

PS21(GE) C-4 plant의 탄소 동위원소 비율을 이용한 환경지수 측정 Measurement of environment index using carbon isotope ratio

김 선 진 · 김 진 석

한국표준과학연구원 물질량표준부

1. 서 론

20 세기 이후 CO₂ 농도의 증가는 온실효과와 이에 의한 온도 상승으로 빙하가 녹아 해수면이 상승하여 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다. 대기중의 CO₂ 농도는 점차적으로 증가하고 있는 추세이며, H. Friedli¹ 등의 보고에 의하면 200 년 전에 비하여 20 %이상 증가하였으며, 외국의 경우 이산화탄소의 농도와 탄소 동위원소 비율 변화에 관한 연구^{2,3}가 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소의 농도 변화에 영향을 미치는 인자는 여러 가지 자연적 또는 인위적 원인이 있다. 우선 자연적인 영향에는 식물의 광합성^{4,5}, 여러 동식물의 호흡, 그리고 미생물의 활동, 바닷물에서의 용해 및 용출 등이 있으며, 특히 인위적 원인에는 대기에 비하여 ¹³C/¹²C 비율이 22 ‰정도 negative한 화석연료의 연소에 의한 이산화탄소 생성이 있다. 지난 수세기 간의 점진적 CO₂ 농도 증가는 산업혁명이후 석탄, 석유등의 화석연료 연소량의 증가가 주요 원인이다. 특히 19 세기 이후 화석연료의 산화는 기하급수적으로 증가하고 있으며, 그로 인하여 대기중 이산화탄소의 ¹³CO₂/¹²CO₂ 비율이 점차 낮아지면서 대기중의 CO₂ 농도도 증가하고 있으며, 그림 1은 그 대표적 예를 볼수 있다. 또한 화석연료가 연소시에 여러 성분의 유해 gas가 다량 발생되며 대기오염의 주요원인이 되고 있다는 것은 주지의 사실이다.

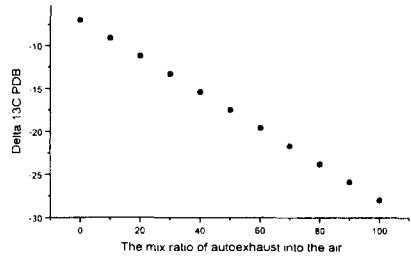


Fig 1 . The change of carbon isotope ratio by mixed autoexhaust into the air(for autoexhaust by diesel engine).

2. 연구방법

강아지풀은 C-4 식물의 하나로 kinetic reaction에 의한 탄소의 차별효과가 C-3 식물에 비하여 적은 식물류이다. 따라서 C-4 식물의 탄소동화작용 산물에는 대기중 이산화탄소의 탄소 동위원소비율이 직접 반영되기 때문에, 강아지풀의 $\delta^{13}C$ 값은 이산화탄소를 비롯한 여러 화석연료의 부산 오염물질들에 대한 환경지수로서 이용될 수 있을 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 대전역을 기점으로 북서쪽 약 35 km 지점에서부터 동쪽 10 km 까지 7곳에서, 위도 36.2° 상의 12지점, 그리고 기타 중부지방의 여러 곳에서 강아지풀을 시료로 채취하였다. 시료의 채취는 canopy effect등의 다른 자연적 CO₂ 발생 효과가 없도록 하기 위하여 모래나 자갈 등이 많은 건조한 곳에서 독립적으로 자라고 있는 시료에 대해서만 한정하였다. 채취한 강아지풀을 50 °C에서 24 시간 건조한 후, 장기간의 대기중 이산화탄소의 탄소 동위원소비가 반영되도록 하기 위하여 씨만을 분말로 만들어 균질화하였다. Tin capsule에 분말 시료를 넣은 후 원소 분석기(Element Analyzer)로 연소 하였다. 원소분석기에 의해 산화된 product gas를 액체질소로 trap한 후, 다시 변성알코올 trap으로 물을 제거하고 순수한 이산화탄소 기체만을 Isotope Ratio Mass Spectrophotometer(IRMS)를 이용하여 $\delta^{13}C$ 값을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

$\delta^{13}C$ 는 표준물질인 미국 남캐롤라이나에서 생산되었던 PeeDee 지층에서 나온 Belemnite (PDB)라는 CaCO₃에서 발생시킨 CO₂의 탄소 동위원소 비율을 zero로 정하여 상대적으로 시료의 탄소 동위원소 비율을 나타낸다. 그 $\delta^{13}C$ 는 다음 식(1)에 의하여 구할 수 있는데, 현재 PDB는 모두 고갈되었기 때문에

새로운 기준물질인 NBS19인 limestone(CaCO_3 , $\delta^{13}\text{C}=1.95$)이 학회에서 선택되어 이용되고 있다.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}})_{\text{sample}} - (\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}})_{\text{PDB}}}{(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}})_{\text{PDB}}} \times 1000 (\text{‰}) \dots \dots (1)$$

강아지풀 시료의 탄소 동위원소 비율 측정을 위하여 working standard로 NBS 19(+1.95 ‰)와 NBS 22 Crude oil(-29.73 ± 0.09 ‰)을 이용하였다.

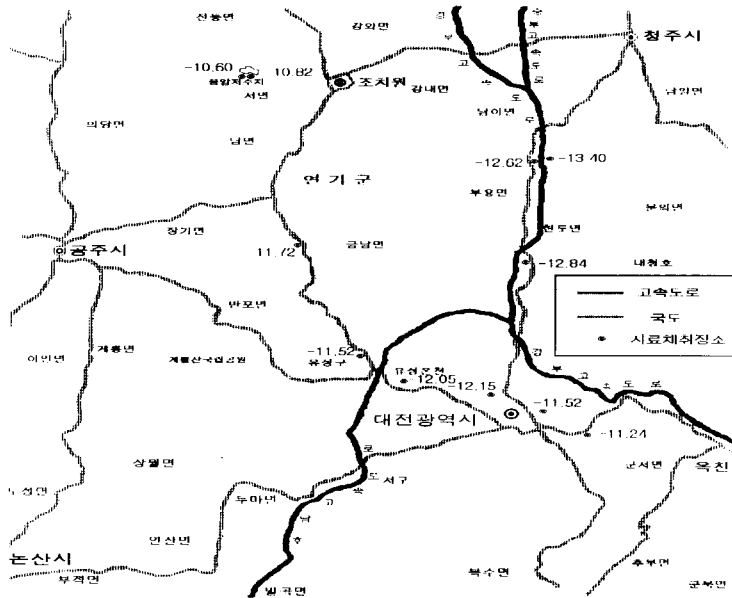


Fig 2. The change of $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ to various sampling position in the suburbs of Daejeon .

그림 2은 유등천 천변에서 채취한 강아지풀의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 값이 -12.15 ‰로 가장 negative하였고, 용암 저수지 남단에서 채취한 시료가 -10.60 ‰로 가장 positive 하였다. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비율이 가장 낮았던 유등천 천변을 기점으로 서쪽과 동쪽으로 멀어질수록 강아지풀의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 각각 더 증가하였다. 또한 대기내의 CO_2 의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비율이 대전시 주변지역에서의 동서 방향에 따른 증가 경향성이 강아지풀을 분석한 $\delta^{13}\text{C}$ 값의 감소 경향성과 일치하는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Sampling point and carbon isotope ratio of C-4 plant

Sampling point	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$
연기군 용암 저수지 북단	-10.60
연기군 용암 저수지 남단	-10.82
연기군 금남면 발산교	-11.72
유성구 선병원 정문 근처	-11.52
월평동 누리 아파트 앞 도로변	-12.05
삼성동 유등천 천변	-12.15
대전 동중학교 운동장	-11.52
관암동	-11.24
신탄전 I.C. 입구(고속도로 동쪽)	-12.84
청원 I.C. 남쪽 1 km 고속도로 서쪽	-12.62
청원 I.C. 남쪽 0.9 km 고속도로 동쪽	-13.40

이러한 사실로 보아 화석연료의 산화가 대기중의 이산화탄소 농도증가의 주요 원인중 하나임을 확인할 수 있었다. 또한 교통량이 많은 고속도로변의 경우 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 값이 -12.62 ~ -13.87 ‰로 다른 지역에 비하여 1~3 ‰ negative하게 나타났다. 본 연구에서 강아지풀의 탄소 동위원소 비율을 측정된 결과 생

장지역의 대기중 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 값 보다 약 2 ‰가량 더 낮게 나타났는데, 이는 비록 그 정도가 C-3 식물에 비하여 경미하기는 하지만 $^{13}\text{CO}_2$ 와 $^{12}\text{CO}_2$ 의 질량의 차이에 의한 차별효과 때문이며, 외국의 대기중 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 값⁶과 비교하여 2~3 ‰ negative한 것인데, 이는 중국 동부의 산업단지에서 배출추계 총회 되는 화석연료의 산화물이 편서풍에 의하여 이동하기 때문인 것으로 보고⁷된 바 있다. 표 1은 시료 채취 장소와 시료의 씨앗에서 얻은 $\delta^{13}\text{C}$ 값들이다. 시료 채취는 같은 날에 이루어진 것이다. $\delta^{13}\text{C}$ 측정은 2~3 개월의 대기중 이산화탄소의 탄소 동위원소비가 반영되도록 씨로만 분석한 값들이므로 채취시기에 의한 변화는 고려하지 않았다. 측정치들은 대기중 이산화탄소의 동위원소 비율의 계절적인 변화⁸ 보다 큰 차이를 보이고 있으며, 강아지풀이 우리 나라 전면에 고루 퍼져 있는 식물이라는 점을 고려할 때, 국내 어떤 지역에서도 이용될 수 있는 대기오염도를 판단하는 환경지수로서 적절하다 할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- H. Friedli, H. Lotscher, H. Oeschger, and U. Siegenthaler, *Nature*, 1986, 324, 237-238.
- C. D. Keeling, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1957, 13, 322-334.
- C. D. Keeling, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1960, 24, 277-298.
- N. J. van der Merwe and E. Medina, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1989, 53, 1091-1094.
- L. B. Flanagan, J. R. Brooks, G. T. Varney, S. C. Berry, and J. R. Ehleringer, *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10, 629-640.
- C. D. Keeling, W. G. Mook, and P. P. Tans, *Nature*, 1979, 277, 121-123.
- 강 동근, 김 선태, 김 정욱, *한국대기보전학회지*, 1993, 9, 329-339.
- W. G. Mook, M. Koopmans, A. F. Carter, and C. D. Keeling, *J. Geophysical Research*, 1983, 88, 10915-10933.