

PA12) 대기중 total peroxide 측정 measurement of total peroxids in the atmosphere

김규수 · 권범근 · 홍상범 · 정몽국 · 이재훈
 광주과학기술원 환경공학과

1. 서론

대기중 과산화수소(H_2O_2)는 기상과 액상에서 peroxy radicals 간의 결합 ($HO_2 \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$)에 의해 생성된다. 만약 수소 원자 하나가 organic group으로 치환되면 organic peroxides가 생성된다 (Calvert et al., 1985). 이러한 과산화수소(H_2O_2)와 methylhydroperoxide(MHP, CH_3COOH), hydroxymethylhydroperoxide(HMHP, $HOCH_2OOH$)등의 organic peroxides는 대기 중에서 주요 산화제로 작용한다. 이들 peroxide 물질들은 pH 5 이하의 aqueous phase (cloud, fog and rain water)에서 sulphuric acid (HSO_4^{2-}) 형성에 중요한 역할을 한다(Calvert et al., 1985).

따라서 본 연구에서는 enzyme method를 이용하여 서울지역에 존재하는 과산화수소를 포함한 가스상 total peroxides를 6월과 8월에 측정하여 그 결과를 비교 분석하고자한다.

2. 연구방법

본 연구에서 적용한 시료채취는 유리코일을 사용하는 방법을 택했다(Lee et al., 1993). 이는 시료 채취 시 표면반응(surface reaction)에 의해 발생하는 시료손실을 최소화하는 것으로, 공기가 2 l/min 유속으로 유입되었을 때 헨리상수 값이 큰 대기 중 peroxides가 0.3ml/min으로 주입되는 pH 6의 인산염 완충용액에 용해되는 것을 이용하였다. 이렇게 포집된 시료는 즉시 분석하여 시료의 손실을 최소화하였다. 과산화수소(H_2O_2)와 $HOCH_2OOH$ 와 같이 헨리상수가 큰 물질은 collection efficiency가 100%에 가까운 반면에 CH_3COOH 는 낮은 헨리상수로 인해서 collection efficiency가 62%밖에 되지 않아 정량적인 측면에서는 정확성이 다소 떨어지므로 경향성을 파악하는데 본 연구에 목적을 두고자한다.

분석방법은 과산화수소(H_2O_2)와 organic peroxides가 horseradish peroxidase (HRP, enzyme)의 존재하에 p-hydroxyphenylacetic acid와의 반응으로 fluorescence dimer를 형성하는 효소촉매반응을 이용하였다(Lazrus et al., 1985). 이렇게 형성된 dimer는 흡수파장 320nm, 방출파장 400nm의 조건으로 형광검출기(fluorescence detector)로 분석하였다. 또 horseradish peroxidase의 농도에 따른 peroxides의 감도를 확인하였다. 본 연구의 시료채취는 2001년 6월과 8월 서울시 방이동 올림픽공원 내 대기측정소에서 각각 일주일간 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

예비실험으로 enzyme 농도를 10units/ml, 5units/ml, 2.5units/ml로 했을 때, 검출감도를 확인한 결과 그림 1에서처럼 enzyme 농도가 10units/ml과 5units/ml에서 감도가 좋았다. 따라서 본 실험에서는 5units/ml의 enzyme농도로 fluorescence reagent를 만들어 사용하였다. 서울시 total peroxide의 농도는 6월에 5일간, 8월에 7일간 측정된 결과를 바탕으로 각각 대표되는 3일의 결과를 비교하였다.

그림 2는 6월 total peroxide의 농도를 나타낸 것으로 시간대별로 뚜렷한 경향이 없었다. 6월 측정시 비가 자주 왔고, 날씨가 흐렸음에도 불구하고 8월에 측정된 결과보다 total peroxide의 농도가 높게 나왔다. 그 원인을 규명하기 위하여 이 기간 동안 측정된 NO_x 농도와 비교분석이 필요하나 이는 자료 부족으로

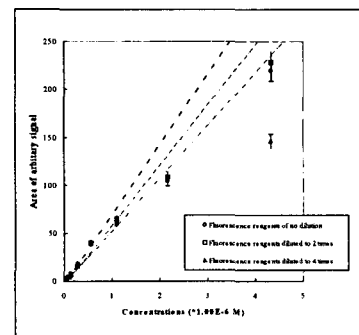


Fig. 1 Intensity Comparison of Fluorescence Reagent in no dilution, 2times dilution, 4times dilution.

인해 추후 보강하고자 한다.

그림 3은 8월의 total peroxide의 농도를 나타낸 것으로 날씨가 맑았던 8일에는 아침 저녁으로 농도가 낮았으며 오후 4시에 최고 농도(2.2 ppb)에 도달하는 전형적인 peroxides의 diurnal cycle을 보였다. 그러나 전날은 맑았으나 당일은 흐렸던 7일에는 8일에 비해 전체적으로 농도가 낮았으며 비가오기 시작한 13시부터 농도가 떨어지기 시작하였다. 그리고 연일 흐리고 비가 조금씩 내렸던 11일에는 하루 중 농도 변화가 거의 없었고 몇몇 시간대에서는 시료 농도가 검출한계(0.09 ppb) 이하인 경우도 있었다. 위의 사실로부터 대기 중 peroxides는 광화학 반응에 의해서 주로 생성될 수 있음을 짐작할 수 있었다.

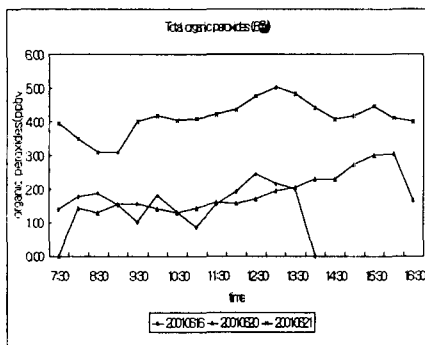


Fig. 2. Data for total peroxide in June

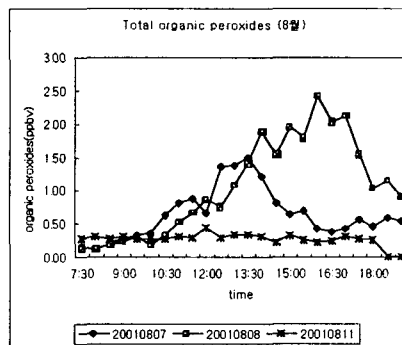


Fig. 3. Data for total peroxide in August

참 고 문 헌

- Allan L. Lazrus, Gregory L. Kok, Sonia N. Gitlin, and John A. Lind (1985) Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation. *Anal. Chem.* **57**, 917~922.
- Calvert, J. A., A. Lazrus, G. L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Walega, J. Lind, and C. A. Cantrell, (1985) Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. *Nature*, **317**, 27~35.
- J. H. Lee, D. F. Leahy, I. N. Tang, and L. Newman (1993) Measurement and Speciation of Gas Phase Peroxides in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2911~2915