

PIXE 분석법에 의한 도로변 분진의 원소분석

Elemental Analysis of Road Aerosols using by a PIXE Method

최금찬 · 임경택 · 조정구 · 김태형¹⁾

동아대학교 환경공학과

¹⁾창원대학교 환경공학과

(1996년 4월 9일 접수, 1996년 10월 14일 채택)

Kum-Chan Choi, Gyung-Tak Lim, Jung-Gu Cho, Tae-Hyung Kim¹⁾

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Chang-Won University*

(Received 9 April 1996; accepted 14 October 1996)

Abstract

Aerosol Particles were collected in a heavy traffic region in Pusan. Samples were collected in two size fractions with a two-stage sampler during the day and the night. Elemental concentrations of these aerosol particles were determined by a PIXE (Proton Induced X-ray Emission) analysis method. The results suggest that the elements originating mainly from natural sources such as Si, Ca, Fe, Cl, and K are dominant in the coarse fraction, but the elements such as S, Pb, Br, and Zn are dominant in the fine fraction. Br/Pb ratio are evaluated in both coarse and fine size fraction, and which are mainly emitted automobile sources. The study further also discussed other Br/Pb ratio related works described elsewhere. Sulfur in the fine fraction was continuously increased during the sampling period without time variation.

Key words : PIXE, road aerosols, Br/Pb ratio

1. 서 론

도시 대기 중에 배출되는 대기오염물질은 가스상물질과 입자상물질로 크게 나눌 수 있다. 이 중 가스상물질은 대기 중에 배출된 후 농축 또는 증발에 의해 가스에서 입자 또는 입자에서 가스로 상변화를 하여 상호간 밀접한 관계를 가지고 있다. 도로변에서 발생하는 비산먼지는 주로 자동차의 운행에 의한 직접배출입자와 도로면에서 비산되는 토양입자, 타이어의 마모입자, 브레이크 패드의 석면입자 등이 있으며, 발생형태도 각각 다르다.

특히, 디젤자동차와 같은 대형자동차에서 배출되는 입

자들은 직접적으로 방출되는 것 이외에 가스상의 형태로 방출되어 대기중 광화학반응과 같은 2차반응을 통하여 입자화된다 (Harris, 1986). 도로변에서 발생하는 토양 입자들은 주로 주행에 따른 마모로 도로면에서 발생되며, 입경은 대체로 크다고 할 수 있다. 이들은 1차입자로 주로 파쇄나 마모, 충돌 등에 의해 발생하며 Si, Al, Ca, Ti, Fe 등의 화학적 성분을 가지고 있다. 반면, 디젤배출가스나 가스상에서 입자화된 미세입자들은 대체로 1 μm 이하의 크기를 가지며, 그 화학적 성상은 알 수 없을 정도로 다양하다. 대체로 배기가스 등에서 갖 방출된 에어로졸상태로 발생하는 입자는 0.01 μm 정도의 크기를 가지나 일단 대기 중에서 방출되어 응축이나

응결과정을 거쳐 1 μm 정도에 가까운 크기까지 성장한다(Horvath, 1988). 대기중 비산분진의 거동 및 현상을 설명하기 위해서는 분진의 화학적 성상 및 입경, 농도에 관한 정보들이 필요하다. 최근 대기중에서 산성비 문제는 심각해져가고 있으며, 특히 대기중의 산성입자들이 우수의 산성화에 기여하는 바가 크다. 대기중 이들 산성입자들에 대한 화학적인 성상의 파악은 필수불가결한 것이며, 단시간에 시간분해능이 높은 자료의 해석이 필요하게 된다. 종래에는 분석기기상의 문제 등으로 미량물질들을 분석하기 위해서는 장시간의 평균농도로서 측정되어 왔으며, 이들 시간의 장기화로 대기중 각종 조건들이 평균화되어 단시간의 중요한 화학적 정보가 소실될 수 밖에 없었다. PIXE (Proton Induced X-ray Emission, 이하 PIXE라 함) 분석에 의한 대기분진의 성상조사에 관한 연구들은 Kasahara, Koltay, Johansson and Campbell, Valkovic 등에 의한 연구들이 있으며, 이들 연구들은 단시간내 화학조성의 시간적인 변화를 고찰하고 있다.

본 연구에서는 부산지역의 도로변 중앙동 지점을 선정하여 도로변의 분진에 대하여 PIXE 분석에 의한 원소 분석을 실시하여 물리, 화학적인 성상을 고찰하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 도로변 분진의 샘플링

PIXE 분석에서는 도로변의 비산분진의 성상 및 성분 분석을 파악할 목적으로 2개 지점을 선정하여 중앙동지점에 18개 시료, H지점에 24개 시료를 각각 2-stage로 볼륨 에어샘플러(Norwegian Institute of Air Pollution 제작, NL-O-02)를 사용하여 조대입자 및 미세입자로 나누어 샘플링하였다. 측정기간은 1995년 2월 16일에서 2월 20일까지 106시간(4일간) 연속 샘플링하여 총샘플수는 42개를 분석대상으로 하였다. 측정점은 지상에서 5층 높이의 건물 옥상이며, 주변에는 수송용 도시고속도로 및 교통량이 많은 도로가 인접하고 있다. 시료채취의 샘플링유량은 20 ℓ/min (12시간 기준, 총 240 ℓ/min)이며, 기공크기(pore size) 8 μm , 0.4 μm 2매의 Nuclepore filter를 사용하여 분진을 포집하였다. 포집된 성분중 중량농도, 금속농도로 각각 나누어 직경 47 mm filter 전체를 포집전후 24시간 메시케이티에서 건조후 평량하여 중량농도를 구하였으며, 금속농도는 PIXE 및 ICP에 의해 비교하였으며, ICP의 분석자료는 단시간 시료채취에 대한 해석에 필요한 시료의 양이 대단히 적어 대부분의 원소들이 검출한계 이하

로 나타나 비교적 농도가 큰 원소들만 분석되었다.

2.2 PIXE 분석용 시료의 작성

PIXE 분석법은 1970년에 Johansson 등에 의해 제안된 분석법으로 이온빔으로서 양성자(H^+) 또는 α 입자를 이용하며, 빔에너지로서 1~3 MeV 정도의 비교적 낮은 에너지가 효율적이므로 보통 소형가속기가 이용된다. 시료의 빔조사는 진공 챔버내에서 이루어지며 대기 중으로 빔을 방출시켜 조사하는 것도 가능하다. 대기 중으로 빔을 방출하는 경우에는 대기 중 Ar의 영향, foil 등에 대한 검도가 필요하다. 이온빔의 조사에서 발생하는 X선은 Si(Li)검출기에 의해 검출되어 파분석기(MCA, multi channel analyzer) 등에 의하여 PIXE 스펙트럼이 얻어진다. PIXE 분석법은 감도가 높으며 대부분이 반도체검출기를 사용하고 있다. 이 반도체검출기는 에너지분산형과 결정분광기를 이용한 파장분산형으로 나뉘어진다. 파장분산형 PIXE는 가벼운 원소의 측정도 가능하지만 X선 강도가 작고 분석에 긴시간을 필요로 하므로 대부분의 PIXE 분석에서는 에너지분산형으로 측정을 하고 있다(橋本, 1986).

타겟시료의 제작은 동일한 필터로 포집된 직경 47 mm nuclepore filter로 포집된 시료로 만들었다. PIXE 분석용 시료로 사용하기 위해서는 일정한 두께를 가져야 하며, 분석에 적합한 일정한 두께를 유지하기 위하여 경험적으로 분진 샘플링시간으로 조정하였다. 분석대상 원소의 종합적인 감도를 높이기 위하여 시료와 검출기 사이에 mylar 필름을 흡수체(absorber)로서 사용하였다. 본 샘플링에서는 주간 6시간 정도, 야간 12시간 정도로 연속측정을 실시하였다. PIXE 분석의 실시료분석에 앞서 공시료의 분석을 하였으며, 실시료값에 대하여 보정하였다. 시료채취 전의 백그라운드상의 필터에 2 MeV의 H^+ beam을 조사한 결과, 기공크기 8 μm 에서는 미량의 Fe가 검출되었고, 0.4 μm 에서는 Zn이 각각 검출되었다. 그러나, 이들 원소들의 검출 농도는 10~10² ng 정도로 일반 대기중 시료의 10³~10⁴ ng 정도에 비하면 미량이나 정밀성을 보장하기 위하여 농도 산정에서 보정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

PIXE 분석에 의한 도로변 분진의 원소분석에서 그림 1과 그림 2에서는 중앙동 지점에서 2단 샘플러로 2월 17일 08시에서 14시 사이에 포집된 시료의 스펙트럼을 나타내었다. 그림 1은 조대입자에 대한 것으로 Si, Ca,

Fe 등의 원소가 높게 나타나고 있다. 반면에 그림 2는 미세입자에 대한 것으로 S, V, Zn 등의 원소가 높게 나타났다. 이 시간대는 아침의 출근시간으로 주변 교통이 번잡하고 연안에 인접하여 자동차 배출원의 영향을 크게 받는 것으로 보인다. 조대입자중 Si, Ca, Fe 등의 원소는 토양에 기원을 둔 원소들로 도로변의 마모, 비산 등에 의해 발생된 것으로 판단된다. 한편, 미세입자 중의 S, V, Zn 등의 원소들은 자연발생원보다는 인위적 발생원에 기원을 두고 있으며, S와 V는 자동차 등 연료의 연소로 발생하였고, Zn은 자동차타이어의 가스제로 포함되어 있으므로 운행에 의한 마모로 발생된 것으로 판단된다.

그림 3은 샘플링기간중 각 금속원소별의 9개 시료에

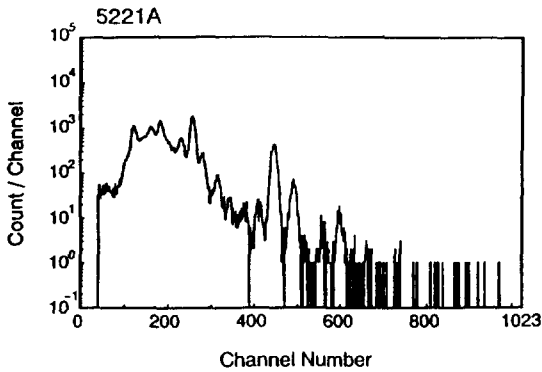


Fig. 1. PIXE spectrum of aerosol particle collected on Feb., 17, 1995 (coarse particle, 8 μ m pore size nuclepore filter).

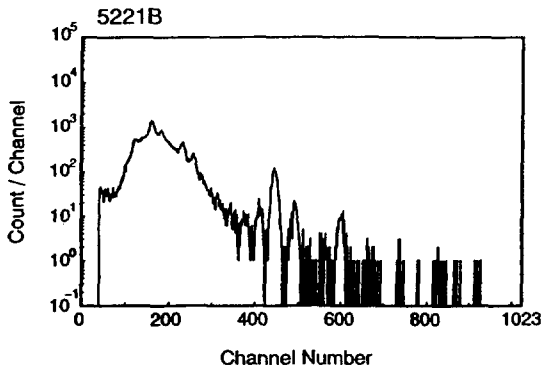
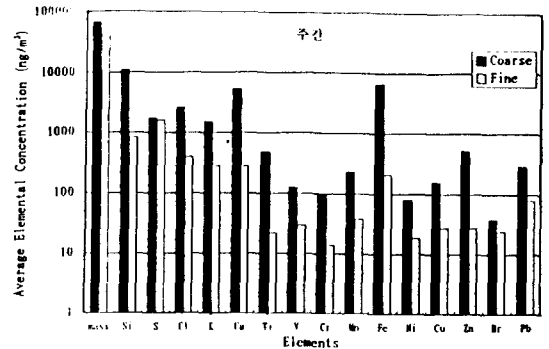


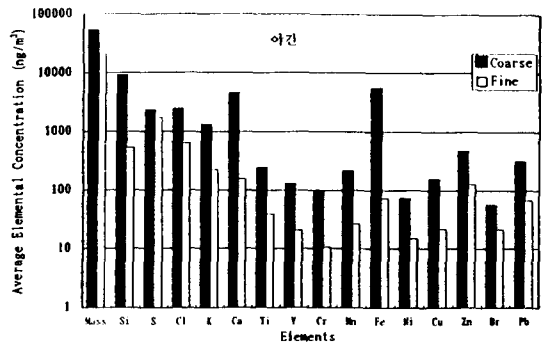
Fig. 2. PIXE spectrum of aerosol particle collected on Feb., 17, 1995 (fine particle, 0.4 μ m pore size nuclepore filter).

대한 조대입자, 미세입자별의 평균농도를 주간, 야간으로 나타내었다. 주·야 구별없이 조대입자에서는 Si, Ca, Fe, Cl, K 등의 원소가 높았으며, 이것은 도로변의 토양에서 유래되는 비산먼지의 영향으로 보인다. Ca은 아스팔트용 콘크리트포장용 골재에 이용되는 석재가 CaCO₃로서 도로면 마모에서 발생되는 것으로 추측된다. Cl은 해염의 주요성분이며, 도로 동쪽이 해안에 접해 있음으로 해풍 등의 영향에 의한 해염입자의 영향으로 판단된다. 한편, 미세입자에서는 S, Cl, K, Zn 등의 원소의 농도가 다른 원소에 비해 높았고, Pb의 성분도 나타나 자동차배출에 의한 영향이 큰 것으로 판단되었다.

그림 4는 측정분석된 원소들의 평균치에 대해 조대입자 및 미세입자의 비를 나타내었다. 따라서, 조대입자와 미세입자의 비에 의해 각 원소들의 자연 및 인위적 발생원에 대한 분류가 가능하며, 그 정도를 추측할 수 있다. Si, Ca, Ti, Fe의 4원소는 그 비가 각각 1.15, 1.32, 1.16, 1.58로 절대적으로 조대입자의 비율이 크며, 이



(a) daytime



(b) nighttime

Fig. 3. Average elemental concentrations of roadside aerosols in the heavy traffic region.

것은 이들 원소의 발생이 토양에 기원을 두고 있음을 말한다. 조대 및 미세입자의 비가 0.1 이하로 크게 차이를 보이는 원소는 S로 주로 연소 및 가스전환에 의한 2차입자 생성반응에 관련된 발생원을 가지는 것으로 보인다. Zn, Br, Pb의 원소들은 각각 조대 및 미세입자의 비가 0.44, 0.28, 0.59로 미세입자의 비율이 크며, 이것은 이들 원소가 주로 미세입자 영역에서 발생이 큰 인위적인 발생원으로 추정할 수 있다. Pb는 자동차용의 옥탄가 개선을 위해 첨가하며, Br은 제저제로 첨가되는 것으로 알려져 있으나, 1993년 이후 사용이 금지되고 있다. Pb와 Br에 대한 조성비는 많은 연구자들에 의해 밝혀져 왔으며 자동차 배출원에 대한 중요한 지표원소로서 이용되어 왔다. 이번 샘플링에서 측정기간 중 조대입자 중 Br/Pb비는 0.15, 미세입자에서는 0.48로 각각 산출되었다. Hammerle and Pierson 등은 이 두원소의 상관계수가 0.98임을 계산하여 동일배출원의 원소임을 밝혔다. 대부분의 연구자들은 Br/Pb의 비가 0.2~0.4사이에 있음을 보고하였으며, 지역 및 도로여부, 자동차량 등에 따라 변한다고 보고하고 있다(Harrison and Sturges, 1983). 따라서, Pb, Br은 자동차의 연료연소로 인한 배출로 추정될 수 있다. 조대입자 중에 포함된 Pb는 토양발생입자 등에 미세입자의 흡착, 응결 등에 의한 것으로 생각될 수 있으나, 도로면의 페인트 마모 등도 그 발생원인이 될 가능성도 있다.

다음은 이들 원소들의 시간적 농도변화를 살펴보기 위하여 Si, Cl, S 등 3개 원소에 대한 시간농도변화를 그림 5~그림 7에 나타내었다.

그림 5는 Si의 시간적인 변화를 나타낸 것으로 오전 8시부터 꾸준히 상승하여 17시까지 높은 값을 나타내고 있다. Si는 토양기원의 원소이며, 도로로부터 발생하는

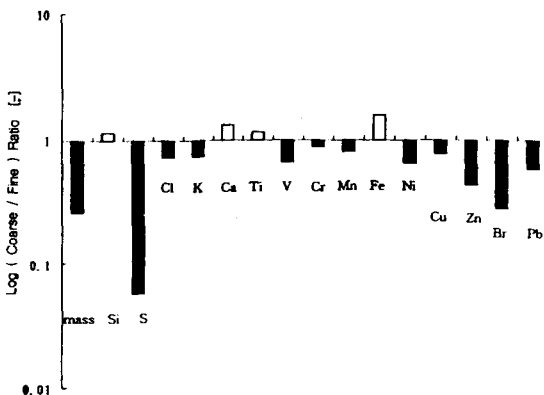


Fig. 4. Coarse/fine ratio of mass and 15 elements.

분진 중에 20~30% 포함되어 있으며, 자동차운행으로 인한 도로면에서의 발생과 밀접한 관계를 가진다. 야간에는 이와 반대로 감소하기 시작하여 한밤 중에는 최저값을 나타내었다. 미세입자는 측정기간중 시간에 무관하게 거의 농도의 변동이 없었다. 또한, 일요일 오전에는 조대입자의 Si 농도가 평일과 같이 상승하지 않았으며 그 원인은 측정점 주변 도로의 교통량이 주말로 인해 급격히 감소한 데 있다.

그림 6은 Cl 농도의 시간적 변화를 나타내는데 Si와 동일하게 조대입자중 Cl은 주간에는 그 농도가 높게 상승하며, 야간에는 하강하는 경향을 나타내었다. Cl은 해염중 약 49%~55% 포함되어 있으며 (Core, 1984), 해륙풍의 영향으로 낮시간에는 측정점 하류에 바다가 위

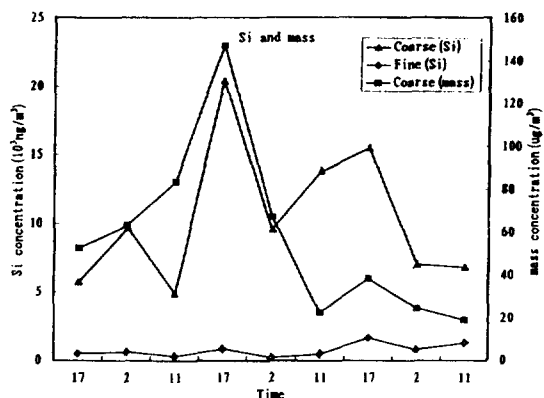


Fig. 5. Time variation of Si concentration sampled in heavy traffic region.

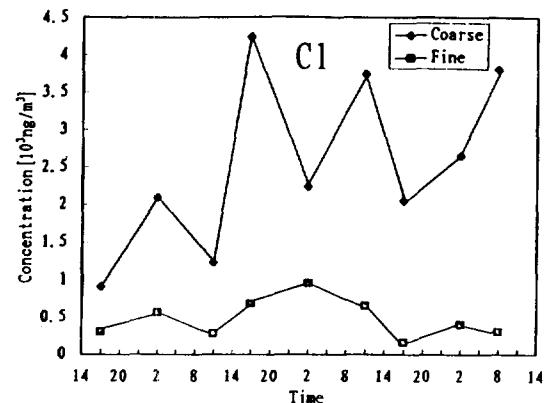


Fig. 6. Time variation of Cl concentration sampled in the heavy traffic region.

치해 해풍의 영향을 강하게 받는 것으로 보인다. 한편 미세입자중 Cl은 낮시간보다 야간중 높게 나타나며, 이것은 가스상 등으로 방출된 Cl가 대기 중에서 상변화를 통해 입자상으로 변화된 과정을 거친 것으로 해석된다.

그림 7은 S의 시간적 변화를 나타내는데 조대입자중 S는 Si와 동일하게 뚜렷한 변화를 나타내며, 오전부터 상승하여 한낮에 피크값을 나타내었다. 대체로 S는 SO₂의 형태로 배출되며 가스상의 SO₂가 SO₄²⁻등으로 전환되어 대기 중에 존재하는데, 자동차 등에서 배출되는 미연소의 카본 등 조대입자 등에 흡착, 응결, 부착 등의 과정에 의해 다량 포함된 것으로 판단된다. 한편, 미세입자중 S는 시간적 변화와 관계없이 측정기간중 꾸준히 증가되는 경향을 나타내었다. 미세입자 중 S는 대기 중에서 2차 입자 전환과정을 거친후 쉽게 제거되지 않고 주야간 관계없이 지속적으로 체류되는데 원인이 있는 것으로 추정되었다.

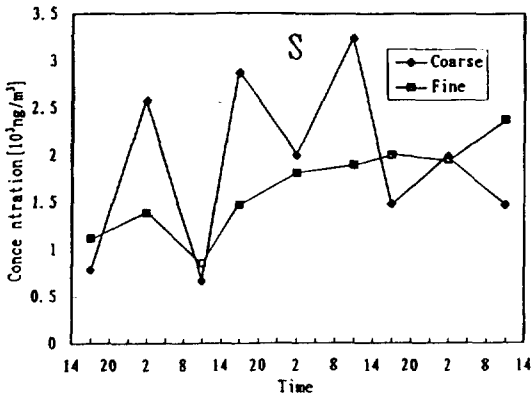


Fig. 7. Time variation of S concentration sampled in the heavy traffic region.

4. 결 론

본 연구에서는 도로변에서 발생하는 비산먼지의 특성을 파악하기 위하여 PIXE 분석에 의하여 도로변에서 샘플링된 조대입자 및 미세입자의 물리, 화학적인 성상을 조사하였다. PIXE 분석에 의한 도로변의 분진의 성상 및 성분분석을 파악할 목적으로 2개 지점을 선정하여 중앙동 지점에 18개 시료, H 지점에 24개 시료를 각각 2-stage low volume sampler를 사용하여 원소분석을 실시하고, 그 자료를 해석한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 조대입자에서는 Si, Ca, Fe, Cl, K 등의 원소 농도가 높았으며, 도로변의 자동차운행에 따른 도로면에서의 토양입자의 발생에 의한 영향으로 보인다.
2. Coarse/fine ratio의 값이 1 이하의 원소는 S, Cl, K, Ca, Pb, Br, Zn 등의 원소로 미세입자의 기여가 크며, 이들 원소들의 주요발생원은 자동차의 배출가스인 것으로 판단된다.
3. 미세입자중 S는 측정기간중 시간적 변화와 관계없이 꾸준히 증가되었는데 이는 미세입자중 S는 대기중에서 2차 입자 전환과정을 거친후 쉽게 제거되지 않고 지속적으로 체류되는데 원인이 있는 것으로 추정되었다.

사 사

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제연구비와 동아대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음. 연구비 지원에 감사를 포함한다.

참 고 문 헌

- 橋本芳一, 大歳恒彦(1986) 放射化分析法, PIXE分析法, 共立出版.
- Hammerle, R.H. and W.R. Pierson(1975) Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, California by energy dispersive X-ray fluorescence, *Envir. Sci. Tech.*, 9, 1058-1068.
- Harris, S.J. A.M. Weiner, and C.C. Ashcraft (1986) Soot particle inception kinetics in premixed ethylene flame, *Combust. Flame*, 64, 65-81.
- Harrison, R.M. and W.T. Sturges(1983) The measurement and interpretation of Br/Pb ratios in airborne particles, *Atmos. Env.*, 17(2), 311-328.
- Horvath, H., I. Kreiner, C. Norek, and O. Preining(1988) Diesel emission in Vienna, *Atmos. Env.*, 22(7), 1255-1269.
- Johansson, S.A.E and J.L. Campell(1989) *PIXE*, John Wiley & Sons Ltd., 200-228pp.
- Johansson, T.B., R. Akselsson, and J.A.E. Johansson(1970) *Nucl. Instr. Meth.*, 84, 141-143.
- Kasahara, M., K. Yoshida, and K. Takahashi

- (1993) Nucl. Instr. Meth, B75, 240-244,
Koltay, E.(1990) Inernational J. of PIXE, 1, 93
-112.
Core, J.E., J.J. Shah, and J.A. Cooper (1984)
Receptor model source composition lib-
rary, EPA-450/4-85-002, U.S.E.P.A.
Valkovic, V.(1989) *X-ray Spectroscopy in Envi-
ronmental Sciences*, CRC Press, 133-236
pp.