

전주지역 강수의 황동위원소비와 대기오염원의 추적자로서 그 유용성

나춘기* · 김선영* · 전서령* · 이무성** · 정재일*

Sulfur Isotopic Ratios in Precipitation around Chonju-city, Korea and Its Availability as a Tracer of the Source of Atmospheric Pollutants

Choon-Ki Na*, Seon-Young Kim*, Sir-Ryeong Jeon*, Mu-Seong Lee** and Jae-Il Chung*

ABSTRACT: In order to investigate the origin of sulfate in rain waters and to evaluate the feasibility of using sulfur isotope method as a tracer of atmospheric pollutants, the sulfur isotopic ratio of sulfate in rain waters collected in Chonju city from October 1994 to March 1995 was monitored and was compared with those of possible sources proposed by previous works. The pH of rain waters shows an intermediate acidic range from 4.45 to 6.88 and their daily variation appears to be well correlated with to the amount of precipitation. The sulfur isotopic ratios of sulfate in rain waters show a highly restricted range from 0.0 to +1.8‰. The $\delta^{34}\text{S}$ values are similar to those of soil and pine tree surrounding Chonju city, but largely deviate from those of China. D-parameter($d = \delta\text{D} - 88^{18}\text{O}$) of rain waters varies from 9.4 to 28.8. The values indicate that the rain waters in Chonju city are originated from the rainy front of China continent. All data obtained from this study suggested that sulfate in the rain waters collected in Chonju city was mainly derived from the sulfur dioxide gas emitted by the petroleum combustion. Therefore, sulfur isotopic study for the precipitation provided an excellent tool for environmental assessment in this region and for tracing the source of atmospheric pollutants.

서론

황은 지구상에 보편적으로 존재하는 물질 중의 한가지이다. 암석중에는 황화물, 자연황, 황산염 등의 형태로 화산가스 중에는 황화수소 및 이산화황의 형태로, 해수중에는 이온의 형태로 넓게 존재한다. 또한 황은 산소와 함께 지구의 생명권과도 밀접하게 관련되어 있다. 대기 중에 황의 일반적인 존재형태는 용존상의 SO_4^{2-} 와 가스상으로는 산화상태의 SO_2 와 환원상태의 H_2S 가 있으며, 그 밖에 메틸메르캅탄(CH_3SH), 황화디메틸($\text{CH}_3)_2\text{S}$, 이황화탄소(CS_2), 황화카보닐(COS) 등의 환원태가 존재한다. 대기에 관한 황의 주요 공급원은 지구의 열수지에 동반하는 가스상 황, 해염 중에 포함되어 있는 황산이온, 생물활동에서 유래되는 환원형태 황 등의 자연원과 공업활동 등에서 유래되는 인공원의 황이다. 최근 날로 심각화되고 있는 산성우 문제에 직접적으로 관계되는 것은 후자의 인공원으로서 주로 화석연료의 이용에 의한 것이다.

화석연료에 함유된 무기형태 및 유기형태의 황은 연소과정에서 주로 산화물의 형태로 대기 중에 방출되며 이는 질소산화물과 함께 산성우를 유발시키는 주요 원인물질의 하나가 된다. 산성우는 인체, 산림생태계, 토양, 호소, 금속물질의 부식 등 여러분야에 피해를 준다는 것은 잘 알려져 있다. 산성우 문제와 같이 대기오염에 의해 야기되는 문제는 그 영향이 발생지역에 국한되지 않고 오염물질의 안정성에 따라 인접 국가 또는 지구 전체에 까지 미칠 수도 있어 국제적인 분쟁을 유발시키고 있다. 우리나라 역시 중국과 일본의 가운데에 자리하고 있어 대기오염물질의 유출입 가능성이 매우 높다. 특히 신자유주의 경제를 도입하여 고도의 경제성장을 이루고 있는 중국에 의한 영향은 자연적인 황사 현상에 의한 피해뿐만 아니고 공업활동에서 유래되는 대기오염물질의 유입에 따른 피해도 예상되고 있다. 따라서 그 피해를 방지하기 위해서는 대기오염물질의 유출입 기구와 광역적 오염원 및 지역적 오염원의 기여율을 가능한 정량적으로 파악해서 대응할 필요가 있다. 이를 위해서는 다양한 발생원이 서로 혼합되었다 할지라도 각 발생원의 영향력을 보존할 수 있는 적절한 추적자의 개발과 효율적인 모니터링 시스템의 구축이 최우

*전북대학교 지질학과 (Dept. of Geology, Chonbuk National Univ. Chonju, 520)

**전북대학교 자원공학과 (Dept. of Mining & Mineral Resources Eng., Chonbuk National Univ. Chonju, 520)

선적 과제로서 지적되고 있다.

황동위원소는 물질의 기원 및 생성조건과 환경변동 해석에 널리 이용되고 있다(Winner *et al.*, 1978; Claypool *et al.*, 1980; Krouse and Case, 1981; Kajiwara and Kaiho, 1992; Kajiwara *et al.*, 1994). 특히 황화합물은 각각의 공급원에 따라 특유의 황 안정동위원소비($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)를 가지고 있음이 많은 연구를 통해 밝혀져 있다(Thode *et al.* 1961; Sasaki, 1972; Grey and Jensen, 1972; Nielsen 1973). 또한 화석연료 중 석탄과 석유에 포함된 황의 동위원소비에도 명백한 차이가 있음이 밝혀져 있으며(Nakai and Jensen, 1967; 1984), 석탄의 연소시에 일어날 수 있는 황동위원소의 분배에 관해서도 Hong *et al.* (1992)의 연소실험에 의해 밝혀진 바 있다. 또한 황은 대기 중에 미량으로 존재하고 있어 대기오염을 유발시키는 인공원의 황이 유입될 경우 민감하게 변화될 수 있다는 점 등을 고려할 때 강우 중의 황산이온의 황동위원소비에 대한 연구는 그 기원은 물론 대기오염물질의 순환과정을 추적하는데 있어 매우 유용한 수단이라고 사료된다(Kitamura *et al.* 1993).

우리나라의 경우 강수에 대한 안정동위원소적 연구는 현재까지 김규환과 中井信之(1988), 이광식과 장병욱(1994)에 의해 발표된 것 밖에 없으며 이들 연구 역시 산소와 수소에 대한 것으로 대기환경의 오염이라는 측면을 고려할 때 매우 유용한 자료로서 이용될 수 있는 황동위원소에 대한 자료는 전무한 실정이다. 필자들은 이상과 같은 배경을 기반으로 우리나라에 내리는 강수 중에 함유된 황산이온의 기원을 추적하고 대기오염의 추적자로서 그 효용성을 검토하여 체계적인 모니터링 시스템으로 발전시키고자 함을 그 목적으로 현재 전주를 중심으로 목포, 공주 및 부산에서 채수가 진행 중에 있다. 이러한 목적을 효율적으로 달성하기 위해서는 광범위하고 장기적인 연구에 의해 기초자료의 축적이 최우선적으로 선행되어야만 한다. 본 논문은 우리나라 강수 황에 대한 하나의 사례연구로서 연구 방법의 소개를 중심으로 전주지역에서 채수된 빗물의 황안정동위원소비의 측정 결과를 소개하고자 한다. 또한 강수 중에 함유된 황산이온의 기원을 추적하고 그 영향력을 고찰하기 위해 토양 및 식물(솔잎)을 채취하고 각각의 황동위원소비를 분석하여 상호 비교하였다.

지질 및 환경적 배경

전주지역은 주변이 산으로 둘러싸여 있는 분지를 형성하고 있으며 트라이아스기의 편상화강암과 시대미상의 화강편암이 폭넓게 분포하고 있다. 이들은 북동부지역에 분포하는 변성퇴적암류 즉 편암과 규암이 호층을 이루는 옥천층을 관입하고 있다. 또한 남서부 지역에서 주라기의 흑운모 화강암에 의해 관입 당하고 있으며 이들 대부분은 두꺼운 층적

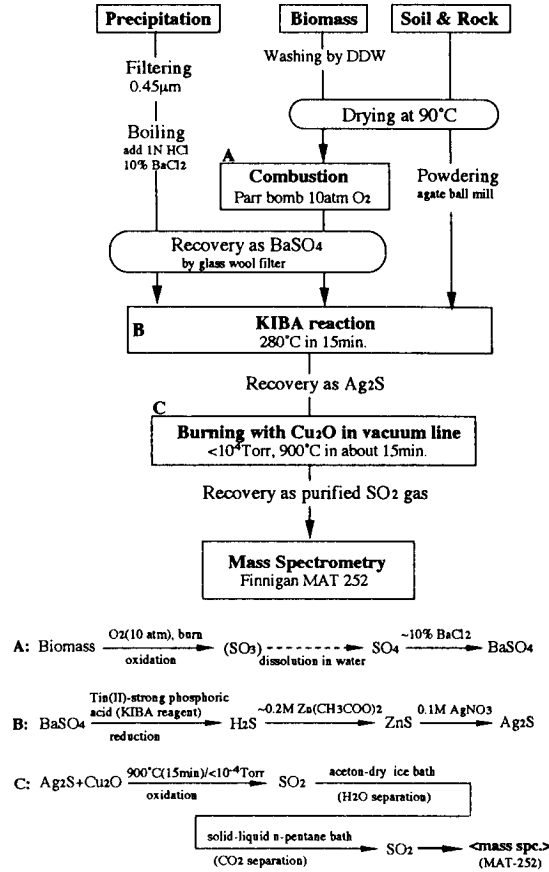


Fig. 1. The flow chart of sulfur isotope analysis used in this study (from ASTM, 1964 and Sasaki *et al.*, 1979).

층에 의해 부정합으로 덮여있다.

전주지역은 북동부 지역에 소규모의 공업단지가 조성되어 있다. 제 1공단 1969년 공업단지 조성사업을 시작하여 1976년에 공업단지로 지정되었으며 92년말 현재 조성면적은 1,327,000 m²으로 주된 업종은 섬유(67), 식품(9), 석유화학(6), 조립금속(5), 제지(4)와 기타 1차금속, 목재산업 등이 입주해 있다. 제 2공단은 1987년에 공업단지 조성사업이 준공된 545,000 m²의 소규모 내륙공업단지로서 제지(3), 1차금속(3), 석유화학(2) 및 식품산업이 입주해 있다. 이들 공장들은 대부분 소규모 업체이며 대기오염을 유발하는 석유화학 등 중화학공업이 적어 타 공업단지에 비해서는 비교적 청정지역을 유지하고 있다.

실험 방법

본 연구에서 이용된 실험방법을 Fig. 1에 체계적으로 나

타났다. 세부적인 방법은 다음과 같다.

시료채취

강우시료는 강우가 직접 낙하되는 즉 건물 벽 혹은 수목 등에 접촉하지 않는 위치(건물의 옥상 등)에 대형 깔때기 또는 그에 상응하는 용기를 설치함으로써 간단히 채취할 수 있다. 채취량은 강수 중에 용존된 황의 양에 따라 좌우되나 일반적으로 10l 이상 채취되었다면 항상 가능하다. 따라서 강수량에 따라 채수용기의 수를 늘리거나 채수용기의 단면적을 늘려 조절해야 한다. 본 연구에서는 플라스틱제 다라니(직경 1m)를 수개 이용하여 채수했다. 가능한 대기 중에 부유하는 분진의 영향을 최소화하기 위해 비가 오기 시작한 뒤 강수량에 따라 최초 10분 내지 20분간의 강우는 채수하지 않았으며, 비가 그친 후 즉시 보존용기에 옮겨 실험실로 운반 전 처리를 수행했다. 빗물의 pH는 현장에서 바로 측정했다. 토양시료는 A_1 층을 대상으로 약 500g을 채취하여 자연건조시킨 후, -100 mesh 이하 것을 분석 대상으로 했다.

식물시료는 우리 나라에 가장 넓게 분포하고 있는 수종의 하나인 소나무를 대상으로 그 잎을 채취했다. 채취된 솔잎은 증류수와 초음파 세척기를 이용하여 수회 반복 세척하고 전기건조기로 완전 건조시킨 후 시료봉투에 넣어 보관했다.

황의 농축 및 추출

황동위원소 분석을 위해 필요한 S의 양은 분석기기에 따라 다르나 대체로 Ag_2S 형태로 7mg정도가 최적량이지만 최소 3mg 정도면 가능하다. 따라서 미량의 S를 함유하고 있는 시료를 대상으로 황동위원소를 측정할 경우 반드시 황을 추출·농축할 필요가 있다. 본 연구에서 이용된 황의 농축 및 추출방법은 다음과 같다.

강우는 일반적으로 극미량의 황을 SO_4^{2-} 상태로 함유하고 있어 황동위원소를 측정하기 위해서는 상당량의 시료로부터 농축시켜야 한다. 농축방법으로는 여러 가지 방법이 있으나 본 연구에서는 가장 간편하고 손쉬운 황산바륨($BaSO_4$)침전법을 이용했다. 채수된 시료는 즉시 0.45 μm 박막여과지를 이용하여 여과한 후 메스실린더로 정량하여 비이커에 옮긴다. 시료에 1N 염산 1~2ml를 가해 산성화시키고 비이커를 사발접시로 덮고 열판상에서 비등할 때까지 가열한다. 비등한 시료에 역시 비등할 때까지 가열해 둔 $BaCl_2$ 10% 용액을 10ml 가해 용존된 황을 $BaSO_4$ 로 바꾼 후 약 5분간 더 가열한다. 산성화와 가열을 하는 이유는 시료 중에 함유된 CO_2 를 제거하여 $BaCO_3$ 가 형성됨을 방지하기 위함이다. 이는 중량법에 의해 강우중의 황을 정량하는데 상당한 오차를 가져오기

때문에 정량을 필요로 할 경우 반드시 고려되어야 한다. 또한 5분간의 가열은 생성된 $BaSO_4$ 의 결정을 서로 결집시켜 포집을 용이하게 하기 위함이다. 이를 상온에서 방냉한 후 glass wool 여과지로 여과하여 $BaSO_4$ 를 여과지 상에 농축하고 100°C 이하에서 건조시켜 그 무게를 칭량한다. $BaSO_4$ 는 여과지와 함께 약포지로 포장, 보관했다.

식물시료(솔잎)중의 전 황의 추출 및 정량은, 시료를 가압 산소 분위기 중에서 연소하여 삼산화황을 거쳐 이온상으로 된 황을 황산바륨으로서 회수하는 고압산소연소법(ASM, 1964)을 이용했다. 본 연구에서는 건조시료 약 5g을 압축기로 압축 성형한 후, Parr Instruments사의 Oxygen Combustion Bomb 1108을 이용하여 산소 압력 약 10 atm 중에서 연소시켰다. Bomb 내벽에 이온상으로 유리되어 있는 황을 증류수로 씻어 비이커에 옮겨 여과하고 강우와 같은 방법을 이용하여 황산바륨 형태로 회수했다.

이렇게 황산바륨으로 추출된 황은 동위원소비 측정을 위해서 최종적으로는 이산화황(SO_2)으로 변환시킨다. 이를 위해서는 우선 Tin(II)-strong phosphoric acid (KIBA시약)을 이용하여 황산바륨을 환원해서, 황화수소(H_2S)를 거쳐 황화아연(ZnS), 최종적으로는 황화은(Ag_2S)로 고정했다 (Sasaki *et al.*, 1979).

토양시료 중의 황은 KIBA시약을 이용, 직접 추출하여 황화은으로 회수하였다.

가스제조 및 동위원소비 분석

황동위원소비 분석용 SO_2 가스는 Robinson and Kusakabe (1975)가 제시한 방법에 따라, 제조된 황화은(Ag_2S)에 산화제일동(Cu_2O)을 1:2의 비율로 섞은 혼합시료를 진공라인($< 10^{-4}$ Torr) 중에서 900°C로 가열(15분간), 산화시키는 방법으로 수행했다. 라인 중에서 가스의 정제는 드라이아이스의 온도를 이용하여 수분(H_2O)을 제거하고 n-Pentan의 빙점을 이용하여 순수 SO_2 가스만을 회수하는 온도차 방법에 따라 수행했다. 동위원소비 분석은 일본 쓰쿠바(筑波)대학 지구과학계에 설치되어 있는 가스질량분석기(Finnigan MAT-250)를 이용했다. 결과는 국제표준시료 CDT에 대한 $^{34}S/^{32}S$ 비의 천분율편차 $\delta^{34}S_{\text{CDT}}$ 값으로 나타냈다. 동일시료의 반복측정에 의해 구한 실험 및 분석오차는 $\pm 0.2\%$ (1 σ) 정도로 추산되었다.

결과 및 고찰

1994년 10월부터 1995년 3월까지 전주지역에서 채수한 강수의 pH 및 온도와 채수일의 풍향, 평균풍속, 평균강수량을 Table 1에, 채수한 강수의 황동위원소 조성 및 대비 자료로

Table 1. The general weather conditions and pH and temperature of precipitation in Chonju city.

Date	Wind		Precipitation		
	Direction	Speed(m/s)	mm	Temp.	pH
94' 10-16	WSW	1.9	22.7	16.1	5.00
94' 10-19	W	1.0	3.3	18.6	4.45
94' 10-21	NNE	1.8	21.8	10.8	5.74
94' 11-18	SSE	1.7	22.2	14.6	6.11
94' 12- 9	N	1.4	13.7	10.6	6.18
95' 1- 3	S	0.9	5.8	2.7	5.07
95' 1-22	N	0.9	18.0	3.9	6.88
95' 2-12	N	1.1	18.6	6.6	5.70
95' 3- 9	SSE	1.6	6.6	10.2	5.20
95' 3-16	S	2.6	6.3	11.8	5.87
95' 3-25	W	1.8	5.3	13.5	5.68
95' 4-11	SSE	1.6	7.7	11.1	4.91
95' 4-21	SSE	2.8	19.2	15.4	6.54
95' 5-10	S	2.2	17.7	17.9	4.83

Table 2. Sulfur isotopic analyses of rain waters and various environmental backgrounds in Chonju city. Oxygen and hydrogen isotopic ratio of rain waters were determined as a reference data.

Sampling. Date	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\%$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\%$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\%$	d-para.
'94 10-16	1.7 ± 0.01	-37	-5.8	9.4
'94 10-19	-	-13	-3.0	11.0
'94 10-21	0.0 ± 0.04	-40	-8.6	28.8
'94 11-18	0.8 ± 0.03	-61	-9.3	13.4
'94 12- 9	1.7 ± 0.02	-49	-8.4	18.2
'95 1- 3	-	-92	-14.4	23.2
'95 1-22	1.8 ± 0.08	-58	-10.1	22.8
'95 2-22	-	-84	-13.4	23.2
'95 3-25	0.9 ± 0.11	-74	-11.7	19.6
Stream water	+9.8~+11.6	-50~-53	-8.5~-8.7	
Rocks	+7.4~+12.8	-	-	
Pine tree	-3.4~+ 2.1	-	-	
Soil	+0.73±0.28	-	-	

측정된 산소와 수소의 안정동위원소 조성을 Table 2에 각각 나타냈다. 또한 Table 2에는 주변 환경물질 즉 토양, 식물, 하천수 및 암석에 대한 황동위원소 조성도 같이 나타내 강수와 대비시켰다. 전주시에서 채수된 강수의 pH는 4.45~6.88의 범위를 보이며 평균 5.68이었다. 이는 기준치인 5.6에 근접한 값을 보이지만 김희강(1995)의 5대 도시의 pH에 비해 약간 높은 값으로 비교적 대기오염이 낮은 경향으로 풀이된다. 그러나 1994년 10월 19일에 채수한 강수는 그 pH가 4.45로 강한 산성을 나타내고 있는 반면 1995년 1월 22일의 강수는 pH 6.88로 거의 중성에 가깝다. 이와 같이 채수일에 따라 pH가 다양한 변화를 보이는 것은 Fig. 2에 보이는 것처럼 강수량과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 즉 강수량과 pH는 수치적으로 양호한 정적 상관성을 보여 대기 중에 존

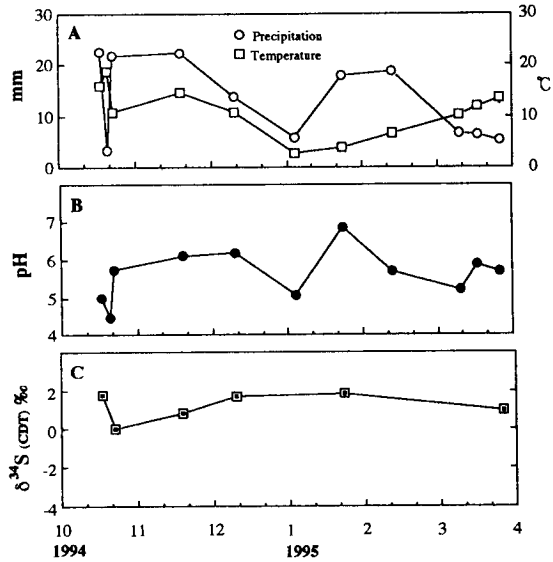


Fig. 2. Variations in the amount and temperature(A), pH(B) and $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\%)$ (C) of rain water collected from Chonju city.

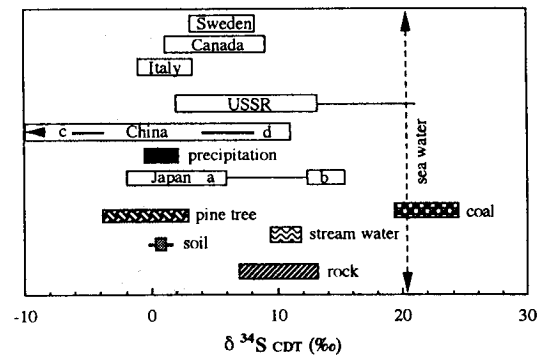


Fig. 3. Sulfur isotopic comparison of the rain water and environmental backgrounds in Chonju city. Also it compared with the sulfur isotope data of rain waters in other countries. (a: industrial area, b: unindustrial area, c: southern China, d: northern China).

재하는 산성비의 원인물질인 황산화물과 질소산화물이 강수에 의해 씻겨 내려왔으며 강수량이 많아짐에 따라 그 희석비율이 커졌음을 의미한다.

강수중의 황동위원소비는 0~1.8‰로 낮은 값을 나타내면서 매우 좁은 범위를 보인다(Table 2, Fig. 2). 주변 환경물질의 황동위원소 조성을 살펴 본 결과, 전주 공업단지 주변에서 채취한 토양(A:층)이 0.7±0.3‰, 같은 지점에서 채취한 솔잎이 -3.4~2.0‰의 범위로 강수의 동위원소비와 중복되는 반면

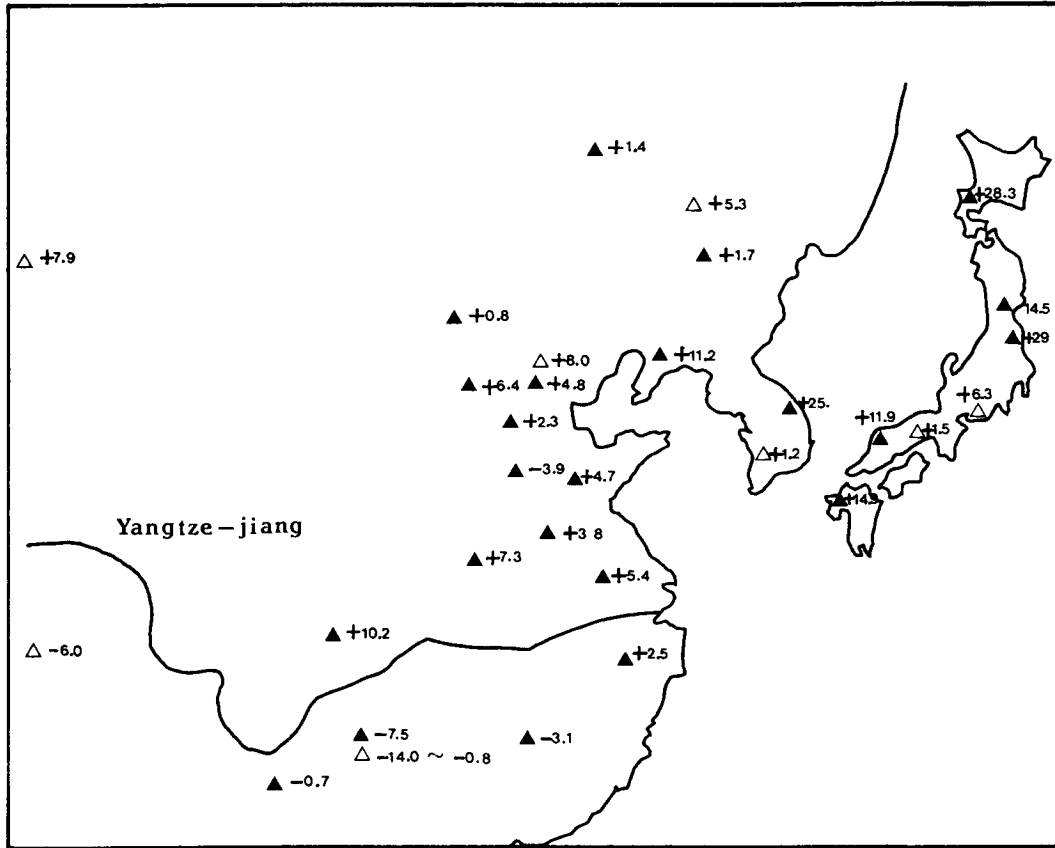


Fig. 4. The distribution map of coal(▲) and precipitation samples(△) and their $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰) in China, Korea and Japan (from Hong *et al.*, 1992, Kitamura *et al.*, 1993, and Tazawa and Sasaki, 1992).

하천수와 기반암의 일부인 변성퇴적암은 9.8~11.6%와 7.4~12.8%의 범위를 각각 보여 강수에 비해 매우 높았다(Fig. 3). 하천수의 황동위원소비가 주변모암과 매우 유사한 반면 강수와는 매우 다른 범위를 보여 하천수의 황 순환계는 암석권에 의해 강하게 지배되고 있는 듯 하다. 반면 강수-토양-식물은 서로 유사한 범위의 황 동위원소 조성을 보여 이들이 서로 유사한 황 순환계 내에 있음을 시사한다. Krouse (1977)는 육상식물이 토양과 대기 중으로부터 황을 섭취할 수 있으며 양자의 영향력은 지형과 식물의 종류 및 채취부위에 따라 달라질 수 있음을 밝힌바 있다. 한편 토양의 발달이 없는 지역의 식물은 그 지역에 내리는 강수로부터 거의 전적으로 황을 섭취하며(Chukhrov *et al.*, 1978), 토양으로부터 섭취될 경우 나무잎 중의 황은 토양의 황산염에 비해 ^{34}S 가 약간 낮아지는(Mekhtiyeva *et al.*, 1976) 반면 대기로부터 가스상의 황을 섭취할 경우는 동위원소적 분별이 거의 일어나지 않는다(Winner *et al.*, 1978, 1981; Case and Krouse, 1980). 시료의 수가 적어 단언할 수는 없지만 이러한 사실로 볼때, 본 지역의

식물은 토양과 대기(강수)로부터 황을 섭취하고 있으며 또한 토양은 대부분 S의 함량이 미량으로(50 ppm) 존재하고 있어 대기의 강하물과 식물의 부식질에 의해 많은 영향을 받고 있다고 판단되어 양자에는 대기의 영향이 비교적 클 것으로 사료된다. 이는 공해원의 표층 순환계를 이해하는데 있어 중요한 요소이므로 이를 정량적으로 규명하기 위한 보완연구가 필요하다.

강수중의 황산이온의 황 공급원으로서의 해염, 인위오염의 SO_2 , 생물기원의 H_2S , 화산가스의 황화합물을 들 수 있다. 이중 최근 문제가 되고 있는 산성비와 직접적으로 관계하고 있는 것은 인위오염의 SO_2 로 석탄이나 석유 등의 화석연료 연소에 따라 배출되는 것으로 주된 발생원으로는 보일러, 금속 가열로, 폐기물 소각로 등 이른바 고정발생원과 자동차 등 이동발생원을 들 수 있다. 공급원별 $\delta^{34}\text{S}$ 는, 자연 발생원의 경우 해염의 황산염이 20.3%, 해안, 육상으로부터의 생물기원 H_2S 가 3.4%, 화산가스의 황화합물이 2.5% (中井, 1984), 인위발생인 화석연료 연소에 따른 인위오염의 SO_2 의 $\delta^{34}\text{S}$ 는

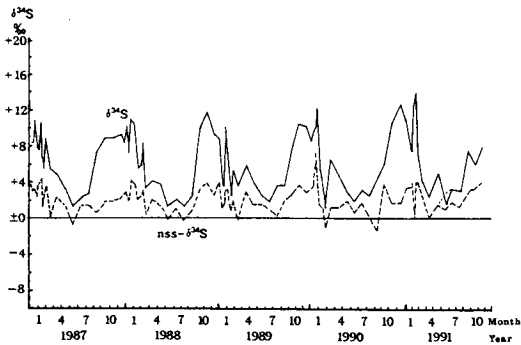


Fig. 5. Seasonal variation in the $\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰) and $\text{nss-}\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰) of rain waters in Kanazawa. The $\text{nss-}\delta^{34}\text{SCDT}$ (‰) was calculated by elimination of the contribution of sea salts from the sulfur isotopic ratio of rain water sulfate (from Kitamura et al., 1993).

산지 및 종류에 따라 다양한 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 석유류의 $\delta^{34}\text{S}$ 는 석탄에 비해 낮은 값을 보인다 (Kajiwara and Sasaki, 1987; 田澤 · 佐々木, 1992). 석유를 연소할 경우 발생하는 SO_2 의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 -4.0% (中井, 1984) 정도인데 반해 석탄의 경우 산지에 따라 매우 다양한 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 가지고 있다 (Fig. 4). 특히 우리나라에 영향을 미칠 것으로 판단되는 중국 양자강 이북의 석탄의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 대부분 매우 큰 양의 값을 보이며 그 중에는 20% 이상의 것도 보여진다 (Hong et al., 1992). 전주지역 강수의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 일본의 대도시의 그것과 매우 유사한 범위를 보이고 있다. 즉 강수 중에 매연의 영향이 매우 큰 일본 대도시 강수의 $\delta^{34}\text{S}$ 는 $-2\sim 6\%$ 의 범위로 대부분 $1\sim 2\%$ 에 집중되는 경향을 보이는 반면 비공업지대의 것은 10% 이상으로 무거운 동위원소가 농축되어 있다 (Fig. 3, 大橋, 1988). 이러한 모든 배경을 고려할 때 전주지역의 강수 중에 포함된 황산이온은 석유류의 연소에 의한 SO_2 가 가장 주된 공급원으로 작용하고 있다고 판단된다. 또한 아직 채수횟수가 적다고 하는 문제점은 있지만 6개월간에 걸쳐 채수된 강수의 $\delta^{34}\text{S}$ 값이 거의 계절적인 변동을 보이지 않음으로 미루어 볼 때 강수에 유입되는 SO_2 의 공급원이 항상 동일한 것임을 추측할 수 있으며, 이러한 특징은 상기와 같은 기원의 추정이 타당함을 뒷받침하고 있다. Fig. 5는 일본 이시카와(石川)현 카나자와(金澤)시에서 5년간에 걸쳐 채수한 강수중의 $\delta^{34}\text{S}$ 값의 계절적 변화를 나타낸 것으로 (Kitamura et al., 1993) 겨울에 높고 여름에 낮은 계절적 변동을 보인다. Kitamura et al. (1993)은 북서 계절풍이 많은 겨울에 높은 $\delta^{34}\text{S}$ 값을 갖는 황산이온의 강하량이 많아지는 것은 외부로부터 유래된 오염원 즉 중국 등 석탄을 주요 연료로 하는 나라들의 영향이라고 해석한 바 있다. 조사기간 중에 내린 전주지역 강수의 산소 및 수소동위원소 조성은 $\delta^{18}\text{O}$ 이 -3.0

$\sim -13.4\%$ 그리고 δD 가 $-13\sim -92\%$ 의 범위를 보였다. 이로부터 계산된 d 값(deuterium excess, $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$)은 $9.4\sim 28.8$ 로 대부분 10이상의 값을 보여 (Table 2) 전주지역에 내리는 강수는 그 근원을 중국대륙에서 유래한 건조한 기단에 두고있음을 시사한다(이광식 · 장병욱, 1994). 전주지역이 서해안에 위치하고 중국대륙에서 유래한 기단의 영향으로 비가 내리는데도 불구하고 강수 중에 함유된 황산이온의 동위원소비는 중국으로부터의 영향이 거의 없었음을 보인다. 이에 대해 정확한 평가를 내리기 위해서는 보다 장기적인 관찰이 필요하지만 현시점에서는 중국으로부터 유래되는 SO_2 양 보다는 전주 주변의 발생원에서 공급되는 SO_2 양이 압도적으로 많았다고 판단된다. NO_x 와 함께 산성우의 원인물질이 되는 SO_x 발생량은 우리나라가 $135.47\text{ kg}/10^8\text{ kcal}$ 로 중국(271.92)에 비해서는 낮지만 일본(32.67)에 비해서는 4배정도 높게 나타나고 있어(환경관리연구소, 1995) 산성우를 방지하기 위해서는 이들의 배출억제를 위한 기술적 노력이 요청되고 있다.

모든 결과는 강수의 황 동위원소 조성을 조사함으로써 매우 효과적으로 오염의 기원을 추적할 수 있음을 보여 대기오염원의 추적자로서 강수의 황동위원소가 효율적으로 이용될 수 있음을 시사한다. 그러나 이를 보다 신뢰성 있고 효율적인 방법으로 발전시키기 위해서는 장기적이고 체계적인 연구가 이루어져야 하며 각 오염물질 발생원의 동위원소 조성 및 계절 변동 등 대비 환경인자들에 대한 자료의 축적이 뒤따라야만 한다.

결론

대기오염 추적자로서 황 안정동위원소를 이용하여 우리나라 강수 중에 함유된 황산이온의 기원을 추적하기 위한 사례연구로서 1994년 10월부터 1995년 3월까지 6개월간 전주지역에서 채수된 빗물과 주변 환경물질의 황 안정동위원소비를 측정·고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 전주지역에서 채수된 강수의 pH는 $4.45\sim 6.88$ 의 범위로 대부분 기준치인 5.6에 가까운 값을 보였으며 그 변화거동은 강수량과 양호한 상관성을 보였다.
- 2) 강수의 황 동위원소비는 $0\sim +1.8\%$ 로 낮았으며 매우 좁은 범위를 보여 전형적인 대도시형의 대기오염이 진행되고 있음을 보인다. 즉 석유류 연소시 발생하는 SO_2 가 그 주된 공급원임을 알 수 있었다.
- 3) 강수의 황 동위원소 조성은 주변의 토양 및 식물(솔잎)에서의 그것과 중복되는 범위를 보여 이들이 서로 유사한 황 순환계 내에 있으며 강수(대기)의 황은 이들 순환계에

유의한 비율로 영향을 미치고 있다고 판단된다.

4) 강수의 산소 및 수소동위원소 조성의 d값(deuterium excess)은 9.4~28.8로 대부분 10이상의 값을 보여 이 기간 중에 내린 강우는 중국내륙에서 유래한 건조한 기단에 그 근원이 있음을 시사한다.

5) 그럼에도 불구하고 중국의 주된 화석연료인 석탄의 동위원소비에 근거하여 볼때 전주에 내리는 강우에서 중국으로부터 유래되는 SO₂의 영향은 인지할 수 없을 정도로 적거나 없었다.

6) 대기오염의 추적자로서 강수의 황 동위원소는 그 기원을 추적하는데 매우 유용한 자료로 이용될 수 있었으며 이를 보다 효과적으로 이용하기 위해서는 발생원에 대한 황 동위원소적 연구가 선행되어야 한다.

참고문헌

- 김규한, 中井信之 (1988) 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성. 지질학회지, 24권, p.37-46.
- 김회강 (1995) 국내 산성비 현황과 대책: 첨단환경기술 1995년 4월호, 환경관리연구소, p. 9-13.
- 이광식, 장병우 (1994) 우리나라 대전과 서울지역 강수의 안정동위원소 성분. 지질학회지, 30권, p. 475-481.
- 환경관리연구소 (1995) 인공오염원 배출의 전제구조. 첨단환경기술 1995년 4월호, p. 23-31.
- ASTM(American Society for Testing and Materials) (1964) Standard test method for sulfur in petroleum products(general bomb method). ASTM Comitee D-2 on Petroleum Products and Lubricants, Method D129-64.
- Case, J.W. and Krouse, H.R. (1980) Variations in sulphur content and stable isotope composition of vegetation near a SO₂ source at Fox Creek, Alberta, Canada. Oecologia, v. 44, p.248-257.
- Chukhrov, F.V., Yermilova, L.P., Churikov, V.S. and Nosik, L.P. (1978) Sulfur isotope phytogeochemistry. Geokhimiya, v. 7, p. 1015-1031(in Russian); Geochem Int 1978, p.25-40.
- Claypool, G.E., Holster, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. and Zak, I. (1980) The age curves of sulfur and oxigen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol., v. 28, p. 199-260.
- Grey, D.C. and Jensen, M.L. (1972) Bacteriogenic sulfur in air pollution. Nature, v. 197, p. 1099-1100.
- Hong, Y., Zhu, Y., Zhang, H., Piao, H., Jiang, H., Zeng, Y. and Liu, G. (1992) Compositional characteristics of coal in China and fractionation of sulfur isotopes during coal-burning process. Developments in Geochem., Inst. of Geochem. Chinese Academy of Sci., Seismological Press, p. 241-250.
- Kajiwara, Y. and Sasaki, A. (1987) Sulfur isotope similarity between crude oils and Kuroko sulfides from the Green Tuff region of northeastern Japan. Mining Geol., v. 37, p. 199-203.
- Kajiwara, Y. and Kaiho, K. (1992) Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. Palaeoceanogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., v. 99, p. 151-162.
- Kajiwara, Y., Yamakita, S., Ishida, K., Ishiga, H. and Imai, A. (1994) Development of a largely anoxic stratified ocean and its temporary massive mixing at the Permian/Triassic boundary supported by the sulfur isotopic record. Palaeoceanogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 111, p. 367-379.
- Kitamura, M., Sugiyama, M., Ohhashi, T. and Nakai, N. (1993) An estimation of the origin of sulfate ion in rain water in view of sulfur isotopic variations. Geochemistry(Japan), v. 27, p. 109-118.
- Krouse, H.R. (1977) Sulfur isotope abundances elucidate uptake of atmospheric sulfur emissions by vegetation. Nature, v. 265, p. 45-46.
- Krouse, H.R. and Case, J.W. (1981) Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant Alberta. Water Air Soil Pollut. v. 15, p. 11-28.
- Mekhtiyeva, V.L., Pankina, R.S. and Gavrilov, Y.Y. (1976) Distributions and isotopic compositions of forms of sulfur in water animal and plants. Geochem. Int. 1976, p. 82-87.
- Nakai, N. and Jensen, M.L. (1967) Sources of Atmospheric sulfur compounds. Geochem. Jour., v. 1, p. 199-210.
- Nielsen, H. (1974) Isotope composition of the major contributors to atmospheric sulfur. Tellus, v. 26, p. 213-221.
- Robinson, B.R. and Kusakabe, M. (1975) Quantitative preparation of sulfur dioxide, for ³⁴S/³²S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. Anal. Chem., v. 47, p. 1179-1181.
- Sasaki, A. (1972) Variation in sulphur isotopic composition of oceanic sulphate. Proc. 24th Int. Geol. Congr., Sec.10, p.342-345.
- Sasaki, A., Arikawa, Y. and Folinsbee, R.F. (1979) Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotope work. Bull. Geol. Surv. Japan., v. 30, p. 241-245.
- Thode, H.G., Monster, J. and Dunford, H.B. (1961) Sulfur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 25, p. 159-174.
- Winner, W.E., Bewley, J.D. Krouse, H.R. and Brown, H.M. (1978) Stable sulphur isotope analysis of SO₂ pollution impact on vegetation. Oecologia, v. 36, p. 351-361.
- Winner, W.E., Smith, C.L., Koch, G.W., Mooney, H.A., Bewley, J.E. and Krouse, H.R. (1981) Rates of emission of H₂S from plants and patternd of stable sulphur isotope fractionation. Nature, v. 289, p.672-673.
- 大橋哲二 (1988) 都市大氣中硫黃化合物の硫黃同位體比. 名古屋大學 大學院 修1.論文.
- 田澤孝一, 佐ケ木 昭 (1992) 日本産石炭の硫黃同位體的概觀. 茨城大學 教育學部紀要(自然科學) 42 號, p. 45-60.
- 中井信之 (1984) 硫黃の循環と人間生活. 現代化學, 1984, 12, p. 39-44.

1995년 5월 31일 원고접수