하였으며, 이를 토대로 SV/CA 값을 도출하였다. 설계 강우량이 10mm일 때, 침투도랑의 적정 SV/SA 값은 8.51이었으며, 빗물정원은 1.23, 침투도랑은 2.5로 분석되었다.

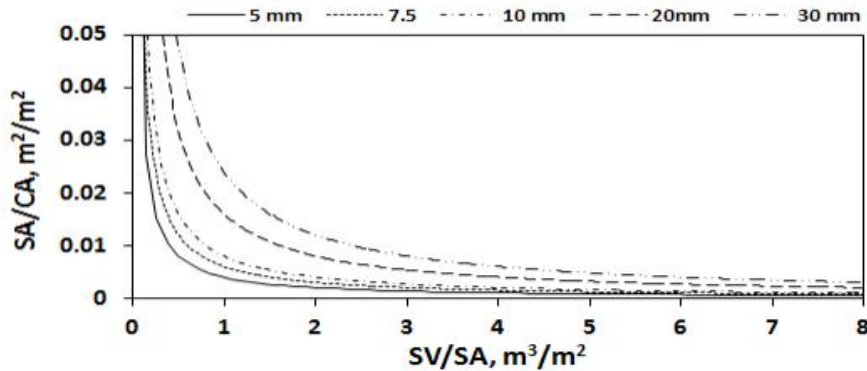


그림 3.1.63 SV/SA와 SA/CA의 관계 분석

- 비용 효율적인 Rain Garden 기술 설계 시 강우발생빈도를 이용하여 집수면적, 강우량 및 집수면적의 불투수율 등과 같은 요소를 고려하여야 한다. 도시화의 영향을 줄이기 위해 비용효율적인 LID 기술 설계를 위해 회귀도표가 개발되었으며, 다양한 유출계수에서 강우량과 SA/CA의 관계를 분석한 결과 그림 3.1.64와 같다. 또한, LID 설계 시 저류량 및 저류용량 측면을 고려할 경우 다양한 유출계수에서 강우량과 SV/CA의 회귀분석(그림 3.1.65) 값을 이용하면 된다.

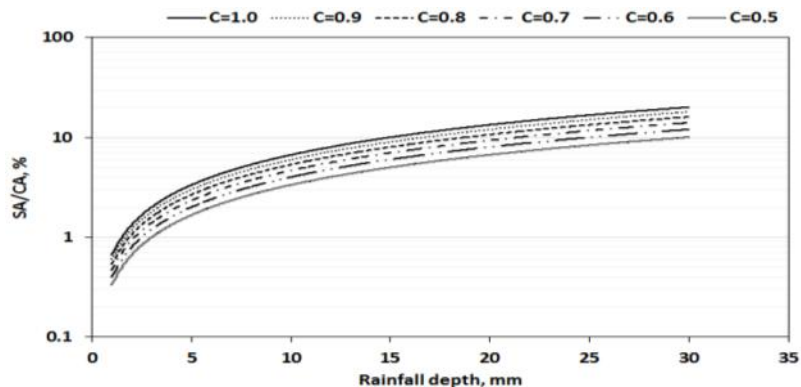


그림 3.1.64 다양한 유출계수에서 강우량과 SA/CA 관계 분석

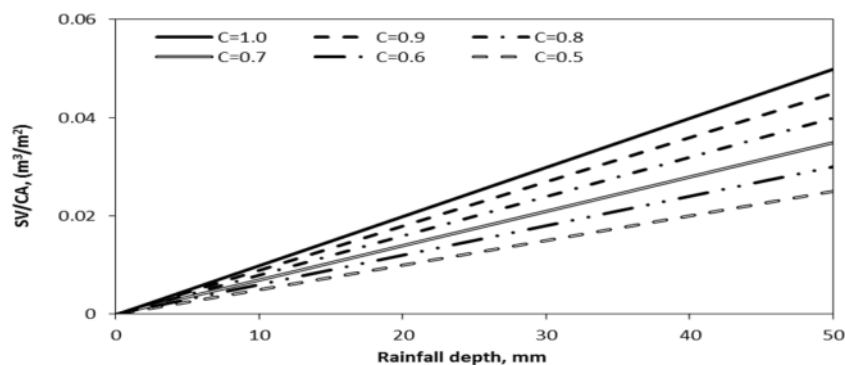


그림 3.1.65 다양한 유출계수에서 강우량과 SV/CA의 관계

아. Rain Garden의 유지관리

- Rain Garden 시설의 기능이 정상적으로 유지될 수 있도록 침강지, 빗물정원 및 침투도랑의 퇴적물, 협작물 등을 제거하여야 한다. 또한, 원활한 배수를 위한 유입 및 유출부의 협작물, 쓰레기 등은 수시로 제거하여야 한다.
- 정기적으로 시설을 점검하되 장마 등의 큰 유출이 발생한 경우에는 시설을 전반적으로 점검 하여야 하며, 그림 3.1.66은 Rain Garden 시설 유지관리를 수행하는 모습이다.



그림 3.1.66 Rain Garden 유지관리 수행

자. 하이브리드 Rain Garden 매뉴얼 개발

- 앞서 연구한 결과와 동국대학교 및 홍콩이공대학 연구결과를 종합적으로 분석하여 하이브리드 Rain garden 기술 설계 가이드라인 매뉴얼을 개발하였으며, 그림 3.1.67과 같다. 매뉴얼은 단행본으로 제본 할 예정이며 Design Concept, What is a Rain Garden, Media Selection, Rain garden system, Development of Design Criteria, Development of design criteria for the sizing of a whole system 및 Maintenance guidelines 등으로 구성되었다.

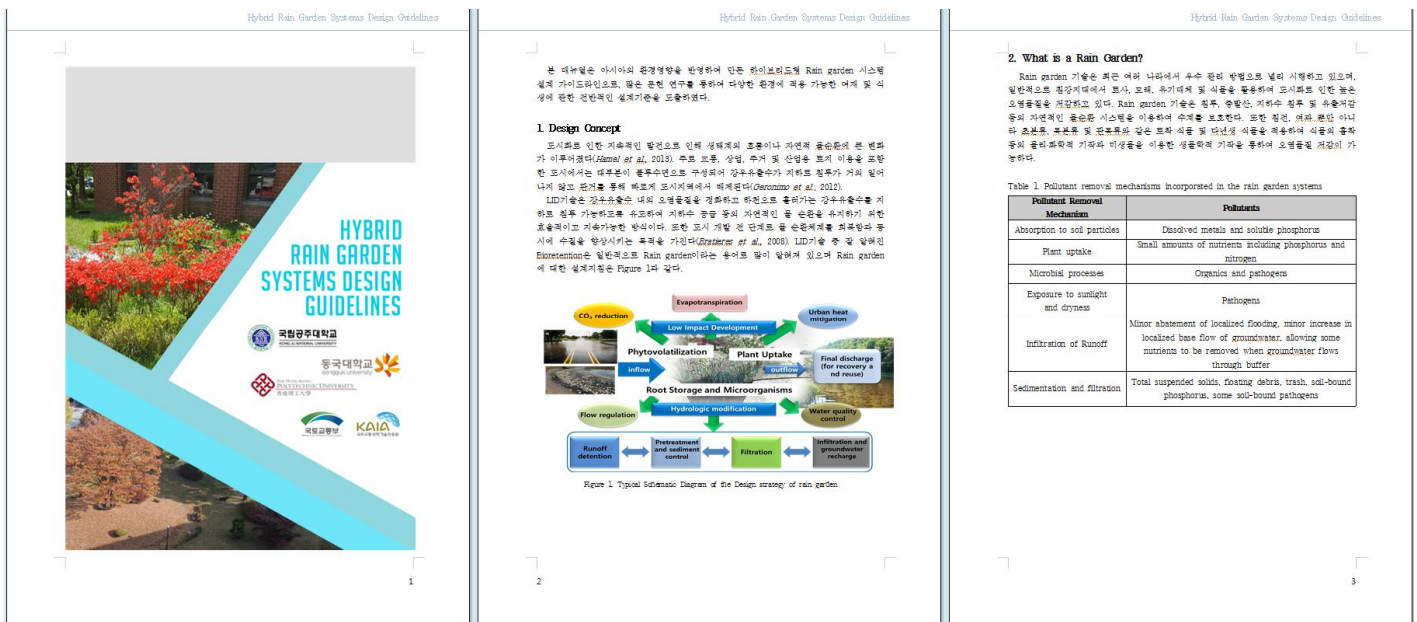


그림 3.1.67 하이브리드 Rain garden 기술 설계 가이드라인 매뉴얼 개발

제 2절 광촉매나노입자 코팅여재 기술 개발

가. 문헌 분석 및 기초조사

- 본 절에서는 우리나라의 도시지역의 대기 중 미세먼지와 이의 영향에 대한 기초자료 및 문헌 분석을 통해 미세먼지의 대기, 수환경 유출기작을 탐색하고 미세먼지와 이에 유래한 오염물질의 특성 및 미세먼지가 도시인프라에 미치는 영향을 조사하였다.

(1) 미세먼지 기초영향 조사

(가) 미세먼지의 발생원 및 유출/반응기작

- 미세먼지는 발생원, 크기에 따라 $PM_{10}(10\mu m)$, $PM_{2.5}(2.5\mu m)$ 로 구분 될 수 있고, 우리나라에서는 PM_{10} 은 미세먼지, $PM_{2.5}$ 는 초미세먼지로 구분하고 있다. 미세먼지(PM_{10})와 초미세먼지($PM_{2.5}$)는 고체와 액체 상태로 혼합되어 배출되며, 발생원은 자연적인(황사, 꽃가루 등) 배출과 인위적 활동(자동차 매연, 산업 활동에 의한 연소 및 가스배출 등)에 의해 배출되거나 생성되어 진다. 현재 미세먼지(PM_{10})보다 초미세먼지($PM_{2.5}$)가 특히 건강에 악영향을 미치는 것으로 나타나고 있으며, WHO(World Health Organization, 세계보건기구) 발표에 따르면 경유자동차의 가스에 의해 생성되는 초미세먼지($PM_{2.5}$)는 1급 발암물질로 규정되어있다.
- 먼지는 대기 중에 부유하고 있는 상태로 입자의 형태나 거동에 따라 분류 할 수 있다. 다음 표 3.2.1은 먼지의 분류로 기본적으로 물리적 파쇄에 의해 발생하지만, 산화물의 물리화학적 반응과 연소 및 인위적 활동에 의해 발생되기도 한다.

표 3.2.1 먼지의 분류 (환경부, 2005)

명칭	상태	생성과정
먼지 (dust)	고체	고체물질이 물리적 파쇄과정 등에 의해 작은 입자로 된것, 화학적 조성은 발생원 물질과 같다. 예를 들면 암석의 파쇄에 의해서 발생한 광물성분진, 곡물분진 등 입자의 크기는 초현미경적인 것부터 육안적인 입자까지를 말한다.
흙 (fume)	고체	고체물질이 증발하고, 이것이 응고한 입자, 승화 또는 금속의 산화등 물리화학반응에 의해서 발생한 입자, 공기중에서는 많은 경우 산화물로되고, 구상, 결정상으로 된다.
매연 (smoke)	액체, 고체	유기성의 물질이 연소하는 과정에서 발생한 입자, 불완전 연소물, 회분, 수분 등을 함유하는 입자에서 크기는 $0.5\mu m$ 이하의 것이 많다. ex) 담배연기
안개 (mist)	액체	액체의 분산, 증발 및 응축등에 의해 생성되는 것으로 안개, 유체상 농약의 살포, 연무 등이 있다.

- 미세먼지의 응집현상은 입자의 운동에 의해 서로 충돌하거나 부착되면서 더 큰 입자를 생성하는 과정으로 입자운동이 브라운 운동에 기인하는 경우 열응집이라하며, 중력, 정전기력, 공기역학적 효과에 의해 발생하는 경우 운동응집이라고 한다. 또한 미세먼지의 응축현상은 고온증기의 냉각에

의한 연무의 발생과 화합물의 혼합에 의해 기체가 응축되어 미세먼지 입자가 생성된다.

- 다음 그림 3.2.1은 대기 중 입자물질 변환 과정으로 $0.001\mu\text{m}$ 보다 작은 입자는 인위적으로 배출되는 가스로 가스에서 미세입자로 변환되고, 응핵영역($0.08\mu\text{m}$ 이하)과 축적영역($0.08\sim 2\mu\text{m}$)을 지나 거대입자 영역($2\mu\text{m}$ 이상)까지 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 표 3.2.2 는 미세먼지 입자 크기에 따른 비교로 세립자 크기의 응핵영역은 연소에 의해 배출되는 입자와 배출 후 바로 냉각되는 가스의 응축에 의해 생성된 입자를 말하는 것으로, 구성성분은 황산염 (SO_4^{2-}), 원소성 탄소, 중금속, 유기화합물로 구성되어있다.

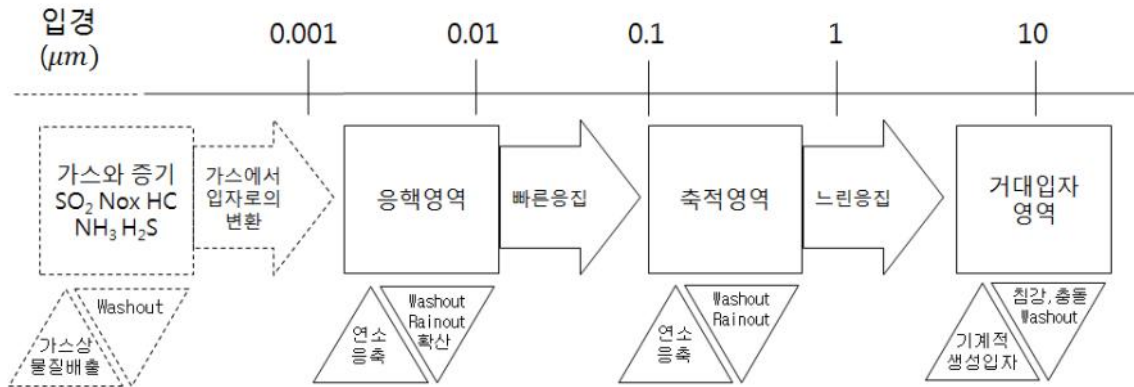


그림 3.2.1 대기 중 입자물질 변환과정(김동술과 황인조, 2002)

- 축적영역은 2개의 소 영역으로 분류 할 수 있는데, 가스 상 반응의 생성을 포함한 응축영역과 응축영역의 입자들이 물이나 황산염과 반응하여, 생성되는 액적영역이 있다. 축적영역의 구성 성분은 황산염(SO_4^{2-}), 질산염(NO_3^-), 암모늄 이온(NH_4^+), 수소이온(H^+), 원소성 탄소, 다양한 유기화합물, 중금속으로 구성되어 있다. 또한 두 가지 생성특성에 따라 발생된 미세먼지는 산화중화반응, 가스 상물질의 응축, 입자상 물질의 불균일 반응 등에 의해 2차적으로 입자가 생성된다(표 3.2.2 참조).

표 3.2.2 미세먼지입자크기에 따른 비교 (김동술과 황인조, 2002)

	Fine		Coarse
	응핵영역	축적영역	
Formed from	- 연소, 고온 공정, 대기 중 반응		
Formed by	- 응핵 - 응축 - 응집	- 응축 - 응집 - 안개, 구름 액적의 증발	
구성성분	- 황산염 (SO_4^{2-}) - 원소성 탄소 - 중금속 - 유기화합물	- 황산염 (SO_4^{2-}) - 질산염 (NO_3^-) - 암모늄 이온 (NH_4^+) - 수소이온 (H^+) - 원소성 탄소 - 다양한 유기화합물 - 중금속 (Pb, Cd, V, Ni, Cu.	- 고체상 물질 또는 액적의 분쇄, 분쇄 - 기계적 분쇄 - Spray의 증발 - 먼지의 부유 - 입자내의, 입자에 붙은 가스 반응 - 비산토양, 도로먼지 - 석탄, 기름, 목재의 연소 부산재 - HNO_3/HCl 로부터의 질산염/염화물 - 지각원소의 산화물(Si, Al, Ti, Fe) - CaCO_3 , NaCl 해염

		Zn, Mn 등)	- 꽃가루, 곰팡이 - 타이어, 브레이크 패드의 파편
발생원	- 연소 - 유기화합물, SO₂의 대기 중 변환	- 석탄, 기름, 목재 등의 연소 - NO_x, SO₂ 생성물, 터펜 등과 같은 biogenic 유기물질의 대기 중 변환 - 고온 연소과정, 제련, 제강과정	- 산업단지 먼지, 도로변 토양의 재비산 - 경작, 광산, 비포장 도로 토양의 부유 - 건설, 파괴 - control되지 않은 석탄, 기름의 연소
대기 중 체류시간 제거과정	- 수 분에서 수 시간 - 축적 영역으로의 성장	- 몇 일내지 몇 주일 - 구름 액적 및 rains out 형성 - 건식 침착	- 수 분에서 수 시간 - Fallout에 의한 건식 침착 - 강수에 의한 정화
이동거리	< 1~10s of km	100s to 1000s of Km	< 1 to 10s of Km

(나) 대기 중 미세먼지의 침적 및 수계배출

- 미세먼지의 침적은 대기 중 미세먼지가 화학/오염물질과 결합하여 지표면에 쌓이는 것으로 건식 침적은 날씨가 건조한날 발생하고, 습윤침적은 비, 눈, 안개등에 의해 젖은 상태로 침적하는 것이다. 다음 그림 3.2.2는 건식침적 및 습윤침적이 이루어지는 과정을 나타낸다.

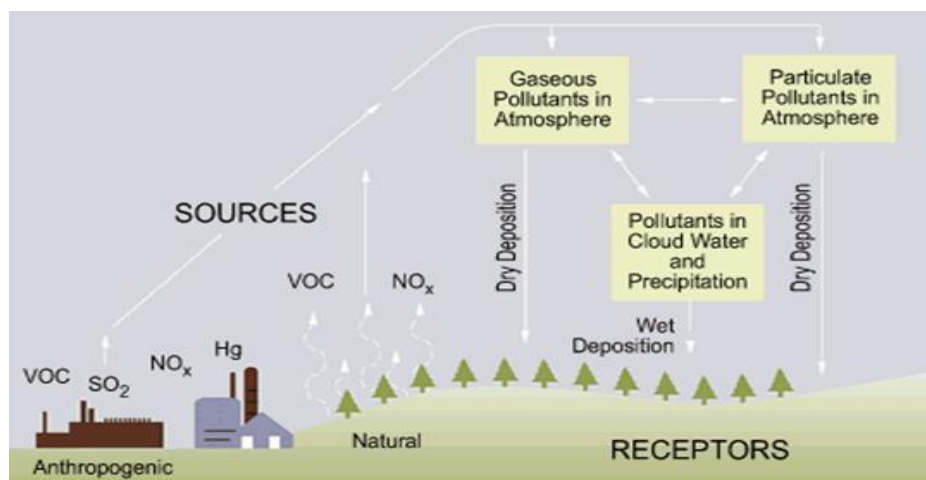


그림 3.2.2 다양한 오염물질 배출에 따른 미세먼지(습윤, 건식) 침적 과정 (Dollard 외 2명, 1983; Seinfeld 와 Pandis, 2006)

- 대기 중에서 배출된 미세먼지(PM₁₀) 및 초미세먼지(PM_{2.5})는 결국 중력에 의해 지표면에 침적하게 된다(습윤 또는 건식). 이러한 미세먼지의 침적과 유역 내에서의 차량 운행 등 다양한 인위적 활동으로부터 형성되는 입자상 물질의 건기 시 노면 축적기작을 “Buildup”이라 한다. 이렇게 노면에 축적된 입자상 물질은 기상조건에 따라 재부상하기도 하지만 강우발생시 강우유출수에 의한 씻김 현상으로 결국 수계로 유입하게 된다. 이러한 비점오염물질의 유출기작을 “Wash-off”라 한다. 지표면에 침적된 미세먼지(PM₁₀)는 일종의 비점오염원으로 미세먼지에 부착되어있는 중금속 및 황산염, 질산염은 독소물질로 하천이나 호소에 유입될 경우 수생태계를 파괴 할 수 있다. 또한 산화물은 사회 인프라에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

(다) 국내 미세먼지 발생현황 및 화학적 특성

- 우리나라에서는 미세먼지(PM₁₀)의 대기환경기준이 1995년에 제정되었지만, 총부유먼지(TSP, total suspended particle)를 기준으로 설정되어있어 미세먼지(PM₁₀)의 저감은 큰 효과를 보지 못했다. 이에 환경부에서는 특히 미세먼지(PM₁₀)의 농도가 높았던 수도권 지역의 대기환경 개선을 위해 수도권 대기환경개선에 관한 특별법을 제정('03.12)하였고 1차 수도권 대기환경관리 기본계획을 수립('05.11)하였다. 1차 미세먼지(PM₁₀) 저감대책 결과 수도권의 2001년과 2014년의 미세먼지(PM₁₀)를 비교해보면 미세먼지(PM₁₀)가 38.7% 감소하였다. 하지만 현재 도시지역에서는 고농도로 오랜 시간 지속되는 초미세먼지(PM_{2.5})가 더 큰 문제로 부각되고 있으며, 2000년 이후 수도권지역에서 발생하는 초미세먼지(PM_{2.5})는 더욱 더 심각해지고 있는 실정이다.

(라) 국내 미세먼지 발생현황

- 다음 그림 3.2.3은 환경부에서 2006~2013년 사이에 측정한 주요도시 및 권역별 미세먼지(PM₁₀) 변화추이를 나타낸 것으로, 장기적으로는 감소하고 있으나 최근(2013년) 증가추세를 나타내고 있다. 지역별 미세먼지(PM₁₀) 농도를 살펴보면 2006년은 인천, 경기, 서울 순으로 높은 미세먼지(PM₁₀) 농도를 보이며, 2007년부터 경기, 인천, 충북이 가장 높은 미세먼지(PM₁₀) 농도를 나타내고 있다. 2011년을 제외한 2008년~2013까지 충북지역이 경기, 인천 지역보다 높은 농도의 미세먼지(PM₁₀)가 형성되었으며, 대체적으로 한반도의 남쪽지역인 제주, 경남, 충남, 전남, 광주, 대전지역은 비교적 낮은 미세먼지(PM₁₀) 농도를 나타내고 있다. 그림 3.2.4은 2010~2013년 계절별 미세먼지(PM₁₀) 변화 추이를 나타낸 것으로, 봄(3,4,5,월), 여름(6,7,8월), 가을(9,10,11월), 겨울(12,1,2,월)로 구분하였다. 측정된 모든 기간에서 봄, 겨울이 여름, 가을에 비해 높은 미세먼지(PM₁₀) 농도를 보이고 있고, 비슷한 농도를 보이지만 겨울보다는 봄에 미세먼지(PM₁₀)가 많이 발생하는 것으로 나타난다. 그 이유로는 봄과 겨울철 모두 자연적 발생원인인 황사, 꽃가루의 영향과 겨울철은 기온이 떨어지면서 차량운행 및 난방 등 인위적으로 활동이 원인일 것으로 판단된다.

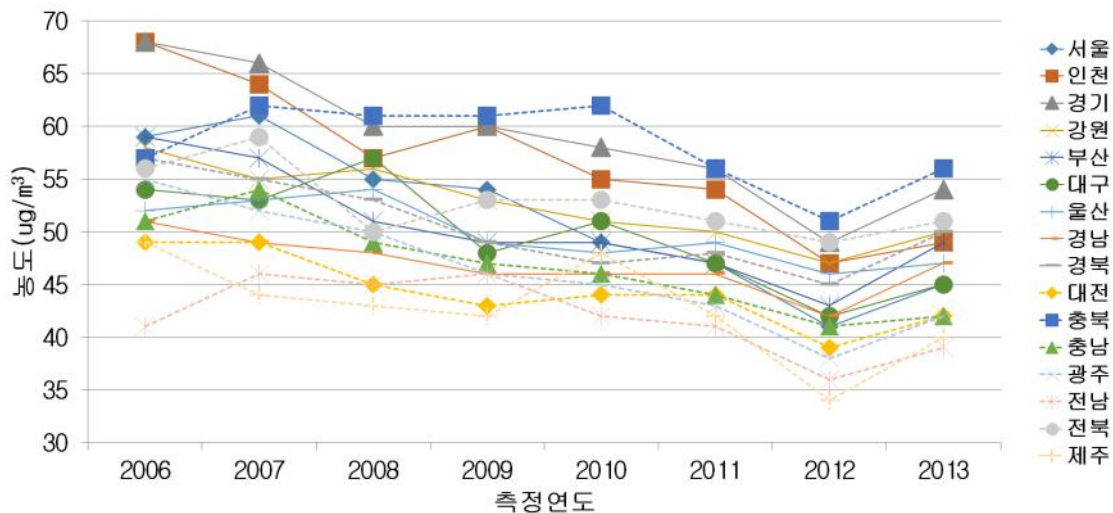


그림 3.2.3 주요도시 및 권역별 미세먼지 농도변화

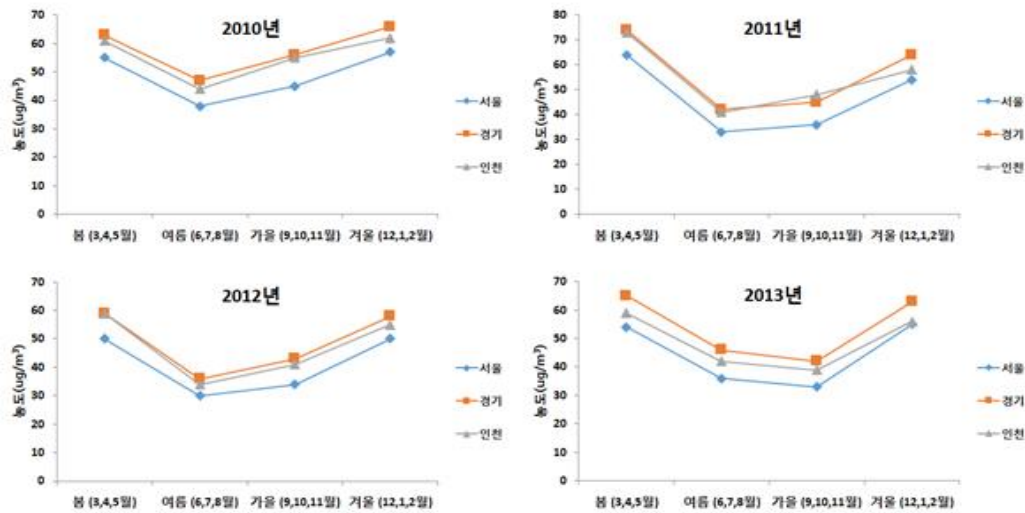


그림 3.2.4 최근 4년간의 주요지역 계절별 미세먼지(PM₁₀) 농도 추이

- 미세먼지(PM₁₀)의 경우 환경부와 정부에서 지속적인 관리와 분야별 관리대책에 의해 감소하는 경향을 보이고 있지만, 현재 수도권 지역에서는 고농도에 오랜 시간 지속되는 초미세먼지(PM_{2.5})가 가장 큰 대기환경의 문제점으로 분석된다. 다음 그림 3.2.5는 서울시 기후환경본부에서 제공하는 자료로 2013, 2014년 초미세먼지(PM_{2.5}) 발령횟수를 나타내는 그래프이다. 2014년은 2013년에 비해 약 2배정도 많은 횟수의 초미세먼지(PM_{2.5}) 주의보 예비 및 주의보 발령이 실시된 것을 알 수 있다.

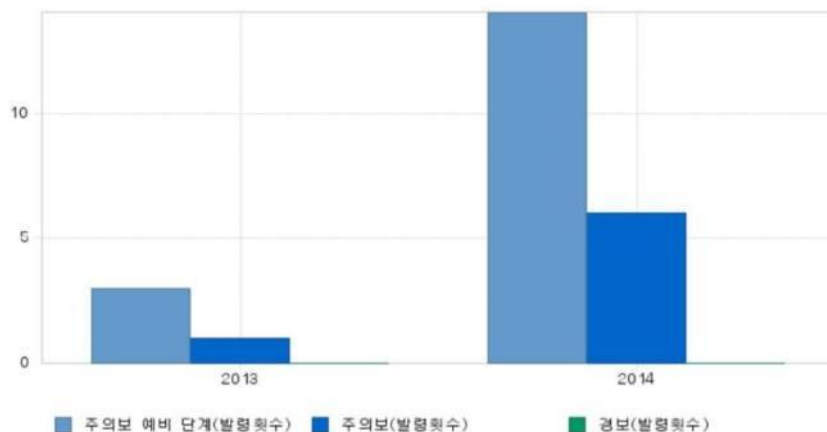


그림 3.2.5 서울시 초미세먼지((PM_{2.5}) 주의보 및 경보 발령횟수(서울특별시 대기환경정보 <http://cleanair.seoul.go.kr/main.htm>)

- 다음 표 3.2.3은 국립환경과학원에서 2010년~2012년까지 3년간 서울시 은평구 불광동에 있는 수도권 대기오염 집중측정소에서 측정한 고농도 미세먼지 발생특성을 나타낸 것으로 미세먼지(PM₁₀)의 시간 평균농도가 일평균환경기준인 100 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ 이 2시간이상 지속된 사례를 고농도로 판단하여 추출한 값이다. 표3을 살펴보면 초미세먼지(PM_{2.5})의 평균 발생농도가 55.5 $\mu\text{m}/\text{m}^3$, 62.6 $\mu\text{m}/\text{m}^3$, 79.7 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ 로 높게 형성 될 뿐 아니라 지속기간 또한 상당히 길어 도시 인프라 뿐만 아니라 사람에게도 치명적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

표 3.2.3 서울 대기오염 집중측정소 초미세먼지(PM_{2.5}) 발생특성

발생연도	2010	2011	2012
발생횟수	35	17	36
평균 미세먼지 발생 지속시간 (hr)	15.9	20.7	9.6
PM2.5 평균 발생농도 ($\mu\text{m}/\text{m}^3$)	55.5	62.6	79.7
PM2.5 최소값 발생농도 ($\mu\text{m}/\text{m}^3$)	13.9	19.3	17
PM2.5 최대값 발생농도 ($\mu\text{m}/\text{m}^3$)	132.3	98.6	136.0

- 다음 그림 3.2.6는 서울시에서 연도별 이산화질소(NO₂)의 농도를 나타낸 것으로, 이산화질소(NO₂)는 대기환경의 5대 오염물질 중 하나이다. 2007년부터 2012년까지 이산화질소(NO₂)가 줄어드는 경향을 보이지만 2013년부터 다시 증가하는 경향을 보인다. 또한 모든 측정연도에서 대기환경기준인 0.03ppm 보다 높은 농도를 배출되기 때문에 적절한 관리가 필요한 것으로 사료된다.

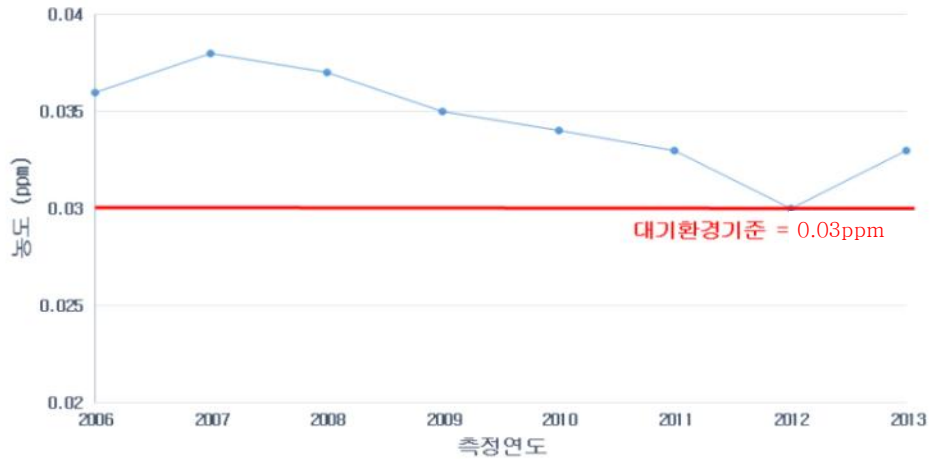


그림 3.2.6 서울시 연간 이산화질소(NO₂) 농도 변화 (환경부 에어코리아 DB)

(마) 대기 중 미세먼지의 화학적 특성

- 환경부의 수도권 대기환경 개선의 노력으로 인해 미세먼지(PM₁₀)는 많은 저감을 이루었지만, 도시화가 많이 진행된 지역에서 고농도 미세먼지 현상은 해마다 증가하고 있다. 고농도 미세먼지 현상은 황사로 인해 발생하기도 하지만, 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})로 인해 안개나 연무가 동반하여 발생되기도 한다. 본 절에서는 선행연구 조사를 통해 국내 수도권지역의 고농도미세먼지 현상 시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})의 화학적 특성을 살펴보았다. 다음 그림 3.2.7은 국립환경과학원에서 2010년~2012년까지 3년간 서울시 은평구 불광동에 있는 수도권 대기오염 집중측정소에서 측정한 자료로 (a)는 측정된 전체기간의 초미세먼지(PM_{2.5})의 평균성분조성을 나타낸 것이며, (b)는 고농도 미세먼지 발생 시 측정한 초미세먼지(PM_{2.5})의 평균성분조성을 나타낸 것이다. 고농도 미세먼지 발생 시 초미세먼지(PM_{2.5})는 황산암모늄과 질산암모늄의 구성성분비가 증가하는 것을 볼 수 있다. 황산암모늄과 질산암모늄은 이차 에어로졸의 주요성분으로 알려져 있다.

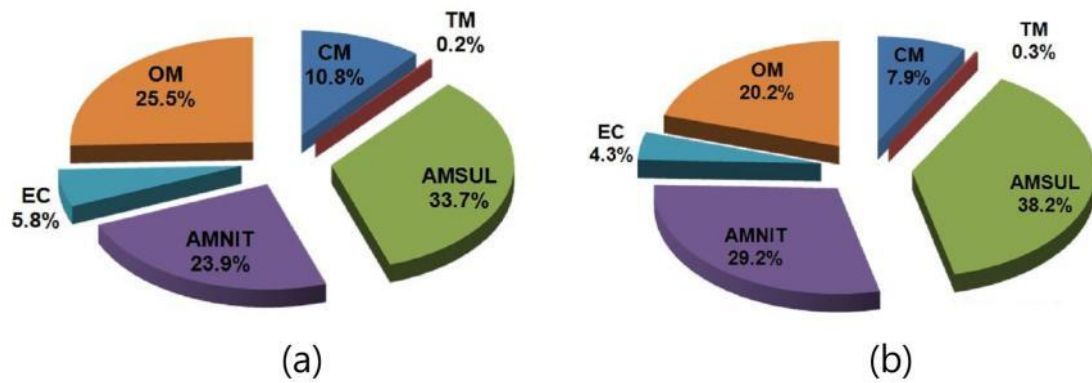


그림 3.2.7 수도권 초미세먼지(PM_{2.5}) 평균성분조성(환경부, 2013)

토양유출성분(CM), 미량금속성분(TM), 유기물질(OM), 황산암모늄(AMSUL), 질산암모늄(AMNIT)

- 한편, 임지영(2013)은 서울 구의동의 대기측정소에서 측정한 초미세먼지(PM_{2.5})의 중금속 농도를 분석하였다. 아래 그림 3.2.8에 분석된 중금속별 기하평균농도(Geometric mean) 및 비율을 나타내었다. 전체적인 구성을 보면 Fe과 Al이 가장 높은 비율을 차지하고 있다. Fe과 Al은 자연적으로는 암석의 풍화에 의해 발생하고, 인위적으로는 산화철의 비산, 석탄에 의해 발생된다. Al은 자연적인 미세먼지 발생 시 많이 포함되어 있는 중금속으로 토양기원 물질이다. 그 다음 많은 비율을 차지하고 있는 중금속은 Zn으로 자동차 운행 시 타이어의 마모에 의해 배출이 되며, 도시화가 많이 진행된 지역은 차량 운행량이 많기 때문에 Zn의 구성 비율이 높은 것으로 판단된다. Cu, Pb, Ni, Mn, Cr은 Fe, Al, Zn에 비해 적은 비율로 초미세먼지(PM_{2.5})에 포함되어 있다.

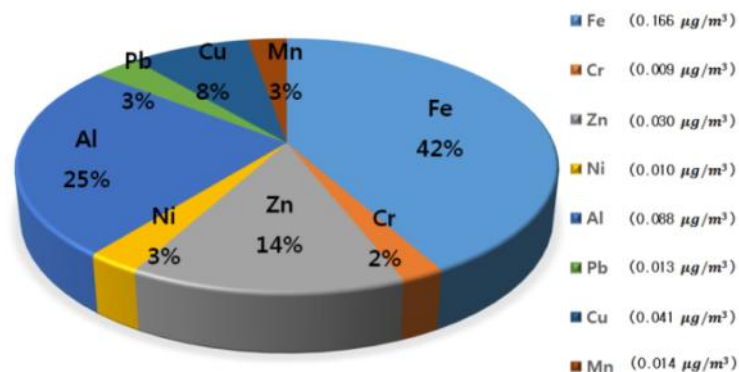


그림 3.2.8 서울 구의동 대기측정소에서 측정한 초미세먼지(PM_{2.5}) 구성 비율 및 기하평균농도

(바) 강우유출수의 화학적 특성

- 강우 발생 시에 노면에서 발생하는 2 μ m이상의 거대입자 및 이에 부착된 오염물질, 그리고 대기 중의 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})가 건식침적 및 습윤침적을 통해 노면에 축적된 후 강우유출수와 함께 배출된다. 특히 도시지역은 100% 불투수층으로 구성된 토지(도로, 주차장)가 많아 강우 시 높은 농도의 비점오염물질이 배출되기 때문에 수생태 및 수환경 보호를 위해 적절한 제어 및 관리가 필요하다. 그림 3.2.9는 국내외 도시지역에서 배출되는 강우유출수 내 입도분포 자료로 입도크기 범위는 1 μ m-1000 μ m 분포를 보인다. 특히 도시지역에서 발생하는 대표적인 오염물질로 중금속류와 PAHs등 유기성 오염물질이 있다. 이러한 중금속류 및 유기성 오염물질은 자동차의 차체나 타이어 등의 마모로부터 발생하는 입자상 물질과 자동차 오일이나 윤활류, 배출가스 등을 통해 발생하는 미세먼지에서 유래한다. 강우유출수내 중금속 및 유기성 오염물질의 성상에 관련된 국내외 다양한 문헌이 존재하지만 본 보고서에서는 이은주 등(2006)이 측정한 고속도로 강우유출

수내의 중금속 분포(아래 그림 3.2.9 참조)와 Lau 등(2009)의 연구 결과 중 다양한 비점오염원에 대한 PAHs 자료를 제시하였다 (아래 그림 3.2.10 참조).

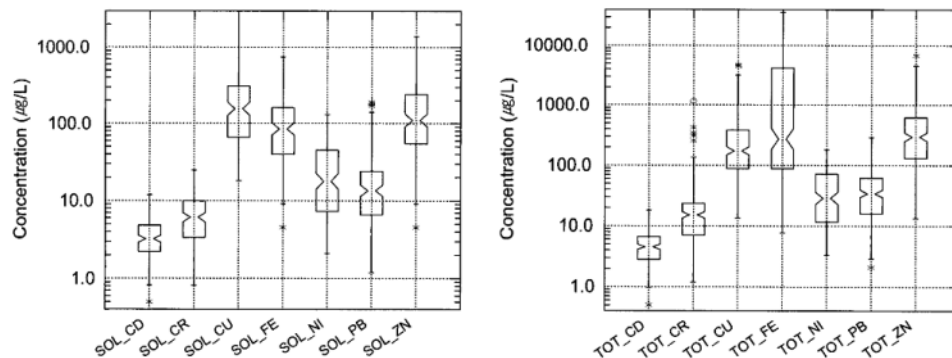


그림 3.2.9 고속도로 강우유출수내 중금속 농도 분포(이은주 등, 2006) (SOL=soluble, TOT=total)

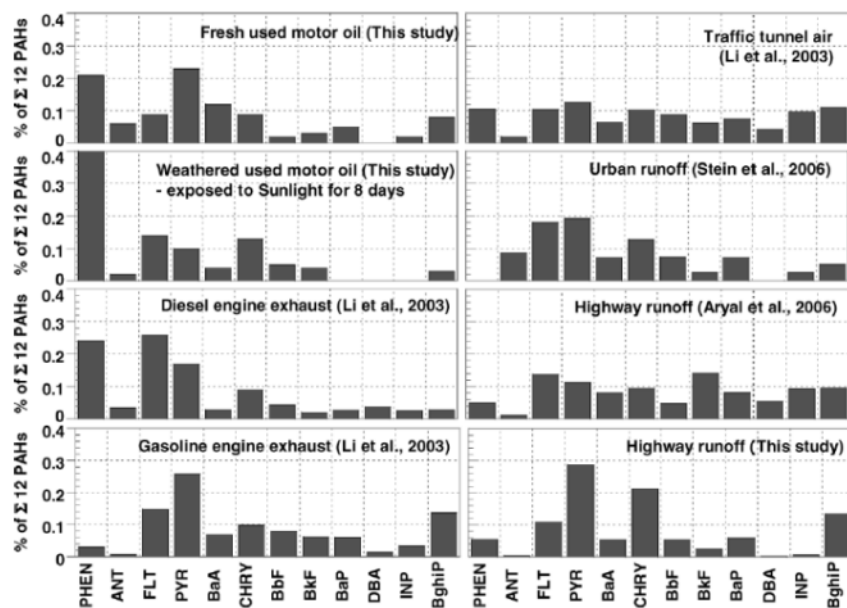


그림 3.2.10 오염원에 따른 12종의 PAHs 물질의 농도분포 (Lau 등, 2009)

(2) 미세먼지 도시인프라 영향 조사

(가) 대기오염원의 배출 및 영향

- 인간의 인위적 활동(산업활동 및 자동차 배기가스등)에 의해 배출되는 대기오염물질은 고체 및 액체 상태로 혼합되어 배출되며, 다양한 형태로 사회기반시설에 영향을 미치고 있다. 특히 SO₂(이산화황), NO_x(질소산화물) 등 인위적 활동에 의해 배출되는 대기오염물질은 대기 중 다양한 반응기작을 통해 미세먼지 형태로 생태계 및 사회기반시설에 영향을 미치고 있다. 이러한 대기오염물질들은 자연환경에서 대기와 토양 및 지표수에 산성강화(acid deposition)되어 축적되며, 그 형태는 아래와 같이 구분 할 수 있다.

- 대기에서의 부식 (atmosphere corrosion) : 오염원의 건성침적(dry deposition)과 습윤침적(wet deposition)이 직접적으로 사회기반시설 및 구조물에 영향을 주는 것.
- 수분과 토양의 부식 (water and soil corrosion) : 대기오염 물질에 의해 수분과 토양이 산성화 되어 간접적으로 사회기반 시설 및 구조물에 영향을 주는 것.

- 건성침적은 대기 중 입자들, 즉 전구물질이 중력에 의해 하강하여 지표면, 식생, 사회구조물 등에 축적되어 영향을 미치며 지역적으로 오염원 배출이 많은 곳에서 더 많이 발생된다. 습윤침적은 강설 및 강우에 의해 산성 물질이 침강되는 것으로 산성비의 형태로 많이 나타나며, 산성비는 생태계뿐만 아니라 고대건물 및 사회기반시설에 심각한 훼손을 발생시키는 주요원인이 되고 있다. 강우나 강설로 발생하는 습윤침적은 발생특성 때문에 오염이 발생하는 지역 외 다른 지역에도 오염의 영향을 미칠 수 있다. 또한 대기 중 중금속의 경우 건성침착 및 습윤침적에 의해 토양에 축적되어 강우나 강설 시 지표수 및 지표면을 오염시킨다. 오염된 지표수는 결국 더 먼 지역의 생태계에도 영향을 미치며, 오염된 토양의 경우 차량 운행 및 인간의 산업 활동에 의해 오염원이 더 먼 지역으로 이동하여 영향을 미칠 수 있다.

(나) 산성강하물의 배출과 거동

- 대기 오염물질 중 가장 큰 비중을 차지하며, 가장 치명적인 영향을 미치는 산성강하물(SO_2 , NO_x)의 거동은 앞 절에서 설명했듯이 건성침적과 습윤침적으로 구분 할 수 있다. SO_x (황산화물, sulfur oxides) 중 SO_2 (이산화황, sulfur dioxide)는 강우 시 빗물에 잘 녹아들지 않기 때문에 건성침적으로, 같은 황산화물 이지만 SO_4^{2-} (황산이온, sulfate)은 습성침적으로 배출된다. NO_x (질소산화물, nitrogen oxide)의 경우 NO (일산화질소, nitrogen monoxide)는 건성침적되며, NO_2 (이산화질소, nitrogen dioxide), NO_3^- (질산이온, nitrate)은 강우나 강설 시 빗물에 녹아 습윤침적으로 배출된다. 대기오염물질이 배출되어 산성강하물로 지표면으로 침적되기 까지 다양한 강우 및 강설 영향조건 그리고 배출원으로부터의 거리나 시간에 따라 오염물질의 형태 변화가 발생한다. 예를 들어 황산화물의 경우 일반적으로 배출 시 대부분 SO_2 의 형태로 배출되지만, 먼 거리를 이동하다 보면 SO_4^{2-} 로 산화되어 습윤침적 형태, 즉 산성비로 많이 배출된다.

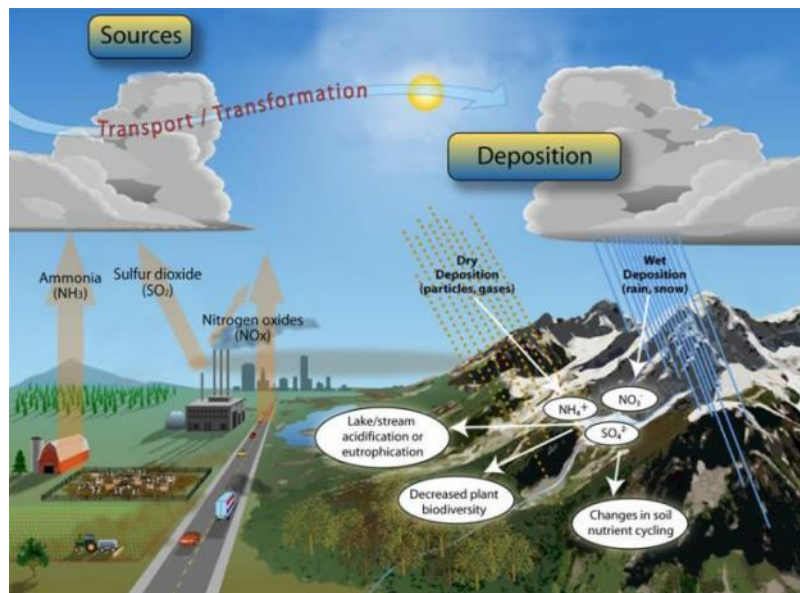


그림 3.2.11 대기오염 배출 및 거동 (www.nature.nps.gov, U.S Department of Interior)

(다) 대기오염물질에 의한 영향

① 대기부식 (atmospheric corrosion)

- 대기부식(Atmospheric corrosion)은 대기에서 대기오염물질과 물, 산소, 기상학적 인자 등 다양한 요소에 의해 일어나는 부식을 말한다. 기상학적 영향인자는 온도, 상대습도, 강우, 강설 등이 있고 이 중 가장 결정적인 인자는 상대습도이다. 또 다른 중요 인자로 공기 중 염분량, 자외선-복사열, 공기 중 수분의 결빙, 미생물의 활동 등도 대기부식에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

- 인위적 활동에 의해 발생하는 주요 대기오염물질은 SO₂, NO_x 등이 있으며, SO₂의 경우 다양한 연구를 통해 여러 물질의 부식에 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있고 NO_x는 특히 차량운행 중발생되는 오염물질로 최종적으로 O₃의 농도를 증가시킨다. 또한 SO₂와 NO₂ 그리고 SO₂와 O₃는 서로 상승작용(Synergistic corrosive effect)을 일으켜 더 빠른 속도의 부식을 발생시키며, 복잡한 대기오염의 형태로 배출되고 있다. 이와 같이 다양한 형태의 대기오염물질에 의한 대기부식으로 사회기반구조의 훼손이 발생되며 인간 및 동식물에게도 큰 영향을 미치고 있다.

② 토양과 지표수의 부식 (water and soil corrosion)

- 산성비의 형태로 지표면에 침적되는 대기오염물질은 숲이나 토양, 지표수등을 산성화 시킨다. 산성화된 토양이나 지표수는 식생 및 동식물 나아가 인간까지 큰 영향을 미칠 수 있다. 또한 NO₂는 이차오염물질로 O₃를 생성하기 때문에 사람의 호흡기질환에 영향을 미치는 것을 알고 있다. SO₂의 경우 빗물에 잘 녹지는 않지만, 다른 대기오염물질과 비교해 낮은 농도로도 동식물 및 인간의 건강에 악영향을 미치는 주요 원인 중 하나이다. 아래 그림 3.2.12은 런던 스모그사건 당시 기관지염에 의한 사망률에 따른 먼지의 양과 SO₂의 농도를 보여주고 있다. 그래프에서 보는 것과 같이 대기오염에 의한 건강의 피해를 직접적으로 보여주는 사례이다.

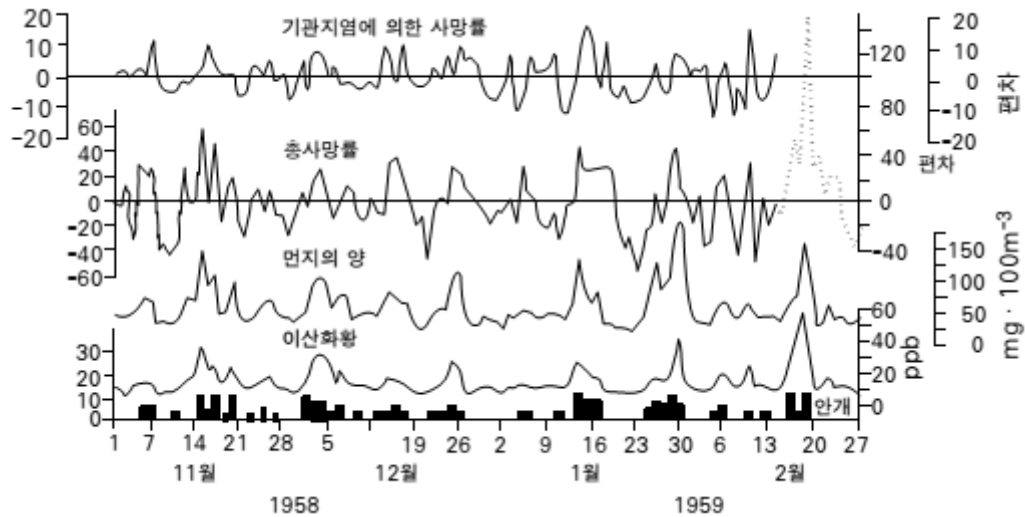
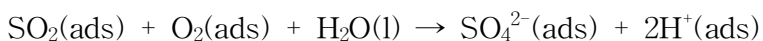


그림 3.2.12 런던스모그 당시(1958-59년) 평균 SO₂ 농도(ppb), 먼지강하량(mg·100m⁻³), 안개일수, 총 사망률 및 기관지염에 의한 사망률 (김준호, 2007)

(라) 대기오염물질별 거동 및 영향

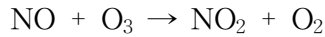
① SO_x

- S(황, Sulphur)은 화학연료(이산화황, sulfur dioxide, SO₂) 사용 시 발생하는 물질로 대기 중에 배출되며, SO₂는 대기 중에서 먼저 SO₃(삼산화황, sulfur trioxide)로 산화되고, 다음 SO₄²⁻(황산이온)로 산화된다. 이런 황화합물을 황산화물이라 한다. SO_x는 대부분 SO₂형태로 지표면에 배출되며, 건성침착 및 습윤침적으로 지표면 및 사회기반시설 구조물에 침적된다. 침적된 SO₂는 시간이 흐른 후 아래와 같은 식으로 SO₄²⁻로 전환되어 영향을 미친다. 또한 침적된 물질에 Fe, Mn, Cu가 포함되어있을 경우 이와 같은 물질들이 촉매로 작용해 SO₂가 SO₄²⁻로 더 빠른 속도로 전환되어 부식을 발생시킨다.

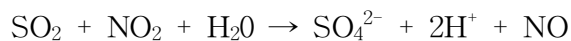


② NO_x

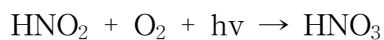
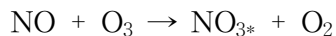
- NO_x 또한 화학연료 연소 시 발생하는 물질로, 그 중 NO 가 차지하는 비율이 높다. NO 는 대기 중에서 짧고 빠른 시간에 반응하여 NO₃* (질산염 라디컬, nitrate radical)가 된다.



- 물질의 표면에 침적되는 양은 NO₂ 가 SO₂ 보다 훨씬 적은데, 이 같은 사실은 부식성물질 (corrosion material)을 살펴보면 알 수 있다. 이처럼 NO₂ 는 SO₂ 에 비해 물질에 미치는 영향이 적지만, 유기성 재료(organic material)인 polymer 와 textile 에는 높은 영향을 미치고 있다. 또한 SO₂ 와 NO₂ 는 서로 상승작용을 발생시키며, 이러한 효과는 금 또는 납 표면에 SO₂ 와 NO₂ 가 침적되어 물과 만나 산화해 SO₄²⁻ 가 생성되는 과정에서 알 수 있다. 또한 Zn 와 석회질물질도 표면에서 SO₂ 가 침적되어 산화작용으로 SO₄²⁻ 가 될 때 NO₂ 의 촉매 역할로 SO₄²⁻ 가 더 빨리 생성된다. 이와 같은 상승작용의 화학식은 아래 식과 같다.

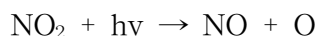


- 복합적인 오염물질의 반응에 의해 NO_x가 산화하며, 그 결과로 HNO₃ 가 가스형태로 생성된다. 또한 HNO₂ 가 대기 중 광반응에 의해 HNO₃ 를 생성하기도 한다. 반응식은 아래와 같다.

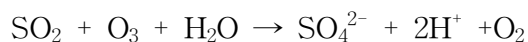


③ O₃

- 대류권 내 오존은 인간이 배출하는 인위적인 전구물질(NO_x)의 광반응에 의해 발생하는 이차오염 물질로 천연고무, 플라스틱 물질, textile, 페인트로 코팅된 물질에 영향을 미친다. 오존의 농도를 조절하기 위해 NO_x 와 휘발성 유기 화합물(VOC, volatile organic compounds)의 배출 제한이 필요하다. 때문에 차량의 경우 운행 시 촉매변환기(catalytic converter)를 설치하여 사용하면 유해한 배기가스인 HC(탄화수소), CO(일산화탄소) 및 NO_x(질소산화물)가 무해한 성분으로 변환되어 오존의 농도를 감소시킬 수 있다.



- 오존은 앞서 언급했듯이 SO₂ 와 상승작용을 통해 특히 Zn, Cu, Ni, 석회질물질들을 더 빨리 부식시킨다. 이러한 상승작용으로 인해 Zn, Cu, Ni로 이루어진 사회기반시설 표면에 침적된 SO₂ 가 O₃ 와 만나면 상승작용에 의해 더 빠른 부식·훼손이 발생한다. SO₂ 와 O₃ 의 상승작용에 따른 반응식은 아래와 같다.



- 그림 3.2.13은 SO₂, NO₂, O₃ 을 Zn 표면에서 각각의 조합에 따라 노출시켜 상승작용의 효과를 실험으로 나타낸 그래프로 SO₂, NO₂, O₃ 가 각각 독립적으로 반응할 때보다 SO₂ + O₂ 와 SO₂ + NO₂ 가 Zn 표면에서 더 많은 부식을 일으키는 것을 알 수 있다.

(마) 대기오염에 따른 도시인프라의 부식

① 산성강하물이 다양한 건축재에 미치는 영향

- 전 세계 여러 연구자들이 다양한 연구와 실험실 실험을 통해 대기 중 오염물질이 사회기반시설에 미치는 영향을 연구하였다. 특히 International cooperative programmes on Effects on Materials including Historic and Cultural Monument(ICP Materials)에서 1987년부터 8년간 12개 유럽나라와 미국 및 캐나다의 39개 지역(test sites)에서 대기오염물질(SO_2 , NO_x)과 오존이 기상인자에 따라 다양한 물질을 부식시키는 영향을 정량적으로 평가하였다.

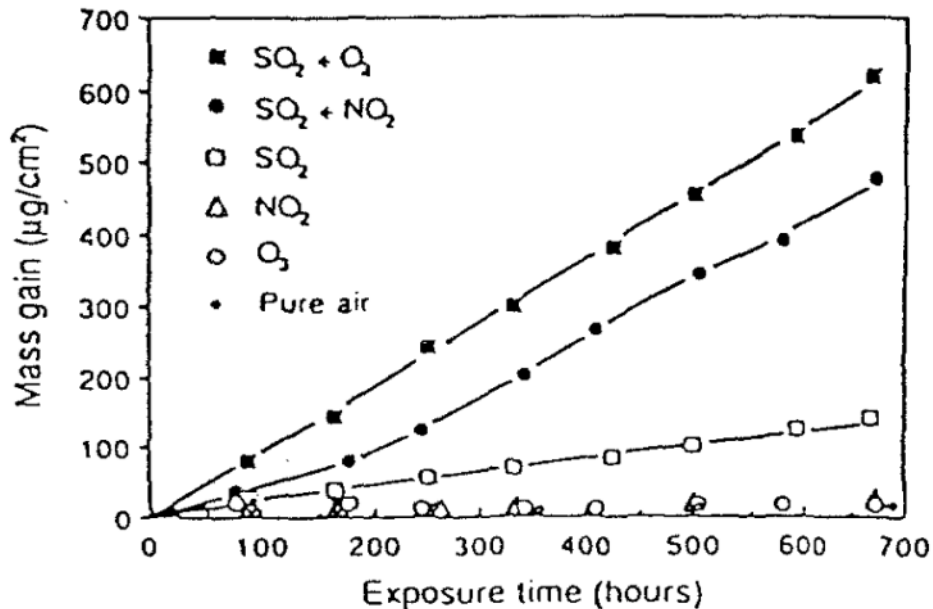


그림 3.2.13 Zn 표면에 노출 된 O_2 , NO_2 , O_3 의 노출시간에 따른 부식

- 해당 연구지역의 강우자료를 통한 대기오염물질의 건성침적과 습윤침적의 특성별로 구분하였으며, 온도와 상대습도를 이용해 습윤기간을 계산하였다. 대기오염에 영향을 받는 대상 물질은 크게 네 가지 그룹으로 나누었고 다음과 같다. 1. 건설에 사용되는 금속(Structural metals): 철(steal), 내후 성장재(weathering steel), Zn, Al, Cu, 청동주물(cast bronze), 2. 돌로 만들어진 물질(Stone matarials): 포틀랜드 시멘트(Portland limestone), White Mansfield dolomitic sandstone, 3. 페인트로 코팅된 물질(Paint coatings): 알키드멜라민으로 코팅된 강철(Coil coated steel with alkyd melamine), 실리콘 알키드수지페인트가 코팅되어 있는 강철(steel with silicon alkyd paint), 알키드수지페인트가 칠해져 있는 나무(wood with alkyd paint system), 아크릴레이트(acrylate), 4. 전기가 흐를 수 있는 물질(electric conduct materials): 니켈, 구리, 은, 얇은 금속 스트립(thin as metallic strips)
- 모니터링 지역에서 위와 같은 샘플을 4년간 노출 시킨 후 대기오염의 부식 영향을 평가하였고, 결과의 균일한 통계적 처리를 위해 단계적 회귀분석(stepwise linear regression)을 실시하였다. 그 결과는 표 3.2.4로 회귀식과 R^2 값을 도출하였다. 건설 시 사용되는 강재의 관계식을 보면 습윤기간과 SO_2 , O_3 의 농도가 포함되어있다. 구리의 경우 습윤기간이 중요한 인자로 나타나지 않았다. 하지만 구리나 아연의 경우 결론적으로는 노출기간이 8년 이상 된다면 거의 대부분 부식 될 것이다. 건성침적은 거의 모든 재료에서 상당한 영향을 미치고 있으며, SO_2 또한 대부분의 물질에 강한 부식의 영향을 주고 있다. NO_2 의 영향은 어떤 물질에도 나타나지 않았는데, 실험실에서 검증된 NO_2 와 SO_2 의 상승효과는 모니터링 지역에서는 나타나지 않았다. 하지만 모니터링 지역에서 4년간의 다양한 물질의 노출실험은 SO_2 와 O_3 의 상승효과를 잘 입증하였다.
- 습윤침적의 영향은 바람과 비에 노출되어진 아연과 구리에서만 나타났으며 H^+ 가 가장 중요한 인자로 나타났다. 바람과 비에 노출되어 있던 석회석 샘플의 감소율 관계식에 나타난 인자를 살펴보

면 SO₂ 의 건성침적과 습윤기간 그리고 비의 산성도 부하율(load of rain acidity)이다. 바람에만 노출된 석회석 샘플은 건성침적에 의해 무게가 증가하였고, SO₂ 의 농도와 습윤기간 또한 샘플의 무게가 증가한 것에 영향을 미쳤다.

- 전기가 흐를 수 있는 물질(electric conduct materials)은 특수 제작한 알루미늄 박스에서 대기 중에 노출 시켰으며, 그 결과 다음과 같은 식을 도출 하였다. [${}^4\text{ML}_{\text{ni}} = 5.5 + 15.8[\text{SO}_2]$ R2 = 0.78, n = 39] 4년간 노출된 니켈 샘플은 무게가 증가하였으며, SO₂ 와 강한 상관성을 가지는 것을 알 수 있다. 페인트로 코팅된 샘플들은 4년의 실험기간으로는 환경영향인들이 샘플에 미치는 영향을 정량적으로 판단하기는 힘들었다.
- 그 후도 ICP에서는 계속적으로 대기 중 오염물질이 다양한 물질에 미치는 영향을 연구하였고, 2009년 까지 전 세계 다양한 지역의 모니터링 지역에서 노출실험을 실시하였다. 그 결과 아래 그림 3.2.14와 같이 처음 모니터링을 시작한 1987년을 기준으로 SO₂, NO₂, O₃ 현황을 나타내는 그래프를 제시하였다. 그림 3.2.14을 보면 NO₂ 와 SO₂ 는 모니터링을 시작한 후 점차 감소하는 경향을 보이지만, 1990년대 이후 O₃ 는 증가하는 경향을 보이고 있다. 결국 O₃ 는 NO_x 에 의해 생성되는 2차 오염물질로 O₃ 의 대기 중 농도를 낮추기 위해, 원인 물질인 NO_x 를 제어해야 한다.

표 3.2.4 물질 별 단계적 선형회귀분석 결과.(Kucera 와 Fitz, 1995)

내후성강재(Weathering steel)	R2	n
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 85 + 0.25\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3] + 432\text{Tow}$	0.67	34
${}^4\text{ML}_{\text{sh}} = 106 + 0.54\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3]$	0.59	34
아연(Zinc)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 14.5 + 0.043\text{Tow} + 80\text{Rain}[\text{H}^+]$	0.83	24
${}^4\text{ML}_{\text{sh}} = 5.5 + 0.013\text{Tow}$	0.72	24
알루미늄(Aluminum)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 0.85 + 0.0028\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3]$	0.49	33
구리(Copper)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 19.3 + 0.011\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3] + 162\text{Rain}[\text{H}^+]$	0.42	32
동(Bronze)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 11.8 + 0.047\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3]$	0.59	34
${}^4\text{ML}_{\text{sh}} = 5.3 + 0.024\text{Tow}[\text{SO}_2][\text{O}_3]$	0.52	34
석회석(Limestone)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 34.4 + 5.96\text{Tow}[\text{SO}_2] + 388\text{Rain}[\text{H}^+]$	0.66	34
${}^4\text{MI}_{\text{sh}} = 2.536 + 0.80\text{Tow}[\text{SO}_2]$	0.40	34
사암(Sandstone)		
${}^4\text{ML}_{\text{unsh}} = 29.2 + 6.27\text{Tow}[\text{SO}_2] + 480\text{Rain}[\text{H}^+]$	0.63	34
${}^4\text{ML}_{\text{sh}} = 2.84 + 0.88\text{Tow}[\text{SO}_2]$	0.69	34

${}^4\text{ML}$ = 시료의 감소, ${}^4\text{MI}$ = 시료의 증가 (4년간 해당지역에서 시료를 노출 한 후 시료변화량) (g/m²)

unsh, sh = unsheltered of sheltered (비와 바람에 노출된 시료, 바람에만 노출된 시료)

Tow = 습윤기간 (상대습도>80%, 온도>0°)

[SO₂], [O₃] = 농도 (μg/m³)

Rain = 강우량 (m/year)

[H⁺] = 농도 mg/l

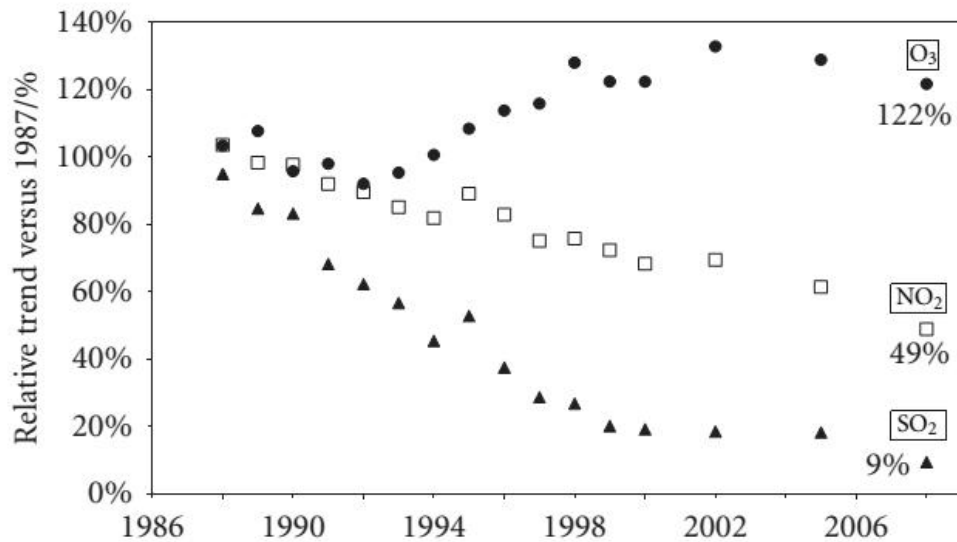


그림 3.2.14 ICP materials 모니터링 지점에서 측정된 대기오염인자의(SO₂, NO₂, O₃) 경향;
그래프에서 각 인자의 값은 평균값 (Tidblad 외 22명, 2012)

② 대기오염물질에 의한 피해

- 산성비 및 건성침적에 의해 사회기반시설의 물질의 부식이 발생하면, 강우나 강설을 통해 배출된다. 특히 사회기반시설 중 중금속은 지표면의 토양이나 하천 및 호수 바닥 또는 하수 오니에 축적된다. 축적된 중금속은 결국 먹이사슬 최하위에 있는 생물이 섭취하여 몸에 축적되고, 먹이사슬을 통해 사람과 가축의 몸에 다시 축적된다. 그림 3.2.15는 중금속의 생물축적을 나타낸 것으로 인간보다 먹이사슬 아래에 있는 동물들이 중금속을 체내에 축적하면 결국 가장 먹이사슬의 상위에 있는 인간이 다시 중금속에 의해 피해를 받는 것을 나타낸 것이다.
- 또한 인간의 건강뿐만 아니라 사회기반시설에도 대기오염물질이 많은 영향을 미친다. 특히 사회기반시설 중 가장 많은 비중을 차지하는 빌딩 및 주거구조물은 항상 외부에 노출되어있어 대기 및 자연환경에 영향을 많이 받고 있다. 때문에 이러한 사회구조물의 외부 표면은 내동성(frost resistance), 내습성(moisture resistance), 부식(corrosion)의 영향을 고려하여 건설해야 한다. 이 중 외부표면의 부식은 대기오염에 의해 많이 발생되는데, 구조물 표면 부식에 영향을 주는 인자는 자외선, 질소화합물, 이산화황, 등이 있고, 생물학적으로 곰팡이, 조류, 균류, 박테리아 등이 있다. 하지만 가장 치명적인 영향을 미치는 것은 결국 질소화합물이나 이산화황이 강우나 강설 또는 건성침착에 의해 구조물 표면을 부식시키는 것이다. 특히 건축 재료로 가장 많이 사용되어 지는 콘크리트는 산성비와 건성침적, 두 가지 모두 부식이 발생된다.

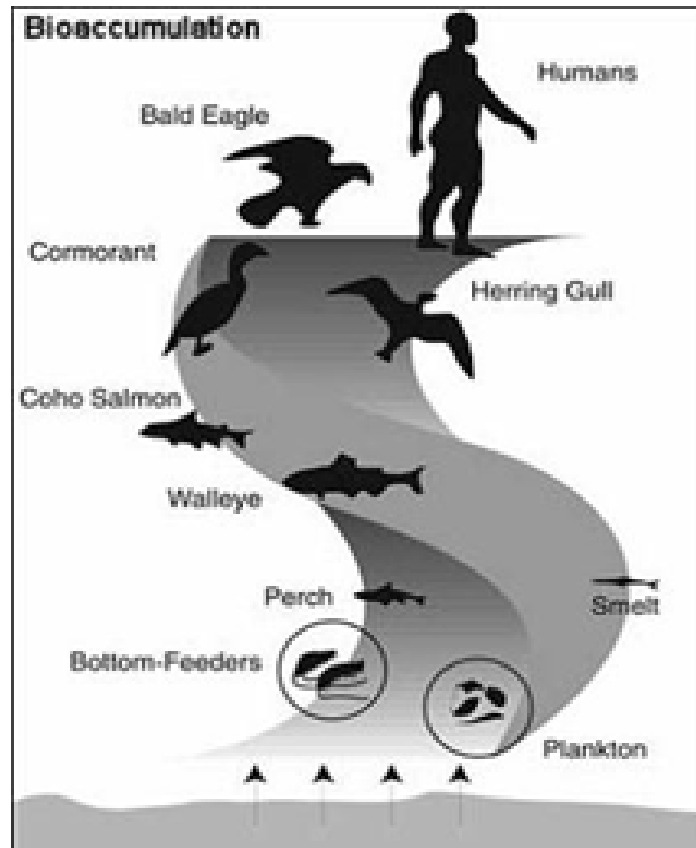


그림 3.2.15 먹이사슬에 따른 중금속의 생물축적

③ 사회기반시설의 산성비 영향

㉔ 산성비가 콘크리트에 미치는 영향

- 산성비가 사회기반시설에 미치는 영향은 많이 알려져 있다. Zhang 외 2명은 2012년 산성비가 콘크리트에 미치는 영향을 연구하였다. 다음 그림 3.2.16은 실험에 사용된 공시체들로 왼쪽 공시체는 덩벨 모양이며 크기는 넓이 100x100mm, 높이 200mm 이다. 또한 작은 직사각형 모양의 공시체도 함께 제작하여 실험하였다. 공시체들은 pH1 에 해당하는 인공 산성비를 질산과 황산 9:1의 비율로 만들어 노출 실험을 실시하였다.

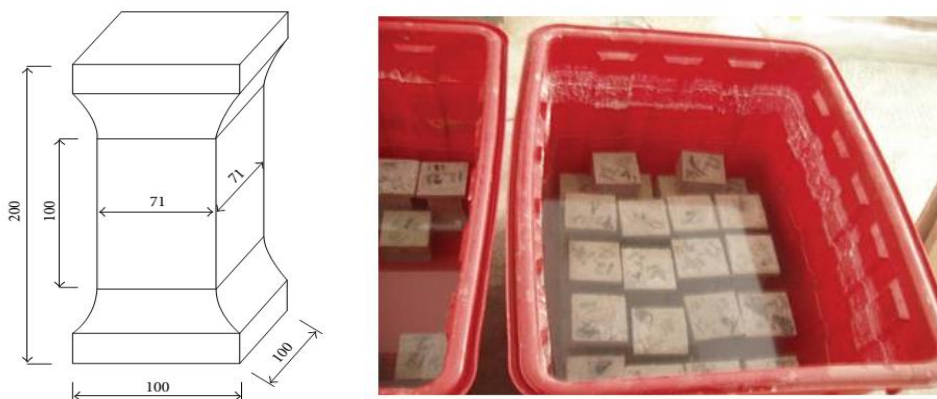


그림 3.2.16 콘크리트 실험에 사용된 공시체(mm)

- 다음 그림 3.2.17은 그 결과로 확연히 노출시간이 증가함에 따라 공시체의 부식이 진행되는 것을 볼 수 있으면 15일까지는 외관상의 큰 변화가 나타나지 않았지만, 24일부터 공시체 표면에 손상이 나타나는 것을 확인 할 수 있으며, 30일 이후에는 급격히 부식이 진행되고 있고, 33일까지 노출된 공시체의 경우 최초 공시체에 비해 굉장히 많은 부식이 진행되었으며, 표면에 부식으로 인해 많은 구멍이 생성되었음을 확인 할 수 있다.

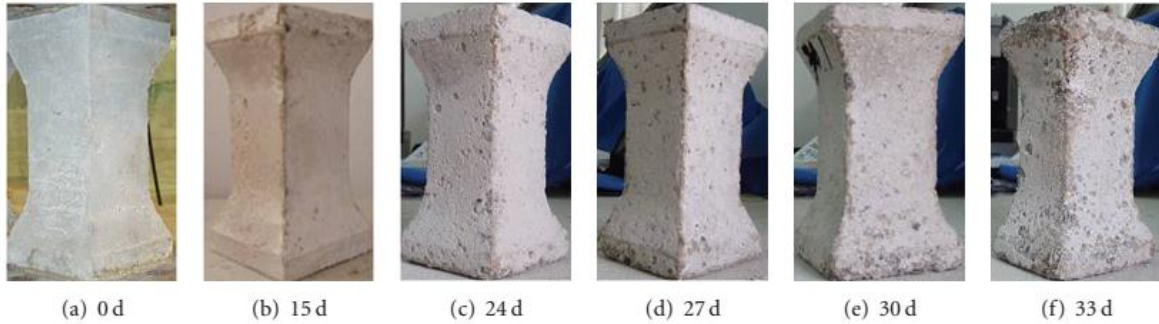


그림 3.2.17 덤벨모양 공시체의 인공산성비 노출실험 결과(Zhang 외 2명, 2012)

□ 다음 그림 3.2.18은 두 가지 다른 모양의 공시체가 인공산성비에 노출된 시간에 따라 공시체 무게의 감소를 나타낸 그래프이다. 20일까지는 두 공시체 모두 무게의 변화가 나타나지 않지만, 20일을 기점으로 급격히 공시체의 무게가 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

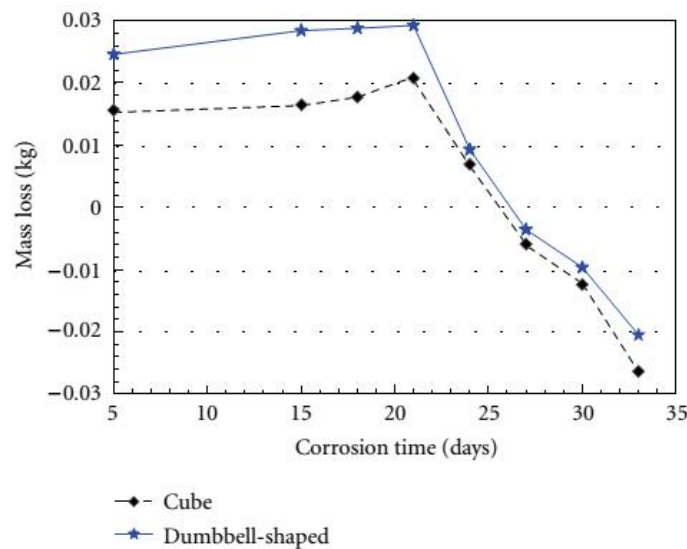


그림 3.2.18 두 가지 모양 공시체의 인공산성비 노출실험 에 따른 무게 감소율(Zhang 외 2명, 2012)

□ 콘크리트 공시체의 또 다른 노출 실험은 2004년 Xie 에 의해 연구되었다. 실험은 여러 조건의 pH 와 SO_4^{2-} 농도의 변화에 따른 공시체의 부식여부를 평가하였다. 공시체의 크기는 25 x 25 x 100mm 이다.

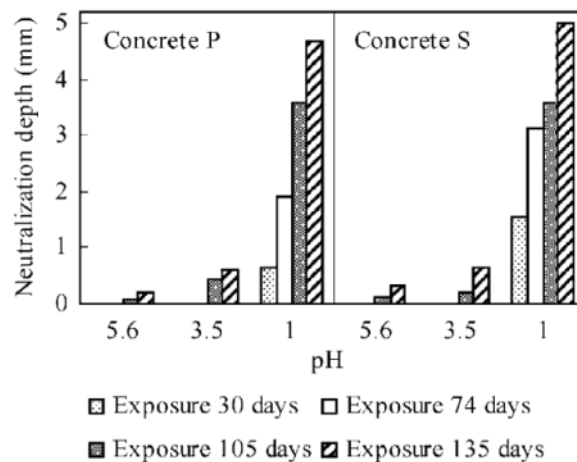


그림 3.2.19 pH 농도에 따른 인공산성비 노출실험 결과(Xie 외 2명, 2004)

□ 상기 그림 3.2.19는 pH 농도에 따른 공시체의 인공강우 노출 실험 결과이다. 결과를 살펴보면 pH와 노출시간이 증가함에 따라 공시체의 높이가 줄어드는 것을 볼 수 있다. pH1에서 노출 시간을 살펴보면 공시체P는 74일 이후 급격히 부식이 발생하는 것을 확인 할 수 있고, 공시체S는 30일 이후 급격히 부식이 발생하는 것을 알 수 있다. 이처럼 산성비의 영향의 실제로 빠르게 사회기반 시설에 나타나지는 않지만 오랜 시간 지속적으로 노출 될 경우 큰 피해가 발생 할 수 있다.

㉔ 산성비가 문화재에 미치는 영향

□ 산성비가 석회암이나 사암으로 만들어진 건물과 조각상에 미치는 영향은 유럽의 많은 사례로 잘 알려져 있다(표 3.2.5). 산성비는 거의 대부분의 건물에 사용되는 물질에 부식을 발생시키지만 특히 석회물질이 사용된 건물이나 문화재는 치명적인 영향을 받는다. 우리나라도 산성비로 인해 문화재의 손실이 발생하였다.

표 3.2.5 대기오염물질이 물질에 따른 영향정도 (Rao 등, 2014)

MATERIAL EFFECTED	RANGE OF SENSITIVITY
Brick	very low
Concrete	low
Mortar	moderate to high
sandstone, limestone, marble	high
Unalloyed steel	high
Stainless steel	very low
Nickel and nickel-plated steel	high
Zinc and galvanised steel	high
Aluminium	very low
Copper	low

□ 대기오염물질 중 문화재에 가장 영향을 많이 미치는 물질은 SO_2 로 CaCO_3 (탄산칼슘)로 구성된 석회암의 사암 표면에 축적되면 CaSO_4 (황산칼슘)가 형성된다. 황산칼슘은 빗물이나 온도변화에 의해 쉽게 부스러져 건물이나 조각상에 손상을 가져온다. 또한 다공질로 만들어진 건물이나 조각상의 경우 SO_2 가 다공질 안으로 침투하여, 더욱더 빠르게 부식이 일어난다. 다음 그림 3.2.20은 SO_2 의 침적에 따라 사암과 대리석의 무게 감소를 나타낸 그래프로 SO_2 의 침적량이 많을수록 빠르게 부식이 진행되며, 사암이 대리석에 비해 SO_2 의 부식영향을 더 많이 받는 것을 알 수 있다.

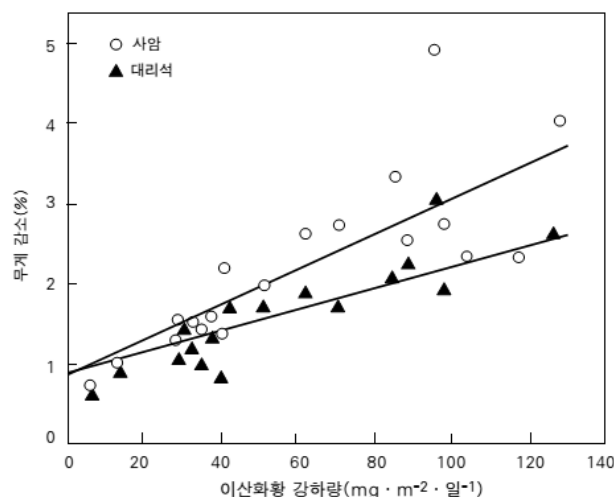


그림 3.2.20 대기 중 SO_2 침적량이 사암 및 대리석(석회암)의 무게 감소에 미치는 영향(김준호, 2007)

㉔ 대기오염물질에 따른 경제적 손실 및 인명손실

- 대기오염의 지속적인 사회구조물에 피해는 막대한 경제적 손실로 나타난다. Mayerhofer는 1995년 유럽의 6군데 화력발전소에서 발생하는 SO₂와 NO_x가 주변 사회기반시설 구조물에 미치는 경제적 손실을 다양한 물질로부터 추정하였는데 추정에 사용된 물질은 건축용 석재, 아연, 전기도금철강, 콘크리트, 페인트 등이 있다. 추정액은 연간 2.9~5.3 X 10⁹(ERU)로 원(₩)으로 환산하면, 약 3조 7천억 ~ 6조 8천억에 이르는 금액이다. 또한 Kuscera는 대기오염으로 인해 부식된 구조물의 교체비용을 산정하는 식을 제시하였다(Kusera, 1993).

$$K_a = K \cdot S \left[\frac{1}{L_p} - \frac{1}{L_c} \right] \dots\dots\dots \text{식(1)}$$

- 제시된 식에서 K_a는 면적 당 추가되는 교체 및 수리비용(US\$/m²), K는 구조물의 교체 및 수리비용(US\$/year), S는 구조물의 면적(m²), L_p는 구조물이 오염되고 난 후 구조물 사용기간(year), L_c는 구조물이 부식되지 않는 면적의 사용기간(year) 이다.
- OECD에서는 2014년 “The Cost of Air Pollution : Health Impact of Road Transport”라는 보고서를 출판했는데, 전 세계적으로 약 350 만명이 대기오염에 의해 조기사망에 하였고, 그로 인한 경제 손실액은 2010년을 기준으로 OECD 회원국은 약 1.7조 달러, 인도는 약 0.5조 달러, 중국은 약 1.4조 달러로, OECD 회원국과 인도, 중국의 손실액을 합치면 연간 약 3.6조원의 경제손실이 발생하는 것으로 발표하였다. 다음 그림 3.2.21은 대기오염에 의한 사망자를 나타낸 그래프로 첫 번째 그래프는 OECD 회원국의 대기오염에 의한 조기 사망자 수를 나타낸 것이고, 두 번째 그래프는 중국과 인도의 대기오염에 의한 조기 사망자 수를 보여주고 있다. 그리고 세 번째 그래프는 OECD에 가입된 회원국과 중국, 인도를 제외한 나라에서 대기오염에 의해 사망하는 사망자 수를 나타낸 것이다.

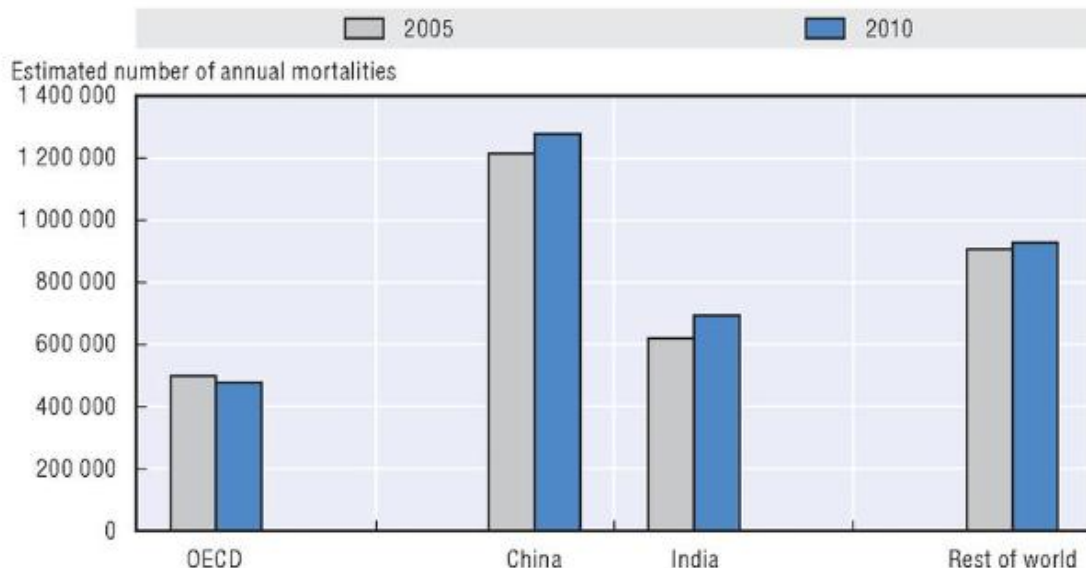


그림 3.2.21 대기오염에 의해 조기 사망하는 사망자 비교 (OECD, 2014)

- 현재 중국의 대기오염 지수는 전 세계적으로 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 대기오염이 직접적으로 인간의 생명에 영향을 미친다는 것은 런던스모그 사건으로 잘 알려져 있다. 그리고 현재 OECD에서 발표한 대기오염에 의한 사망자수를 보면 중국은 약 130 만명의 사망자가 발생되었고 미세하지만 2005년 보다 사망자 수가 증가한 것을 확인 할 수 있다. 또한 중국에서 발생하는 대기오염은 다양한 형태와 거동으로 결국 우리나라에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

(3) 광촉매 특징 및 도시인프라 적용사례 조사

(가) 광촉매의 특징 및 적용사례

- 광촉매는 환경오염물질 저감을 위해 다양하게 적용될 수 있다. 광촉매는 태양광으로부터 자외선 및 가시광을 이용하여 농약류, 염색물질, 기름물질 등의 유기오염물질을 산화분해 하거나 NO_x 등 무기오염물질을 산화 및 이온화과정을 통해 대기 중으로부터 저감할 수 있다. 또한 중금속류는 환원작용을 통해 촉매표면에 흡착제거할 수 있는 특징을 가지고 있다 (Bhatkhande 등, 2001). 특히 나노사이즈의 광촉매 입자는 빛의 산란을 줄여 위와 같은 다양한 기능적 이점을 극대화 시킬 수 있는 장점을 가지고 있어 대기오염저감분야나, 도시 인프라의 자정 기능 향상을 목적으로 건물 외벽 등에 코팅제나 콘크리트 포장체의 구성물질로서 TiO₂와 같은 광촉매 나노입자를 적용하기도 한다 (Ohama 등, 2011).

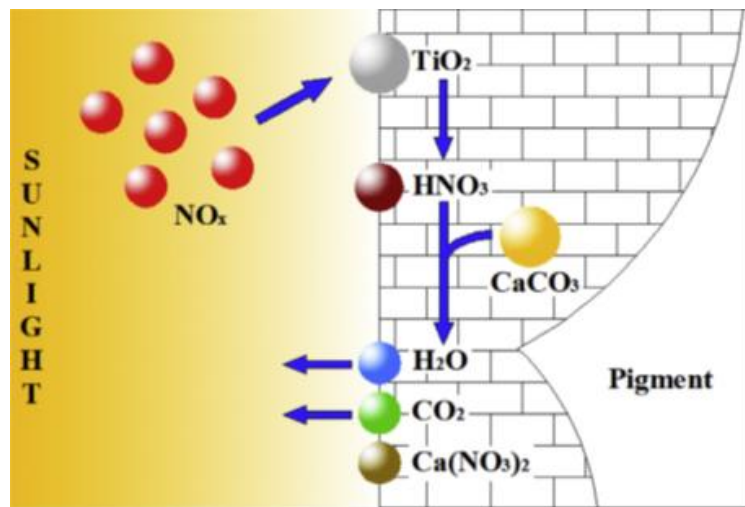


그림 3.2.22 광촉매의 대기 중 NO_x 제거기작 (Ibhadon과 Fitzpatrick, 2013)

- 일반적으로 광촉매 나노입자를 환경오염저감분야에 사용 시 물이나 대기 등 환경매체에서의 이동과 확산을 방지하기 위해 나노입자를 기질에 고정하거나, 얇은 막 또는 다른 소재에 고정시키기도 한다(Toeh 등 2012). 연구분야나 산업분야에서는 대부분 비균질성 광촉매를 사용하는데 이는 TiO₂와 같은 광촉매 입자를 액상에서 기계적 혼합에 의해 분산 시키거나(슬러리 시스템), 이를 통하여 반응조 벽체 표면 또는 지지체 역할을 하는 입자에 고정시켜 사용하게 된다. 슬러리 시스템의 경우는 광촉매의 사용이후에 액상에서의 분리를 위한 여과 또는 원심분리과정이 추가적으로 요구될 수 있다. 이러한 과정은 전체공정 운영의 복잡성과 비용을 증대시킬 수 있다. 그러나 고정식에 비하여 분산식(슬러리 시스템)의 경우 반응조내에서 광촉매 입자의 타겟 물질과 접촉시간이 길고 물질전달 효율이 높아 공정의 운전이 쉽고 효율도 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다 (kamat 2010).
- 본 연구의 목적은 대기과 강우유출수내의 다양한 유기성, 무기성 오염물질을 비용효과적으로 저감하기 위하여 광촉매 나노입자를 활용하는데 있다. 특히 광촉매 나노입자를 적용하여 도시지역에서 발생하는 NO_x등의 대기오염물질을 제어하고 강우발생시 함께 유출되는 유기성 오염물질 및 중금속을 제거함으로써 도시환경의 질을 개선하고 수계로 유입되는 오염물질을 사전에 저감함으로써 수질보전에도 기여할 수 있을 것이다 (Chen과 Ray, 2001; Kamat, 2010). 광촉매 나노입자는 비용이 높지 않으며, 다양한 지지체에 고정 및 접목될 수 있으므로 수처리플랜트나 도시인프라, 비점오염저감시설 등에 다양한 형태로 적용되어 환경의 질 개선에 기여할 수 있다 (Hassan 등, 2012). 그러나 실질적으로 강우유출수와 같은 비점오염저감분야에서의 광촉매의 사용사례는 현재까지 거

의 존재하지 않는다. 본 연구에서는 나노사이즈의 광촉매 입자를 모래나 제올라이트 등의 수처리용 여재 표면에 코팅한 복합여재를 도시그린인프라에 적용하여 다환방향족탄화수소(PAHs)와 같은 유기물(Kohtani 등, 2005), 대기 중 NO_x 물질 및 중금속 (Sager 등, 2015)을 동시에 저감할 수 있는 스마트 그린인프라 요소기술을 개발하고자 하였다.

- 기존의 문헌에 따르면 비균질성 광촉매 프로세스는 다음과 같은 5개 반응단계로 구분된다 (Pirkanniemi와 Sillanpa, 2002): 1) 반도체 (광촉매)입자 표면으로 반응물의 확산 이동, 2) 반도체 입자 표면에서의 반응물의 흡착, 3) 반도체 표면에서의 반응, 4) 반응생성물의 반도체 표면으로부터의 탈착, 그리고 5) 반도체 표면으로부터의 생성물의 확산 이동. 광촉매 반응과정에서 OH라디칼이 생성되어 반응물을 산화시키게 되는데, 이때 OH라디칼의 생성은 광촉매내의 가전자대(valence band)에서 형성된 정공(holes)이 고체입자 표면의 수산화기 또는 표면에 흡착된 물분자와 반응함으로써 이루어진다(Mills와 Lehumte, 1997). 광촉매가 효과적으로 기능을 수행하기 위해서는 민감한 광활성을 가져야 하며, 생물학적/화학적 비활성성, 광부식에 대한 안정성, 가시광 또는 근자외선영역에서의 광반응성, 그리고 비독성 조건 등을 충족하여야 한다 (Beydoun 등, 1999). 광촉매 소재로서 현재까지 TiO₂, WO₃, BiVO₄, Co₃O₄, CdSe, PtO, α-Fe₂O₃, SrTiO₃ 및 그 유사 반도체 소재 등이 다양한 반도체 물질들이 시도되고 있다. 이 중에서 TiO₂가 상기 제시된 광촉매의 조건에 가장 부합한 것으로 알려지고 있으며, 실제로도 실생활에 다양하게 적용되고 있다. WO₃의 경우 최근 광촉매로서 시도되고 있으나 TiO₂에 비해 광활성이 떨어지는 것으로 알려져 있으며, BiVO₄의 경우 최근 광전기화학적 물분해 공정분야에서 비용효과적인 광촉매로서 종종 시도되고 있다. 그러나 이러한 반도체소재들은 TiO₂와 결합시켜 높은 광전효율과 안정성을 확보할 수 있는 것으로 알려지고 있다(Park 등, 2013; Spasiano 등, 2015).
- 광촉매가 그 기능을 갖기 위해서는 H₂O/O₂간 반응의 산화환원전위($E^0 = -0.82V$)가 반도체 밴드갭 내에 위치해야 한다(Halman, 1978). 그림 3.2.23은 요구되는 반응의 산화환원전위와 다양한 반도체소재에 대한 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)간 밴드갭을 나타내고 있다. 하지만 광촉매 반응에 관여되는 중금속, NO_x, 및 유기물질의 산화환원전위에 대한 현재까지 신뢰도 있는 연구결과가 제시된 바 없다. 그럼에도 불구하고 몇몇 반도체 물질은 그러한 물질에 대한 촉매반응을 일으키기에 충분한 밴드갭 에너지를 갖고 있는 것으로 알려지고 있다.
- 일반적으로 광촉매의 비표면적이 클수록 높은 광활성을 띠는 것으로 알려져 있다. 따라서 광촉매의 크기가 작을수록 비표면적이 커지고, 광활성도 증가하는 경향을 가진다(Chang 등, 2000; Arabatzis와 Falaras, 2003). 그러나 Chen과 Mao(2007)의 연구에 의하면 광활성은 단지 광촉매의 표면적 하나의 요인에 의해서만 제어되지 않는다. 예를 들어 광촉매 표면에 열처리 강도를 높이면 표면이 환원되는데, 생성되는 표면의 환원에 의한 영향은 상변화에 의한 영향보다 크지 않다. 일반적으로 광촉매 결정의 크기가 증가하고, 미세구조의 변화로 인해 표면적이 감소하면 광촉매의 광활성에 큰 영향을 주게 된다 (Prieto-Mahaney 등, 2009; Henderson, 2011).

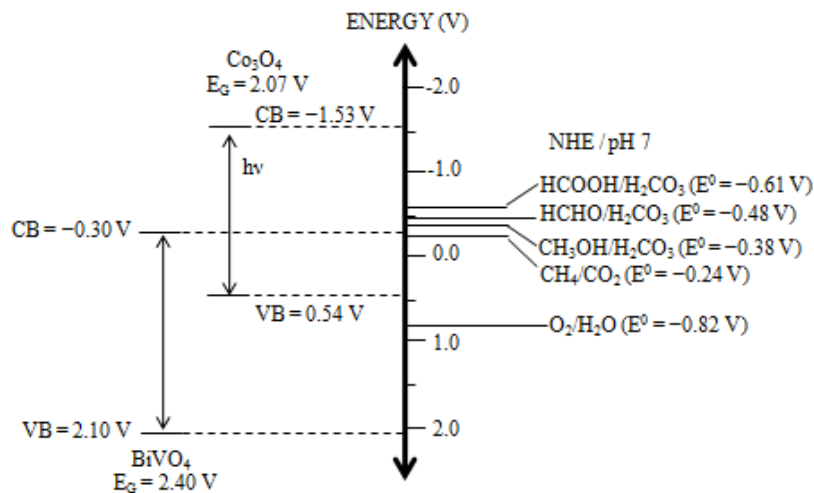


그림 3.2.23 Co_3O_4 및 BiVO_4 반도체물질의 밴드갭과 CO_2 및 물의 환원전위 비교
(Inoue 등, 1979; Long 등, 2006)

- 비균질성 광촉매는 특히 대기나 수중의 중금속 및 유기물 등 다양한 오염물질의 제거에 효과적이라고 알려져 있으며, 미국, 일본, 인도 및 중국 등 다양한 국가에서 시도되고 있다(Ibhadon 등, 2008). 화학물질 생산이나 수처리를 분야에서 태양광을 이용하는 것은 매우 효과적이고 경제적인 방법이 될 수 있다. 역삼투여과, 나노여과, 한외여과 등의 막여과 공정과는 달리 광촉매 공정을 수처리에 적용할 경우 비용이 저렴하고 타 공정과의 연계가 필요 없는 독립공정으로 적용이 가능하다. 이러한 광촉매 공정은 태양광이나 자외선을 사용하므로 저렴하면서도 친환경적인 방법으로 전 세계적으로 각광받고 있다. 부대시설의 요구도가 낮으며, 전기에너지원이 마련되지 않은 원거리나 저개발 국가에서 적합한 방법이라 할 수 있다. 따라서 광촉매는 병원균의 사멸이나 상수처리 시 원수 내 조류제거를 위한 목적으로 많은 개발도상국 적용된바 있다 (Akira 등, 2000).

(나) 대상물질 및 기작

- 광촉매 공정을 포함한 고급산화기법(Advanced oxidation processes, AOPs)은 수처리분야를 포함한 다양한 환경처리분야에 성공적으로 적용되어 왔으며, 주로 자연적으로 발생하는 독성물질이나 농약류, 그리고 인위적인 과정에서 발생하는 다양한 환경유해물질의 저감에 효과적인 것으로 알려져 있다 (Eggins 등, 1997). 수은, 크롬, 납을 포함한 미량중금속 또한 공중보건과 생태환경적 측면에서 매우 중요하게 다루어지는 오염물질이라 할 수 있다. 본 연구에서 제시하는 광촉매 공정은 이러한 유기성 유해물질 뿐 아니라 중금속 물질까지 제어가 가능하다. 중금속의 경우는 수중의 중금속 이온이 환원 흡착되어 제거된다. 특히 광촉매의 광환원작용은 산업폐수 등에서 금(Au), 백금(Pt) 및 은(Ag) 등 귀금속의 회수분야에 그 효과가 입증된바 있다 (Hongsian 등, 1990). 다음 그림 3.2.24는 광촉매 표면에서 중금속이 환원되는 기작을 나타낸다.

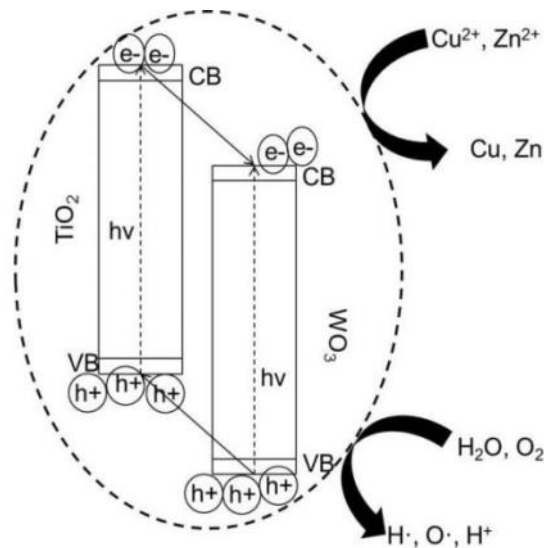


그림 3.2.24 광반응에 의한 중금속 환원기작 밴드갭 에너지 모델 (Mendoza 등, 2012)

- 환경적 측면에서 제거 대상인 물질로는 알콜, 카르복시산, 페놀류, 다환고리방향족탄화수소(PAHs) 등을 들 수 있다. 이러한 유기성 유해 오염물질의 경우는 광촉매 작용에 의해 발생하는 OH라디칼의 연쇄작용에 의해 산화 제거되며 최종 산물로서 이산화탄소, 물, 그리고 기타 미네랄로 전환된다. 기존의 연구에 의하면 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-trichlorophenol, S-triazin, 1,1,1-trichloro-2, 2-di(4-chlorophenyl)ethane (DDT)등의 유해유기물질의 제거에 효과를 입증한 바 있다(Zang 등, 2010). 이외에도 광촉매 표면에서 산화 또는 환원작용을 통해 전환되는 다양한 유기 또는 무기물이 존재한다. 무기물질로는 bromate, chlorate, azide, halide ion, nitric oxide, palladium, rhodium, 황화합물 등이 있으며, AgNO₃, HgCl, CH₃HgCl, 암모니아 등이 있다(Bekbolet 등, 1998).

나. 가시광 감응 광촉매 제조방법 정립

(1) 복합광촉매 제조 및 물성분석

(가) 제조방법의 특징 및 적용범위

- 기존 문헌조사를 통하여 복합광촉매에 대한 다양한 제조방법을 검토한 결과 가장 비용이 저렴한 습식침전법(wet precipitation method)을 사용하여 가시광에 감응 가능한 복합광촉매인 WO₃/BiVO₄ 와 WO₃/TiO₂입자를 합성하였다. 특히 복합광촉매 제조 시 광촉매의 엉김현상을 방지하여 균질성을 확보하고 빛의 산란효과를 저감함과 동시에 광촉매 효율을 극대화 하는 개선된 제조조건을 개발하였다 (그림 3.2.25 참조). 개선된 제조방법은 NaOH를 이용하여 호스트입자 (TiO₂ 또는 BiVO₄) 표면을 개질하여 게스트입자 (WO₃)가 강하게 결합하여 전자전달 효율을 상승시키고, 게스트입자의 분산을 유도하여 제조과정 시 복합광촉매의 엉김현상을 방지함으로써 광반응을 위한 가용한 표면적을 높게 유지할 수 있는 장점이 있다 (그림 3.2.26참조).

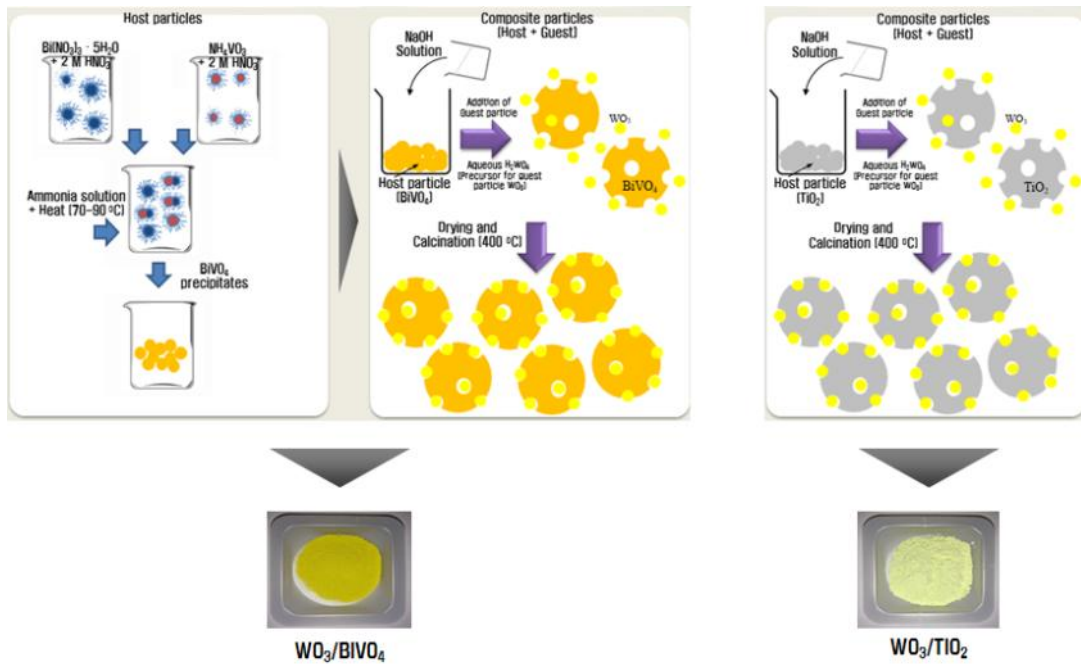
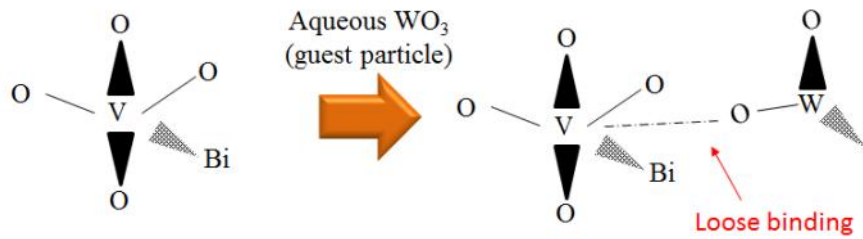
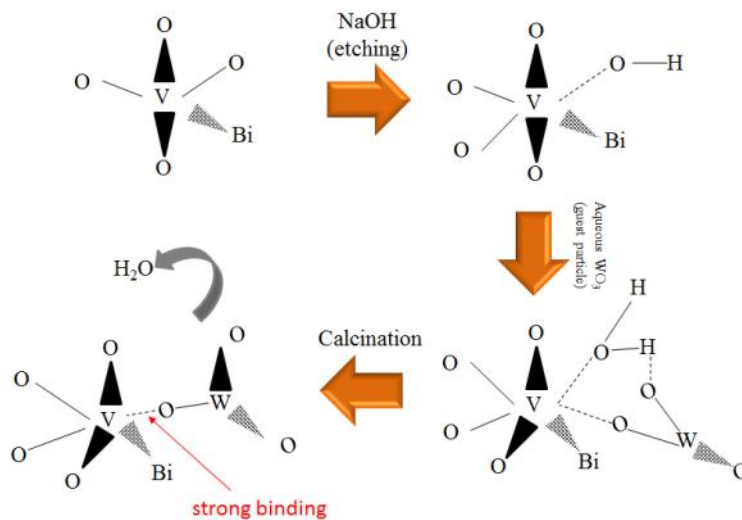


그림 3.2.25 개선된 복합광촉매 제조과정



The bismuth vanadate molecule when bonded with the WO_3 molecule through calcination will produce a weak intermolecular attraction and the tungsten trioxide molecule will not be close enough to the BiVO_4 molecule and may hinder the efficient transfer of electrons between the semiconductors.

(a) 기존 습식침전법



The bismuth vanadate molecule is re-arranged when sodium hydroxide solution is added. The water molecule is attached to the vanadium atom and one oxygen atom changes its spatial arrangement (the bond lengths and angles are not to scale). Then, the WO_3 molecule attaches to the OH^- molecule (in the water) via hydrogen bonding and when calcination happens, the water molecule is removed and the oxygen from WO_3 is bonded with the vanadium atom of BiVO_4 via what is called Fermi level coordination bond.

(b) NaOH로 호스트입자의 개질과정을 포함한 개선된 습식침전법

그림 3.2.26 복합광촉매 합성시 호스트 및 게스트입자 결합 과정 비교

- 본 연구에서는 가시광에 감응하는 것으로 알려진 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 및 WO_3/TiO_2 복합광촉매를 제작하였으나 이외에도 동일한 제조방법을 사용하여 호스트입자 1종과 게스트입자 1종으로 이루어진 다양한 종류의 복합광촉매 제작이 가능하다. 호스트입자는 주로 반도체 금속산화물로 게스트입자에 비해 크기가 크며 지지체의 역할을 한다. 광촉매 반응에서 호스트입자는 게스트입자의 보조적 역할 또는 공촉매 역할을 하게 된다. 게스트입자는 나노사이즈 입자로 호스트 입자에 도핑되는 입자이다. 주로 주촉매 또는 공촉매 역할을 하며 호스트입자의 비표면적을 확장시켜 광반응 효율을 증대시키게 된다. 아래 표 3.2.6은 호스트 및 게스트 입자로 사용가능한 물질을 정리한 것이다.

표 3.2.6 호스트 및 게스트 입자 물질

호스트	게스트
Bismuth vanadate (BiVO_4)	Tungsten trioxide (WO_3)
Titanium dioxide (TiO_2)	Cobalt oxide (Co_3O_4)
Carbon Nanotube (CNT)	Cadmium selenide (CdSe)
Silicon carbide (SiC)	Elemental cadmium (Cd)
Iron oxide (Fe_2O_3)	Elemental copper (Cu)
Zirconium oxide (ZrO_2)	Elemental silver (Ag)
Zinc oxide (ZnO)	Platinum (Pt)
Gallium arsenide	Ruthenium (Ru)
Gallium phosphide (GaP)	Rhenium (Rh)
Tin oxide (SnO_2)	Indium (In)

- 호스트 및 게스트 입자의 선택조건은 다음과 같다.
- 일반적으로 호스트 입자는 게스트입자에 비해 크기가 크며 지지체의 역할을 함
 - 게스트 입자의 전구물질(precursor reagent)은 확보가 용이하며, 물에 잘 녹아야 함.
 - 게스트 입자의 전구물질은 가열이나 화소 등의 열처리를 통해 단번에 반도체 금속산화물로 전환 가능해야함. 예) Co_3O_4 는 전구물질인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 200°C 이상의 온도로 가열함으로써 즉시 생성될 수 있음. 이와 달리, TiO_2 나 BiVO_4 는 Co_3O_4 와 같이 한번의 과정으로 변환 가능한 전구물질이 존재하지 않기에 이들 입자를 합성하기 위해서는 침전(precipitation)이나 수화(hydrolysis)등 추가적인 과정이 필요.
 - 두 반도체물질의 전도대와 가전자대의 위치가 근접 해 있어야 함 (그림 3.2.27). 주로 높은 밴드 갭 에너지를 가진 물질이 호스트입자.
 - 호스트입자는 일반적으로 N타입 반도체(예: TiO_2 , BiVO_4). 게스트입자는 주로 P타입 반도체(예: WO_3 , Co_3O_4). N타입 반도체에서 광여기된 전자는 P타입 반도체로 전달(그림 2.23 참조)

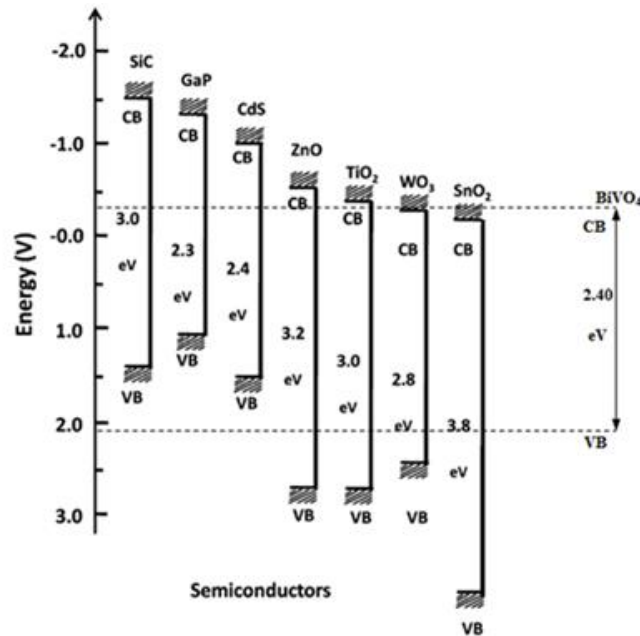


그림 3.2.27 다양한 반도체 광촉매의 밴드갭 에너지

(가) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 제조방법

□ Step 1. BiVO_4 광촉매 나노입자 제조(3g 합성기준: 용액의 부피 및 사용된 화학물질의 중량은 총 합성 중량에 따라 달라질 수 있음)

① 2M 질산 용액(nitric acid) 준비

a. 16mL 60% HNO_3 용액 (밀도 $1.38\text{g}/\text{cm}^3$)을 증류수와 혼합하여 100mL 용액 제조

해설: 2M 보다 높은 농도의 질산용액도 가능함. 2)에서 준비할 NH_4VO_3 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 보다 용해도가 낮음)의 용해도를 고려한 농도임. 2M보다 낮은 농도에서는 NH_4VO_3 의 용해가 어려움.

② $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3$ (1:1 w/w) 혼합용액 준비

a. ①에서 준비한 2M 질산용액을 각각 50mL씩 나눈 후, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5.830g과 NH_4VO_3 1.410g을 각각 넣고 혼합한 두 개의 용액을 준비

b. ②a에서 준비된 두 개의 용액을 혼합(50mL의 맑은 노란색 용액 형성)

해설: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 와 NH_4VO_3 간의 중량비 1:1 w/w은 BiVO_3 합성을 위해 반드시 지켜야 함.

③ Ammonia-Bi-V-nitrate 착물(complex) 생성 및 회수

a. ②에서 준비한 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3$ (1:1 w/w) 혼합용액을 magnetic stir bar등을 사용하여 교반하여 주면서, 25mL의 30% 암모니아수(NH_4OH : 밀도 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$)를 한 방울씩 천천히 투입하여 최종 pH = 9 ± 0.5 로 맞추어 줌 (기존에 비하여 개선된 방법).

해설: 암모니아수 혼합 시에, 기존방법과는 달리 한 방울씩 투입함으로써 pH의 급격한 변동을 피하여, 엉김현상 방지 및 그에 따른 나노입자의 균질성과 입자의 나노크기를 유지할 수 있게 함.

b. ③a에서 준비된 용액을 4~8시간 동안(확연한 색상의 변화가 나타나는 시간대임) 교반하면서 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 로 가열하여 Ammonia-Bi-V-nitrate 착물 생성. 가열하는 동안 용액의 끓음 현상이 일어나기에 필요할 경우 증류수를 때때로 추가하여 용액이 완전히 마르지 않도록(초기 용액 부피의 약 50%이상을 유지하는 것을 권장)함.

해설1: 용액이 완전히 마르지 않도록 증류수를 첨가하는 이유는 수중에서 안정된 착물의 생성을 위함임. $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 는 용액의 대략적인 끓는점의 범위로서, 열을 가함으로써 착물의 엉김현상을 저감하여 입자의 나노크기를 유지하는 역할. 90°C 이상의 온도에서는 착물의 파괴가 일어나므로 적절하지 않음.

해설2: 교반시간 8시간은 기존 문헌 값이지만, 교반하는 동안 용액을 관찰하면서 용액에 확연한 색

상의 차이가 관측 될 때까지 교반할 수 있음. 우리연구실 실험경험에 의하면 4시간 정도에서도 가능.

- c. ③c에서 생성된 침전물이 포함된 용액을 식힌 후, 원심분리기를 이용하여 회전수 3000rpm조건에서 30분동안 원심 분리하여 침전물을 회수.

해설: 상기에 제시된 원심분리조건은 양질의 나노입자 제조를 위한 최소 필요조건 (즉 회전수 300rpm 이상 및 지속시간 30분 이상)

- d. ③d에서 회수한 침전물을 증류수를 이용하여 세척(불순물 제거를 위해 3회 권장).

해설: 세척은 시료가 들어있는 원심튜브에 증류수를 채우고 원심 분리하여 침전물을 회수하는 방식으로 수행.

- e. ③d에서 최종적으로 회수된 침전물을 완전히 건조하여 수분제거.

해설: 드라이오븐에서 70°C조건에서 20-24시간동안 건조 권장. 그러나 화학구조의 변화 등을 일으키는 고온 고압조건 등이 아닌 이상 건조 시 특별한 조건에 구애 받을 필요는 없음

- f. 건조된 침전물을 적당한 용기(알루미늄 도가니 등)에 담고 300~400°C조건에서 하소(calcination)시켜 최종적으로 BiVO₄ 나노입자를 합성.

해설: 300~400°C조건은 비정질(amorphous) BiVO₄가 결정화 할 수 있는 온도범위임 (crystallization temperature). 하소과정은 muffle furnace 등을 이용할 수 있음.

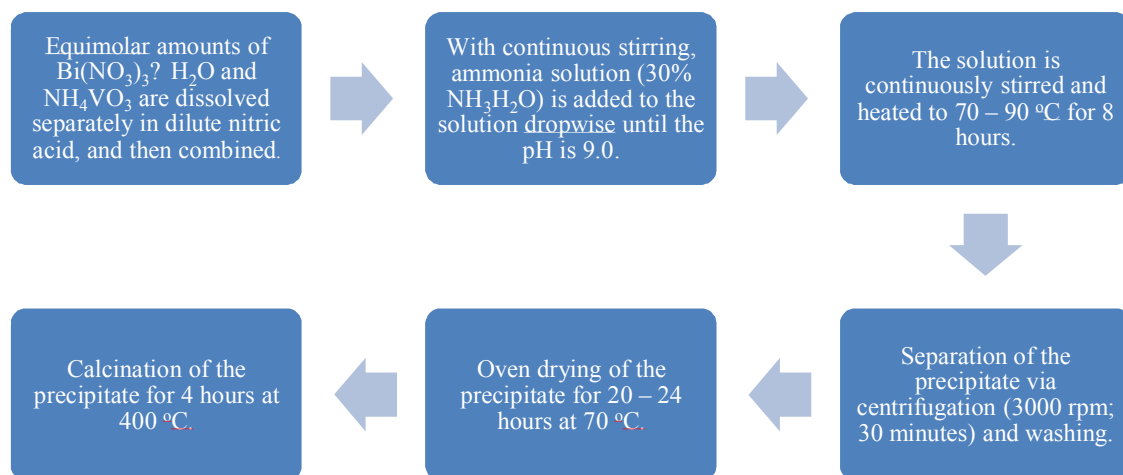


그림 3.2.28 BiVO₄ 제조방법

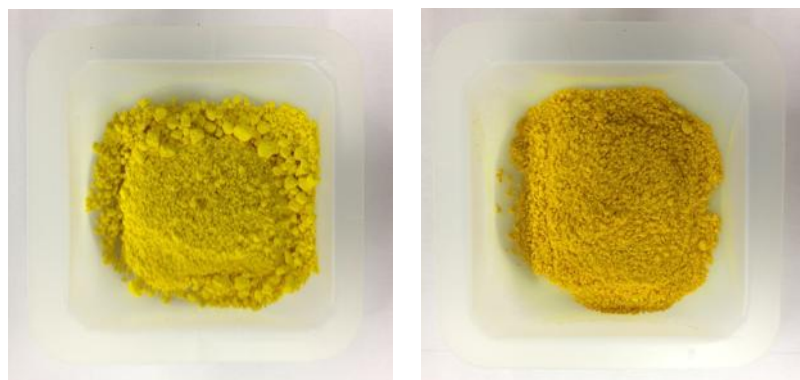


그림 3.2.29 제조된 BiVO₃ (좌: 기존방법, 우: 개선된 방법)

□ Step 2. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 광촉매 합성 나노입자 제조

① BiVO_4 나노입자 에칭에 의한 표면 개질

- a. Step 1에서 준비된 BiVO_4 나노입자(host 입자)를 적정량 취하여 자기재질의 도가니에 담고, 1M NaOH를 첨가한 후, 2~3시간 동안 magnetic stir bar 등을 사용하여 천천히 교반.

해설1: 에칭을 통해 호스트입자인 BiVO_4 의 표면개질을 통해 guest 입자인 WO_3 의 결합 효과와 결합력을 높이기 위함. 호스트입자와 게스트입자의 결합력을 높혀 줄수록 호스트입자가 게스트입자를 산화시켜버리는 현상을 저감시킬 수 있음(게스트입자가 산화되어 버리면 합성 광촉매제로서의 역할을 하지 못함).

해설2: 자기재질이 도가니 이외에 하소 온도조건(300~400°C)에 견딜 수 있는 모든 가능한 용기의 사용도 가능.

해설3: 사용되는 NaOH는 1M이상의 어떠한 농도도 적용 가능함. 그러나 교반시간은 반드시 2-3시간 이어야 함. 2시간 이하 또는 3시간 이상에서는 에칭이 부족하거나 과도하게 발생하므로 부적절함.

② $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4\text{-OH}$ 착물 생성

- a. 적정량의 텅스텐산($\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 수용액과 1)a에서 준비한 표면 개질된 BiVO_4 의 수용액을 혼합하여 2시간동안 교반하여 $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4\text{-OH}$ 착물 생성.

③ $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ 나노입자의 제조

- a. ②a에서 준비된 용액을 105°C조건에서 24시간동안 건조 후, 300~400°C 조건에서 4시간동안 하소(calcination)하여 결정화함으로써 최종적으로 $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ 나노입자 제조.

해설1: 기존의 방법은 상온에서 건조 후 700°C에서 하소하는 방법을 주로 사용하였으나, 본 방법은 105°C에서 건조 후 300~400°C에서 하소함으로써 입자의 크기를 더 작게 만들 수 있을 뿐 아니라(나노입자 제조의 효율성 증대), 건조+하소를 위한 시간 단축.

해설2: Step 2에서는 WO_3 와 BiVO_4 의 중량비를 특정화 시키지 않았음. 수소에너지 분야의 연구들에서는 주로 WO_3 (게스트 물질)의 중량을 BiVO_4 (호스트물질) 중량의 1%미만으로 적용하고 있음. 본 기술은 1%~50%까지 다양한 중량비를 선택 가능.

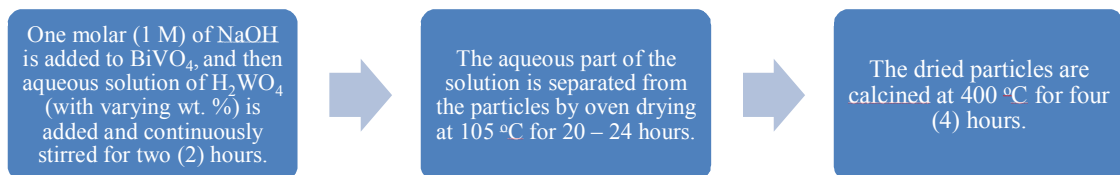


그림 3.2.30 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 복합체 제조방법

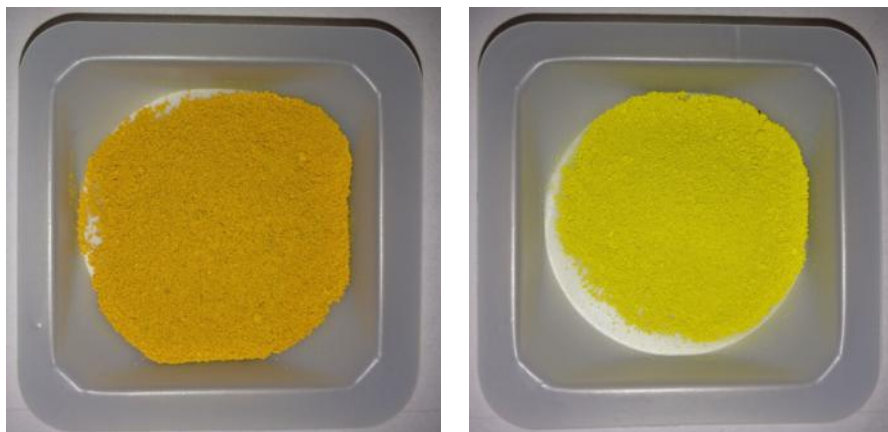


그림 3.2.31 제조된 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 복합체 나노입자 (좌: 기존방법, 우: 개선된 방법)

(나) WO_3/TiO_2 제조방법

- Step 1. 시판되고 있는 TiO_2 나노입자 이용
- Step 2. $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 광촉매 합성 나노입자 제조방법과 동일하나 화소 온도를 TiO_2 가 anatase결정 구조를 형성할 수 있는 온도인 600°C 로 함.

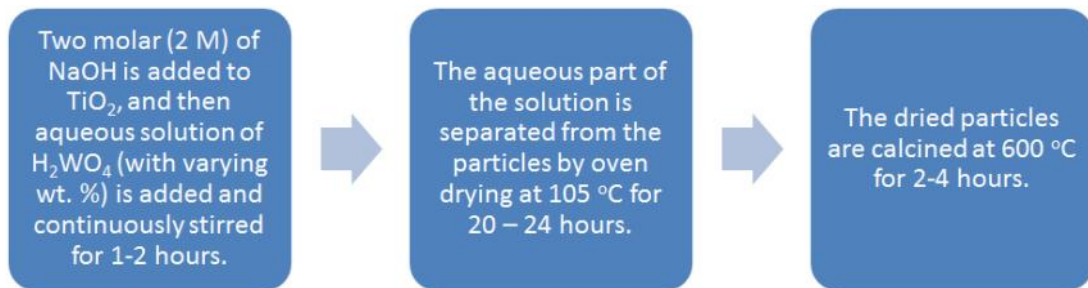


그림 3.2.32 WO_3/TiO_2 복합체 제조방법



그림 3.2.33 제조된 WO_3/TiO_2 복합체 나노입자

(라) 제조 광촉매 기기 성능분석 결과

① SEM 분석결과

- 제조된 광촉매 복합체는 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, JEOL-7800F, JEOL, Japan)을 이용하여 표면 구조를 관찰하여 나노크기 입자의 균질성 확보 여부를 판단하였다. 기존의 제조방법과 본 연구를 통하여 정립된 제조방법을 각각 이용하여 광촉매를 제조한 후 이를 비교 분석하였다. 그림 3.2.34 및 그림 3.2.35는 기존 방법과 본 연구에서 개선 정립한 방법을 이용하여 제조한 BiVO_4 광촉매와 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 광촉매 복합체의 SEM이미지를 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 제조된 광촉매 나노입자의 균질성이 개선된 방법에서 크게 향상됨을 볼 수 있다. 본 연구에서는 그림 3.2.36에서 보는바와 같이 다양한 WO_3 중량비에 대한 복합광촉매를 제조하여 물성분석을 수행하였다. 그러나 오염물질 성능평가에 사용된 복합광촉매의 중량비는 20%로 고정하였다. WO_3 의 비율이 증가할 수 록 비용이 증가하며, 특히 20% 이상의 WO_3 중량비에서는 복합광촉매 입자의 광흡수 능력이 저하될 수 있기 때문이다(Ma et al., 2014).

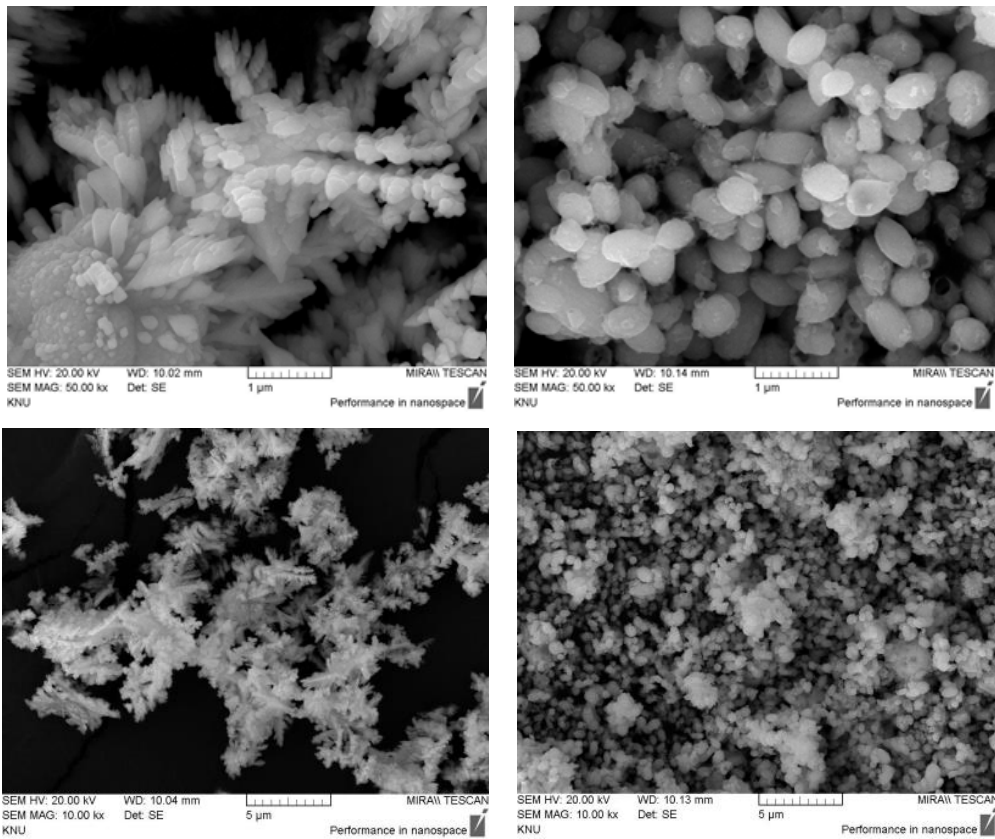


그림 3.2.34 기존 방법과 개선된 방법을 이용하여 제조된 BiVO_4 입자의 SEM이미지
(좌: 기존방법, 우: 개선된 방법)

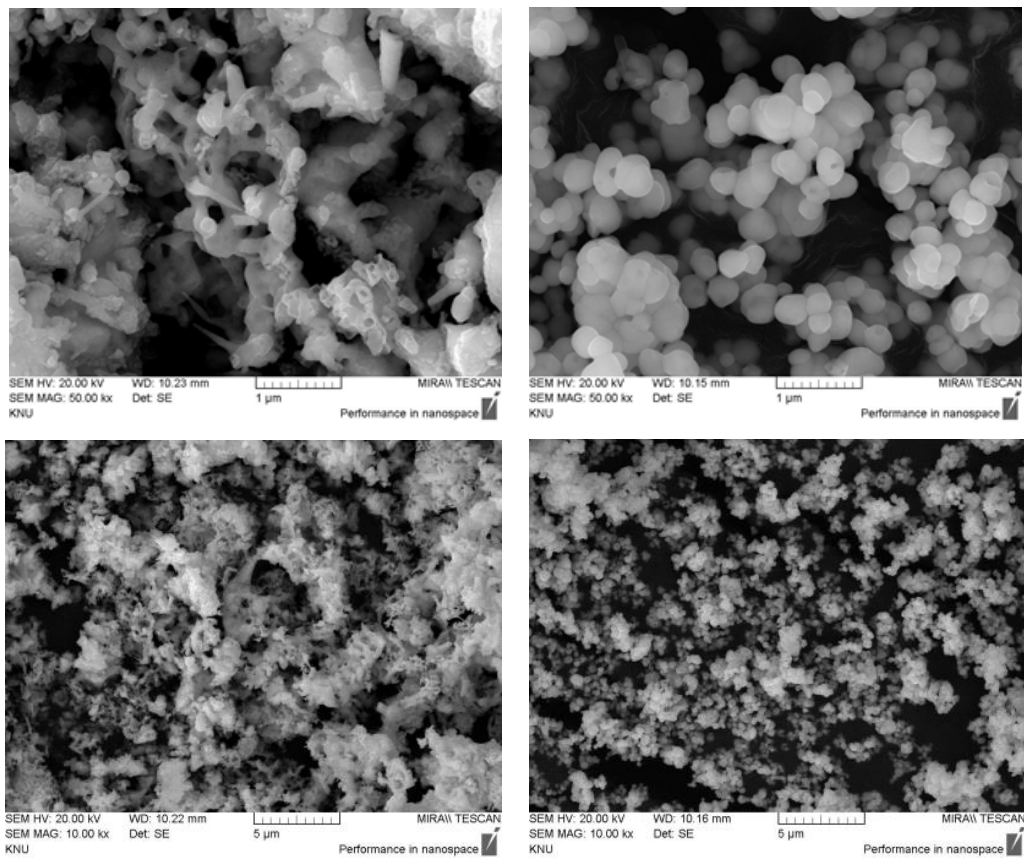


그림 3.2.35 기존 방법과 개선된 방법을 이용하여 제조된 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 복합체의 SEM이미지
(좌: 기존방법, 우: 개선된 방법)

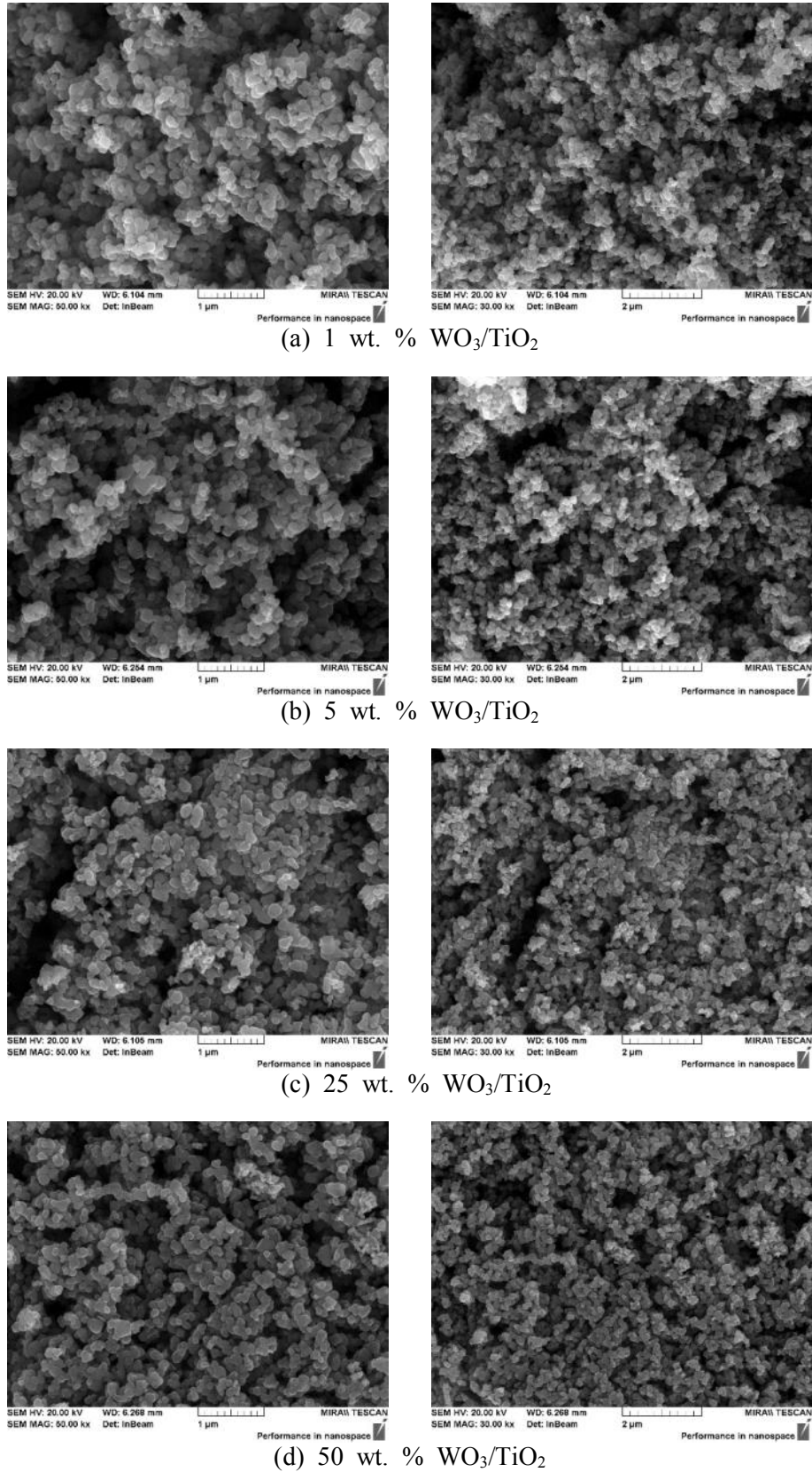


그림 3.2.36 합성된 WO_3/TiO_2 의 SEM 이미지

② UV-Vis 분광기 분석결과 (밴드갭 에너지 측정)

- 본 연구로부터 제조한 광촉매의 밴드갭 에너지를 확인하기 위하여 UV-Vis분석(CARY 5000, Agilent Technologies, USA)을 수행하였다. 반도체 광촉매의 밴드갭 에너지를 위해서는 확산반사(diffuse reflectance UV-Vis) 분광기를 사용한다. 분광 측정결과를 이용하여 밴드갭 에너지를 계산하기 위해서는 식(2)의 수식을 이용하여 UV-Vis로 측정한 흡광도를 타우 그래프(T_{auc}

graph)로 변환하여, 밴드갭 에너지를 계산 할 수 있다. 식2에서 α 는 흡광도 계수, h 는 플랑크상수($6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$), ν 는 빈도수(frequency)로 c/λ 로 c 는 빛의 속도상수($3 \times 10^8 \text{m/s}$)이며, λ 는 UV-Vis 분광기의 파장(nm)이다.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = \left[\frac{4\pi A}{\lambda} \left(\frac{10^7 \text{nm}}{\text{cm}} \right) \cdot h\nu \right]^{1/2} \dots\dots\dots \text{식(2)}$$

□ 식(2)를 이용해서 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 를 y축 $h\nu$ 를 x축으로 하여 그림 3.2.37과 같은 타우그래프를 작성 할 수 있고, 그래프에서 가장 큰 경사도를 가지는 지점에서의 접선을 연장하여 x축과 만나는 접점이 밴드갭 에너지이다. 표 3.2.7는 분석된 각각의 광촉매에 따른 밴드갭 에너지를 나타낸 것으로 TiO_2 와 BiVO_4 단일물질의 광촉매보다 WO_3 로 합성하여 제조한 광촉매($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, WO_3/TiO_2)가 더 낮은 밴드갭 에너지를 가지고 있으며, WO_3/TiO_2 보다 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 가 더 낮은 밴드갭 에너지를 가지고 있어 가시광 영역에서 감응이 가능 할 것으로 판단되었다. 하지만 BiVO_4 는 독성이 다른 물질에 비해 높고 가격이 비싸므로, 본 연구에서는 WO_3/TiO_2 를 사용하여 주로 연구를 진행 하였다.

표 3.2.7 광촉매 종류에 따른 측정된 밴드갭에너지

Catalyst	Band gap energy, eV
TiO_2	3.14
BiVO_4	2.94
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$	2.86
WO_3/TiO_2	2.90

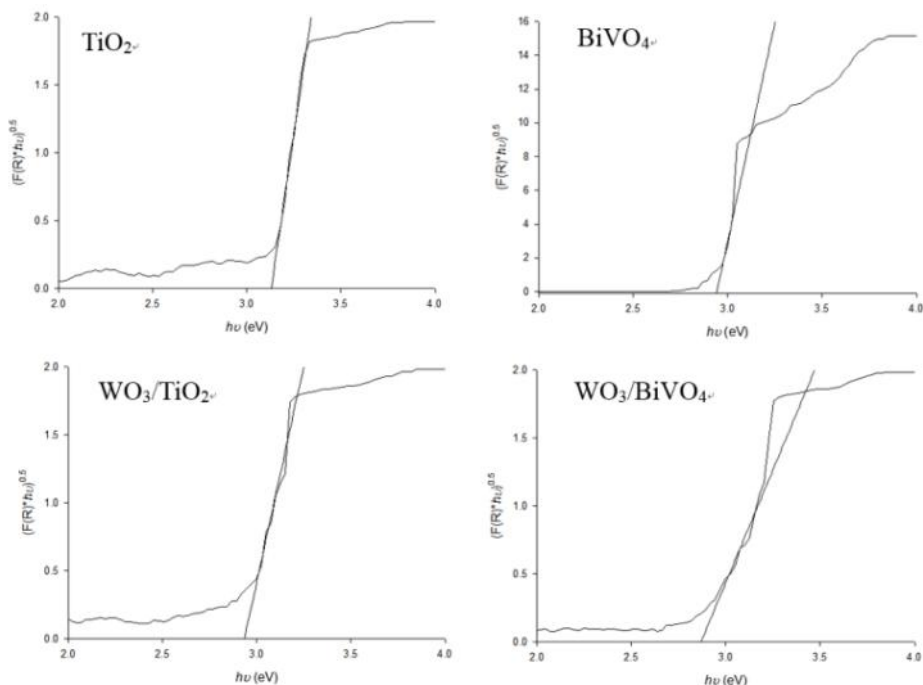


그림 3.2.37 분석물질에 따른 UV-Vis 측정결과 (타우 그래프)

③ X-Ray Diffraction(XRD) 분석결과

□ TiO_2 와 WO_3/TiO_2 의 XRD 분석결과 (Ultima IV, Rigaku, Japan)는 아래 그림 3.2.38에 나타나있다. 결과를 살펴보면 두 그래프 모두 TiO_2 가 최고점에 있는 것을 알 수 있고 WO_3/TiO_2 의 경우 TiO_2 다음으로 WO_3 가 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 하지만 WO_3 와 TiO_2 의 특별한 결정구

조는 다른 문헌에서 XRD결과 값으로만 확인 할 수 있다. TiO_2 의 결정 구조는 문헌을 통해 anatase형태임을 알 수 있고, WO_3 에서 발견된 monoclinic 결정구조 또한 문헌을 통해 확인하였다. 그림 3.2.38은 BiVO_4 와 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 를 XRD로 분석한 결과로 BiVO_4 와 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 에 monoclinic 결정구조와 비슷한 형태의 결정구조를 가지고 있었다. 하지만 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 의 복합광촉매 생성 후 BiVO_4 는 tetragonal scheelite 결정구조를 가지고 있었는데, 이는 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 의 합성 과정에서 WO_3 와의 화학적 반응에 BiVO_4 의 결정구조가 monoclinic 결정구조에서 tetragonal scheelite 결정구조로 전환된 것으로 사료된다.

④ X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석결과

- 그림 3.2.39는 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 의 XPS 분석결과(XPS, K-alpha, Thermo Scientific, UK)를 나타낸 것으로 W4f Scan의 최고점을 통해 WO_3 에서 텅스텐(W)의 결합에너지(binding energy)는 +6의 산화수(Oxidation state)이며, Bi4f scan에서 최고점을 해석해보면 BiVO_4 에서 비스무트(Bi)의 결합에너지(binding energy)는 +3의 산화수(Oxidation state)임을 알 수 있다. V2p Scan의 결과 BiVO_4 에서 바나듐(V)은 +5의 산화수(Oxidation state)이다. 그림 3.2.40는 WO_3/TiO_2 의 분석결과로 W4f Scan의 결과 그래프와 유사한 모양을 보이고 있기 때문에 TiO_2 의 표면에 WO_3 가 결합된 것을 확인할 수 있다.

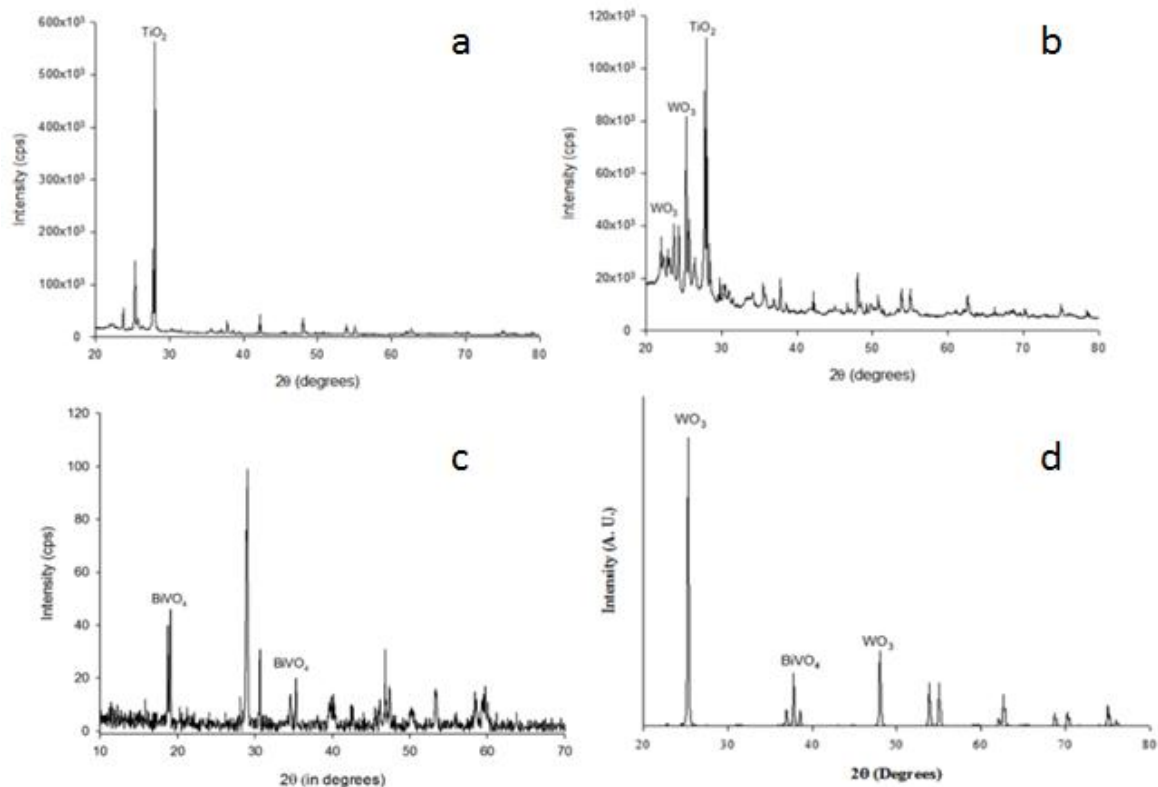


그림 3.2.38 광촉매별 XRD 분석결과: (a) TiO_2 ; (b) WO_3/TiO_2 ; (c) BiVO_4 ; (d) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

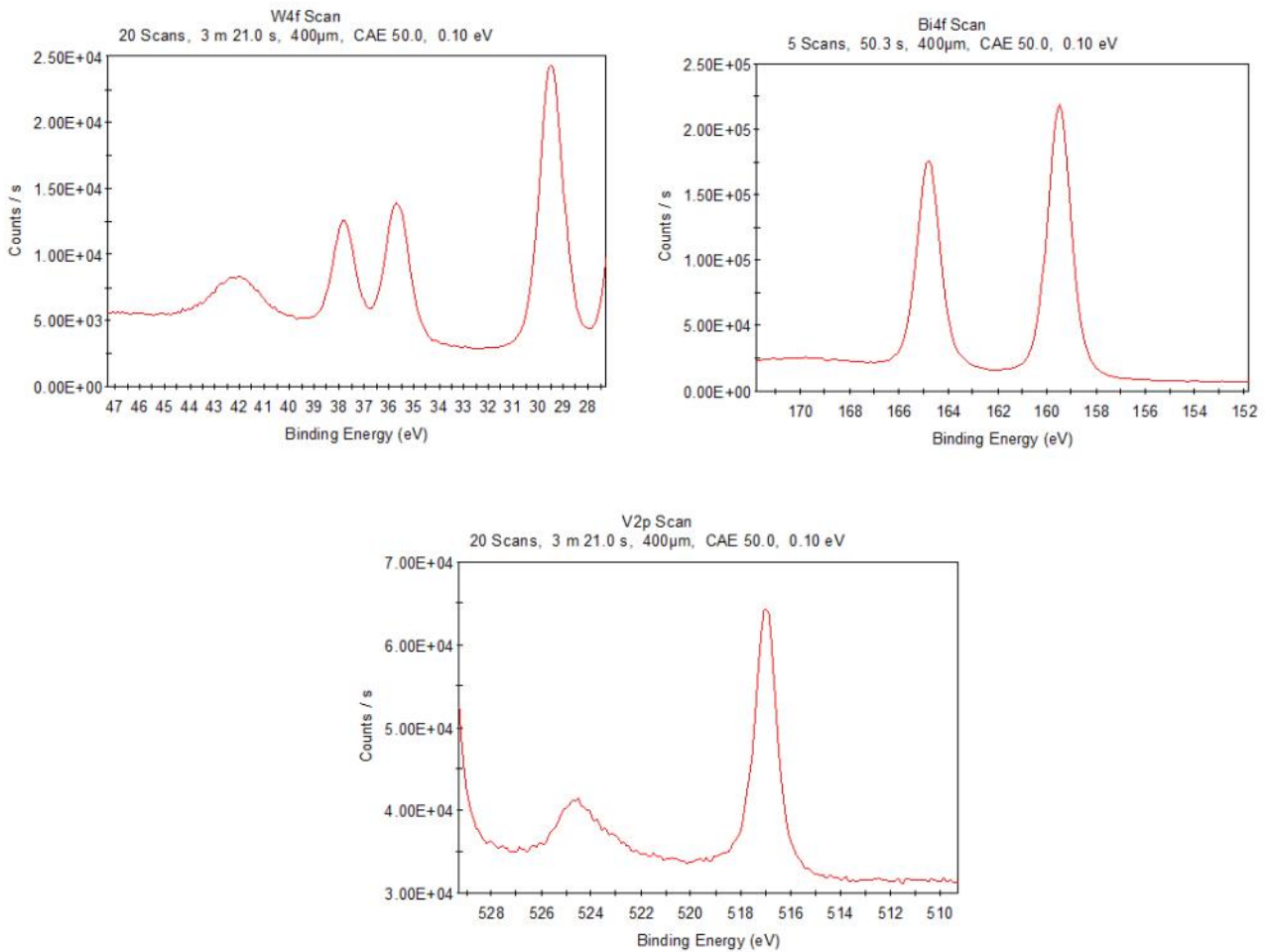


그림 3.2.39 WO₃/BiVO₄의 XPS 분석결과

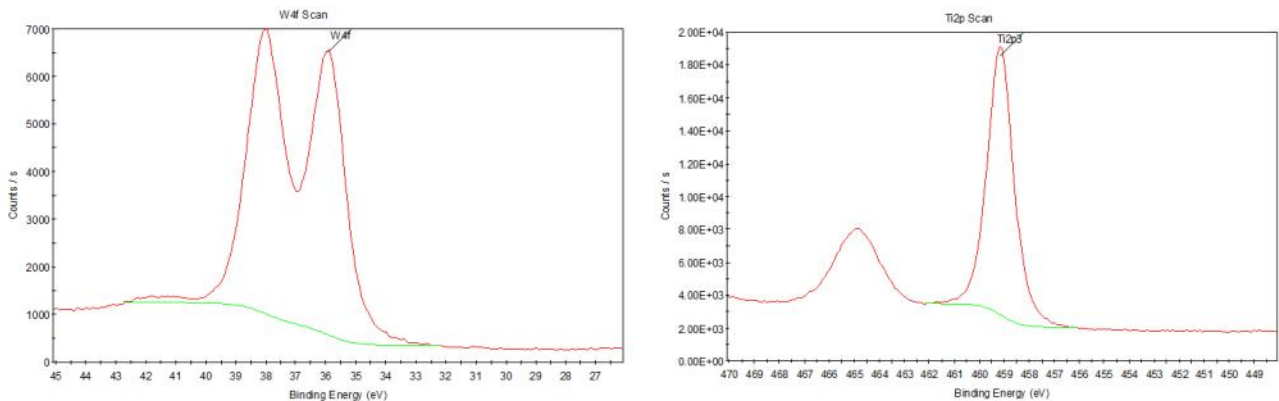


그림 3.2.40 WO₃/TiO₂의 XPS 분석결과

(2) 광촉매 코팅 여재의 개발

(가) 광촉매 코팅 제올라이트

- 일반적으로 대부분의 학술연구에서는 TiO₂ 입자는 독일 Degussa사의 P25(aeroxide; 평균입경=25nm)가 많이 사용되나 가격단가가 매우 높아 (130만원/kg), 현장규모의 시설물에 적용 시 한계가 있을 수 있다. 본 실험에서는 입경이 비교적 커서 광촉매 효율은 다소 낮지만, 저렴한 가격과 구매의 용이성, 현장 적용성 등을 고려하여 국내의 대기화학에서 생산하는 TiO₂ 파우더 (평균입경=300nm; 13800원/kg)을 주로 사용하였다. 단, 복합광촉매 실험에서 상기 두 종류의 TiO₂에 대한 성능 비교를 사전 NO_x 제거 실험으로 수행하였으며, 그 결과 광촉매 입자 자체의 NO_x 제거

효율은 평균입경이 작은 Degussa의 TiO_2 가 높으나 제올라이트에 코팅한 경우에는 NO_x 제거효율의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다 (NO_x 실험결과는 2.4절에 기술). 따라서 제올라이트 또는 투수블럭에 사용한 광촉매는 대정화학의 TiO_2 및 이를 이용하여 제조한 WO_3/TiO_2 복합 광촉매를 사용하였다.

- 광촉매 코팅 제올라이트 제조를 위하여 100g의 천연 제올라이트 (대정화학; 평균입경 = 3mm)를 600°C 에서 2시간동안 화소하여 유기물을 제거한 후 상온에서 식혀 준비하고, 10g의 TiO_2 또는 WO_3/TiO_2 광촉매를 100mL 증류수에 넣어 현탁액을 만든 후, 준비된 제올라이트와 혼합하여 5분간 강하게 혼합하였다. 이후 준비된 제올라이트-현탁액 혼합물을 105°C 에서 24시간동안 건조 후 600°C 에서 2시간동안 화소하여 최종적으로 광촉매가 코팅된 제올라이트를 제조하였다 (그림 3.2.41 및 3.2.42). 복합광촉매는 상기 서술한 본 연구팀에서 개발한 제조방법을 이용하여 합성하였으며, WO_3 의 중량비는 20%로 하였다. 광촉매 코팅 제올라이트 제조시에 광촉매 코팅전과 후의 여재 무게를 10회 측정하여 제올라이트에 코팅된 광촉매의 중량비를 산정하였다. 이 결과 TiO_2 코팅 제올라이트와 WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트의 광촉매 중량비는 각각 $5.46\%(\pm 0.5\%)$ 와 $6.78\%(\pm 1.8\%)$ 였다.

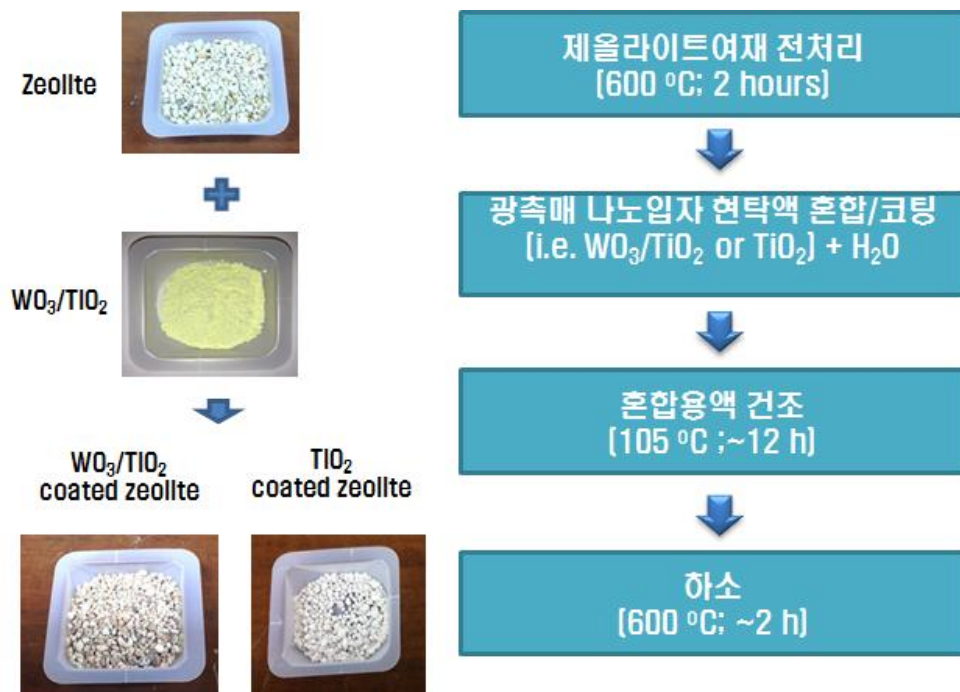


그림 3.2.41 광촉매 코팅 제올라이트 제조방법



그림 3.2.42 열처리법으로 광촉매가 코팅된 제올라이트 여재
(왼쪽부터 TiO_2 코팅 제올라이트, WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트, 코팅하지 않은 제올라이트)

- 제조된 광촉매 코팅 제올라이트는 SEM 및 EDS분석 (JEOL-7800F, JEOL, Japan)을 통해 광촉매 입자가 제올라이트 여재에 적절히 고정되었는지에 대한 물리화학적 분석을 수행하였다 (그림 3.2.43). 그림 3.2.43에서 보는바와 같이 광촉매 입자가 제올라이트 표면에 양호하게 분산되어 있음이 확인되었다. 다만 TiO_2 코팅 제올라이트의 경우 부분적으로 광촉매 입자의 엉김이 보이고 있는데 이는 높은 화소온도에서 일반적으로 일어나는 현상으로서 이러한 over-sintering 문제의 해결을 위한 연구는 여전히 많은 연구자들의 관심사이다. WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트의 경우는 TiO_2 코팅 제올라이트에 비하여 광촉매 입자의 엉김현상은 상대적으로 적게 나타나고 있었다. EDS 분석결과로 볼 때 코팅공정을 거친 제올라이트 표면에 TiO_2 및 WO_3/TiO_2 입자가 실질적으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 즉 EDS 스펙트럼상에 나타나는 주요 피크값인 1.7keV 및 4.5keV는 W^{6+} 및 Ti^{4+} 의 결합에너지 값에 해당하는 것으로서 WO_3 와 TiO_2 의 존재를 나타내는 것이다.
- 광촉매 코팅여재 표면의 결정구조분석을 위하여 XRD분석을 실시하였다 (그림 3.2.44). 분석결과 TiO_2 코팅 제올라이트의 경우 정방정 아나타제(tetragonal anatase) TiO_2 ($a = 3.7892 \text{ \AA}$, $c = 9.5370 \text{ \AA}$, and COD No. 5000223), WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트의 경우 TiO_2 의 정방정 아나타제 결정구조와 함께 WO_3 의 사방(orthorhombic) 결정구조($a = 7.5700 \text{ \AA}$, $b = 7.3410 \text{ \AA}$, $c = 7.7540 \text{ \AA}$, COD No. 2107312)가 함께 확인되었다.
- 아울러 광촉매 코팅 여재의 비표면적 측정을 위해 BET를 분석(Autosorb-iQ 2ST/MP, Quantachrome, USA)을 수행하였다. TiO_2 로 코팅한 제올라이트, WO_3/TiO_2 로 코팅한 제올라이트, 순수 제올라이트의 비표면적을 측정하였다. 그 결과 순수 제올라이트의 비표면적은 $208 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, TiO_2 로 코팅한 제올라이트와 WO_3/TiO_2 로 코팅한 제올라이트 비표면적은 각각 $20.547 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $100.943 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 광촉매를 코팅한 제올라이트가 순수 제올라이트에 비해 비표면적이 작은 이유는, 제올라이트의 공극과 표면에 광촉매 입자가 코팅 된 후 전체 중량은 늘어난 반면 제올라이트의 마이크로 공극이 상대적으로 줄어들었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 BET 비표면적은 주로 마이크로 공극을 측정하는 방법으로 실제 총 표면적값을 과소평가하는 경향이 있으므로 오염물질의 표면 반응에 필요한 실제 표면적의 감소를 의미하지는 않는다.

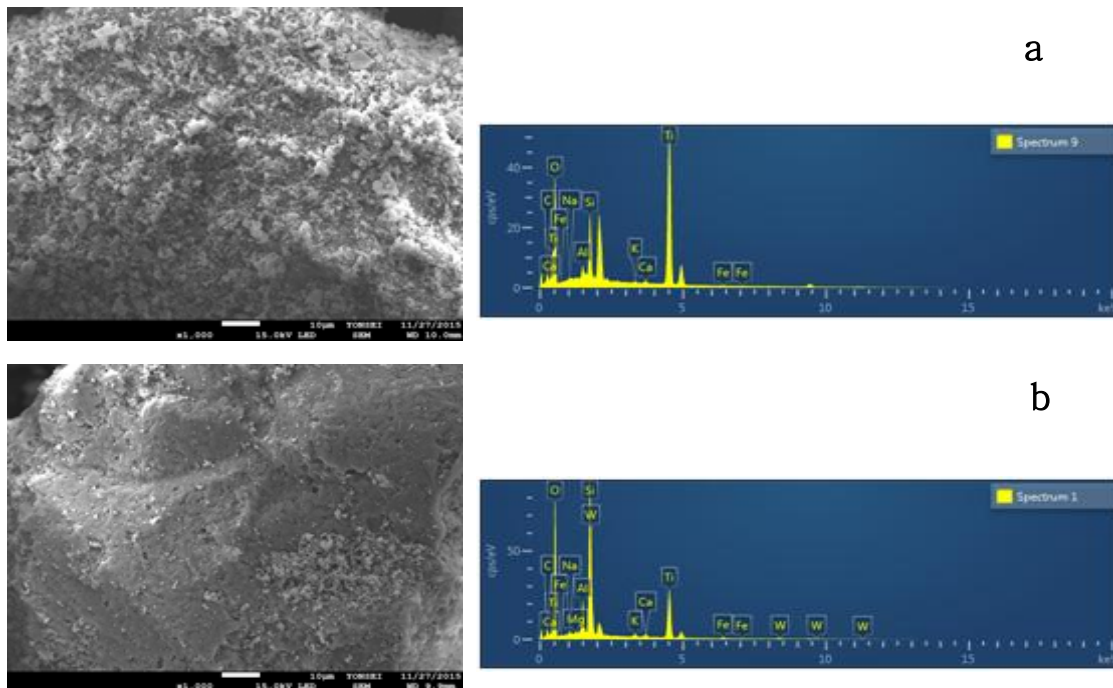


그림 3.2.43 광촉매 코팅 제올라이트의 SEM이미지 및 EDS스펙트럼:
(a) TiO_2 코팅 제올라이트; (b) 복합광촉매(WO_3/TiO_2) 코팅 제올라이트

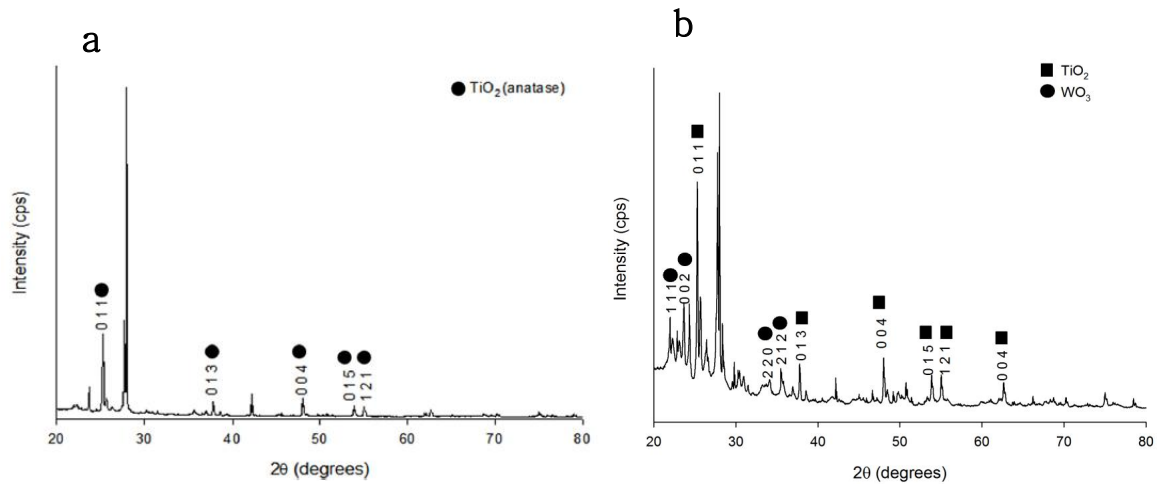


그림 3.2.44 광촉매 코팅 제올라이트의 XRD 분석결과:
(a) TiO_2 코팅 제올라이트; (b) 복합광촉매(WO_3/TiO_2) 코팅 제올라이트

표 3.2.8 코팅 여재에 따른 BET 분석 결과

코팅 여재	비표면적, m^2/g	공극의 크기, Å
코팅하지 않은 제올라이트	208	3.48
TiO_2 코팅 제올라이트	20.547	1.54
WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트	100.943	1.78

(나) 광촉매 코팅 투수블럭 (추가연구)

- 콘크리트 투수블럭 (L = 200 mm, W = 200 mm, H = 80 mm)은 건우산업에서 제공한 제품을 사용하였다. Sodium silicate (JUNSEI Chemicals, Japan) 100g을 증류수에 녹인 후 80~90°C로 가열하여 실리카 바인더를 제조하였다. 다음, 준비된 광촉매 (TiO_2 또는 WO_3/TiO_2 파우더)와 실리카 바인더를 1:1로 혼합 후 증류수로 희석하여 실리카 바인더 솔루션을 제작하였다 (SiO_2 :광촉매 = 1:10 by weight). 준비된 실리카 바인더 솔루션을 air spray gun(최소적용압력 = 0.4 MPa)을 사용하여 콘크리트 투수블럭 표면에 골고루 살포한 후 70°C에서 12시간 이상 건조하여 광촉매 코팅 투수블럭을 제조하였다(그림 3.2.45 및 2.46).



그림 3.2.45 콘크리트 투수블럭 표면에 광촉매를 코팅 하는 장면

- 그림 3.2.46은 제조된 광촉매 투수블럭의 사진이미지를 보여주고 있다. 육안 관찰에 의하면 광촉매가 다소 투수블럭 표면에 불균질하게 분포되어 있음을 볼 수 있는데, 이는 광촉매+실리카 혼합용액 살포시에 혼합용액이 콘크리트 공극내부로 흘러들어가면서 광촉매입자 중 많은 부분이 콘크리트 공극 측면에 부착되기 때문이다. 살포된 혼합용액의 총량과 농도를 토대로 산정한 투수블럭 표면에 부착된 광촉매의 중량은 0.025 g/cm^2 였다.



그림 3.2.46 광촉매 코팅 콘크리트 투수블럭: (a) TiO_2 코팅 투수블럭 (b) WO_3/TiO_2 코팅 투수블럭

다. 광촉매 및 광촉매 코팅 여재 성능평가

- 실험실 내 이상적 조건하에서 개발된 기술의 성능 검증을 통하여 향후 현장 적용 가능성을 타진하는 연구를 수행하였다. 개발된 가시광 감응 나노광촉매 복합체인 TiO_2/WO_3 나노입자와 TiO_2 나노입자, 그리고 이들 광촉매를 코팅한 제올라이트와 투수블럭에 대하여 공기 중 NO_x 및 수중의 고리화합유기물(메틸렌블루 및 PAH), 수중의 중금속(아연, 구리)의 제거성능을 평가하였다. 공기 중 NO_x 제거실험은 연속흐름형 반응조를 이용하였고, 수중 오염물질 제거실험은 배치실험 및 칼럼실험을 통해 수행하였다.

(1) 공기 중 NO_x 제거성능평가

(가) 실험장치의 구성

- 실험실규모의 연속흐름형 광반응 반응조를 이용하여 유입가스 및 유출가스의 NO_x 농도를 측정하여 제거효율을 분석하였다. 실험장치는 ISO 22197-1:2007(Nguyen and Bai, 2014)에 따라서 구성하였다 (그림 3.2.47). 유입가스는 $\text{NO}+\text{NO}_2$ 혼합가스($\text{NO}=5\text{ppm}$, 동아가스)와 순수공기($<1\%$ 탄화수소, 동아가스)를 혼합하여 반응조 유입농도 $0.5\sim 1\text{ppm}$ 으로 고정하였으며, 유입가스유량은 유량조절기로 조절하여 다양한 체류시간에 대한 제거효율측정이 가능하도록 하였다. 광반응 반응조는 아크릴 재질로, 2개의 서로 다른 규격의 반응조(반응조1: L 310mm x W110mm x H55mm, 반응

조2: L 640mm x W240mm x H100mm)를 사용하였다. 반응조의 상부 커버는 유리로 제작하였고 실험 시에는 실링테이프를 이용하여 반응조 커버와 반응조 본체사이의 틈으로부터 가스가 누출되지 않도록 하였다.

- UV광원으로는 UV-A,B,C 램프(20W, Sankyo Denki, 일본), 가시광원으로는 청색형광램프(20W, Sankyo Denki, 일본)를 사용하였고, 반응조의 유리커버 바로 위에 거치시켜 광반응을 유도하였다. 각 실험은 충분한 광도를 확보하기 위하여 6개의 램프를 사용하였으며, 일부 실험에서 광도에 따른 효율변화를 보기 위하여 램프의 개수를 변경하면서 실험을 수행하였다. 반응조 내 적정 습도를 유지할 수 있도록 순수공기 유입관을 humidifier에 우회시킨 후 NO가스와 혼합시켜 반응조에 유입시키도록 하였다. 반응조 유출가스관은 NOx분석기(Ecotech, SERinus 40, 오스트레일리아)에 연결하여 유출가스의 NOx를 실시간 1분단위로 측정, 기록할 수 있도록 구성하였다. 반응조 내의 온도는 18-20도, 습도는 40-60%로 유지하였다.

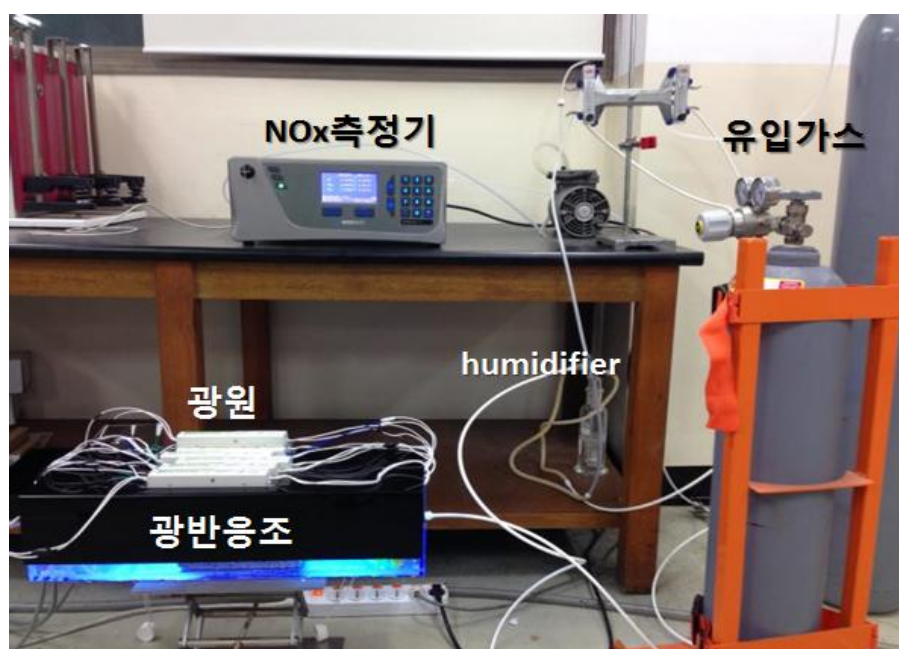
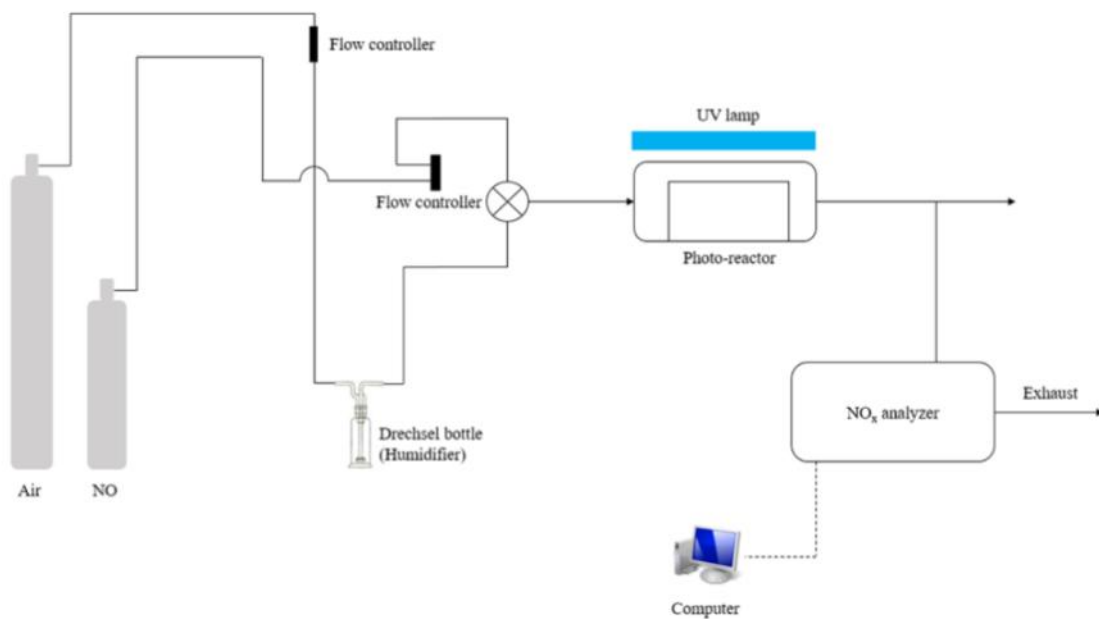


그림 3.2.47 공기중 NOx 제거실험을 위한 실험장치의 구성

(나) NO_x제거 실험방법

- 실험에 사용될 광촉매 또는 광촉매코팅 제올라이트는 무게를 측정된 후 반응조 내 설치된 플랫폼 위에 균등히 펼친 후 유리커버와 램프를 거치하고, 램프를 켜지 않은 상태에서 유입가스를 흘려 보내면서 30-60분간 유입가스의 NO_x농도(~1ppm)를 모니터링 하여 시스템을 안정화 시켰다. 혼합 유입가스의 유량을 조절하여 반응조 내 가스접촉시간(체류시간)을 0.5~1분 범위 내에서 조정하였다. 시스템을 안정화 시킨 후 램프를 켜고 1시간동안 유입가스의 NO_x를 측정하여 제거효율을 산정하였다. 아울러, 광촉매 및 코팅여재의 종류, 반응조 내 가스의 체류시간을 변화시켜가면서 NO_x제거효율을 측정하였다 (그림 3.2.48).
- 램프에 의한 빛의 세기 측정을 위해 조도계 (Testo, 독일)를 이용하여 lux단위로 측정하였다. 6개의 램프를 동시에 사용했을 경우 측정된 조도는 UV-A의 경우 약 1,200 lux(0.31mW/cm²), 청색광의 경우 1,600 lux(0.42mW/cm²) 였다. 외부 태양광의 경우 약 50,000 lux (흐린날 10,000 lux)이므로 실제 태양광에 비해 매우 낮은 수준의 조도를 이용하여 보수적으로 실험을 수행하였다.

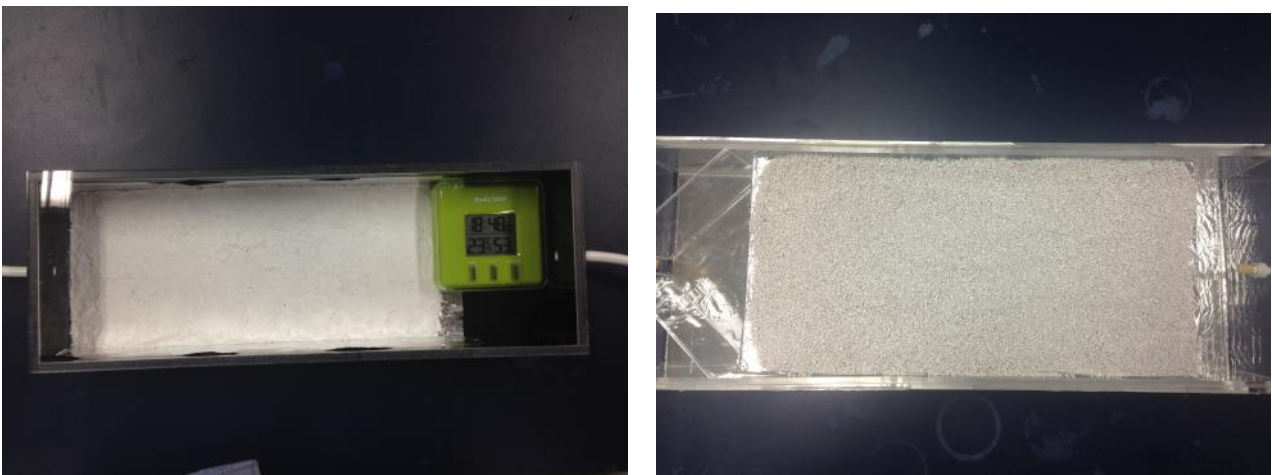


그림 3.2.48 반응조내 광촉매 및 광촉매 코팅 제올라이트 설치 장면
(좌: TiO₂, 우: TiO₂ 코팅 제올라이트)

(다) 실험결과

- 그림 3.2.49는 가스상 NO_x제거실험에서 관찰되는 전형적인 농도변화 그래프이다. 가스의 흐름을 유지한 상태에서 램프를 켜면 NO_x농도가 급격히 하강하는데, 이는 광촉매 반응에 의한 대기 중 NO_x의 산화 제거에 의한 현상이며 빛의 조사시간이 지속됨에 따라 NO_x농도가 약간 상승하지만 곧 안정화 단계에 이른다. 이후 램프를 끄면 유출가스 내 NO_x농도는 빠른 시간 내에 회복된다. 그림 3.2.49에서 초기농도 1ppm과 실험지속시간을 곱한 값과 NO_x농도에 해당하는 곡선 아래의 면적의 비를 이용하여 NO_x 제거효율을 산정하였다. 여기서 RE_{NO_x}는 NO_x제거효율, C_{NO_x,in}은 유입 NO_x의 농도, T는 실험지속시간(min)을 의미한다.

$$\%RE = \frac{C_{no_{x, \in}} \times T}{Area_{the NOx curve}} \times 100\% \dots\dots\dots \text{식(3)}$$

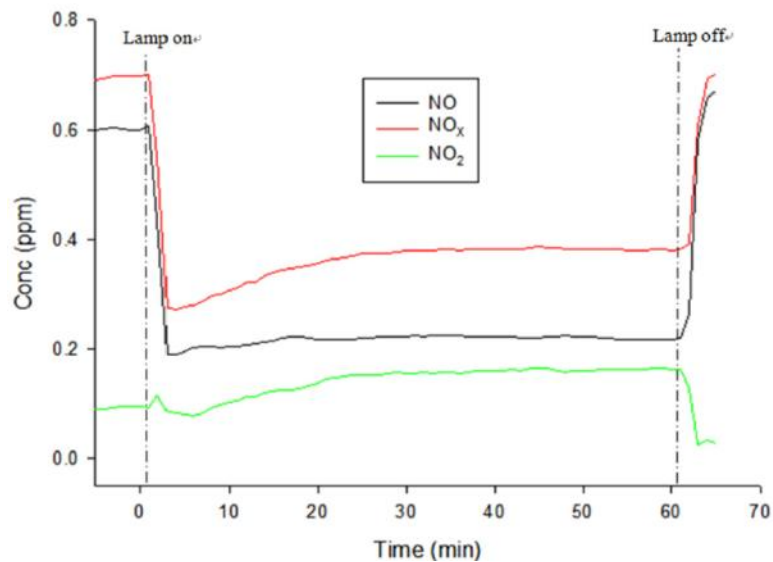


그림 3.2.49 가스상 NOx 제거실험에서 관찰되는 전형적인 농도변화 그래프
(TiO₂ + UV-A, 체류시간 = 30분, 상대습도 = 48%)

① TiO₂ 및 TiO₂ 코팅 제올라이트(TiO₂-coated zeolite, TCZ)의 NOx 제거효율

- 본 연구의 최종 목표인 도시그린인프라(레인가든)에 광촉매를 적용할 경우 태양광에 주로 존재하는 자외선 영역은 UV-A(wave length = 300-400nm)이다. 그러나 본 연구에서 주로 사용될 TiO₂ 파우더의 기초 성능실험을 수행하기 위하여 UV광원(UV-A, B, C)에 따른 TiO₂파우더의 NOx제거효율을 살펴보았다. 또한 아울러 UV-A램프를 이용하여 제올라이트에 코팅된 TiO₂의 중량을 달리하여 NOx제거효율을 비교해 보았으며 그 결과를 표 3.2.9 및 그림 3.2.50에 나타냈다. 이때 반응조 내 가스 체류시간 (Retention time, RT)은 30초로 고정하였다.

표 3.2.9 다양한 조건하에서의 TiO₂ 및 TCZ의 NOx제거효율 실험조건

Catalyst	광원	가스체류시간 (sec)	실험횟수
T1: TiO ₂	UV-A	30	4
T2: TiO ₂	UV-B	30	1
T3: TiO ₂	UV-C	30	1
TCZ-1: TiO ₂ (10wt.%) coated zeolite ¹⁾	UV-A	30	4
TCZ-2: TiO ₂ (15wt.%) coated zeolite ¹⁾	UV-A	30	4
TCZ-3: TiO ₂ (20wt.%) coated zeolite ¹⁾	UV-A	30	4

1) TiO₂ 중량비는 코팅후 손실율을 고려하지 않은 값임.

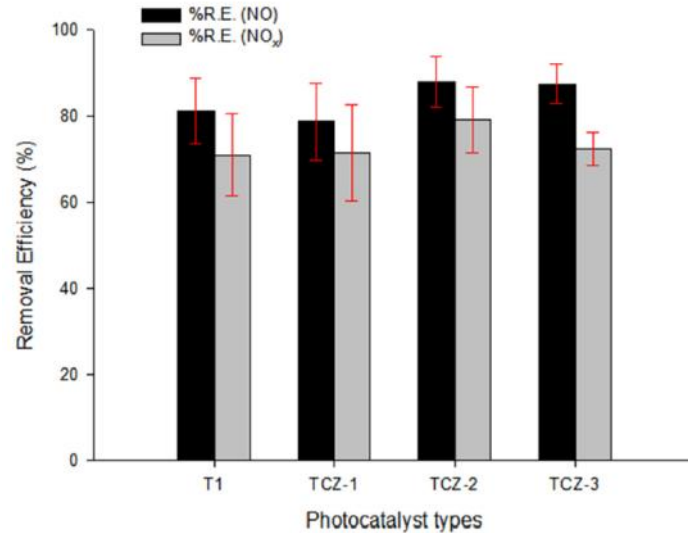


그림 3.2.50 TiO₂ 및 TCZ의 NO_x제거효율 비교 (RT = 30초). 오차막대는 4번의 실험값에 대한 표준편차를 나타냄.

- 그림 3.2.50에서 보는바와 같이 TiO₂ 광촉매 입자의 NO_x 제거효율은 70~80%의 범위로 기존의 문헌 값과 유사한 효율을 보였다 (Fujihsima et al., 2000; Dylla et al., 2010; Asadi et al., 2015). 문헌에서는 NO의 경우 빛이 없는 상태에서도 광촉매 표면에 일부 흡착되었다는 보고가 있으나 (Ichiura et al, 2003; Maggos et al, 2007; Devahasdin et al, 2003), 본 연구에서는 물리적 흡착이 관찰되지는 않았다 (즉, 램프를 끈 직후 NO_x의 농도는 초기농도로 재빨리 회복되었다). 또한 NO_x제거에 대한 광촉매 반응은 매우 빨라서 실험결과 30초의 매우 짧은 접촉시간(체류시간)에도 충분한 NO_x제거가 일어나고 있음을 볼 수 있었다. 즉 NO_x제거효율은 접촉시간(체류시간)보다는 광촉매 입자 또는 코팅 여재의 종류나 가스와 직접 접촉을 이루는 광촉매의 총 표면적에 따라 더 크게 좌우됨을 알 수 있었다.
- TCZ의 경우 NO_x의 제거효율은 TiO₂ 중량비가 증가할수록 증가하며, TiO₂ 중량비가 최대 20% 시 약 70%로서 TiO₂ 파우더에 비해 높은 제거효율을 보였다. 이는 제올라이트의 다공성에 비롯한 것으로 제올라이트의 넓은 비표면적이 광촉매 반응에 의해 전환된 질산염(NO₃⁻)이 흡착될 수 있는 충분한 장소를 제공하며, 또한 NO_x 가스의 여재 표면에서의 접촉가능 표면적을 충분히 제공하기 때문으로 판단된다. 코팅 되지 않은 제올라이트를 적용했을 경우 NO_x의 제거는 거의 일어나지 않음을 볼 수 있었다 (그림 3.2.51). 코팅된 광촉매의 중량비에 따른 NO_x제거효율을 검토한 결과(TCZ1, 2, 3) 일반적으로 광촉매의 중량이 증가할수록 NO_x제거효율이 향상됨을 알 수 있었다. 그림 3.2.50에서 보는바와 같이 반복실험에 의한 NO_x제거효율은 비교적 변동 폭이 컸는데, 이는 코팅 제올라이트의 샘플에 따른 광촉매의 분포가 균질하지 않았던 이유라 판단된다. 본 실험에서 TiO₂ 중량비 20%이상의 경우는 비용 증가 및 코팅 효율저하 등의 이유로 고려하지 않았으며, 나머지 이후 모든 실험에서도 광촉매(TiO₂ 및 WO₃/TiO₂ 중량비 값으로 20%(손실을 미고려)를 적용하였다.

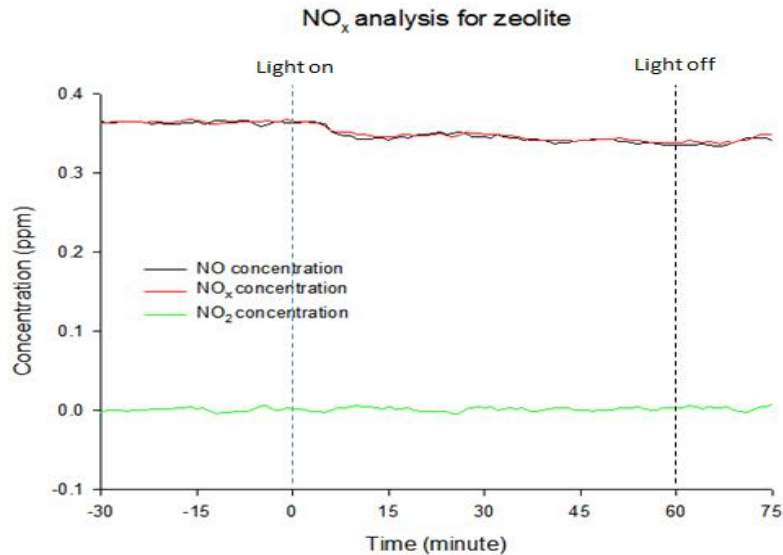


그림 3.2.51 광촉매가 코팅되지 않은 제올라이트의 NO_x제거 실험 결과

② 가스접촉시간에 따른 TiO₂ 코팅 제올라이트(TCZ)의 NO_x제거효율

- 앞서 기술한 바와 같이 체류시간 30초는 NO_x의 광산화를 위해 충분한 시간이라 판단되나 다양한 가스체류시간에 대한 NO_x 제거효율과의 비교를 수행해 보았다. 그림 3.2.52는 가스의 체류시간 60, 30, 10, 및 10sec일 때의 UV-A광원을 이용하여 TCZ 에 의한 NO_x 및 NO 제거실험 결과이다. 그림 3.2.52에서 보는바와 같이 체류시간이 증가할수록 NO_x의 제거효율은 일반적으로 증가하는 경향을 나타내었고 체류시간 60초 일 때 90%이상의 제거효율을 얻을 수 있었다.

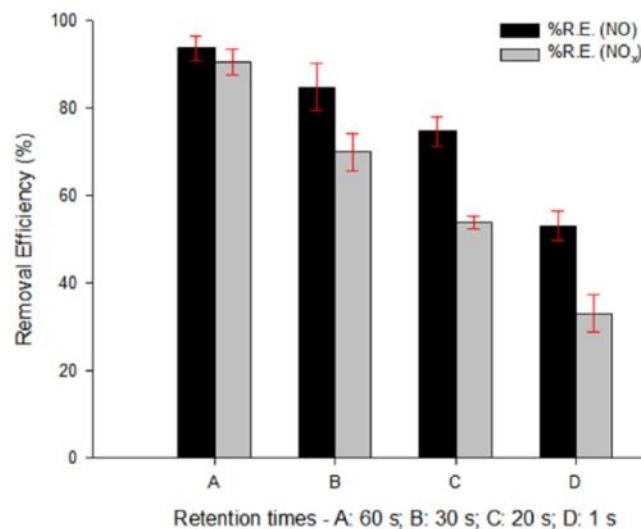


그림 3.2.52 체류시간에 따른 TCZ (TiO₂ 중량비 = 20%)의 NO_x 제거효율 (A: RT = 60sec, B: RT = 30sec, C: RT = 20sec, D: RT = 10sec). 오차막대는 4번의 실험결과에 대한 표준편차.

③ TCZ 및 CCZ의 NO_x 제거효율

- 그림 3.2.53에 촉매 및 광촉매 코팅 제올라이트의 종류별 광 조사시간에 따른 NO_x 농도 변화를 비교하였다. 그림 3.2.53a는 TiO₂ 파우더에 UV를 조사하였을 때의 결과로 NO와 NO_x의 제거효율은 각각 60.52%와 68.31%였다. 이 경우 NO의 농도는 1시간의 조사기간 동안 일정하게 유지가 되었는데, 이는 유입가스 중 NO의 흡착 및 이어지는 광산화 반응이 광 조사기간 동안 지속적으로 일어나기 때문이다. 반면 NO_x의 농도는 광조사 20분후부터 서서히 증가하여 일정수준에 수렴하였는데, 이러한 초기의 NO_x농도의 증가는 한정된 광촉매 표면상에서 NO 광산화 반응에 의해 생성된 NO₂가 일정량 축적되기 때문으로 판단된다. 그림 3.2.53b는 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 파우더에

가시광을 조사하였을 때의 질소산화물 농도 변화 곡선이다. TiO_2 파우더의 경우와 유사하게 광조사가 시작됨과 동시에 NO_x 및 NO 농도의 급격한 감소가 나타났으며, 특히 초기 15분 동안은 NO_x 및 NO 가 대부분 제거되어 유출가스내의 질소산화물 농도는 거의 검출되지 않았다. 그러나 이후 서서히 NO_x 및 NO 농도의 증가가 일어나면서 일정 값에 수렴하였다. 조사시간의 경과에 따른 질소산화물 농도의 점진적 증가와 일정 값으로 수렴하는 현상은 TiO_2 와 WO_3/TiO_2 복합광촉매의 경우에 있어서 동일하였으나 WO_3/TiO_2 복합광촉매의 경우 초기의 제거효율이 훨씬 높았고, 질소산화물의 증가추세도 상대적으로 늦게 시작되었다. 이는 WO_3/TiO_2 복합광촉매입자가 TiO_2 입자에 비해 상대적으로 비표면적이 크기 때문으로 판단된다. 이러한 판단은 XRD결과를 이용하여 WO_3 와 TiO_2 입자의 크기를 추정해 보면 각각 26.90nm와 119.3nm로 추정되기 때문이다 (BOX. 1 참조). 즉, 광촉매의 비표면적이 클수록 광산화반응에 의한 생성물이 표면에 축적, 포화되기까지 보다 오랜 시간이 소요되기 때문이다. 광산화반응에 의한 생성물이 광촉매 표면에 축적, 포화될 경우 제한된 광촉매 표면에서 화학중간의 경쟁이 심화되어 광반응 효율이 저하된다. 광조사 이후 25분 이후에 NO_x 농도가 점진적으로 증가하는 이유는 NO_x 의 광산화반응에 의해 생성된 NO_2 의 농도가 OH-라디칼과 반응하여 다시 NO 를 생성시키기 때문으로 판단된다 (Bowering et al., 2007; Dalton et al., 2002; Devahasdin et al., 2003). WO_3/TiO_2 복합광촉매에 가시광을 조사하였을 경우 NO 와 NO_x 의 제거효율은 각각 85.33%와 79.60%로서 TiO_2 광촉매에 UV를 조사하였을 경우(63.86% 및 48.15%)에 비해 훨씬 높게 나타났다.

- 그림 3.2.53c와 d는 각각 TiO_2 코팅 제올라이트(TCZ)에 UV를 조사하였을 경우와 WO_3/TiO_2 코팅 제올라이트(CCZ)에 가시광을 조사하였을 경우 광 조사 시간경과에 따른 질소산화물 농도 변화곡선이다. 두 종류의 광촉매 모두 제올라이트에 코팅하였을 때 질소산화물의 제거효율은 매우 향상되었다. 또한 광촉매 파우더의 경우와는 달리 광 조사시간 경과에 따른 질소산화물의 농도증가는 관찰되지 않았다. 또한 유출가스에서 중간생성물인 NO_2 또한 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 제올라이트가 광산화 생성물인 NO_2 와 질산염(NO_3^-)을 일시적으로 흡착, 저장할 수 있는 충분히 큰 표면적을 제공하기 때문으로 판단된다. 즉, 제올라이트의 큰 표면적은 NO 가스가 제올라이트 표면에 부착된 광촉매와 반응하기 위한 충분한 활성사이트를 제공해 줄 수 있기 때문이다. 따라서 광촉매를 제올라이트에 코팅함으로써 대기 중 질소산화물을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.
- 그림 3.2.54는 광촉매 여재의 종류별 질소산화물의 제거효율을 정리하여 비교한 것이다. 그림에서 보는바와 같이 광촉매가 제올라이트에 코팅 되었을 경우 광촉매 입자 자체에 비해 높은 NO_x 제거 효율을 보이고 있음을 알 수 있다. 광촉매 코팅 제올라이트의 NO_x 제거효율은 TiO_2 와 WO_3/TiO_2 복합광촉매의 경우 모두 90%이상이며, TiO_2 파우더와 WO_3/TiO_2 파우더의 제거효율은 각각 48.15% 및 79.60%였다. 하지만 본 실험에서 TiO_2 의 경우는 UV를 이용한 반면 WO_3/TiO_2 복합광촉매의 경우 가시광을 이용하였기 때문에 복합광촉매의 경우 활용 가능한 광스펙트럼이 더 넓기 때문에 광산화 효율이 더욱 우수한 것으로 판단할 수 있을 것이다.

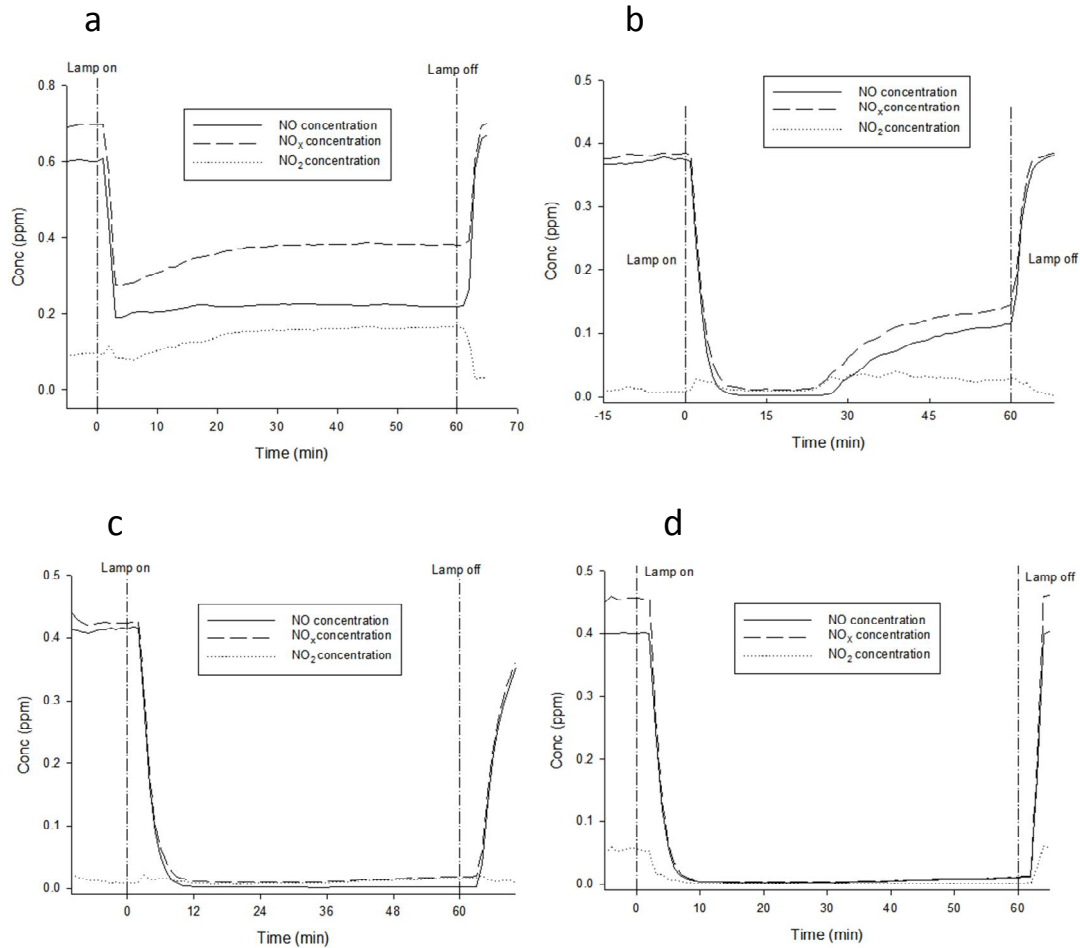


그림 3.2.53 광조사동안의 시간에 따른 NO_x 농도 변화: (a) TiO₂ 파우더+UV; (b) WO₃/TiO₂ 파우더+가시광; (c) TCZ+UV; (d) CCZ+가시광

BOX. 1 Scherrer 식과 XRD 데이터를 이용한 입자크기 산정

Simple XRD Crystallite Calculator

Scherrer's Formula:

$$\text{Crystallite size } D_p = K \lambda / (B \cos \theta)$$

D_p - Average crystallite size (nm)

K - Scherrer constant. K varies from 0.68 to 2.08. K = 0.94 for spherical crystallites with cubic symmetry

λ - X-ray wavelength. For Mini XRD, Cu Kα average = 1.54178 Å

B - FWHM (Full Width at Half Maximum) of XRD peak.

The observed XRD peak broadening could come from the crystallite size (Scherrer's formula), the instrument, and the strain effect (Williamson-Hall method). B_{obs} = B_{size} + B_{inst} + B_{strain}.

θ - XRD peak position, one half of 2θ

Parameters

K λ (Å)
0.94 1.54059

Copy and paste XRD data here

Peak position 2θ (°)	FWHM B _{size} (°)	D _p (nm)	D _p Average (nm)
23.16	0.217	39.03	26.90
23.659	0.253	33.51	
24.381	0.224	37.90	
28.761	0.461	18.58	
34.199	0.403	21.54	
50.559	0.844	10.87	

*Blue for input value, Red for calculated value

Notes

• Use at least the 3 most intense peaks (described by miller indices - h,k,l) of known phases in your sample.

*The Scherrer's Formula is usually most effective for crystallite sizes of 5-200 nm.

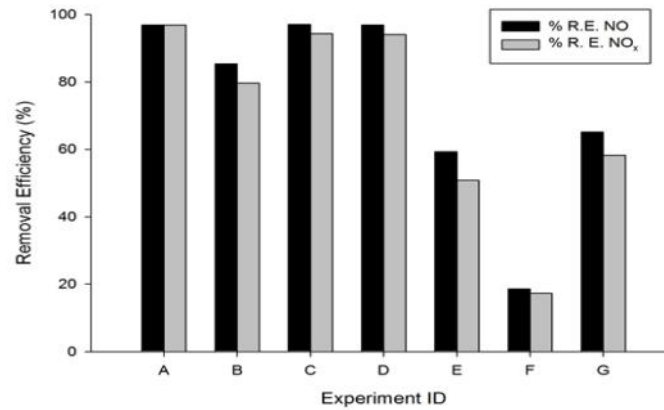


그림 3.254 광촉매 여재의 종류에 따른 NO_x 및 NO 제거효율: A= CCZ+가시광; B = WO₃/TiO₂ 파우더+가시광; C = TCZ+UV; D = TiO₂ 파우더+UV-A; E = TiO₂-coated pervious concrete block+UV-A; F = WO₃/TiO₂ 코팅 투수블럭+가시광; G = WO₃/TiO₂ 코팅 투수블럭+UV-A

④ TiO₂ 입도에 따른 영향

- TiO₂의 입도에 따른 영향을 살펴보기 위하여 학술용으로 많이 사용되는 독일 Degussa사의 P25(aeroxide; 평균입경=25nm)와 입경이 비교적 크지만 저렴한 가격으로 국내에서 구매 가능한 대정화학의 TiO₂ 파우더('DJ', 평균입경=300nm)에 대한 광촉매 효율을 비교평가 하였다. 그림 3.255는 상기 두 종류의 TiO₂를 이용하여 제조한 다양한 종류의 광촉매 여재를 사용하여 NO_x 제거효율 실험결과를 비교한 것이다. 본 실험에서는 체류시간을 60초로 고정하였으며, 복합광촉매의 경우는 가시광을, TiO₂의 경우는 UV를 조사하였다. Case E와 F를 비교해 보면, TiO₂파우더의 경우 입도가 작은 P25가 입도가 큰 DJ제품에 비해 다소 높은 제거효율을 나타냈다 (85% vs 80%). WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 경우도 TiO₂의 입도가 작을수록 NO_x 제거 효율이 큰 것을 알 수 있다 (Case C 및 D). 그러나 그 차이는 크지 않았다 (78% vs 85%). TiO₂ 및 복합광촉매의 경우 파우더 자체로는 80% 내외의 제거효율을 보였으나 이들 광촉매가 제올라이트에 코팅 되었을 때 광촉매의 종류나 입도와 상관없이 95% 이상의 높은 제거효율을 보였다. 이러한 결과는 광촉매 반응을 이용한 NO_x제거효율의 증대를 위하여 광촉매를 단독으로 사용하는 것 보다는 제올라이트와 같은 다공성 여재에 코팅하여 이용하는 것이 더욱 효과적임을 입증하는 것이다. 또한 실험결과에서 나타난 바와 같이 복합광촉매의 경우 제조 시 사용된 TiO₂의 입도에 따른 제거효율의 차이는 미미하였다. 이는 TiO₂의 입도는 자외선 영역에서 그 자체의 광반응 효율에 큰 영향을 줄 수 있으나, 복합광촉매로 합성되었을 경우는 입도의 크기에 크게 관계없이 가시광에서 높은 NO_x 제거효율이 가능함을 시사한다.

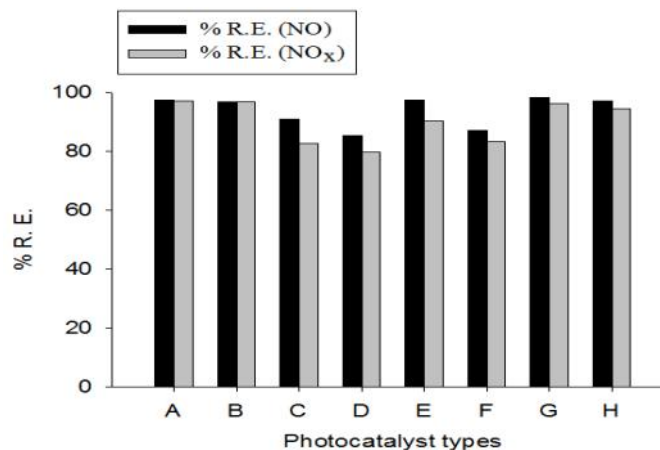


그림 3.255 TiO₂ 입도에 따른 광촉매 여재의 종류별 NO_x 제거효율 비교: A=CCZ(P25); B = CCZ(DJ); C=WO₃/TiO₂(P25); D=WO₃/TiO₂(DJ); E=TiO₂(P25); F=TiO₂(DJ); G=TCZ(P25); H=TCZ(DJ)

⑤ TiO₂ 코팅 제올라이트의 장기적 성능평가 및 광도의 영향

- TiO₂ 코팅 제올라이트의 장기적인 NO_x 성능평가를 위하여 10시간 동안의 NO_x 제거율을 모니터링 하였다. UV-A램프 6개로 시작하여 10시간 이후 점진적으로 UV-A램프를 2개씩 제거하면서 NO_x제거효율의 변화를 관찰하였다 (그림 3.2.56). 이때의 광도는 각각 0.31, 0.22, 0.14mW/cm² 였다. 그림에서 보는바와 같이 TCZ의 경우 10시간 동안 안정적으로 85%내외의 제거효율을 보였으며, 순차적으로 램프를 제거함에 따라 제거효율이 다소 낮아 졌으나 여전히 80%이상의 높은 제거효율을 보이고 있었다. 램프의 개수를 6개에서 4개로 줄였을 경우 제거효율은 84.08%에서 78.34%로 감소하였고 램프의 개수를 4개에서 2개로 줄였을 경우 74%로 감소하여 광도의 저감에 따른 제거효율 저하 효과는 감소였다. 실험결과로 볼 때 본 실험에서 사용한 광도는 유입가스의 NO농도 5ppm을 제거하기에는 충분한 것으로 판단된다. 따라서 자연광 조건에서의 NO_x제거율은 광도보다는 광반응을 위한 광촉매 코팅여재의 표면적이 중요한 요인임을 알 수 있었다. 또한 이러한 결과는, 매우 낮은 광도(흐린날 또는 그늘진 곳)에서도 높은 NO_x 광분해효율을 얻을 수 있음을 시사한다.

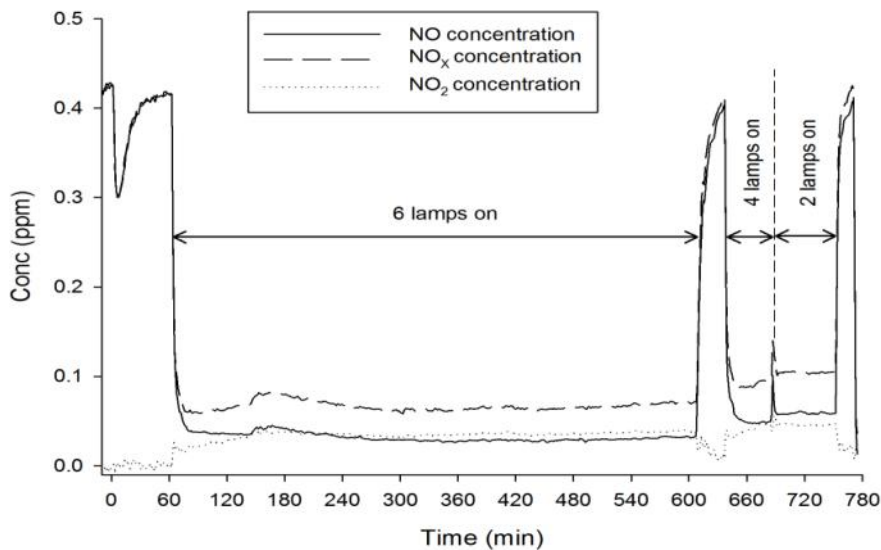


그림 3.2.56 TCZ의 장기적 성능 및 광도의 영향

⑥ 광촉매 코팅 투수블럭의 NO_x 제거효율 (추가연구)

- 투수블럭 생산업체로부터 제공받은 콘크리트 투수블럭에 TiO₂와 복합광촉매를 각각 코팅하여 NO_x 제거실험을 수행하였다 (그림 3.2.55, case E, F, G). 투수블럭의 면적과 두께를 고려하여 산정한 체류시간은 RT=55sec이었다. 그림 3.2.55에서 보는바와 같이 TiO₂를 코팅한 투수블럭 (TiO₂-coated pervios block, TCP)의 경우 약 50%의 NO_x제거 효율을 보였다. 이 결과를 TCZ를 이용한 RT=60sec의 결과(94%)와 비교해 보면 약 36%의 제거효율 저하가 일어났음을 알 수 있다. 이러한 이유는 콘크리트 투수블럭에 광촉매 코팅 시 사용된 실리카 바인더가 광촉매의 대기 노출 표면적을 감소시킴으로써 광반응 효율을 저하시킨 이유로 판단된다. 복합광촉매를 코팅한 투수블럭(Composite coated pervious block, CCP)의 경우 자외선을 조사했을 때는 약 60%의 제거효율을 보였으나, 가시광을 조사하였을 경우 20%이하의 낮은 제거효율을 나타냈다. 이는 코팅 시 사용한 실리카 바인더가 복합광촉매의 효율을 저하시킨 것으로 판단된다. 즉, 실리카의 경우 매우 넓은 밴드갭을 가지고 있어 복합광촉매 내부에서의 효율적인 전자전달경로를 방해하기 때문으로 추정된다. 아울러, 같은 체류시간 하에 자외선을 조사했을 경우 TCP와 CCP에서 NO_x 제거효율의 차이가 다소 나타나는데(50% vs 60%), 이러한 차이는 주로 실험과정 및 광촉매 코팅 시에 일어나는 다양한 오차에 기인한 것으로 판단된다. 본 연구는 과업지시서외의 추가적인 연구로

서 광촉매의 지지체로서 콘크리트 투수블럭 활용가능성에 대한 기초 연구이며, 향후 다양한 코팅 방법과 성능평가 등의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

(2) 수중메틸렌블루 광분해 성능평가

(가) 실험방법

- PAHs제거실험의 기초실험으로써 메틸렌블루 용액에 광촉매 또는 광촉매 코팅 제올라이트를 투입한 후 자외선 및 가시광을 조사하여 색도제거율을 측정함으로써 유기성 오염물질의 광반응 분해 효과를 검증하였다. 메틸렌블루의 광분해 기작은 그림 3.2.57로 설명된다 (Houas et al., 2001). 수중의 메틸렌블루 광분해 실험은 비커를 이용한 배치실험과 국제 ISO기준에 준한 dish를 이용한 배치실험을 각각 수행하였다.

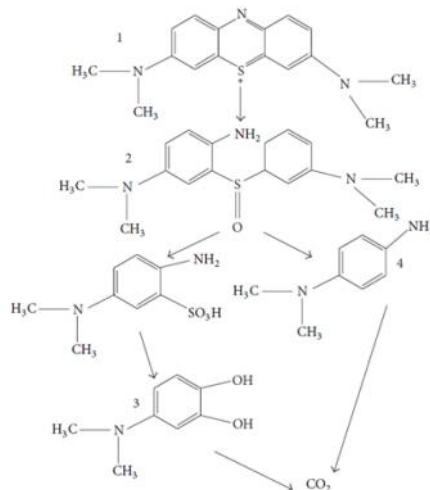


그림 3.2.57 제안된 메틸렌블루의 광분해 기작

① 비커를 이용한 batch kinetic study

- 1L의 증류수에 500mg의 메틸렌블루 시약을 넣어 500ppm 메틸렌블루 용액을 만든 후 이를 10ppm 농도로 희석하여 모든 실험에 사용하였다. 500ppm 메틸렌블루 용액을 500ml비커에 준비하고 정해진 양(0.1, 0.2 및 1g/L)의 광촉매 입자 또는 광촉매 코팅여재(TiO₂, WO₃/TiO₂, 광촉매 코팅 제올라이트)를 투입 후 마그네틱 스테바를 이용하여 용액과 광촉매를 혼합하였다. 약 30분 동안 램프를 켜지 않은 채로 혼합만 실시하고(dark phase), 이후 용액 상단에 설치된 유리판위에 설치된 자외선 또는 청색형광 램프(20W 램프 5개)를 켜고(그림 3.2.58) 1시간 동안 시간별(0, 15, 30, 45, 60분) 샘플링을 수행하였다. 각 샘플링 시간에 5mL샘플을 채취하여 코니컬튜브에 담은 후 시린지필터(0.45 micron)로 샘플을 여과한다. 여과한 샘플은 UV-VIS spectrometer(Shimadzu UV-1650PC)를 이용하여 흡광도 스펙트럼을 측정, 기록하고, 665nm 파장에서의 최대 흡광도를 이용하여 농도를 계산하였다. 아울러 같은 방법으로 blank sample(광원이 없는 경우)을 준비하여 같은 방식으로 실험을 수행하여 그 결과를 비교하였다.



그림 3.2.58 비커를 이용한 수중의 메틸렌블루 제거 배치실험 장면 (좌: 광원을 조사한 경우, 우: 광원을 조사하지 않은 경우)

② Petri Dish를 이용한 batch kinetic study

- 비커를 이용한 실험에서는 특히 광촉매 코팅 제올라이트의 광분해 실험에 어려움이 있었다. 메틸렌블루용액 자체의 비이커 내 수심에 의한 광도 저하문제와 함께, 스티바를 이용하여 광촉매 코팅 제올라이트를 수중에서 분산시키는 과정에서 제올라이트의 분쇄 및 마모의 문제로 원활한 실험의 진행이 어려웠다. 따라서 ISO 규격 10678:2010의 광촉매의 메틸렌블루 제거시험 기준에 의한 방법을 이용하여 추가적인 실험을 진행하였다. 15ppm의 메틸렌블루 용액 100mL을 준비하여 petri dish(D = 120mm, H = 25mm)에 담고 0.1g의 광촉매를 준비된 메틸렌 블루 용액에 넣는다. 실험이 진행되는 동안 광촉매 입자가 수중에서 골고루 분산될 수 있도록 마그네틱 스티바를 이용하여 교반하였다. 광촉매 코팅 제올라이트의 경우는 20g의 코팅 제올라이트를 petri dish 바닥에 골고루 펴서 담은 후 준비된 메틸렌 블루용액을 넣고 실험을 진행하였으며 별도의 교반을 수행하지는 않았다 (그림 3.2.59).
- 사전실험으로 광원이 없는 조건에서 광촉매 또는 광촉매 코팅여재의 메틸렌 블루 흡착실험을 수행하였다. 초기 메틸렌블루 농도 5, 10, 15 ppm 조건으로 하여 시간에 따른 메틸렌블루의 농도를 측정하여 물리적 흡착의 평형에 필요한 시간을 도출하였다. 상기의 사전 흡착실험으로부터 물리적 흡착 평형을 이루기 위한 충분한 시간은 1시간으로 평가 되었다. 따라서 본 실험 시에는 준비된 petri dish는 먼저 빛이 없는 조건에서 1시간 방치하여 광촉매 여재에 메틸렌블루의 충분한 물리적 흡착을 유도한 후, 광원을 켜고 경과시간 0, 15, 30, 45, 60분에 각각 메틸렌블루 농도를 측정하였다. 광원으로는 TiO_2 및 TCZ의 경우에는 UV-A램프(20 W Sankyo Denki, Japn)를 WO_3/TiO_2 및 CCZ의 경우에는 백색형광램프(18W, Ostam, Germany)를 각각 6개씩 동시에 사용하여 충분한 광량을 공급할 수 있도록 하였다. 이때 UV 및 가시광 광원의 측정된 조도는 각각 1,200 lux 와 11,800 lux이며 이를 광도로 환산한 값은 각각 0.31 및 $3.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 이다. 각 시간별 샘플에 대한 메틸렌블루 측정방법은 비커를 이용한 배치실험과 동일하게 진행하였다.



그림 3.2.59 Petri dish를 이용한 메틸렌블루 제거실험 예 (좌: TiO_2 , 우: TCZ)

③ 실험결과의 해석

- 실험으로 얻어진 메틸렌블루 초기농도와 최종농도를 이용하여 총 제거효율을 산정하였으며 산정식은 다음과 같다.

$$\%RE = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \times 100\% \dots \dots \dots \text{식(4)}$$

- 여기서 C_0 와 C_T 는 각각 메틸렌블루용액의 초기 및 최종 농도(ppm)이다.
또는 Beer법칙에 의거하여 피크파장(665nm)에서의 흡광도를 이용하여 총 제거효율을 산정할 수 있다.

$$\%RE = \frac{A_0 - A_T}{A_0} \times 100\% \dots \dots \dots \text{식(5)}$$

- 여기서 A_0 와 A_T 는 각각 메틸렌블루용액의 초기 및 최종 흡광도이다.
실험에 의해 얻어진 일반적인 흡광도 스펙트럼 및 시간별 샘플의 겔보기 농도(예)는 그림 3.2.60 및 그림 3.2.61과 같다.

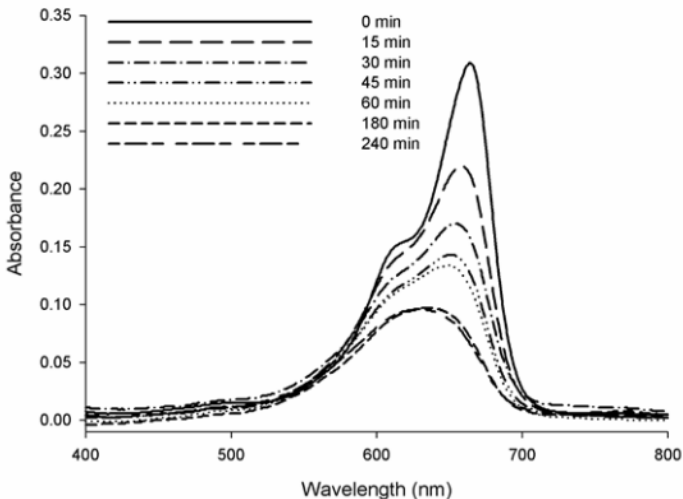


그림 3.2.60 메틸렌블루 제거실험으로부터 얻어진 흡광도 스펙트럼 예 (TiO_2 + UV-A)

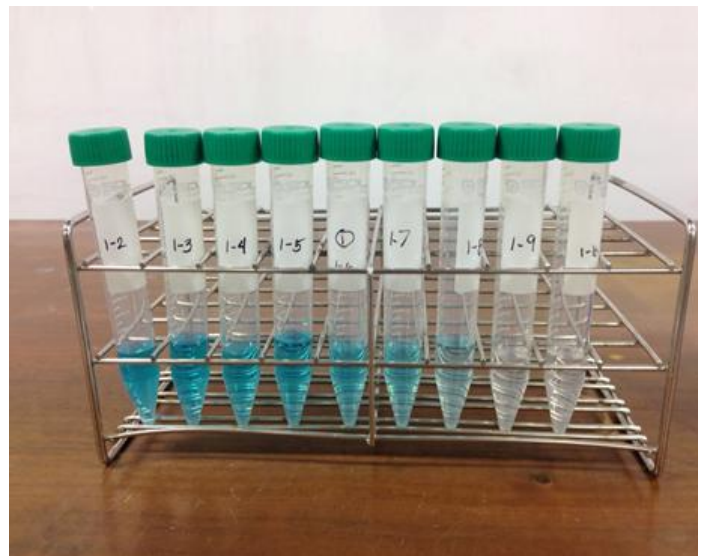


그림 3.2.61 시간별 샘플의 메틸렌블루 겔보기 농도

(나) 실험결과

① 비커를 이용한 batch kinetic study

- 그림 3.2.62는 독일 Degussa의 P25와 국내 대정화학의 TiO_2 파우더를 이용하여 시간에 따른 수중의 메틸렌블루 농도를 측정한 결과이다. 자외선을 조사하기 전 30분 동안에는 약간의 물리적 흡착이 일어나고, 자외선을 조사한 후 1시간 안에 대부분의 메틸렌블루의 제거가 일어남을 관찰하였다. 메틸렌블루 제거율은 입도가 더 작은 P25의 효율이 다소 높게 나타남을 알 수 있었다. 즉 광촉매의 입자가 작을수록 비표면적이 크므로 물리적 흡착 및 광촉매 표면에서의 광분해 효율은 증가함을 알 수 있다. 최종적인 메틸렌블루 제거효율은 P25의 경우 약 90%, 대정화학 제품이 경우 약 80%였다.

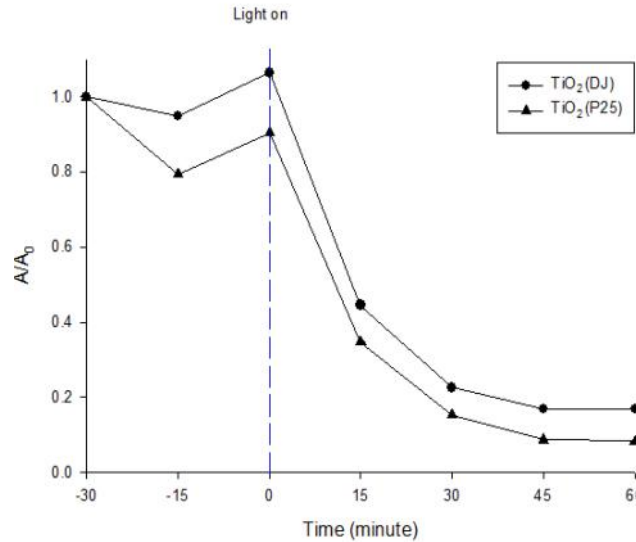


그림 3.2.62 자외선하에서의 TiO₂광촉매의 시간에 따른 메틸렌블루 농도 변화

□ 그림 3.2.63은 복합광촉매(WO₃/TiO₂)을 이용하여 자외선 및 가시광을 조사하였을 경우 시간에 따른 메틸렌블루의 농도변화를 나타낸 그래프이다. 복합광촉매에 자외선을 조사했을 경우와 빛을 전혀 조사하지 않았을 경우를 비교해 보면 자외선을 조사하였을 경우 메틸렌 블루의 제거율이 훨씬 더 높음을 알 수 있다. 빛을 조사하지 않을 경우도 상당량은 물리적 흡착에 의한 제거가 일어남을 관찰하였다. 복합광촉매에 가시광 램프를 사용했을 경우가 자외선 램프를 조사했을 경우보다 메틸렌블루의 제거율이 더 높았다. 가시광 램프의 경우 일부 자외선 영역에 해당하는 파장의 빛이 포함되어 있기 때문에 가시광 램프를 사용했을 경우 복합광촉매가 사용할 수 있었던 광스펙트럼의 범위가 상대적으로 컸기 때문으로 판단된다. 그림 3.2.63의 경우 빛을 조사하지 않은 경우(without light) 메틸렌블루의 제거율이 실험시기에 따라 다소 차이를 보이는데 이는 메틸렌블루용액과 광촉매의 혼합상태, 온도, 램프의 사용시간에 따른 광도의 변화 등 실험 시 수반되는 다양한 오차에 기인한 것으로 판단된다.

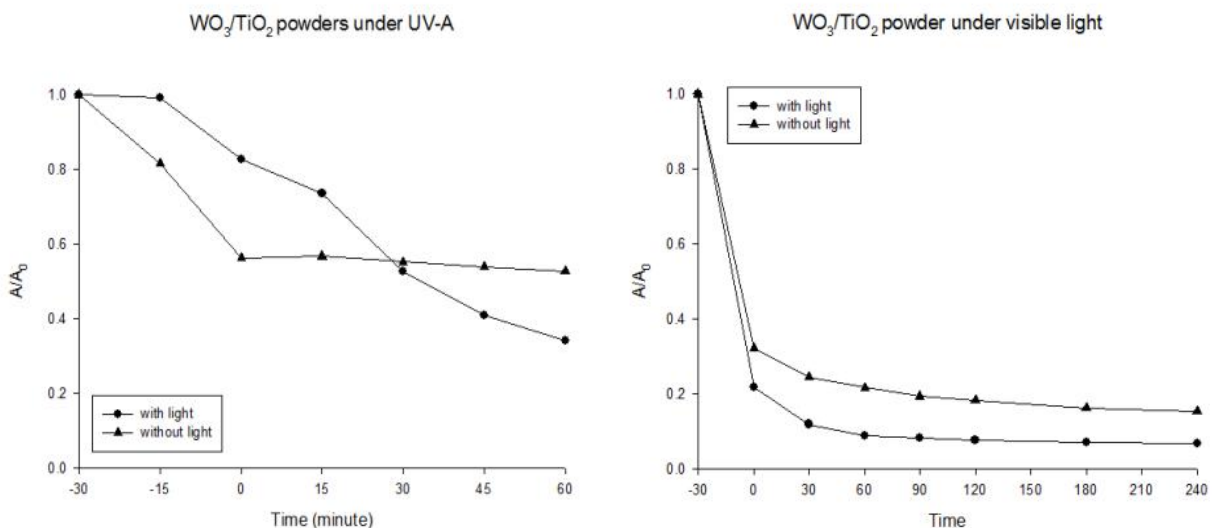


그림 3.2.63 복합광촉매의 시간에 따른 메틸렌블루 농도 변화(좌: 자외선, 우: 가시광)

□ 그림 3.2.64는 실험 시 사용한 메틸렌블루 용액의 pH를 7로 맞추는 후 다양한 광촉매 및 광촉매 코팅 세울라이트에 대하여 자외선을 조사했을 경우 메틸렌블루의 제거양상을 비교한 그림이다. 그림 3.2.64에서 보는바와 같이 자외선을 조사하였을 경우는 일반적으로 복합광촉매 보다는 TiO₂ 및 TCZ가 상대적으로 높은 처리효율을 보이고 있음을 알 수 있었다. 반면 CCZ에 가시광을 조사했

을 경우는 제거속도는 자외선을 조사하였을 경우보다 다소 감소하지만 60분후의 최종 제거효율은 거의 비슷한 수준을 유지하였다.

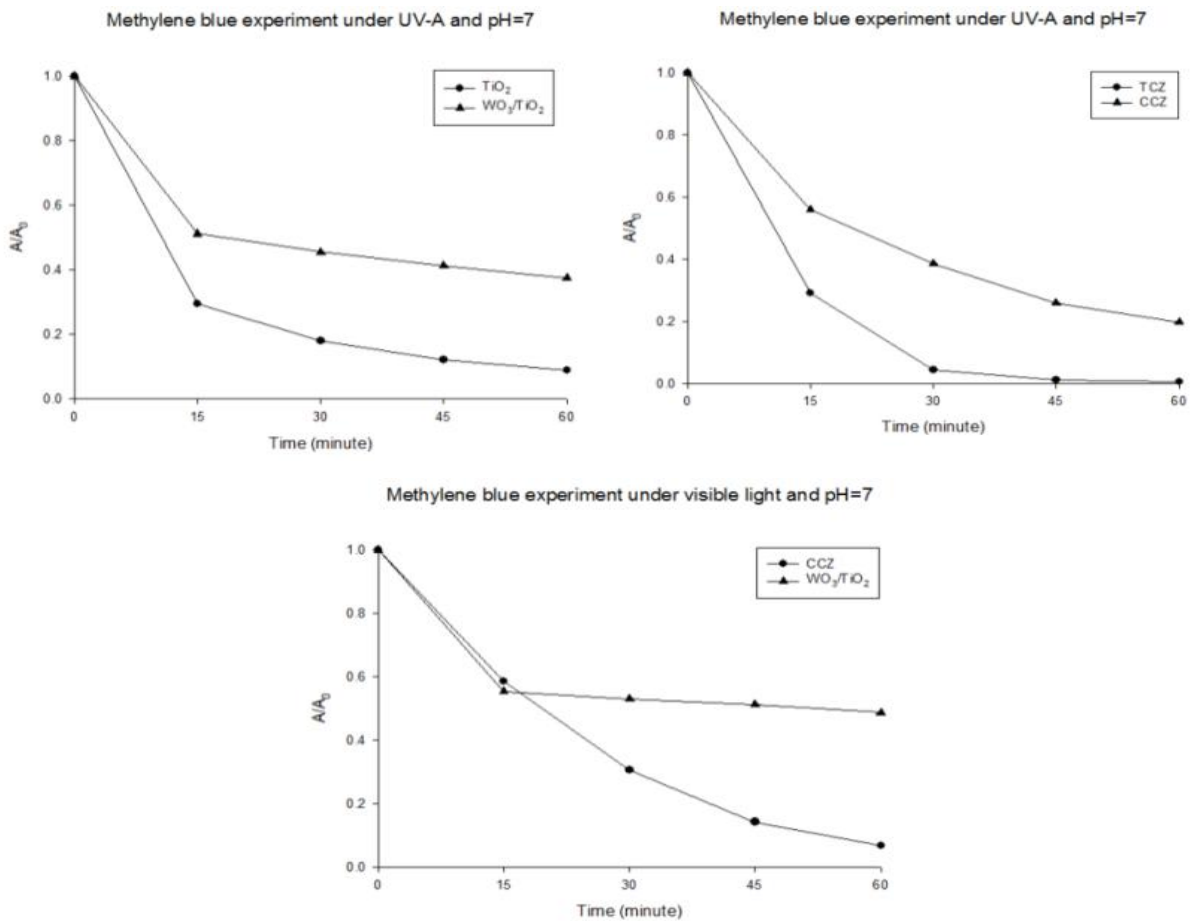


그림 3.2.64 광촉매/여재의 종류별 시간에 따른 메틸렌블루 농도 변화 (pH=7)

- 상기에서 설명한 다양한 실험결과를 토대로 광촉매 및 광촉매 코팅 제올라이트의 종류별 최종 메틸렌블루 제거효율을 그림 3.2.65에 요약하였다. 광촉매의 종류에 상관없이 광촉매를 코팅한 제올라이트의 메틸렌블루 제거효율은 90%내외로 매우 높았다. 광촉매 입자를 단독으로 사용했을 경우는 처리효율이 상대적으로 낮았는데, TiO₂(대정화학)의 경우 약 80%, 복합광촉매의 경우 효율이 상당히 감소되어 약 50%의 제거율을 나타냈다.

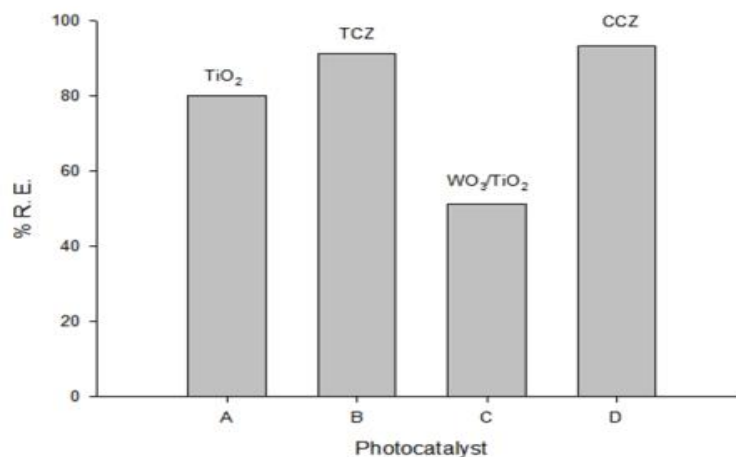


그림 3.2.65 광촉매 및 광촉매 코팅 제올라이트의 메틸렌블루 1시간 제거효율 (TiO₂ 및 TCZ는 자외선을, WO₃/TiO₂ 및 CCZ는 가시광을 조사했을 경우)

- 비커를 이용한 배치실험에서 광촉매와 광원에 따른 제거효율과 제거속도는 같은 조건하에서도 매우 변동성이 높았다. 이는 광촉매의 비균질성과 더불어 실험시의 광촉매 교반조건 등의 실험조건의 미세한 차이에 의한 원인, 그리고 시간별 샘플링에 의해 메틸렌 블루 용액 및 광촉매 여재의 양이 실험이 진행되는 동안 지속적으로 변함에 따른 오차에 기인할 수 있으며, 이러한 이유로 정확한 분해속도의 분석이 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 국제 ISO표준에 의거한 Petri dish방법을 사용하여 배치실험을 추가로 진행하였다.

② Petri Dish를 이용한 batch kinetic study

- 광촉매 분해효율 측정하기 위해 앞서 메틸렌블루의 물리적 흡착 실험을 먼저 진행하였다. 그림 3.2.66은 광촉매 여재별 메틸렌블루 용액의 초기농도 5, 10, 20ppm의 경우 시간에 따른 물리적 흡착곡선을 나타내고 있다. TiO_2 경우 WO_3/TiO_2 에 비해 흡착속도가 상대적으로 빠르며, 평형농도에도 빨리 도달하고 있는 것을 알 수 있다. TiO_2 의 경우 최종 흡착 평형에 도달하기까지 약 60분, WO_3/TiO_2 의 경우는 약 120분이 소요되었다. 그러나 최대 흡착량은 오히려 WO_3/TiO_2 가 더 큰 것으로 나타났다. 이는 WO_3/TiO_2 의 경우 입자의 크기가 상대적으로 작은 WO_3 나노입자가 광촉매 표면에 존재하여 비표면적을 높여주기 때문으로 판단된다.

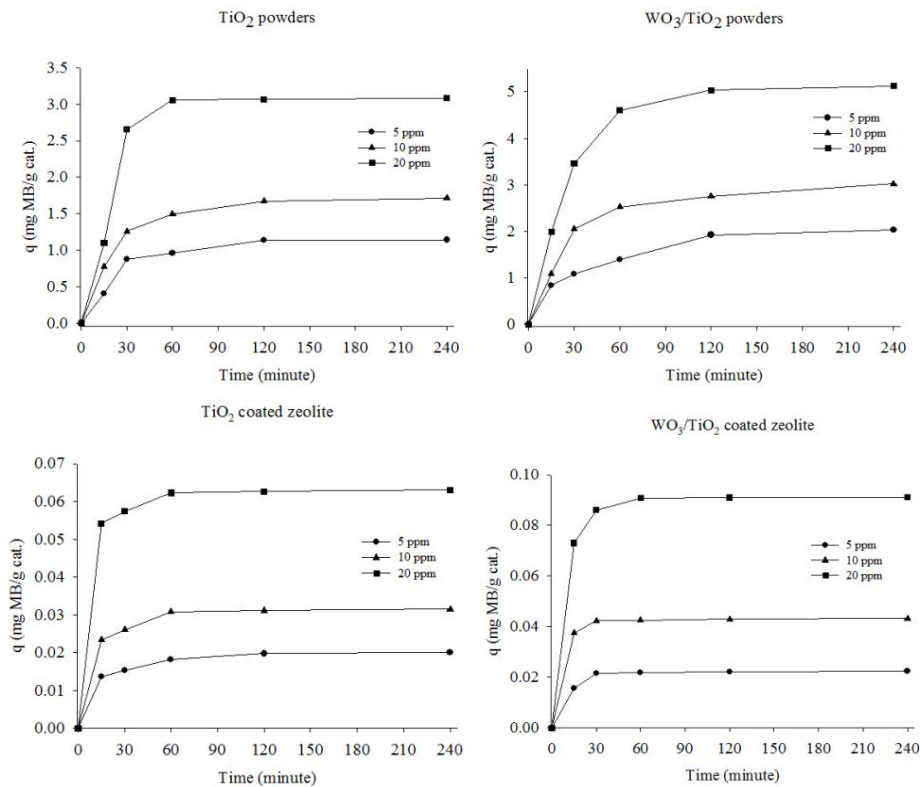


그림 3.2.66 광촉매 여재별 시간의 경과에 따른 수중 메틸렌 블루 농도변화

- 광촉매 코팅여재의 경우는 TCZ와 CCZ 모두 1시간 내에 흡착평형이 일어나고 있음을 볼 수 있다. 그러나 광촉매 입자와 마찬가지로 WO_3/TiO_2 가 코팅된 CCZ가 TCZ에 비해 흡착용량이 상대적으로 높음을 알 수 있다.
- 그림 3.2.67은 그림 3.2.66의 흡착평형실험을 통해 구한 세 개의 평형농도를 이용하여 Langmuir 등온흡착곡선에 적합 시킨 결과를 보여주고 있다. 기존의 연구에 따르면 메틸렌블루의 흡착은 통상 Monolayer adsorption기작으로 다음과 같은 Langmuir 등온흡착곡선을 잘 따르는 것으로 알려져 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K C_e} \dots\dots\dots \text{식(6)}$$

- 여기서 C_e = 용액의 평형농도(mg/L), q_e = 흡착제의 평형농도(mg/g), q_m = 흡착제의 최대흡착농도(mg/g), K = Langmuir 등온 상수(L/mg).
- 그림 3.2.67로부터 광촉매 여재별 최대 흡착량을 비교해 보면 WO_3/TiO_2 가 7.4mg/g으로 TiO_2 (5.4mg/g) 보다 높으며 광촉매 파우더(입자)가 광촉매 코팅제올라이트 보다 최대 흡착량이 높게 나타나고 있다. 광촉매 파우더의 최대흡착량이 제올라이트에 비해 높게 나타나는 것은 실험방법에 따른 영향도 있을 것이다. 즉, 광촉매 파우더의 경우는 제올라이트의 경우와는 달리 흡착 실험시 교반을 가해줌으로써 흡착효율을 향상시킬 수 있었기 때문이다. 또한 TCZ와 CCZ를 비교해 보면 CCZ의 경우가 최대흡착량이 훨씬 높았다.

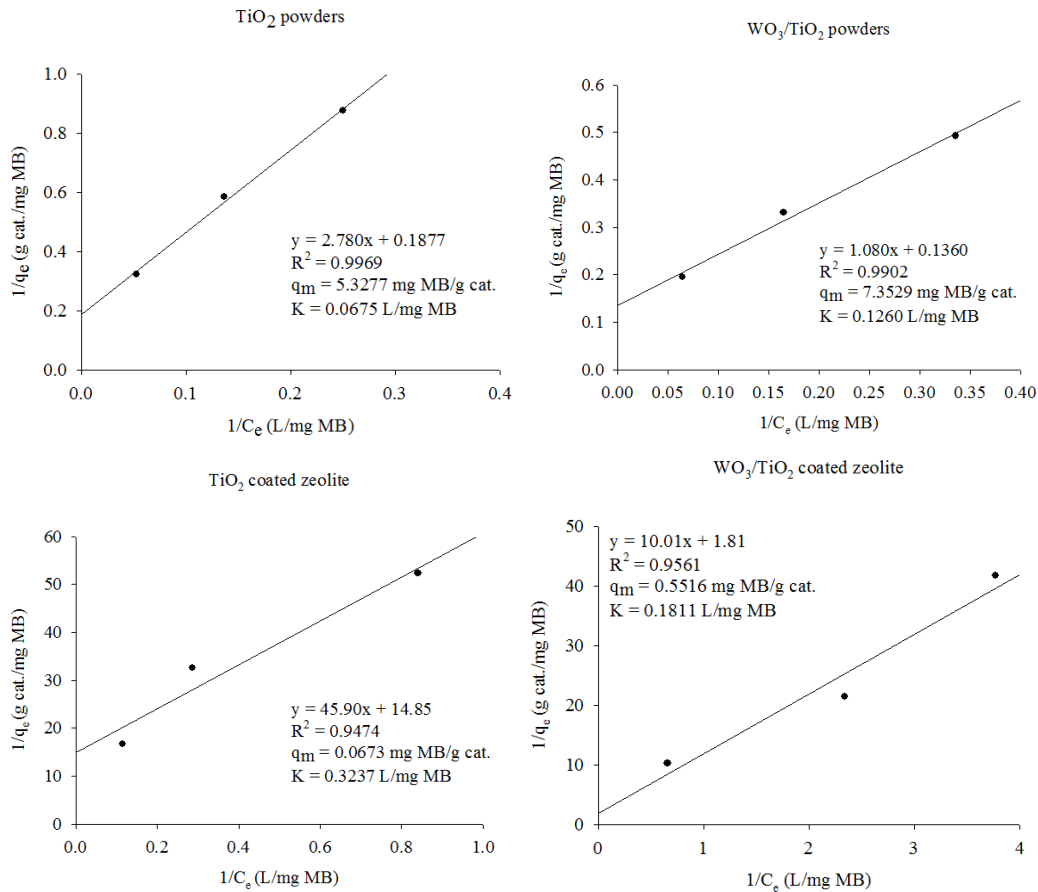


그림 3.2.67 광촉매 여재에 따른 메틸렌블루의 Langmuir 등온흡착곡선 및 최대흡착농도

- 그림 3.2.68은 각 여재별 시간에 따른 수중의 메틸렌블루의 광분해 양상을 보여주고 있다. 실험방법은 먼저 광이 없는 조건에서 여재의 종류에 따라 60-90분 동안 충분한 물리적 흡착평형을 이룬 후, 광원을 조사하면서 수중의 메틸렌블루 농도를 시간별로 측정하였고, 각 경우에 대해서 세 번의 반복실험을 동일조건에서 수행하여 평균값 및 표분편차를 구하였다. 그림에서 보는바와 같이 TiO_2 와 TCZ에 비하여 WO_3/TiO_2 와 CCZ의 경우 물리적 흡착성능이 상대적으로 우수하여 광이 없는 조건에서 대부분의 메틸렌블루 흡착이 일어나며 이후 광조사 조건에서 추가적인 메틸렌블루 분해가 일어나는 것이 관찰된다. TiO_2 와 TCZ의 경우도 빛이 없는 조건에서 일정량의 물리적 흡착이 일어나지만 대부분의 메틸렌 블루는 이후의 광조사 조건에서 광반응에 의해 분해되는 것을 알 수 있었다. 실제 레인가든에 적용 시에는 광촉매 코팅여재를 표층에만 적용할 것이며, 광분해는 표층여재에서만 일어나므로 강우유출수의 유입에 따른 표층여재에서의 신속한 물리적 흡착이 필요하며 이후 일조조건이 충족되었을 때 흡착된 오염물질의 광분해가 후속으로 일어날 것이다. 이러한 측면에서 TiO_2 보다는 WO_3/TiO_2 복합 광촉매가 실제 레인가든에 적용하였을 경우 유기성오염물질의 제거에 더 유리하다고 판단된다.

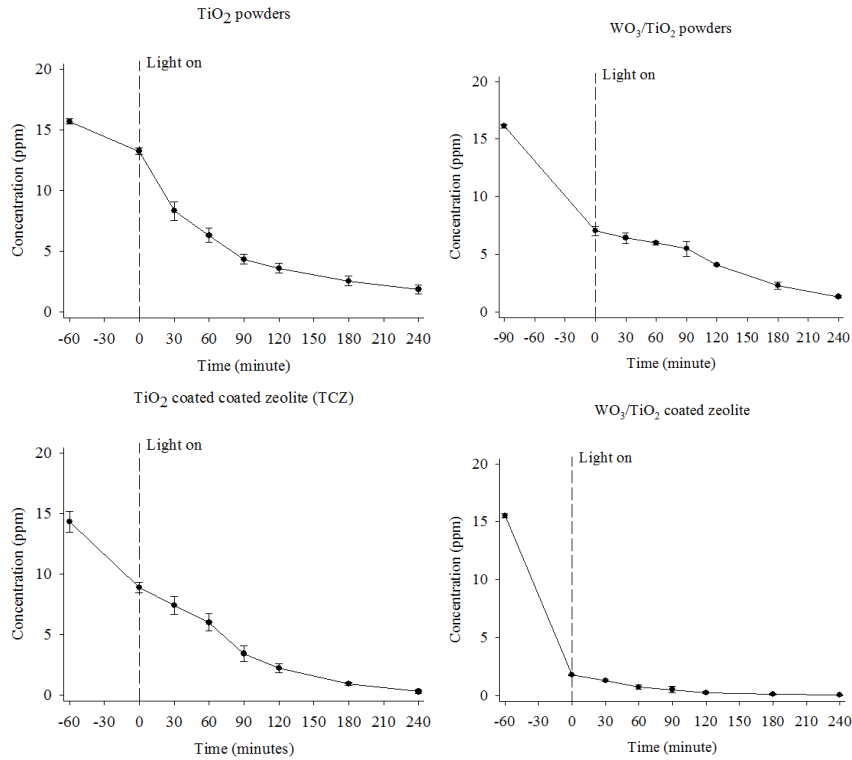


그림 3.2.68 광촉매 여재별 시간에 따른 수중 메틸렌블루의 광분해 양상. 오차막대는 세 번의 실험결과에 대한 표준편차

- 그림 3.2.69는 그림 3.2.68로부터 구한 광조사 시간에 따른 메틸렌블루 농도값을 이용하여 광분해 속도를 구한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 WO_3/TiO_2 가 TiO_2 에 비해서는 광분해 속도가 다소 떨어지지만 이 두 광촉매가 제올라이트에 코팅되었을 경우는 광분해 속도에 차이가 크지 않았다. 실험결과 모든 경우에 있어서 4시간 이내에 대부분의 메틸렌블루가 제거되는 것으로 나타났다.
- 그림 3.2.70에 4시간동안의 광분해 배치시험을 통해 얻는 광촉매 여재별 최종 메틸렌블루 제거효율을 비교하였다. 광촉매 입자(또는 파우더)의 제거효율은 80%내외인 반면 광촉매를 제올라이트에 코팅하였을 경우는 광촉매의 종류와 상관없이 96%이상의 우수한 제거효율을 보였다.

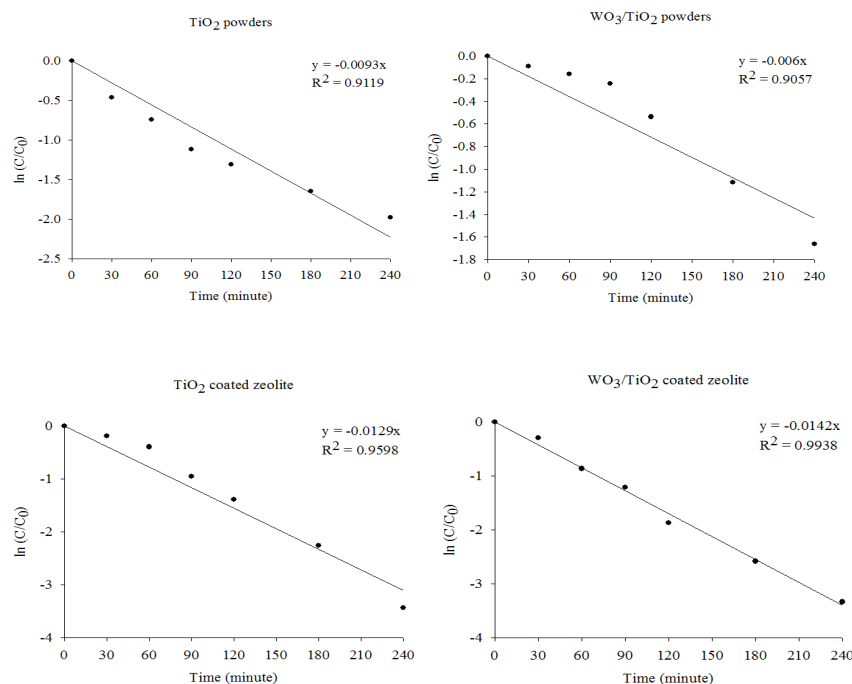


그림 3.2.69 광촉매 여재별 메틸렌 블루 광분해 속도

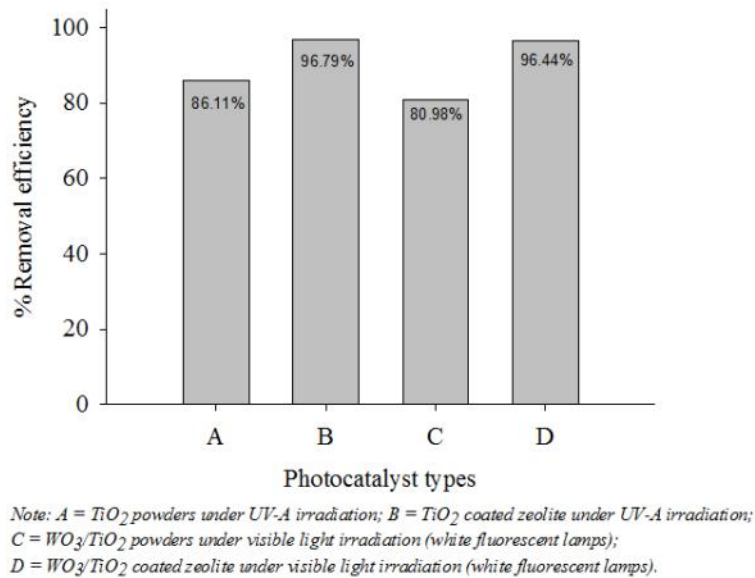


그림 3.2.70 광촉매 여재의 종류별 메틸렌블루 제거효율

(3) 수중의 중금속 (Cu, Zn) 제거성능 평가

(가) 실험방법

① 배치실험

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 시약을 증류수에 넣어 Cu(II)와 Zn(II) 각각 100ppm 농도의 혼합용액을 준비한 후 증류수로 희석하여 중금속 제거 실험에 사용할 Cu(II) 및 Zn(II) 각각 1ppm 농도의 용액을 제조하였다.
- 준비된 용액을 500mL 비커에 옮겨 담고 1g의 광촉매 또는 광촉매 코팅 여재를 넣은 후 30-60분 간 광원을 켜지 않은 채 혼합을 실시하였다(dark phase). 그 후 비커 상단 유리판위에 설치된 광원(UV-A 또는 청색광)을 켜고 시간에 따른 1시간 동안 혼합을 지속하였다(그림 3.2.71). 정해진 시간에 따라 (0, 15, 30, 45, 60분) 10mL의 샘플을 취하여 코니컬튜브에 옮겨 담고 질산 전처리를 한 후 최종 부피를 15mL로 맞추었다. 전처리한 샘플은 ICP-MS(ICP-MS 7500ce, Agilent Technologies, CA, USA)을 이용하여 농도를 분석하였다.



그림 3.2.71 수중의 중금속 제거실험 장면

② 칼럼시험

- 광촉매 코팅여재를 레인가든 표층여재로 적용하였을 때의 중금속 제거 성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 실험실 칼럼시험을 수행하였다 (그림 3.2.72참조). 같은 크기의 아크릴 칼럼(D=10cm, H=105cm) 세 개를 제작하여 그림 3.2.72와 같이 다중 층 여재를 충전 하였다. 모든 칼

럼은 60cm두께의 소일층과 그 아래 10cm두께의 모래층, 최하단에 10cm두께의 자갈층으로 구성하였고, 최상층의 여재는 두께 2cm로 칼럼에 따라 다른 여재를 설치하였다. 즉 첫 번째 칼럼은 일반적인 제올라이트를, 두 번째 칼럼은 TCZ, 세 번째 칼럼은 제어군으로 제올라이트 여재층 없이 소일-모래-자갈층으로만 구성하여 제올라이트와 광촉매 코팅 제올라이트의 성능결과와 비교하고자 하였다. 모래의 입경은 2-5mm, 그리고 자갈의 입경은 20-30mm이고, 칼럼에 충전한 소일은 60% 모래, 30% 부엽토 및 20% 상토로 구성하였으며 그 특성은 표 3.2.10에 정리하였다.

- 칼럼들은 검은색 아크릴 재질의 박스형 cover안에 위치시키고 cover 상단에는 UV램프 (Sankyo Denki, Japan) 6개를 설치하였다. cover전면에는 검은색 커튼을 설치하여 실험 중 외부로부터의 빛을 차단할 수 있게 하였다.

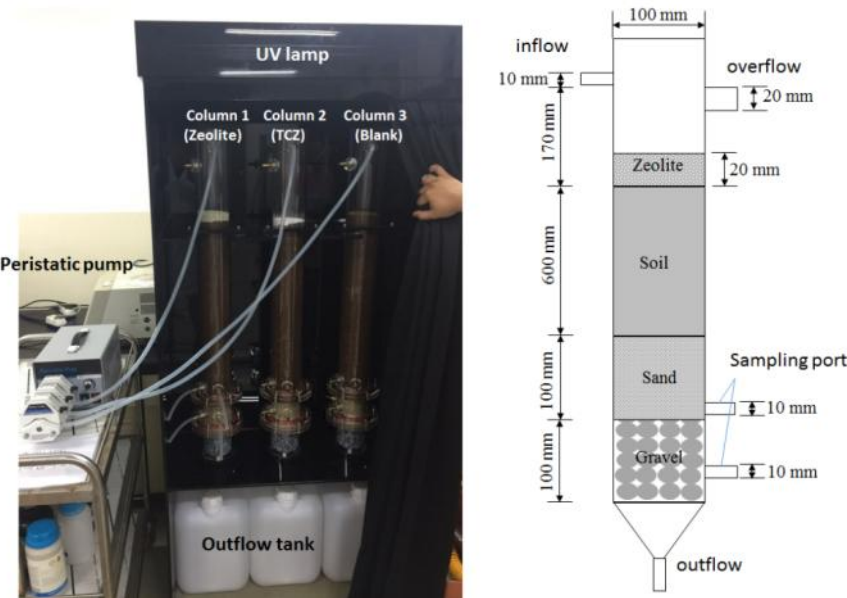


그림 3.2.72 중금속 제거 성능 평가를 위한 컬럼 시험 장치

표 3.2.10 칼럼 시험에 사용된 소일의 특성

Soil Property	Value
D ₁₀ (유효입경)	0.22 mm
D ₅₀	0.89 mm
D ₆₀	1.14 mm
Cu(균등계수)	5.18
Cc(곡률계수)	1.03
Void ratio	0.47
Infiltration rate	30 mm/h

- 실제 기상조건에서는 강우가 단속적으로 발생하며 특히 본 실험은 중금속 제거에 대한 광촉매 코팅여재의 효율을 검증을 목표로 하므로 강우와 건조, 그리고 낮과 밤이 반복되는 조건을 모의해야 한다. 따라서 칼럼의 운전조건 설계 시 이와 같은 기상조건을 모의하고자 하였다 (그림 3.2.73). 즉, 8시간 강우유출(wet mode)과 이후 64시간(2.7일)의 건기(dry mode)로 구성된 3일을 1회 사이클로 하였고, 밤(dark)과 낮(irradiation)이 바뀔때 따른 일조 조건을 모의하기 위해 UV광의 조사는 12시간 사이클로 교대로 실시하였다. 인공 강우유출수는 수돗물을 이용하여 Cu(II) 및 Zn(II)의 농도 1~10ppm로 제조하여 120L 유입탱크에 저장하여 사용하였다. 강우유출수의 유입을 모의하기 위하여 다중 헤드로 구성된 peristatic pump(35rpm, flow rate = 133mL/min)를 이용하여 3개

의 칼럼상단 각각의 유입구로 상기 제조한 인공강우유출수를 동일한 유량으로 유입시켰으며 여재 표면에서 15 cm 높이에 월류관(D=20mm)을 설치하여 강우유출수 유입 모의 시 15 cm의 수심이 항상 유지되도록 하였다. 칼럼의 중금속 처리효율 평가를 위한 수질 샘플은 8시간의 wet mode시에 시간별(0시간, 4시간 8시간) 세 개의 샘플을 채취하여 분석하였다. 본 칼럼실험은 총 8 사이클 24일간 실험을 진행하였다.

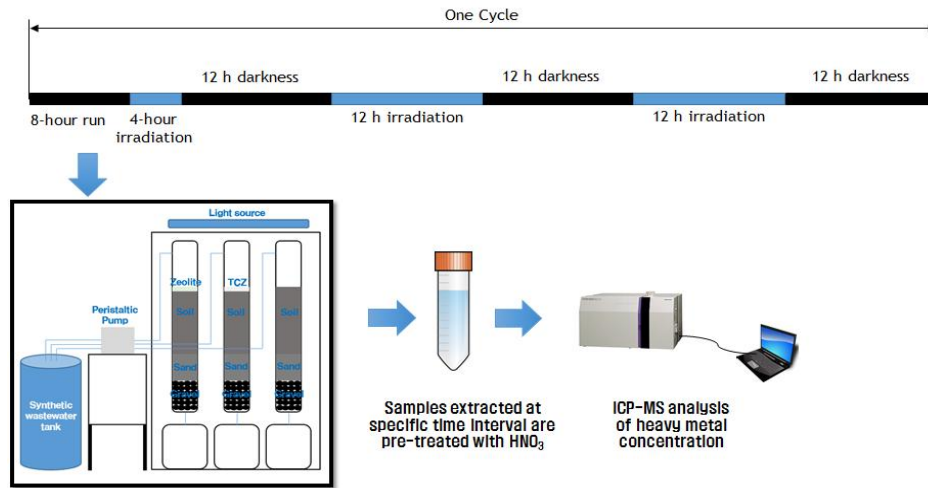


그림 3.2.73 칼럼의 운전 모드 및 중금속 분석

(나) 실험결과

① 배치실험

- 그림 3.2.74는 TCZ에 자외선을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속의 농도 변화를 나타낸 그림이다. 30분 동안의 dark phase에서 상당량의 중금속이 제올라이트가 가지고 있는 물리적 흡착/이온교환 능력에 의해 제거되므로 이후 자외선을 조사한 조건에서 추가로 제거되는 중금속의 양은 미미하였다. 전반적으로 Cu의 제거효율이 Zn의 제거효율에 비해 다소 높게 나타났다. 또한 빛을 조사하지 않은 조건에서 일어나는 물리적 흡착/이온교환 속도는 매우 높아서 15분 내에 Cu의 경우 85%이상, Zn의 경우 60%이상이 흡착/이온교환 기작에 의해 제거됨을 알 수 있다.

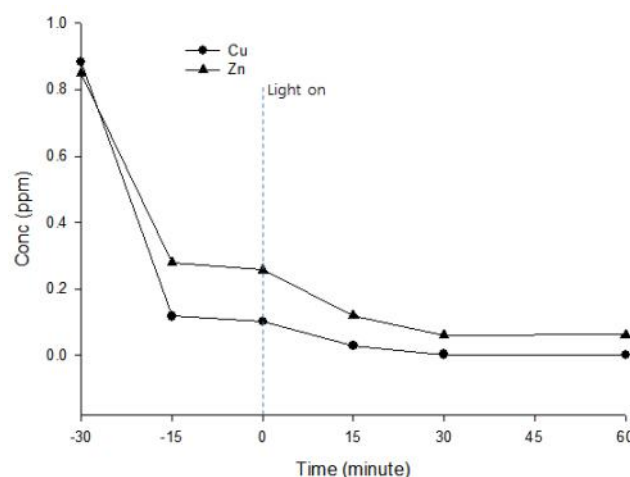


그림 3.2.74 TCZ에 자외선을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속 제거양상

- 그림 3.2.75은 복합광촉매에 파우더에 가시광을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속농도의 변화를 나타낸 그림이다. Cu와 Zn의 경우 모두 빛을 조사하지 않은 dark phase에서 대부분의 제거가 일

어나고 있음이 관찰되었고 빛 조사 후 추가로 일어나는 광반응에 의한 중금속 제거는 미미하였다. Cu와 Zn를 비교해 보면 Cu의 제거효율(약 80%)이 Zn의 제거효율(약 50%)보다 높았다. 본 실험에서는 60분 동안의 dark phase를 두었는데 이 기간 동안 물리적 흡착에 의해 제거가능한 대부분의 중금속이 제거된 것으로 판단되며, 이후 광촉매 반응에 의해 추가적인 중금속 제거가 일어나지 않은 것은 dark phase에서 광촉매에 흡착된 중금속이 광촉매 표면에 포화되어 더 이상 광반응-흡착 제거를 위해 필요한 가용한 활성표면이 남아있지 않은 이유로 추측된다. 본 실험에서는 빛을 조사하지 않는 dark phase와 빛을 조사한 light phase를 직렬적으로 진행하였기 때문에, dark phase에서의 흡착 기작이 먼저 작용함으로써, 이후의 광반응 효과를 명확히 관찰하기에 어려움이 있었다. 향후에는 dark phase와 light phase를 병렬적으로 진행하여 광반응에 의한 효과(반응속도 증가 등)를 더욱 면밀히 조사할 필요가 있다.

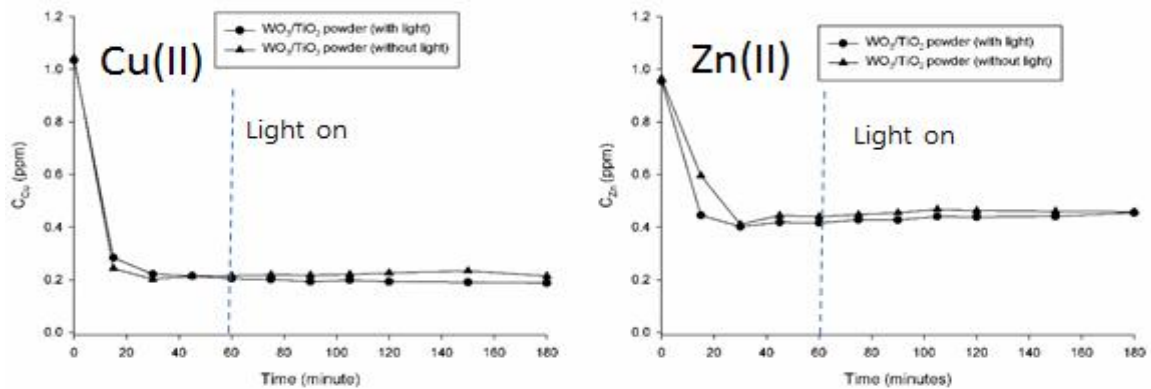


그림 3.2.75 복합광촉매 입자에 가시광을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속 제거양상

□ 그림 3.2.76은 CCZ에 가시광을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속 농도의 변화를 나타낸 그림이다. 복합광촉매 파우더에 비해서는 중금속의 제거효율이 매우 향상된 결과를 보였다. 마찬가지로 대부분의 중금속 제거는 dark phase에서의 물리적 흡착/이온교환 기작에 의한 것으로 사료된다. 특히 제올라이트의 다공성이 물리적 흡착효율을 높이고 또한 제올라이트 본연의 기능인 이온교환 능력에 의해 중금속의 제거가 향상된 결과로 풀이된다. 이전의 경우와 마찬가지로 dark phase에서 대부분의 중금속 제거가 일어남에 따라 이후 빛의 조사조건에서 추가로 일어나는 광반응에 의한 제거효과는 미미한 것으로 관찰되었다. 상기에 설명한 바와 같이 이러한 이유는 선행 dark phase에서 물리적 기작에 의해 흡착된 중금속이 여재의 표면에 포화되어 이후의 light phase에서 광반응에 필요한 활성표면이 제공되지 못했던 이유로 판단된다.

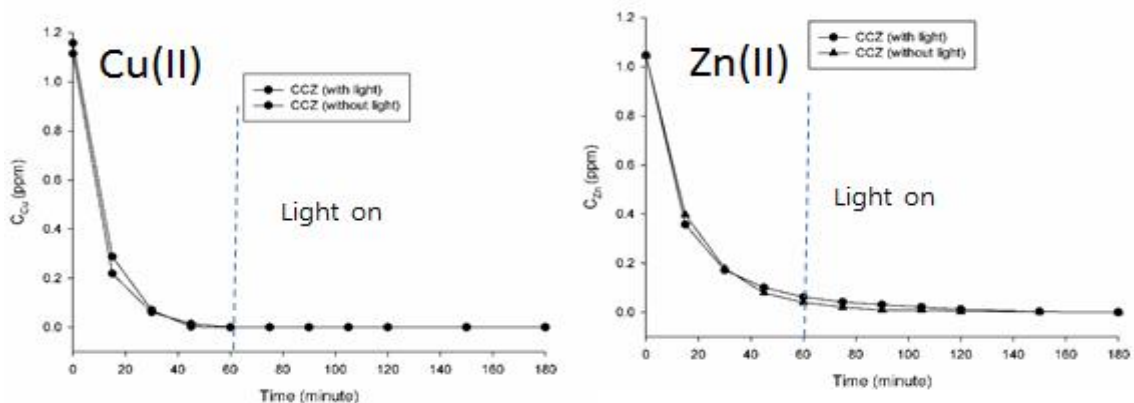


그림 3.2.76 CCZ에 가시광을 조사했을 경우 시간에 따른 중금속 제거양상

- 제올라이트 본연의 중금속제거능력을 확인하기 위하여 코팅하지 않은 제올라이트 여재를 사용하여 시간에 따른 중금속 농도 변화를 관찰하였다 (그림 3.2.77). 그림 3.2.77에서 보는바와 같이 제올라이트만 사용하였을 경우 광촉매 파우더에 비해 중금속의 제거가 우수하며 광촉매를 코팅한 제올라이트에 비해 유사한 수준의 중금속 제거효율을 보임을 알 수 있었다.

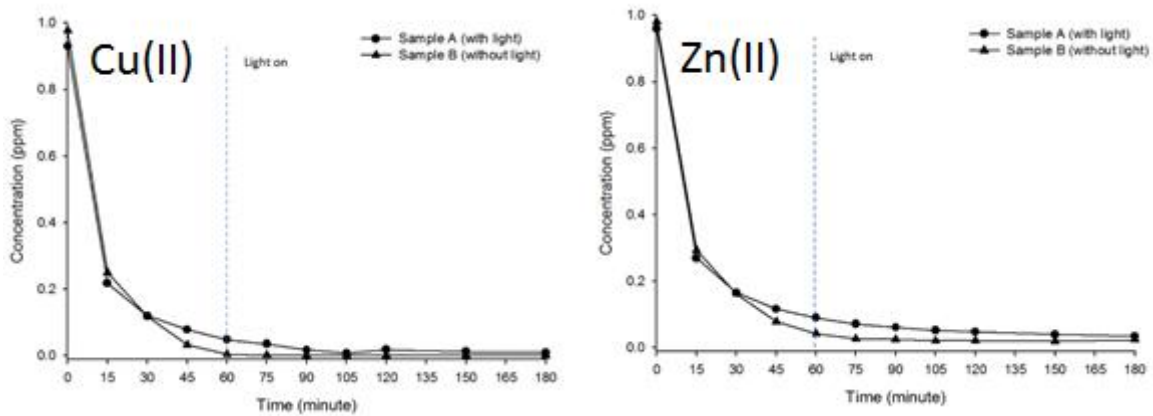


그림 3.2.77 코팅하지 않은 제올라이트를 이용한 중금속 제거양상

- 상기의 결과들을 표 3.2.11에 요약정리 하였다. 표에 정리된 바와 같이 제올라이트 자체의 중금속 제거기능이 탁월하므로, 제올라이트여재에 광촉매를 코팅함으로써 얻을 수 있는 이점은 미미할 것으로 판단된다. 따라서 실제 그린인프라에 여재를 적용할 경우 대기와 직접 접촉한 표층의 경우 광촉매를 코팅한 여재를 사용하고 하층부는 일반적인 제올라이트 여재로 구성한다면 대기 중의 NO_x를 효과적으로 제거하고, 강우유출수 내 포함된 유기물은 표층의 여재에 흡착 후 광산화시켜 제거할 수 있으며, 하층부의 제올라이트 여재에서 중금속을 제어할 수 있을 것이다.

표 3.2.11 다양한 종류의 여재에 대한 중금속 제거효율

여재의 종류	TiO ₂ (대정화학)		TiO ₂ (P25)	TiO ₂ (대정화학)	TCZ	WO ₃ /TiO ₂	CCZ	Zeolite
여 재 투 입 량 (g/L)	0.1	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
광원	UV-A		UV-A	UV-A	UV-A	가시광	가시광	가시광
조사시간 (h)	2	2	2	2	2	2	2	2
Cu 초기농도 (ppm)	11.02	8.44	0.76	0.72	0.88	1.03	1.11	0.93
Cu 최종농도 (ppm)	8.76	7.80	0.11	0.23	0.0005	0.19	0.00	0.01
Zn 초기농도 (ppm)	6.54	6.06	0.93	0.90	0.85	0.95	1.05	0.96
Zn 최종농도 (ppm)	6.25	6.03	0.18	0.46	0.063	0.45	0.00	0.035
% RE (Cu)	20.50	7.65	85.55	67.38	99.95	81.80	100.00	99.00
% RE (Zn)	4.40	0.58	80.90	49.60	92.64	52.41	100.00	96.40

② 칼럼시험

- 그림 3.2.78은 칼럼별 운전시간 경과에 따른 여재의 여과속도의 변화양상을 누적 처리수량에 따른 여과유량 값으로 나타낸 것이며, 그림 3.2.79과 3.2.80는 누적 처리수량에 따른 Cu와 Zn의 유입 및 유출수 변화양상을 나타낸 것이다. Column1은 소일-모래-자갈로만 이루어진 경우, Column2와 3

은 Column1과의 여재구성과 동일하나 최상층에 각각 2cm두께의 TCZ 및 제올라이트여재를 둔 경우이다. 세 개의 칼럼 모두 처리수량이 증가에 따라 점진적으로 여과속도가 감소하였다. 실험에 사용된 유입수는 수돗물에 중금속 이온을 용해시켜 제작하였으므로, 주로 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 등 이온물질만을 포함하며 별도의 부유물이 존재하지 않으므로 시간에 따른 여과속도의 감소는 부유물에 의한 공극폐색(clogging) 보다는 운전기간이 지속에 따른 여재의 압착(compression)이 다소 일어났기 때문으로 판단된다 (실험전과 후의 총 여재 깊이는 약 1cm정도 감소). 실험기간동안의 칼럼의 여과속도는 0.0072-0.0187 cm/s로 레인가든의 일반적인 값보다 높았다 ($\sim 0.002\text{cm/s}$).

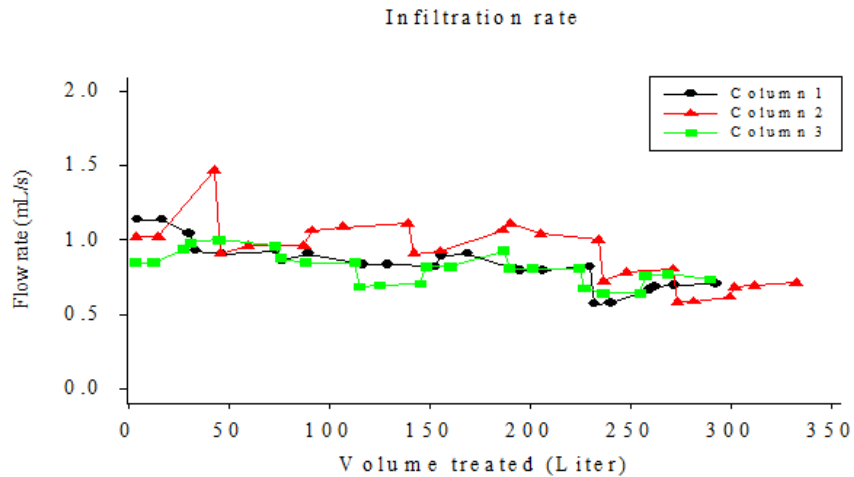


그림 3.2.78 누적 처리량에 따른 여과율 변화

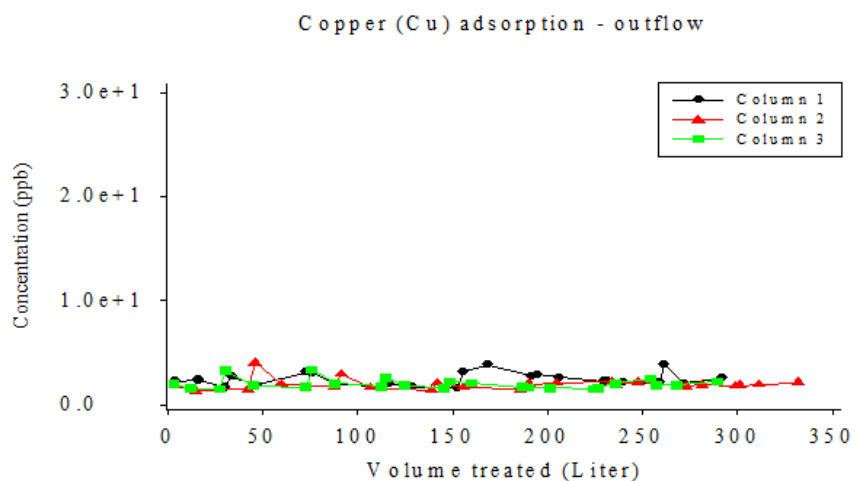
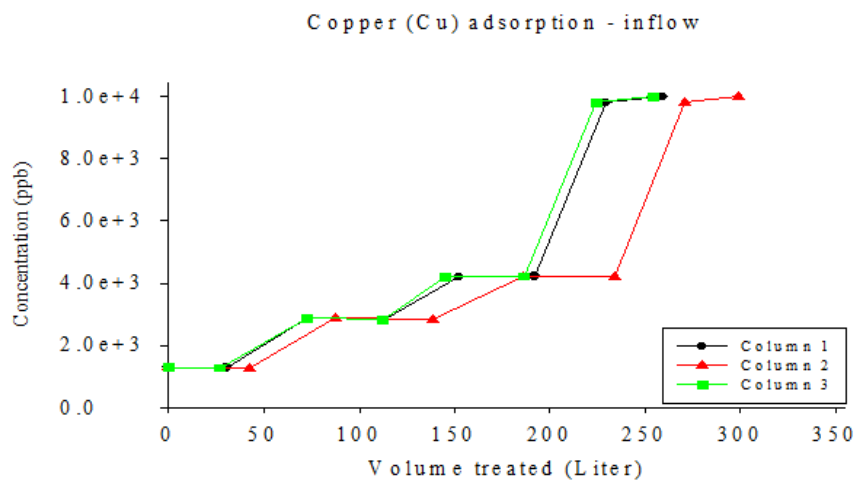


그림 3.2.79 누적 처리량에 따른 유입수 및 유출수 Cu농도 변화

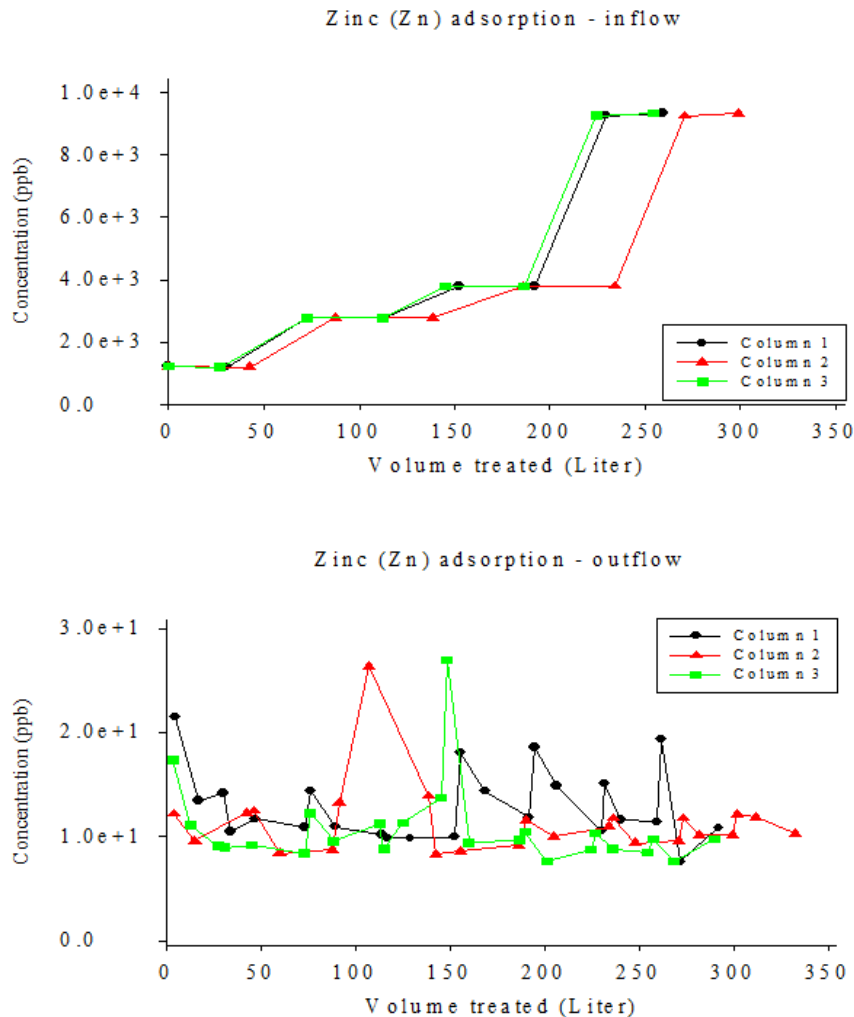


그림 3.2.80 누적 처리량에 따른 유입수 및 유출수 Zn농도 변화

- 중금속이온의 농도는 1ppm에서 시작하여 점진적으로 증가시켜 최종적으로 10ppm까지 증가시켰다. 실제 도시강우유출수에서 Cu 및 Zn의 농도는 1ppm 미만으로서 칼럼시험에서 중금속 농도를 실제보다 매우 높게 운전하였는데, 이는 극한 상황에서의 처리효율을 보고자 하는 목적과 함께, 파과시점(유출수의농도 = $0.1 \times$ 유입농도)까지의 운전기간을 단축시켜 실험의 편의성을 제공할 수 있기 때문이기도 하다. 그러나 최종적으로 7, 8번째 운전 사이클에서 10ppm까지 유입수의 농도를 올렸음에도 유출수의 중금속 농도는 지속적으로 낮게 나타났으며 중금속에 대한 유출수의 파과는 실험기간동안에는 관찰되지 않았다. 실험에 사용한 칼럼은 실제 레인가든의 여재 깊이에 준하는 60~100cm 범위로 제올라이트 및 소일의 높은 이온교환능력에 의해 중금속 이온이 효과적으로 제거되기 때문으로 판단된다. Morgan 등 (2011)의 연구에 의하면 일반적인 소일 여재로 구성된 레인가든의 경우 도시강우유출수 내 Cu 및 Zn를 효과적으로 제거할 수 있으며 파과시점까지의 소일여재의 수명은 약 90년에 달한다고 보고하였다. 따라서 본 칼럼 시험에서 유입수의 농도를 실제 강우유출수보다 10~20배 높게 유지시켰음에도 불구하고 파과시점을 단기간에 관찰하기는 불가능할 것으로 판단된다.
- 배치실험의 결과와 마찬가지로 본 실험에서 표층 제올라이트 여재의 환원조건을 구성하기 어려우며, 실제 레인가든의 표층조건 또한 환원조건이 아니므로 본 칼럼실험에서의 중금속의 제거는 광반응에 의한 환원흡착 보다는 대부분 제올라이트 여재와 소일에서의 이온교환과 흡착에 의해 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 칼럼 표층여재의 종류에 따른 처리수의 수질 차이는 Cu와 Zn 두 경우 모두 통계적으로 유의한 차이는 없었다. Cu와 Zn의 처리효율을 비교하면 배치실험의 결과와 마찬가지로 Cu의 처리효율이 상대적으로 더 높았다.

- 이상 배치시험 및 칼럼시험에서 살펴본 바와 같이 광촉매 및 광촉매 코팅 제올라이트를 이용한 중금속 제거효율은 매우 높았다. 그러나 광촉매에 의한 수중의 중금속 제거기작은 광환원에 의한 것보다는 주로 광촉매와 광촉매 코팅 제올라이트의 높은 비표면적에 의한 흡착제거에 의한 것으로 판단된다. 기존 연구에서 광환원에 의해 중금속 이온이 광촉매 표면에서 환원 흡착 제거될 수 있음이 보고되고 있으나 본 연구에서는 중금속의 환원 제거기작을 검증하기는 어려웠다. 수중의 중금속이 광촉매 표면에서 환원되기 위해서는 광촉매가 생성한 전자와의 결합이 필요한데, 통상적으로 광촉매가 발생한 전자가 반응물질인 중금속으로 이동하는 시간(약 $10^{-7}\text{s} \sim 10^{-6}\text{s}$)에 비해 다른 이온(할로젠족 또는 산소)에 의해 소멸되는 시간(약 $10^{-9}\text{s} \sim 10^{-8}\text{s}$)이 매우 짧은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서의 실험조건과 같이 대기에 노출되었을 경우 수중에 충분한 환원 조건이 형성되지 못하며 수중의 산소에 의해 소멸되는(quenching) 반응에 의해 중금속의 환원이 일어나기 어려운 조건으로 판단된다. 실제의 레인가든 설치조건에서는 이러한 환원반응이 표층여재에서 일어나기 어려우므로 추가적인 환원조건에서의 중금속 환원제거실험은 수행하지 않았다.

(4) 수중의 PAH제거 성능 시험

(가) 실험방법

- 도시지역 강우유출수에서 발생하는 대표적인 오염물질의 하나인 다환고리화합물(Polycyclic aromatic hydrocarbons)PAHs에 대한 광촉매 여재의 제거성능 평가를 배치실험 및 칼럼시험을 통해 수행하였다. PAHs는 링의 개수에 따라 다양한 종이 있으나 본 연구에서는 도시강우유출수에서 가장 높은 비중을 차지하는(Lau et al., 2009) 4개의 링구조를 가진 pyrene($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)을 대상으로 실험을 진행하였다.

① 배치실험

- Pyrene의 광분해 효율을 측정하기 위하여 TiO_2 및 TCZ를 코팅한 제올라이트(TCZ)에 대하여 광조사 유무 별 시간에 따른 pyrene농도를 관측하였다. 이를 위해 광촉매의 메틸렌블루 광분해 실험에 대한 ISO국제규격을 준용하였다. 실험에 사용된 1ppm pyrene용액을 제조하기 위하여 먼저 1그램의 pyrene을 1L의 acetonitrie에 용해시켜 stock solution을 만든 후, 필요한 희석배수로 증류수를 혼합하여 pyrene 용액을 제조하였다.
- 배치실험은 먼저 Petri dish에 그림 3.2.81과 같이 광촉매 0.1g 또는 광촉매 코팅여재 20g을 의 코팅 제올라이트를 petri dish 바닥에 골고루 퍼서 담은 후 준비된 pyrene용액 100mL을 넣고, 그림 3.2.82와 같이 검은색 아크릴 커버 안에 준비된 시료를 세팅한다. 실험시 TiO_2 의 경우는 스테바를 이용하여 교반하였고, TCZ의 경우는 별도의 교반없이 정치시킨 상태를 유지시키면서 정해진 시간에 따라 (0, 0.5, 1, 2, 4h) 10mL의 시료를 채취하여 pyrene분석을 실시하였다.

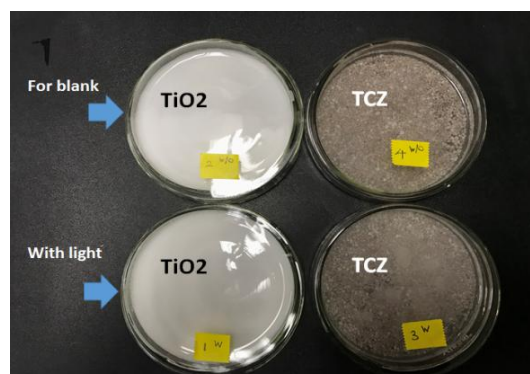


그림 3.2.81 Pyrene배치 실험을 위한 Petri dish 및 시료의 준비

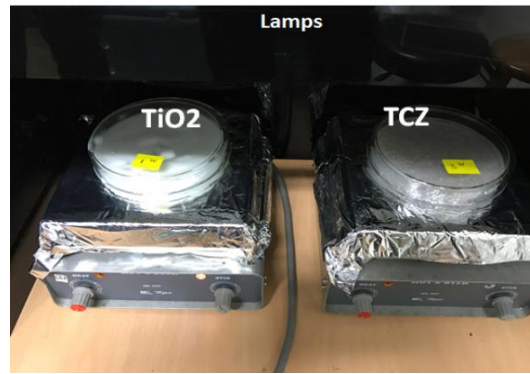


그림 3.2.82 Pyrene 광분해 배치실험 셋업

② 칼럼시험

- 실험의 편의를 위해 중금속 실험에 사용된 칼럼보다 작은 규모의 칼럼을 제작하였다 (표 3.2.12 및 그림 3.2.83). 같은 규격의 4개 칼럼(D = 4mm, H = 220mm)을 그림 와 같이 제작하고 표 와 같이 칼럼별로 여재를 달리 충전하여 pyrene제거 성능을 비교평가 하였다. 각 칼럼의 표층 상단 15mm지점에 윗류관을 설치하여 유입수 주입 시 항상 수심이 15mm가 유지되도록 하였다. 광원 으로는 UV램프를 이용하였다. 또한 모든 실험은 암실에서 수행하여 외부로부터의 광원을 차단하 였다.

표 3.2.12 PAH제거성능 평가를 위한 칼럼의 여재 구성

여재	Column 1	Column 2	Column 3	Column 4
표층 (20mm)	모래	zeolite	CCZ	TCZ
중층 (100mm)	모래	모래	모래	모래
하층 (50mm)	자갈	자갈	자갈	자갈

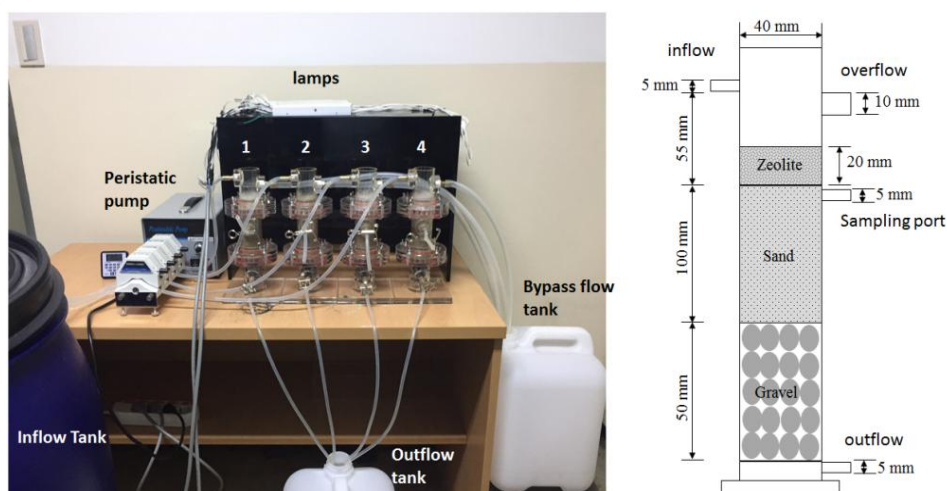


그림 3.2.83 Pyrene 제거실험을 위한 칼럼 장치

- 칼럼의 운전은 중금속 제거를 위한 칼럼시험과 마찬가지로 3일 1사이클로 하여 12시간 간격의 light mode와 dark mode, 그리고 8시간의 wet mode와 64 시간의 dry mode를 교대로 실시하였다 (그림 3.2.73참조). pyrene의 유입농도는 4-16ppm범위로 하였고 총 6사이클, 18일간 운전하였다.

③ Pyrene 분석

- 채취된 샘플은 solid phase extraction method(USEPA 3535A)에 의거하여 수중의 pyrene을 hydrophobic extraction disk (C18, 47 mm 3M Empore) 흡착하고, 여과지에 흡착된 pyrene을 Acetonitrile용액으로 추출한 후 GC-FID(Agilent, Japan)로 분석하였다 (그림 3.2.84참조). GC-FID의 운전조건은 표 3.2.13과 같으며 pyrene의 검출한계는 10ppb였다.

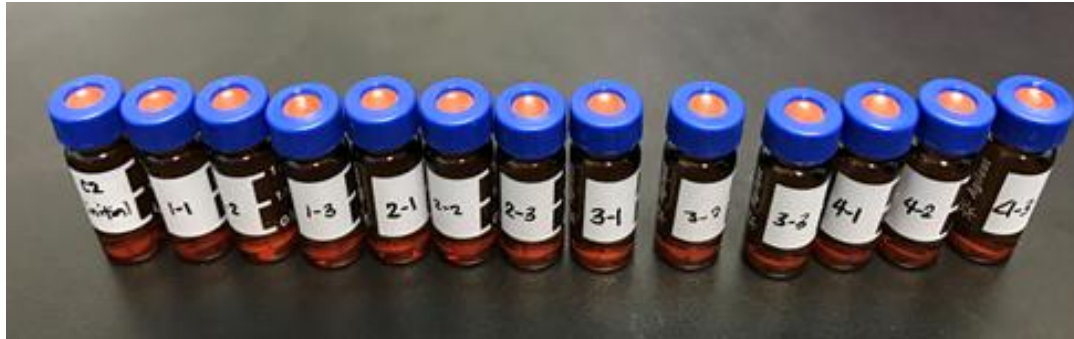


그림 3.2.84 수중의 pyrene 추출후의 시료

표 3.2.13 Pyrene분석을 위한 GC 운전조건

운전항목	조건
Injected sample volume	1uL
Carrier gas	Helium
Gas flow rate (He)	104.6 mL/min
Pressure (He)	70 kPa
Linear velocity (He)	35 cm/s
Injection mode	Splitless
Temperature	
Inlet	300°C
Initial oven temperature	50°C
Oven heating rate	10°C/min
Final oven temperature	300°C
Detector(FID)	300°C

(나) 실험결과

① 배치실험

- 그림 3.2.85는 TiO₂와 TCZ를 이용하여 각각 UV를 조사한 경우와 하지 않은 경우 시간에 따른 수중의 pyrene 농도의 변화를 나타낸 것이다. 최종적인 제거효율은 TiO₂와 TCZ모두 빛을 조사하지 않았을 경우와 했을 경우 각각 78%와 100%였다. Pyrene의 경우는 hydrophobic한 물질로 그림에서 보느바와 같이 30분 안에 신속한 물리적 흡착이 일어났다. 이후 광원이 있을 경우 광분해에 의해 추가적인 제거가 일어나고 있는 것을 볼 수 있다. 초기농도 0.9ppm내외에서 TiO₂는 2시간 내에, TCZ는 1시간 내에 거의 모든 양이 제거되는 것으로 나타났다.

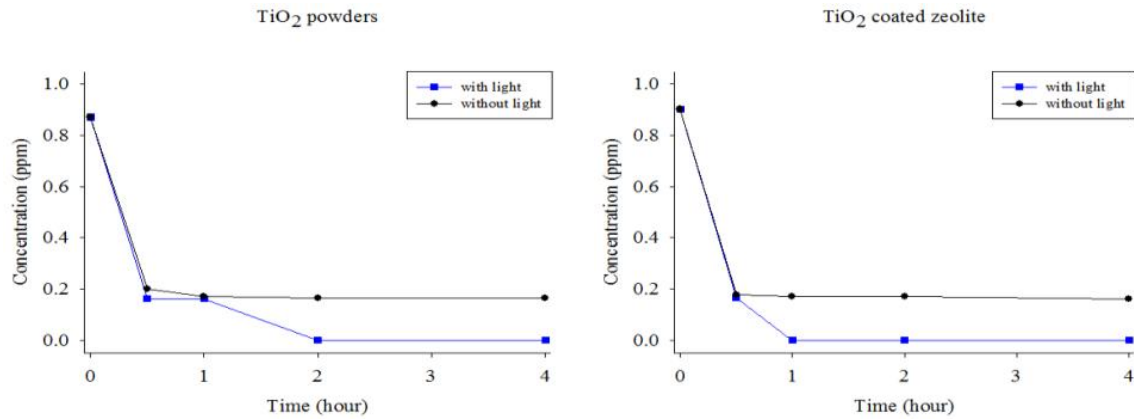


그림 3.2.85 TiO_2 및 TCZ의 시간에 따른 pyrene 제거 양상

- 보다 세밀한 분석을 위해 다양한 pyrene 초기 농도 값에 따른 물리적 흡착과 광분해 실험을 수행하였다. 그림 3.2.86은 사용된 광촉매 또는 광촉매 코팅여재의 종류별 물리적 흡착실험에서 시간의 경과에 따른 pyrene의 농도변화를 나타낸다. 여기서 TiO_2 및 TCZ는 UV광을 WO_3/TiO_2 및 CCZ는 백색광을 UV필터와 함께 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 광촉매 파우더의 경우는 적절한 교반을 수행하였기 때문에 1시간 이내 흡착평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 반면 광촉매를 코팅한 제올라이트의 경우는 별도의 교반을 수행하지 않아 4시간이 경과 할 때까지도 완전한 흡착평형이 일어나지 않았다. 특히 메틸렌블루의 경우와 비교해 보면 파우더 또는 코팅제올라이트에서 흡착평형이 매우 늦게 일어나고 있음이 관찰되었다. 메틸렌블루는 수중에서 양이온의 형태로 제올라이트에 의한 이온교환기작이 효과적으로 일어나는 반면 pyrene의 경우는 비이온성 물질로 지용성이며 제올라이트와의 이온교환이나 흡착 기작이 상대적으로 효과적이지 않은 것으로 판단된다.

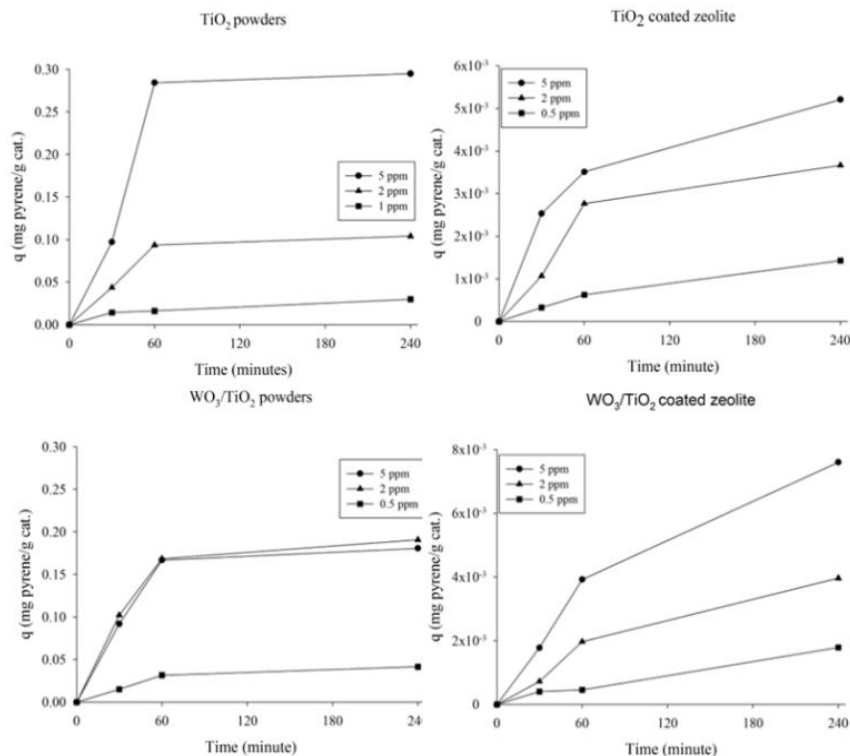


그림 3.2.86 물리적 흡착실험에서 광촉매 여재별 시간의 경과에 따른 수중 메틸렌 블루 농도변화

- 그림 3.2.87은 사용된 광촉매 또는 광촉매 코팅여재의 종류별 물리적 흡착실험결과를 이용하여 Langmuir 등온흡착곡선식에 적합 시킨 결과이다. Pyrene의 경우도 비교적 잘 Langmuir 타입의 흡착곡선식에 양호하게 적합 되는 것으로 나타났다. 여재별 최대 흡착량은 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{CCZ} > \text{TCZ}$ 의 순으로 메틸렌블루의 경우와 동일하였다.

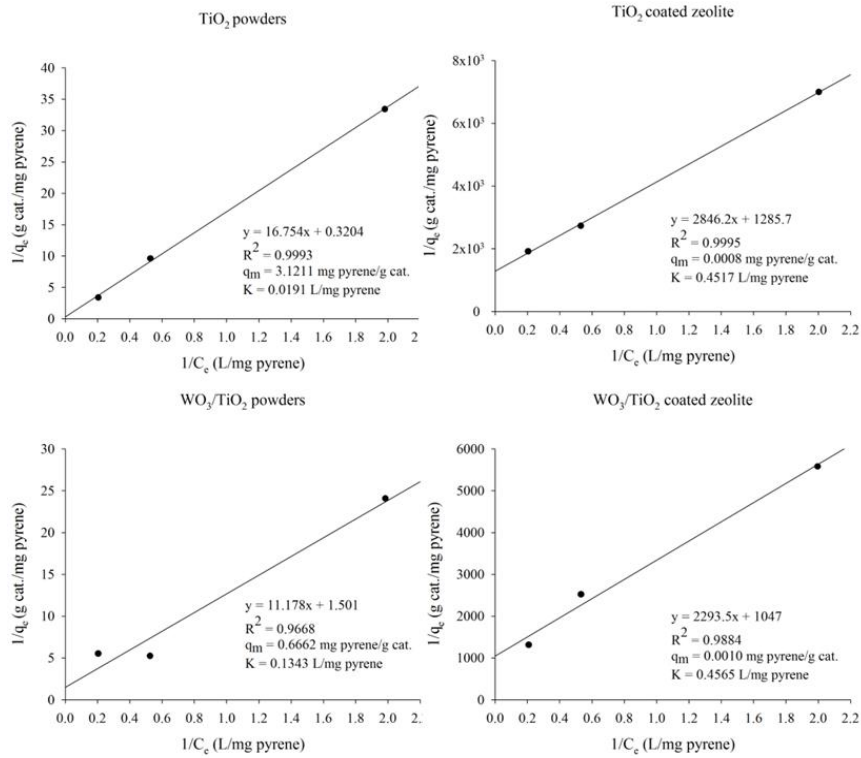


그림 3.2.87 Pyrene 흡착실험에서의 Langmuire 등온흡착곡선 적합

- 그림 3.2.88은 시간의 경과에 따른 pyrene의 광분해 양상이며 그림 3.2.89는 동일한 실험결과를 이용하여 광분해 속도를 산정한 것이다. 그림에서 3.2.88과 3.2.89에서 보는바와 같이 광분해 속도와 4시간 조사후의 최종 광분해 효율은 TiO₂와 TCZ에 UV를 조사했을 경우가 WO₃/TiO₂와 CCZ에 자외선을 조사했을 경우보다 대체로 높게 나타났다. 또한 광분해 효율은 전반적으로 파우더 형태 보다는 제올라이트에 코팅했을 경우 상대적으로 높게 나타났다.
- 그림 3.2.90은 4시간 광조사후의 최종적인 pyrene의 광분해 효율을 나타낸다. UV를 이용한 TiO₂와 TCZ의 경우 80-90%, 가시광을 이용한 WO₃/TiO₂와 CCZ의 경우 각각 33%와 63%의 광분해 효율을 나타냈다.

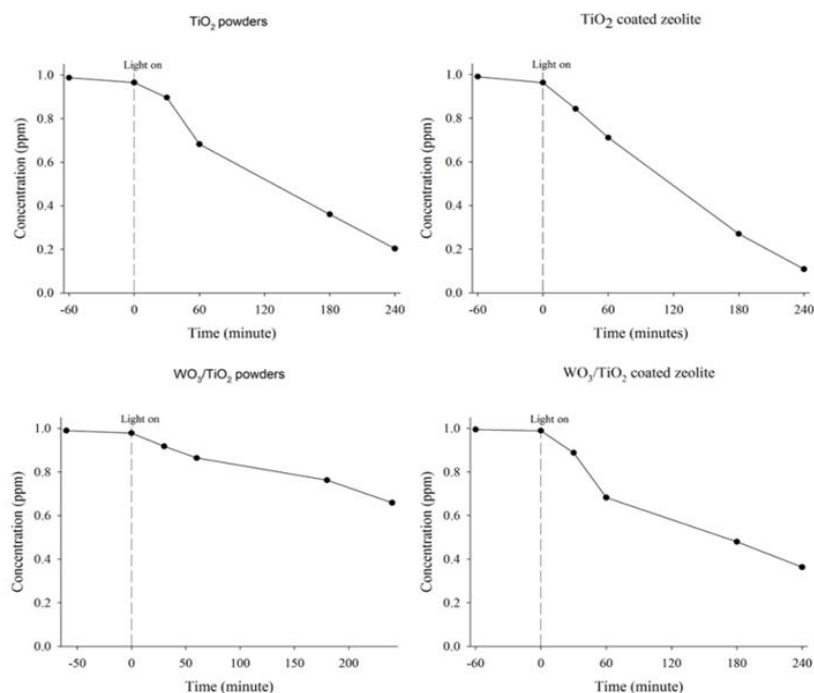


그림 3.2.88 시간 경과에 따른 pyrene의 광분해 양상

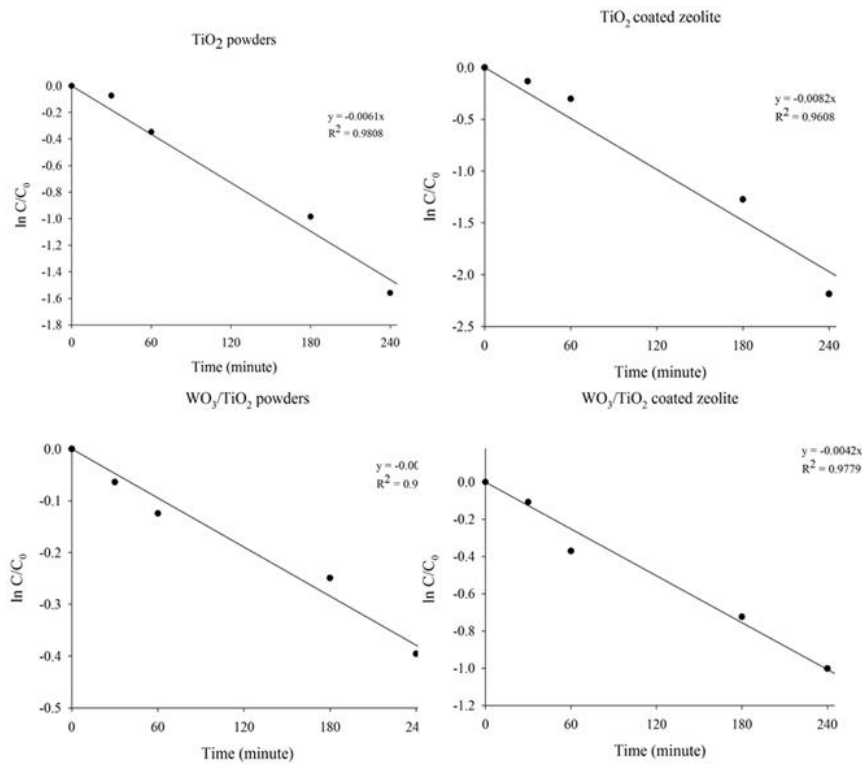


그림 3.2.89 Pyrene의 광분해 속도 산정

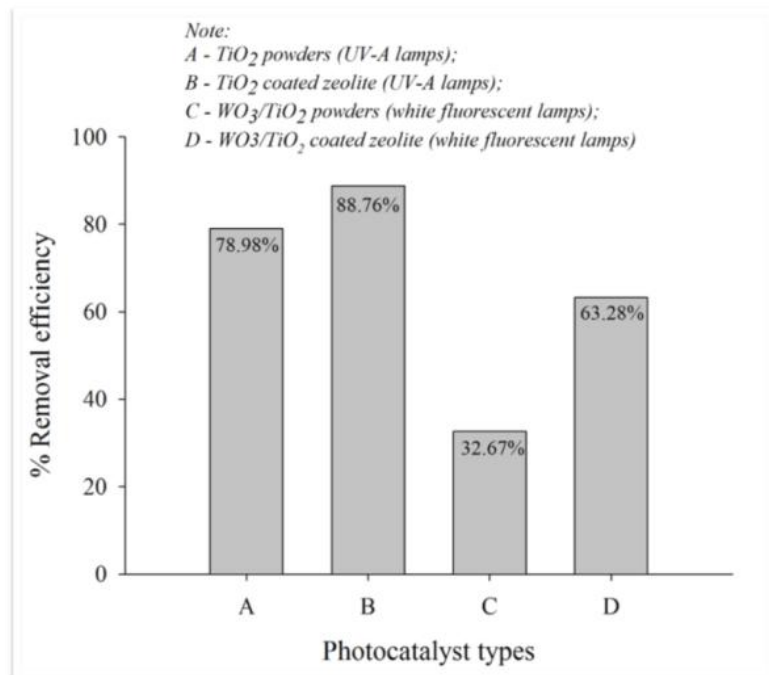


그림 3.2.90 광분해 물질별 pyrene의 광분해 효율 (4시간 조사)

② 칼럼시험

- 그림 3.2.91은 누적 처리수량에 따른 4개 칼럼의 여과율 변화를 나타내고 있다. 처리량 2L이후 여과율이 다소 상승하였으나 이후 점차 안정화 되고 있는 경향을 보인다. 그림 3.2.92은 누적 처리수량에 따른 유입수 및 유출수 내 pyrene농도변화를 나타내고 있다. 모든 칼럼에서 3번째 사이클(총 9일)까지는 유출수 내 pyrene농도는 매우 낮아 90%이상이 제거율을 보였으나 이후 4번째 사이클(총 누적 처리수량 18L)이후 급격히 농도가 증가가 관찰되었다. 이러한 과과현상은 칼럼의 종류에

상관없이 유사하게 나타났다. 이는 유입수의 PAH농도가 과도하게 높아 표층 여재의 종류와 상관없이 처리능력을 초과하기 때문으로 판단된다. 실험기간동안의 칼럼의 여과속도는 0.0046-0.0227 cm/s범위였다.

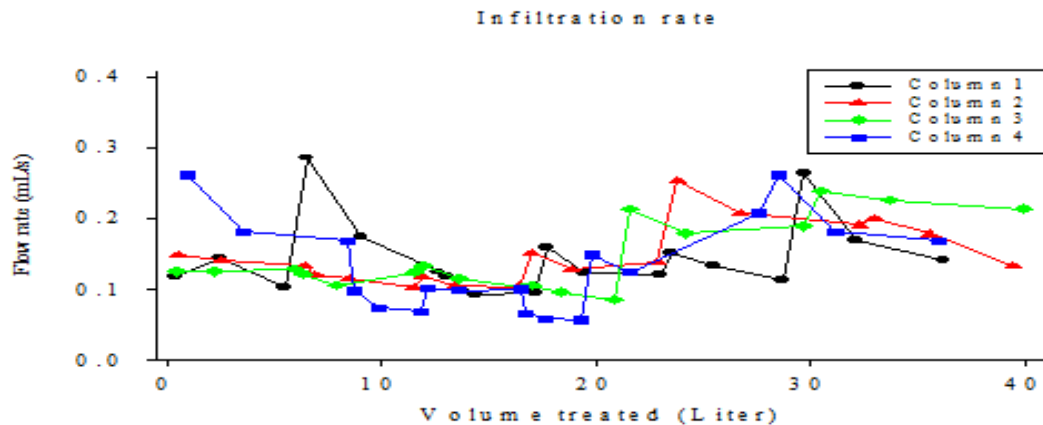


그림 3.2.91 누적 처리량에 따른 여과유량 변화

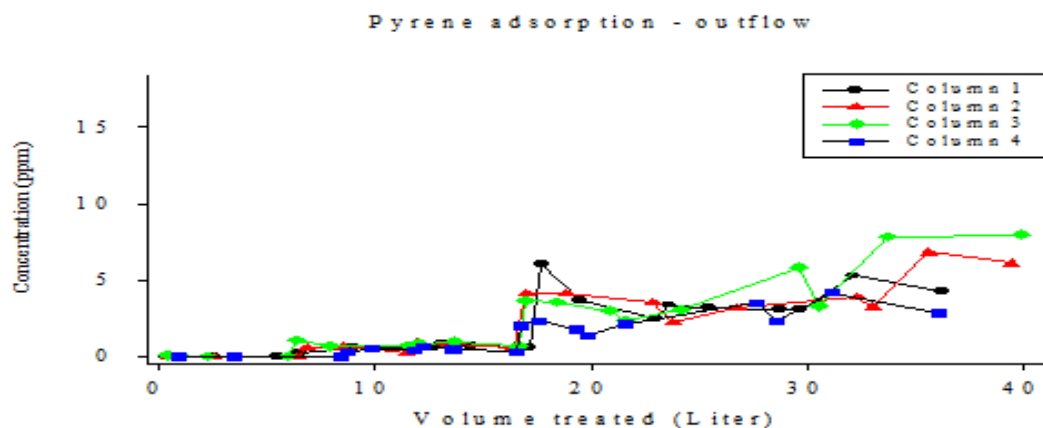
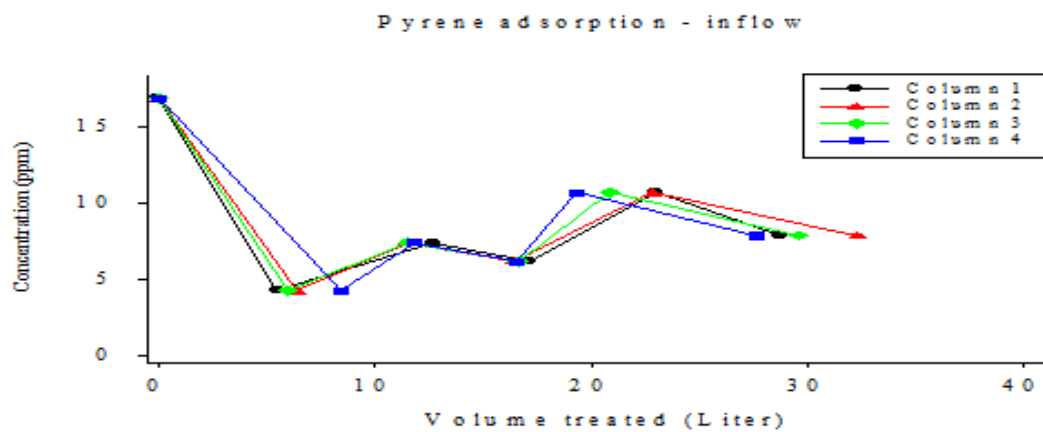


그림 3.2.92 누적 처리량에 따른 유입수 및 유출수 pyrene농도 변화

□ Column시험 결과 레인가든 최상층부에 광촉매를 코팅한 제올라이트층을 배치시켰을 때 Pyrene과 같은 비이온성(소수성)물질의 흡착 및 광분해 효율은 낮을 것으로 판단된다. 이는 배치실험결과에서도 나타난 바와 같이 제올라이트의 소수성 물질에 대한 물리적 흡착속도 및 흡착효율이 낮기 때문이며, 특히 column에서와 같이 연속형 흐름조건에서 제올라이트와 수중 pyrene의 접촉시간이 작아 충분한 물리적 흡착이 일어나지 않음에 따라 광분해 효율도 낮은 것으로 판단된다. 그러나 실제 레인가든에서는 본 column실험과는 달리 내부 여재층에 부식토와 혼합된 소일을 설치하므로

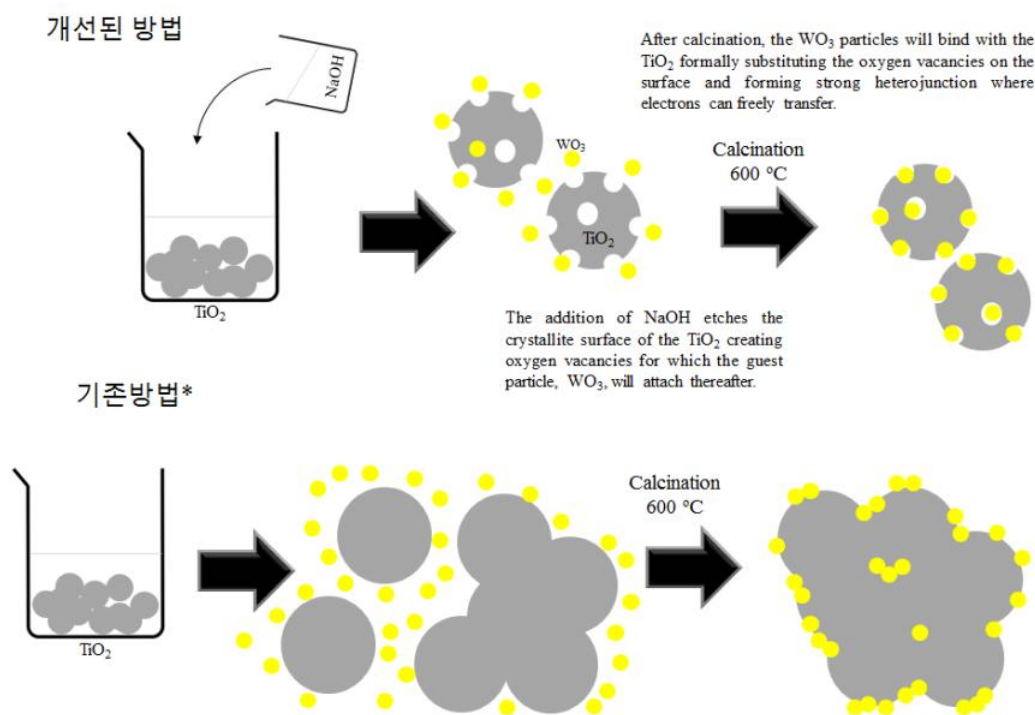
pyerene과 같은 소수성 유기물질은 내부 소일 여재층에서 효과적으로 흡착 분해 될 수 있을 것으로 사료된다.

라. 표면개질에 따른 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 성능 개선

- 앞서 살펴본 바와 같이 복합광촉매 제조 시 NaOH 용액을 이용하여 호스트 입자를 개질함으로써 호스트-게스트 입자간의 결합력을 높이고 게스트 입자의 분산을 도모함으로써 광분해 효율을 향상시킬 수 있다. 본 절에서는 표면개질시 사용되는 NaOH용액의 농도를 1~3M로 변화시켜가면서 제조된 WO₃/TiO₂ 복합광촉매에 대한 물성분석과, 공기 중 NO_x 제거 실험을 통하여 표면개질이 오염물질의 광분해 성능에 미치는 영향을 탐색하였다.

(1) 복합광촉매 합성 방법

- 50mL의 암모늄 용액에 텅스텐산(H₂WO₄, WAKO chemicals, Japan)을 적정량 용해시켜 WO₃ 수용액을 준비하였다. 또 다른 비커에 아나타제 TiO₂(대정화학, Korea) 적정량을 50mL NaOH용액(1~3M)에 분산시킨 후 상기 준비된 WO₃수용액과 혼합하고 2시간 동안 교반하였다. 이렇게 준비된 혼합용액을 105°C에서 2시간동안 건조하여 만든 파우더를 0.1M HCl로 세척하여 잉여 Na⁺ 이온을 제거한 후 600°C에서 2시간 동안 화소하여 최종적으로 복합광촉매를 합성하였다. 화소 온도인 600°C는 비정질의 TiO₂를 아나타제 결정구조로 전환 가능한 최소 온도이다 (Hanaor and Scorrell, 2011). 다음 그림 3.2.93과 3.2.94는 표면개질 WO₃/TiO₂ 입자 합성방법 및 복합화 과정을 나타낸다.



* Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Takeuchi, M.; Matsuoka, M.; Arpo, M. (2013) Recent advances in visible-light-responsive photocatalysts for hydrogen production and solar energy conversion - from semiconducting TiO₂ to MOF/PCP photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 13243-13253.

그림 3.2.93 표면개질 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자 제조방법

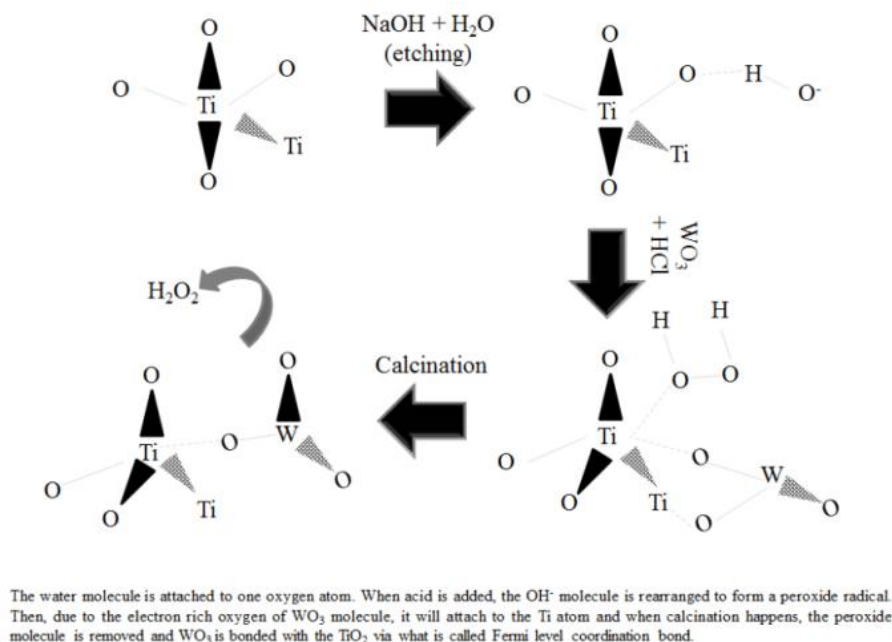


그림 3.2.94 표면개질에 의한 WO₃/TiO₂ 복합화 과정

(2) 광촉매 성능 비교평가 방법

- 표면개질의 정도에 따른 광촉매의 성능 평가를 위해 NaOH 농도를 1M, 2M, 3M로 달리하여 상기 방법으로 합성한 WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 공기 중 NO_x제거율을 시험함으로써 광반응 효율 비교 평가 하였다. 광촉매에 의한 공기 중 NO_x제거 실험은 상기 ‘다. 광촉매 및 광촉매 코팅여제 성능 평가’에서 기술한 방법과 같으며 다만, 가시광 광원으로 백색형광램프 (18W, Ostam, Germany, 주요파장범위 400~700nm)를 사용하였으며, 400 nm이하 UV영역의 파장을 차단하기 위해 UV 필터 (ATS Tech, Korea)를 장착하였다. 이 때 광원의 광도는 3.1 mW/cm₂였다. NO_x 제거 실험조건은 다음 표와 같다.

표 3.2.14 표면개질 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 성능비교를 위한 NO_x 제거실험 조건

파라미터	조건
유입1 NO 농도	0.5 (±5 %) ppm
가스 체류시간	60 초
광도	11800 (±5) lux (3.10 mW/cm ₂)
온도	22-25°C
습도	40-60%

(3) 물성분석 결과

- 그림 3.2.95은 표면개질 용액의 농도를 달리하여 합성한 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자의 TEM사진을 비교한 것이다. WO₃입자는 TiO₂입자에 비해 상대적으로 전자밀도가 높으므로 TEM사진에서 상대적으로 어두운 영역은 TiO₂입자 표면에 침착한 WO₃입자를 나타낸다. 그림으로부터 표면개질을 할 경우 복합광촉매 표면구조가 파편화 되는 것을 확인할 수 있는데 이는 NaOH에 의해 TiO₂ 결정구조에서 산소원자 결함(oxygen vacancy)이 일어나기 때문으로 판단된다. 이러한 파편화 현상은 NaOH농도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 이러한 산소원자 결함현상은 가시광광을 향상시키는 효과 뿐 아니라, 게스트입자(WO₃)가 호스트입자(TiO₂) 표면에 양호하게 분산되도록 하여 광활성을 증대시킨다. 그러나 표면개질이 과다할 경우 입자의 과소결(over-sintering)을

유도하여 광촉매 입자의 엉김을 일으켜 오히려 광활성을 감소시킬 수 있다 (Tan et al. 2014).

- 그림 3.2.96은 표면개질 용액의 농도를 달리하여 합성한 WO_3/TiO_2 복합광촉매 입자의 XRD분석 결과를 비교한 것이다. 분석결과로부터 모든 경우에 대하여 아나타제형 TiO_2 결정구조($a = 3.7892 \text{ \AA}$ and $c = 9.5370 \text{ \AA}$, COD No. 5000223)를 확인할 수 있다. 그림 3.2.91a와 같이 표면개질을 하지 않은 경우 TiO_2 표면에 형성된 WO_3 의 사방결정계 구조 또한 확인할 수 있다 ($a = 7.5700 \text{ \AA}$, $b = 73410 \text{ \AA}$, and $c = 7.7540 \text{ \AA}$, COD No. 2107312). 그러나 표면개질을 한 복합광촉매의 경우 (그림 3.2.91b, c, d)는 이러한 WO_3 의 결정구조가 확인되지 않았다. 이는 TiO_2 표면에 존재하는 WO_3 입자의 분산도가 매우 높기 때문으로 판단된다 (Kobayashi와 Myoshi, 2007). 또한 이러한 높은 분산도를 나타내는 경우 WO_3 는 비정질형이거나 입도가 너무 작아 ($<4\text{nm}$) XRD분석에 의해 측정되기 어렵기 때문이다 (Deutschmann et al., 2000).

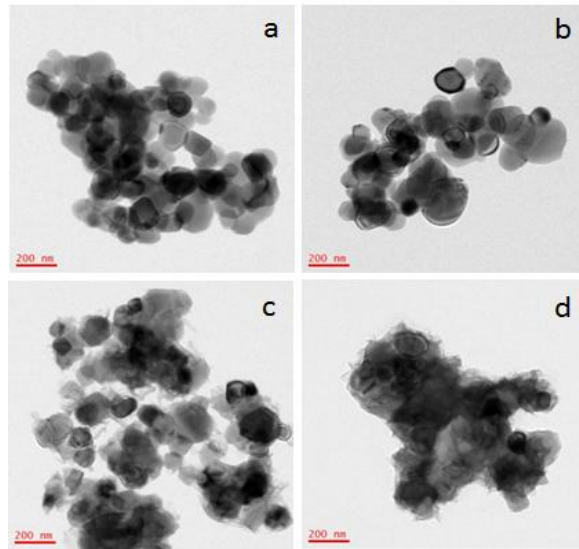


그림 3.2.95 표면개질용액의 농도에 따른 WO_3/TiO_2 복합광촉매 입자의 TEM이미지: (a) 표면개질을 하지 않은 경우; (b) $\text{NaOH} = 1\text{M}$; (c) $\text{NaOH} = 2\text{M}$; (d) $\text{NaOH} = 3\text{M}$

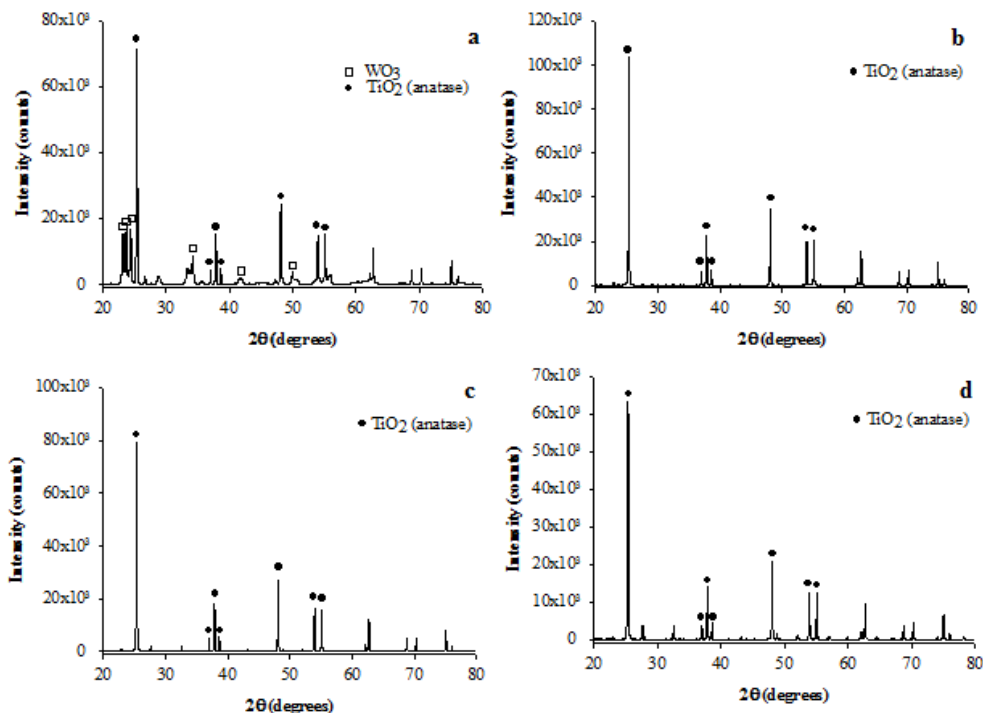


그림 3.2.96 표면개질용액의 농도에 따른 WO_3/TiO_2 복합광촉매 입자의 XRD 스펙트럼: (a) 표면개질을 하지 않은 경우; (b) $\text{NaOH} = 1\text{M}$; (c) $\text{NaOH} = 2\text{M}$; (d) $\text{NaOH} = 3\text{M}$

□ 표 3.2.15는 BET분석을 통해 측정한 복합광촉매의 비표면적 분석 결과이다. 표면개질이 없는 WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 경우 가장 비표면적이 작았고, 표면개질용액의 농도를 2M까지 증가시켰을 때 비표면적은 증가하다가, 표면개질용액의 농도를 3M로 증가시켰을 경우 오히려 비표면적이 다소 감소하였다. 표면개질 용액의 농도가 일정수준 이상일 때 비표면적이 감소하는 것은 앞서 TEM 분석결과에서 설명한 과소결 현상 때문으로 판단된다.

표 3.2.15 WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 BET 표면적 분석 결과

광촉매 종류	비표면적(m ² /g)
WO ₃ /TiO ₂ (no NaOH)	46.11
WO ₃ /TiO ₂ (1M NaOH)	69.50
WO ₃ /TiO ₂ (2M NaOH)	82.60
WO ₃ /TiO ₂ (3M NaOH)	77.63

□ 그림 3.2.97는 표면개질 용액의 농도를 달리하여 합성한 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자의 XPS분석결과를 비교한 것이다. 그림 3.2.97a는 W6+이온의 일반적인 doublet signal을 나타내고 있다 (Su et al., 2011). 그러나 표면개질 용액의 농도가 증가할수록 WO₃/TiO₂의 doublet signal은 약화되며 점차 단일 peak로 수렴되는 현상이 나타났다. 이는 표면개질에 의해 생성된 산소결합지점을 WO₃입자가 차지함으로써 Ti3+와 W6+에 해당하는 signal이 중첩되기 때문으로 판단된다. 이러한 TiO₂의 WO₃ 표면도핑은 화소단계에서의 TiO₂입자와 WO₃전구물질의 소결에 따른 결과로 알려져 있다 (Grandcolas et al., 2013).

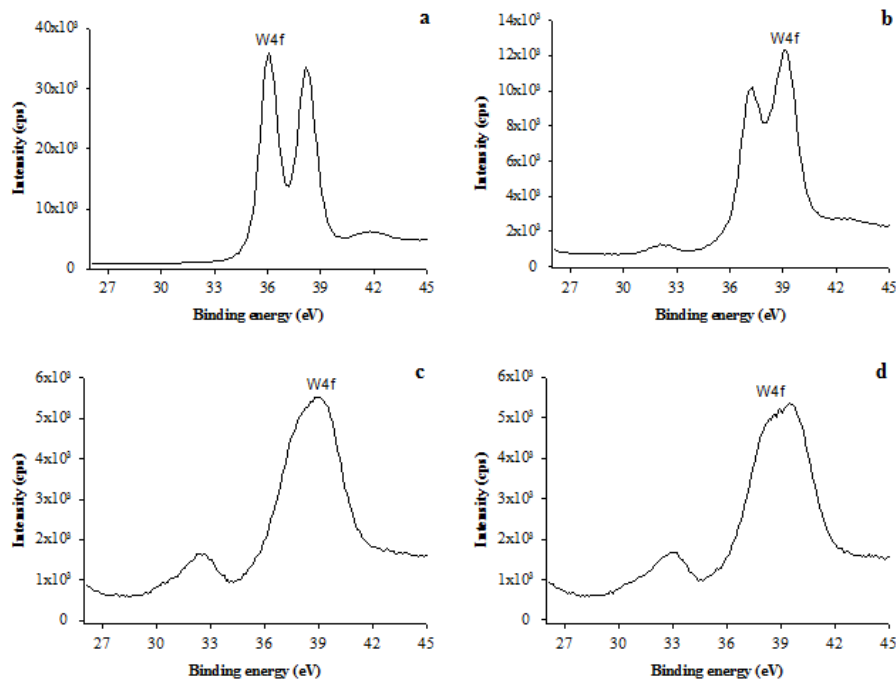


그림 3.2.97 표면개질용액의 농도에 따른 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자의 XPS 스펙트럼: (a) 표면개질을 하지 않은 경우; (b) NaOH = 1M; (c) NaOH = 2M; (d) NaOH = 3M

(4) 광촉매 성능 비교평가 결과

□ 그림 3.2.98은 표면개질용액의 농도에 따른 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자에 대하여 가시광 조사시간 경과에 따른 광반응조로부터의 유출가스 중 NO_x 농도변화를 나타내고 있다. 모든 경우에 있어서 광조사가 시작되면 유출가스의 NO 및 NO_x농도 감소는 빠른 시간 내에 일어나고 있었다. 표면개질을 하지 않은 경우 유출가스의 NO_x농도는 초기 급격히 감소하여 0에 가까워지지만 광조사 시

간이 경과함에 따라 서서히, 지속적으로 증가하여 한 시간 후에는 초기농도의 60%수준까지 상승하는 결과를 나타냈다. 이는 광산화반응에 의한 중간생성물이 광촉매 표면에 축적, 포화되어 제한된 광촉매 표면에서 상호간 경쟁이 일어남에 따라 광산화효율이 점차 감소하기 때문으로 판단된다. 1시간 후 광조사를 멈추게 되면 유출가스의 NO_x농도는 즉시 초기 값으로 되돌아오는데, 이는 광조사시의 복합광촉매의 광산화반응의 존재를 반증하는 것이라 할 수 있다. 이 경우 1시간 조사 동안 NO 및 NO_x의 총 제거효율은 각각 83.81%와 78.13%였다.

- 표면개질을 한 WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 경우는 광조사시간 경과에 따른 광산화 효율의 감소는 나타나지 않았다. NO_x 및 NO 제거효율은 표면개질을 하지 않은 경우에 비해 약 15%정도 향상된 결과를 보였다. 이는 표면개질에 의해 비표면적이 상당량 늘어났기 때문에 표면개질을 하지 않은 경우에 비해 광촉매 표면에서 중간생성물간의 경쟁이 상대적으로 적기 때문으로 판단된다. 그러나 NaOH = 3M의 경우는 이미 설명한 바와 같이 과소결현상에 의해서 광촉매 표면적이 오히려 줄어들어, 중간생성물인 NO₂가 유출가스에 소량 검출되는 결과로 나타났다.

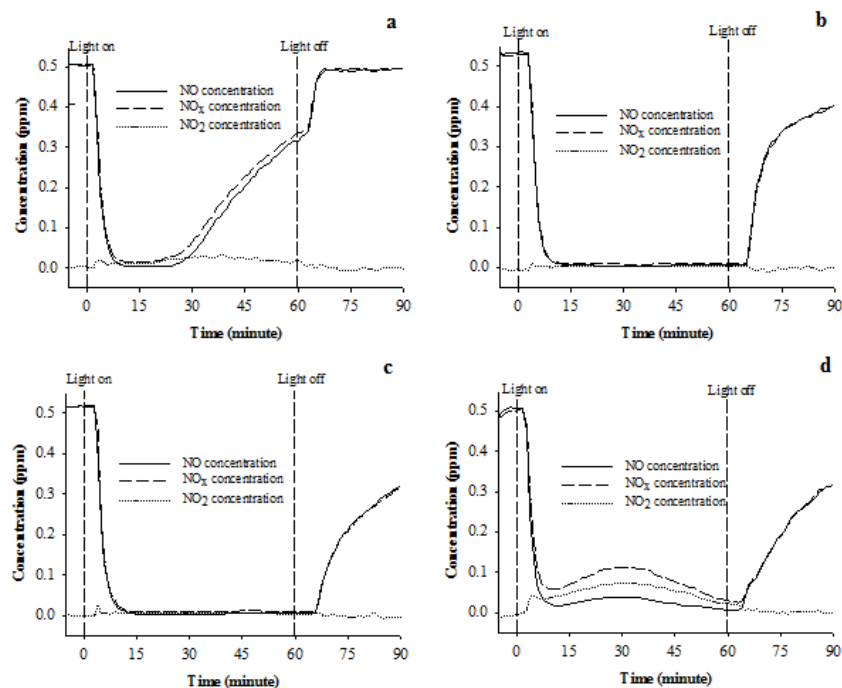


그림 3.2.98 표면개질용액의 농도에 따른 WO₃/TiO₂ 복합광촉매 입자의 NO_x 제거 양상: (a) 표면개질을 하지 않은 경우; (b) NaOH = 1M; (c) NaOH = 2M; (d) NaOH = 3M

- 그림 3.2.99는 표면개질 유무에 따른 WO₃/TiO₂ 복합광촉매와 표면개질한 TiO₂ 광촉매의 NO_x 제거효율을 비교한 것이다. 그림에서 NO_x제거효율을 비교해 보면, 표면개질을 하지 않은 WO₃/TiO₂ 복합광촉매의 경우는 75%, 표면개질을 한 TiO₂는 약 30%의 제거효율을 보인 반면 표면개질을 WO₃/TiO₂ 복합광촉매는 모두가 90%이상의 높은 제거효율을 보였다. 이렇듯 광촉매의 표면개질이 광효율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었는데, 이는 이미 서술한 바와 같이 TiO₂표면에 WO₃가 양호히 분산되게 함으로써 NO_x의 흡착효율을 높일 수 있었기 때문이며, 아울러 산소결함에 의한 가시광 감응효율 또한 향상시킬 수 있었기 때문이다 (Ma et al., 2014).

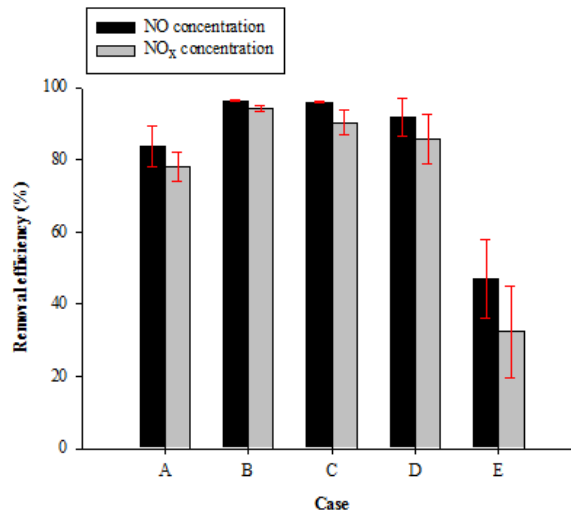


그림 3.2.99 광촉매의 종류에 따른 NO_x 제거효율 비교: A= WO₃/TiO₂ (without NaOH); B= WO₃/TiO₂ (1 M NaOH); C=WO₃/TiO₂ (2 M NaOH); D=WO₃/TiO₂ (3 M NaOH); E=TiO₂ (1 M NaOH).

오차막대는 세 번의 실험에 대한 표준편차

마. 광촉매 코팅효율의 개선

(1) 실험방법

- 본 연구에서는 주로 열처리를 통한 코팅방법을 이용하였으나 코팅 효율은 25~30%정도로 비교적 낮게 나타났다. 즉, 초기 광촉매 중량 20%를 사용하여 열처리 코팅 전 후의 제올라이트 무게를 측정된 결과 실제로 제올라이트에 코팅된 광촉매의 중량은 5~6%로 나타났다. 광촉매와 제올라이트간의 결합력이 낮을 경우 광촉매 코팅여재의 사용기간이 증가할수록 광촉매의 손실이 일어날 것으로 예상된다. 따라서 본 연구진에서는 광촉매 코팅효율 및 결합력을 강화 할 수 있는 개선된 코팅방법에 대한 탐색을 시도하였다. 즉 열처리 시에 폴리에틸렌 글리콜(PEG, MW = 300g/mol)을 사용하여 제올라이트 표면에서의 광촉매입자의 분산을 돕고, 광촉매-제올라이트간의 결합력 향상을 도모하였다. 그림 3.2.100는 PEG를 이용한 코팅 기작을 나타내고 있다. 개선된 코팅방법의 상세한 절차는 다음과 같다.
- 100g의 제올라이트(대정화학, D = 3mm)를 600°C에서 2시간 동안 열처리하여 불순물을 제거한 다음, 20g의 광촉매를 100mL증류수에 넣고 10% PEG를 10mL을 추가하여 혼합 현탁액을 만든다. 상기 준비된 두 개의 용액을 혼합하여 5분간 강하게 교반한 후 105°C에서 24시간 동안 건조한 후 600°C에서 2시간동안 화소하여 최종적으로 광촉매 코팅 제올라이트를 얻는다.
- 단순 열처리를 통한 코팅방법과 유기성 바인더인 PEG를 이용한 열처리 코팅방법간의 코팅효율 및 광반응 효율을 비교 평가하기 위하여 두 방법에 의해 준비된 광촉매 코팅 제올라이트를 수돗물로 세척, 건조하여 초기중량 대비 감소 중량을 측정하였고, 아울러 세척 횟수에 따른 공기중 NO_x 제거효율을 측정함으로써 개선된 코팅방법을 평가하였다.
- 광촉매 코팅여재의 세척은 300g의 여재를 1L 비커에 담고 수돗물을 채운 후, 유리막대로 2-3분간 천천히 교반하여 세척한 후 세척수를 버리는 과정을 반복하되, 더 이상 제올라이트 표면에서 입자가 씻겨 나오지 않을 때 까지 5-6회 실시하였다. 이 과정을 1회 세척으로 간주하여 총 세 번의 세척을 수행하면서 광촉매 중량 감소율과 NO_x제거실험을 실시하였다.

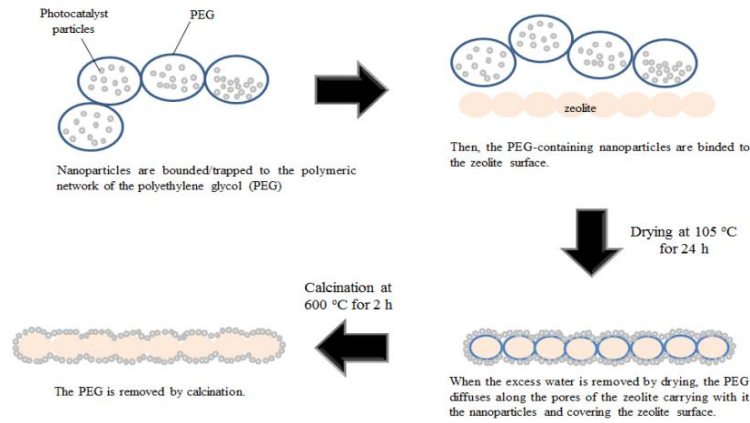


그림 3.2.100 PEG를 이용한 광촉매 코팅 기작

(2) 실험결과

- 그림 3.2.101은 세척횟수에 따른 광촉매 코팅 제올라이트의 제조방법별 중량감소율을 비교한 것이다. 그림에서 보는바와 같이 단순 열처리로 코팅하였을 경우는 다섯 번의 세척과정을 거치는 동안 약 12%의 중량감소가 일어났다. 반면 PEG를 이용하여 코팅했을 경우는 최종 중량감소율이 7% 내외로 상대적으로 중량감소가 적었다. 따라서 PEG를 사용하여 코팅했을 때 상대적으로 코팅 효율이 높다고 볼 수 있다.

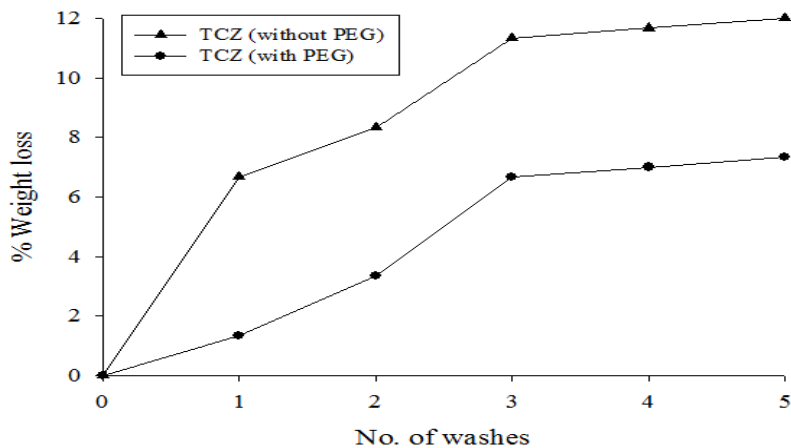


그림 3.2.101 세척횟수에 따른 광촉매 코팅 제올라이트 중량 감소율

- 그림 3.2.102는 세척횟수에 따른 광촉매 코팅 제올라이트의 코팅방법 별 공기 중 NO_x 제거효율을 나타내고 있다. 그림에서 보는바와 같이 단순 열처리 방법과 PEG를 이용한 열처리 방법의 경우 모두 다섯 번의 세척이 이루어지는 동안 NO_x제거효율의 감소는 크게 일어나지 않았다. 비록 세척에 의해 일부 제올라이트 표면에 존재하는 광촉매 입자가 손실되기는 하지만 제올라이트 미세 공극에 부착된 광촉매 입자는 세척에 의한 손실이 적어, 세척에 의해 여재의 총 중량이 감소함에도 불구하고 여전히 높은 광반응 효율을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 실제 레인가든 설치 현장 조건에서 강우의 반복에 의해 광촉매가 일부 씻겨나가더라도 여전히 오랜 기간 동안 광촉매 여재 본연의 기능을 유지할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 PEG와 같은 유기성 바인더를 사용하여 열처리 한다면 코팅 효율을 더욱 향상시켜 광촉매 여재의 수명 연장할 수 있을 것이다. 그럼에도 불구하고 반복된 강우에 의해 일부 미세 광촉매입자는 제올라이트나 기타 지지체 (예: 콘크리트 투수블럭)로부터 떨어져 나가 토양 및 지하수의 경로를 통해 수계로 전달될 수 있다. 따라서 광촉매 입자의 독성을 평가하여 생태위해성을 평가하였으며 다음절에 독성평가에 대한 연구결과를 기술하였다.

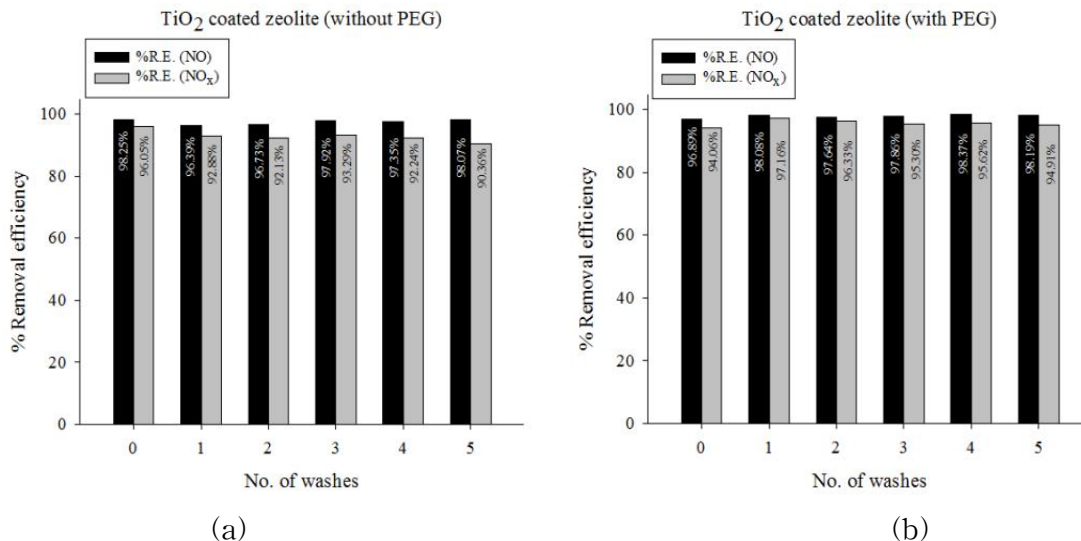


그림 3.2.102 세척횟수에 따른 광촉매 코팅 제올라이트의 공기중 NO_x 제거 효율: (a) 기존 열처리 코팅 방법 (b) PEG 바인더를 사용한 열처리 코팅 방법

마. 광촉매 독성평가

(1) 개요

- 광촉매 나노입자 코팅여재의 개발 및 향후 실질적 활용에 있어, 나노소재에 대한 독성평가는 필수적인 요소로써 요구되고 있는 실정이다. 국내, 외적으로 나노물질의 안전성 평가에 대한 중요성이 강조되고 있으며, 이를 바탕으로 나노물질의 관리 및 규제를 위한 제도적 장치의 마련에 관심이 모아지고 있다. 유럽연합(EU)에서는 신화학물질관리제도(REACH)와 같은 규제를 통해 나노물질을 함유한 제품에 대한 관리를 철저히 하고 있으며, 환경 노출과 관련된 기준마련에 있어서도 활발한 움직임을 보이고 있는 실정이다. 미국에서도 독성화학물질관리제도(TSCA)를 통해 나노물질에 대한 규제를 시행하고 있으며, 미국환경청(EPA)에서는 나노물질의 독성평가데이터를 수집하여 제공하고 있다. EPA 보고에 따르면, 일반적으로 1 g/ml이상의 금속나노입자는 다양한 인간유래세포에 악영향을 미치는 것으로 보고되어 있으며, 이와 더불어 나노물질을 상용화하기 이전에 보다 구체적인 인체 및 환경영향평가를 통한 추가적인 안전성 검증 필요성을 강조하고 있는 실정이다.
- 본 연구에서 제조된 입자는 수계 환경 및 유수 내의 미세먼지 부착오염물을 효과적으로 제거하기 위한 광촉매 나노입자 코팅여재이며, 여재에 코팅된 나노입자는 이산화 티타늄 (Titanium dioxide, TiO₂)으로 자외선 노출 시 광촉매로 작용하며, 반응물을 통한 오염물질 산화 분해의 촉매제로도 잘 알려져 있다. 그러나 같은 물질이라도 입자가 아주 작은 나노물질의 특성상 생체 내 노출이 쉽기 때문에 그에 따른 위해성이 있을 가능성이 보다 높다는 연구결과가 지속적으로 보고되고 있는 실정이다. 따라서 본 광촉매 나노입자 코팅여재 제작에 사용되는 광촉매 나노입자의 생체위해성에 대한 객관적인 평가가 필요한 것으로 판단된다. 이에 본 연구진은 제조된 광촉매 나노입자를 처리한 실험군과 비 처리 대조군과의 비교를 통해 인체유래세포에서의 독성평가를 수행하였다.

(2) 실험방법

(가) MTT assay

- 시료로는 본 연구에서 상용한 복합광촉매 나노입자 C (TiO₂(대정)+WO₃)와, 두 종류의 나노 티타늄 제품 A(대구사, 평균입경 25nm) 와 B(대정, 평균입경 300nm)가 사용되었다. 실험에 사용된 세포주는 HepG2(Human hepatoma cells)이며, 배지는 10% FBS와 1% penicillin streptomycin이 함유된 DMEM(Dulbecco's Modified Eagle's Medium)을 사용했으며 96well plate에 HepG2를 well 당 104 cells씩 seeding하여 37℃, 5% CO₂ incubator에서 overnight하였다. 각 plate에 시료를 최대 농도 10ug/ml 및 이를 연속희석한 배지로 교체하여 실험군을 처리하였고, 대조군에는 일반 배

지를 이용하였다. 24시간 경과 후 Cell Proliferation Kit I (MTT, Roche, Switzerland)의 MTT labeling reagent를 well마다 10ul씩 처리하여 incubation, 다시 4시간 후 Solubilization solution을 well마다 100ul씩 처리하여 24시간 incubation하고 발색의 정도로 세포생존율을 측정하였다. 세포 생존율은 microplate reader를 이용해 OD595에서 측정되었다. 실험은 각 시료, 농도 당 6반복으로 수행하여 그 평균값을 측정하였다.

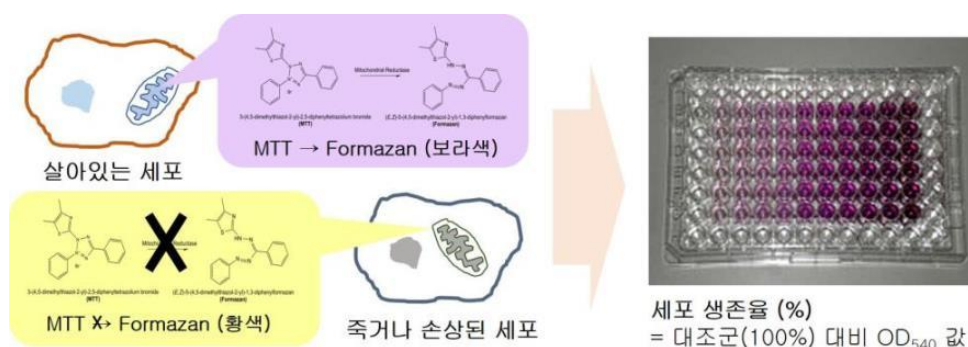


그림 3.2.103 MTT assay 실험방법

(나) Trypan blue assay

- 6 well plate에 well당 2×10^5 cells씩 seeding하여 37°C, 5% CO₂ incubator에서 overnight한 HepG2 cell에 본 연구에서 제조한 복합광촉매 나노입자 및 두 종류의 나노 티타늄 제품을 처리하여 세포생존율을 측정하였다. Seeding 후 overnight한 6well cell culture plate를 각 시료마다 10ug/ml, 1ug/ml, 0.1ug/ml 농도의 배지와, 대조군으로는 일반배지를 사용하였다. 24시간 경과 후 각 well의 세포를 harvest하여 trypan blue와 섞은 후 hemacytometer를 통해 cell counting을 수행, 세포생존율을 관찰하였다. 실험은 각 시료와 농도 당 3반복으로 수행되었으며 값을 평균하여 결과를 도출하였다.

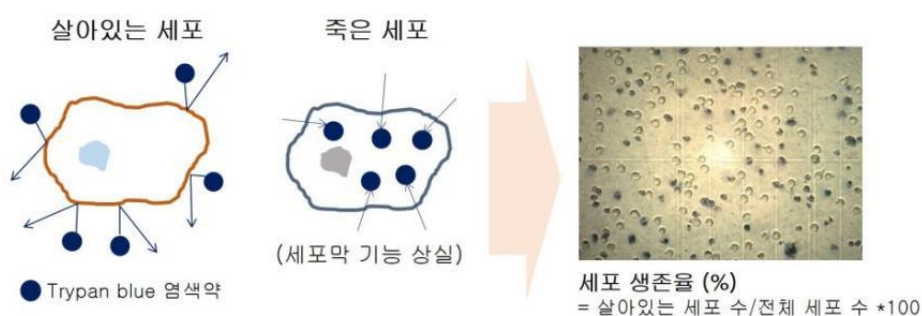


그림 3.2.104 Trypan blue assay 실험방법

(3) 실험결과

- 본 연구에서는 인간유래세포주인 HepG2 에 각 시료를 24시간 처리한 후, MTT assay를 수행하였다. MTT assay는 황색 수용성 물질 MTT (dimethyl thiazolyl diphenyl tetrazolium salt)가 살아있는 세포내의 미토콘드리아에서 탈수소효소에 의해 청자색으로 발색되는 성질을 이용하여 세포 생존율을 측정하는 실험으로, 발색이 자색에 가까울수록 세포 생존율이 높게 측정된다. 대조군의 세포생존율을 100%로 설정하여 측정한 결과 C (제조된 복합광촉매 나노입자)가 처리된 실험군에서는 세포생존율의 큰 차이가 나타나지 않았다. 또한 A, B 시료가 처리된 실험군에서도 대조군과 유의한 차이를 보이지는 않았다. 이러한 연구결과를 통하여 본 연구에서 사용된 광촉매 나노입자의 농도별 세포독성을 확인할 수 있었고, 10 ug/ml, 즉 10 ppm 농도 이하에서 인간유래세포주 HepG2에서는 세포생존율의 차이는 유의하지 않는 것으로 보인다.

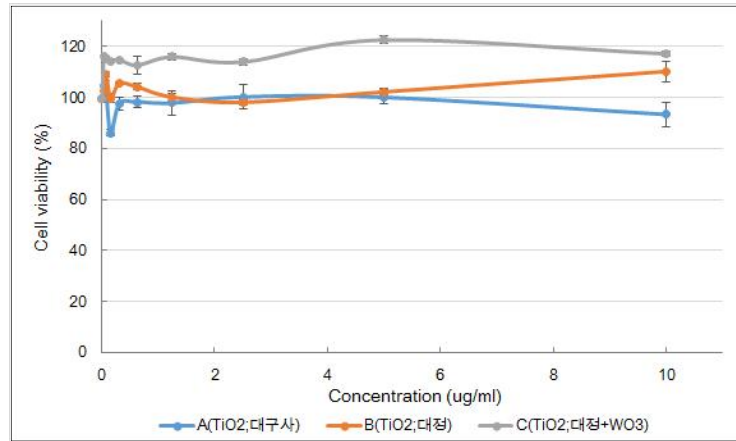


그림 3.2.105 광촉매 나노입자 (A: TiO₂(대구사), B: TiO₂(대정), C: TiO₂(대정)+WO₃) 처리 후 MTT assay를 통한 세포 생존률 비교

□ 그렇지만 앞선 평가 결과 실험군에서 대조군보다 높은 생존율을 보이는 경우도 관찰이 되었고, 이러한 결과는 microplate reader를 이용하여 흡광도를 측정하는 MTT assay 실험 특성상 평가에 사용한 나노 입자가 시료별, 농도별 흡광도에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되었다. 이에 앞선 평가결과를 검증하고 실험과정상의 영향을 최소화하기 위하여, 보다 직접적으로 세포생존율을 판단할 수 있는 trypan blue assay를 수행하였다. Trypan blue assay는 Trypan blue 염색약을 이용하여 죽은 세포를 염색하고, 전체 세포의 개수와 죽은 세포의 개수를 비교해 세포 생존율을 구할 수 있는 실험법이다. 본 연구에서도 앞서 수행한 MTT assay와 마찬가지로 인간 유래 세포주인 HepG2 에 각 시료를 24시간 처리하였고, 이를 이용하여 trypan blue assay를 통해 세포생존율을 관찰하였다. 세포독성평가 결과, 0.1 ug/ml을 처리한 그룹에서 A 99%, B 100%, C 98%의 생존율을 관찰 할 수 있었고, 1ug/ml의 농도에서도 생존율이 A 99%, B 100%, C 99%으로 확인할 수 있었다. 그리고, 최고농도(10ug/ml)에서도 A 97%, B 97%, C 99%의 생존율을 보이는 것으로 확인되었다. 대조군의 생존율이 A 98%, B 100%, C 97%로 관찰되는 것과 비교해 보았을 때, 광촉매 나노입자를 노출시킨 인간유래세포 HepG2에 세포독성을 관찰하지 못하였다. 이러한 연구결과를 통해 10 ppm 이하의 광촉매 나노입자에 대한 인간유래세포 HepG2의 세포생존율에의 영향은 유의하지 않은 것으로 사료된다. 그렇지만, 보다 정확한 안전성평가를 위해서는 다양한 측면에서의 추가적인 독성평가가 필요할 것으로 판단되며, 위와 같은 연구결과들은 향후 광촉매 나노입자 코팅여제의 실제 활용에 있어 안전성평가 자료로써 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

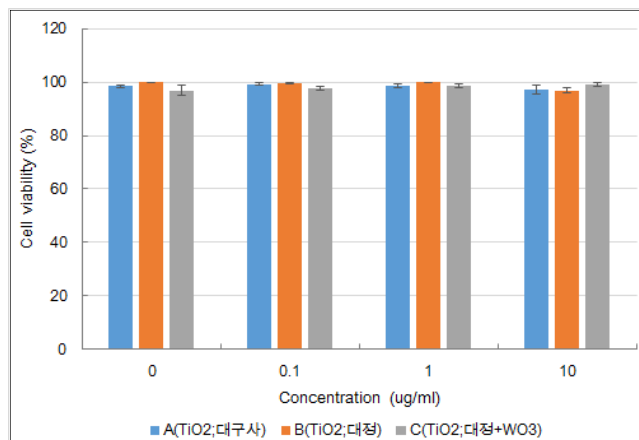


그림 3.2.106 광촉매 나노입자 (A: TiO₂(대구사), B: TiO₂(대정), C: TiO₂(대정)+WO₃) 처리 후 Trypan Blue assay를 통한 세포 생존율 비교.

(4) 수생태계에서의 잠재적인 영향

- 앞서 기술한 바와 같이 광촉매를 코팅한 제올라이트 또는 기타 여재(예: 콘크리트 투수블럭)을 현장에 사용했을 경우 반복되는 강우-유출에 따라 일부 소량의 광촉매가 유실되어, 그 일부는 토양 및 지하수를 통해 최종적으로 수생태계로 유입될 수 있다. 지지체로부터 탈착된 광촉매의 대부분은 토양으로 침투되어 지하수층을 통해 수계로 흘러나가는 과정에서 많은 부분 여과, 흡착 제거될 것으로 판단되며 일부의 광촉매가 최종적으로 수계로 유입될 가능성이 있지만 상기 독성 평가에서 나타나듯이 수계로 유입된 광촉매의 농도는 독성을 보일 만큼 높지(10ppm 이상)는 않을 것으로 판단된다. 또한 그린인프라시설물의 강우유출수 유입이 과다할 경우 월류에 의해 탈착된 광촉매가 일부 유실되어 지표수계로 흘러들어갈 수 있는 가능성이 존재하지만 이 경우도 최종적으로 광촉매가 수계에 도달하였을 경우는 낮은 수준의 농도를 나타낼 것으로 판단된다. 다만, 레인가든과 같이 식생을 이용하는 시설물의 경우 탈착된 광촉매가 식생의 성장에 미치는 영향 등에 대해서는 향후 추가적인 장기적 모니터링 연구가 필요할 것으로 판단된다.

사. 결론

- 본 연구를 레인가든과 같은 도시 그린인프라시설에 광촉매 기술을 접목함으로써 도시의 대기 질 및 수질을 동시에 개선시킬 수 있는 진보된 기술의 개발을 시도하였다. 특히 TiO_2 의 광반응 효과가 알려진 이래 환경처리분야에 많은 연구가 시도된 바는 있으나 대부분의 경우 이상적인 실험실 조건에서의 연구결과로 아직까지는 실증화된 기술은 찾아보기 어렵다. 더욱이 광촉매 기술의 레인가든에의 접목은 나노기술과 환경기술의 융합으로 지금껏 시도된 바가 없는 도전적인 연구라 할 수 있다. 특히 레인가든의 경우 다양한 기상조건과 일조조건에 노출되므로 광촉매의 적용 가능성 평가를 위해서는 이러한 현장조건에 대한 고려가 기본적으로 필요하다. 본 연구에서는 다양한 연구분야에서 가장 많이 시도되고 있는 TiO_2 와 광효율을 증대시키기 위한 가시광감응 복합광촉매인 WO_3/TiO_2 등 두 종류에 대한 광촉매 제조방법을 정립하고, 이들 광촉매를 제올라이트와 투수블럭에 코팅하여 대표적인 도시 대기오염물질인 NO_x 와 도시강우유출수내 중금속과 유기물(특히 PAH)의 제거성능을 레인가든의 현장여건을 고려하여 평가함으로써 도시그린인프라에 광촉매 기술 적용에 대한 높은 잠재성을 확인할 수 있었다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.
- TiO_2 및 WO_3/TiO_2 를 제올라이트에 코팅하였을 경우 UV 및 가시광 조사 조건에서 대기 및 수처리에 효과적임을 알 수 있었다 (NO_x , PAH, Cu, Zn > 95%). 특히 광촉매의 경우 입도가 작을수록 광효율이 높은 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 광촉매를 제올라이트에 코팅할 경우 물리적 흡착 및 광반응 시너지 효과가 상승하여, 광촉매의 입도와 순도에 상관없이 높은 처리효과를 보였다. 광촉매를 콘크리트 투수블럭에 코팅하기 위해서는 별도의 바인더가 필요하여 광분해 효율은 다소 감소하지만 UV조사 조건에서 약 60%의 NO_x 제거효율을 얻을 수 있었다.
 - PAH등 소수성 유기물질의 경우에는 TiO_2 및 TiO_2 를 코팅한 제올라이트가 WO_3/TiO_2 복합광촉매 및 이를 코팅한 제올라이트에 비해 물리적 흡착성능이 상대적으로 높아 결과적으로는 광분해 효율 또한 상대적으로 높게 나타났다. 그러나 광촉매를 코팅한 제올라이트를 레인가든 표층에 설치했을 경우에는 오염물질과의 충분한 접촉시간이 주어지지 않기 때문에 PAH와 같은 소수성 유기물질의 효과적인 흡착 및 광분해 효과는 크지 않은 것으로 나타났다. 다만 통상적인 레인가든의 경우 내부 여재층에 부식토를 포함한 소일을 설치하므로 PAH와 같은 소수성 유기물 또한 효과적으로 흡착 제거될 수 있을 것으로 판단된다.
 - WO_3/TiO_2 복합광촉매 합성 시 복합광촉매의 비표면적을 증가시키고 광효율을 보다 개선할 수 있는 에칭과정을 추가한 개선된 제조방법을 개발하였다. 또한 광촉매 코팅 제올라이트 제조 시 광촉매의 코팅효율을 증대시키기 위하여 PEG와 같은 유기성 폴리머 바인더를 사용하여 광촉매 입자의 분산도를 개선함으로써 오염물질 저감효율의 저하 없이 코팅효율을 증대시킬 수 있었다.

또한 광촉매 코팅 제올라이트의 경우 반복되는 경우에 의해 중량손실 또는 광촉매입자의 손실이 (약 10%내외까지) 일어날 수 있으나 제올라이트 미세공극에 침착된 광촉매의 손실은 상대적으로 적기 때문에 오염물질의 광분해 효율은 크게 저하되지 않아 장기적으로 안정적인 효율을 보일 수 있을 것으로 판단된다.

- TiO_2 및 WO_3/TiO_2 광촉매 입자에 대한 독성평가를 실시한 결과 수중의 농도 10 ppm까지는 인체유래 세포생존률에 영향은 유의하게 나타나지 않았다. 그러나 인체 또는 생태에 대한 중장기적인 영향과 10ppm이상의 고농도에서의 영향 등은 향후 보다 심도 있는 독성평가 및 위해성 연구를 통해 파악할 필요가 있다. 다만 앞서 기술한 바와 같이 광촉매의 입도와 상관없이 제올라이트에 부착시켰을 경우 높은 오염물질 처리효율을 기대할 수 있으므로, 레인가든 등 도시그린인프라 적용 시에는 상대적으로 생체 영향이 상대적으로 적을 것으로 판단되는 입도가 비교적 큰 광촉매를 사용하는 것이 바람직 할 것이다.

제 3절 도시내 CO₂ 저감 강화 위한 적정 식생군 도출

가. Executive Summary

- This final report demonstrated the overall outcomes of the international project funded by KAIA. In this project, we performed the morphological characterization, biomass production, physical property, and the chemical composition analysis on the selected plants which are suitable for carbon sequestration in rain gardens. During the two and half year project period which was shown in Table 3.3.1, the proposal research goals were gradually accomplished, resulting in solid fundamental understanding of the plants in Asia. In the Phase III project, we collected the candidate plants for laboratory tests; presented the results with the collaborators in a local conference in Korea; constructed a Manual to the growing strategies of the plant for maximized carbon sequestration; and developed a database of best herbs, shrubs and trees for rain gardens for Seoul and Hong Kong. We selected for most representative species based upon the recommended criteria, *i.e.* plant characteristics, environmental conditions, and plant variety. This report serves as an official document to be published by KAIA for needed uses.

Table 3.3.1 Research timeline of this project

Year	2015												2016												2017			
Month	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
Tasks	1. Review and select appropriate plant																											
							2. Perform laboratory tests																					
							3. Evaluate carbon sequestration capacity of selected plants																					
							4. Investigate and test technology to extend life cycle of plants																					
							5. Develop guideline for optimal planting																					
	Phase 1						Phase 2																		Phase 3			
																									6. Peer review			

4. Introduction

(1) Background

(가) Rain garden

- With the population growth and urbanization, the vegetation in nature became scarce, distant and often neglected or degraded. Greenhouse gases (GHGs) accounted for a significant number of all greenhouse gas emissions from human activities. A series of strategies and measures has been conducting to reduce greenhouse gas emissions. In addition, urban environment pays a high price for severe environmental problems, such as air pollution and polluted runoff in urban hydrosystems (Coutts et al., 2012). In addition, land change to build cities leads to massive loss of biodiversity and global alterations of biogeochemical cycles and hydrosystems (Davis et al., 2009; Coutts et al., 2012; Demuzere et al., 2014; Hamel et al., 2014). Stormwater runoff is the biggest sources of urban nonpoint source pollution (Coutts et al., 2012).
- Urban greening is an environmentally attractive strategy for enhancing carbon sequestration in urban environment. Vegetation can provide ecological, climatological, and social functions; and by increasing the percent-coverage of urban vegetation through building rain garden or green roofs the water retention time can be significantly increased and hence the total amount of storm-water runoff reduced (Walsh et al., 2005; VanWoert et al., 2005; Bowler et al., 2010; Coutts et al., 2012; Demuzere et al., 2014;). Green roof, furthermore, can reduce the thermal fluctuation of the underneath buildings, and save energy from reducing the need of air conditioning (Niachou et al., 2001; Bowler et al., 2010; Grimmond et al., 2010).
- Greening is an essential element for sustainable urban development. Rain gardens are recommended as a good management practice (Jo, 2002; Davis et al., 2009; Hamel et al., 2014). Rain gardens can takes advantage of rainfall and stormwater runoff through its design and plant selection (Davis et al., 2009; Hamel et al., 2014). It is a small garden which is designed to withstand the extremes of moisture and concentrations of nutrients that are commonly exited in stormwater runoffs, mostly nitrogen and phosphorus. Water quality of stormwater runoff can be improved in the infiltration trench and the outflow has the potential for reuse and recycling (Walsh et al., 2005; Coutts et al., 2012; Demuzere et al., 2014; Hamel et al., 2014). It can not only to alleviate global warming through carbon sequestration of plants in rain gardens and usage of plant residues but also reduce urban nonpoint source pollution through purification of stormwater runoff. In addition, it can alleviate urban heat through direct shading of plants and evapotranspiration of plants and substrates.

(나) Sustainability of plant Residues

- Increasing urban vegetation can enhance of energy sustainability. It is well-known that there are millions of tons of non-recyclable cellulosic waste generated in urban environment, such as garden residues, grass clippings, paper cups (Hui et al., 2006; Zhang et al., 2010; Couto et al., 2015). Those were typically considered as “non-recyclable” and were often disposed or incinerated directly with other municipal solid wastes (Zhang et al., 2010; Couto et al., 2015). Valuing the waste residue related environmental problems, such as municipal waste landfill, GHG emissions, as achieved through utilizing municipal solid waste (MSW), can also influence

sustainability of waste-to-energy (WTE) approaches (Hui et al., 2006; Kothari et al., 2010; Zhang et al., 2010; Couto et al., 2015). With abundant cellulose, those residue wastes can serve as a useful feedstock in producing biofuel or other value-added chemicals (Ragauskas et al., 2006; Kothari et al., 2010; Zhang et al., 2010; Ashraf et al., 2016).

- Biomass feedstock (agricultural and forest product residues of both wood and herbaceous species) that used for bioenergy production is the most effective and efficient way (Demirbaş, 2001; Kothari et al., 2010). The capacity to bioenergy potential may vary significantly among different plant species (Wang et al., 2007; Ashraf et al., 2016). Ethanol yield of garden waste biomass and environment management of garden plant waster is a general interest for sustainable development. Differences in chemical composition, *i.e.*, contents of lignin, cellulose, and hemicellulose, affect the potential of carbon sequestration of the vegetation on bioenergy potential (Zhang et al., 2010). Rain garden can not only to reduce urban nonpoint source pollution through purification of stormwater runoff, but also alleviate global warming through usage of plant residues for bioenergy potential.

(다) Review on nanoparticles

- Nanoparticles have growing attention in recent decades, not only because of the rapid development in nanotechnology, but also due to the potential impacts it may bring to both environment and human beings. In this project, nanotechnology is adopted to treat air pollution problem, but some concerns on whether this will harm the plants along the road and affect the existing greenery are raised. The importance of reviewing this topic is to clarify and investigate extent of impacts nanoparticles may bring to the environment. Globally, this can ensure sustainability of the developing nanotechnology. Socially, stability of ecosystem and urban health can be guaranteed. In view of this, it is important to review about potential risks of nano-pollutants to health of urban health plants.

① General Properties

- By definition, particles with size between 1–100 nm with at least two dimensions are considered as nanoparticles (ASTM, 2012). The unique properties of nanoparticles have actually raised a number of concerns on its risks and behavior. Differing from normal particles, nanoparticles have its unique properties. The typical size of nanoparticles is 100 nm or smaller. As the specific surface area of the nanoparticles reduces significantly with particle size (Figure 3.3.1) the reactivity of the particles therefore can increase significantly with the size. High mobility would be another special feature of nanoparticles as it is particular small in size and easily transported in the media. This can increase the chance for them to spread to different environment bringing unexpected hazards or health problems (Maynard et al., 2004, Wiesner et al., 2006). Since there is a large fraction of atoms located on the exterior of nanoparticles, abundant reactive sites can be found on the surface.

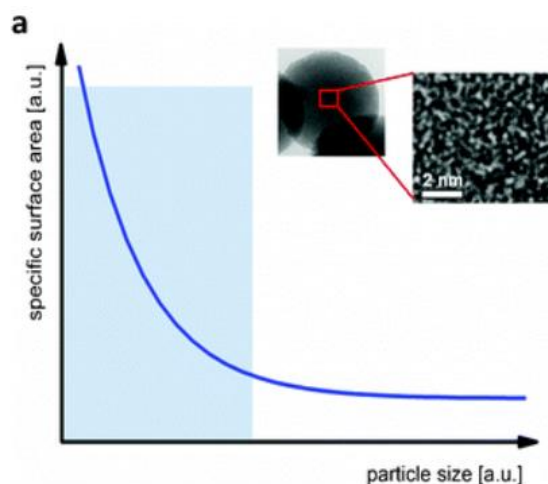


Figure 3.3.1 Relationship of specific area versus particle size (Navarro et al., 2008)

- There are mainly two types of nanoparticles, natural nanoparticles (NPs) and engineered nanoparticles (ENPs). By definition, NPs refer to nanoparticles that are produced unintentionally and they usually have wider distribution of sizes. Meanwhile, ENPs are those that are designed, produced intentionally and they usually have more narrowly defined sizes (Navarro et al., 2008).
- NPs and ENPs are generated from three sources, *i.e.*, (a) from the natural process such as viruses, pollen fragments, volcanic eruptions and forest fire; (b) road traffic; and (c) stationary combustion sources like power plants and coal combustion (Navarro et al., 2008). Furthermore, ENPs are generated from commercial applications, cosmetics, anti-bacterial products and cleaning application are some examples of ENPs sources (Song et al., 2013).

② TiO₂ nanoparticles

- TiO₂ is a commonly used nanoparticle which belongs to a transition metal oxides. Han and Bai (2009) indicated that TiO₂ is more effective in the form of nanoparticles rather than bulk powder. In normal practice, the particle size ranged between 5 to 50 nm (Berdahl & Akbari, 2008). Meanwhile, the high stability and low cost of TiO₂ have made it an ideal semiconductor for photocatalysis. It is a better choice of photocatalyst comparing to other metal oxides (Gupta & Tripathi, 2011). Therefore, TiO₂ nanoparticles are widely used in modern society for different purpose. Self-cleaning devices, wastewater treatment, hydrogen fuel production are some application examples.
- In urban environment, air pollution problem would be a major concern and TiO₂ application has been particularly useful in urban area since it can react with nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) from the polluted urban air (Berdahl&Akbari2008). The basic principle behind this air cleaning property is due to TiO₂ absorbs ultraviolet light producing electron-hole pairs in the particles. When the photon reaches surface of the nanoparticle, it reacts with hydroxyl ions. The urban pollutants, mainly NO_x and VOCs, can then be absorbed on the nanoparticle surface. Hence, pollutants can be removed from air.

③ Impacts of nanoparticles in ecosystem

- Although the wide application of nanoparticles brings convenience and improvements to human life to some extent, the newly developed technology still poses uncertain risks to the

environment. Upon the moment, there are still lots of controversies on whether nanoparticles bring more benefits or adversities to the world. The opinions from both sides are reviewed as follow.

- In view of positive impacts, it can act as antioxidants (Wang et al., 1999) in the way to prevent peroxidation of lipids caused by superoxide and hydroxyl radicals, since the radicals are reacted with nanoparticles instead. In addition, nanoparticles having high specific surface area can serve as a nutrient stock to organisms by separating nutrients on their surfaces (Lutz-Meindl & Lutz, 2006). Also, the antimicrobial properties of nanoparticles increase strength and resistance of plants to stress, resulting in a positive growth in spinach seeds (Zheng et al., 2005).
- In view of negative impacts, the most direct effect would be inhibiting photosynthetic or respiratory processes of plants (Imahori et al., 2003). Due to the unique nanoparticle property of high specific surface area, their reactivity increases and catalyzes redox reactions (Zhang, 2003). Hence, the metabolic processes are affected. Furthermore, the nanoparticles may serve as pollutant carriers as they adsorb some pollutants from natural systems (Navarro et al., 2008). This may indirectly affect the nutrient cycling in the ecosystems. Another impact is about production of reactive oxidant species (ROS). When nanoparticles interact with organisms or other agents in the environment, ROS will be produced and alter the ecological balance. For instance, a damaging effect on bacteria is found with the presence nanoparticles together with sunlight (Adams et al., 2006).

④ Plant response to nanoparticles

- In terrestrial ecosystem, where urban plants belong to, they are exposed to nanoparticles in two ways. As stated by Navarro et al. (2008), leaf area is one of the means of exposure. When the leaf area is higher, the interception potential is higher for nanoparticles to enter the ecosystem through plants. Besides, leaves with non-waxy and wrinkle surface facilitates accumulation nanoparticles on the plant surface (Da Silva et al., 2006). The nanoparticles may penetrate the plants and transported to other tissues once it is in contact with the leaves. Through the above means of entry, nanoparticles can enter the plants and resulting in different plant response. According to Burke et al. (2015), the plant response is determined by factors including growth media, plant type, nanoparticle concentration, surface area and size.

(2) Aim and objectives

- The aim of this project is to investigate planting techniques for enhancing carbon dioxide absorption from urban rain gardens. Hong Kong and Seoul are both highly populated and have been facing similar challenges on urban planning and development, *i.e.*, lack of vegetation and high carbon emission per capita. While sharing similar social and economic background, the two large cities obtain difference on their geographical locations and vegetation. Compositions of some plant species from the two cities could be also different, but other species may share the same characteristics on carbon sequestration. It is of great research values to establishing a comprehensive database to support the development of new storm-water control systems. The plant species in Hong Kong, for example, surviving under subtropical climate, can be with greater diversity and higher growth rates, while carbon sequestration of those species

could be different between the two cities due to various effects. We hope that with the experience and research tools developed in this study a more systematic diagram can be created to support the development of similar facilities.

□ The objectives of the project to realize the aim are three folds:

- (a) Comprehensive and systematic analysis of the chemical compositions of different plant species in Hong Kong and Seoul; identify the capacity of carbon sequestration of the selected species;
- (b) Construct and validate with experiment data the dynamic expressions on growth and decay behaviors (i.e kinetics) of different types of plants.
- (c.) Investigate and test the related technology to expend the life cycle of the recovered biomass; develop new management approach and provide suggestions to sustainable urban development.

(3) Research details

□ The total research period is two years and six months, which is divided into three phases. The research details of each phase are described as followings:

□ *Phase 1 (6 months)*

Understand the plant species of Hong Kong, and other selected regions under different climate conditions;

□ *Phase 2 (10 months)*

Select candidate plants for developing the stormwater control system; perform laboratory tests on the chemical composition of the candidate plants; evaluate quantitatively their potential to carbon sequestration;

□ *Phase 3 (12 months)*

Suggest the best set of plants to maximize the performance of stormwater control systems;

□ *Phase 4 (24 months)*

Set up measurement parameters, such as capacity of carbon sequestration, water storage, and pollutant sorption etc.; develop the guideline for optimal planting.

다. Materials and Methods

□ In this project, the selected plants will be used to perform a set of designated experiments in order to analyze the physical and chemical properties of different plants. The sample of selected plants will be purchased from the local market or be requires to deliver from Korea if samples are native to Korea and not able to be found in the local market.

(1) Plant Analysis

(가) Plant collection

□ The criteria of selecting plants for urban rain gardens in cities like Seoul with high latitude, and Hong Kong with low latitude have been identified. The characteristics of plants and environmental conditions are two important factors for selecting plants and sustainability of rain garden. 20 types of plants, including 7 types of grass, 7 types of shrub, and 6 types of

tree, have been collected from the campus of The Hong Kong Polytechnic University (Figure 3.3.2) the details of the plants present in Appendix I). All those selected types of plants will be investigated in details in this study through analyzing their potential habitats, survivability, and functions for the investigation and experiment performance. A plant database for urban rain gardens of Korea and Hong Kong has been established.

- In this study, we perform measure the biomass production per area (kg/m^2) of the 7 types of grasses based on the most common method (Five-point sampling method) which clearly figure out in Figure 3.3.3.

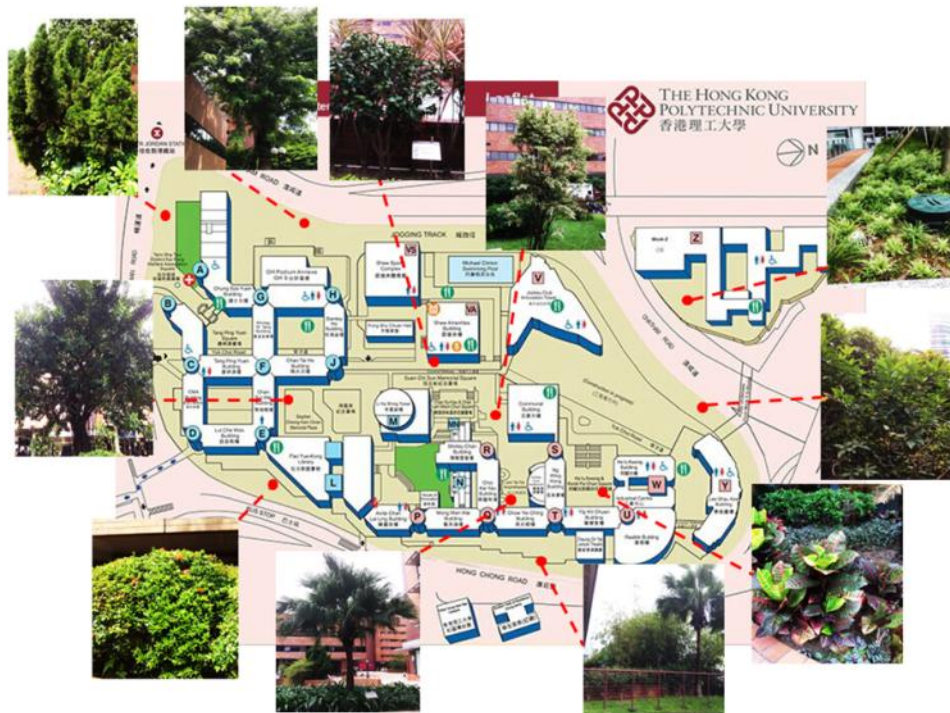


Figure 3.3.2 Geographical distribution of the collected samples in The Hong Kong Polytechnic University

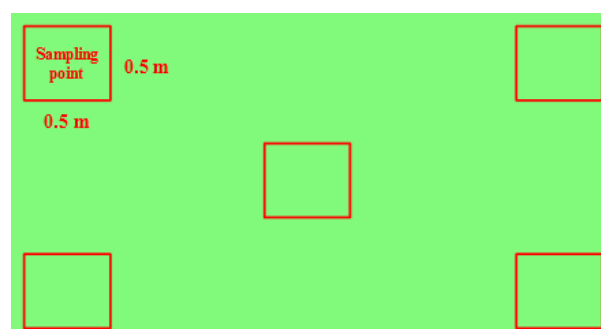


Figure 3.3.3 Design for biomass production collection

(4) Biomass production

- Biomass production is an important index to evaluate the carbon sequestration, and the potential for biofuels. Shoot biomass was clipped in the rain gardens in our campus and rinsed to remove dust particles. After that, shoot biomass was dried in an oven at 65°C until constant weight for dry weight determination. Moisture contents of leaves and stems were determined by the fresh weight and dry weight of the samples. Biomass samples were

homogenized in a Waring blender (Laboratory blender 8010S, Waring Commercial, USA), and homogenized materials were kept in glass vials in a desiccator prior. C storage of samples was expressed as mass per unit area, e.g. gm⁻² (Jo and McPherson, 1995; Jackson et al., 2002; Getter et al., 2009; Morgan et al., 2011).

(2) Optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM)

- The morphology of plant cell wall was determined by optical microscopy. The slides of samples were stained with eosin, and observed by optical microscopy at 10*20 magnification. SEM was carried out on a JEOL (Japan Electron Optics Laboratories) 6400V SEM with a LaB6 emitter. Samples were gold sputter coated without critical point drying (CPD), to avoid possible extraction of AFEX surface deposits during CPD, and imaged at accelerating voltages between 10 and 20 kV to prevent electron beam induced damage to the specimens.

(3) Determination of Composition analysis

- Composition of raw material was determined according to the National Renewable Energy Laboratory (NREL, Golden, CO) analytical methods for biomass (NREL, 1996).

(가) Acid hydrolysis

- The cellulose and hemicellulose content of the extracted solid residue was determined based on monomer content measured after a two-step acid hydrolysis procedure to fractionate the fiber. A first step with 72% (w/w) H₂SO₄ at 30°C for 60 min was used. Enzymatic hydrolysis of plant samples was performed in a tared pressure tube in the first step. In a second step, the reaction mixture was diluted to 4% (w/w) H₂SO₄ and autoclaved at 121°C for 1h. This hydrolysis liquid was then analyzed for sugar content and for acid soluble lignin from absorbance data at 205 nm. The remaining acid-insoluble residue is considered as acid-insoluble lignin (AIL).

(나) Lignin content

- Lignin content was measured according to the standard NREL procedures No. 003 and No. 004 (1996). The sample was swelled in 72% sulfuric acid at 20 °C for 2 h, followed by boiling the sample in 3% sulfuric acid for 4 h. The acid-insoluble lignin was measured as the weight of insoluble residue remaining at 105 °C and 575 °C. The acid-soluble lignin was measured by UV - Vis spectroscopy (Milton Roy Company, Ivyland, PA, USA) at 205 nm, using distilled water as blank. The total lignin content was the summation of acid-insoluble lignin and acid-soluble lignin.

(다) Carbohydrate content

- Carbohydrates (glucan and xylan) in biomass were determined using a two-stage sulfuric acid hydrolysis method according to the standard NREL procedure No. 002 (1996). The sample was taken through a primary 72% sulfuric acid hydrolysis at 30 °C for 2 h, followed by a secondary dilute acid hydrolysis at 121 °C for 1 h. Each sample was analyzed in duplicate. The hydrolysis products (glucose and xylose) both from acid and enzymatic hydrolyses were determined by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with a BioRad Aminex

HPX-87P (BioRad, Hercules, CA, USA) column at 85 °C and 0.2-μm filtered deionized water as the mobile phase. The sample was centrifuged and then filtered through 0.2-μm filters (Fisher, USA) and a volume of 20 μL was loaded using Spectra System AS 3500 autoinjector (Spectra-Physics, Mountain View, CA, USA). The flow rate was 0.6 mL/min. Elution of the samples was monitored by a refractive index detector (Lab Alliance, State College, PA, USA). Total sugar was calculated as the summation of glucose and xylose, as expressed in the following equation:

$$X_T = \frac{\text{glucose yield} + \text{xylose yield}}{\text{theoretical glucose yield} + \text{theoretical xylose yield}}$$

$$= \frac{\frac{([G] - [G]_0) \times V}{W \times \text{glucan content}} + \frac{([X] - [X]_0) \times V}{W \times \text{xylan content}}}{\frac{0.9}{0.9} + \frac{0.88}{0.88}}$$

where

X_T is the total sugar conversion (%);

$[G]$ is glucose concentration in hydrolysis liquid (mg/mL);

$[G]_0$ is the initial glucose concentration, can be assumed as 0 (mg/mL);

$[X]$ is xylose concentration in hydrolysis liquid (mg/mL);

$[X]_0$ is initial xylose concentration, can be assumed as 0 (mg/mL);

V is initial volume of biomass slurry (mL);

W is the initial dry weight of biomass (mg);

0.9 is conversion factor of glucose to equivalent glucan;

0.88 is the conversion factor of xylose to equivalent xylan.

(4) Enzymatic digestibility

- In this study, innovative freezing caustic soda was used to perform designated experiments to enhance the enzymatic digestibility of cellulosic substrate. Figure 3.3.4 showed the details of the procedure.

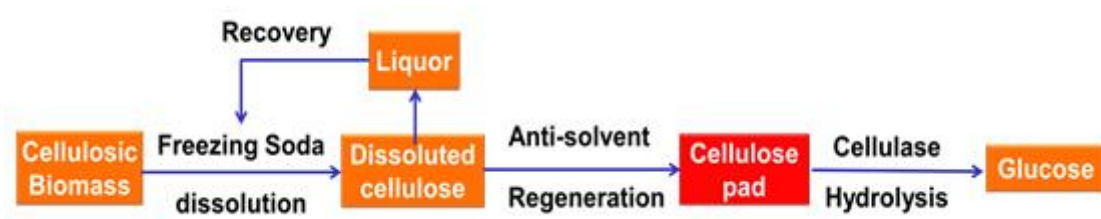


Figure 3.3.4 Diagram of the whole process

(가) Biomass pretreatment

- NaOH pretreatments were performed as previously described by Huang et al. (2012) with minor modification. The well-mixed powder of the biomass sample (0.3 g) was supplemented with 1% 6 mL NaOH. The sample tube was shaken at 150 rpm for 2 h at 50°C, and centrifuged at 3,000 g for 5 minutes. The remaining pellet was washed three times with 10 mL distilled water, and all supernatants were combined for sugar analysis. The remaining residue was collected for hydrolysis, and the sample with 10 mL distilled water only was shaken for 2 h at 50 °C as control. All experiments were conducted in biological triplicate (Xu et al., 2012). All samples were carried out in biological triplicate. In this study, biomass digestibility of the collected accessions was evaluated by calculating the amount of released hexose as percentages of the raw biomass (%).

(나) Enzymatic hydrolysis

- The remaining residues from various pretreatments were washed twice with 10 mL distilled water, and once with 10 mL of mixed-cellulase reaction buffer (0.2 M acetic acid-sodium acetate, pH 4.8). The washed residues were added with 6 mL (1.6 g/L) of mixed cellulases containing β -glucanase ($\geq 2.98 \times 10^4$ U), cellulase (≥ 298 U) and xylanase ($\geq 4.8 \times 10^4$ U) from Imperial Jade Bio-technology Co., Ltd) at 0.16% (w/w) concentration for NaOH pretreated samples. During the enzymatic hydrolysis, the samples were shaken at 150 rpm at 50°C for 48 h. After centrifugation at 3,000 g for 10 minutes, the supernatants were collected to determine the amounts of pentose and hexose released from enzymatic hydrolysis. The samples with 6 mL of reaction buffer were shaken for 48 h at 50°C as the control. All samples were carried out in biological triplicate.

(5) Model development

- A mathematical model for estimating emissions and removals of carbon by plant in settlements is developed based on the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) guidelines (Penman et al., 2003). This model describes the changes in carbon stocks in living biomass. The general method estimates change in carbon stocks in plants due to plant growth by subtracting out loss in biomass due to pruning and mortality.

$$\Delta C_{LB} = \Delta C_G - \Delta C_L$$

where ΔC_{LB} = changes in carbon stocks in living biomass; ΔC_G = changes in carbon stocks due to growth in living biomass; ΔC_L = changes in carbon stocks due to loss in living biomass

라. Results and Discussion

(1) Carbon Sequestration Analysis

(가) Biomass moisture content

- To evaluate the effects of water adsorption to the samples, physical properties of selected plants including density, moisture content have been tested in this study. We used glass container load samples at 105°C, 6 hours for the moisture content testing, and detected density of the samples by Archimedes Principle.
- As presented in Table 3.3.2, 3.3.8; Figure 3.3.5 the moisture content of the collected samples ranged from 40.9%–95.1%, and grasses (64.9%), shrub (65.1%) shown higher moisture content than the tree (56.3%). It suggested that the effects of water adsorption to grasses, shrub is stronger than the tree's.

Table 3.3.2 The moisture content in the three types

Type	Mean (%)
Grass	64.9
Shrub	65.1
Tree	56.3

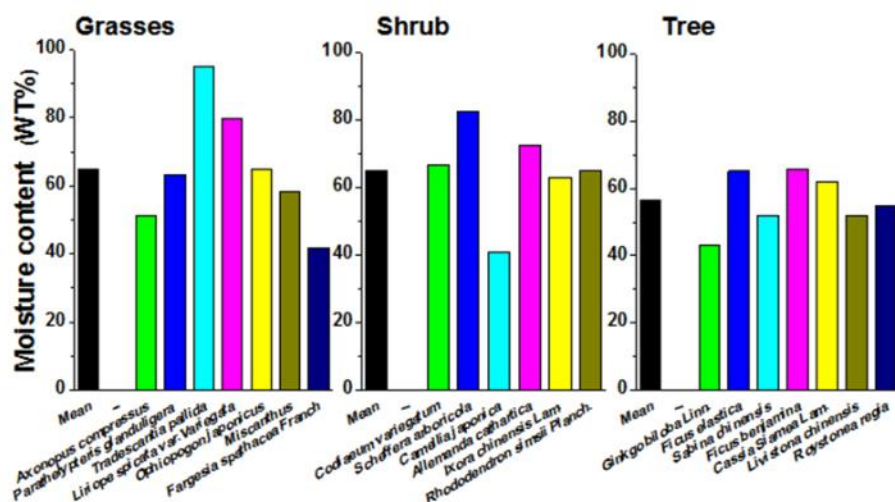


Figure 3.3.5 Moisture content of the three type plants

(나) Biomass production

- From Table 3.3.3, it is clear that the biomass production ranged from *Axonopus compressus* at 0.5 kg/m² to 26.8 of *Fargesia spathacea Franch*, and the average is 7.4 Kg/m². Significant phenotypic variation was detected in biomass production among those types with the coefficient of variation (CV) at 134.5%. It indicates that those type of grasses have big difference carbon sequestrationability. It provides the information for a more reasonable design for the rain garden. According to this, we predicate that the dramatic variation exist in physical or chemical properties.

Table 3.3.3 Carbon sequestration in different grasses.

Scientific name	Biomass production (kg/m ²)
<i>Axonopus compressus</i>	0.5 ± 0.18
<i>Parathelypteris glanduligera</i>	2.5 ± 1.84
<i>Tradescantia pallida</i>	3.5 ± 1.14
<i>Liriope spicata</i> var. <i>Variegata</i>	1.8 ± 0.87
<i>Ophiopogon japonicus</i>	1.3 ± 1.00
<i>Miscanthus</i>	15.4 ± 4.07
<i>Fargesia spathacea</i> Franch	26.8 ± 4.35
Mean	7.4
Coefficient of variation (CV)	134.5%

(다) Plant density

- Plant density is an essential element to evaluate the porosity of plant cell wall, and indirectly shown the difference of chemical property in various species. As showed in Table 3.3.4, 3.3.9; Figure 3.3.6, *Scheffera arboricola* (shrub) and *Livistona chinensis* (tree) showed a similar density at 0.98 g/cm³, highest in collected plants, however, *Axonopus compressus* (grass) with 0.53 g/cm³ is lowest one. Obviously, the density of grass, shrub, tree is different, which is 0.74, 0.91, 0.87 g/cm³, respectively. Those results indicated that the significantly distinct chemical composition or enzymatic hydrolysis.

Table 3.3.4 Density of the three types

Type	Mean (g/cm ³)
Grass	0.74
Shrub	0.91
Tree	0.87

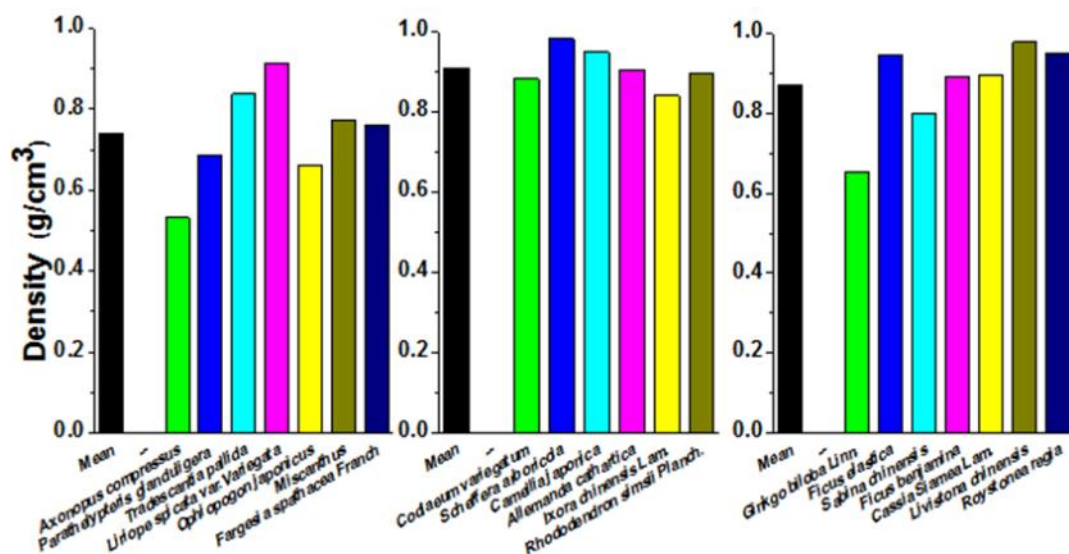


Figure 3.3.6 Density of the three type plants

(2) Morphological characterization observe by optical microscopy

- Optical microscopy revealed the morphology of the transverse section and outer surface of the grass, shrub, tree stem as showed in Figure 3.3.7 and Appendix I. In this study, we select three typical types of plants for comparison among grass, shrub and tree (Figure 3.3.7 and Appendix I). Those three types of plants, *Tradescantia pallida*, *Camellia japonica*, *Ginkgo biloba*, were observed by optical microscopy at 10*20 magnification. From Figure 3.3.7, we can see there is significant difference among *Tradescantia pallida* (grass), the parenchyma cells predominated inner region, some vascular bundles, each containing xylem and phloem presented. On the contrary, the vascular bundles (xylem, and phloem) dominated inner region, however the cells in tree (*Ginkgo biloba*) arranged slightly more closely than shrub's (*Camellia japonica*) from the image of transverse section. The results suggested the difference physical properties, and cell wall composition among those three type plants, in other words, the difference showed in carbon sequestration.

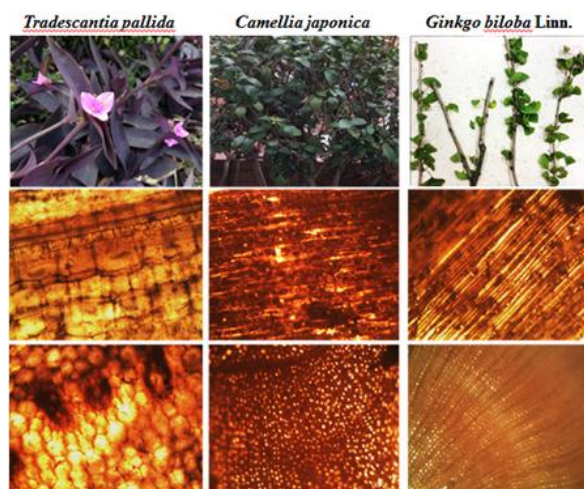


Figure 3.3.7 Morphological characterization among *Tradescantia pallida*, *Camellia japonica*, *Ginkgo biloba* Linn.

(3) Chemical composition

- Lignocellulose is composed of three major biopolymers, I.e. cellulose, hemicellulose and lignin. In order to evaluate the cell wall composition we performed chemical analysis on the samples.

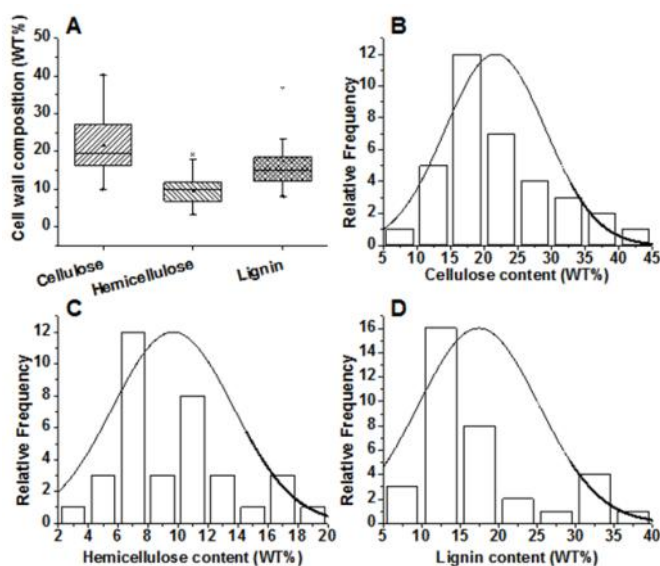


Figure 3.3.8 Chemical composition in collected plants

- A diverse cell wall composition was determined in the selected plants. The cellulose ranged from 9.8% to 40.2% of dry matter, hemicelluloses from 3.2% to 19.1%, and lignin from 8.0% to 36.7% (Figure 3.3.8 and Table 3.3.10). One third of the collected samples displayed cellulose contents of approximately 20%, whereas only one sample exhibited cellulose levels of approximately 40%. Likewise, one third of the selected samples showed hemicellulose and lignin content of 6%, 15%, respectively. Hence, the selected 20 accessions presented a large variation. Further, we performed correlation analysis between lignocellulose features and biomass enzymatic hydrolysis.

Table 3.3.5. Chemical composition (WT %) of the three types.

Type	Part	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Total
Grass		25.0	11.0	13.6	49.6
Shrub	Leaves	14.8	7.1	13.8	35.7
	Stem	26.4	9.6	22.9	58.9
Tree	Leave	16.4	9.0	14.3	39.7
	Stem	25.8	11.2	23.8	60.8

- As presented in Table 3.3.5, those three type plants exhibited significantly distinct, including leaves and stem. Both in shrub and tree, leaves showed lower cell wall composition comparison with stem. The stem of tree with 60.8% of dry matter displayed highest cell wall composition in all the type samples, and the stem of shrub showed slightly lower. surprisingly, the content of cellulose, hemicellulose in grasses, shrub, tree showed quite similar level, the only difference is lignin content. The results indicated different ability of carbon sequestration of the collected accessions, and various enzymatic hydrolysis. Definitely, those results can provide a comprehensive database to building a systematic rain garden.

(4) Enzymatic digestibility

(가) Biomass enzymatic digestion

- As abundant carbohydrate, plant biomass has been considered as one of the most important renewable sources for biofuels and other chemical products. Biomass digestibility is an important index for plant biomass to evaluate the potential valuable.
- Biomass digestibility was defined by accounting either the hexose yield (hexose/cellulose) released from hydrolysis by a crude cellulase mixture of lignocellulose after pretreatment, or the total sugar yield (hexose and pentose/dry weight) from both pretreatment and enzymatic hydrolysis. In this work, we explored an innovative freezing caustic soda to enhance the enzymatic digestibility of cellulosic substrate, and to understand the change of surface properties of the generated fibers.

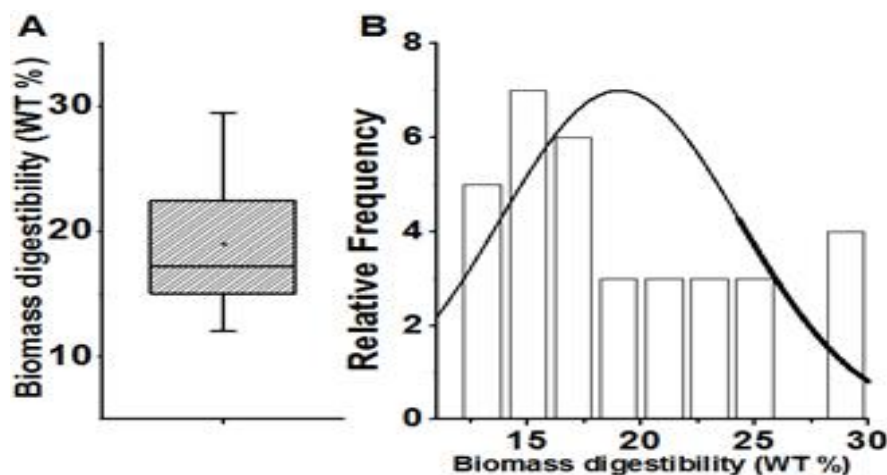


Figure 3.3.9 Biomass enzymatic digestion in collected plants

- As showed in Figure 3.3.9 and Table 3.3.11, biomass digestibility ranged from 12.0% to 29.5%, averaged at about 20%. One third samples displayed biomass digestion at around 20%. It indicated the variation of biomass digestion in the collected accessions. On the other hand, the biomass digestion for grass showed highest (24.6% for biomass, 98.4% for cellulose) in the three types; shrub and tree was less than 20% for biomass (Table 3.3.6). Maybe the higher level of lignin in shrub, and tree resulted in the lower biomass conversion/ leaves in shrub, and tree presented lowest level biomass digestion (around 15.0%), highest cellulose conversion (nearly 100.0%) for their lowest cellulose content (around 15%).

Table 3.3.6 Biomass digestion (WT %) of the three types.

Type	Part	Biomass digestion (WT %)	Cellulose	Cellulose enzymatic digestibility
Grass		24.6	25.0	98.4
Shrub	Leaves	14.5	14.8	98.0
	Stem	18.4	26.4	69.7
Tree	Leave	17.1	16.4	100.0
	Stem	19.0	25.8	73.6

(ۛ) Regenerating cellulose by low temperature soda pretreatment

- There are millions of tons of non-recyclable cellulosic waste generated in Hong Kong and Korea urban regions including thermal garden residues, grass clippings, paper cups etc. Those were typically considered as “non-recyclable” and were often disposed or incinerated directly with other municipal solid wastes. With abundant cellulose, those residue wastes can serve as a useful feedstock in producing biofuel or other value-added chemicals. In this work, we explored an innovative freezing caustic soda to enhance the enzymatic digestibility of cellulosic substrate, and to understand the change of surface properties of the generated fibers.

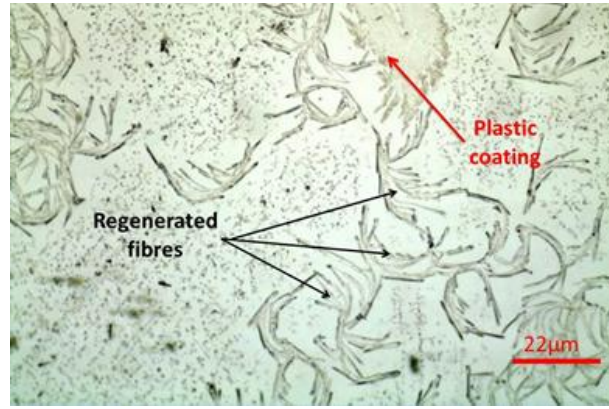


Figure 3.3.10 Morphology of the substrate.

- In the treatment process, cellulose covered under the plastic films was dissolute at -20°C and regenerated in boiling water. Figure 3.3.10 showed the raw feedstock after cutting, the regenerated cellulose pad, and the microscopic picture of the pad. Microscopic picture of the fiber structure of regenerated cellulose fibers was successively destroyed after pretreatment due to the swollen effect caused by freezing soda.

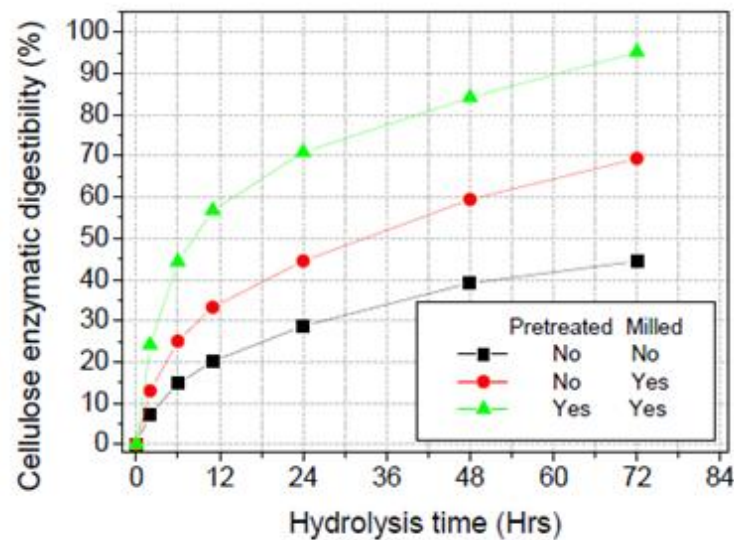


Figure 3.3.11 Improved hydrolysis after treatment

- In this work, we used polyethylene (PE) coated paper as experiment samples, and test the biomass digestion upon different treatments. The process resulted in 92% recovery of cellulose and almost completely separation of plastics from the waste. Figure 3.3.11 compares the hydrolysis efficiencies of the untreated paper product wastes, the milled paper, and regenerated cellulose. The digestibility of the cellulosic substrate increased dramatically from approximately 45% (after 72 hour testing) to 70% for the milled samples, and then 95% after chemical pretreatment, respectively. The regenerated cellulose can be readily hydrolyzed by using low dosage (3.5 FPU per gram glucan) of commercial cellulase (i.e. CTecII, Novozymes, Denmark), which is approximately equivalent to over 150 g/L glucose concentration in a single feeding operation. Furthermore, the chemicals used in the process can be recycled for further uses. The findings in this work provide new insights for dealing with non-recyclable wastes in a sustainable way.

- In order to investigate the efficiency of enzymatic hydrolysis of plant biomass, a model was developed to simulation the degradation of complex cellulose into simple glucose (Zhang, Shao, Townsend, & Lynd, 2009).

Rate of cellulose formation

$$\frac{dX_{Gn}}{dt} = - \left[k \cdot \left(\frac{[Gn]}{Gn_0} \right)^m + c \right] \cdot \frac{[CE]}{C_s} \cdot \frac{K_{sc}}{[Cb] + K_{sc}}$$

Rate of cellobiose formation

$$\frac{dX_{Cb}}{dt} = -1.056 \cdot r_{Gn} - \left[\frac{K_c \cdot [Cb] \cdot [BG]}{\left(K_m \cdot \left(1 + \frac{[G]}{K_G} \right) + [Cb] \right)} \right]$$

Rate of glucose formation

$$\frac{dX_{Gl}}{dt} = \left[\frac{K_c \cdot [Cb] \cdot [BG]}{\left(K_m \cdot \left(1 + \frac{[G]}{K_G} \right) + [Cb] \right)} \right] \times 1.053$$

Where,

k = cellulose hydrolysis rate constant

G_n=glucanconcentration

CE = carbohydrate-enzyme complex concentration

C_s=specificcapacityofcarbohydratecomponentforcellulose

C_b=cellobioseconcentration

BG = β-glucosidase concentration

Gl = glucose concentration

K_{sc},K_G = inhibition of cellulose hydrolysis by cellobiose/ethanol

(5) Mathematical Model

- The carbon accumulation in plant biomass follows a specific pattern (Figure 3.3.12) and it can be divided into four stages: a) establishment stage; b) full-vigor phase; c) mature phase; and d) old-growth phase (Matthews, Broadmeadow, & Commission, 2003). The carbon uptake rate is slow in the establishment stage and then become rapid in the full-vigor phase. This is followed by the mature phase. The vegetation finally reaches the old growth phase with a long term equilibrium of carbon gain and loss, which is balanced by new growth biomass and mortality and decay loss. Different plant types have different ultimate carbon stock and cycle length but they share the same pattern.

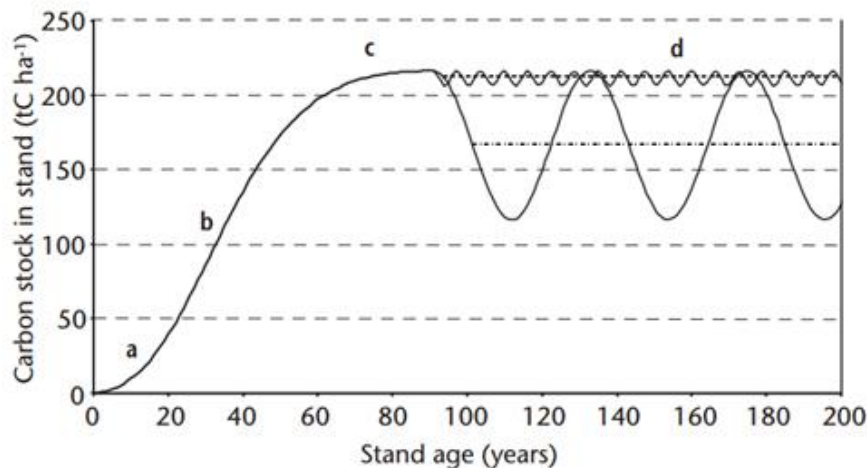


Figure 3.3.12 Carbon accumulation in a tree (Matthews et al., 2003)

- Carbon captured in photosynthesis is divided into respiration and growth. Carbon is converted to carbon dioxide and released back to the atmosphere, and provide energy for maintenance and growth during respiration. The remaining carbon is converted into new biomass and allocated to leaves, stem, and roots depended on the development phase of plant. At an annual timescale, the carbon fixed in foliage and woody debris are converted the atmospheric carbon through microbial activities, such as decomposition (Matthews et al., 2003). But a relatively higher proportion of sequestered carbon remains as woody biomass for a longer period.
- The plant size influence on allocation and production of biomass. With increasing in size, a higher proportion of assimilated carbon is allocated to supportive tissues - stems (Falster, Brännström, Dieckmann, & Westoby, 2011). (Weraduwege et al., 2015).

(7) Allometry model

- Allometry models are commonly used in estimating single stand of tree or shrub by building the relationship between the biomass and physical parameters, such as diameter at breast height (DBH), height (H), biomass density (ρ) (Jenkins et al., 2003; Samreth et al., 2012; Chave et al., 2014p; Paul et al., 2015). However, the allometric models are site and species specific, the regression coefficients needed to be calibrated.
- In order to investigate the biomass carbon stock and carbon sequestration potential of trees and shrubs, various models are reviewed and studied. It is found out that the biomass of woody plants is highly related to the trunk diameters, height and specific gravity. Table 3.3.7 summarizes mathematical models for biomass carbon stock proposed by various researchers.

- The biomass in the leaves, branches, stems and root weights are covered in this equation in kilogram, and this equation is only applicable on the trees and shrubs with DBH between 1cm and 133cm. Basic density of 600 should be used if the basic density of the stem cannot be found in the plot, since the mean value of density of the primary species of sampling trees is approximately 600 (Samreth et al., 2012). Carbon content of tree can also be computed and it is around half of the value of tree biomass.
- Chave et al. (2014) also built up their model for reckoning aboveground biomass (B) of a tree. They analyzed global database about directly harvested trees at 58 sites in various countries, which mainly distribute on tropical and subtropical areas. According to their study, B has a direct relationship with wood specific gravity (ρ), trunk diameter (D) and total height of tree (H). In addition, several improvements of the models by accounting for the bias, errors and testing different hypotheses are executed in the research. After all the calibrations, the finalized model for pantropical trees is:

$$B = \alpha \times (\rho D^2 H)^\beta$$

where α and β are the model coefficient ($\alpha = 0.0673$, $\beta = 0.976$)

Table 3.3.7 Mathematical models for biomass carbon stock.

No.	Model	Sampling Site & Reference
1.	$\ln(AGB) = \alpha + \beta \ln(\rho * D^2 * H) + \epsilon$ Where ρ =wood specific gravity (gcm ⁻³) AGB=aboveground biomass (kg) H= tree height (m) D= trunk diameter (cm) α, β = model coefficients ϵ = effor term	Tropical area (38 sites) (Chave et al., 2014)

2.	Bole wood biomass: $B_{odw} = V_{gw} * SG_{gw} * W$ Bark biomass: $B_{odb} = V_{gw} * BV\% * SG_{gb} * W$ Total bole (bole and bark) biomass: $B_{odt} = B_{odw} + B_{odb}$ Stump volume: $S_{visb} = \frac{\pi D^2}{4(144)} [(A-b)^2 h + 11B(A-B)\ln(h+1) - \frac{30.25}{h+1} B^2]_a^b$ CRM adjustment factor: $CRM_{AdjFac} = B_{odt} / MST$ Stump wood biomass: $S_{odsw} = S_{visb} * SG_{gw} * W$ Stump bark biomass: $S_{odsb} = (S_{vosb} - S_{visb}) * SG_{gb} * W$ Total stump (wood and bark) biomass: $S_{odt} = (S_{odsw} + S_{odsb}) * CRM_{AdjFac}$ Top and branch biomass: $T_{odt} = (TAB - MST - STP - FOL) * CRM_{AdjFac}$	The United States (Woodall, Heath, Domke, & Nichols, 2011)
3.	$Biomass = \text{Expy}(\beta_0 + \beta_1 \ln D)$ Where D=diameter at breast height (cm) Exp=exponential function β_0 and β_1 β_0 and β_1 are parameters	North America (Jenkins, Chojnacky, Heath, & Birdsey, 2004)
4.	$Biomass = 0.9501 V + 17.9541$ Where V=forest stand volume (m^3) $V = 0.0000798524 \times D^{1.74220} \times H^{1.01198}$ $V = 0.0000674286 \times D^{1.87657} \times H^{0.92888}$ $V = 0.0000601228 \times D^{1.87550} \times H^{0.98486}$	Kanghe Provincial Nature Reserve, Guangdong, China (Hu, Su, Li, Li, & Ke, 2015)

5.	$C = V * D * BEF * (1 + R) * T$ Where C=carbon stock $BEF = \frac{P_{canopy} + P_{bole}}{P_{bole}} = \frac{P_{aerial}}{P_{bole}}$ $R = \frac{P_{\sqrt{s}}}{P_{aerial}}$ Where BEF = biomass expansion factor R = root ratio P_{canopy}=dry weight of the tree canopy (kg) P_{bole}=dry weight of the tree bole (kg) P_{aerial}=dry weight of the tree bole + dry weight of the tree canopy (kg) P_{roots}=dry weight of the tree roots (kg) $\log Y = \beta_0 + \beta_1 * \log D$ $Y = \beta_0 + \beta_1 * D^2 * H$ $\log Y = \beta_0 + \beta_1 * \log(D^2 * H)$ $\log Y = \beta_0 + \beta_1 * \log D + \beta_2 * \log H$ Where Y= individual carbon stock, V=total bole volume, D=diameter at breast height, H= total height, β_i=coefficients	Brazil (Sanquetta, Wojciechowski, Dalla Corte, Rodrigues, & Maas, 2013)
6	$Tree\ biomass = 4.08 * ba^{1.25} * D^{1.33}$ Where Ba= basal area of stem at height 1.3m D= basic density of the stem wood (kg m⁻³)	Cambodia (Samreth et al., 2012)

(ۛ) BIOME3

- A mathematical model for estimating emissions and removals of carbon by plant in settlements is developed based on the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) guidelines (Penman et al., 2003). This model describes the changes in carbon stocks in living biomass. The general method estimates change in carbon stocks in plants due to plant growth by subtracting out loss in biomass due to pruning and mortality.

$$\Delta C = C_{Phot} - C_{res} - C_L$$

- where ΔC = changes in carbon stocks in living biomass; C_{Phot} = carbon gain in photosynthesis in living biomass; C_{Res} = carbon loss in respiration living biomass, C_L =carbon loss due to mortality
- The net daily photosynthesis, C_{Phot} (gC/m²-d) is affected by the site specific environmental conditions, including incident radiation, water stress, and daily temperature. And C_{Phot} is calculated by the following equation:

$$C_{Phot} = A * ENV$$

- Environmental limitation (ENV) of biomass production is a site specific parameter, which is account for a) light use efficiency with photosynthetic active radiation (PAR); b) temperature effect (T); and c) water stress (W) (Jouven, Carrere, & Baumont, 2006).

$$ENV = f(PAR) * f(T) * f(W)$$

where:

$$f(PAR) = \min(1, 1 - 0.0445(PAR - 5))$$

$$f(T) = \max(0, \min(1, \frac{T - T_B}{T_{opt} - T_B}))$$

$$f(W) = \frac{W_R}{W_H}$$

- Carbon fixation in photosynthesis is calculated followed according to Haxeltine and Prentice (1996), which is calculated as a function of daily PAR, daily temperature, atmospheric concentration of CO₂, and plant traits (leaf area index, LAI).

Daily photosynthesis A (g C/m²-d) is calculated by the following equation

$$A = \frac{J_E + J_C - \sqrt{(J_E + J_C)^2 - 4J_E J_C}}{2\theta}$$

- A is limited by two rate factors: J_E, the photosynthesis rate according to absorbed PAR; J_C, the Rubisio limited rate of photosynthesis, describing the situation of saturating irradiance and limiting CO₂ concentration. Θ is a shape parameter describing the transition between the two limiting factors J_E and J_C (Θ=0.7).
- The total maintenance respiration is for whole plant is calculated by the summation of the respiration of leaf (R_l) and root (R_r), and respiration cost for transportation of tissue (R_t), and respiration cost of biomass formation (R_g) (Haxeltine & Prentice, 1996).

$$C_{Res} = R_l + R_r + R_t + R_g$$

(ㄗ) Mass based growth model

- A mass based growth model is proposed to simulate the biomass production of a single stand of plant over time. The accumulated biomass of a single plant is assumed to have a upper limited.

$$\frac{dM}{dt} = kM(1 - \frac{M}{M_t}) - k_d M$$

where M=plant biomass, kg (or g); M_t=upper boundary

k=relative growth rate, yr⁻¹(or d⁻¹)

k_d=decay rate, yr⁻¹(or d⁻¹)

- A conversion factor of 0.5 is commonly used in estimation the biomass carbon based on the value of dried biomass (Peng et al., 2011; Thomas & Martin, 2012). However, the carbon content varies among different plant species. In this study, the proportion of three structural carbons can be obtained by performing chemical composition analysis. Figure 3.3.13 shows the

simulation results of carbon content of cellulose, hemicellulose and lignin per unit area.

□ Total carbon is calculated as the following equations

$$C = M \cdot \rho \cdot f_c \cdot (1 - f_w)$$

$$f_c = 0.4444 \cdot C_{\text{cellulose}} + 0.4545 \cdot C_{\text{Hemicellulose}} + 0.6667 \cdot C_{\text{Lignin}}$$

where ρ (tree/m²) is the population density of the plantation area, and f_w and f_c (%) are the water and carbon contents of plant respectively.

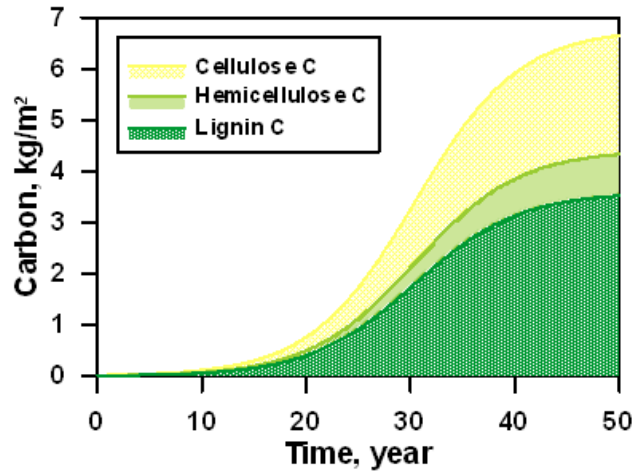


Figure 3.3.13 Simulation result of the carbon content of cellulose, hemicellulose and lignin

□ The BIOME 3 model incorporates environmental inputs (*i.e.* photosynthesis active radiation, daily temperature available water and nutrients) and plant traits (*i.e.*, leaf area index and wood density). It can be used for large scale biome simulation and natural vegetation distribution. However, the model requires a amount of parameters and climatological data to perform the estimation. The allometry model is easy to perform with simple equations and a few of variables. It can be used to calculate a single stand of tree or shrub but the biomass might over or under estimated if not enough sampling data is available. The mass based growth model is used to simulate the dynamics of growth and mortality and it can also be used to estimate single stand of various plant species.

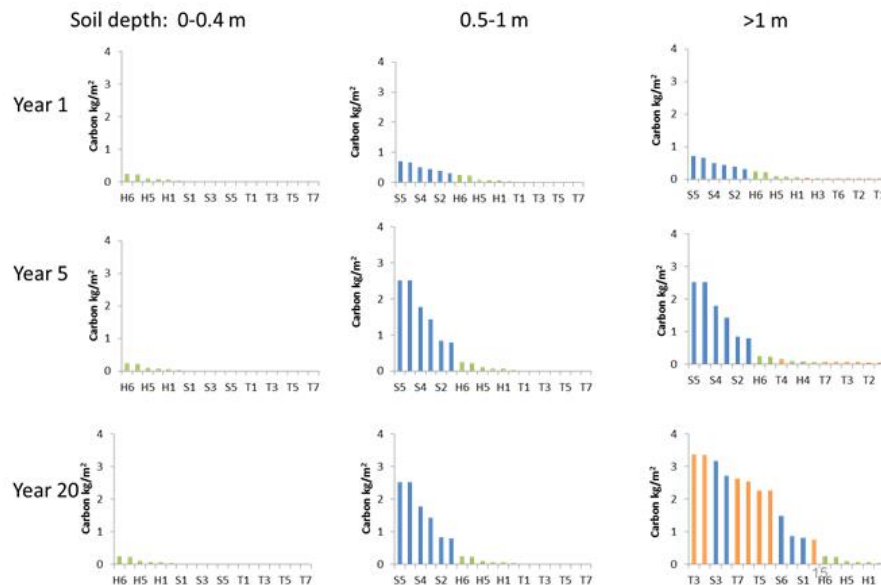


Figure 3.3.14 Simulation results of carbon stock per unit area in soil depth ranging from 0 to more than 1m in 20 years

- By using the developed mass based model and the constrained environmental parameter soil depth, simulation results of carbon stock and plant type are shown in Figure 3.3.14. Only herbaceous plants grow in shallow soil (0–0.4m) and the carbon sequestration potential remain unchanged during 20 years. A combination of herbs and shrubs are selected for a deeper soil (0.5–1m), which yield a higher carbon stock and reach a maximum after 5 years. For a soil depth large than 1 m, trees, shrubs and herbs can be selected as a combination. For the first 5 years, shrubs are the dominated species but trees become the major carbon source after 20 years.
- With adequate combination of various plants species can maximizes the land use and yields a higher carbon sequestration capacity (Figure 3.3.15).

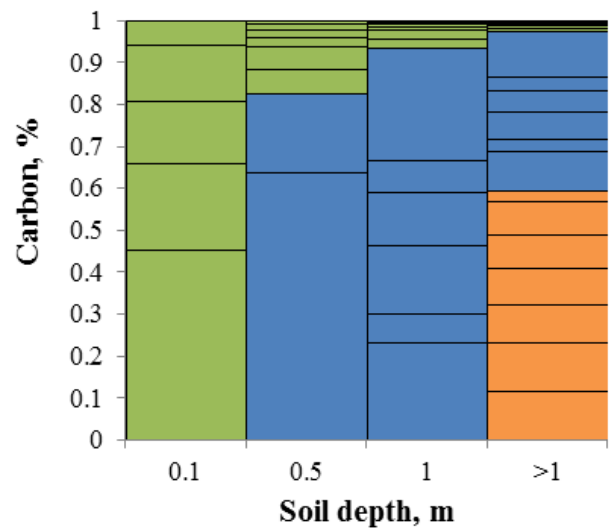
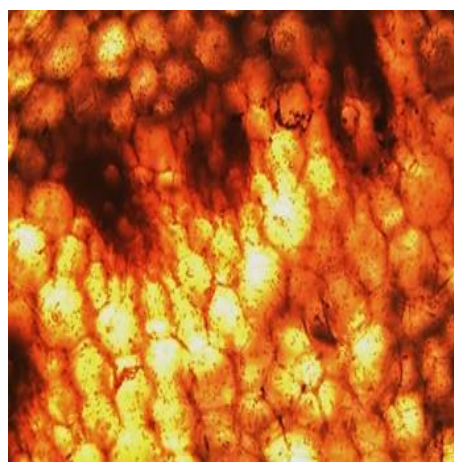
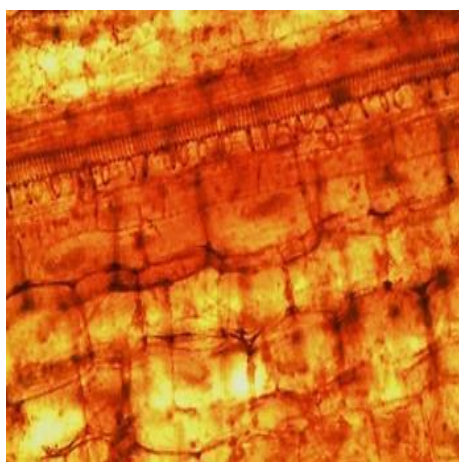
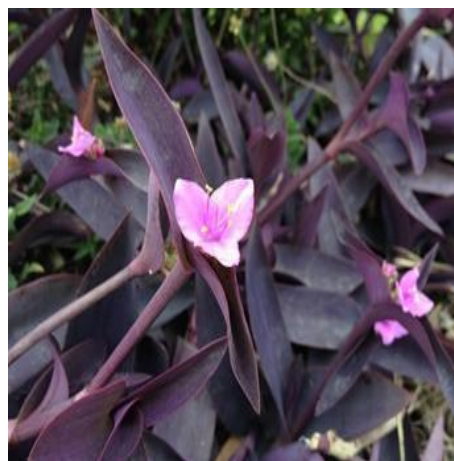


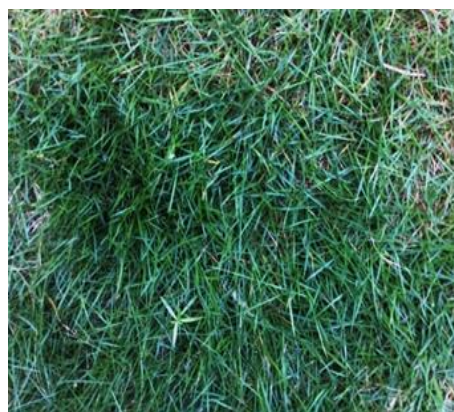
Figure 3.3.15 optimization of carbon sequestration potential among plant selection and soil depth

I . Grass

1. *Tradescantia pallida*



2. *Axonopus compressus*



3. *Liriope spicata* var. *Variegata*



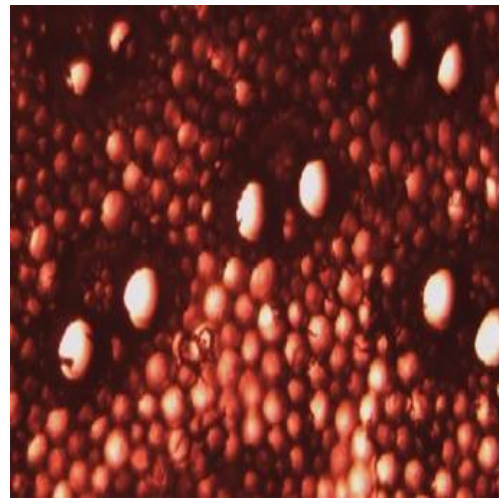
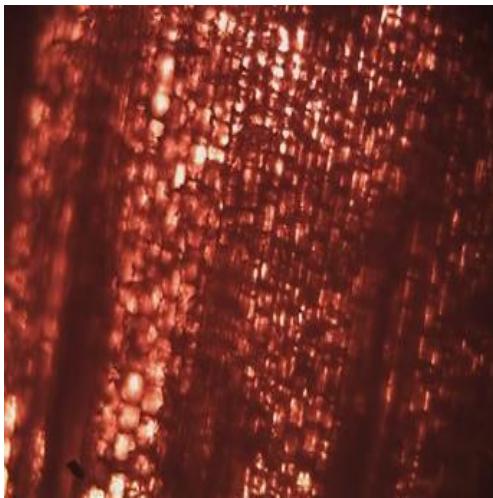
4. *Ophiopogon japonicus*



5. *Miscanthus*



6. *Fargesia spathacea* Franch

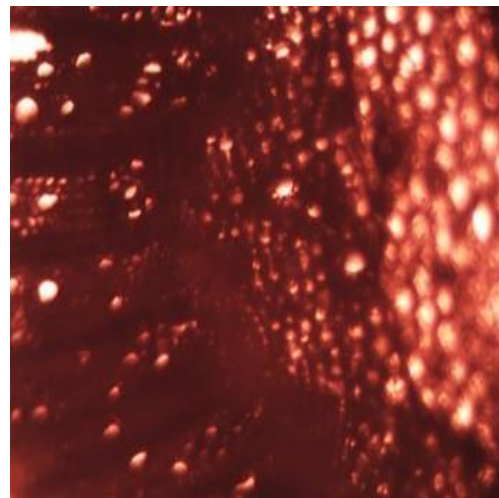
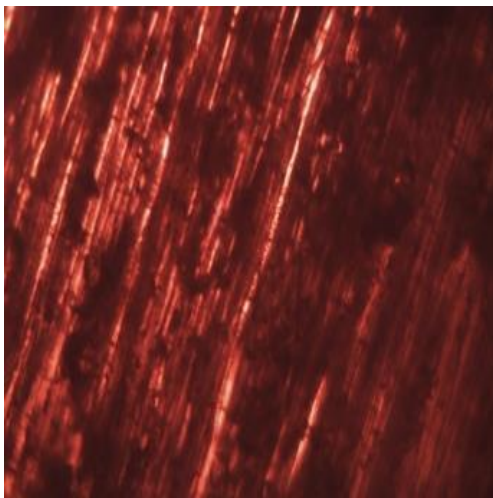


7. *Parathelypteris glanduligera*



II. Shrub

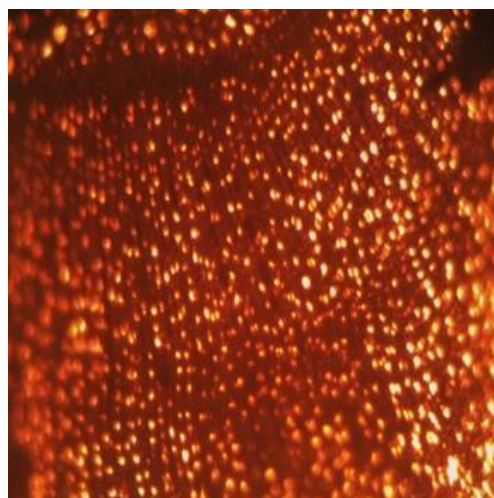
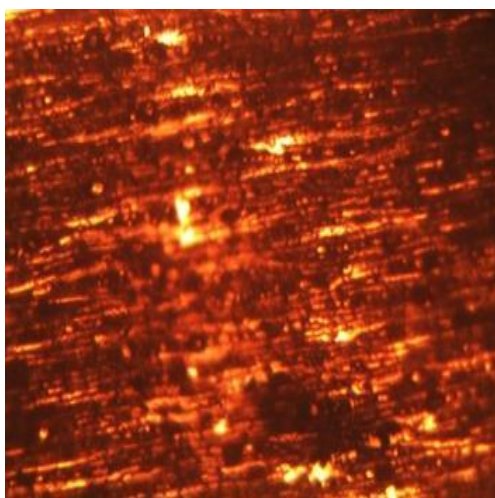
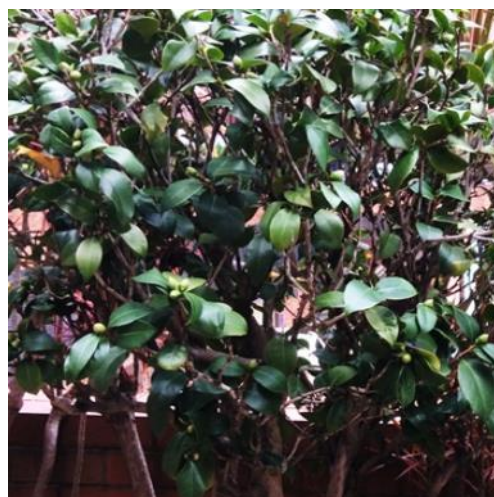
8. *Schefflera arboricola*



9. *Codiaeum variegatum*



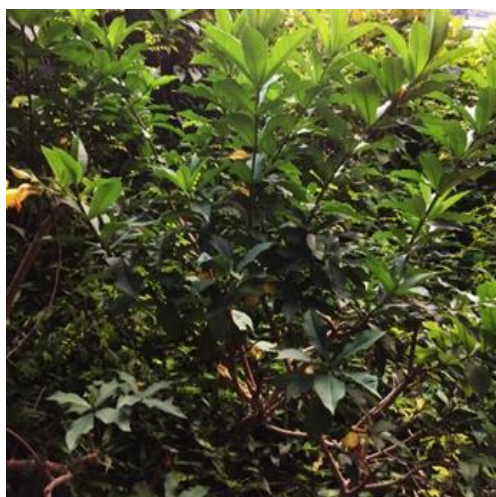
10. *Camellia japonica*



11. *Rhododendron simsii* Planch



12. *Allemanda cathartica*



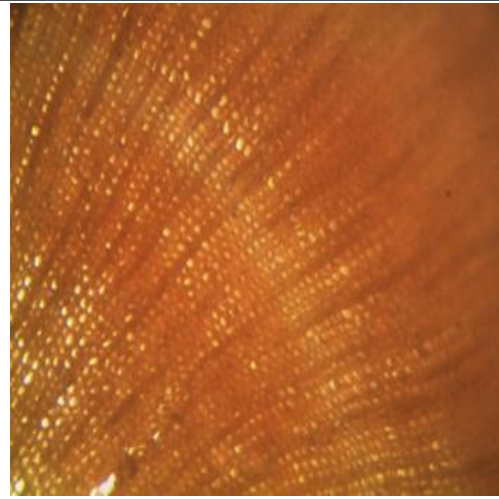
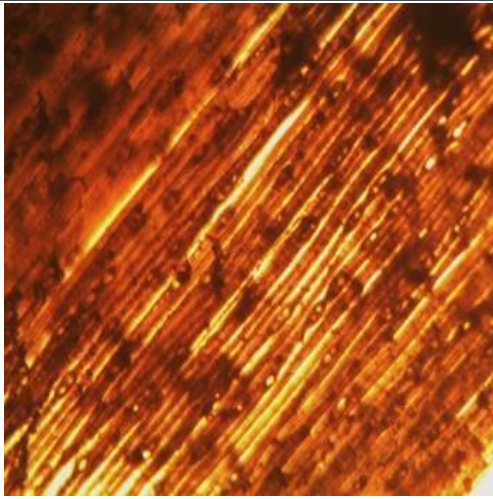
13. *Ixora chinensis* Lam.



III. Shrub

14. *Ginkgo biloba* Linn.



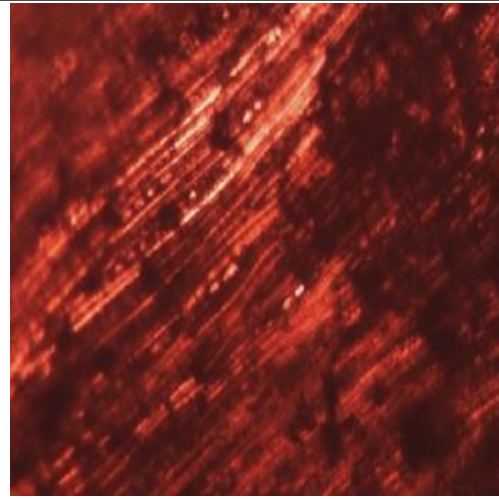
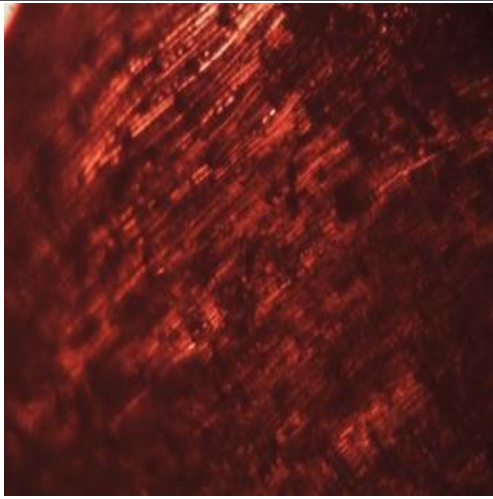


15. *Ficus benjamina*



16. *Sabina chinensis*



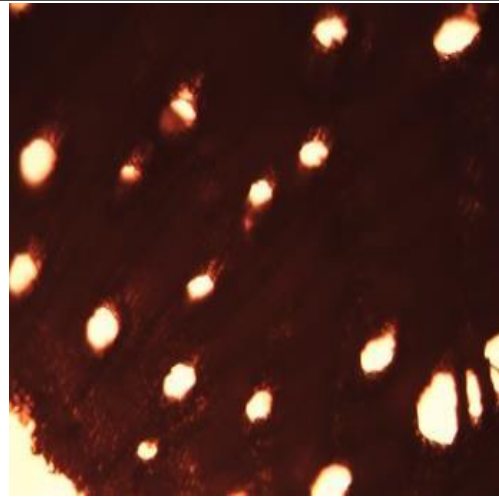
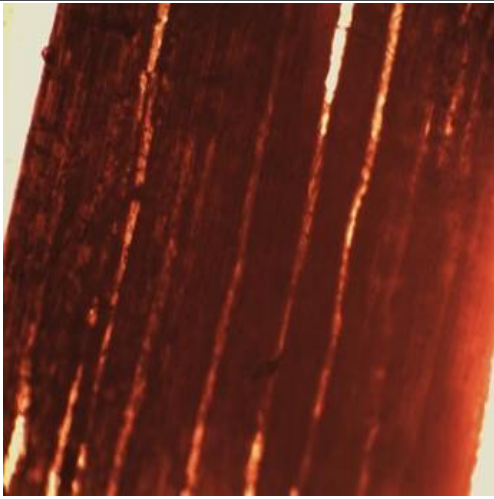


17. *Livistona chinensis*



18. *Cassia siamea* Lam.





19. *Ficus elastica*



19. *Roystonea regia*



Table 3.3.8 The moisture content of the collected samples

Type	Scientific name	Moisture content (%)
Grass	<i>Axonopus compressus</i>	51.1
	<i>Parathelypteris glanduligera</i>	63.3
	<i>Tradescantia pallida</i>	95.1
	<i>Liriope spicata</i> var. <i>Variegata</i>	79.7
	<i>Ophiopogon japonicus</i>	65.0
	<i>Miscanthus</i>	58.2
	<i>Fargesia spathacea</i> Franch	42.0
Shrub	<i>Codiaeum variegatum</i>	66.6
	<i>Scheffera arboricola</i>	82.7
	<i>Camellia japonica</i>	40.9
	<i>Allemanda cathartica</i>	72.4
	<i>Ixora chinensis</i> Lam.	62.9
	<i>Rhododendron simsii</i> Planch.	65.1
Tree	<i>Ginkgo biloba</i> Linn.	43.1
	<i>Ficus elastica</i>	65.2
	<i>Sabina chinensis</i>	51.9
	<i>Ficus benjamina</i>	65.6
	<i>Cassia siamea</i>	62.0
	<i>Livistona chinensis</i>	51.9
	<i>Roystonea regia</i>	54.7

Table 3.3.9 The density of the collected samples

Type	Scientific name	Density (g/cm ³)
Grass	<i>Axonopus compressus</i>	0.53
	<i>Parathelypteris glanduligera</i>	0.69
	<i>Tradescantia pallida</i>	0.84
	<i>Liriope spicata</i> var. <i>Variegata</i>	0.91
	<i>Ophiopogon japonicus</i>	0.66
	<i>Miscanthus</i>	0.77
	<i>Fargesia spathacea</i> Franch	0.76
Shrub	<i>Codiaeum variegatum</i>	0.88
	<i>Scheffera arboricola</i>	0.98
	<i>Camellia japonica</i>	0.95
	<i>Allemanda cathartica</i>	0.91
	<i>Ixora chinensis</i> Lam.	0.84
	<i>Rhododendron simsii</i> Planch.	0.90
Tree	<i>Ginkgo biloba</i> Linn.	0.65
	<i>Ficus elastica</i>	0.95
	<i>Sabina chinensis</i>	0.80
	<i>Ficus benjamina</i>	0.89
	<i>Cassia siamea</i>	0.90
	<i>Livistona chinensis</i>	0.98
	<i>Roystonea regia</i>	0.95

Table 3.3.10 The chemical composition (WT%) of the collected samples

Type	Scientific name		Cellulose	Hemicellulose	Lignin
Grass	<i>Axonopus compressus</i>		20.7	17.9	11.9
	<i>Parathelypteris glanduligera</i>		23.5	4.6	14.9
	<i>Tradescantia pallida</i>		17.3	4.9	8.0
	<i>Liriope spicata</i> var. <i>Variegata</i>		21.6	3.2	9.8
	<i>Ophiopogon japonicus</i>		27.0	6.4	9.8
	<i>Miscanthus</i>		35.3	16.2	18.4
	<i>Fargesia spathacea</i> Franch	Leaves	25.1	15.4	13.3
		Stem	29.8	19.1	22.4
	Mean		25.0	11.0	13.6
Shrub	<i>Codiaeum variegatum</i>	Leaves	18.1	5.4	12.6
		Stem	30.7	7.0	15.2
	<i>Scheffera arboricola</i>	Leaves	15.6	7.4	13.4
		Stem	27.4	11.6	14.9
	<i>Camellia japonica</i>	Leaves	14.5	9.8	12.9
		Stem	16.8	11.4	31.1
	<i>Allemanda cathartica</i>	Leaves	13.9	6.8	10.4
		Stem	40.2	9.7	11.3
	<i>Ixora chinensis</i> Lam.	Leaves	13.2	6.2	16.1
		Stem	18.9	7.6	32.5
	<i>Rhododendron simsii</i> Planch.	Leaves	13.5	7.0	17.7
		Stem	24.1	10.1	32.4
	Mean	Leaves	14.8	7.1	13.8
Tree	<i>Ginkgo biloba</i> Linn.	Leaves	9.8	6.0	14.9
		Stem	19.5	6.8	29.5
	<i>Ficus elastica</i>	Leaves	17.6	6.1	16.8
		Stem	21.0	6.9	23.1
	<i>Sabina chinensis</i>	Leaves	15.9	10.1	17.9
		Stem	18.1	11.2	34.1
	<i>Ficus benamina</i>	Leaves	18.2	6.9	17.8
		Stem	32.7	17.3	36.7
	<i>Cassia siamea</i>	Leaves	11.7	10.2	12.7
		Stem	21.8	10.4	17.5
	<i>Livistona chinensis</i>	Leaves	19.2	10.9	10.4
		Stipe	35.7	12.7	11.5
	<i>Roystonea regia</i>	Leaves	16.2	8.5	10.9
		Sheathes	23.0	13.5	13.1
		Stipe	31.9	13.3	14.2
	Mean	Leave	16.4	9.0	14.3
		Stem	25.8	11.2	23.8

Table 3.3.11 The biomass digestibility (WT%) of the collected samples

Type	Scientific name	Part	Biomass digestibility (%)
Grass	<i>Axonopus compressus</i>	29.5	
	<i>Parathelypteris glanduligera</i>	18.9	
	<i>Tradescantia pallida</i>	20.9	
	<i>Liriope spicata</i> var. <i>Variegata</i>	20.6	
	<i>Ophiopogon japonicus</i>	28.7	
	<i>Miscanthus</i>	29.0	
	<i>Fargesia spathacea</i> Franch	23.9	
		Stem	25.3
	Mean		24.6
Shrub	<i>Codiaeum variegatum</i>	Leaves	18.0
		Stem	22.4
	<i>Scheffera arboricola</i> Leaves	16.1	
		Stem	22.5
	<i>Camellia japonica</i> Leaves	14.4	
		Stem	15.5
	<i>Allemanda cathartica</i> Leaves	13.3	
		Stem	17.2
	<i>Ixora chinensis</i> Lam. Leaves	12.2	
		Stem	16.8
	<i>Rhododendron simsii</i> Planch.	13.1	
		Stem	16.3
	Mean	Leaves	14.5
		Stem	18.4
Tree	<i>Ginkgo biloba</i> Linn. Leaves	24.2	
		Stem	13.3
	<i>Ficus elastic</i> Leaves	17.2	
		Stem	16.5
	<i>Sabina chinensis</i> Leaves	14.9	
		Stem	12.0
	<i>Ficus benjamina</i>	Leaves	14.2
		Stem	15.7
	<i>Cassia Siamea</i> Lam. Leaves	15.0	
		Stem	20.9
	<i>Livistona chinensis</i>	Leaves	18.8
		Stipe	29.0
	<i>Roystonea regia</i>	Leaves	15.3
		Sheathes	25.6
		Stipe	-
	Mean	Leaves	17.1
		stem	19.0

마. Plant Selection Guidelines

(1) Executive summary

- This manual provides a general guideline for selection of plant combination and planting strategy to enhance the environmental adjustment and carbon sequestration potential of rain gardens in Asia. We have developed a database of commonly applied species for rain gardens for Hong Kong and Seoul. We provided discussion on the literature to different selection criteria, *e.g.*, plant characteristics, environmental conditions, and plant variety, from the listed plants species. Nine most representative species from the lists were chosen to demonstrate how to use the manual for the construction of rain gardens.

(2) Selection criteria of plants

- Selecting suitable plant species for specific site of rain gardens ensures the survival and sustainability of the rain garden. For this project, the selected plants should be able to adapt and survive in Seoul or Hong Kong to promote carbon sequestration. The main principle for planting is matching tree species with site conditions. Factors that affect plant selection for the sustainability of rain garden include plant characteristics, environmental conditions and plant variety.

바. Selected plants for rain gardens

- According to the above criteria, nine plants have been selected from different plant types and was investigated in detail in this study through the analysis of their potential habitats, survivability, and functions for the investigation and experiment performance. The 9 plant species includes *Rhododendron keiskei*, *Dianthus chinensis*, *Tradescantia pallida*, *Juncus effusus*, *Camellia japonica*, *Zoysia tenuifolia*, *Lagerstroemia indica*, *Cinnamomum camphora* and *Hemerocallis fulva*. The plants are selected from different types, habitats and functions. The detail information of selected plants is summarized in Species 1–9.

Species 1												
Family:	Ericaceae											
Scientific name:	Rhododendron keiskei											
Common name:	Yaku Fairy											
Plant type:	Perennial shrub											
Height:	About 2–3 m											
Distribution:	Korea, China and Japan											
Habitat:	Hills and rocky places and cultivated ground											
Functions:	Medicinal Ornamental											



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
√			√	√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering				√	√							
Fruiting						√	√	√				

Features

White flowers

http://www.forest.go.kr/newkfsweb/cop/bbs/selectBoardArticle.do?bbsId=BBSMSTR_1036&mn=KFS_03_02_01&nttId=3053172

Species 2

Family:	Caryophyllaceae
Scientific name:	<i>Dianthus chinensis</i>
Common name:	Rainbow Pink
Plant type:	Perennial herb
Height:	About 30cm
Distribution:	Korea, China and Russia
Habitat:	Stream side, forest and hillside grassland
Functions:	Medicinal Ornamental



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
	√			√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering					√	√						
Fruiting							√	√	√			

Feature



Bright Pink flower

http://www.forest.go.kr/newkfsweb/kfi/kfs/foreston/main/contents/FrestExpltVhc/selectFrestStryDetail.do??mn=KFS_01_02_05_05_01&orgId=fon&tabFlag=1tabFlag=2&tlfrstSeq=176#1

Species 3

Family:	Commelinaceae
Scientific name:	http://shflora.ibiodiversity.net/pages/Tradescantia_pallida_Purpurea.html
Common name:	Purple Heart
Plant type:	Perennial herb
Height:	About 15 cm
Distribution:	Northern American, cultivated worldwide
Habitat:	Tropical and semi-tropical areas
Functions:	Ornamental



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
	√	√		

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering					√	√	√	√	√	√		
Fruiting												

Feature



Dark purple leaves with three-petaled flowers of pink or purple

http://shflora.ibiodiversity.net/pages/Tradescantia_pallida_Purpurea.html

Species 4

Family:	Juncaceae
Scientific name:	<i>Juncus effusus</i>
Common name:	Common Rush
Plant type:	Perennial herb
Height:	25–100cm
Distribution:	Korea, China and Japan
Habitat:	Wetland
Functions:	Medicinal Material (waving)



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
			√	√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering				√	√	√	√					
Fruiting					√	√	√	√	√			

Feature



Cluster of pale brown flowers

http://shflora.ibiodiversity.net/Pages/Juncus_effusus.html

Species 5

Family:	Theaceae
Scientific name:	Camellia japonica
Common name:	Japanese Camellia. Camellia
Plant type:	Evergreen Shrub
Height:	up to 7m
Distribution:	Korea, Japan, China Cultivated worldwide
Habitat:	Woodland
Functions:	Ornamental



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
	√			√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering	√	√	√	√								
Fruiting									√	√		

Feature



Flowers of red, whiter or pink; Dark green and waxy leaves

http://shflora.ibiodiversity.net/Pages/Camellia_japonica.html

Species 6

Family:	Gramineae
Scientific name:	<i>Zoysia tenuifolia</i>
Common name:	korean velvet grass
Plant type:	perennial herb
Height:	5–15
Distribution:	China, Taiwan, Japan, Korea, Indochina, Philippines, Malaysia, Indonesia
Habitat:	Shoreline (Sandy Beach)
Functions:	Ornamental



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
√	√	√		√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering					√	√	√	√				
Fruiting					√	√	√	√				

Feature

Leaves

http://shflora.ibiodiversity.net/Pages/Camellia_japonica.html

Species 7

Family:	Lythraceae
Scientific name:	<i>Lagerstroemia indica</i>
Common name:	Crape Myrtle
Plant type:	Deciduous tree
Height:	Up to 7m
Distribution:	Korea and China
Habitat:	Woodland
Functions:	Ornamental Material (wood)



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
√	√	√		√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering						√	√	√				
Fruiting							√	√	√	√		

Feature



Cluster of dark pink flowers

<http://frps.eflora.cn/frps/Lagerstroemia%20indica>

Species 8

Family:	Lauraceae
Scientific name:	Cinnamomum camphora
Common name:	Camphor Tree
Plant type:	Evergreen tree
Height:	up to 30m
Distribution:	Korea, China, Japan and Vietnam
Habitat:	woodland
Functions:	Material (wood) Medicinal (source of camphor)



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
√				

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering				√	√							
Fruiting								√	√			

Feature

Cluster of yellowish white flower

<http://frps.eflora.cn/frps/Lagerstroemia%20indica>

Species 9

Family:	Liliaceae
Scientific name:	Hemerocallis fulva
Common name:	Orange Daylily
Plant type:	Perennial herb
Height:	30–60cm
Distribution:	Korea and China
Habitat:	Open field and cultivated ground
Functions:	Ornamental



Tolerance

Pollution	Drought	Salt	Waterlogging	Cold
	√			√

Flowering and fruiting periods:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flowering					√	√	√					
Fruiting					√	√	√					

Feature



Yellow flower

<http://frps.eflora.cn/frps/Hemerocallis%20fulva>

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

제 1절 목표 달성도

연차	연구목표	연구결과	달성률 (%)
1차년도	■ 그린인프라 (레인가든) 기술 개발	- 그린인프라(레인가든) 문헌연구 및 적용사례 조사 - 그린인프라(레인가든) 기술 아이디어 도출	100
	■ 미세먼지의 대기, 수환경 유출기작 및 미세먼지의 화학적 특성을 조사 분석 ■ 자외선 및 가시광에 감응하는 광촉매 나노입자 및 광촉매 코우팅여재를 합성/제작 및 기본물성 분석	- 대기중 미세먼지의 국내 발생현황 및 화학적 특성을 조사 분석, 대기 침적 및 강우유출의 과정에서 발생하는 비점오염물질의 화학적 특성 조사 (문헌조사) - $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, WO_3/TiO_2 광촉매 나노복합소재 제조기법을 확립 및 물성분석 - 광촉매 코우팅방법 개발 완료 및 코팅여재 물성 분석	100
	■ 기후별 조정 식생군 조사	- 한국과 홍콩의 식생의 종류 검색 및 체계적인 화학적 분석 수행	100
2차년도	■ 그린인프라 (레인가든) 기술 평가	- 그린인프라(레인가든) 기술 개발 연구	100
	■ 미세먼지가 강우와 결합한 후 도시인프라(콘크리트구조물 등)에 미치는 영향을 조사 분석 ■ 개발된 광촉매 코우팅여재의 오염물질 제거성능 평가	- 대기중 미세먼지와 이에 유래한 가스상 오염물질이 콘크리트구조물을 포함한 다양한 도시인프라 재료에 미치는 영향을 조사 분석 (문헌조사) - TiO_2 및 가시광감응 TiO_2/WO_3 및 광촉매를 코팅한 zeolite여재에 대한 가스상 NO_x, 수중 중금속(Zn^{2+}, Cu^{2+}) 및 메틸렌블루 제거성능 검증 평가	100
	■ 도시내 적용 가능한 식생군 조사	- 1차년도에 선정된 식종 중에서 한국의 레인가든에 적용가능한 식물에 대한 식종의 화학적 성상 연구 - 한국에 적용가능한 식생군의 CO_2 저감량 분석	100
3차년도	■ 그린인프라 (레인가든) 기술의 평가 및 검증	- 그린인프라 (레인가든) 기술 test-bed 구축 운영 및 모니터링 수행 - 강우기간이 종료 될 시점에 그린인프라 (레인가든) 기술 test-bed에 식재된 식생의 물리·화학적 분석을 통하여 실제 오염물질 평가 - 그린인프라 (레인가든) 기술 개발기술의 평가 및 검증	100
	■ 복합광촉매 및 광촉매 코팅여재 오염물질 제거성능 추가시험 ■ 칼럼시험을 통한 연장 적용성 시험 ■ 광촉매 생체위해성 평가	- ISO표준 시험방법에 의한 메틸렌블루 제거성능 평가 - TiO_2 및 WO_3/TiO_2 광촉매 및 코팅여재(제올라이트)에 대한 NO_x 반복 시험을 통한 제거효율의 신뢰성 확보 - PAH 배치실험을 통한 광촉매 여재 흡착 및 광분해 시험 - 연속흐름형 칼럼시험을 통한 중금속 및 PAH 제거효율 평가 - 복합광촉매 효율 향상을 위한 제조방법 및 광촉매 코팅방법 개선 - 개선TiO_2 및 WO_3/TiO_2의 In Vitro 독성시험을 통한 생체위해성 평가	100
	■ 도시내 CO_2 저감에 효과적인 식생군 도출	- 실험 결과를 통한 수질 및 대기오염 저감을 위한 적정 식생군 도출 - 도시내 CO_2 저감 위한 적정 식생 및 관리방법 가이드라인 도출	100

제 2절 관련 분야 기여도

- 그린인프라(레인가든) 기술의 개발은 Pilot plant 및 Test-bed를 통하여 성능을 검증하고 본 연구진의 설계, 시공, 유지관리 공정의 지원으로 기존 그린 인프라기술에 활용될 수 있을 것으로 예상된다.
- 개발된 광촉매 여재는 도시 미세먼지 및 수질오염의 주요원인물인 중금속 및 PAH를 효율적으로 저감할 수 있는 환경소재로서 다양한 수처리 및 대기오염저감분야에 요소기술로 활용가능하다.
- 주로 소규모, 제한된 조건에서의 실험과 검증 위주로 연구되어온 나노기술의 한계를 극복하고 현장규모로 확장시킴으로서 환경나노기술의 실용화와 현실화를 앞당긴다.
- 연구개발 되어온 광촉매는 대부분 UV 램프 및 UV-LED를 사용한 실험실 규모로 실제 현장에서 적용하기에는 어려움이 많았다. 광촉매가 발현하는 자외선은 실제 조사되는 햇빛의 5-20 % 정도 밖에 되지 않아 실험실 공정만큼의 효율이 나타나지 않는다. 하지만 본 연구에서 개발된 가시광 감응 복합광촉매(TiO_2/WO_3)는 NO_x 제거 시 가시광에서도 실험실의 자외선 공정만큼의 높은 처리효율을 보였다. 또한 복합광촉매가 코우팅된 여재는 중금속 및 PAH 제거에도 상당한 처리효율을 가지고 있다.
- 해당연구에서 개발된 가시광 감응 복합광촉매를 다양한 분야에서 활용 가능할 것으로 판단된다. 특히 비점오염저감시설의 경우 비 강우 시에는 많은 활용이 되지 않고 있으며, 강우유출수 내 비점오염물질의 제거는 주로 고형물을 물리적 여과기작으로 제거함으로써 고형물에 부착된 오염물질만을 부분적으로 제거해왔다. 때문에 본 연구에서는 복합광촉매가 코우팅된 여재를 레인가든에 적용하여 비 강우 시에는 대기 중 오염물질(미세먼지, NO_x)을 가시광 반응을 통해 제거하며, 강우 시에는 강우유출수 내 입자물질 외에 중금속, PAH 등 대표적 환경오염물질을 저감함으로써 기존 비점오염저감시설의 수준을 한 단계 진보시키는 융합연구를 수행하였다.

제5장. 연구개발성과의 활용계획

제 1절 연구개발성과의 활용방안

- 그린인프라(레인가든) 기술의 개발은 Pilot plant 및 Test-bed를 통하여 성능을 검증하고 본 연구진의 설계, 시공, 유지관리 공정의 지원으로 기존 그린 인프라기술에 활용될 수 있으며, 행정복합도시, 신도시, 재생도시, 혁신도시 및 각종 건설 및 조경시설에 적극적으로 활용하고 반영 가능하다.
- 국토부 및 환경부에서 추진하고 있는 각종 저영향개발사업 및 시범사업지구에 적용되는 각종 친환경그린인프라(레인가든, 나무여과상자, 그린루프, 식생여과, 침투도랑, 다공성포장 등)에 개발기술을 적용하여 기술의 검증과 국가적 적용 확대가 가능하다.
- 광촉매 여재는 수질오염의 주요원인으로 지목되는 비점오염물질 중에서 중금속 및 PAH를 효율적으로 저감할 수 있는 환경소재로 활용가능하며, 국가 환경기술개발의 선진화에 기여 가능하다.
- 본 연구는 친환경 건설재료분야에 나노기술의 접목으로 신 분야 개척을 의미하며, 이를 통해 사회 기반시설의 계획, 설계, 및 시공을 포함한 건설 공정 전반에 혁신적인 친환경 패러다임으로의 변화를 가져올 것으로 사료된다.
- 주로 소규모, 제한된 조건에서의 실험과 검증 위주로 연구되어온 나노기술의 한계를 극복하고 현장규모로 확장시킴으로써 나노기술의 실용화 및 현실화를 앞당길 수 있다.
- 본 연구에서 개발될 나노 광촉매 코팅여재는 비점오염관리 분야 뿐 아니라 여타 수처리공정을 포함한 대부분의 환경관리공정에 응용이 가능하며, 공기질과 수질을 동시에 향상시킬 수 있는 친환경 건축소재에 응용가능하다.
- 고성능-저비용 도시비점오염 저감 요소기술을 개발함으로써 국가의 대기질과 수질 보전에 일조함은 물론, 국가 환경기술의 진일보와 더불어 세계시장에서의 기술 경쟁력 우위를 확보한다.
- 자연적 에너지를 비점오염저감 여재에 활용함으로써 자연적 에너지 순환에 기여함과 비점폐기물 발생을 저감한다.



<연구결과의 활용방안>

제 2절 기대성과 및 파급효과

- 태양에너지 및 식생의 광합성 등의 자연적 에너지를 오염저감에 활용함으로써 자연적 에너지 순환에 기여함과 동시에 비점폐기물 발생저감 및 국민보건에 기여가능 할 것으로 판단된다.
- 기후 변화 및 물 부족으로 인해 과거에 비해 급격히 성장이 예상되는 수자원 활용 분야에서 빗물 활용에 대한 시장 형성과 국가적 정책과제인 LID의 확대보급에서 필수적인 LID 가이드라인 제정에 기여할 것으로 기대된다.

-
- 본 연구에서 사용하고자 하는 WO₃/TiO₂ 혼합 광촉매는 환경처리분야에 아직까지 적용된 예는 없다. 그러나 근래에 가시광선에의 감응성이 밝혀졌고 수소생산을 위한 물의 분해에 적용 가능성이 이미 입증된 바 있으므로, 광반응에 의한 기작이 오염물질의 산화환원반응 또한 실현가능할 것으로 판단된다.
 - 본 연구는 친환경 건설재료분야에 광촉매 나노기술의 접목으로 신분야 개척을 의미하며, 이를 통해 사회기반시설의 계획, 설계 및 시공을 포함한 건설 공정 전반에 혁신적인 친환경 패러다임으로의 변화를 가져올 것으로 확신한다.
 - 주로 소규모, 제한된 조건하에서의 실험과 검증 위주로 연구되어온 광촉매 기술의 한계를 극복하고 현장규모로 확장시킴으로써 광촉매 기술의 실용화를 앞당기게 될 것이다.
 - 고성능-저비용 도시비점오염 저감 요소기술의 개발함으로써 국가의 대기질과 수질 보전에 일조함은 물론, 국가 환경기술의 진보와 더불어 세계시장에서의 기술 경쟁력 우위를 확보 할 것이다.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

☐ 해당없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

- 본 과제는 보안과제로 지정되지 않은 일반등급으로 보안등급의 분류 및 결정사유에 대해 해당사항 없다.

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

☐ 해당없음

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

- 본 과제는 「연구실 안전환경 조성에 관한 법률」에 따라 연구실의 안전확보를 위하여 연구실 안전점검지침을 작성하여 연구실 내 시설물 등의 안전관리 상태 등을 주기적으로 확인하고 있으며, 연구실에 잠재되어 있는 위험 요인을 도출하여 적절한 안전조치를 취하기 위하여 안전매뉴얼, 안전점검 체크리스트 작성 등을 통해 연구실 내 안전조치 계획을 수립하고 이행하고 있다.
- 기술적 위험요소 분석
 - 기술의 평가를 위하여 수질, 퇴적물 및 식물의 물리·화학적 분석 수행은 기체가스(질소, 아르곤), 고압증기멸균기 및 화학약품을 사용하고 있다.
- 안전관리대책
 - 연구실 안전관리 대책은 『연구실 안전 환경 조성에 관한 법률』 제6조에 따라 공주대학교에 설치된 연구실의 안전을 유지·관리 지침(공주대학교 규정 제828호)에 따르며 세부적인 사항은 아래와 같다.
 - 연구실안전관리위원회 구성 및 역할
 - 연구실 안전에 관한 사항을 심의하기 위하여 연구실안전관리위원회를 15명 이내로 구성하였다. 총장이 임명하는 위원의 임기는 2년으로 연임할 수 있으며, 임기기간동안 안전점검 계획 수립, 정밀안전 진단 계획 수립, 안전관리규정의 제정 및 개정, 그 밖에 연구실 안전 환경 증진에 관한 주요사항 등을 심의하였다.
 - 안전관리 교육 및 훈련
 - 산업안전보건법 제31조 (안전보건교육) 및 연구실 안전 환경 조성에 관한 법률 제 18조에 의거, 연구자는 연구실 안전사고 예방을 위해 안전교육을 이수하여야 하며, 교육훈련 시간 및 내용은 다음 표와 같다. 또한, 안전교육 훈련의 방법은 집합 및 사이버 교육, 교육자료 배부 등이 있으며 안전사고 예방을 위하여 교육을 이수하지 아니한 자에게 연구실 출입을 제한시킬 수 있다.
 - 안전관리 정보 제공
 - 연구실안전관리담당자는 규정과 안전관련 자료(일상점검표, 물질안전보건자료, 안전보건표식 등)를 연구활동종사자가 상시 확인할 수 있는 장소에 비치함으로써 안전을 확보하여야 한다. 또한 연구실안전관리책임자는 안전한 실험·실습을 위한 방법 등에 관한 자료를 작성하고, 해당내용 변경 시 연구활동종사자에게 교육을 실시하여야 할 의무가 있다.
 - 연구실 안전점검 정기적 실시
 - 연구실의 기능 및 안전을 유지 관리하기 위하여 안전점검지침에 따라 연구실에 관한 안전점검을 정기적으로 실시한다.
 - 안전사고 발생 시 대처
 - 연구실 화재나 폭발 등 생명에 위협을 주거나 심각한 상해를 입힐 정도의 사고 발생 시 즉시 주변에 상황전파 및 인근병원 응급실 또는 119에 연락, 인근직원 및 학생의 협조를 얻어 조기진압 및 응급조치, 진압이 어려울 경우 해당 연구실이나 건물에서 긴급히 대피한 후 조치, 연구실안전관리책임자는 소속부서의 장, 당직실 및 안전관리부서에 보고해야 한다. 또한, 연구실에 화학물질 전도 및 경미한 상해 사고 발생 시 부상자가 있을 경우 인근병원 응급실로 후송 및 응급조치 및 현장에 즉각적인 유해 위험성이 없는 경우 적절한 보호구를 착용하고 전도된 화학물질을 제거해야하며, 화학물질 제거할 때에는 주위의 발화가 될 수 있는 모든

물질을 다른 곳으로 옮기고 물질안전 보건자료를 참고하여 조치하여야 한다.

○ 안전사고 조사 및 후속 조치

- 사고 발생 시 해당 연구실안전관리책임자는 사고현장에 방문하여 정확한 사고정황을 파악하고 사고보고서를 작성, 연구실안전관리위원장에게 보고 하여야 하며 재발방지 대책을 수립해야 한다. 중대한 연구실 사고(사망, 신체장애 또는 1억 원 이상의 대물피해) 발생 시 위원장은 해당 연구실 소속부서장, 위원회 위원 및 안전관련 전문가 등으로 사고 대책위원회를 구성하고, 원인을 조사·분석하고 사고처리 대책을 수립하여야 함. 사고조사 결과는 미래창조과학부와 교육부에 보고하고, 사례는 연구활동종사자의 안전교육자료로 활용하는 등 주의를 환기시킨다.

○ 안전사고 위험이 있는 연구실 사용제한

- 안전점검 및 정밀안전진단의 실시결과 또는 사고조사의 결과에 따라, 긴급한 조치가 필요하다고 판단되는 경우 연구활동종사자의 연구실 사용제한·금지 또는 철거 등 안전상의 조치를 취하여야 한다.

표 9.1 안전 교육 내용 정리

교육 과정	교육 대상	교육 시간	교육 내용
정기교육 및 훈련	연구활동 종사자	반기별 6시간 이상	· 연구실 안전환경 조성 법령에 관한 사항 · 연구실내 유해·위험요인에 관한 사항 · 안전한 연구개발활동에 관한 사항 · 물질안전자료에 관한 사항 · 그 밖에 연구실 안전관리에 관한 사항
신규채용 등에 따른 교육 및 훈련	신규채용된 연구활동 종사자	8시간 이상	· 연구실 안전환경 조성 법령에 관한 사항 · 연구실내 유해·위험요인에 관한 사항
	연구기관에 채용된 사람 외 신규로 연구개발활동에 참여하는 연구활동종사자	2시간 이상	· 보호장비 및 안전장치 취급과 사용에 관한 사항 · 연구실 사고사례 및 사고예방 대책에 관한 사항 · 안전표지에 관한 사항 · 물질안전자료에 관한 사항 · 그 밖에 연구실 안전관리에 관한 사항
특별안전교육 및 훈련	중대 연구실사고 발생 및 연구내용 변경 등의 경우 연구주체의 장이 필요하다고 인정하는 연구활동종사자	2시간 이상	· 연구실내 유해·위험요인에 관한 사항 · 안전한 연구개발 활동에 관한 사항 · 물질안전보건자료에 관한 사항 · 그 밖에 연구실 안전관리에 관한 사항

- 연구실 안전환경 조성에 관련된 법률 18조(교육,훈련등) 제2항, 동법 시행령 제17조(연구활동 종사자에 대한 교육,훈련), 동법 시행규칙 제9조(교육훈련의 시간 및 내용)에 따라 국토교통부 도시·대기 수환경 개선위한 스마트 그린인프라 기술 개발과제 참여연구인원은 반기별 6시간씩 이행되는 연구안전교육을 이수하였다. 표 9.2는 본 과제의 보조연구원 안전교육 참여인원 및 기간을 나타낸 표이다. 반기별 교육 6시간은 상반기와 하반기로 나누어지며, 상반기의 경우 온라인을 통한 안전교육이 실시된다. 온라인 안전교육은 대상자가 안전교육을 온라인(<http://safe.dongguk.edu>)에서 수강한 후 수강내용의 퀴즈를 풀어 통과 시 이수가 되며, 6시간 교육 수료 시 수료증을 발급하고 있다. 박사과정을 수료한 연구보조원들은 안전교육에서 제외된다. 그림 9.1은 동국대 연구대

상자들이 안전교육 후 발급받은 수료증이다. 하반기 안전교육은 오프라인으로 이루어지며, 동국대 실험실안전관리 담당직원의 안내에 따라 안전교육이 실시된다. 안전교육의 내용은 크게 9가지로 분류할 수 있고 순서는 다음과 같다. 1.분야별 연구실 안전보건수칙 2. 사고 시 행동요령 3.응급조치 4.연구실 안전장치 5.유해물질 취급시 안전조치 6.위험물질의 안전대책 7.실험기구 및 장치의 취급안전 8.연구실 폐기물의 처리 9.방사선 폐기물 처리.

표 9.2 동국대학교 참여연구원 명단 및 참여기간

소속기관	성명	현재학적	직급	참여기간
동국대학교	조셉멘도사	박사수료	연구보조원	2014.11.07. - 2017.02.28
동국대학교	이동훈	박사수료	연구보조원	2014.11.07. - 2017.02.28
동국대학교	김진휘	박사과정	연구보조원	2014.11.07. - 2017.02.28
동국대학교	김여진	박사수료	연구보조원	2016.11.01. - 2017.02.28
동국대학교	손치우	석사과정	연구보조원	2015.10.01. - 2017.02.28



그림 9.1 참여연구원들 안전교육 수료증

- 그림 9.2는 현재 실험실에 비치 되어있는 실험실 안전 실전 가이드, 안전관리 가이드북, 재난대응 안전 가이드 이다. 실험실에서 발생 될 수 있는 다양한 안전사고를 사전에 예방하기 위한 것으로 연구원들이 언제든지 안전사고에 따른 대처 방법이나 예방법 등을 확인 할 수 있다. 또한 안전사고 발생 시 긴급한 상황에서 유용하게 사용 가능 할 것으로 판단된다.

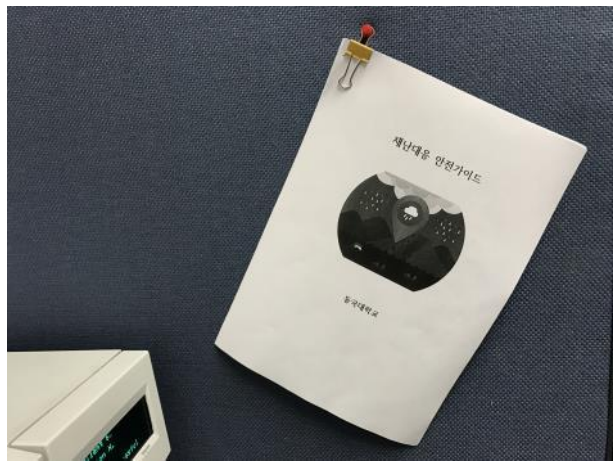
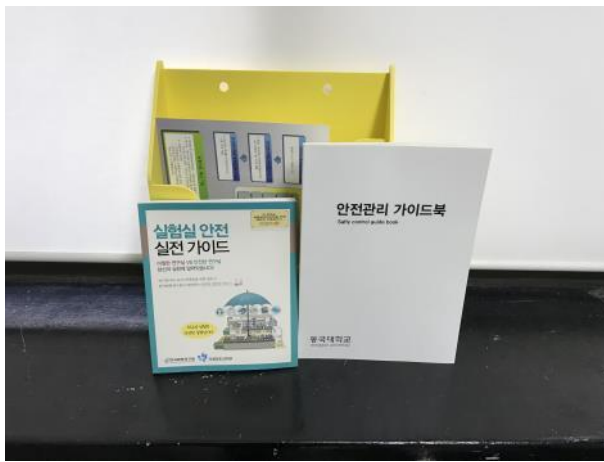


그림 9.2 실험실 안전관리 및 재난대응 가이드북

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부	특기 사항
1	논문	Understanding the factors influencing the removal of heavy metals in urban stormwater runoff	공주대 학교	실험 및분석, 논문작성	Water Science and Technology	1.064	2016.03.01	단독 사사	SCI
2	논문	비점오염 저감시설에 적용되는 여재의 흡착 및 탈착 능력 평가	공주대 학교	실험 및분석, 논문작성	한국습지 학회지	-	2015.08.01	단독 사사	비SCI
3	논문	Transport of nonpoint source pollutants and stormwater runoff in a hybrid rain garden system	공주대 학교	실험 및분석, 논문작성	한국습지 학회지	-	2015.11.01	단독 사사	비SCI
4	논문	Photocatalytic removal of NO _x using TiO ₂ -coated zeolite	동국대 학교	실험 및분석, 논문작성	Environme ntal Engineerin g Research	-	2016.09.01	단독 사사	비SCI
5	논문	Structural improvements on hydrodynamic separators: a computational fluid dynamics approach	동국대 학교	이론탐구 및 논문작성	Water Science and Technology	1.064	2016.12.01	단독 사사	SCI

제11장. 기타 사항

☐ 해당없음

제12장. 참고 문헌

- Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J. (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40(19):3527 - 3532.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (2012). Standard terminology relating to nanotechnology. ASTM E2456-06. <http://www.astm.org/Standards/E2456.htm>
- Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1):1-21.
- Ahn, H., and James, R.T. (2001). Variability, uncertainty, and sensitivity of phosphorus deposition load estimates in South Florida. *Water, Air, and Soil Pollution*, 126:37 - 51.
- Alves, B. L. R., Urquiga, S., Cadisch, G., Souto, C. M. and Boddy, R. M. (1993). In situ estimation of soil nitrogen mineralization. In: Mulongoy, K., Merckx, R. (Eds.), *Soil organic Matter Dynamics and Sustainability of Tropical Agriculture*.
- Amodio, M, Catino, S., Dambruoso, P.R. (2014). Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*.
- Anderson, J. P. E and Domsch, K. H. (1978). A physiological method for measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 10:215-221.
- Asadi, S., Hassan, M. M., Kevern, J. T. and Rupnow, T. D. (2015). Development of Pervious Concrete Pavement for Air and Storm Water Improvements. *Transp. Res. Rec.*, 2290, 161 - 167.
- Baath, E. (1992), Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria. *Soil Biology and Biochemistry*, 22: 803-810.
- Berdahl P. and Akbari H. (2008). Evaluation of titanium dioxide as a photocatalyst for removing air pollutants. California Energy Commission. PIER Energy-Related Environmental Research Program.
- Berndtsson J. C., Bengtsson L. and Jinno K. (2009). Runoff water quality from intensive and extensive vegetated roofs. *Ecological Engineering*, 35(3), 369-380.
- Bertrand-Krajewski, J. L., Chebbo, G. and Saget, A. (1998). Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Research*, 32(8), 2341-2356.
- Bekbolet, M., Boyacioglu, Z., Ozkaraova, B. (1998). The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters. *Water Science Technology*, 38, 155-162.
- Beydoun, D., Amal, R., Low, G., and McEvoy, S. (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(4):439-458.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G. and Beenackers, A.A.C.M. (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications-A review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1):102-116.
- Bloem, J., Hopkins, D. W. and Benedetti, A. (2006). *Microbiological Methods for Assessing Soil Quality*, CABI publishing, Oxfordshire, UK.
- Bowering, N., Croston, D., Harrison, P. G., and Walker, G. S. (2007). Silver Modified Degussa P25 for the Photocatalytic Removal of Nitric Oxide. *International Journal of Photoenergy*.
- Bowler, D.E., Buyung-Ali, L., Knight, T.M. and Pullin, A.S. (2010). Urban greening to cool towns and cities: A systematic review of the empirical evidence. *Landscape and Urban Planning*, 97(3): 147-155.
- Brock, T. D. and Madigan, M. T. (1991). *Biology of Microorganisms*. Prentice Hall, New Jersey, pp.

- Brookes, P. C. and McGrath, S. P. (1984). Bacterial dry matter content and biomass estimations, *Applied and Environmental Microbiology* 48: 755–757.
- Burke, D.J., Pietrasiak, N., Situ, S.F., Abenojar, E.C., Porche, M., Kraj, P. and Samia, A.C.S. (2015). Iron oxide and titanium dioxide nanoparticle effects on plant performance and root associated microbes. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(10): 23630–23650.
- Caliskan, M. (2012). Genetic Diversity in Microorganisms. InTech, Rijeka, Croatia.
- Chang, H.T., Wu, N.M. and Zhu, F. (2000). A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Res.* 34:407–416.
- Chave, J., Réjou Méchain, M., Búrquez, A., Chidumayo, E., Colgan, M.S., Delitti, W.B., and Goodman, R.C. (2014). Improved allometric models to estimate the aboveground biomass of tropical trees. *Global Change Biology*, 20(10):3177–3190.
- Chen, D. and Ray, A.K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*. 56(4):1561–1570.
- Chen, X. and Mao, S.S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications”. *Chemical Reviews*. 107(7):2891–2959.
- Coutts, A.M., Tapper, N.J., Beringer, J., Loughnan, M., Demuzere, M. (2012). Watering our cities: the capacity for water sensitive urban design to support urban cooling and improve human thermal comfort in the Australian context. *Progress in Physical Geography*, 0309133312461032.
- Crohn, D. (2004). Nitrogen mineralization and its importance in organic waste recycling, In: *Proceedings, National Alfalfa Symposium*, San Diego, CA. 13:5.
- Dalton, J. S., Janes, P. A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., and Allen, G. C. (2002). Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. *Environmental Pollution*, 120(2):415–422.
- Da Silva, L.C., Oliva, M.A., Azevedo, A.A., De Araujo, J.M. (2006). Responses of restinga plant species to pollution from an iron pelletization factory. *Water, Air, Soil Pollution* 175:241 – 256.
- Davis, A.P., Hunt, W.F., Traver, R.G. and Clar, M. (2009). Bioretention technology: Overview of current practice and future needs. *Journal of Environmental Engineering*, 135(3): 109–117.
- Davis, D. and Divya, C.R. (2015). Reduction of air pollution from vehicles using titanium dioxide. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2(5):1308–1314.
- Demuzere, M., Coutts, A.M., Göhler, M., Broadbent, A.M., Wouters, H., van Lipzig, N.P.M. and Gebert, L. (2014). The implementation of biofiltration systems, rainwater tanks and urban irrigation in a single-layer urban canopy model. *Urban Climate*, 10: 148–170.
- Devahasdin, S., Fan Jr, C., Li, K., & Chen, D. H. (2003). TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156(1–3), 161–170
- Dollard, G.J., Unsworth, M.H. and Harve, M.J. (1983). Pollutant transfer in upland regions by occult precipitation. *Nature*, 302(5905), 241–242.
- Dunphy Guzman, K.A., Finnegan, M.P. and Banfield, J.F. (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles, *Environmental Science & Technology*, 40(24):7688–7693.
- Dunphy Guzman, K.A., Taylor, M.R. and Banfield, J.F. (2006). Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding, 2000–2004. *Environmental Science &*

- Dylla, H., Hassan, M. M., Mohammad, L. and Rupnow, T. (2010). Evaluation of the environmental effectiveness of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavements. *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board*, 2164(-1):46–51.
- Eggins, B.R., Palmer, F.L. and Bryne, J.A. (1997). Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Research*, 31(5):1223–1226.
- Elliott, E. T. (1994). The potential use of soil biotic activity as an indicator of productivity, sustainability and pollution. In: Pankhurst, C., Doube, B. M., Gupta, v. (Eds.) *Soil Biota. Management in Sustainable Farming Systems*. CSIRO, Australia, pp. 250–256.
- FHWA (Federal Highway Administration) (1996). Evaluation and management of highway runoff water quality. In: Report No. FHWA-PD-96-032, U.S. Department of Transportation, USA.
- Fritze, H., Vanhala, P., Pietikainen, J. and Malkonen, E. (1996). Vitality fertilization of Scots pine stands growing along a gradient of heavy metal pollution: short-term effects on microbial biomass and respiration rate of the humus layer. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354(5-6): 750–755.
- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. “Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol.*, C., 2000, 1, 1–21.
- Fuhrman, J. A. and Azam, F. (1982). Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterioplankton production in marine surface waters: Evaluation and field result, *Marine biology*, 66; 109–120.
- Getter, K.L., Rowe, D.B., Robertson, G.P., Cregg, B.M. and Andresen, J.A. (2009). Carbon sequestration potential of extensive green roofs. *Environmental Science and Technology*, 43:7564–7570
- Ghosh, M., Bandyopadhyay, M. and Mukherjee, A. (2010). Genotoxicity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles at two trophic levels: plant and human lymphocytes. *Chemosphere*, 81(10):1253–1262.
- Gianinazzi, S. (1991). Vesicular-arbuscular endomycorrhizas: cellular, biochemical and genetic aspects. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 35, 105–119.
- Goncalves, L.S., Rodrigues, R., do Amaral. Junior, A.T. and Karasawa, M. (2009). Heirloom tomato gene bank: assessing genetic divergence based on morphological, agronomic and molecular data using a Ward-modified location model. *Genet. Mol. Res.* 8: 364–374.
- Grandcolas, M., Cottineau, T., Louvet, A., Keller, N. and Keller, V. (2013). Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO₃-modified TiO₂ nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 138–139:128–140.
- Grimmond, C.S.B., Blackett, M., Best, M.J., Barlow, J., Baik, J.J., Belcher, S.E., Bohnenstengel, S.I., Calmet, I., Chen, F., Dandou, A., Fortuniak, K., Gouvea, M.L., Hamdi, R., Hendry, M., Kawai, T., Kawamoto, Y., Kondo, H., Krayenhoff, E.S., Lee, S.H., Loridan, T., Martilli, A., Masson, V., Miao, S., Oleson, K., Pigeon, G., Porson, A., Ryu, Y.H., Salamanca, F., Shashua-Bar, L., Steeneveld, G.J., Tombrou, M., Voogt, J., Young, D., Zhang, N. (2010). The international urban energy balance models comparison project: first results from phase 1. *Journal of applied meteorology and climatology*, 49(6): 1268–1292.
- Gupta, S.M. and Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16):1639–1657.
- Hamel, P. and Fletcher, T.D. (2014). The impact of stormwater source-control strategies on the
-

-
- (low) flow regime of urban catchments. *Water Science and Technology*, 69(4): 739–745.
- Han, H. and Bai, R. (2009). Buoyant photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(6):2891–2898.
- Halmann, M. (1978). Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 275:115–116.
- Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46:855–874.
- Hassan, M. M., Dylla, H., Asadi, S., Mohammad, L. N. and Cooper, S. (2012). Laboratory Evaluation of Environmental Performance of Photocatalytic Titanium Dioxide Warm-Mix Asphalt Pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(5):599–605.
- Hatch, d. J., Jarvis, S. C. and Reynolds, S. E. (1991). An assessment of the contribution of net mineralization to N cycling in grass swards using a field incubation method, *Plant and Soil*, 138: 23–32.
- Hongxiang, F., Gongxuan, L., Shuben, L. (1999). Kinetic and mechanism study on photocatalytic detoxification of Cr(VI) ions on TiO₂ catalyst. *Toxicological & Environmental Chemistry* 70: 333–347.
- Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66(6–7):185–297.
- Hossin, Z., Mustafa, G. and Komatsu, S. (2015). Plant Responses to Nanoparticle Stress. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(11):26644–26653.
- Hu, Y., Su, Z., Li, W., Li, J. and Ke, X. (2015.) Influence of Tree Species Composition and Community Structure on Carbon Density in a Subtropical Forest. *PloS one*, 10(8):e0136984.
- Huang, J., Xia, T., Li, A., Yu, B., Li, Q., Tu, Y., Zhang, W., Yi, Z., Peng, L. (2012). A rapid and consistent near infrared spectroscopic assay for biomass enzymatic digestibility upon various physical and chemical pretreatments in *Miscanthus*. *Bioresour Technol*, 121:274 - 281.
- Ibhadon, A. O. and Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications”. *Catalysts*. 3:182–218.
- Ibhadon, A.O., Yue, Y., Greenway, G.M., Falaras, P. and Tsoukleris, D. (2008). The photocatalytic activity of TiO₂ foam and surface modified binary oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197(2–3)321–328.
- Imahori, H., Mori, Y. and Matano, Y. (2003). Nanostructured artificial photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1):51–83.
- Inoue, T. A., Fujishima, S., Konishi, K. and Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277:637–638.
- Jackson, R.B., Banner, J.L., Jobbagy, E.G., Pockman, W.T. and Wal, D.H. (2002). Ecosystem carbon loss with woody plant invasion of grasslands. *Nature*, 418:623–626.
- Jenkins, J.C., Chojnacky, D.C., Heath, L.S., and Birdsey, R.A. (2004). Comprehensive database of diameter-based biomass regressions for North American tree species.
- Jenkinson, D. S., Hart, P. B. S., Rayner, J. N and Parry, L. C. (1987), Modelling the turnover of organic matter in long-term experiments at Rothamsted. *INTECOL Bull.* 15, 1–8.
- Jenkinson, D. S. and Ladd, J. N. (1981). Microbial biomass in soil: measurement and turnover, In: Paul, E. A., Ladd, J. N. (Eds.), *Soil Biochemistry*, volume 5. Dekker, New York, pp. 415–471.
-

-
- Jenkinson, D. S., Powlson, D. S., (1976), The effect of biocidal treatment on metabolism in soil: a method for measuring soil biomass, *Soil Biology and Biochemistry*, 8: 209–213.
- Jimoda, L.A. (2012). Effects of particulate matter on human health, *The ecosystem, Climate and Materials: A review. Working and Living Environmental Protection*, 9:27–45
- Jo, H. (2002). Impacts of urban greenspace on offsetting carbon emissions for middle Korea. *Journal of Environmental Management*, 64:115–126.
- Jo, H.K. and McPherson, E.G. (1995). Carbon storage and flux in urban residential green space. *Journal of Environmental Management* 45:109–133
- Jo, H.K. (2002). Impacts of urban greenspace on offsetting carbon emissions for middle Korea. *Journal of Environmental Management*, 64(2): 115–126.
- Jones, R. B., Gilmour, C. C., Stoner, D. L., Weir, M. M. and Tuttle, J. H. (1984). Comparison of methods to measure acute metal and organometal toxicity to natural aquatic microbial communities, *Applied and Environmental Microbiology*, 47: 1005–1011.
- Kalra, T. P. (1998). *Handbook of reference methods for plant analysis*, Soil and Plant analysis Council, Inc.
- Kamat, P.V. (2010). Graphene-based Nanoarchitectures. “Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support”. *J. Phys. Chem. Lett.* 1:520–527.
- Kamat, P. (2012). TiO₂ nanostructures: Recent physical chemistry advances. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 116:11849–11851.
- Kim, L. H. (2003). Determination of event mean concentrations and first flush criteria in urban runoff. *Environmental Engineering Research*, 8(4), 163–176.
- Kim L. H., Ko S. O., Jeong S. and Yoon J. (2007). Characteristics of washed-off pollutants and dynamic EMCs in parking lots and bridges during a storm. *Science of the Total Environment*, 376(1–3):178–184.
- Kirchman, D. K’Nees, e. and Hodson, r. (1985) Leucine incorporation and its potential as a measure of protein synthesis by bacteria in natural aquatic ecosystems, *Applied and Environmental Microbiology*, 49:559–607.
- Kobayashi, M. and Miyoshi, K., (2007). WO₃ - TiO₂ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH₃: Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability. *Appl. Catal. B-Environ.*, 72:253–261.
- Kohtani, S., Tomohiro, M., Tokumura, K. and Nakagaki, R. (2005). Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded BiVO₄ photocatalysts. *App. Cat. B: Env.* 58:265–272.
- Kucera, V. and Fitz, S. (1995). Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments. *Water, Air, & Soil Pollution*, 85:153–165.
- Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H. and Raskin, I. (1995). Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science and Technology*, 29: 1232–1238.
- Lau, S.L, Han, Y., Kang, J.H., Kayhanian, M. and Stenstro, M.K. (2009). Characteristics of highway stormwater runoff in Los Angeles: Metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Water Environment Research*, 81(3):308–318.
- Lee, C.W., Mahendra, S., Zodrow, K., Li, D., Tsai, Y.C., Braam, J. and Alvarez, P.J. (2010). Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(3):669–675.
-

-
- Lee S. Y., Lee E. J., Choi J. Y., Maniquiz M. C., Kang H. M. and Kim L. H. (2008). Determination of pollutant unit loads from various transportation landuses. In: Proceedings of the 12th International Conference on Integrated Diffuse Pollution Management. Khon Kaen, Thailand. August 24 - 29.
- Leu, S.Y., Babcock, R.W., Tzeng, C.J. and Stenstrom, M.K. (2009). Modeling the Performance of Hazardous Wastes Removal in Bioaugmented Activated Sludge Processes. *Water Environment Research*, 81(11):2309-2319.
- Leu, S.Y., Libra, J.A. and Stenstrom, M.K. (2010). Monitoring off-gas O₂/CO₂ to predict nitrification performance inactivated sludge processes. *Water Research*, 44(11):3434-3444.
- Leu, S.Y., Zhu, J., Gleisner, R., Sessions, J., Marrs, G. (2013). Robust Enzymatic Saccharification of a Douglas-fir Forest Harvest Residue by SPORL. *Biomass and Bioenergy*, 59:393-401.
- Liu, A., Egodawatta, P., Guan, Y. T. and Goonetilleke, A. (2013). Influence of rainfall and catchment characteristics on urban stormwater quality. *Science of the Total Environment*, 444:255-262.
- Lütz-Meindl, U. and Lütz, C. (2006). Analysis of element accumulation in cell wall attached and intracellular particles of snow algae by EELS and ESI. *Micron*, 37(5):452-458.
- Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X. and Wu, Y. (2006). Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry: B*, 110:20211-20216.
- Ma, J., Wu, H., Liu, Y., and He, H. (2014). Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Oxygen-Deficient TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(14):7434-7441.
- Ma, X., Geiser-Lee, J., Deng, Y. and Kolmakov, A. (2010). Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation. *Science of the total environment*, 408(16):3053-3061.
- Maynard, A.D., Baron, P.A., Foley, M., Shvedova, A.A., Kisin, E.R. and Castranova, V. (2004.) Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. *J Toxicol Environ Health-Part A* 67:87 - 107
- Mayerhofer, P., Weltschev, M., Trukenmüller, A. and Friedrich, R. (1995). A methodology for the economic assessment of material damage caused by SO₂ and NO_x emissions in Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85:2687-2692
- Mendoza, J. A., Kim, H. K., Park, H. K. and Park, K. Y. (2012). Photocatalytic reduction of carbon dioxide using Co₃O₄ nanoparticles under visible light irradiation. *Korean J. Chem. Eng.*, 29:1483-1486.
- Mills, A. and Leunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 1997, 22:417-425.
- Mohammadi, S.A. and Prasanna, B.M. (2003). Analysis of genetic diversity in crop plants - salient statistical tools and considerations. *Crop Sci.* 43: 1235-1248.
- Morgan, J.A., LeCain, D.R, Pendall, E., Blumenthal, D.M., Kimball, B.A., Carillo, Y., Williams, D.G., Heisler-White, J., Dijkstra, F.A., West, M. (2011). C4 grasses prosper as carbon dioxide eliminates desiccation in warmed semi-arid grasslands. *Nature*, 476:202-205
- Morgan, J.G, Paus, K.A, Hozalski, R.M., Gullliver, J.S. (2011). Sorption and release of dissolved pollutants via bioretention media, Minnesota Pollution Control Agency, St. Paul, MN.
- Morselli, L., Bernardi, E., Chiavari, C., and Brunoro, G. (2004). Corrosion of 85-5-5-5 bronze in
-

-
- natural and synthetic acid rain. *Applied Physics A Materials Science & processing*, A 79:363–367.
- Muller, A. K., Westergaard, K., Christensen, S. and Sorensen, S. J. (2001), The effect of long-term mercury pollution on the soil microbial community, *FEMS Microbiology Ecology*, 36:11–19.
- Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N.B., Filser, J., Miao, A.J. and Sigg, L. (2008). Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 17(5):372–386.
- Nguyen, N.H. and Hai, H. (2014). Photocatalytic removal of NO and NO₂ using titania nanotubes synthesized by hydrothermal method. *J. Env. Sci*, 26:1180–1187.
- Niachou, A., Papakonstantinou, K., Santamouris, M., Tsangrassoulis, A. and Mihalakakou, G. (2001). Analysis of the green roof thermal properties and investigation of its energy performance. *Energy and Buildings*, 33(7):719–729.
- Norvaišienė, R., Miniutaitė, R. and Stankevičius, V. (2008). Climatic and Air Pollution Effects on Building Facades. *Materials Science*. 9, 102–105.
- OECD. (2014). The Cost of Air Pollution : Health Impact of Road Transport. p80
- Ohama, Y. and van Gemert, D. (2011). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. Springer: London, UK, pp. 15–33.
- Park, Y., McDonald, K. J., and Choi, K.-S. (2013). Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chem. Soc. Rev.* 42:2321–2337.
- Penman, J., Gytarsky, M., Hiraishi, T., Krug, T., Kruger, D., Pipatti, R., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. and Wagner, F. (2003). Good Practice Guidance for land use, land-use change and forestry. Japan: Institute for the Global Environmental Strategies for the IPCC.
- Powlson, D. S. (1994). The soil microbial biomass: before, beyond and back. In: Ritz, K., Dighton, J., giller, G. E. (Eds.), *Beyond the biomass*. Wiley, Chichester, UK, pp. 3–20.
- Preston-Mafham, J., Boddy, L. and Randerson, P. F. (2002). Analysis of microbial community functional diversity using sole-carbon-source utilization profiles—a critique. *FEMS Microbiology Ecology*, 42: 1–14.
- Prieto-Mahaney, O.O., Murakami, N., Abe, R. and Ohtani, B. (2009). Correlation between photocatalytic activities and structural and physical properties of titanium dioxide powders. *Chem. Lett.* 38:238–239.
- Pirkanniemi, K. and Sillanpa, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. *Chemosphere* 48:1047–1060.
- Richards, B. N. (1987). *The Microbiology of Terrestrial Ecosystems*. Longman, Essex.
- Rodriguez-Navarro, C. and Sebastian, E. (1996). Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of The Total Environment*, 187:79–97
- Samreth, V., Chheng, K., Monda, Y., Kiyono, Y., Toriyama, J., Saito, S. and Ito, E. (2012). Tree biomass carbon stock estimation using permanent sampling plot data in different types of seasonal forests in Cambodia. *Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ*, 46(2):187–192.
- Sanquetta, C.R., Wojciechowski, J., Dalla Corte, A.P., Rodrigues, A.L. and Maas, G.C.B. (2013). On the use of data mining for estimating carbon storage in the trees. *Carbon balance and management*, 8(1):1–9.
- Sager, M., Chon, H.-T. and Marton, L. (2015). Spatial variation of contaminant elements of roadside dust samples from Budapest (Hungary) and Seoul (Republic of Korea), including Pt, Pd, and Ir. *Environ. Geochem. Health*. 2015, 37:191–193.
-

-
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N., (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2nd edition.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S. and Fernandez-Ibanez, P. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *J. App. Cat. B: Env.* 170–171:90–123.
- SCAN. 2000. SCAN-C 62:00 Water Retention Value, SCAN.
- Shi, J.P., Khan, A.A. and Harrison, R.M. (1999). Measurements of ultrafine particle concentration and size distribution in the urban atmosphere. *Science of the Total Environment*, 235(1):51–64.
- Schlöter, M., Dilly, O. and Munch, J. C. (2003). Indicators for evaluating soil quality. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 98: 255–262.
- Shaw, L. J. and Burns, R. G. (2003). Biodegradation of organic pollutants in rhizosphere. *Advances in Applied Microbiology*, 53: 1–60.
- Siddiqui, M.H., Al-Whaibi, M.H., Firoz, M., Al-Khaishany, M.Y. (2015). Role of nanoparticles in plants. In *Nanotechnology and Plant Sciences* (pp. 19–35). Springer International Publishing.
- Siddiqui, M.H., Al-Whaibi, M.H. and Mohammad, F. *Nanotechnology and Plant Sciences*.
- Sluiter, A., Hames, B., Hayman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Wolfe, J. (2008a). Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples laboratory analytical procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory.
- Sluiter, A., Hames, B. and Ruiz, R., et al. (2008). Determination of Structural Carbohydrates Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. 2011. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. (2008b). Determination of Ash in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. and Templeton, D. (2008). Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory.
- Smith, S. E. and Read, D. J. (1997). *Mycorrhizal Symbiosis*. Academic Press, London, pp. 605.
- Song, U., Shin, M., Lee, G., Roh, J., Kim, Y. and Lee, E.J. (2013). Functional analysis of TiO₂ nanoparticle toxicity in three plant species. *Biological trace element research*, 155(1):93–103.
- Souze, S.G.H., Carpentieri-Pípolo, V., Ruas, C.F. and Carvalho, V.P. (2008). Comparative analysis of genetic diversity among the maize inbred lines (*Zea mays* L.) obtained by studying genetic relationships in *Lactuca* spp. *Theoretical and Applied Genetics* 93: 1202 – 1210.
- Su, D., Wang, J., Tang, Y., Liu, C., Liu, L. and Han, X., (2011). Constructing WO₃/TiO₂ composite structure towards sufficient use of solare nergy. *Chem. Commun.* 47:4231–4233.
- Sudre, C.P., Leonardecz, E., Rodrigues, R. and Amaral Júnior, A.T. (2007). Genetic resources of vegetable crops: a survey in the Brazilian germplasm collections pictured through papers published in the journals of the Brazilian Society for Horticultural Science. *Hortic. Bras.* 25: 496–503.
- Tan, H., Zhao, Z., Niu, M., Mao, C., Cao, D., Cheng, D., Feng, P. and Sun, Z. (2014). A facile and versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity. *Nanoscale*, 6:10216–10223.
- Teoh, W.Y., Amal, R. and Scott, J. (2012). Progress in heterogenous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* 3:629–639.
-

- Temiz, A., Yildiz, U.C., Aydin, I., Eikenes, M., Alfredsen, G. and Çolakoglu, G. (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250(1):35-42.
- Tidblad, J., Kucera, V., Ferm, M., Kreislova, K., Brüggerhoff, S., Doytchinov, S., Screpanti, A., Grøntoft, T., Yates, T., de la Fuente, D., Roots, O., Lombardo, T., Simon, S., Faller, M., Kwiatkowski, L., Kobus, J., Varotsos, C., Tzanis, C., Krage, L., Schreiner, M., Melcher, M., Grancharov, I. and Karmanova, N. (2007). Effects of Air Pollution on Materials and Cultural Heritage: ICP Materials Celebrates 25 Years of Research. *International Journal of Corrosion*, Vol.2012
- Torney, F., Trewyn, B.G., Lin, V.S.Y. and Wang, K. (2007). Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nature Nanotechnology*, 2(5):295-300.
- Townshend, D. (2007). Study on green roof application in Hong Kong. Architectural Services Department HKSAR
- Vance, E. D., Brookes, P. C. and Jenkinson, D. S. (1987). An extraction method for measuring soil microbial biomass. *C. Soil Biology and Biochemistry*, 19: 703-707.
- VanWoert, N.D., Rowe, D.B., Andresen, J.A., Rugh, C.L., Fernandez, R.T. and Xiao, L. (2005). Green Roof Stormwater Retention This paper is a portion of a thesis submitted by N.D. VanWoert. *J. Environ. Qual.*, 34(3):1036-1044.
- Venkat Rao, N., Rajasekhar, M., Rao, G.C. (2014). Detrimental effect of Air pollution, Corrosion on Building Materials and Historical Structures. *American Journal of Engineering Research*, 3:359-364
- Wald, S., Wilke, C.R. and Blanch, H.W. (1984). Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 26(3):221-230.
- Walsh, C.J., Fletcher, T.D., Ladson, A.R. (2005). Stream restoration in urban catchments through redesigning stormwater systems: looking to the catchment to save the stream. *Journal of the North American Benthological Society*, 24(3): 690-705.
- Wang, I.C., Tai, L.A., Lee, D.D., Kanakamma, P.P., Shen, C.K.F., Luh, T.Y., Hwang, K.C. (1999). C60 and water-soluble fullerene derivatives as antioxidants against radical-initiated lipid peroxidation. *Journal of medicinal chemistry*, 42(22):4614-4620.
- Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P. (2006). Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science Technology* 40:4336 - 4345
- Woodall, C., Heath, L.S., Domke, G.M. and Nichols, M.C. (2011). Methods and equations for estimating aboveground volume, biomass, and carbon for trees in the US forest inventory, 2010: US Department of Agriculture, Forest Service, Northern Research Station.
- Xie, S., Qia, L. and Zhou, D. (2004). Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. *Atmospheric Environment*, 38, 4457-4466
- Xu, N., Zhang, W., Ren, S., Liu, F., Zhao, C., Liao, H., Xu, Z., Huang, J., Li, Q., Tu, Y., Yu, B., Wang, Y., Jiang, J., Qin, J. and Peng, L. (2012). Hemicelluloses negatively affect lignocellulose crystallinity for high biomass digestibility under NaOH and H₂SO₄ pretreatments in *Miscanthus*. *Biotechnology for biofuels*, 5(1):1.
- Zhang, J., Shao, X., Townsend, O.V. and Lynd, L.R. (2009). Simultaneous saccharification and co-fermentation of paper sludge to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* RWB222-Part I: kinetic

modeling and parameters.

- Zhang, Y., Fan, Y., Li, H. (2012). Influence of Simulated Acid Rain Corrosion on the Uniaxial Tensile Mechanical Properties of Concrete. *International Journal of Corrosion*.
- Zhang, Z., Wang, W., Shang, M. and Yin, W. (2010). Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO₄ photocatalyst. *Catal. Comm.*, 11:982–986.
- Zhang, W.X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J Nanopart Res* 5:323 - 332
- Zheng, L., Hong, F., Lu, S. and Liu, C. (2005). Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. *Biological trace element research*, 104(1):83–91.
- Yu, J., Zhang, Y. and Kudo, A. (2009). Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process. *J. Solid State Chem.* 182:223–228.

9. 뒷면지

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통과학기술원에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통과학기술원에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

ISBN 979-11-959712-1-3