

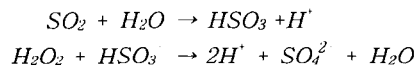
BB6) 시화호 유역 강수 중 hydrogen peroxide(H₂O₂) 농도 변화 분석 Measurements of hydrogen peroxide(H₂O₂) in Rainwater at Sihwa

최성원, 장유운¹⁾, 이강웅¹⁾, 이미혜

고려대학교 지구환경과학과, 한국외국어대학교 환경학과¹⁾

1. 서 론

대기 중에 존재하는 hydrogen peroxide(H₂O₂)는 특별한 source를 통해 배출되기보다는 오존이 광분해되어 수증기와 반응하여 생성된 hydroperoxy radical (HO₂)의 self-reaction이나, 대기 중으로 배출된 VOCs의 산화 과정과 같은 광화학적 기원으로 생성된다. 이렇게 생성된 H₂O₂는 오존(O₃), hydroxy radical(OH)과 함께 대기 중으로 배출되는 물질과 반응하여 그 농도를 감소시키는 산화제를 역할을 한다. 그러나 이러한 대기의 산화 작용은 해당 오염 물질의 농도를 감소시키는 반면, 또 다른 오염원을 발생시키는 경우가 있다. 특히, 기체 상의 H₂O₂는 용해도가 높기 때문에 빗물이나 구름에 쉽게 용해된다. 이러한 용존 상태에서 대기 중으로 배출된 이산화황(SO₂)을 산화시켜 산성비의 원인이 되는 황산(H₂SO₄)을 생성한다.



이러한 반응은 특히 pH 5 이하의 산성 조건에서 빠르게 진행되며, H₂O₂는 대기 중에서 산화되는 이산화황의 양과 생성되는 산(acid)의 양을 결정하는 limiting factor의 역할을 담당한다. 따라서 산성비로 인한 피해를 고찰하고, 대기 중으로 배출되는 이산화황의 저감 대책을 수립하는 과정에 있어서 H₂O₂의 특성을 이해하고 그 변화를 살펴보는 것이 중요하다.

본 연구에서는 강수 시료의 H₂O₂와 관련 성분들을 분석하여 시화호 유역에서 deposition 되는 H₂O₂ 농도 변화를 규명하고자 한다.

2. 연구 방법

시료는 화성군 화성 매성 초등학교, 반월공단 내 중앙일보 사옥 대부도, 3개 지역에서 각각 Anderson Precipitation Sampler를 이용하여 2000년 6월 22일부터 2001년 6월 21일까지 일주일 간격으로 wet deposition을 통해 채집된 강우를 사용하였다. 강우량은 현장에서 rain gauge를 사용하여 측정되었다. 현장에서 시료를 수거하여 실험실에서 pH를 측정하고, IC(Ion Chromatography)분석을 수행하여 양이온 5종(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), 음이온 3종(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), 유기산 3종(acetate, formate, methane sulfonic acid : MSA)의 농도를 측정하였으며, 적당량의 시료를 나누어 냉동 보관하였다. 이 시료를 다시 녹여서 HPLC 컬럼에서 분리한 후 엔자임을 사용하여 형광 검출기로 H₂O₂의 농도를 측정하였다. IC 분석은 한국외국어대학교 환경학과 대기화학연구실에서, H₂O₂ 분석은 고려대학교 지구환경과학과 대기환경연구실에서 각각 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 강우량과 sulfate ion의 농도, nitrate ion의 농도, pH의 변화에 따른 H₂O₂의 농도 변화를 나타낸 것이다. 강우량이 적을 때 H₂O₂ 농도가 높게 관측되는 경향이 나타난다. 이는 기체 상의 H₂O₂가 용해도가 크기 때문에 강우 초기에 농도가 높게 나타나지만, 강우가 많아질 경우 희석되어 그 농도가 낮아지기 때문이다 (Rosa et al., 2001). 특히, H₂O₂의 농도가 관측되는 사례가 강우량이 20mm 이하인 경우에 집중되어 있다. 또한, Sulfate ion과 nitrate ion의 농도가 낮을 때 H₂O₂의 농도가 높게 나타나는

데, 이러한 경향성은 H_2O_2 가 이산화황을 산화시키므로 sulfate ion과 H_2O_2 농도 사이에 나타나는 음의 상관관계로 설명할 수 있다. 그러나 그림에서 나타나듯이 그 관계가 뚜렷하지는 않는데, 이것은 본 연구에서는 Fe, Mn과 같은 금속성분과 기상학적 요소를 고려하지 않았기 때문이다 (Watkins et al., 1995). NO_x 의 최종 산화물 형태인 nitrate ion은 H_2O_2 와 음의 상관관계를 보인다. 단, nitrate ion을 생성하는 NO_2 와 OH radical의 source가 다양하므로 그 관계가 명확하게 성립되지는 않는다 (Deng and Zuo, 1999). pH와 H_2O_2 의 관계를 보면, pH가 낮을수록 H_2O_2 농도가 검출되는 경향을 보인다. pH 5 이상인 경우에 이산화황 산화 과정에서 H_2O_2 보다는 오존의 역할이 더 커지므로 pH 5 이상일 때 H_2O_2 의 농도가 pH 5 이하인 경우보다 높게 나타날 것으로 예상했으나, 반대로 나타났다 (Rosa et al., 2001, Deng and Zuo, 1999). 이러한 사실을 통해 볼 때, H_2O_2 의 농도 변화는 pH와 수용성 이온, 강수량과 함께 pH 변화에 따른 금속원소(Fe, Mn)의 영향 및 바람과 같은 기상학적 요소를 함께 고려해야 한다.

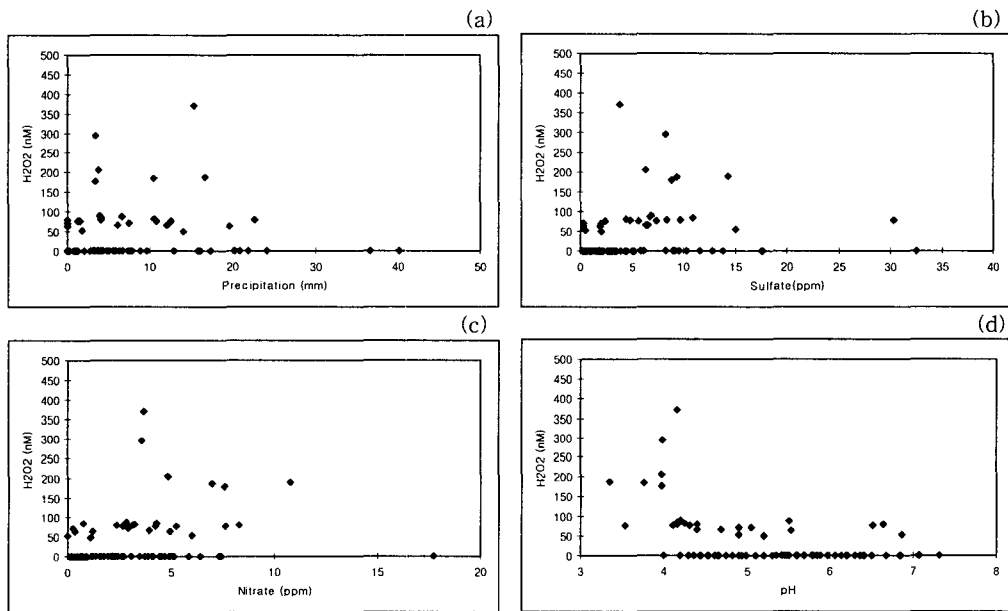


Fig. 1. Plot of H_2O_2 concentration in rainwater versus the amount of precipitation (a), sulfate ion (b), nitrate ion (c), pH(d)

감사의 글

본 연구는 한국외국어대학교 환경학과 대기화학연구실의 협조로 수행되었으며, 도움을 주신 분들께 깊이 감사 드립니다.

참고 문헌

- Rosa M. P., Sagrario G., Carlos H., and Tomas L., (2001) Measurements and analysis of hydrogen peroxide rainwater levels in a Northwest region of Spain, *Atmospheric Environment*, 35, 209-219
- Deng Y. and Zuo Y., (1999) Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater, *Atmospheric Environment*, 33, 1469-1478
- Watkins B. A., Parrish D. D., Trainer M., Norton R. B., Yee J. E., and Fehsenfeld F. C., (1995) Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado, *Journal of Geophysical Research*, 100, 22831-22840