한국대기환경학회 2006 춘계학술대회 논문집
Proceeding of the 41st Meeting of KOSAE(2006)
Korean Society for Atmospheric Environment

PA37) 서울 대기중 휘발성 유기산 기체의 시간변동에 대하여

Study on the Time Variations of Volatile Organic Acids in the Atmosphere at Seoul

이정은 · 황보연 · 이동수 · 이보경[1] · 장인형[2]
연세대학교 화학과, [1]연세대학교 학부대학, [2]삼성전기 연구소

1. 서 론

유기산 기체는 대기 중에서 광화학 반응을 통해 생성되거나 화학공장에서 직접 유입되어 대기입자나 강수의 산성도 인자로 작용하고 이차미세입자를 형성하여 시정악화를 초래하는 주요 대기오염물질이다. 또한 유기산 기체성분들은 주요 악취물질 중의 하나로 일반 대기오염물질과는 달리 매우 낮은 농도에서도 쉽게 감지되며 농도가 높아지면 눈과 코, 피부의 세포막 손상 등 인체에 치명적인 해를 미친다. 특히 C_4, C_5의 분자량이 큰 유기산 기체성분들은 낮은 농도에서 매우 강한 냄새를 풍기는 성분들이다. 그러나 C_4 이상의 유기산 기체 성분의 연구는 이들이 대기 중에 초미량으로 존재하기 때문에 검출이 어려워 희박하다. 그러나 일반적으로 분자량이 클수록 악취가 심해지는 사실을 고려할 때 분자량이 큰 유기산들에 대한 분석 기술을 확립하는 것이 무엇보다 시급한 일이다. 또한 유기산 기체성분들은 무기산 기체성분과 마찬가지로 대기 중 다른 오염성분의 농도 및 습도, 기온, 일사량 등의 기상인자에 의해서 매우 빠르게 변화하는 반응성 기체들로 실시간 연속적으로 분석하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 대기 중에 미량으로 존재하는 C_1~C_5 휘발성 유기산 기체(Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid, Butyric Acid, Valeric Acid, Isobutyric Acid, Isovaleric Acid)와 수용성 무기산 기체(Hydrochloric Acid, Nitrous Acid, Nitric Acid, Sulfur Dioxide)의 실시간 동시 분석법을 개발하여 서울시 대기 중의 유기산 기체의 양을 확인하고 악취에 가장 큰 영향을 끼치는 성분을 알아보고 유기산 기체의 생성원인과 대기에서 변화를 알아보고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 암모니아, 휘발성 아민, 알데히드류, 휘발성 무기산 분석에 유용한 확산 스크러버(Parallel Plate Diffusion Scrubber, PPDS), 이온 크로마토그래피 시스템(DX-500, Dionex Co. USA) 을 이용하였으며 AG11 + AS11 column을 사용하였다. 이 모든 장비는 Chrontrol Co. Model CD-03 timer로 자동제어 하였으며 본 시스템은 60분 간격으로 휘발성 유기산 기체성분과 수용성 무기산 기체성분을 실시간 분석하였다. 용리액과 표준용액의 제조, 흡수용액에 모두 비저항 값이 18MΩ 이상인 Mill-Q 정제수(초순수, Millipore사, USA)를 사용하였으며, 이온크로마토그래피 분석을 위해 용리액은 전자급 Potassium hydroxide (J.T. Baker 45%)을 사용하였다. 용리액의 농도는 0.2~25mM KOH 를 gradient 시스템을 사용하였다. 표준용액은 Supelco사의 Volatile free acid standard mix. 표준용액(Acetic Acid, Butyric Acid, Formic Acid, Heptanoic Acid, Hexanoic Acid, Isobutyric Acid, Isocaproic Acid, Isovaleric Acid, Propionic Acid, Valeric Acid) 을 초순수에 묽혀 사용하였다. 측정은 서울시 신촌동 소재 연세대학교 과학관 4층에서 여름, 겨울 약 2주 정도 측정하였다.

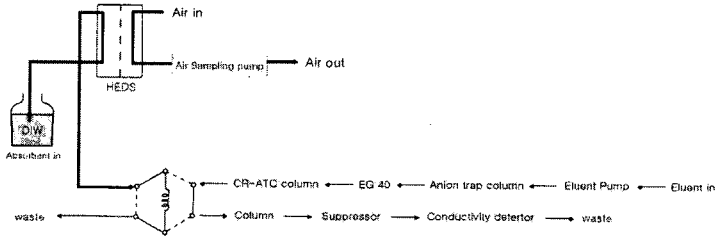

Fig. 1. Schematic diagram of a PPDS-IC system used for ambient monitoring.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 대기 중에 미량으로 존재하는 C_1~C_5 휘발성 유기산 기체와 수용성 무기산 기체의 동시 분석법을 개발하여 이를 서울대기분석에 적용시켰다. 서울대기에 적용하여 얻은 크로마토그램은 그림 2 와 같다. 측정 결과 서울시 대기 중에는 유기산이 상당수 존재하며, 특히 formic acid와 acetic acid가 가장 많은 양으로 존재하였다. 특히 여름철에는 이들 유기산의 농도가 SO_2, HNO_3, HONO 등과 같은 무기산보다 많거나 거의 비슷한 양으로 존재하여, 서울시 대기를 산성화시키는 중요한 원인으로 보인다. 다른 나라의 값과 비교하여 보면, 일반적으로 일본이나 미국과 값이 비슷하거나 높은 값을 보였으며 유기산 기체 성분의 수치가 가장 높은 멕시코의 경우보다는 아직 2배 이상 작은 값을 보였다. 자세한 측정값의 비교와 주요 유기산 이온의 시간에 따른 변화는 차후에 발표할 예정이다.

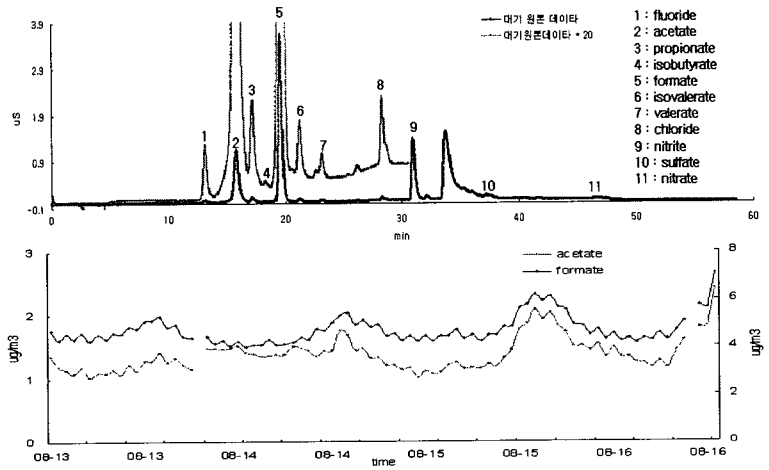

Fig. 2. Schematic diagram of a PPDS-IC system used for ambient monitoring.

4. 결 론

대기 오염 물질이면서 주요 악취물질 중의 하나인 휘발성 유기산 기체 성분의 분석을 기존의 수용성 무기산 기체성분 분석에 적용하여 유기산 기체성분과 무기산 성분의 동시 분석방법을 개발하였다. 이를 실제 대기에 적용시켜 대기 중에서 유기산 기체성분이 시간별 변화와 영향을 알아보았다.

참 고 문 헌

(1) 장인형 (2001) 확산 포집-이온 크로마토그래피법에 의한 대기 중 미량 기체 정량에 관한 연구, 연세대학교 대학원 박사학위논문.

(2) F. Schuette, Y. S. Park and D. S. Lee, "Development of an Automated Monitering System for Various Gas-Phase Organic Carbonyls in Ambient Air", Intern. J. Environ. Anal. Chem., 2004 Vol.84, p. 335-365.