

# 粒子狀 物質中 金屬成分의 密度分布

Density Distributions of Metallic Compounds in Particulate Matters

許 文 寧 \*      金 澄 春 \*\*      孫 東 憲 \*\*

Moon-Young Heo, Hyoung-Chun Kim, Dong-Hun Sohn

## Abstract

For identification and apportionment of sources emitting particulate matters in environment, the multi-elemental characterization of size-density fractionated particulate matters was carried out.

Eight types of samples were tested; soil, flyash released from burning of bunker-C oil, diesel oil, coal, and soft coal, urban road-way dust, urban dust fall, and airborne particulate matter. The fractions of particulate matters obtained by heavy liquid separation method with a series of dichloromethane-bromoform were then analyzed using atomic absorption spectrophotometry for Ni, Cr, Cu, Zn, Fe, Al, and Mg. Each sample showed a different concentration profile as a function of density, and a number of useful conclusions concerning characterization of elemental distribution were obtained. From the density distributions of elements in soil, the maximum value was found for all elements in the density range of  $2.2 \sim 2.9 \text{g.cm}^{-3}$ , including the density of  $\text{SiO}_2$ .

However, the distribution of metallic compounds with the density lower than  $2.2 \text{g.cm}^{-3}$  was prevalent in urban roadway dust, urban dust fall, and airborne particulate matter. And the density distribution curves of these urban dusts also have the higher distribution at the density of  $2.2 \sim 2.9 \text{g.cm}^{-3}$ , including the density of wind-blown silica. This tendency generally was prevalent in the natural source elements, such as Al, Fe, Mn, and Mg.

The maximum values were found in the density ranges of  $1.3 \sim 2.2 \text{g.cm}^{-3}$  and  $2.9 \text{g.cm}^{-3}$  from the density distribution of elements in oil fired flyash. These distributions of anthropogenic source elements, such as Zn, Ni, Cu, and Cr were higher predominately than those of natural source elements.

And the higher distribution was found in the density range of  $2.2 \sim 2.9 \text{g.cm}^{-3}$  from the density distribution of elements in coal and soft-coal fired flyash. These distributions showed similar patterns to soil. But anthropogenic source elements somewhat predominated at the density ranges of  $1.3 \sim 2.2 \text{g.cm}^{-3}$  and  $2.9 \text{g.cm}^{-3}$  to soil.

Therefore the higher distribution of anthropogenic source elements in the density ranges of  $1.3 \sim 2.2 \text{g.cm}^{-3}$  and  $2.9 \text{g.cm}^{-3}$  was considered as anthropogenic origin.

\* 강원대학교 약학과 Department of pharmacy, Kang-Weon National University, Chuncheon 200

\*\* 중앙대학교 약대대학 College of pharmacy, Chung-Ang University, Seoul 150

# 1. 서 론

환경중에는 각종 입자상물질들이 존재하고 있다. 일차입자로서는 해염입자, 토양입자등의 자연발생원에서 유래하는 물질과 각종 화석연료의 연소 및 공장활동 등의 인위발생원에서 배출되는 물질들이 있고, 이차입자로서는 기체로서 방출된 물질이 다양한 화학반응에 의하여 입자상물질로 변환된 것들이다.<sup>1~2)</sup> 이러한 일차, 이차입자상물질들이 자연환경을오염시킴으로서 인체에는 진폐, Allergy 성질환, 피부질환, 점막성질환, 발암 등의 생리적 유해성을 유발시키고 있어서 최근 환경중 가스상물질과 함께 더욱 주목받고 있다.<sup>3~6)</sup>

특히 대기부유분진은 여러가지 금속성분과 유기물질 등이 혼재되어 있는 미세입자들로 구성된 입자의 집합체로서, 중금속 및 다환방향족탄화수소 등에 대한 독성과 발암성물질이 검출되고 있어 대기오염에서 많은 연구의 대상물질이다.<sup>7)</sup> 한편 대기로부터 자연침강에 의해 낙하되는 비교적 조대입자로 구성되어 있는 강하분진에도 각종 유해독성 물질이 혼재되어 있다. 또한 대도시의 교통량이 많은 도로연변의 분진에서도 중금속 및 benzo(a) pyrene 등의 유기물질이 혼재되어<sup>8~9)</sup> 있으므로 이와 같은 환경속에 살고 있는 인간에게 입자상물질에 의한 건강장해를 가져다 주고 있다.

도시환경중에 존재하는 입자상물질들은 주로 토양입자 및 고정배출원과 이동배출원에서 사용하고 있는 화석연료연소분진에서 발생되고 있다. 특히 화석연료연소분진중에는 연료의 조성 및 연소방법 등에 따라 성분함량이 다르겠지만, 금속을 비롯한 다종다양한 환경오염물질이 함유되어 있으며, 입자 자체의 입경, 형상, 색조, 표면상태, 조성 등 이화학적 성상이 서로 다른 매우 복잡한 혼합물이다.<sup>10~11)</sup> 따라서 이러한 특성에 의하여 환경에 미치는 영향도 다르며, 부하량도 다르다.<sup>12)</sup>

최근에는 Andersen high volume air sampler를 비롯한 입경분포측정법이 발달하여 대기중 금속은 2 $\mu$ m를 경계로 하여 bimodal 입경분포를 나타내고 소입경측에는 인위발생원에 의

한 금속, 대입경측에는 자연발생원에 의한 금속들이 많이 분포하고 있다는 사실이 밝혀졌다.<sup>13~14)</sup> 이러한 입경에 따른 입자상물질중 금속의 분포특성은 발생원을 파악할 수 있는 좋은 해석방법이다. 그러나 최근까지 입자상물질의 밀도분포에 관한 연구<sup>15~20)</sup>는 많지않다.

이에 본 연구에서는 토양, 도시환경분진(도로분진, 강하분진, 부유분진) 및 화석연료연소분진(무연탄, 유연탄, 벙커C-유, 디젤유)을 표본시료로 하여 입경-밀도분리후 각 분획 중 금속함량을 측정하여 금속성분에 대한 특성화를 시도하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 장 치

#### 2.1.1 금속분석용 장치

Atomic absorption spectrophotometer :  
Perkin-Elmer, model 2308

#### 2.1.2 편광현미경

Leitz polarizing microscope, HM-POL

#### 2.1.3 대기부유분진포집장치

① 포집장치 : Andersen high volume air sampler (Dylec, model AH600 - 柴田化學 model HVC 1000)

② 포집 filter : Back-up filter (Polystyrene filter : Delbag 社製 Microsorban91)

### 2.2 시 약

#### 2.2.1 밀도분리용 시약

① Dichloromethane (density 1.3g/cm<sup>3</sup>) : 關東化學製 (특급)

② Bromoform (density 2.9g/cm<sup>3</sup>) : 和光純藥製 (특급)

#### 2.2.2 금속분석용 시약

① 금속표준원액 : 關東化學製 원자흡광분석용 Pb, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Fe, Al, K, Mg 표준원액 (1,000ppm)

② HCl : 和光純藥 (원자흡광분석용)

③ HNO<sub>3</sub> : 和光純藥 (원자흡광분석용)

### 2.3 시료의 채취

실험에 사용한 표본시료중 토양은 인위적으로 오염되어 있는 도시환경분진과 비교하기 위하여 강원도 춘천시 효자동에서 채취하였으며, 도로분진은 교통량이 많고 인근 대단위 아파트단지가 조성되어 있는 서울특별시 강남구 고속버스터미널 앞 도로변에서 채취하였다. 강하분진은 도로분진과 거의 위치가 같은 서울특별시 강남구 반포주공 2단지 아파트 5층 옥상에서 polyethylene 제 dust jar를 설치하여 1984.7.16~8.16까지 1개월간 채취하였다.

대기부유분진은 Andersen high volume air sampler를 사용하여 서울특별시 동작구 흑석동 중앙대학교 약학대학 4층 옥상에서 1984년 8월 17일, polystyrene back-up filter (8" × 10")만 장착하여 72시간 1.1 μm이상의 입자를 포집하였다. 포집량의 산출은 polystyrene filter를 포집 전에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 포화수용액의 항온항습 데시케이터(온도 25°C, 습도 50%) 내에 보관하여 항량이 되게 한 후 칭량하였으며, 포집후는 상기 데시케이터내에 24시간 보관후 칭량하여 전후의 중량차에 의해 포집량을 산출하였다.

한편 각종 화석연료연소분진표본 시료들의 성상을 표 1에 나타내었다. 벙커 - C 유연소분진은 서울특별시 강남구 葉아파트단지내 대형보일러에서 채취하였고, 디젤유연소분진은 고속버스터미널에 주차하고 있는 대형 디젤엔진버스의 배기파이프에서 채취하였다. 또한 무연탄연소분진은 삼척화력발전소에서, 유연탄연소분진은 고정화력발전소에서 각각 채집하였다.

Table 1. Description of particulate matter samples

	bunker-C oil fired flyash	diesel oil fired flyash	coal fired flyash	soft-coal fired flyash
combustion	bunker-C oil boiler in Korea	diesel engine of bus	power plant in Korea	power plant in Korea
original fuel	bunker-C oil	diesel oil	coal 54.1% bunker-C 36.9% coke 9.0%	soft-coal
collection	cyclone	exhaust pipe	electrostatic precipitator	electrostatic precipitator
color	black	black	gray	white gray

### 2.4 입경밀도분리

입경밀도분리에 있어서 먼저 입경분리를 실시하고 그 다음 밀도분리를 실시하였다. 입경분리에는 표준체 (Lambard Road, Modern Factory Estate, U.K)를 사용하였으며 시료를 425 μm, 250 μm, 150 μm, 75 μm의 4종 sieve에 넣은 후 밀폐하고 용매추출용 진탕기 위에 고정하고, 30~120분간 진탕시켜 입경분리하고 425 μm이상 입자는 제거하였다. 분리된 중량을 측정하여 중액분리법<sup>16-20)</sup>에 따라 밀도분리를 행하였다. 시료로부터 금속의 용출을 방지하기 위하여, dichlorormethane과 bromoform 및 그 밀도기지의 혼합액을 사용하였다. 본 실험의 밀도분리중액의 밀도는 1.3 g/cm<sup>3</sup>, 2.2 g/cm<sup>3</sup>, 2.9 g/cm<sup>3</sup> 가지를 사용하였다.

밀도분리방법은 일정밀도의 중액 중에 분진을 분산시키면 분진의 밀도가 중액의 밀도보다 작으면 부상하고, 크면 침강하는 성질을 이용하여 중액의 밀도가 낮은 것부터 시작하여 부상성분을 분별하여 각 입자상물질 표본 시료를 밀도 1.3 g/cm<sup>3</sup>이하, 1.3~2.2 g/cm<sup>3</sup>, 2.2~2.9 g/cm<sup>3</sup> 및 2.9 g/cm<sup>3</sup>이상의 4 단계로 밀도분리 분석을 연는다.

상세한 밀도분리조작은 부유분진을 제외한 분말시료들을 일정량(약 100mg 내외) 10ml의 원침관에 넣고 dichloromethane 8ml를 가하고 초음파발생장치를 사용하여 중액 중 분말시료를 분산시킨 후 2,500 rpm으로 20분간 원심분리하여 부상성분 및 중액을 미리 건조칭량된 비이커에 넣고 원침관 기벽에 분말시료가 부착되어 있을 때는 기벽을 여지로 닦아 내어 부착물을 비이커에 dichloromethane으로 씻어 넣은 후, 다음 단계의 밀도가 더 큰 중액을 8ml 가하고 동일한 조작을 반복하여 밀도분리를 하였다. 한편 대기부유분진은 polystyrene 상에 포집되었기 때문에 φ46 mm의 punch로 여지를 잘라내어 dichloromethane 8ml에 용해시킨 후 상기조작과 동일하게 실시하여 밀도분리를 하였다. 밀도별로 분리한 입자상물질들은 중액 중에 현탁되어 있으므로 가능한 낮은 온도에서 중액을 휘산시키고 데시케이터에 방냉 후 칭량하여 전후의 중량차를 밀도분리된 입자상물질시료의 중량으

로 하였다.

## 2.5 금속분석

점액의 조제는 밀도분리된 입자상물질에  $\text{HNO}_3$  15 ml,  $\text{HCl}$  5 ml 및 증류수 20 ml를 가하여 서서히 가온하여 그 증발건고물을  $\text{HNO}_3$  (1+19) 10 ml에 용해시킨 후, 여과하고 잔사 및 용기내벽을 증류수로 세척한 후 증류수를 가하여 25.0 ml로 한 후, atomic absorption spectrophotometry<sup>21)</sup>에 의해 Pb, Ni, Cr, Mn, Zn, Cu, Fe, Al, Mg, K을 정량하였으며 이 때 사용한 표준용액의 최종  $\text{HNO}_3$  농도는 모두  $\text{HNO}_3$  (2+98)로 맞추어서 점량선을 작성 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 입자상물질의 입경밀도분포 및 현미경적 관찰

#### 3.1.1 입경밀도분포

입경밀도 분리한 각종 입자상물질의 입경밀도 분포표를 그림 1에 나타내었다. 시료의 입경  $150 \mu\text{m}$ 이하, 밀도  $2.29 \text{ g/cm}^3$ 이하를 소입경저밀도군으로, 입경  $150 \mu\text{m}$ 이하, 밀도  $2.29 \text{ g/cm}^3$ 이상을 소입경고밀도군, 입경  $150-425 \mu\text{m}$ , 밀도  $2.2 \text{ g/cm}^3$ 이상을 대입경고밀도군이라고 구분해 볼 때, 토양은 대입경고밀도군이 59%, 소입경고밀도군이 38%로서, 대입경고밀도군의 분포가 크다. 한편, 토양과 각종 이동배출원 및 고정배출원에서 방출된 입자상물질이 혼재되어 있다고 생각되는 도로분진은 대입경고밀도군이 35%로 감소되고 소입경고밀도군이 56%로 증가되어 있다. 또한 각종 미세부유입자가 포집되는 대기부유분진은 소입경저밀도군이 54%이며, 소입경고밀도군이 46% 분포하고 있다.

비교적 대기부유분진보다 조대입자로 구성되어 있으나 주로  $100 \mu\text{m}$ 이하 입자로 구성되어 있는 강하분진은 대입경고밀도군은 5%로서 적고, 소입경고밀도군이 70%, 소입경저밀도군이 21% 분포되고 있다.

즉 도시환경분진(도로분진, 강하분진, 대기부유분진)에서는 토양과 비교하여 대입경고밀도군

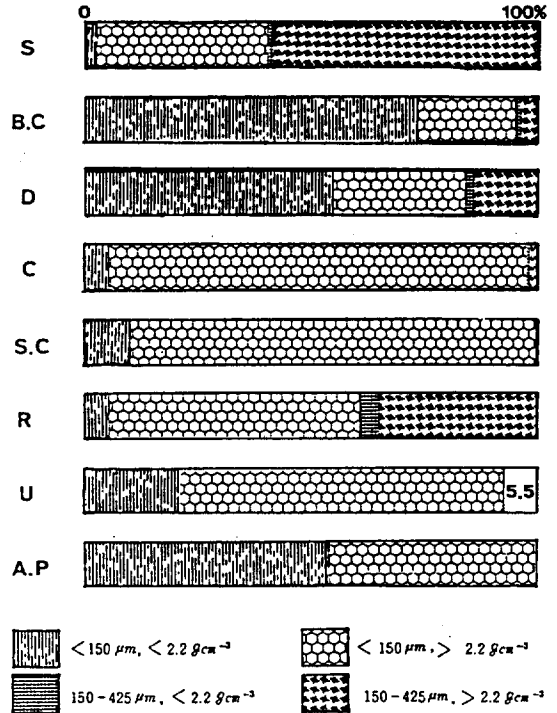


Fig.1 Distributions of particle size-density fractions of particulate matter (S: soil, B.C: bunker-c oil fired fly ash, D: diesel oil fired fly ash, C: coal fired fly ash, S.C: soft-coal fired fly ash, R: urban roadway dust, U: urban dust fall, A.P: airborne particulate)

감소, 소입경고밀도군 증가, 소입경저밀도군 증가 추세가 나타나고 있다. 이러한 원인으로는 토양에 각종 화석연료의 분진 등 인위적 발생원에서 유래되는 입자상물질이 혼재되어 있기 때문이다. 유류연소분진은 소입경저밀도군이 벙커-C 유류연소분진 73%, 디젤 유류연소분진 55%로서 분포가 매우 크고, 소입경고밀도군이 벙커-C 유류연소분진에 있어서 22%, 디젤 유류연소분진에 있어서 29%를 점하고 있으므로 이러한 입자상물질들이 도시환경분진으로 유래될 경우 토양입자의 전형적 입경밀도분포에 있어서 소입경저밀도 증가현상을 일으킬 것이며, 무연탄연소분진 및 유연탄연소분진에서는 소입경고밀도군이 각각 93%, 90%로서 특징적으로 많이 분포하여, 소입경저밀도군이 각각 5%, 10%로서 유류연소분진의 입경밀도 분포에 비하여 역전되어 있는 듯한 특징을 보여 주고 있다. 이러한 석탄유연

소분진이 도시환경분진에 유래될 경우에는 소입경고밀도군의 증가현상을 일으킬 것이라 생각된다. 이러한 입자상물질의 입경밀도 분포를 봄으로써 도시환경분진의 토양입자 등의 자연발생원 기여와 화석연료연소분진 등의 인위발생원에서의 영향을 살펴 볼 수 있다.

### 3.1.2 형태관찰

입자상 물질들의 형태관찰에서 광학현미경 및 주사형전자현미경 (SEM)을 사용한 보고들이 있다.<sup>20), 22)</sup> 금번 연구에서는 도시환경분진 중의 토양입자에 주목하여 광물류 관찰에 용이한 편광현미경을 사용하여 관찰하였다. 토양입자는 석영, 장석, 운모류 등의 광물이 대부분이며 도로분진은 이들 광물 이외에 흑색 탄소입자의 응집체들이 많이 분포하였다. 한편 대기부유분진과 강하분진에서는 흑색 탄소입자의 응집체들이 많이 분포하였다.

Henry 등<sup>22)</sup>의 주사형 전자현미경적 관찰에 의하면 유류연소분진들은 "open and porous structure"를 가지고 있는 탄소입자로 구성되어 있다고 알려져 있다. 이들 탄소입자는 밀도  $2.2\text{ g/cm}^3$ 이하의 저밀도이기 때문에 저밀도분획에 많이 분포되어 있다고 생각된다. 한편 석탄류연소분진은 Si, Al 등이 주성분이라고 알려져 있는 투명한 구형입자들이 보이며, 탄소를 주성분으로 하는 미연탄소의 흑색입자도 보이고 있다. 대부분 "closed glass structure"를 가지고 있기 때문에 고밀도분획에 많이 분포하고 있다고 생각된다.

이와 같은 편광현미경관찰에서는 특히 광물류가 잘 검색되기 때문에 도시환경분진 중 토양입자 등의 영향을 고찰해 볼 수 있는 자료가 될 수 있다고 본다. 대기부유분진의 경우에는 흑색 탄소입자의 응집체가 적은 것이 관찰되었다. 이는 화석연료의 소비가 많지 않은 하절기의 주거지역에서 채취되었기 때문에 토양광물류의 영향이 많이 받고 있는 것 같다.

### 3.2 입자상물질중 금속성분의 입경밀도분포

그림 2~그림 9까지 시료별 금속성분의 밀도분포곡선을 나타내었으며 그림 10은 입자상물질

의 밀도분포곡선을 나타내었다. 시료별로 고찰해 보면 다음과 같다.

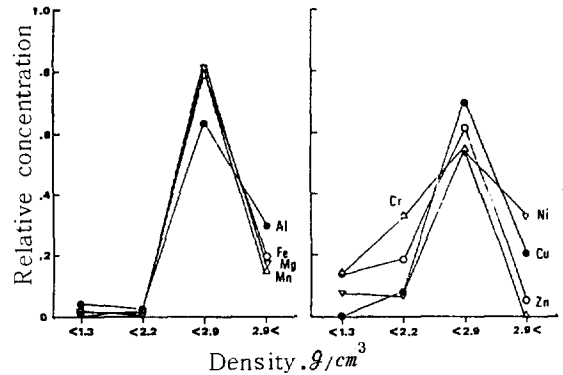


Fig.2 Density distributions of trace metallic compounds in soil

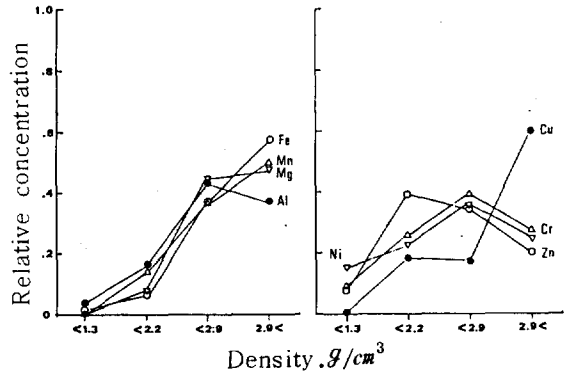


Fig.3 Density distributions of trace metallic compounds in urban roadway dust

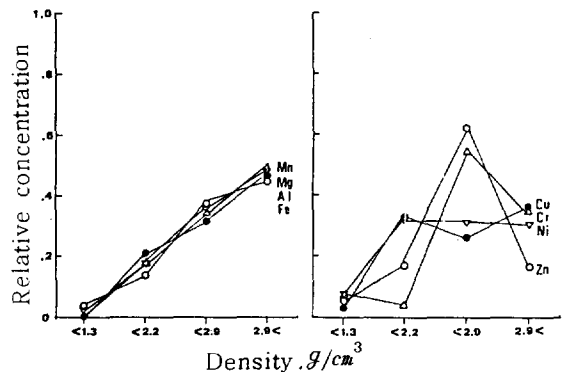


Fig.4 Density distributions of trace metallic compounds in urban dust fall

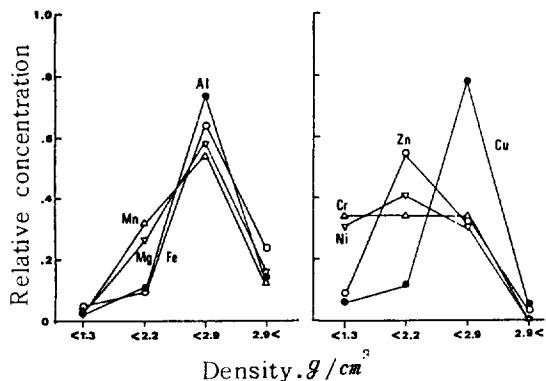


Fig.5 Density distributions of trace metallic compounds in airborne particulate matter

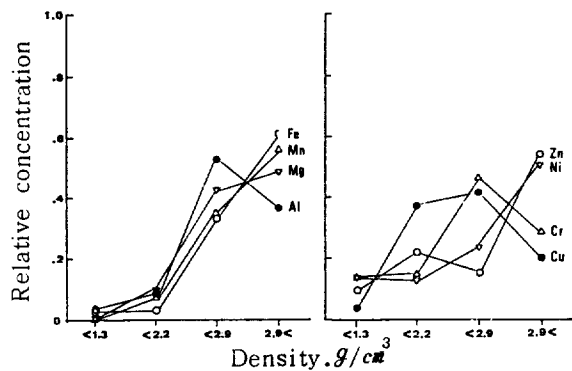


Fig.8 Density distributions of trace metallic compounds in coal flyash

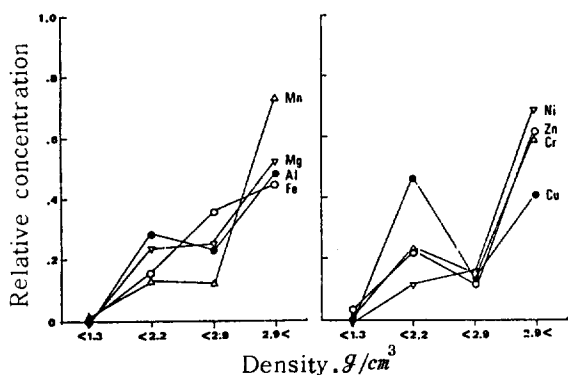


Fig.6 Density distributions of trace metallic compounds in bunker-C oil fired flyash.

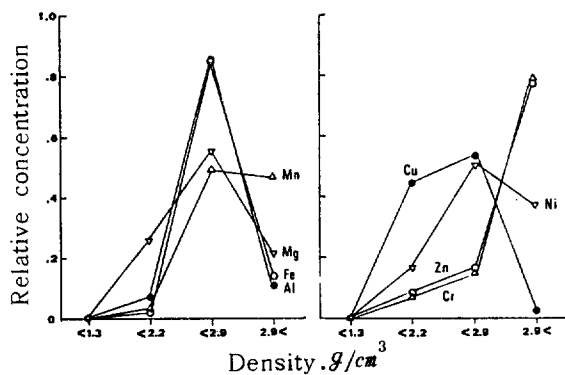


Fig.9 Density distributions of trace metallic compounds in soft coal flyash

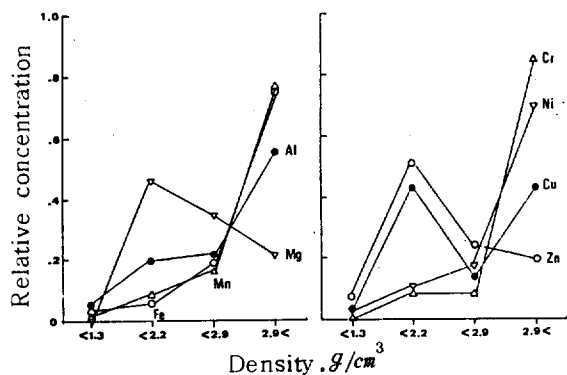


Fig.7 Density distributions of trace metallic compounds in diesel oil flyash

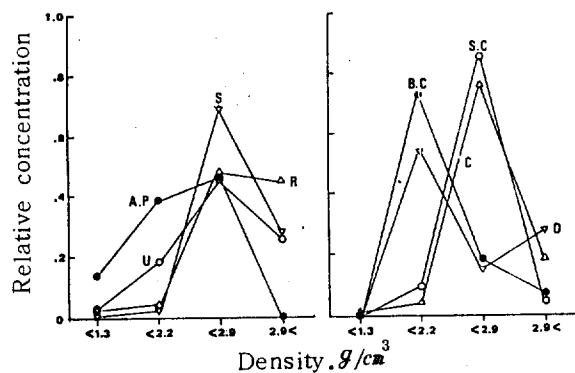


Fig.10 Mass distributions of to the physically fractionated as a function of density. (S: soil, R: urban roadway dust, A.P: airborne particulate matter, U: urban dust fall, S.C: soft-coal fired flyash, C: coal fired flyash, B: bunker-C oil fired flyash, D: diesel oil fired flyash)

### 3.2.1 토 양

자연발생원으로서 영향이 큰 Al, Fe, Mg, Mn은 그림 2를 살펴볼 때 밀도  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 의 분획에 65%, 80%, 81%, 82%로서 peak를 이루고 있는 분포를 보여주고 있으나, 반면 밀도  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 의 분획에는 매우 적은 분포를 보여주고 있다. 밀도  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상에서는 각각 30%, 19%, 16%, 15% 정도 분포하고 있다.

한편 인위발생원으로서 영향이 큰 Cr, Ni, Cu, Zn 등도  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  분획에 역시 높은 편이나 약간 감소되어 있고  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이하의 저밀도 분획에서 약간 증가되고 있는 분포를 보여주고 있다. 즉 인위발생원 금속들은  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  분획에서 자연발생원 금속보다 약간 감소되는 반면,  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  분획에서 약간 증가하는 차이를 보여주고 있다.

그림 10에서 토양입자의 밀도분포는  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 에서 69%의 peak를 형성하며  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상에서 28% 정도 분포하고 있다. 토양의 주성분으로 되어 있는  $\text{SiO}_2$ 의 밀도는 2.65 이므로 밀도  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 에서의 peak는 토양입자에 수반된 성분에 기인하는 것이다. 토양중 원래부터 존재하는 금속은 토양주성분인  $\text{SiO}_2$  입자 등에 강하게 부착(결합)되어 있으므로 중액처리에 의한 밀도분리 과정에서도 탈리되지 않고  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  분획에 다량 존재하는 것 같다. 杉前<sup>16-18)</sup>도 토양중 금속성분은 일반적으로 밀도  $2.7 \text{ g/cm}^3$  부근과  $3.3 \text{ g/cm}^3$  이상이 주성분이라고 한 바 거의 일치하고 있다.

### 3.2.2 도시환경분진

그림 3의 도로분진중 금속의 밀도분포와 토양을 비교해 보면, Fe, Mn, Mg, Al 모두  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 의 peak가 각각 36%, 36%, 45%, 43%로 감소되고 있으며 그대신  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이상의 저밀도 분획의 약간 증가,  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상의 고밀도 분획이 각각 57%, 49%, 47%, 37%로 증가하고 있다. 이러한 고밀도 분획에서의 증가는 밀도가 높은 금속산화물, 금속분 등이 혼재되어 있기 때문이라고 생각된다. 각종 화석연료의 연소시 금속들은 금속산화물의 fume 상태

로 대기중에 방출되며 토양의  $\text{SiO}_2$  입자에 약한 부착력으로 달라붙어 있는 상태이기 때문에 중액처리 밀도분리에 의해서 탈리되어 자기 고유의 밀도쪽으로 이행된다고 생각된다.

일반적으로 각종 금속산화물의 밀도<sup>23)</sup>는 커서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.24,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  5.1,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  3.097, MnO 5.44, ZnO 5.67,  $\text{ZnSO}_4$  3.54, CuO 6.4,  $\text{CuSO}_4$   $3.063 \text{ g/cm}^3$  등이다. 이와 같은 각종 금속산화물의 혼재는 결과적으로 밀도  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상에서의 증가현상을 보여준다고 생각된다. 그러나 이러한 밀도가 큰 각종 산화물의 미세입자들 중 일부는 탄소입자 등의 저밀도에 영향을 주지 않을 만큼 부착된 채로 존재하여  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  분획으로 이행되는 것으로도 추정된다.

杉前<sup>16-18)</sup>은 금속성분의 저밀도에서의 존재를 ① 금속효소 등의 유기 성분의 존재 ② 저밀도탄소질에의 부착체로서의 존재 ③ 입자의 공동(void space)화에 의한 저밀도화가 원인으로 추정하고 있다.

한편 인위발생원 기여가 큰 금속들은 Ni, Cu, Cr, Zn 등의  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  분획에서는 각각 37%, 17%, 40%, 34%로 토양보다 훨씬 감소되어 있고, 반면에  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 의 저밀도 분획에서 증가되어 약간의 peak가 형성될 분포를 보이고 있음이 주목된다.

그림 4의 강하분진에서도 Fe, Mn, Mg, Al의  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak가 약간 감소되고  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이하의 증가 현상을 보여주고 있다. Ni, Cu, Cr, Zn의  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak 감소,  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이하의 증가현상을 보여주고 있다. 그림 5의 대기부유분진에서는 토양과 유사한 분포이나 자연발생원 기여가 큰 금속이  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak가 약간 감소,  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이하가 약간 증가하고 있다. 인위발생원 기여가 큰 금속은 Cu를 제외하고  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak가 매우 감소하고 있으며  $2.2 \text{ g/cm}^3$  이하의 많은 증가가 보이고 있다. 즉 토양 입자와 인위발생원이 혼재되어 있는 도시환경분진의 밀도분포를 비교해 보면 자연발생원 금속의 경우 도시환경분진에 있어서 토양 특유의  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak가 약간 감소하고,  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 의 저밀도 분획에서 약간의 증가

현상이 나타나는데 비하여 인위발생원 금속들은 일반적으로  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  분획의 감소폭과,  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획의 증가폭이 자연발생원 금속보다 큰 것을 알 수 있다.

### 3.2.3 화석연료 연소분진

#### ① 유류연소분진

그림 6의 벅커-C유 연소분진은 자연발생원 금속인 Fe, Mn, Al, Mg이 토양 중 이들 금속이 전형적 peak를 보이는  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  분획에서 각각 37%, 13%, 23%, 24%로서 급격한 감소 및  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획에서는 토양보다 훨씬 증가하는 경향을 보이고 있다. Ni, Zn, Cr, Cu은  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$ 에서 각각 16%, 14%, 16%, 13%로서 역시 급격히 감소하는 현상과 더불어  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 에서는 Cr만 제외하고 Cu, Zn, Ni이 각각 46%, 23%, 14%로 증가하고 있다.

그림 7의 디젤유연소분진은 Al, Mg, Mn, Fe에서  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  분획이 각각 21%, 34%, 15%, 19%로 급격히 감소하고 있으며  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 에서는 각각 20%, 46%, 8%, 6%로 토양보다 약간 증가하고 있다. 한편 Cr, Ni, Cu, Zn에 있어서는  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$ 에서 7%, 17%, 14%, 23%로 급격히 감소하고,  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 에서는 Cr을 제외하고 10%, 40%, 51%로서 증가하고 있다.

이러한 밀도분포 특성이외에 유류연소 분진은  $2.9g/cm^3$  이상의 고밀도 분획에서는 토양에 비하여 대부분 금속이 매우 증가하는 현상도 나타난다.

유류연소분진은 주로 탄소입자의 응집체(uncombined partially graphite particle carbon)이며, 분진중 금속화합물은 중액처리 밀도분리도중 탈리되어 금속산화물 전형의 밀도로 이행되든가 일부는 부착된 채로 저밀도로 이행되기 때문에  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$ 의 분획에는 거의 존재하지 않고  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 의 분획과  $2.9g/cm^3$  이상의 분획에 대부분 분포하고 있는 특성을 가지고 있다. 그러므로 유류연소분진들이 도시환경분진에 혼재되어 있을 경우 각종 금속성분에 있어서

토양의 전형적  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  peak는 감소되고  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획의 증가,  $2.9g/cm^3$  이상의 증가현상을 야기시킬 것이다. 그러므로 유류연소 분진중  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획 및  $2.9g/cm^3$  이상 분획에 다량 함유되어 있는 Ni, Cr, Cu, Zn, 등이 도시환경분진으로 이행되면 토양에 비하여  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획 및  $2.9g/cm^3$  이상 분획에서의 인위발생원 금속분포가 커질 것이다. 이러한 현상은 강하분진과 도로분진에서 잘 보여주고 있으며, 부유분진은  $2.9g/cm^3$  이상의 고밀도 분획에서의 증가현상은 부유분진의 저밀도(소입경) 특성때문에 나타나지 않는다.

한편 그림 10에서 유류연소분진의 밀도분포를 살펴보면  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  peak가 있으며 이 peak는 저밀도의 흑색탄소 입자들이다.

#### ② 석탄연소분진

그림 8의 무연탄연소분진은 Mn, Mg, Al, Fe가  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  분획에서 37%, 42%, 53%, 36%로서 토양에서 보다 감소하고 있으나,  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획에서는 약간 증가하고 있다. Cr을 제외한 Zn, Ni, Cu가  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$ 에서 16%, 23%, 41%로 감소했으며  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 에서도 Cr를 제외하고 유류연소분진처럼 토양과 매우 다른 양상을 보여주고 있지 못하다. 다만 고밀도인  $2.9g/cm^3$  이상 분획에서는 토양보다 증가하고 있으나 역시 유류연소분진보다는 그 증가폭이 작다. 그림 9의 유연탄연소분진은 Mn, Mg만이  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$  분획에서 각각 50%, 54%로서 약간 감소하는 정도일뿐 토양과 유사하며  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$  분획에서도 Mg만 25%로 증가하며,  $2.9g/cm^3$  이상 분획도 Mn만 47%로 증가할 뿐 토양중 자연발생원 금속의 밀도분포와 거의 유사하다. 또한 인위발생원 금속중 Zn, Cr은  $2.2 \sim 2.9g/cm^3$ 에서 15%, 15%로 감소를 보이고 있고,  $1.3 \sim 2.2g/cm^3$ 에서는 Cu, Ni, Zn, Cr 모두 각각 44%, 16%, 8%, 7%로 증가하고 있다.

이상을 종합해 볼 때, 유연탄연소분진에서 자연발생원 금속의 경우는 토양과 유사한 밀도분포



이며, 인위발생원 금속의 경우는 금속에 따라  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  peak가 감소하고  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  peak가 증가하는 밀도분포를 보여주고 있다.

그러나 같은 석탄연소분진인 무연탄연소분진에서는 시료가 무연탄-중유혼소분진이기 때문에 유연탄연소분진 보다는 유류연소분진 쪽에 가까운 것을 볼 수 있다. 즉, 인위발생원 금속들의  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  분획에서 Cu, Ni, Zn, Cr 모두 유연탄분진보다 그 상승폭이 크다. 그러므로 석탄연소분진의 금속성분 밀도분포 특성은 토양과 유류연소분진과는 크게 달라서 오히려 토양과 유사하지만, 인위발생원 금속의 밀도분포에서 다른 특성이 나타나고 있다.

그림 10에서 석탄연소분진의 밀도분포를 살펴보면 유류연소분진과는 달리 토양의 전형적 peak인  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  분획에 peak가 있다.

이것은 Fisher 등<sup>24)</sup>, 小沼 등<sup>20)</sup>이 석탄 flyash를 SEM/EDS로 관찰한 것처럼 석탄연소분진 중 많은 입자는 中空(void space)로 되어있기 때문에 이들 입자들의 저밀도화가 일어나는 것으로 생각된다.

석탄중 점토질광물 ( $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ), silica ( $\text{SiO}_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), pyrite ( $\text{FeS}$ ) 등이 고온상태에서 mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), lime ( $\text{CaO}$ ), hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 등으로 변화될 때 mullite 질과 같은 용점이 낮은 것 (density  $3.25 \text{ g/cm}^3$ , m.p.  $1,750^\circ\text{C}$ ) 들은 쉽게 용융되면서 입자내부로부터 발생한 가스성분에 의해 풍선처럼 부풀어 올라 투명한 백색구형의 중공입자 (cenosphere particle)가 되어 원래의 밀도보다 낮은  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이하 분획에 분포하게 되는 것으로 생각된다.

지금까지 각종 입자상물질 중 금속성분의 밀도분포에 대하여 고찰해 보았다. 각종 시료의 금속성분 밀도분포 특성에서 자연발생원 금속의 밀도분포 변화보다 적었으며, 인위발생원 금속들은 토양에 비하여  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획의 증가현상 및  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ 에서의 대폭 감소현상을 보여주고 있다.

그러므로 도시환경분진 중 Ni, Cr, Cu, Zn 등이  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  분획 및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에서 토양보다 많은 분포를 나타낸다면, 이들 금속이 인위적 요인으로 유래되었다는 사실을 명확하게 해 줄 수 있다고 생각된다.

#### 4. 결 론

환경중에 방출된 입자상물질의 발생원을 동정하고 기여율을 추정하기 위하여 토양, 벙커-C 유 연소분진, 디젤유 연소분진, 무연탄 연소분진, 유연탄 연소분진, 도로분진, 강하분진 및 대기부유분진 등에 함유된 금속성분을 중액분리법에 의하여 밀도분리하였다. Dichloromethane, bromoform 및 그 혼합액을 사용하여 밀도  $1.3 \text{ g/cm}^3$  이하,  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ ,  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상의 4 단계로 구분하고 분리된 분획에 대하여 원자흡광 광도법으로 Ni, Cu, Mn, Zn, Fe, Al, Cr 및 Mg 등의 금속원소를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

4.1 각종 입자상물질중 금속성분의 밀도성분의 특성은 다음과 같았다.

① 토양입자중에 함유된 금속성분의 대부분은  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에 분포하였다.

② 도로분진, 강하분진 및 대기부유분진중 금속성분은  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에 많이 분포되었다.

③ 벙커-C 유 연소분진 및 디젤유 연소분진중 금속성분의 대부분은  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에 분포하였다.

④ 무연탄 연소분진 및 유연탄 연소분진중 금속성분은  $2.2 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에 많이 분포하였다.

4.2 도로분진, 강하분진 및 대기부유분진중 금속성분들이 토양입자에 비하여 밀도  $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  및  $2.9 \text{ g/cm}^3$  이상 분획에 많이 분포하는 것은 화석연소분진 등이 혼재되었기 때문으로 추정된다. (原稿接受 '86.5.6)

## 참 고 문 헌

1. Lamb S.I., Petrowski C., et al, (1980), Organic compounds in urban atmospheres; a review of distribution, collection and analysis, JAPCA, 30, 10, 1099-1107.
2. Farthing W.E., (1982), Particle sampling and measurement, Environ. Sci. Technol., 16, 4, 237-244.
3. Chan T.L., Lee P.S., June-sang siak (1981), Diesel-particulate Collection for biological testing. Comparison of electrostatic precipitation and filtration, Environ. Sci. Technol., 15, 1, 89-93.
4. Hoffmann G.R., (1982), Mutagenecity testing in environmental toxicology, Environ. Sci. Technol., 16, 10, 560-574.
5. Rivedal E., Sanner T., (1981), Metal Salts as promoters of vitro morphological transformation of hamster embryo cells initiated by benzo(a) pyrene, Cancer research, 41, 2950-2953.
6. Kurzel R.B., Cetrulo C.L., (1981), The effect of environmental pollutants on human reproduction, including birth defects, Environ. Sci. Technol., 15, 6, 626-639.
7. 손동현, 이규식, (1984), 대기부유분진의 다환방향족탄화수소, 금속 및 음이온에 관한 연구, 대한약학회 강연요지집
- 8.松下秀鶴, 加藤幸彦, 久松由東, (1980), 都市地區における土砂中のbenzo(a)pyrene의分布, 大氣汚染學會誌, 15, 348-352.
9. 손동현, 김제한, (1983), 서울시 토사중 benzo(a)pyrene의 함량에 관한 연구, 중대약대학보, 27, 7-9.
10. 永見康二, (1968), 大氣中のばいじんの諸性質について, 空氣清淨, 5, 6, 13-18.
11. 阿部史朗, (1965), Aerosol 粒子の性状, 空氣清淨, 2, 2, 10-19.
12. Jaklevic J.M., Kirby J.A., et al, (1980), Chemical characterization of air particulate samples using X-ray absorption spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 14, 4, 437-441.
13. 佐藤民雄, (1980), 浮遊粉じんおよび金屬の季節別 粒度分布, 長野縣衛生研究所報, 2, 60-63.
14. 藤村滿, 橋本方一外 2人, (1978), 粒子狀物質および微量金屬元素の粒度別 舉動, 大氣汚染學會誌, 13, 280-288.
15. Linton R.W., Natush D.F.S., et al, (1980), Physicochemical characterization of lead in urban dusts. A microanalytical approach to lead tracing, Environ. Sci. Technol., 14, 159-164.
16. Sugimae A., (1984), Elemental constituents of atmospheric particulates and particle density, Nature, 307, 145-147.
17. 杉前昭好, (1983), 大氣浮遊粒子狀物質中の金屬成分の Characterization, 大氣汚染學會誌, 18, 233-240.
18. 杉前昭好, (1983), 大氣中微量金屬成分の密度分布, 大氣汚染學會誌, 18, 416-424.
19. Hopke R.K., Lamb R.E., Natusch F.S., (1980), Multielemental characterization of urban roadway dust, Environ. Sci. Technol., 14, 164-172.
20. 小沼利光, 菊地正, 古谷圭一, (1984), 粒径一密度分離を行つた石炭 flyash 粒子の形態特性化, 大氣汚染學會誌, 19, 35-46.
21. Perkin Elmer Co., Atomic absorption spectrophotometer application manual.
22. Henry W.M., Knapp K.T., (1980), Compound forms of fossil fuel flyash emissions, Environ. Sci. Technol., 14, 4, 450-456.
23. Dean J.A., Lange's Handbook of chemistry, 12th Ed., McGraw hill Book Company.
24. Fischer G.L., Natushch D.F.S., (1979), Size dependence of physical and chemical properties of coal fly ash. In; Analytical methods for coal and coal product, Vol. 3, 492, Academic Press.