

PA29)

제주지역 강수 중  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분의 화학적 특성 연구

Chemical Characteristics of  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  Species in Precipitation at Jeju Island

홍상범 · 강창희 · 김원형 · 강화숙 · 송정민 · 이순봉  
제주대학교 화학과

1. 서 론

대기 중의 유기산은 90% 이상이 기체상으로 존재하고 나머지는 주로 입자상으로 존재하며, 이 중 80% 정도가  $1.0\mu\text{m}$  미만의 미세입자에 포함된다. 대기 중의 유기산은 자연적인 배출과 인위적인 배출로 구분되며, 자연적인 배출원은 식물에서 방출된 isoprene( $\text{C}_5\text{H}_8$ ), 해양 미생물에 의한 ethene( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), propene( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) 등의 광산화반응에 의해 발생된다. 또 인위적 요인으로는 주로 화석연료의 불완전 연소의 해 자동차와 난방 연료에서 발생한다. 식물에서 직접 방출되는 유기산의 경우 대체적으로  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 가  $\text{HCOOH}$ 보다 더 높은 농도를 보이지만  $\text{C}_5\text{H}_8$ 의 광산화반응이 용이한 조건에서는 오히려  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 보다  $\text{HCOOH}$ 가 높은 농도를 나타낸다. 그리고 식물에서 발생하는 유기산은 건기보다 봄, 여름철 우기에 농도가 증가하고, 해양 기원의 유기산 역시 해양 생물의 활동이 활발한 봄과 여름철에 농도가 높은 경향을 나타낸다. 반면에 자동차에서 발생된 유기산의 농도는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 가  $\text{HCOOH}$ 보다 높은 경향을 보이는 것으로 조사되고 있다. 또한 대류권에 기체상으로 존재하는 유기산은 하이드록시 라디칼( $\cdot\text{OH}$ )과의 광산화 반응이 느리고 비교적 안정하기 때문에 대기 중에 7일 이상의 체류가 가능하나 강우에는 쉽게 용해된다(Chebbi et al., 1996). 강수의 산성화를 유발시키는 대표적인 오염물질은 주로 황산화물과 질소산화물이지만, 이외에 유기산, MSA (methanesulfonic acid) 등도 강수의 산성화에 기여하고 있다. 본 연구는 1997~2003년에 제주지역에서 채취한 강수 중의 미량 유기산을 분석하여, 이들 성분들의 농도, 발생기원, 산성화에 미치는 영향 등을 조사한 결과이다.

2. 연구 방법

강수시료는 한라산 1100 고지( $33^{\circ}21' \text{N}$ ,  $126^{\circ}27' \text{E}$ )와 제주대학교( $33^{\circ}26' \text{N}$ ,  $126^{\circ}33' \text{E}$ ) 두 곳에서 채취하였다. 강수자동채취기(신일상사, SL-4-001, 채수구 내경 253mm)를 사용하여, 1100 고지에서 1997년 3월부터 2003년 12월까지 대략 6일 간격으로 총 232개, 그리고 제주대학교에서 1997년 6월부터 2003년 12월까지 매 강수별로 총 369개를 채취하였다. 강수 중의 유기산은 이온크로마토그래피법으로, 유속  $2.5\text{mL}/\text{min}$ , 시료주입량  $25\mu\text{L}$ , 용리액  $0.25\text{mM NaOH}/5\text{mM NaOH}$ , IonPac AG11/IonPac AS11 분리관, ASRS suppressor를 사용하여 기올기 용리법으로 분석하였다(Kang et al., 2003).

3. 결과 및 고찰

연구기간의  $\text{HCOOH}_T$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}_T$  부피가중 평균농도는 제주대학교에서 각각  $2.25$ ,  $2.20\mu\text{mol}/\text{L}$ , 한라산 1100 고지에서 각각  $1.34$ ,  $1.51\mu\text{mol}/\text{L}$ 로, 제주시 지역 강수에서 상대적으로 높은 농도를 보였다. 연도별로는 대체적으로 비슷한 농도를 보였으나 2001년에 두 지역 모두에서 비교적 높은 농도를 나타내었다(표 1). 또 식물의 광합성이 활발한 성장기(3월~9월)와 비성장기(10월~2월)로 구분하여 유기산 성분들의 농도를 비교해 본 결과, 비성장기에 이들 성분들의 농도 값이 오히려 높은 것으로 조사되어 제주지역 강수의 유기산은 식물에 의한 직접 배출보다는 다른 요인들에 의해 더욱 영향을 받고 있는 것으로 추정된다. 식물의 성장기와 비성장기에 두 지역 강수의 유기산 성분들과 다른 이온 성분들의 상관성 분석을 실시해 본 결과, 두 지역에서 공통적으로  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분 간의 상관성이 비성장기(1100 고지;  $r = 0.47$ , 제주대학교;  $r = 0.61$ )에 비해 성장기(1100 고지;  $r = 0.80$ , 제주대학교;  $r = 0.85$ )에 더 큰

상관성을 나타내었다. 그리고 역궤적분석을 실시하여 두 지역에서  $\text{HCOO}^-$ 과  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분들의 농도가 높은 상위 10% 시의 대기 유입경로를 확인한 결과 북서계열의 풍향이 지배적일 때 공기덩어리가 중국 북서부 지역에서 발원하여 중국 내륙 경유하였고, 반면에 하위 10% 시에는 상대적으로 해양에서 발원한 공기덩어리가 더 많이 유입되었음을 알 수 있었다. 산성화 기여율을 조사해 본 결과, 제주대학교에서는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 88~96%, 유기산의 기여율은 3~10%로, 주로 강수의 산성화는 무기산에 의해 진행되는 것으로 조사되었다. 그리고 한라산 1100 고지 역시 이와 유사하게  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 의 기여율이 85~94%, 유기산의 기여율이 5~8%로 나타나 제주지역의 경우 유기산의 산성화 기여도는 세계의 다른 청정 지역에 비해 비교적 낮은 것으로 확인되었다.

Table 1. 강수 중에 포함된 유기 음이온 성분의 연도별 부피가중평균 농도. (unit:  $\mu\text{mol/L}$ )

year	1100 Site					Cheju National University Site				
	pH	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HCOOH}_T$	$\text{CH}_3\text{COOH}_T$	pH	$\text{HCOO}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HCOOH}_T$	$\text{CH}_3\text{COOH}_T$
1997	4.98	0.38	0.15	0.40	0.24	4.79	1.05	0.88	1.15	1.70
1998	4.84	1.83	1.30	1.98	2.37	4.90	2.73	1.82	2.59	2.84
1999	5.00	1.59	1.15	1.68	1.81	5.00	1.91	1.00	2.02	1.57
2000	-	-	-	-	-	4.83	1.35	1.30	1.46	2.40
2001	4.87	2.00	1.42	2.15	2.51	4.67	3.14	1.77	3.52	3.93
2002	4.85	1.34	0.91	1.45	1.71	4.68	0.69	0.40	0.77	0.88
2003	4.76	0.80	0.53	0.88	1.06	4.79	3.17	1.18	3.20	2.14
Mean	4.88	1.28	0.89	1.38	1.59	4.81	2.06	1.15	2.25	2.20

$\text{HCOOH}_T = \text{HCOO}^- + \text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}_T = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

$[\text{A}]_{\text{tot}} = \{[\text{H}^+] + K\}[\text{A}^-] / K$ , K: 산해리 상수

## 사 사

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2006-311-C00614).

## 참 고 문 헌

- Chebbi, A. and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, surces, and sinks: a review, *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249.
- Kang, C.H., W.H. Kim, and W. Lee (2003) Chemical Composition Characteristics of Precipitation at Two Sites in Jeju Island, *Bull, Korean Chem. Soc.*, 24(3), 363-368.