

대기 부유분진 중의 고무성분 및 납과 아연의 입도별 거동

Behaviors of Rubber Particles, Lead and Zinc in Atmospheric Particulate Classified by Particle Size Range

李 龍 根* 元 廷 鎬* 金 京 變* 黃 圭 子**

Yong-Keun Lee, Jeong-Ho Won, Kyung-Sup Kim, Kyu-Ja Whang

Abstract

Atmospheric particulates were collected at a site near the front gate of the Yonsei University using nine stages Andersen air sampler and the distribution of seasonal particle size was investigated. Rubber, Pb and Zn contents of the collected particulates in each stage were determined. Particle size distribution of atmospheric particulate, which was made by concentration distribution curve method, was usually divided into two groups, course (particles larger than 1-2 μm in diameter) and fine (particles smaller than 1-2 μm in diameter) groups, regardless of sampling period. More than 80 percent of the total rubber contents in atmospheric particulates were larger than 5 μm in diameter, meaning that most of rubber particles were originated from tire tread. After benzene extraction for 4 hrs, the extracts were analyzed by Curie-point pyrolysis gas chromatography for rubber content. Pb and Zn contents were determined by atomic absorption spectroscopy. The annual average concentration of rubber particles was 4.2 μg/m³, which corresponded to 2.2% of the annual average total suspended particulates. Average concentration of styrene butadiene rubber was about five times that of natural rubber. Annual average concentrations of Pb and Zn were 1.2 μg/m³ and 0.4 μg/m³ respectively, which corresponded to about 0.7% and 0.2% of the annual average total suspended particulates.

1. 서 론

우리나라의 산업구조가 고도화됨에 따라 현재 자동차는 100 만대를 이미 넘어섰으며, 앞으로 급속한 증가율이 예상되므로 이들로 부터 방출되는 오염물질에 대해서는 많은 관심이 고조되어 이에 대한 규제 및 대책이 활발히 이루어지고 있

다. 그 중 자동차 타이어 트래드에 관한 연구는 이루어지고 있지만 노면과의 마찰에 의해 발생되어 대기 중에 방출되는 타이어 트래드 성분에 대해서는 근래에 외국에서 일부 발표했을 뿐 국내에서는 거의 보고된 바 없다.

McDermott¹⁾는 타이어 트래드 마모성분이 대 기중으로 방출될 가능성을 시사하였고 Thomp-

* 延世大學校 理科學 化學科(Department of Chemistry, College of Science, Yonsei University, Seoul 120, Korea)

** 淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科(Department of Manufacturing Pharmacy, College of Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea)

son들²⁾은 터널, 주차장 등에서 채취한 분진에서 타이어 분진의 존재를 보고한 바 있으나, 정량적인 측정에는 시도하지 않았다. 한편, Cardina³⁾는 열분해 가스 크로마토그래프법으로 도로변의 퇴적분진과 대기부유분진을 분석한 결과 분진중의 약 2%가 마모된 타이어 트레드로 인한 고무성분으로 보고하였다. 또한 Brachaczek들⁴⁾과 Cardina⁵⁾는 high volume 시료채취기로 부유분진을 포집하여 적외분광법과 열분해 가스 크로마토그래프법을 이용하여 부유분진중의 styrene butadiene rubber(SBR)를 정량하였고 Toyosawa들⁶⁾은 부유분진중의 타이어 트레드성분을 열분해 가스 크로마토그래프법으로 TCP 컬럼과 FFAP 컬럼을 이용하여 natural rubber(NR)와 SBR 성분을 각각 측정하였다.

본 연구실에서는 김⁷⁾이 Andersen 시료채취기로 부유분진을 입도별로 포집하여 자동차 타이어 트레드가 마모되어 방출된 고무분진을 Curie point 열분해 가스 크로마토그래프를 이용하여 Apiezon grease L 컬럼 단독으로 승용차와 트럭 및 버스용 타이어 트레드 고무분진을 동시에 정량할 수 있는 새로운 분석법을 근래에 연구한 바 있다.

본 연구는 30 μ m 이하의 부유분진을 Andersen 시료채취기로 9단으로 분급포집하여 계절별 부유분진의 농도 및 입도분포를 조사하고 부유분진을 4시간 동안 benzene으로 추출하여 분진중 고무분진 이외의 방해유기물질들로부터 검출되어 질 수 있는 isoprene(Ip)과 styrene(Str)을 제거함으로써 대기부유분진의 고무성분의 양을 더욱 정확히 입도별로 정량하고 주로 자동차 배기가스로부터 발생하는 자동차 연료에 antiknock제로 함유되어 있는 Pb과 타이어 제조시 가황촉진제로 사용되어진 Zn을 입도별로 정량함으로써 대기부유분진중의 고무성분과 Pb 및 Zn의 입도별 저동을 계절별로 조사하는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

2.1.1 시약

가스 크로마토그래프의 컬럼은 60~80 미터의

Uniport B 지지체에 15% Apiezon grease L을 입힌 Gasukuro Kogyo 제품을 충전제로 사용하였으며, 항습제는 Shinyo Pure 화학의 1급 CaCl₂를 증류수에 녹여 50% 정도의 농도를 조제하여 데시케이터 속에서 상대습도가 실온에서 50%를 유지하게 조절하였다. HNO₃와 H₂O₂는 Hayashi Pure 화학의, benzene은 Shinyo Pure 화학의 특급시약을 각각 사용하였다.

2.1.2 장치

부유분진은 Kanomax의 model 3351 Mark II형 Andersen 대기용 시료채취기를 이용하여 포집하였고 진공계는 우진계기공업의 PP-663형(0~3000 mm H₂O)를 사용하였다. 진공펌프는 Hitachi 200 WRC20S형을 유량계는 Sinagawa Seiki NDK-5cf-T형 건식유량계를 각각 사용하였다.

가스 크로마토그래프는 FID 검출기가 부착된 Hitachi model 163을, 열분해장치는 Japan Analytical Industry Co.의 Curie point pyrolyzer JHP-2형을 사용하였고 원자흡광 분광광도계는 Shimadzu AA-650을 사용하였다. 부유분진의 평량에는 Mettler model HK 60 electronic semi-microbalance를, 습도계는 Sato Keiryoki의 Palma 정밀급을, Ultrasonic cleaner는 Smithkline Co.의 Branson B-72형을 각각 사용하였다.

2.2 실험법

2.2.1 부유분진의 포집 및 포집기간

대기중 부유분진은 시료채취기의 보안, 전원 등의 문제점을 고려하여 연세대학교 정문 수위실옥상에 Andersen 시료채취기를 설치하여 포집하였다. 이 지점은 지상 3m 정도의 높이이며, 10차선 도로와 인접해 있고 교통량이 많으며 교차로가 있어 가·감속시 타이어 트레드의 고무분진이 많이 발생할 것으로 기대되는 곳이다.

부유분진은 전보⁸⁾에 따라 포집하였고 포집기간은 10일 단위로 아래와 같이 계절별로 일기에 관계없이 연속적으로 포집하였다.(단, 봄철에는 소요로 인하여 포집기간을 5일로 단축하였다)

겨울 : 1985.1.8-1.17

봄 : 1985.5.7-5.11

여름 : 1985.7.20-7.29

가을 : 1985.9.18-9.24, 1985.10.5-10.8

2.2.2 부유분진중 고무성분의 분석방법

SBR은 승용차용에만 사용되고 NR은 트럭과 버스에용에만 사용되므로 부유분진의 pyrogram중에서 SBR의 열분해 생성물인 Str 피크와 NR의 열분해 생성물인 Ip 피크로부터 부유분진 중 승용차용과 트럭 및 버스용 타이어 트래드 고무분진의 양을 각각 측정하였다. 이때 부유분진 중 고무분진 이외의 공존하는 자동차 배기분진, asphalt 마모분진 등의 다른 유기질 성분의 분진들로부터 발생하는 Ip 피크와 Str 피크를 제거하기 위해 부유분진을 4시간 동안 benzene으로 추출한 다음 benzene을 완전히 제거하고 50%로 함습된 테시케이터에 보관하였다가 0.1-1mg을 정확히 평량하여 740°C pyrofoil에 싼 다음 열분해 가스스크로마토그래프를 사용하여 pyrogram을 얻어 분진중의 고무성분을 김⁷⁾의 방법에 의해 분석하였다.

2.2.3 부유분진중의 납과 아연의 분석방법

각 층에 포집된 분진중 일부는 고무성분 정량에 사용하였으므로 남아있는 분진의 정확한 무게를 재고 ultrasonic cleaner을 이용하여 polyester 판위의 분진을 질산(1:1)으로 완전히 분리한 다음 polyester 판을 건조시키고 함습시킨 후 무게를 재어 양자의 차로부터 Pb과 Zn 분석용 분진의 무게를 산출하였다. 질산용액중으로 분리시킨 부유분진중의 Pb과 Zn은 환경오염 공정시험법(분석시료용액의 조제, HNO₃-H₂O₂ 법)⁹⁾에 준하여 분진을 전처리하고 중금속 성분을 용출한 다음 전조작을 통한 바탕시험액을 대조액으로 하여 Pb은 283.3 nm, Zn은 213.9 nm에서 원자흡광 분광광도계로 각각 흡광도를 측정하고 미리 만든 검량선으로부터 Pb과 Zn의 함량을 각각 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부유분진의 입도분포 해석

포집기간중 4회에 걸쳐 계절별로 조사한 분진의 농도를 표 1에 나타내었다. 그중 봄철에 포집한 분진만이 환경기준값(24시간 평균값, 300 µg/

Table 1. Analytical results of total airborne particulate matters, rubber particles, Pb and Zn

Sampling Period	1985 1/8-1/17	1985 5/7-5/11	1985 7/20-7/29	1985 9/18-9/24 10/5-10/8	Annual Av.
Rainy day (precipitation, mm)	3 (5.8)	1 (0.9)	2 (10)	5 (64)	
Cloudy day	4	4	8	6	
Fine day	3	0	0	0	
Particulate (A) (µg/m ³)	133.7	355.1	118.5	58.7	166.5
SBR (µg/m ³)	1.7	9.2	2.2	1.0	3.5
NR (µg/m ³)	0.2	2.0	0.4	0.2	0.7
Total (B) (µg/m ³)	1.9	11.2	2.6	1.2	4.2
Abound, ratio(B/A) %	1.4	3.2	2.2	2.0	2.2
NR/SBR	0.118	0.217	0.182	0.200	0.179
Pb (µg/m ³)	1.0	1.2	1.3	1.2	1.2
Zn (µg/m ³)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Total (C) (µg/m ³)	1.4	1.6	1.7	1.6	1.6
Abound, ratio(C/A) %	1.0	0.5	1.4	2.7	1.4
Zn/Pb	0.400	0.333	0.308	0.333	0.344

m³ 이하)¹⁰⁾을 초과했으며 다른 기간에 포집한 분진들은 환경기준값 이하의 농도를 나타냈다.

그림 1은 계절별 부유분진의 입도분포를 나타낸 것이다. 겨울철에 해당되는 1월에 포집한 분

진의 경우, 겨울철 난방용으로 사용된 화석연료의 연소 등과 같은 인위적 발생원의 영향으로 다른 계절에 비하여 $2\mu\text{m}$ 이하에서 일반적으로 높게 나타나며, 봄철에 해당되는 5월에서는 포집 기간중에 강우량이 적었던 건조시기에 부유분진량이 증가되고 또한 학원소요와 운동장으로 부터 불어오는 북서풍¹¹⁾의 영향때문에 다른 계절에 비하여 매우 높은 농도를 나타내었다. 여름철에 해당되는 7월과 가을철에 해당되는 9, 10월의 분진은 $2\mu\text{m}$ 을 중심으로 두 모집단으로 나누어져 있으며 그중 가을철에는 다른 계절에 비해 특히 많았던 강우량의 영향과 이동성 고기압¹¹⁾에 의하여 발생되는 대기의 상승 및 하강운동이 적고 바람에 의한 이류효과가 거의 없으므로 부유분진의 농도가 매우 낮게 나타난 것으로 생각된다. 일반적으로 입도분포의 전반적인 경향은 계절에 관계없이 $2\mu\text{m}$ 이상의 자연적 발생원에 의한 큰 입자와 그 이하의 인위적 발생원에 의한 미세입자의 두 집단으로 크게 나누어진다. 이 현상은 이미 보고된 결과¹²⁻¹⁴⁾와 일치하고 있다.

한편, 본 실험기간중에 포집된 부유분진이 인체의 기관지와 폐포까지 침투할 수 있는 입자들의 농도를 표 2에 나타냈다. 인체 호흡기의 기관지와 폐포까지 침투할 수 있는 부유분진 입자¹⁵⁾는 연평균 전체 부유분진의 각각 45%와 30.2%에 해당되었다.

Table 2. Concentration of atmospheric particulates penetrable to bronchi and alveoli

Sampling period	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Bronchi	Alveoli
Spring	144.4 (40.7)	96.8 (27.3)
Summer	47.6 (40.2)	27.7 (23.4)
Fall	28.5 (48.6)	16.0 (27.3)
Winter	79.5 (59.5)	60.6 (45.3)
Average	75.0 (45.0)	50.3 (30.2)

() : % (particles penetrated to bronchi or alveoli/total atmospheric particles) $\times 100$

3.2 부유분진중의 고무성분

각층의 분진을 4시간 동안 benzene 으로 추출한 다음 2.2.2에 따라 분석하고 부유분진중 고

무성분의 Ip과 Str을 각각 측정하여 분진중의 NR과 SBR의 계절별 측정값을 Table 1에, 고무분진의 입도별 분포곡선을 NR과 SBR로 구

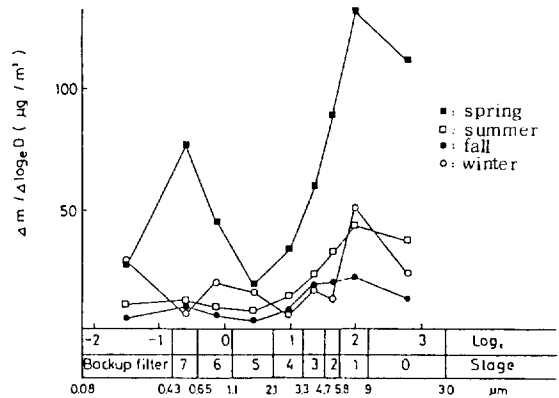


Fig.1 Particle size distribution of atmosphere dust at four seasons

분하여 계절별로 각각 그림 2, 3에 나타내었다.

고무분진중 계절에 관계없이 SBR은 82%, NR은 81%가 0-2번층 ($30 \sim 4.7\mu\text{m}$)에서 검

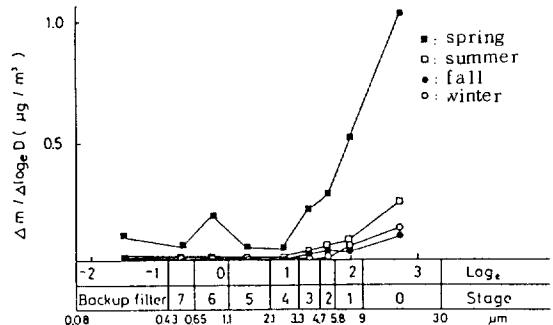


Fig.2 Particle size distribution of NR at four seasons

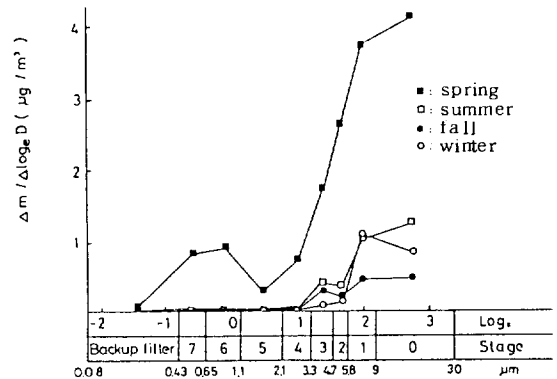


Fig.3 Particle size distribution of SBR at four seasons

출되는데 이 현상은 타이어 마모시 발생하는 대부분의 고무분진은 $5\mu\text{m}$ 이상의 입경으로 대기 중에 방출된다고 보고한 Dannis¹⁶⁾의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

봄의 분진인 경우 포집기간은 강우량이 적었던 전조시기였기 때문에 부유분진양이 증가된 동시에 타이어 트래드의 마모도 촉진되므로 부유분진 중의 타이어 트래드 성분인 NR과 SBR이 다른 계절에 비하여 특히 높은 농도로 나타났다. 가을철의 포집기간중에는 강우일수가 많았으므로 우천시에는 노면상태에 따라 타이어 트래드의 마모 분진의 발생양이 감소되기 때문에 고무성분의 양도 부유분진양에 비례하여 현저하게 적었다. 봄철을 제외한 다른 계절들에 있어서 고무분진의 입도별 농도는 전체 부유분진의 입도별 농도에 비례하여 나타났으며 연평균농도 $4.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 연평균 전체 부유분진중 2.2%에 해당되었다.

3.3 부유분진중의 납과 아연성분

대기 부유분진중의 Pb와 Zn의 계절별농도는 표1에 나타내었으며 이들의 계절별 입도분포를 그림 4, 5에 각각 나타내었다.

Pb는 3-7번층($4.7\sim 0.43\mu\text{m}$)에 71% 이상이 밀집되어 있으며 특히 $1.1\sim 0.43\mu\text{m}$ (6,7번층) 사이에서 높은 농도를 나타내고 있다. 계절에 관계없이 거의 일정한 형태의 입도분포와 비슷한 형태의 입도분포와 비슷한 농도를 나타내는 것은 계절에 무관한 고정배출원이 있음을 의미하며 Pb의 주 배출원은 antiknock제가 첨가된 연료의 연

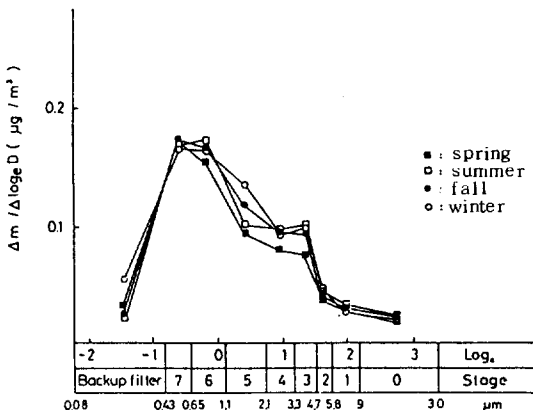


Fig.4 Particle size distribution of Pb at four seasons

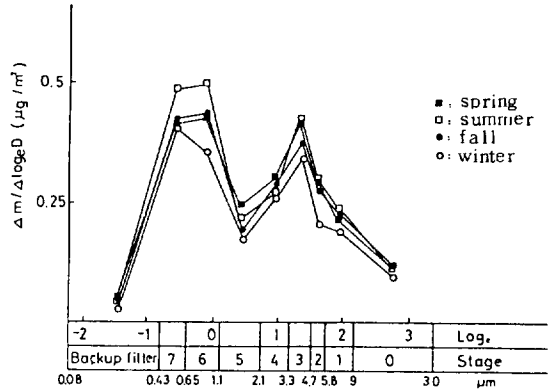


Fig.5 Particle size distribution of Zn at four seasons

소로 인한 자동차 배기분진이며 그외에 부유분진을 구성하는 소재중에 포함된 Pb를 포함하는 황색 도로노면표시 페인트에 기여됨을 예측할 수 있다.

Zn의 입도분포도 계절에 관계없이 $2\mu\text{m}$ 을 중심으로 두 모집단으로 나누어져 있으며 특히 $1.1\sim 0.43\mu\text{m}$ (6,7번층)과 $5.8\sim 2.1\mu\text{m}$ (2~4번층) 사이에서 높은 농도를 나타내고 있다. Zn은 자동차 타이어 제조시 가황촉진제로서 ZnO로 첨가되는데 그 비율을 대표적인 성분표¹⁷⁾로부터 구하여 Zn양으로 환산하면 약 2%에 해당된다. 그러므로 타이어 트래드 고무성분으로부터 대기중으로 방출되는 Zn양을 고무성분의 양으로부터 계산으로 구하여 대기 부유분진중의 Zn의 총량과 비교하면 $2\mu\text{m}$ 이상의 입자중에 66.1%, 그 이하의 입자중에 3.0%를 각각 차지하였다. 한편, 토양에서 발생하는 분진중의 Zn양의 농도가 적은 것으로 미루어 보아, 큰 입자분진중의 Zn은 자동차 타이어 트래드 마모에 기인되며, 미세입자 분진중의 Zn은 자동차 배기입자에 기인된 것으로 추정된다.

포집기간중 대기부유분진의 Pb와 Zn의 연평균농도는 각각 $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $0.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 연평균 전체 부유분진중의 각각 0.7%와 0.2%에 해당되었다.

4. 결 론

도시대기의 부유분진을 Andersen 시료채취기를 이용하여 계절별로 포집하고 입도분포를 조사

한 결과 계절에 관계없이 1-2 μm 를 중심으로 두 개의 모집단으로 나누어지는 것을 알 수 있다. 부유분진중 고무성분은 계절에 관계없이 5 μm 이상의 것이 부유분진중 80% 이상이 검출되는 것으로 미루어 부유분진중의 고무성분은 대부분이 자동차 타이어 트래드의 마모에 기인된다고 볼 수 있다. 또한 봄철을 제외한 다른 계절에서는 고무성분의 입도별 농도는 부유분진의 입도별 농도에 비례되며, 연평균 농도는 4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 연평균 부유분진중 2.2%에 해당되었다.

부유분진중의 Pb는 계절에 관계없이 일정한 입도분포를 나타내는데 이는 계절에 무관한 일정한 배출원에 기인된 현상이며, 또한 71% 이상의 Pb가 4.7-0.43 μm 사이에 분포되고 있는사

실은 분진중의 Pb의 주발생원이 자동차 배기가스임을 입증한다.

한편, Zn의 입도분포는 부유분진과 같이 계절에 관계없이 2 μm 를 중심으로 두 모집단으로 나타나며 고무성분중 Zn으로 환산한 양을 대기 분진중의 Zn양에 대하여 2 μm 이상, 이하로 비교하면 66.1%와 3.0%로서 Zn의 발생원은 자동차 타이어 트래드의 마모된 분진의 기여도가 매우 크다.

대기 부유분진중의 Pb와 Zn의 연평균농도는 각각 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 연평균 전체 부유분진중의 각각 0.7%와 0.2%에 상당하였다. (原稿接受 '86. 6. 30)

참 고 문 헌

1. McDermott W., (1961), Air Pollution and Public Health, Scientific American, 205, 4, 49-59.
2. Thompson R.N., Nau C.A., Lowrence C.H., (1966), Identification of Vehicle Tire Rubber in Roadway Dust, American Industrial Hygiene Association Journal, 27, 488-495.
3. Cardina J.A., (1973), The Determination of Rubber in Atmospheric Dusts, Rubber Chemistry and Technology, 46, 232-241.
4. Brachaczek, W., Pierson W.R., (1974), Analytical Method for Measuring SBR Tire Debris in the Environment, Rubber Chemistry and Technology, 47, 150-160.
5. Cadina J.A., (1974), Particle Size Determination of Tire-Tread Rubber in Atmospheric Dusts, Rubber Chemistry and Technology, 47, 1005-1010.
6. Toyosawa S., Umezawa Y., et al. (1977), Analysis of Tire Tread Rubber in Airborne Particulate Matter by Pyrolysis-gas Chromatography, Japan Analyst, 26, 38-42.
7. 金萬九, (1985), 碩士學位論文, 延世大學校.
8. 李龍根, 金萬九, 元廷鎬, (1985), Andersen 試料採取器를 이용한 都市大氣中 浮遊 粒子狀物質의 粒度分布測定, 韓國大氣保全學會誌, 第1卷, 1, 93-98.
9. 環境廳, (1983), 環境汚染公定試驗法, 環境廳告示 第83-9號, 279-280.
10. 環境保全法施行規則, (1983), 第7條(別表 6), 保社部令 第752號.
11. 中央氣象臺, 氣象日報 (1985).
12. Kadowaki S., (1974), Determination of Size Distribution Aerosols in Urban Air by the Andersen Sampler, Japan Analyst, 23, 490-495.
13. Fujimura M. Hashimoto Y., (1975), Analysis of Size Distribution Data of Particulate Matters by Andersen Sampler, ibid., 24, 36-41.
14. Nunokawa T. Tabata T., Shigemori N., (1979). Size Distribution of Atmospheric Aerosols in Kitakyushu City, from 1974 to 1976, Journal of Japan Society of Air Pollution, 14, 458-463.
15. Brown J.H., Cooke K.H., et al. (1950), Influence of Particle Size Upon the Retention of Particulate Matter in the Human Lung, Journal of American Public Health Association, 40, 450-458.
16. Dannis M.L., (1974), Rubber Dust from the Normal Wear of Tire, Rubber Chemistry and Technology, 47, 1011-1037.
17. 日本化學會編, (1973), 化學便覽 應用編, 改訂2版, 973, 丸善, 日本.