

PA33) 춘천시 여름철 강우중의 유기산의 농도 Formic and Acetic acid in summer season's precipitation at Chunchon

홍영민·김현진·윤나라·이보경¹⁾·김만구
강원대학교 환경과학과, ¹⁾연세대학교 학부대학

1. 서론

최근 이십여년 동안 대기 중에 존재하는 저분자량 카르복실산의 역할에 대한 관심이 증가되어 왔다. 주로 아세트산과 포름산으로 존재하는 저분자량의 카르복실산은 대류권의 여기저기에 기체상으로 존재하거나, 수용액 상이나 혹은 에어로솔이나 입자상물질의 표면에 녹거나 흡착되어 있는 형태로 존재한다. 아세트산과 포름산의 원인은 이미 잘 알려져 있다. 자동차배기가스로 대표되는 인위적인 배출원과, 박테리아의 신진대사과정이나 개미 혹은 토양이나 식물 등으로부터 배출되는 생물체 배출원 그리고 탄수화물을 비롯한 다양한 전구물질들의 광화학 반응 등이 대표적인 배출원으로 알려져 있으나, 각각의 배출원들의 배출량에 대한 정보는 아직 부족하다.

빠른 광분해과정을 거쳐 일단 저분자량의 카르복실산의 형태로 존재하게 되면 반응성이 급격히 줄어들어서 가스상의 반응에 의해 대기로부터 제거되는 양은 적어진다. 반면에 이들은 분자량이 적고 극성이 커서 물에 대한 용해도가 크므로, 구름이나 안개 혹은 에어로솔이나 입자상 물질 표면의 수층 등 수용액상에 존재하게되므로, 이들 두 유기산은 안개, 구름 비 등의 organic carbon의 중요한 부분을 차지하며(Chebbi, 1996), 안개, 구름 비 등의 산성화에도 중요한 기여를 한다. Keene와 Galloway 등에 따르면 미국 강우의 자유산성도의 약 10-35%는 아세트산과 포름산에 기인하는 것으로 보였고, 몇몇의 원거리 청정지역에서는 이들의 기여도가 65%에 이르는 것으로 보고되고 있다(Galloway et al., 1982).

90년대 이후 여러 지역에서 도시화가 진행됨에 따라 강우 중 아세트산과 포름산의 농도가 점점 증가하고, 아세트산/포름산의 비도 증가한다는 보고가 많다(Avery et al., 2001; Kawamura et al., 1996; Sakugawa et al., 1993). 이들은 자동차 배기가스가 유기산 증가의 가장 중요한 원인으로 꼽혔고, 아울러 자동차배기가스는 상대적으로 아세트산의 배출이 많아서 아세트산/포름산의 비율이 증가한다고 설명하였다. 지난 연구의 결과들을 통해 아세트산과 포름산으로 대표되는 유기산들이 강우산성도에 중요한 기여를 한다는 것과 도시화가 진행됨에 따라 이들의 기여도가 더 증가할 수 있다는 결론을 얻게 된다.

한편 국내의 산성비 연구의 결과들도 주요 이온성분들의 농도비교에서 상대적으로 음이온 부족현상을 보이고 있으며, 음이온 부족의 원인으로 분석하지 않은 중탄산이온과 함께 유기산들이 다소 존재할 수 있다는 의견들이 제시되어왔다. 이 연구는 강우 중 존재하는 유기산과 주요 무기 음이온들을 동시에 분석하는 방법을 개발하여 강우와 안개 등의 분석에 적용하고, 아울러, 우리나라 강우 중에 있는 유기산이 얼마나 강우의 산성화에 영향을 주는지를 알아보는데 그 목적이 있다.

2. 시료 채취 및 분석

강우시료는 2002년 7월부터 8월까지 여름기간동안 강원도 춘천시 강원대학교 자연과학관 옥상에서 하였다. 시료채취에는 자체 제작한 wet-only precipitation sampler를 사용하여 강우만을 선택적으로 채취하였다. 비 온 다음날 오전 10시에 채취기로부터 시료를 거두어 실험실로 옮겨와 곧바로 pH, 전기전도도를 측정하고, 이온크로마토그래프를 이용하여 이온성분을 분석하였다. 시간에 따른 유기산 농도의 변화를 알아보기 위하여 남은 시료를 냉장보관 한 다음, 각각 3일과 7일이 지난 후에 다시 이온성분을 분석하였다. 주요무기 음이온성분과 아세트산과 포름산을 동시에 분석하기 위하여 AS4A-SC(Dionex, USA) 분석용 컬럼을 두 개 직렬로 연결하여 사용하였고, 용리액의 강도도 낮추었다. 자세한 이온크로마토그래프의 분석 조건은 표 1과 같다.

Table 1. Analytical conditions for simultaneous analysis of common anions and organic acid anions

Ion Chromatograph Specifications	
Pump	: Alltech 426 HPLC pump(PEEK type)
Column	: AG4A-SC + AS4A-SC + AS4A-SC
Eluent	: NaOH 15mN
Flow rate	: 1.5mL/min
Suppressor	: Dionex ASRS-ULTRA
Detector	: Alltech 550 conductivity detector

3. 결과 및 고찰

그림 1은 강우의 전형적인 유기산 음이온 크로마토그램들이다. 위의 분석조건에서 강우의 주요성분인 무기 음이온들과 유기산의 음이온들은 약 45분이내에 완전히 분리하여 분석하였다. 또한, 그림으로부터 채취당일에는 아세트산(약 3.1분)과 포름산(약 3.5분) 음이온이 전체음이온의 약 41%정도를 차지하고 있다가, 3일과 7일이 지난 후 급격히 줄어들고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 유기산 분석을 할 때에는 유기산의 안정도(시료의 pH, 강수량, 입자성 물질의 양 등에 의존)를 고려하여 시료채취 즉시 분석하여야 함을 의미한다.

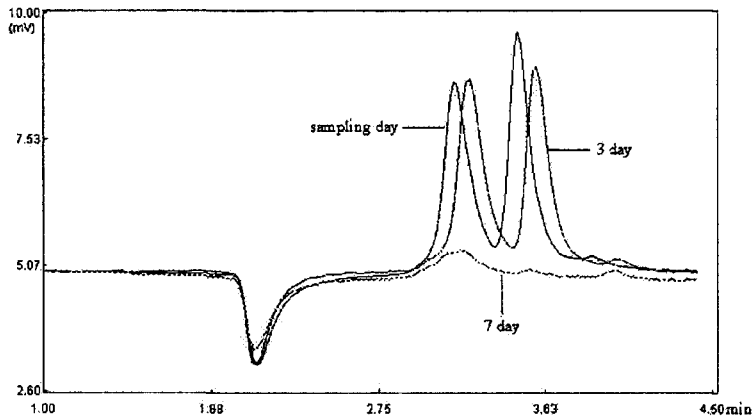


Fig. 1. Typical chromatogram for organic anions of precipitation collected in Summer season.

그림 2는 여름철 춘천지역 강우의 평균적인 음이온 조성이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, 춘천지역에서도 유기산성분이 강우의 자유산도에 각각 8.5%, 10.3% 정도로 중요한 기여를 하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 포름산이온과 아세트산이온의 비도 약 1.2:1 로 자동차에서 직접 배출되는 기체상에서의 비(0.11:1~0.83:1)보다는 포름산의 비율이 약간 더 크다는 것을 알 수 있다. 이는 배출 후 시간이 지남에 따라 광화학 반응이 더 진행되었음을 의미한다. 이 연구의 결과 강우 중 유기산과 무기 음이온의 동시 분석법을 확립하였고, 청정지역으로 알려진 춘천에서도 도시에서나 볼 수 있는 유기산에 의한 강우 산성화를 관측할 수 있었다. 유기산 증가의 주된 요인이 자동차의 증가라고 생각되며, 이들은 춘천 내에서 발생한 것과 수도권 등 다른 지역에서 이동된 것 모두가 다 영향을 주었을 것으로 추측할 수 있다.

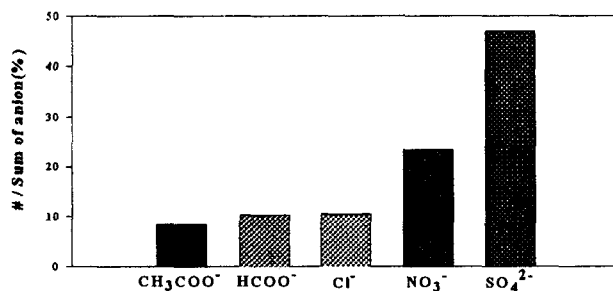


Fig. 2. Average anionic composition of summer season's precipitation at Chunchon.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-1999-00291)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- Avery Jr, G. B., Tang, Y., Kieber, R. J., and Willy, J. D. (2001) Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater, *Atmospheric Environment* 3353-3359.
- Chebbi A. and Carlier, P., (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks : A review, *Atmospheric Environment*, 4233-4249.
- Galloway J. N., Keene, W. C., Artz, R. S., Miller, J. M., (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, 8771-8786.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kalpan, I. R., (1996), Concentrations of mono-carboxylic and dicarboxylic acids and aldehyde in douthern California wet precipitation, *Atmospheric Environment* 1035-1052.
- Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Shepard, L. S. (1993) Measurements of H₂O₂, Aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater. *Atmospheric Environment* 27B, 203-219.