

열분해 가스 크로마토그래피에 의한 대기입자상 물질중의 타이어 트래트 고무성분의 정량

Determination of Tire Tread Rubber in the Atmospheric Particulate Matters
by Pyrolysis-Gas Chromatography

李龍根*, 金萬九*, 金南勳*, 黃圭子**

Yong-Keun, Lee, Man-Gu Kim, Nam-Hoon Kim, Kyu-Ja Whang

ABSTRACT

Rubber particles emitted from automobile tire tread by abrasion were collected by Andersen sampler with atmospheric dusts. The samples of atmospheric dusts at each stage were analysed for rubber particles by Curie point pyrolysis-gas chromatography with Apiezon grease L column. Pyrolysis was done at 740°C for 5 seconds.

In the pyrogram, NR rubber (bus and truck tire tread) was determined by isoprene peak, and SBR rubber (passenger car tire tread) was determined by styrene peak simultaneously.

The size distribution of rubber particles was proportioned with the size of rubber particles.

The concentrations of NR and SBR rubber were 0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 1.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, in the atmospheric dusts which were collected from the street in front of Yonsei University on April 1986. The ratio of tire tread rubber in the atmospheric dusts was about 0.63%.

1. 서 론

대기중에 방출되고 있는 여러가지 오염물질중 부유입자상 물질이 환경에 미치는 영향에 관하여 최근 많은 관심이 집중되고 있다. 부유입자상물질은 입도에 따라 생체의 호흡기관에 침투할 수 있는 정도와 대기의 복사평형 및 기후, 전파의 산란 및 가시거리의 저하에 영향을 미치는 정도가 다르므로¹⁾ 부유입자상 물질에 대한 대기질의 평가에 있어서는 이의 농도와 화학적 조성뿐만 아니라 입도분포 역시 중요한 기초자료가 된다.

최근 자동차로 부터 배출되는 여러가지 오염

물질중 배출가스에 대해서는 많은 연구 및 규제와 대책이 마련되고 있으나, 자동차의 타이어가 노면과의 마찰에 의해 방출되는 부유입자상물질들에 대해서는 외국에서 근래에 일부 보고되어 있을뿐 국내에서는 보고된 바 없다.

자동차 타이어 트래드 마모에 영향을 미치는 요인은 차량의 구조와 운행속도, 도로의 노면상태, 타이어 트래드 고무의 성질등이 있으며²⁾ 1961년 McDermott³⁾가 타이어 트래드 고무 마모성분이 대기중으로 방출될 가능성을 처음으로 시사한 이후 Thompson⁴⁾, Cardina⁵⁾, Toyosawa⁶⁾와 Higashi⁷⁾ 이 도로상의 퇴적분진 및 High volume 시료채취기로 포집한 부유

*연세대학교 이과대학 화학과 Department of Chemistry, College of Science, Yonsei University, Seoul 120, Korea

**숙명여자대학교 약학대학 제약학과 Department of Manufacturing Pharmacy, College of pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea.

입자상 물질중 고무성분을 검출 보고하였다.

본 연구는 인체의 호흡기와 더욱 밀접한 상관 관계를 가진 Andersen 시료채취기로 포집된 부유입자상 물질중에서 자동차 타이어 트레드가 모뎀되어 방출된 고무분진을 Curie point pyrolysis-gas chromatography(Curie point PGC)를 사용하여 Apiezon grease L 컬럼단독으로서 승용차용과 트럭, 버스용 타이어 트레드 고무성분을 신속 간편하게 동시 정량할 수 있는 새로운 분석법을 확립하여 대기중 고무분진의 거동을 조사하는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 시 약

GC 컬럼 충전제는 60~80 mesh의 Uniport B 지지체에 15% Apiezon grease L을 입힌 Gaschro Kogyo 제품을 사용하였으며 항습제는 Shinyo Pure Chemical 1급 CaCl₂를 증류수에 녹여 50%(wt/wt)로 조제하여 실온에서 데시케이터 속의 상대습도가 50%로 유지되도록 조절하여 사용하였다. 고무의 열분해 생성물의 확인을 위하여 사용된 시약들은 Tokyo Kasei Kogyo 특급시약들을 사용하였다. 표준 타이어 트레드 고무는 실제 우리나라에서 사용되고 있는 자동차 타이어와 같은 조성의 것을 A사로 부터 공급받아 사용하였으며 그 조성은 표1과 같다. 분진을 세척하기 위해 사용한 용매인 Benzene과 Ethanol은 각각 Merck제 특급시약을 사용하였다.

2.2. 장 치

화학천칭은 Mettler의 Electronic Semi Microbalance(Model HK 60)를 사용하였으며 열분해 장치로는 Japan Analytical Industrial Co.의 JHP-2형 Curie point pyrolyzer를 사용하였다. GC는 Hitachi사의 Model 163형을 사용하였고 검출기는 부착되어 있는 FID를 사용하였으며 Integrator는 Hitachi사의 Model D-2000을 사용하였다. 시료채취기는 Kanomax사의 Model 3351, Mark II Andersen 시료채취기를 사용하였으며 습도계는 Sato Keiryoki사의 Palama 정밀급을 사용하였다.

2.3. 실험법

대기중 부유입자상 물질은 연세대학교(서울, 신촌) 정문 수위실 옥상에 sampling train을 설치하여 10일을 단위로 연속 포집하였으며 포집기간중 하루에 2회씩 압력과 온도의 차이를

Table 1. Recipe for standard tire tread rubber

Passenger Car		Truck and Bus	
SBR(OE)#	60*	NR	80*
BR(OE)	40	BR	20
ZnO	3	ZnO	3
Stearic acid	2	Stearic acid	2
Carbon Black	70	Carbon Black	50
Process oil	10	Process oil	8
Antioxidant 3C	1.5	Antioxidant 6C	1.7
" RD	1	" RD	0.8
Vulcanization accelerator CZ	0.4	Vulcanization accelerator MDR	
" TT	0.8		0.8
Sulfur	2	Sulfur	2

OE: Oil extented

* Parts by weight

Table 2. Pyrolysis-gas chromatographic conditions

Column	: Stainless steel, 3mm ϕ \times 6 m
Packing	: 15% Apiezon grease L on Uniport B, 60 ~ 80 mesh
Column temp	: Initial : 55°C
	: Final : 160°C
	: Rate : 0°C for 8 min
	: 20°C/min
Carrier gas	: N ₂ , 20ml/min
Detector	: FID
Pyrolysis	: 740°C, 5 sec

보정하여 ⁸⁾ 유속을 조정하였다. 포집관은 두께 0.075 mm polyester 판(ϕ 80 mm)을 사용하였고 backup filter로는 석영필터(ϕ 47 mm)를 사용

하였다. 포집한 부유입자상 물질은 층별로 프라스틱 사알레에 넣어, CaCl₂ 수용액을 사용하여 실온에서 상대습도 50%로 조절한 데시케이터 안에서 2일 이상 방치시켜 항습시킨 후 층별로 분진의 무게를 칭량하였다. 이와 같이 항습된 시료를 benzene: ethanol(4:1) 용매로 세척하여 다시 상대습도 50%로 항습시킨 후에 정확히 칭량하여 부유입자상 물질의 시료로 하고, 표1의 조성과 같은 표준타이어 트래드 고무를 사용하여, 각각 표2와 같은 조건으로 얻는 pyrogram중 natural rubber계(NR계, 버스와 트럭용 타이어 트래드)는 isoprene의 피크 면

적을, styrene butadiene rubber계(SBR계, 승용차용 타이어 트래드)는 styrene 피크의 면적을 시료의 pyrogram중 isoprene과 styrene 피크의 면적과 비교하여 각 고무성분의 양을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 타이어 트래드 고무의 열분해 온도

그림1에 표준 타이어 트래드 고무를 사용하여 열분해 온도에 따른 각 타이어 트래드 고무의 열분해 생성물들의 생성율의 변화를 나타내었다. 열분해 온도는 각종 pyrofoil(358°C,

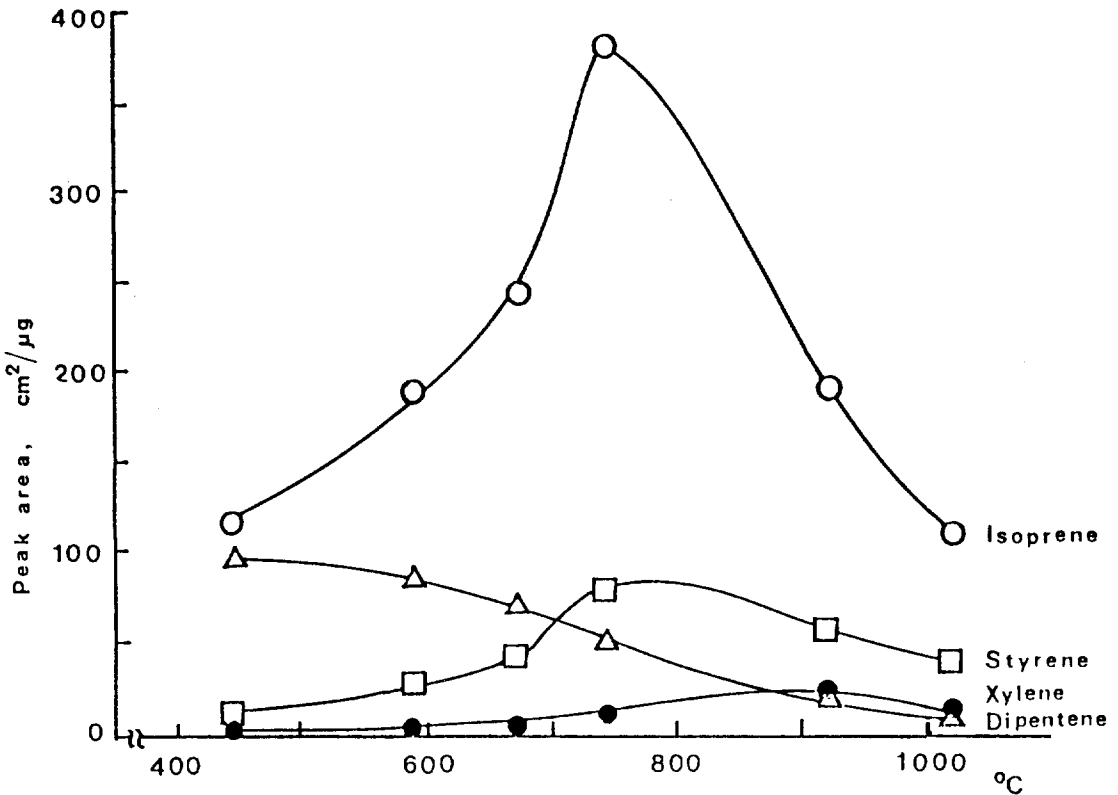


Fig.1 Effect of pyrolysis temperature on pyrolysis products of tire tread rubbers.

445°C, 590°C, 670°C, 740°C, 920°C, 1040°C)을 사용하여 변화시켰다. 358°C에서는타이어 트래드 고무가 전혀 열분해 되지 않았고 그림1에 나타낸 것과 같이 NR계 고무의 특성열분해 생성물인 isoprene은 740°C에서, dipentene은 445°C에서 가장 높은 열분해 생성율을 나타냈으며, SBR계 고무의 특성 열분해 생성

물인 styrene도 isoprene과 같이 740°C에서 가장 높은 열분해 생성율을 나타내었다.그러므로 Curie point 열분해 장치를 사용하여 isoprene과 styrene을 특성 피크로 하여 SBR과 NR계 고무성분을 동시 정량할 때 740°C의 열분해 온도를 가지는 pyrofoil이 가장적합함을 알 수 있었다.

3.2. 타이어 트래드 고무의 열분해 생성물

2.3의 실험법에 따라 표준타이어 트래드 고무를 740°C로 열분해하여 얻은 pyrogram을 그림 2와 그림 3에 나타내었다.

NR계의 타이어 트래드 고무의 주열분해 생성물은 isoprene이며 열분해된 isoprene이 cyclodimerization을 거쳐 dipentene을 생성한다. 첨가된 butadiene rubber(BR)의 주열분해 생성물은 1,3-butadiene과 vinyl cyclohexene이고 SBR계 타이어 트래드고무의 주열분해 생성물은 1,3-butadiene과 styrene이다. 그러므로 그림 2와 그림 3의 각타이어 트래드 고무의 pyrogram에서 보는 바와 같이 NR계 타이어 트래드 고무는 isoprene과 dipentene 특성 피크로, SBR계 타이어 트래드 고무는 styrene을 특성 피크로 하여 각각의 고무성분의 정량이 가능하다. 그러나 그림 4의 부유입자상 물질의 pyrogram에서 보는 바와 같이 부유입자상 물질중에 포함된 타이어 트래드 고무분진의 절대량이 적기 때문에 dipentene 피크로 NR계 타이어 트래드 고무를 정량하기에

는 부적당하였다. 그래서 본 연구에서는 isoprene을 NR계 타이어 트래드 고무의 열분해 특성 피크로, SBR계 타이어 트래드 고무는 styrene을 열분해 특성 피크로 하여 부유입자상 물질중 각 고무성분을 정량할 수 있었다.

3.3. 정량법

표준 타이어 트래드 고무를 액체 질소를 사용하여 잘게 부순뒤 건조하여 50~100 mesh의 size를 가지는 particle을 택했으며, 이 크기에서 열분해 생성물의 재현성이 가장 좋았다. 이 표준고무를 시료와 마찬가지로 전처리 하여 항습후 50-300 μg 까지 단계적으로 정확히 평량하여 열분해시켜 얻은 pyrogram중에서 isoprene과 styrene의 피크면적을 μg 당단위를 기준으로 해서 같은 방법으로 전처리한 부유입자상 물질의 pyrogram중 isoprene과 styrene 피크의 면적을 비교하여 부유입자상 물질중에 포함되어 있는 승용차용과 버스, 트럭용 타이어 트래드 고무분진의 양을 각각 정량하였다.

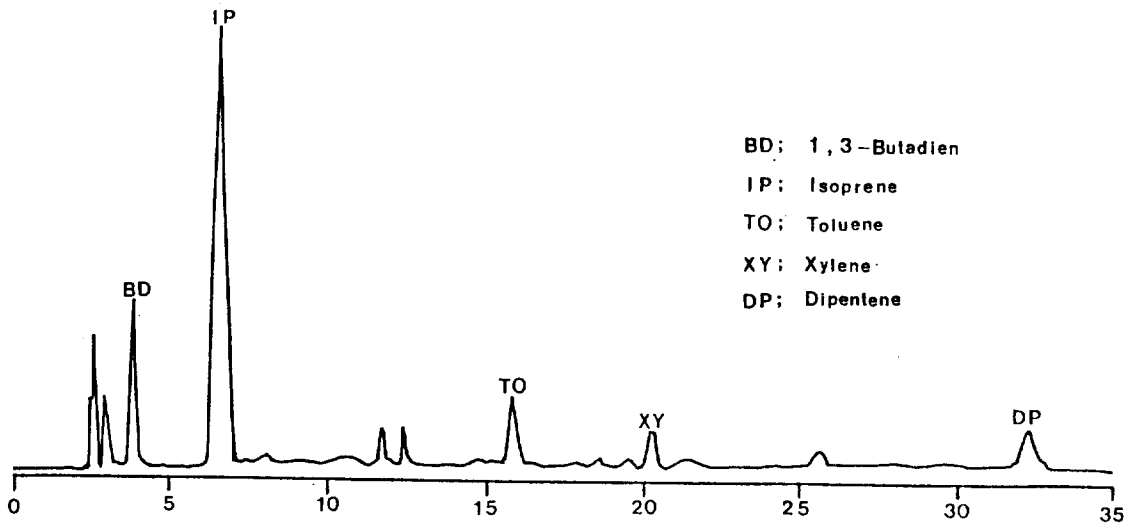


Fig.2 Pyrograms of truck and bus tire tread rubbers.

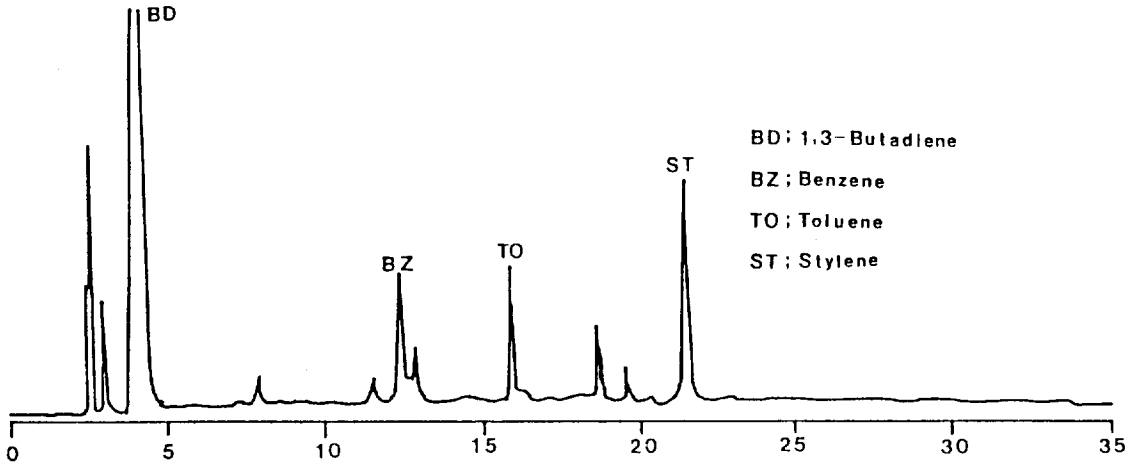


Fig.3 Pyrograms of passenger car tire tread rubbers.

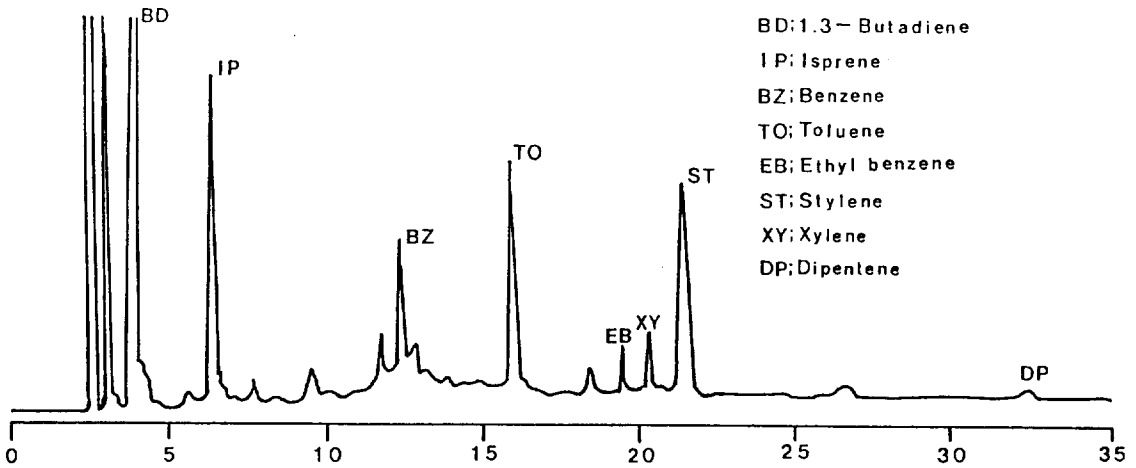


Fig.4 Pyrograms of atmospheric dusts.

3.4. 부유입자상 물질중 고무성분

부유분진중 타이어 트레드 성분인 NR과 SBR을 3.3.절에 따라 정량한 결과를 표 3에 나타내었다. 고무분진은 입도에 관계없이 항상 SBR이 NR에 비해 현저히 높은 비율을 차지하고 있으며 이것은 분진의 포집 지점에서 승용차의 통행량이 버스나 트럭보다 상대적으로 많았

다는 점을 알 수 있다. 또한, SBR이나 NR 모두 부유분진 입자의 크기가 증가함에 따라 고무성분의 양도 역시 증가하는 경향을 나타냈다. 포집기간중 총 고무성분의 농도는 $1.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 대기부유입자상 물질중 0.63%에 해당한다.

Table 3. Size distribution of atmospheric dust and rubber components.

Stage number	0	1	2	3	4	5	6	7	Total
Weight of samples (mg)	21.38	20.92	6.48	5.61	3.11	3.40	5.47	4.67	71.04
Concentration of sample ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	76.63	74.98	23.23	20.11	11.15	12.19	19.61	16.74	254.62
SBR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.53	0.53	0.14	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	1.31
NR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.14	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.23
Total rubber ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.67	0.56	0.16	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	1.54
Abound ratio (%)	0.87	0.74	0.67	0.61	0.43	0.17	0.14	0.10	0.63

sampling period : 1986, 4,1-4,9.

3.5. 방해물질

대기중 부유입자상 물질에 포함되어 타이어 트래드 고무성분의 분석에 방해할 가능성이 있는 유기물질인 아스팔트, 자동차, 엔진오일, 낙엽, 최류탄 분말의 방해여부를 확인한 결과, 아스팔트, 자동차 엔진오일, 낙엽은 거의 방해하지 않았으나, 최류탄 분말은 머무름시간 20.5분에서 나타나는 미지의 열분해 생성물이 styrene 피크에 큰 방해를 미쳤으며⁸⁾ backup filter 에 포집된 부유입자상 물질들은 필터와 부유입자상 물질을 분리할 수 없어 함께 열분해시켰으나 석영필터 자체의 접착제로 생각되는 물질의 열분해 생성물이 isoprene 과 styrene 피크 모두에서 큰 방해를 하여 backup 필터에 포집된 부유입자상 물질에서는 고무분진의 분석결과를 얻지 못하였다. 이와같은 석영필터의 방해에 대해서는 그 원인을 앞으로 계속 검토하고자 한다.

생되는 고무분진을 Andersen 시료 채취기를 사용하여 대기중 부유입자상 물질과 함께 분급포집하였다. 부유입자상 물질중 고무성분은 Curie point pyrolysis-gas chromatography 를 이용하여 740°C에서 5초간 부유입자상 물질을 열분해시켜 Apiezon grease L 컬럼을 사용하여 분리 정량하였다. 부유입자상 물질의 p-yrogram중에서 NR계 (트럭, 버스용 타이어 트래드 고무)는 isoprene 피크로, SBR계(승용차용 타이어 트래드고무)는 styrene 피크를 이용하여 동시 정량이 가능하였다. Andersen 시료 채취기에 포집된 고무분진의 입도분포는 고무입자의 크기에 비례하는 분포를 나타내었다.

1986년 4월 연세대 앞 도로변에서 포집한 부유입자상 물질중 NR계와 SBR계의 농도는 각각 0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 1.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

(原稿接受 '87.10.13)

4. 결 론

자동차의 타이어가 노면과의 마찰에 의하여 발

참 고 문 헌

1. Charson, R. J., Pilat. M.J.,(1969).
Climate:The Influence of Aerosols, J.
Appl. Meteor., 8, 1001-1002.
2. Schallamach, A.,(1968), Recent Advan-
ces in Knowledge of Rubber Friction
and Tire Wear, Rubber Chem. Technol.,
41,209-244.
3. McDermott. W.,(1961), Air Pollution
and Public Health., Scientific Ameri-
can, 205, 49-57.
4. Thompson, R.N.,(1966), Vehicle Tire
Rubber as an Air Pollutant, Amer. Ind.
Hyg. Assoc.J.,27, 488-495.
5. Cardina, J.A.,(1974), Particle Size
Determination of Tire-Tread Rubber
in Atmospheric Dusts, Rubber Chem.
Technol.,47,1005-1009.
6. Toyosawa, S., et.al,(1977), Analysis
of Tire Tread Rubber in Airborne
Particulate Matter by Pyrolysis-Gas
Chromatography, Japan Analyst,26,38-
42.
7. Higashi, S., et.al, (1981), Analysis of
Tire Tread Rubber Particles in Par-
ticulate Matters, J. Japan, Soc. Air
Pollution,16,163-167.
8. 이용근, 김만구, 원정호, (1985), Aders-
en 시료 채취기를 이용한 도시대기중 부유
입자상 물질의 입도분포측정, 대기보전학회
지, 1, 1, 93-98.
9. 김만구, (1985), 열분해 가스크로마토그래
피를 이용한 대기 부유분진중의 고무성분의
정량, 석사학위논문, 연세대학교 대학원.