

서울 도심 중 H₂O₂ 농도와 분포특성

Characteristics of Distribution and Concentrations of Hydrogen Peroxide in Seoul Metropolitan Area

강 충 민 · 김 회 강
건국대학교 환경공학과

(2000년 3월 13일 접수, 2001년 1월 16일 채택)

Choong-Min Kang and Hui-Kang Kim
Department of Environmental Engineering, Konkuk University
(Received 13 March 2000; accepted 16 January 2001)

Abstract

Ambient gas-phase H₂O₂ (Hydrogen Peroxide) concentrations were measured at four sites in downtown Seoul Korea. These measurements were made during winter and summer, February 14~19 and August 12~17, 1997. H₂O₂ concentrations were quantified by fluorescence using enzymes. H₂O₂ concentrations in winter were below the limit of detection and were much higher concentrations in summer. The mean of all observations was 264 ppt and the range measured was 23 ppt~1856 ppt. The results from the correlation analysis showed that the concentration of gaseous H₂O₂ is dependent on the other air pollutants (O₃, NO₂) and meteorological parameter (solar radiation).

Key words : H₂O₂, fluorescence, enzyme, correlation analysis, NO_x, O₃, solar radiation

1. 서 론

대기 중에서 가스상 H₂O₂ (Hydrogen Peroxide)는 액상 화학반응과 기상 라디칼반응사이에 연결고리의 역할을 할 뿐만 아니라 대기 중의 SO₂를 H₂SO₄로 산화시키는 산화제로서 구름, 안개, 이슬 및 빗물의 산화에 중요한 역할을 담당한다. 또한 최근의 연구결과에 따르면 과산화제 (peroxides)와 전구물질들은 식물조직에 손상을 준다고 보고되고 있다 (Sakugawa and Kaplan, 1993).

가스상 H₂O₂는 연쇄종결자와 HO₂· (hydroperoxyl radical)농도의 지표로서 광화학 스모그에 있어 중

요한 화학종이다. H₂O₂ 농도의 증가는 결국 대기의 산화율 및 속도를 증가시키고 대류권내의 액상중에서 H₂SO₄형성을 가속화시킨다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다 (Calvert *et al.*, 1985; Hoffmann and Calvert, 1985). 또한 가스상 H₂O₂는 식물의 지질에 용해되어 식물에 독성작용을 하는 원인이 된다는 보고도 있다 (Gaffney *et al.*, 1987).

일반적으로 Peroxides는 H₂O₂ (Hydrogen Peroxide)와 ROOH (Organic peroxide)로 분류되며, 1874년 Schöne에 의해 처음으로 빗물 중의 H₂O₂를 분석한 이래, 많은 분석방법이 발표되었다. 최근까지 대기 중 H₂O₂는 포집 및 분석의 어려움으로 인하여 대부분의 측정은 주로 북미대륙과 유럽 등지에서 행

하여지고 있고 현재까지 알려져 있는 바에 의하면, H_2O_2 를 비롯한 ROOH (Organic peroxide)의 peroxides 농도는 광화학 활성도 (photoactivity), 광화학 스모그의 원인물질 (O_3 , NO_x 등) 및 기상인자들간에 상관성이 존재한다고 하였다 (Kok *et al.*, 1988; Olszyna *et al.*, 1988; Sakugawa and Kaplan, 1987). 따라서 이들간의 관계로부터 대기 중의 H_2O_2 는 전구물질의 대기화학반응과 관련된다는 것을 알 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 대기 중 peroxides 중 비교적 높은 농도로 존재할 것으로 추정되는 H_2O_2 를 서울시 중심지역에서 측정하여 겨울철과 여름철 농도를 비교하고 측정지점별 농도분포특성을 파악하였다. 또한 대기 중 H_2O_2 의 생성 및 소멸과 관련되어질 것으로 추정되는 기타 대기오염물질 및 기상인자와의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1 시료채취방법

가스상 H_2O_2 를 측정하기 위하여 최근까지 많은 방법이 사용되어 왔지만, H_2O_2 가 반응성이 크고, 대기 중 농도가 미량으로 존재하기 때문에 신뢰성 있는 측정결과를 얻는 것은 어려운 일이라 하겠다. 따라서 본 연구에서는 비교적 서구지역에서 널리 사용되었던 극저온법에 의한 Cold Trap법을 이용하여 시료채취하였다. 사용된 극저온법에 의한 Cold Trap법은 트랩 (350 mm × 35 mm)을 드라이아이스-아세톤용액이 채워진 드웨어플라스크 (Dewar Flask)에서 극저온상태 (-70 ~ -60°C)로 유지시켜, 수증기와 H_2O_2 (m.p. -0.4°C)를 완전히 포집하고 휘발성이 높은 유기화합물과 N_2 , NO , O_2 , O_3 , CO 및 CO_2 와 같은 대기 중의 주요가스들은 그대로 통과시켜 선택적으로 목적성분만을 응결시켜 포집하는 방법이다 (Sakugawa and Kaplan, 1986).

본 연구에서 사용된 트랩의 채취효율은 66%였으며, 채취효율 실험에 대한 자세한 내용은 강충민과 김희장 (2000)에 제시되어 있다.

시료채취시간은 3시간 단위로 3회/일 측정하였으며, 흡인유량은 1 l/min이었고 사용된 냉매제는 드라이아이스-아세톤용액 (Dry ice-acetone slush)이었다. 시료채취후 시료는 극저온 (< -60°C)에서 보관한 후 실험실로 옮겨 바로 형광계로 분석하여 다른 가

스상물질의 영향을 최소화하였다. 시료채취지점은 서울시 4개 지점에서 측정하였는데, 공단지역인 문래동, 자동차의 왕래가 심한 광화문 (덕수궁내), 주거지역인 잠실과 쌍문동에서 측정하였으며, 채취지점은 서울시 및 환경부 대기오염 자동측정소와 동일한 지점에서 측정하였다.

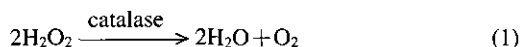
대기오염물질인 O_3 , NO_2 농도는 측정지점의 대기오염 자동측정소 자료를 측정시간대별로 평균하여 이용하였으며, 기상인자 중 기온, 풍속자료는 측정지점에 위치한 국지기상측정소의 자료를 이용하였고, 상대습도와 일사량자료는 국지기상측정소에서 측정하지 않아 서울시 중앙기상청에서 측정한 자료를 이용하였다.

2.2 분석방법

트랩을 이용하여 포집된 시료는 Sakugawa and Kaplan (1986)의 방법을 이용하였다. 시료채취지점에서 옮겨진 시료는 O_3 에 의한 artifact 생성을 방지하기 위하여, 즉시 1 mM $HgCl_2$ 를 함유한 인산염 완충용액 (phosphate buffer solution) 5~8 ml를 가하여 해동하였다. 해동된 시료는 전체 액량을 측정하여 두 개의 바이얼 (vial)에 각각 2 ml씩 넣고 전처리를 한 후 형광계 (Fluorometer)로 분석하였다.

그림 1에는 Total Peroxides와 Organic Peroxides 측정을 위한 전처리 및 분석방법을 나타냈고, H_2O_2 의 농도는 이들의 차로부터 구하였다. 전처리 과정 중 0.1 M C_6H_4 (COOK) (COOH) [potassium hydrogen phthalate]와 0.001 M EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) 혼합용액은 시료중의 용존된 SO_2 에 의한 측정오차를 방지하기 위해 첨가하였는데, Sakugawa and Kaplan (1986)은 트랩을 이용한 시료채취시 대기 중 SO_2 (또는 HSO_3^-)에 의해 H_2O_2 는 액상에서 빠르게 반응하여 분해시킨다고 하였다. 또한 이러한 분해율은 대기 중 SO_2 농도가 5.2 ppb일 때 총 H_2O_2 의 3~9%를, 52 ppb일 때는 17~29%를 분해한다고 하였다. 하지만 본 연구기간중 SO_2 농도는 문래동에서 6~15 ppb를 나타낸 반면, 그 밖의 지역에서는 5 ppb 이하의 낮은 농도를 나타내어 분해율이 매우 낮을 것으로 사료됐기 때문에 SO_2 농도에 의한 H_2O_2 의 오차는 무시하였다. 전처리 과정 중 0.2 M NaOH는 형성된 형광을 안정시키기 위해 첨가하였고 Organic Peroxides의 전처리 중 Catalase는

반응식 (1)과 같이 H₂O₂만을 선택적으로 분해하는 효소로서 Total Peroxides에서 H₂O₂를 분리하기 위해 첨가하였다(Sakugawa and Kaplan, 1986; Lazrus *et al.*, 1985).



본 연구에서 사용된 Catalase 용액은 두가지로 구분할 수 있는데, 먼저 Working Catalase는 시판되는 Catalase (84 mg prot./ml, 44,000 units/mg prot., Stock C-100, Sigma사제)를 0.02 M KHPthalate 완충용액으로 1,000배 희석하여 제조한 후, 이 중 7ml를 다시 200 ml로 희석하여 Conditioning Catalase로 사용하였다(Lazrus *et al.*, 1985). 이때 Conditioning Catalase의 농도는 130 units/ml였고, 시료 중 H₂O₂의 완

전분해를 확인하기 위하여 H₂O₂ 표준용액을 단계별로 조제한 후 Catalase를 첨가한 후 형광도를 측정하여 분해율을 측정한 결과, H₂O₂ 농도가 0.0144 μl/ml까지의 표준용액은 전부 분해하여 본 연구측정기간중 채취된 시료 중의 H₂O₂는 완전분해된 것으로 평가되었다.

Fluorescent reagent 중 peroxidase는 hydroperoxides 기와 선택적으로 반응하는 효소로서 p-hydroxyphenylacetic acid (POPHA)와 같은 수소기여분자가 존재하에 반응식(2)와 같은 H₂O₂ 환원반응에 촉매역활을 한다(Lazrus *et al.*, 1985). 또한 생성된 2분자체(dimer)는 형광성을 띄며, 최대 여기파장 320 nm와 최대 방출파장 410nm에서 최대 형광도를 나타냈다.

표 1에는 대기 중 H₂O₂ 농도를 정량하기 위해 사용된 형광계의 분석조건을 나타냈다.

또한 Fluorometer를 이용한 H₂O₂ 측정결과와 최근 미국 등 몇몇 선진국에서 대기 중 H₂O₂를 분석하기 위해 수행되는 HPLC (High Performance Liquid Chromatograph)를 이용하여 동일시료에 대해서 분석을 행한 결과, 높은 선형상관성 ($r=0.92$, [Fluoro. method] = 0.88 [HPLC method] + 0.02)를 나타냈다. 또한 선형관계식에서 알 수 있듯이 Fluorometer를 이용한 분석치는 HPLC를 이용한 분석치에 비해 다소 과소평가되었다. 하지만, 이에 따른 보정은 하지 않았다. 이에 관한 내용은 강충민과 김희강 (2000)에 제시되어 있다.

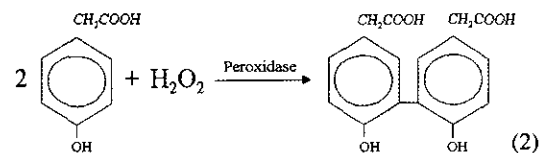
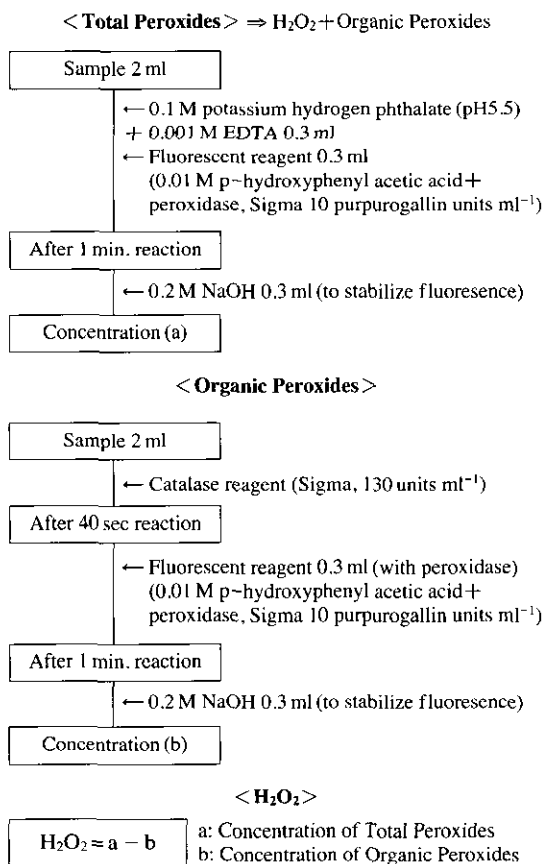


Table 1. Analytical condition of Fluorometer.

Instrument	SFM25 (KONTRON)
Excitation wavelength	320 nm
Emission wavelength	410 nm
Cell	Quartz cell
Light sources	Xenon-high pressure lamp 150 W
Sample detector	Photomultiplier R 212
Reference detector	Photo diode
Sensitivity	Raman band of water
	Ex 350 nm; Em 397 nm; slit 10 nm;
	Response time 8 sec;
	S/N better than 70 : 1

Fig. 1. Analytical diagram (Total Peroxides, Organic Peroxides, H₂O₂).

3. 결과 및 고찰

3.1 계절별 및 측정지점별 H₂O₂ 농도분포

서울시의 H₂O₂ 측정농도는 겨울철에는 3일간(1997년 2/14, 2/16, 2/19), 여름철에는 6일간(1997년 8/12~8/17) 수행한 결과를 일평균농도(09:00~18:00)로 나타냈고, O₃과 NO₂ 농도는 본 연구의 측정지점과 동일한 서울시 및 환경부 대기오염 자동 측정소에서 측정된 농도를 측정시간대와 동일하게

평균하여 나타냈다. 기상자료 중 기온과 풍속은 본 연구의 측정지점에서 가장 근접한 국지기상측정소(GIS)의 자료를 이용하였으며, 상대습도와 일사량은 서울시 종로구에 위치한 기상청에서 측정된 자료를 이용하였다.

표 2에는 연구기간 중 겨울철과 여름철 측정기간 중 H₂O₂, O₃, NO₂, 기온, 상대습도, 일사량 및 풍속의 통계치를 나타냈고, 그림 2에는 여름철 측정기간 중 H₂O₂의 측정시간대별 농도경향을 나타내기 위하여 그래프로 나타냈는데, 겨울철 측정기간 중 H₂O₂ 농

Table 2. Statistical summary of pollutant concentrations and meteorological variables.

Sites	Season Variable	Winter					Summer				
		N	Mean	Std. Dev.	Max.	Min.	N	Mean	Std. Dev.	Max.	Min.
Mullae-dong	H ₂ O ₂	8	N.D	N.D	N.D	N.D	18	418	713	1856	23
	O ₃	9	4	3	6	1	18	35	6	47	30
	NO ₂	9	13	11	24	2	18	14	6	21	5
	Temp.	9	1.5	4.1	4.5	-3.1	18	27.5	0.5	28.2	27.0
	RH	9	44	9	51	34	18	50	2	54	48
	Solar	9	1.24	0.15	1.33	1.07	18	1.92	0.10	2.06	1.77
	WS	9	3.00	1.19	3.87	1.64	18	2.28	0.59	3.19	1.49
Kanghwamun	H ₂ O ₂	7	N.D	N.D	16	N.D	17	114	104	291	31
	O ₃	9	6	3	9	2	18	20	4	27	15
	NO ₂	9	7	5	12	2	18	30	2	32	26
	Temp.	9	1.2	4.0	4.0	-3.3	18	29.8	0.3	30.2	29.4
	RH	9	44	9	51	34	18	50	2	54	48
	Solar	9	1.24	0.15	1.33	1.07	18	1.92	0.10	2.06	1.77
	WS	9	3.51	1.02	4.12	2.33	18	1.63	0.26	1.91	1.24
Chamsil-dong	H ₂ O ₂	5	N.D	N.D	N.D	N.D	18	102	87	250	25
	O ₃	9	6	3	9	3	18	27	3	31	23
	NO ₂	9	5	2	7	2	18	2	0	3	2
	Temp.	9	1.2	4.2	4.1	-3.6	18	29.4	0.6	30.1	28.6
	RH	9	44	9	51	34	18	50	2	54	48
	Solar	9	1.24	0.15	1.33	1.07	18	1.92	0.10	2.06	1.77
	WS	9	3.35	1.59	4.99	1.82	18	2.50	0.33	2.92	1.93
Ssangmun-dong	H ₂ O ₂	6	N.D	N.D	N.D	N.D	18	398	688	1791	34
	O ₃	9	6	3	8	3	18	44	4	52	40
	NO ₂	9	10	4	14	5	18	15	3	20	12
	Temp.	9	1.3	3.8	3.5	-3.1	18	29.8	0.6	30.4	29.0
	RH	9	44	9	51	34	18	50	2	54	48
	Solar	9	1.24	0.15	1.33	1.07	18	1.92	0.10	2.06	1.77
	WS	9	2.21	0.85	2.83	1.23	18	1.58	0.36	2.22	1.27
Total	H ₂ O ₂	26	N.D	N.D	16	N.D	63	264	501	1856	23
	O ₃	36	6	3	9	1	64	31	10	52	15
	NO ₂	36	9	6	24	2	64	16	11	32	2
	Temp.	36	1.3	3.4	4.5	-3.6	64	29.2	1.1	30.4	27.0
	RH	36	44	8	51	34	64	50	2	54	48
	Solar	36	1.24	0.15	1.33	1.07	64	1.92	0.10	2.06	1.77
	WS	36	3.02	1.14	4.99	1.23	64	2.00	0.56	3.19	1.24

• unit : H₂O₂ (ppt), O₃ (ppb), NO₂ (ppb), Temp (°C), RH (%), Solar (MJ/m²), WS (m/sec).
 • H₂O₂ detection limits : 10 ppt.
 • N.D : not detected.

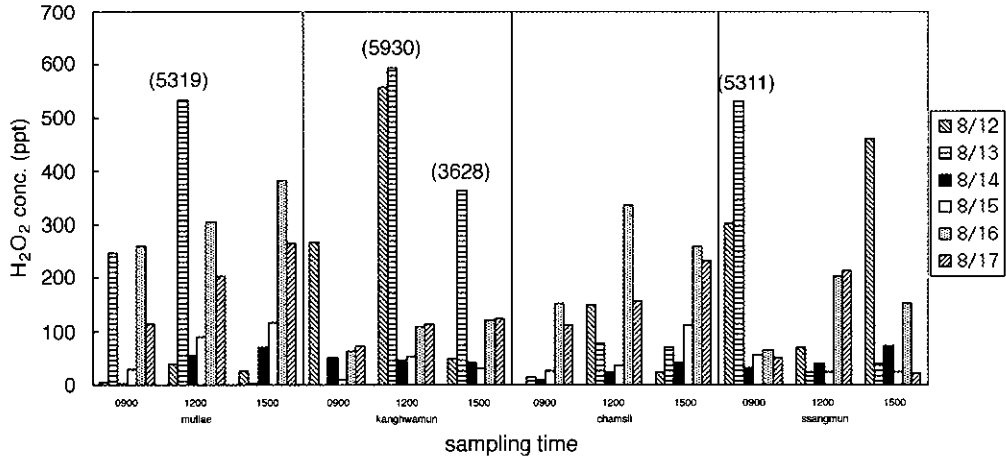


Fig. 2. Concentrations of H₂O₂ in each sampling sites.

도는 거의 모든 값이 검출한계 이하치를 나타내어 측정자료에서 제외시켰다. 그림에서 보면, 여름철의 경우는 대부분의 농도값이 검출한계 이상치를 나타내고 있으며, 일중 H₂O₂ 농도경향은 문래동, 광화문, 잠실에서 오전(09:00~12:00)보다는 오후(12:00~15:00)와 늦은 오후(15:00~18:00)에 높은 농도를 보이고 있다. 또한 쌍문동의 경우도 8월 13일 오전 농도(5311 ppt)를 제외하면 이와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 반면에 8월 13일 문래동의 오후농도, 광화문에서의 오후 및 늦은 오후농도, 쌍문동 오전 농도의 경우, 일반적인 측정농도에 비해 약 10배 이상으로 높은 농도를 나타내고 있는데, 이러한 현상은 외국에서 측정된 농도범위(표 3)에서 나타낸 것과 같이 측정농도간의 편차가 매우 크게 나타낸 것과 유사하였다.

측정지점별 H₂O₂의 계절별 농도를 보면, 겨울철의 경우는 측정농도가 거의 검출한계이하치를 나타내어 고려할 수 없었기 때문에 여름철의 경우만을 고려하였다. 측정된 측정지점별 H₂O₂ 평균농도 중 최대농도는 문래동에서 418±713 ppt로서 최대를 나타냈고 쌍문동(398±688 ppt), 광화문(114±104 ppt), 잠실(102±87 ppt)순으로 높은 농도를 나타냈다. 이는 O₃ 농도와 깊은 관련성을 보이고 있는데, 높은 H₂O₂ 농도를 보인 문래동과 쌍문동의 O₃ 농도는 각각 35±6 ppb, 44±4 ppb로서 높은 농도를 보인 반면, 낮은 농도의 H₂O₂ 농도를 보인 광화문과

잠실에서의 O₃ 농도는 각각 20±4 ppb, 27±3 ppb를 보이고 있다. 또한 대기 중 NO_x 농도는 H₂O₂ 생성에 있어 매우 민감하게 작용하는 인자로 알려져 있다. 즉 대기 중 H₂O₂의 전구물질인 HO₂·이 NO_x와 반응하여 소멸시킴으로서 H₂O₂의 생성을 억제하기 때문에 이들간에는 서로 역상관관계를 보인다고 한다(Sauer *et al.*, 1997). 본 연구의 개략적인 평균농도를 비교해 보아도 이러한 이론을 추정할 수 있었다. 즉 높은 H₂O₂를 나타낸 문래동과 쌍문동의 NO₂ 농도는 낮은 농도의 H₂O₂를 나타낸 광화문에서의 NO₂ 농도보다 낮은 농도를 보여 이러한 이론을 뒷받침해주고 있다.

3.2 외국의 측정사례와의 비교

서울시 지역에서 H₂O₂의 평균농도를 표 2에 나타냈다. 이는 서울시 지역 4개 측정지점 일평균농도를 평균하여 구한 것으로서 여름철 H₂O₂ 농도는 264±501 ppt (23~1,856 ppt)를 나타냈다. 또한 표 3는 외국에서 측정된 H₂O₂의 평균농도 및 범위값을 나타낸 것이다. 이를 비교해 보면, 먼저 서울시와 같은 대도시에서의 측정사례인 Mita and Viney (1994)이 Carolina주 Raleigh에서 1991년 9월 중에 측정된 평균농도 및 농도범위, Tanner *et al.* (1986)이 New York주 Upton에서 8월 중에 측정된 농도범위, Sakugawa and Kaplan (1988)이 California주 Los Angeles에서 1985년 8월부터 1987년 12월까지 3년간

Table 3. 외국에서 H₂O₂ 측정사례.

Study	Location	Sampling periods	Concentration (mean)
Mita and Viney (1994)	Carolina ^a	9/8 ~ 16, 1991	<0.05 ~ 1 ppbv (0.2 ppb)
Tanner <i>et al.</i> (1986)	Upton, NY	Aug. 1985	0.1 ~ 2.0 ppb
Sakugawa and Kaplan (1988)	Los Angeles, CA	Aug. 1985 ~ Dec. 1987	0.03 ~ 1.35 ppb
Sakugawa and Kaplan (1993)	California ^b	1988 ~ 1990	0.79 ~ 3.25 ppb
Jackson and Hewitt (1996)	Central Portugal ^c	June 1994	<0.025 ~ 0.63 ppb
Sauer <i>et al.</i> (1997)	France ^d	5/14 ~ 6/10, 1993	<0.1 ~ 1.2 ppb
Lee <i>et al.</i> (1993)	Georgia ^e	7/27 ~ 8/14, 1991	0.4 ~ 6 ppb

^a in the downtown Raleigh, North Carolina in.

^c in a Eucalyptus Forest in Central Portugal.

^e at George L. Smith III State Park, Georgia.

^b the San Bernardino Mountains, Southern California.

^d in the Marine Troposphere.

동안 측정된 농도범위와 매우 유사하다는 것을 알 수 있었고 측정농도간의 편차도 매우 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 서울시와 같은 대도시가 아닌 지역에서의 측정결과와도 비교하였다. 먼저 Sauer *et al.* (1997)이 1993년에 France 해양지역에서 측정된 농도범위와는 유사한 농도경향을 나타낸 반면, Jackson and Hewitt (1996)이 1994년 6월에 Central Portugal의 Eucalyptus Forest에서 측정된 농도범위보다는 비교적 높은 농도분포를 나타냈고 Sakugawa and Kaplan (1993)이 California주의 San Bernardino Mountains에서 3년간에 걸쳐 측정된 농도와 Lee *et al.* (1993)이 1991년 여름철에 Georgia주의 George L. Smith III State Park에서 측정된 농도에 비해서는 비교적 낮은 농도분포를 보였다.

3.3 O₃, NO₂ 및 기상인자와의 선형상관성 평가

표 4는 여름철 측정기간 중 H₂O₂ 농도의 생성 및 소멸과 관련된 인자로 여겨지는 O₃, NO₂ 및 기상인자[기온(Temp), 일사량(Solar), 상대습도(RH), 풍속(WS)]와의 선형상관성 평가결과를 나타낸 것이다. 겨울철 측정결과는 거의 모든 측정값이 검출한계이하의 농도를 나타냈기 때문에 측정자료로 이용할 수 없었다. 또한 선형 상관성평가를 수행하기 전에 Box Plot을 이용한 통계처리방법으로 측정값 중 극치값을 찾아내어 제외시킨 후 상관성평가를 행하였다. 이는 선형상관성을 평가하는데 있어 측정값 중 극치값의 의존도가 너무 컸기 때문이었다.

표에 나타난 결과를 보면, 대기 중 H₂O₂와 비교적 높은 상관성을 나타낸 변수는 O₃, NO₂ 및 일사량이었다. 세부적으로 살펴보면, 대기 중 H₂O₂와 O₃의 상관계수는 0.61 (p<0.01)로서 양의 상관성을

나타냈고, 유의수준도 신뢰구간 99%내에서 유의하였다. 이는 대기 중에서 H₂O₂의 생성과 관련 있을 것으로 추정된다. 즉, H₂O₂는 광화학반응중에서 생성되는 HO₂· (Hydroxyl radical)의 self-reaction을 통해 생성되기 때문에 고농도의 H₂O₂ 농도는 활발한 광화학반응이 이루어지고 있다는 것을 의미하게 되고, 활발한 광화학반응은 대표적인 광화학 2차오염물질인 O₃의 생성을 의미하게 된다(Jackson and Hewitt, 1996; Mita and Viney, 1994). 따라서 대기 중에 존재하는 O₃ 농도는 H₂O₂ 농도와 깊은 관련성이 존재하기 때문에, 대기 중 O₃ 농도가 증가함에 따라 대체로 H₂O₂ 농도도 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료되었다. 또한 두 성분간의 상관계수값은 Mita and Viney (1994)이 1991년 9월에 North Carolina에서 측정해서 얻은 결과(r=0.55)보다는 높은 수치를 나타냈고, Jackson and Hewitt (1996)이 Central Portugal에서의 연구결과(r=0.71)에 비해서는 낮은 수치를 나타냈다. 또한 강충민과 김희강 등(2000)이 1998년 4월부터 1999년 2월까지 서울시에서 H₂O₂를 채취하여 HPLC로 분석하고 얻은 결과를 O₃과의 상관성을 평가한 결과(r=0.45)보다도 높은 수치를 나타냈다.

일반적으로 대기 중 H₂O₂의 생성에 있어서 NO_x 농도는 매우 민감하게 작용하는 것으로 알려져 있다. 대기 중 NO_x는 H₂O₂의 전구물질인 HO₂· 및 RO₂·과 빠르게 반응하여 소멸시켜 버리기 때문이다. 따라서 고농도의 H₂O₂가 나타나기 위해서는 대기 중 NO_x 농도가 낮을 때만 가능하다고 보고되고 있다(Sauer *et al.*, 1997; Jackson and Hewitt, 1996; Stockwell, 1986). 본 연구에서는 H₂O₂와 NO₂의 상관성을 평가하였는데, 대기오염 자동측정망 자료가

NO₂ 농도로 발표되고 있고, 대기 중 NO_x 중에서 대부분이 NO₂로 존재하기 때문에 NO₂ 농도가 NO_x 농도를 대신할 수 있을 것으로 사료되었다. 두 성분간의 선형상관성은 음의 상관성 ($r = -0.61, p < 0.05$)을 나타내어 위의 주장을 뒷받침하고 있었다. 또한 Mita and Viney (1994)의 연구결과 ($r = -0.30$), 강충민과 김희강 등 (2000)의 연구결과 ($r = -0.52$)와 유사한 결과를 나타냈다.

대기 중 H₂O₂의 생성과 소멸과정에 있어 기상인자의 관련성도 평가되었다. 기상인자 중에서 높은 상관성을 나타낸 변수는 일사량이었다. 상관계수는 0.73 ($p < 0.01$)으로서 비교적 뚜렷한 양의 상관성을 보이고 있으며, 태양빛이 강렬함에 따라 대기 중

H₂O₂ 농도가 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 고농도의 H₂O₂는 연구지역의 높은 기온과 높은 일사량과 관련이 깊다는 외국의 연구결과와 일치하고 있다 (Mita and Viney, 1994; Olszyna *et al.*, 1988). 하지만 본 연구에서 H₂O₂와 기온과의 관련성은 오히려 약한 음의 상관성 ($r = -0.29, p = 0.205$)을 나타내고 있으며, 그 밖의 기상인자인 상대습도와 풍속과의 선형 상관성은 거의 확인할 수 없었다.

4. 결 론

서울시 중심지역에서 광화학 2차오염물질 중

Table 4. Correlation coefficients.

	H ₂ O ₂	O ₃	NO ₂	Temp.	Solar	RH	WS
Pearson 상관계수 (r)	H ₂ O ₂	1.00					
	O ₃	0.61**	1.00				
	NO ₂	-0.61*	-0.64**	1.00			
	Temp.	-0.29	-0.44	0.48*	1.00		
	Solar	0.73**	0.32	-0.39	-0.15	1.00	
	RH	-0.06	-0.08	-0.09	-0.15	0.50*	1.00
	WS	-0.14	-0.12	-0.38	-0.38	-0.29	0.33
유의수준 (p)	H ₂ O ₂						
	O ₃	0.010					
	NO ₂	0.013	0.008				
	Temp.	0.205	0.049	0.036			
	Solar	0.002	0.252	0.166	0.550		
	RH	0.807	0.744	0.726	0.481	0.034	
	WS	0.535	0.627	0.104	0.070	0.246	0.114

** : $p < 0.01$, * : $p < 0.05$

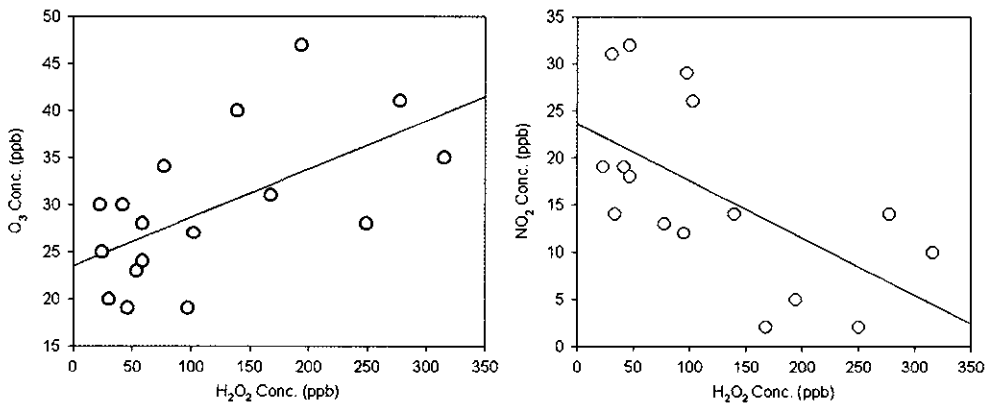


Fig. 3. Gas phase Hydrogen Peroxide plotted against O₃ and NO₂.

H₂O₂를 1997년 겨울철과 여름철동안에 시료채취한 후 형광계를 이용하여 분석하였다. 측정된 결과는 시료채취시기와 동일하게 측정된 기타 대기오염물질과 기상인자간의 관계를 통해 생성 및 소멸에 관련된 인자를 평가하였다.

1. 겨울철 동안에 대기 중 H₂O₂ 농도는 대부분 검출한계 이하치를 나타내어 대기 중에서 H₂O₂를 거의 검출할 수 없었던 반면, 여름철 동안에는 최고 1856 ppt까지 높은 농도를 나타냈다. 측정지점별 평균농도는 문래동에서 최고농도(418±713 ppt)를, 잠실에서 최소농도(102±87 ppt)를 나타냈다.

2. 여름철 H₂O₂ 일평균농도는 264±501 ppt (23~1,856 ppt)를 나타냈고, 측정농도간 편차는 매우 큰 것으로 나타났다. 이러한 현상은 외국의 측정사례에서도 확인되어 유사한 경향을 나타내고 있다는 것을 알 수 있었다.

3. 대기 중 H₂O₂와 높은 선형 상관성을 나타낸 변수는 O₃, NO₂ 및 기상인자 중 일사량이었다. O₃ (r=0.61, p<0.01) 및 일사량 (r=0.73, p<0.01)은 양의 관계로서 생성과 관련되는 것으로 사료되는 반면, NO₂와의 상관성 (r=-0.61, p<0.05)은 음의 관계로서 소멸과 관련되는 것으로 사료되었다. 그 밖의 기상인자인 기온, 상대습도 및 풍속과의 상관성을 거의 확인할 수 없었다.

참 고 문 헌

- 강충민, 김희강 (2000) 서울시 대기 중 H₂O₂의 농도, 한국 대기환경학회지, 16(1), 61-68.
- 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.
- Hoffmann, M.R. and J.G. Calvert (1985) Chemical transformation modules for eulerian acid deposition models. Vol. II, The Aqueous-phase Chemistry. National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, NTIS PB85-198653.
- Gaffney, J.S., G.E. Streit, W.D. Spall, and J.H. Hall (1987) Beyond acid rain. *Envir. Sci. Technol.*, 21, 519-524.
- Jackson, A.V. and C.N. Hewitt (1996) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide concentrations in air in a Eucalyptus Forest in Central Portugal. *Atmospheric Environment*, 30(6), 819-830.
- Kok, G.L., J.G. Walega, B.G. Heikes, J.A. Lind, and A.L. Lazrus (1988) Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde in glendora, California Air Resources Board, Sacramento, Rep. ARB/R-88/358, 25pp.
- Lazrus, A.L., G.L. Kok, S.N. Gitlin, and J.A. Lind (1985) Automated Florometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation. *Anal. Chem.*, 57, 917-922.
- Lee, J.H., D.F. Leahy, I.N. Tang, and L. Newman (1993) Measurement and speciation of gas phase Peroxides in the Atmosphere, *J. of Geophys. Res.*, 98, 2911-2915.
- Mita, D. and P.A. Viney (1994) Analysis of gaseous hydrogen peroxide concentrations in Raleigh, North Carolina. *Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 176-180.
- Olszyna, K.J., J.F. Meagher, and E.M. Bailey (1988) Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site. *Atmospheric Environment*, 22, 1699-1706.
- Sakugawa, H. and I.R. Kaplan (1986) Atmospheric H₂O₂ 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 SO₂. In *Acid Rain*, 83-89.
- Sakugawa, H. and I.R. Kaplan (1988) Factors controlling the concentrations of gaseous H₂O₂ and O₃ in the Los Angeles atmosphere during 1985-1987. 196th Am. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, CA, 28(2), 103-106.
- Sakugawa, H. and I.R. Kaplan (1993) Comparison of H₂O₂ and O₃ content in atmospheric samples in the San Bernardino Mountains, Southern California. *Atmospheric Environment*, 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. *Atmospheric Environment*, 31(8), 1173-1184.
- Stockwell, W.R. (1986) A homogeneous mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmospheric Environment*, 20, 1615.
- Tanner, R.L., G.Y. Markovits, E.M. Ferreri, and T.J. Kelly (1986) Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric acid. *Anal. Chem.*, 58, 1857-1865.