

SM4)

1997-1998년 제주지역 빗물의 유기산 및 MSA 함량 분석 Analysis of Organic Acids and MSA Contents in Rainwater Collected at Cheju Island during 1997-1998

강창희, 김원형, 홍상범, 고은옥, 홍민선¹⁾

제주대학교 화학과

¹⁾아주대학교 환경공학과

I. 서론

「아시아지역의 산성비에 관한 국제공동연구(Rains-Asia)」 결과에 의하면 2010년에 아시아 지역에서 배출되는 아황산가스의 총량은 북미와 유럽 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많은 연간 7,500만톤 정도가 될 것으로 예상되고 있다. 그 대부분은 중국에서 배출되며, 이들 아황산가스는 장거리 이동에 의해 한반도와 중국 연안에 집중적으로 낙하되고, 이 경우 이 지역은 연간 수십 차례 이상 pH 4.0 이하의 강산성비가 내릴 수 있고, 특히 한반도의 경우 함경북도 일부를 제외한 전역이 아황산가스로 뒤덮일 것으로 예상된다. 이러한 산성비 오염에 대비하고 이를 관리하기 위해서는 강수에 대한 연구가 더 활발하게 이루어져야 할 것으로 보인다. 빗물의 산성화는 대체적으로 SO₂가 가장 큰 요인으로 작용하고 있으며 다음으로는 질소산화물(NO_x)이 크게 기여하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 외에도 유기산, MSA(methanesulfonic acid) 등이 빗물의 산성화에 기여하고 있으나 아직 국내에서는 빗물 중의 이들 미량 성분들에 의한 기여도 평가가 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

제주지역은 국내에서 청정도가 가장 높은 지역으로 배경농도 측정은 물론 중국, 일본 등 주변국가들의 오염 영향을 측정하기 위하여 지리적으로 가장 적합한 지역이다. 따라서 제주지역에서의 빗물 성분 분석결과는 제주지역의 대기오염 관리는 물론 배경농도 측정, 또 갈수록 심화되고 있는 중국의 오염 영향을 파악하기 위한 기초자료로서 활용 가치가 높다. 본 연구는 한라산 1100m 고지대와 제주대학교에 자동강우채취기를 설치하여 청정지역 및 제주시 지역 강우의 pH, 전도도를 측정하고 주요 이온 성분은 물론 빗물의 미량 성분인 HCOO⁻, CH₃COO⁻, MSA를 지속적으로 분석하여 이러한 분석 결과로부터 제주지역 빗물 성분의 특성을 다각도로 조사한 결과이다.

II. 실험

1. 빗물시료의 채취

빗물시료는 자동강우채취기를 한라산 1100고지(33° 21' N, 126° 27' E)와 제주대학교(33° 26' N, 126° 33' E)에 설치하여 1997년 초부터 1998년 8월까지 1100고지에서는 매 1주일 단위로, 제주대학교에서는 매 강우시(event) 마다 채취하였다. 자동강우채취기는 채수구 내경이 253mm로 국내 신일상사에서 제작하였으며 습식강하 빗물만을 채취하였다. 채취된 빗물은 실험실로 옮겨 분취 후 pH와 전도도를 먼저 측정하고, 나머지 시료는 밀봉하여 -20°C lab freezer에 냉동 보관한 상태에서 성분 분석시에 실온에서 녹여 사용하였다.

2. 시료의 분석

pH 및 전도도는 시료를 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH Meter(ORION사 Model 720A, Model 81-02 electrode)와 Conductivity Meter(YSI사 Model 34, Model 3403 electrode)를 사용하여 측정하였다. 빗물시료의 이온 성분은 -20°C로 냉동시킨 시료를 분석 시 실온에서 녹인 후 소량 분취하여 사용하였으며 필요시 0.45 μm membrane filter로 여과하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광분광광도법(GBC사 Avanta-P)으로 분석하였으며, NH₄⁺는 Indophenol 법(KONTRON사 Model UVIKON 860 UV-Visible Spectrophotometer)으로 분석하였다. 모든 음이온들은 IC법(Dionex사의 DX-500 Ion Chromatograph)으로 분석하였으며, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 IonPac AS4A-SC column 및 Na₂CO₃/NaHCO₃ 용리액을 사용하여 동시에 분석하였고, 극⁻량 성분인 HCOO⁻, CH₃COO⁻, MSA, F⁻는 IonPac AS11 column 및 NaOH 용리액을 사용하여 분석하였다.

III. 결과

대기 중의 유기산은 대부분 카르복시산 형태로 존재하며 이 중에서도 특히 formic acid와 acetic acid가 주류를 이루고 있고, 기체상이나 에어로졸은 물론 빗물, 안개, 눈에 용해된 상태로 함유되어 있다. Formic acid와 acetic acid는 빗물에 용해되어 빗물의 산성화를 가중시키고 있으며, Keene와 Galloway에 의하면 미국의 경우 Virginia를 중심으로 내륙에서 이들의 산성화에 대한 기여도가 16~35%인 것으로 조사되었다. 특히 베네주엘라 savannah 지역에서 측정된 이들 산의 산성화도에 대한 기여도는 60% 이상인 것으로 발표되었다. 반면에 청정지역인 Bermuda 지역 강수의 경우 이 두 가지 산의 기여도는 대략 11% 정도인 것으로 확인되었다. 본 연구는 한라산 1100고지 청정지역과 제주시지역에서 채취하여 빗물의 주요 성분 및 미량 성분인 formic acid, acetic acid, MSA를 분석한 것으로 그 결과는 <표 1>, <표 2>와 같다. 또 이들 지역에서 빗물의 산성화에 기여도가 가장 큰 SO_4^{2-} , NO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^- 성분들의 농도를 비교하여 산성화에 대한 기여도를 조사한 결과를 <표 3>에 나타냈으며, formate와 acetate의 기여도는 1100고지에서 약 5%, 제주시지역에서 약 6%로 SO_4^{2-} , NO_3^- 에 비해 상대적으로 낮은 것으로 조사된 반면 MSA는 빗물의 산성화에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 또한 염기성 성분인 이온들의 중화인자를 구해 본 결과 NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이 각각 1100고지에서는 0.37, 0.11, 0.06, 제주시지역에서는 0.35, 0.14, 0.09로 NH_4^+ 가 가장 빗물의 산도를 중화시키는데 크게 기여하고 있으며, 다음으로 Ca^{2+} , Mg^{2+} 순인 것으로 확인되었다.

Table 1. pH, conductivity and volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of rainwater ions

| Site | pH | Conductivity | H^+ | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | F^- |
|------------|------|--------------|--------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|--------------|
| 1100 Site | 4.87 | 16.0 | 12.1 | 17.7 | 40.4 | 3.6 | 6.2 | 8.0 | 34.6 | 13.2 | 40.5 | 0.4 |
| Cheju City | 4.82 | 23.3 | 15.3 | 20.6 | 71.6 | 5.5 | 9.9 | 14.3 | 42.0 | 18.2 | 72.5 | 0.6 |

Table 2. Volume-weighted mean concentrations ($\mu\text{eq/L}$) of formic, acetic and methanesulfonic acids

| Site | HCOO^- | HCOOH_T | CH_3COO^- | CH_3COOH_T | MSA |
|------------|-----------------|------------------|---------------------------|----------------------------|------|
| 1100 Site | 1.32 | 1.41 | 0.81 | 1.37 | 0.06 |
| Cheju City | 1.86 | 2.02 | 1.50 | 2.81 | 0.07 |

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

Table 3. Contributions (%) of main ions for rainwater acidification

| Site | SO_4^{2-} | NO_3^- | HCOO^- | CH_3COO^- |
|------------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| 1100 Site | 67 | 28 | 3 | 2 |
| Cheju City | 63 | 31 | 3 | 3 |

IV. 참고문헌

- 1) Carmichael G. R. et al. (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6061.
- 2) Keene W. C. and J. N. Galloway (1984) Organic acidity in precipitation of North America, *Atmos. Environ.*, 18, 2491-2497.
- 3) Sanhueza E. and W. Elbert (1989) Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan savannah, *Tellus*, 41B, 170-176.