

## 서울시 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도 Hydrogen Peroxide Concentrations in Air in Seoul

강 충 민 · 김 회 강

건국대학교 환경공학과

(1999년 7월 27일 접수, 1999년 11월 8일 채택)

Choong-Min Kang and Hui-Kang Kim

*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*

(Received 27 July 1999; accepted 8 November 1999)

### Abstract

Gas-phase hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentrations were measured to investigate its distribution in the ambient air in downtown Seoul (Kwanghwamun and Mullaee-dong). These measurements were made during four season, from April 30, 1998 to January 29, 1999, using Cold Trap and HPLC. Measurements were also made of other photochemical oxidants and trace gases (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO and SO<sub>2</sub>) and meteorological parameters (relative humidity, temperature, solar radiation and wind speed). The mean of all observations was 0.10 ppbv and the range measured was below the level of detection (>0.01 ppbv) to 0.47 ppbv. The higher seasonal mean concentrations showed during the summer (0.21 ppbv) and concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed a diurnal variation with maximum concentrations in the afternoon (12:30 ~ 14:00). The results from the correlation analysis showed that the concentration of gaseous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is strongly dependent on the other air pollutants (NO<sub>2</sub>, CO and O<sub>3</sub>) and meteorological parameters (relative humidity, temperature and solar radiation).

**Key words :** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cold trap, HPLC, the other air pollutants, meteorological parameters

### 1. 서 론

서울시의 대기오염은 과거 SO<sub>2</sub>, TSP 및 CO를 중심으로 하는 런던형 스모그 오염형태에서 O<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>등과 같은 2차오염물질을 중심으로 하는 LA형 광화학 스모그 오염형태로 변화하고 있다. 이러한 상황에서 서울에서 나타나고 있는 광화학 스모그의 원인규명 및 제어대책을 수립하기 위해서는 O<sub>3</sub> 및 NO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VOCs (volatile organic compounds), 알데히드류 등과 같은 광화학반응과

관련있는 2차오염물질의 농도도 연구되어야 할 필요가 있을 것이다. 따라서 최근에 들어 VOCs, 알데히드류 등은 생성과 소멸에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 관한 연구는 대기 중에 극미량으로 존재하고 측정·분석의 난해함으로 인해 거의 연구가 진행되지 않고 있는 실정이다.

하지만 서구 선진국에서 연구된 결과에 의하면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 광화학 스모그현상에 미치는 기여율은 매우 큰 것으로 보고되고 있다. 즉, 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 pH가 4.5 이하일때 액상중에서 SO<sub>2</sub>를 산화시키는 산화제로서, 가스상에서는 OH(hydroxyl radicals)의

발생원으로서 대기 중 화학반응에 중요한 역할을 한다. 또한 대기를 산화시키는 산화능을 가지고 있어 식물성장에 악영향을 미치는 독성물질로 알려져 있다 (Mita *et al.*, 1994). 최근의 연구결과에 의하면, 대기 중  $O_3$ 은 알켄류(이소프렌, 테르펜)와 반응하고 밤동안  $NO_3 \cdot$ 은 휘발성 유기화합물과 반응하여 다양한 자유라디칼을 생성하는데, 결과적으로  $H_2O_2$ 와 ROOHs를 생성하게 된다. 이처럼 대기 중에서 생성된  $H_2O_2$ 는 액상 자유라디칼(즉  $OH \cdot$ ,  $HO_2 \cdot$ )형태로 식물의 잎에 건설 및 흡착 침착되어 식물조직내에서 핵산, 단백질 및 지방에 영향을 주어 식물조직을 파괴한다 (Sakugawa *et al.*, 1993).

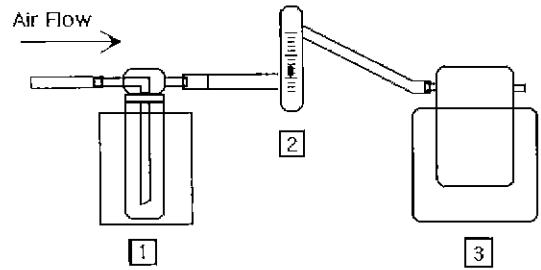
따라서 본 연구는 광화학반응에 의한 스모그현상을 규명하기 위한 기초연구로서 광화학 옥시단종증 특히, 인체에 매우 유해한  $H_2O_2$ 에 착목하여, 서울지역에서  $H_2O_2$ 농도의 계절별(경시변화 포함) 및 공간적 변화, 생성 및 소멸에 관련된 인자를 규명함을 목적으로 하였다

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료채취

가스상  $H_2O_2$ 를 측정하기 위하여 많은 방법이 사용되어 왔지만,  $H_2O_2$ 가 반응성이 크고 대기 중 농도가 미량이기 때문에 신뢰성 있는 측정결과는 외국에서조차도 아직 미미한 상태일 뿐만 아니라, 국내에서는 대기 중  $H_2O_2$  측정사례가 거의 전무한 상태이다. 현재까지 보고되어 있는 측정방법은 극저온법(cryogenic법), 임핀저법(impinger법), 흡수장치를 이용한 분광광도법, dual system을 이용하는 방법등이 있다.

이 중 극저온법과 임핀저법이 주로 사용되고 있지만, 임핀저법은 측정시  $H_2O_2$ 의 생성에 의한 측정오차를 유발할 수 있다 (sakugawa *et al.*, 1986). 반면, 극저온법은 트랩(trap)을 극저온상태( $-70 \sim -60^\circ C$ )로 유지시켜 수증기와  $H_2O_2$ (m.p.  $-0.4^\circ C$ )를 완전히 채취하고, 휘발성이 높은 유기화합물과  $N_2$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$  및  $CO_2$ 와 같은 대기 중의 주유가스들은 그대로 통과시켜 선택적으로 목적성분만을 냉동응결시켜 채취할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수도권 대기 중의  $H_2O_2$ 를 정량하기 위해 극저온법을 이용하였다.



1 : Cold Trap  
2 : Flow Meter  
3 : Vacuum Pump

Fig. 1. Diagram of cold trap.

시료채취지점은 서울시에서 가장 광화학 반응이 왕성할 것으로 예상되는 두지점(광화문, 문래동)을 선정하였는데, 광화문지점(덕수궁내)은 자동차왕래가 매우 빈번한 지역으로서 자동차 배출가스중  $NO_x$ 화합물이 풍부하고, 공단지역에 위치한 문래동지점(문래 2동사무소)은 소규모 공장에서 휘발되는 VOCs가 풍부할 것으로 예상하였다. 측정기간은 1998년 4월 30일부터 1999년 1월 29일까지 사계절에 걸쳐 각 계절별로 대표성있는 5일을 선정하여 측정하였고, 겨울철에는 강설로 인하여 3일간만 측정하였다. 측정방법은 극저온법에 따라 냉매제로서 드라이아이스-아세톤용액(Dry ice-acetone slush)을 충전한 cold trap을 사용하였다. 이때 사용된 cold trap은 자체제작하였으며, 모식도를 그림 1에 나타냈다. 또한 시료채취시간은 3시간 단위로 3회/일로 하였으며, 흡인유량은  $1 \text{ l/min}$ 이었고 채취된 시료는 극저온( $< -60^\circ C$ )상태에서 보관하여 실험실로 옮겨 분석하였다.

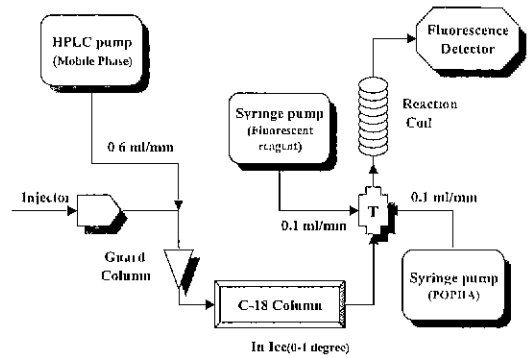
### 2.2 정량분석

정량분석은 최근에  $H_2O_2$ 를 분석하는데 널리 이용되고 있는 HPLC법으로 행하였다. 이 방법은 프랑스에서 Frank Sauer가 사용한 방법으로서 HPLC 펌프(Waters 510, Waters사)를 이용하여 용리액을  $0.6 \text{ ml/min}$ 으로 흐르는 상태에서 시료 중 과산화물 C-18 역상컬럼(Adsorbosphere HS C18,  $250 \times 4.6 \text{ mm}$  PEEK-column, Alltech사)에서 분리한 후,  $KH_2PO_4$ 를 포함한 POPHA(p-hydroxyphenyl ethan-oic acid)와 peroxidase(Type IV-A,  $1100 \text{ Umg}^{-1}$ , Sigma사)를

**Table 1. HPLC reagents.**

Eluent (0.6 ml/min)
10 <sup>-3</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10 <sup>-4</sup> M Methylene diaminetetraacetic acid (EDTA)
adjusted to pH 2.8
The first fluorescence reagent (0.1 ml/min)
5 × 10 <sup>-3</sup> M p-hydroxylphenyl ethanic acid (POPHA)
0.01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
adjusted to pH 11.5 with 1 N NaOH
The second fluorescence reagent (0.1 ml/min)
0.1 mg/ml Peroxidase (Sigma Chem Type IV-A, 1100 Umg <sup>-1</sup> )

실린지볼륨펌프(Pump 11, Harvard사)가 장착된 post-column reaction system을 이용하여 반응시켜, 형성된 형광도를 형광검출기(RF-551, Shimadzu사)로 검출하였다. 이때 사용된 HPLC 용액을 표 1에 나타냈다. 또한 칼럼은 과산화물의 안정화를 위하여 Ice bath를 이용하여 0~1°C로 유지하였고, 각각의 용액들의 반응을 원활히 유지하기 위해 컬럼히터장치(Column Heater Module, Waters사)에서 42°C로 가온된 길이 2m의 테프론재질의 reaction coil과 T-valve를 사용하였다. 또한 표준용액은 시판되는 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(G.R. grade)를 18MΩ 이상의 초순수로 적당히

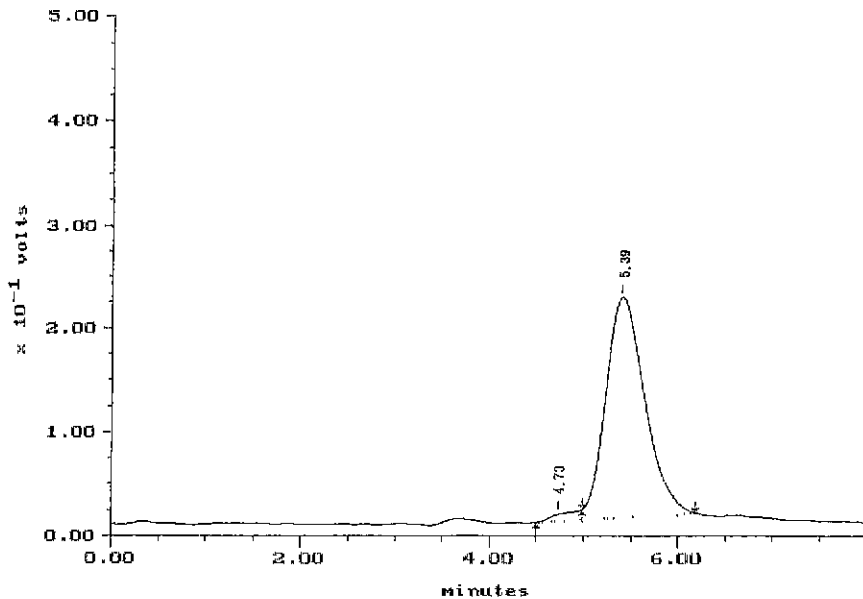


**Fig. 2. Diagram of HPLC analytical method.**

희석하여 사용하였다(Sauer *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1995) 그림 2에는 post-column reaction system과 HPLC의 모식도를 나타냈고 그림 3에는 분석예를 나타냈다

**2. 3 채취효율산정**

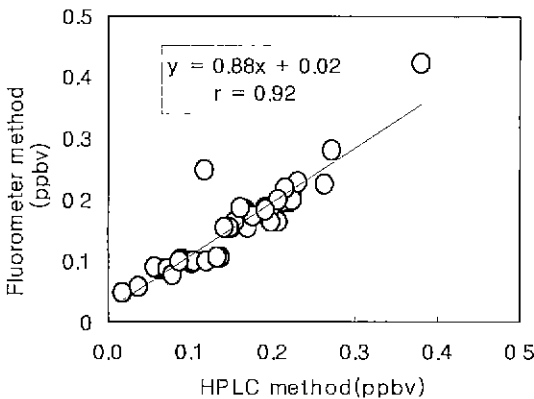
대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 채취하는데 사용된 cold trap의 채취효율을 구하기 위하여, 2개의 cold trap를 직렬로 연결하여 산정실험을 하였다. 채취효율 산정실험



**Fig. 3. The example of HPLC chromatogram.**

**Table 2. Collection efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by the Cold Trap.**  
(unit pptv)

Front	Back	Front+Back	F/(F+B) × 100 (%)
36	24	60	60
22	8	30	73
29	9	38	76
41	30	71	58
8	6	14	57
16	7	23	70
Mean ± S.D			66 ± 8



**Fig. 4. Comparison of fluorometer and HPLC method.**

은 2개의 cold trap (Front와 Back)에서 채취된 양을 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도로 가정하고, 총 채취양에 대한 front cold trap에서 채취량의 비율로서 채취효율을 구하였으며, 본 논문에서 나타낸 농도값들은 이러한 채취효율을 보정하지 않았다.

표 2에 실험결과를 나타냈다. 표 2에서 보는 것과 같이 채취효율은 66%의 효율을 나타낸 반면, 측정 오차는 8%를 나타냈다. 이러한 측정오차는 cold trap내의 드라이아이스(Dry Ice) 충전정도의 차이와 trap내의 유기물질에 의한 artifact 생성이 원인이라 사료된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분석방법에 대한 비교

본 연구에서 사용된 HPLC를 이용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분석방법은 최근에 미국 등 몇몇 선진국에서 수행되어지는 방법이지만, 얼마전까지만 해도 형광효소(Fluo-

rescence enzyme)를 이용한 Fluorometer법을 사용하였다. 따라서 HPLC법에 대한 비교평가의 일환으로 Fluorometer법을 이용하여 동일한 시료에 대해서 분석을 행하였다. Fluorometer법은 시료중 peroxides와 fluorescent reagent (0.01 M p-hydro xyphenyl acetic acid + peroxidase, Sigma 10 purpurogallin units ml<sup>-1</sup>)가 반응하여 형성되는 형광을 형광분광기로 분석하는 방법이다. 동일 시료에 대해서 total peroxides와 organic peroxides를 측정하였고, cold trap에서 채취된 시료를 O<sub>3</sub>에 의한 artifact생성을 방지하기 위하여 1 mM HgCl<sub>2</sub>를 함유한 인산염 완충용액 5ml를 가하여 해동시킨 후 전체 액량을 측정하고, 두 개의 바이알에 각각 2ml씩 넣고 전처리하였다. 이때 total peroxides와 organic peroxide를 분리하기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만을 선택적으로 분해하는 효소인 catalase reagent (Sigma, 130 units ml<sup>-1</sup>)를 첨가하였으며, 이러한 과정을 통해 얻은 두종류의 peroxides 농도의 차로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 구하였다(강충민, 1998).

그림 4는 각각 HPLC법과 Fluorometer법을 이용하여 동일한 시료를 분석한 결과를 나타냈다. 그림에서 보는 것과 같이 직선의 기울기가 0.88로서 Fluorometer법이 비교적 과소평가되는 경향을 나타내고 있지만, 두 방법간의 상관관계는 0.92로서 강한 상관성을 나타내어 두 분석방법에 대한 신뢰도는 높은 것으로 사료되었다.

#### 3.2 측정지점별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도변화

표 3에는 1998년 4월 30일부터 1999년 1월 29일까지 각 계절별로 5일간(겨울철은 3일)에 걸쳐 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 3회/일 측정된 자료를 일평균값으로 나타냈다. 표 3에서 보던, 서울지역의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도범위는 > 10~414 pptv를 보였으며, 연평균과 표준편차는 94 ± 90 pptv를 나타냈다. 이는 Sakugawa 등(1993)이 로스엔젤레스와 인접해 있는 San Bernardino Mountains에서 1987년부터 1990년까지 오후(12:00~16:00)에 한정하여 측정된 농도범위인 0.79~3.25 ppbv보다 매우 작은 값을 나타내고 있다. 반면에 Mila Das 등(1994)이 North Carolina에 위치한 Raleigh에서 여름철에 측정하여 > 0.05~1.00 ppbv의 농도범위와 0.2 ppbv의 평균농도를 얻었는데, 이는 본 연구와 유사한 결과를 나타내고 있다. 이처럼 외국문헌에서 조사된 농도에 비해 본 연구결과의 측정농도

**Table 3. Mean concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in sampling sites.**  
(unit : ppt)

Date	Site	K.H.M <sup>1)</sup>	Mullae	Date	Site	K.H.M	Mullae
4/30/'98		15	ND <sup>2),3)</sup>	8/18/'98		204	194
5/3		105	78	8/19		69	85
5/4		41	27	8/20		363	466
5/5		46	56	8/21		161	103
5/6		43	40	8/22		89	139
Mean		50	41	Mean		177	197
S.D. <sup>2)</sup>		33	29	S.D.		117	156
10/12/'98		56	76	1/26/'99		66	61
10/13		82	97	1/28		32	61
10/15		76	94	1/29		66	47
10/16		55	52				
10/17		52	86				
Mean		64	81	Mean		54	57
S.D.		14	18	S.D.		20	8

<sup>1)</sup> K.H.M Kwanghwanan  
<sup>2)</sup> S.D standard deviation.

<sup>3)</sup> N.D. not detected.  
<sup>4)</sup> detection limits : 10 pptv

가 작은 값을 보인 이유는 외국문헌에서 측정된 농도가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 활발히 생성될 것으로 여겨지는 오후나 여름철에 한정하여 측정이 이루어졌기 때문에 높은 농도를 나타낸 것으로 사료된다.

측정일별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 측정지점 모두 8월 20일에 최대농도인 363 pptv와 466 pptv를 나타냈고 4월 30일에는 두지점 모두 최소농도를 보였다. 또한 두 측정지점에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 그다지 뚜렷한 큰차이를 나타내고 있지 않아, 두 측정지점에서 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성과 소멸에 영향을 주는 인자는 비슷한 것으로 추정되는 반면, 두지점 모두 측정일별 평균농도에 대한 편차값이 비교적 높게 나타내고 있어 두 측정지점에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 극지적인 영향을 많이 받는 것으로 추정되어진다.

### 3. 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 계절변화

광화학 옥시단트인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 계절별 변화를 평가하기 위하여, 두 측정지점에서의 평균농도를 계절별로 구분하여 Box Plot으로 표현하였다(그림 4). 그림 4에서 보편 광화학 반응이 활발히 일어날 것으로 예상되었던 여름철에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 206±148 pptv로서 가장 높게 나타났으며, 농도분포도 크게 나타나고 있다. 여름철을 제외한 타계절간의 농도차이는 그다지 큰 차이를 나타내고 있지는 않지만, 가을철

(73±28 pptv), 겨울철(56±22 pptv) 및 봄철(51±39 pptv)순으로 높은 농도를 나타냈다.

이처럼 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 여름철 측정기간중에 가장 높은 농도를 나타낸 것은 여름철이 타계절의 측정기간 보다 기상조건, O<sub>3</sub>농도, 자외선 복사량등 광화학 옥시단트가 생성될 수 있는 좋은 조건이었음을 말해주고 있다.

본 연구의 여름철 측정결과를 외국문헌과 비교해 보면, Mita Das 등(1994)이 North Carolina주에 위치한 Raleigh에서 1991년 9월에 측정한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 평균농도인 0.2 ppbv와는 매우 유사한 농도를 나타내고 있으며, Sakugawa 등(1986)이 UCLA campus에서 1985년 8월에 측정한 1.05 ppbv보다는 5배 정도 낮은 농도를 보였다. 반면 가을철의 경우, 본 연구의 측정결과는 Sakugawa가 측정한 농도인 0.04 ppbv보다 높은 농도를 나타내고 있고 겨울철의 경우는 11월 말에 측정되어진 평균농도 0.07 ppbv보다 낮은 농도를 나타내었다.

또한 봄철 측정결과는 Sauer 등(1997)이 1993년 5월과 6월초 사이에 France의 인근 해안지역에서 지상 10m와 40m에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 측정한 평균농도(농도범위)인 0.192 ppbv(0.06~1.2 ppbv)보다 약 4배 낮은 농도를 보였다.

### 3. 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 일중변화패턴

대기 중 O<sub>3</sub> 농도가 높은 날은 광화학 반응활성도가 높은 날이라 할 수 있고, 광화학 반응활성도가 높은 날에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 뚜렷한 일중변화패턴이 나타날 것으로 추정된다. 따라서 O<sub>3</sub> 농도가 높은 날인 1998년 9월 14일과 17일에 서울시 광진구 모진동에 위치한 건국대학교 공과대학 옥상에서 1시간 30분 간격으로 총 16회에 걸쳐 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 측정한 결과를 그림 5에 나타냈다.

그림 5에서 보편 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>농도는 해가 뜨면서 서서히 증가하여 정오이후(12:30~14:00)에 최대농도(489±96 pptv)를 나타낸 후, 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이를 국내에서는 유일하게 수도권지역 6개 지점에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 일중변화패턴을 평가한 「도시지역 광화학반응과 2차오염물질 생성에 관한 연구」의 측정결과와 비교해 보면 1997년 6월에는 서울시 불광동에서 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 일중변화패턴과 매우 유사한 결과를 보이고 있다(국

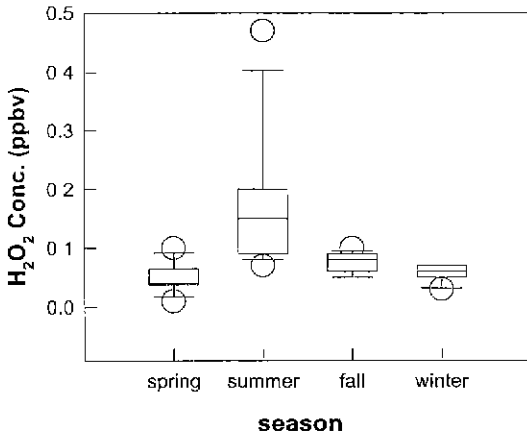


Fig. 5. Seasonal variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

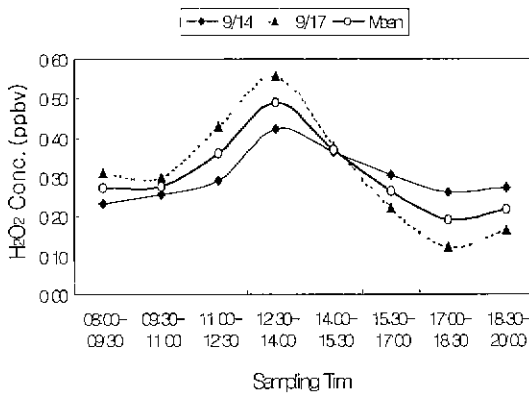


Fig. 6. Diurnal variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration.

립환경연구원, 1997).

또한 Mita Das 등(1994)이 North Carolina주 Raleigh에서 1991년 9월에 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 일중변화 패턴과도 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이러한 경향은 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 광화학 반응에 의해서 형성된 HO<sub>2</sub>·의 자체반응(self-reaction)에 의해 생성되는 데, HO<sub>2</sub>·은 다양한 대기오염물질의 농도 및 기상인자(태양복사량, 기온, 상대습도 및 풍속 등)의 영향을 받는다. 특히, NO<sub>2</sub> 농도와는 서로 경쟁적인 입장에 있어, 고농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 저농도의 NO<sub>2</sub> 상태에서만 가능하게 된다. 따라서 자동차의 왕래가 심한 rushhour 동안에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 낮은 농도를 나타내다가 태양빛이 강렬한 정오시간대에 활발한 광화학 활성

으로 인하여 최대농도를 나타내고, 점차적으로 감소하는 것으로 사료된다

### 3.5 기타 대기오염물질과의 상관관계 평가

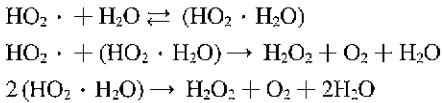
본 연구기간 중 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 평균농도를 대기오염 상시측정망에서 측정된 대기오염물질인 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO 및 SO<sub>2</sub>의 농도를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>측정시간에 맞게 평균하여, 이들간의 선형상관관계를 평가하였다. 또한 서울시 기상청에서 측정된 기상인자중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>생성 및 소멸과 관련있을 것으로 추정되는 기온, 상대습도, 일사량 및 풍속자료를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>측정시간과 동일하게 평균하여, 선형상관관계를 평가하였다.

평가된 대기오염물질중 가장 상관성이 큰 물질은 NO<sub>2</sub>와 CO로서 음의 상관성인 -0.52와 -0.51를 나타내어, 이 두 성분이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>소멸과 관계있는 것으로 평가되었다. 이는 Mita Das 등(1994)이 각각 -0.30과 -0.33을 나타낸 것보다 더 강한 음의 상관성을 나타낸 것이다. 대기 중 NO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 생성하는 전구물질인 OH·과 광화학 반응과정중에서 급격하게 반응하여 OH·를 소멸시키기 때문에 고농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 낮은 농도의 NO<sub>x</sub>일때만 가능하고, 대기 중 CO도 OH·의 산화작용으로 CO<sub>2</sub>로 산화되어 OH·를 소멸시킴으로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성을 억제한다(Jackson *et al.*, 1996; Stockwell, 1986). 또한 SO<sub>2</sub>와의 상관관계도 NO<sub>2</sub>와 CO보다는 약하지만 음의 선형상관관계( $r = -0.28$ )를 나타내고 있다. 이 두 성분끼리의 관계도 외국 문헌자료에 의하면, 대기 중 SO<sub>2</sub>와 DMS(dimethylsulfide)는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH·, O<sub>3</sub> 및 CH<sub>3</sub>OOH에 의해서 산화되어 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 미스트로 변환됨에 따라 음의 상관성을 나타낸 것으로 알려져 있다(Sakugawa *et al.*, 1993; Bandy *et al.*, 1992; Calvert *et al.*, 1985)

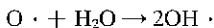
광화학 반응에 의해서 생성되는 대표적인 물질인 O<sub>3</sub>농도와와의 선형상관관계는 0.45로서 양의 상관성을 나타내고 있다. 이는 Mita Das 등(1994)의 연구결과인 0.55와 비슷한 결과를 나타냈을 뿐 아니라, 많은 연구자에 의해 비슷한 결과를 나타내고 있다(Sauer *et al.*, 1997; Jackson *et al.*, 1996; Sakugawa *et al.*, 1993). 즉, 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 광화학 반응에 의해 생성되는 옥시단트로서 광화학 반응의 지표물질인 O<sub>3</sub>과의 상관성이 양의 관계를 나타낸 것으로 당연한 결과라고 생각된다.

기상인자와의 선형상관성 평가결과중 가장 강한

상관관계를 나타낸 항목은 상대습도로서 상관계수가 0.64를 나타냈다. 이는 Jackson 등(1996)이 Central Portugal에서 측정된 연구결과로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 상대습도와의 상관계수가 -0.69를 나타낸 것과 Mita Das 등(1994)의 연구결과인 -0.58과 반대되는 경향을 나타냈다. 위의 두 연구자는 상대습도가 증가할수록 대기 중 수증기량이 많아 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 세정시킴으로서 상대습도와 음의 상관성을 나타낸다고 하였다 반면에 Hamilton 등(1977)은 대기 중 수증기의 존재하에서 radical-water complex (HO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성과의 관계를 다음의 반응식으로 제안하였다.



수증기 존재하에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성은 위의 반응식에 의해 가속화되며, 상대습도가 100%에 가까워짐에 따라 가속화된다고 하였다. 이처럼 상대습도가 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성 또는 소멸의 요인으로서 서로 상반된 주장을 나타내고 있는데, 본 연구결과는 후자의 경우와 일치하는 것으로 사료된다. 기온 및 일사량과의 선형상관관계 평가결과는 각각 0.33과 0.39를 보여, 약한 양의 상관성을 나타냈다. 이중 기온과의 상관관계를 먼저 살펴보면, Jackson 등(1996)은 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 기온과의 상관관계가 0.65를 나타내어, 대기오염물질의 농도와 다른 기상인자가 동일하다면, 기온이 상승할수록 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 증가하는 요인으로 두가지를 고려하였다. 첫째는 기온이 상승함에 따른 대기화학 반응속도의 증가이고, 둘째는 낮은 기온상태인 야간에 지표역전층의 발달로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 지표면으로의 침강에 인한 소멸과 고온하에서 절대습도의 증가로 인해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 생성에 영향을 주는 수증기량의 증가를 들 수 있다. 또한 이러한 고온상태에서 다음 반응식과 같이 O<sub>3</sub>의 광해리로부터 생성된 산소분자와 수증기의 반응을 통해서 OH · 이 생성되기 때문인 것으로 사료된다(Jackson *et al.*, 1996).



Mita Das 등(1994)의 연구결과에서는 기온 및 일사량과의 상관계수가 각각 0.50와 0.40을 나타내어

기온이 상승할수록, 일사량이 많을수록 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 증가하는 것으로 평가되었다. 한편, 대기오염물질의 희석작용과 깊은 관련이 있는 풍속과의 관계는 거의 선형관계가 없는 것으로 평가되었다.

#### 4. 결 론

광화학 옥시단트인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 정시변화를 포함한 계절변화 및 공간변화를 파악하고, 기타 대기오염물질 및 기상인자들과의 선형상관관계를 평가하기 위하여 1998년 4월부터 1999년 1월까지의 9개월간 서울시의 광화문과 문래동에서 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 측정하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 봄철을 제외하면 문래동에서 측정된 평균농도가 3~20 pptv 만큼 높은 농도를 나타내어, 광화학지점에서 광화학 반응의 활성도에 대하여 휘발성 유기화합물질이 제한인자로 작용하였을 가능성을 검토해야 할 것으로 사료되었다.

2. 두 측정지점에서의 계절변화를 보면, 여름철에 가장 높은 평균농도인 206±148 ppbv를 나타내어 여름철이 타계절에 비해 기상조건, O<sub>3</sub> 농도, 자외선 복사량등 광화학 2차오염물질이 생성될 수 있는 좋은 조건임을 알 수 있었다. 또한 가을철에 73±28 ppbv, 겨울철에 56±22 ppbv, 봄철에 51±39 ppbv 순으로 높은 농도를 나타냈다.

3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 일중변화패턴은 해가 뜨면서 서서히 증가하여 정오이후(12:30~14:00)에 최대농도를 나타내고 다시 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 국내연구 뿐만 아니라 외국문헌에서 연구된 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다.

4. 기타 대기오염물질과의 선형상관관계 평가결과, O<sub>3</sub>과의 상관성은 0.45로서 양의 상관성을 나타내어 광화학 반응에 의한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 생성을 시사해 주고 있으며, NO<sub>2</sub>, CO 및 SO<sub>2</sub>와의 상관계수는 각각 -0.52, -0.51 및 -0.28로서 음의 상관성을 나타내어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 소멸메카니즘과 관계 있는 것으로 사료되었다. 또한 기상인자와의 선형상관관계 평가결과, 기온 및 일사량과의 상관계수가 각각 0.33과 0.39를 나타내어 기온이 상승할수록 일사량이 증가할수록 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 증가하는 것으로 평가되었다 또한 상대습도와의 상관성은 0.64로서 양의 상관성을 나타

냈다.

### 감 사

이 논문은 1998년도 건국대학교 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

강충민(1998) 수도권지역에서 광화학반응에 의한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 HNO<sub>3</sub> 생성에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문.

국립환경연구원(1997) 도시지역 광화학반응과 2차오염물질 생성에 관한 연구(I)

Bandy, A.R., D.L. Scott, B.W. Bloomquist, S.M. Chen, and D.C. Thornton(1992) Low yields of SO<sub>2</sub> from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1125-1127.

Calvert, J.G., 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.

Hamilton, E.J. and R.R. Liu(1977) The dependence on H<sub>2</sub>O and on NH<sub>3</sub> of the kinetics of the self reaction of HO<sub>2</sub>· in the gas phase formation of HO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and HO<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub> complexes. *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 875-885

Jackson, A.V. and C.N. Hewitt(1996) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a

Eucalyptus Forest in Central Portugal. *Atmos Environ.*, 30 (6), 819-830.

Lcc, M.H. B.C. Noone, D. O'sullivan, and B.G. Heikes (1995) Method for the collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> hydroperoxides in the atmosphere, *J. of Atmos. and Ocean. Tech.*, 12, 1060-1070

Mita, D. and V.P. Aneja(1994) Analysis of gaseous hydrogen peroxide concentrations in Raleigh, North Carolina Air & Waste Manage. Assoc., 44, 176-180

Sakugawa, H and I.R. Kaplan(1986) Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement comparison of cold trap method with impinger bubbling method, Institute of Geophysics and Planetary Physics Publication, No., 2803, 1791-1799

Sakugawa, H and I.R. Kaplan(1987) Gaseous hydrogen peroxide in Los Angeles air: implication to its availability for oxidizing atmospheric SO<sub>2</sub>. In *Acid Rain*, 83-89.

Sakugawa, H and I.R. Kaplan(1993) Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> content in atmospheric samples in the San Bernardino Mountains, Southern California, *Atmos. Environ.*, 27A(9), 1509-1515.

Sauer, F, S. Limbach, and G.K. Moortgat(1997) Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere, *Atmos Environ.*, 31(8), 1173-1184.

Stockwell, W.R (1986) A homogeneous mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos Environ.*, 20, 1615-1626.