

## 2002년에서 2004년 동안 서해상공에서 관측된 과산화수소의 농도분포 및 거동

### Distributions and Behaviors of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Above the Yellow Sea in the Years Between 2002 and 2004

김영미 · 신선아 · 한진석\* · 이미혜<sup>1)</sup> · 김주애<sup>1)</sup>

종합환경연구단지 내 국립환경연구원 환경진단연구부 대기환경과,

<sup>1)</sup>고려대학교 지구환경과학과

(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 13일 채택)

Y.M. Kim, S.A. Shin, J.S. Han\*, M.H. Lee<sup>1)</sup> and J.A. Kim<sup>1)</sup>

*Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research*

<sup>1)</sup>*Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University*

(Received 22 November 2005, accepted 13 December 2005)

#### Abstract

Hydrogen peroxide is a reservoir of OH radical which is the powerful oxidant in the atmosphere. Therefore, the status of the oxidizing atmosphere could be reflected on the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In this study, the distribution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was determined during the intensive aircraft measurements over the Yellow sea in March, December 2002, April, November 2003 and March, October 2004. Flights covered from 124° E to 129° E and 35° N to 37° N, and extending to 3,000 m. The flight patterns were set properly to assess the altitudinal and longitudinal distribution for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was extracted onto aqueous solution using a continuously flowing glass coil and analyzed by a high performance liquid chromatography (HPLC) accompanied with a fluorescence detector using postcolumn enzyme derivatization. Mixing ratios of O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> were measured in real time by commercial analysis instruments.

Along the heights, the maximum concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> appeared around 1,500 m then gradually decreased with increasing altitude. The vertical behavior of ozone showed the similar trend to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The mean mixing ratio of NO<sub>x</sub> was about 2 ppbv and not showed clear vertical distribution patterns. The mean value of SO<sub>2</sub> was the same as NO<sub>x</sub> however SO<sub>2</sub> appeared extreme concentration in low altitude. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> showed even longitudinal distribution however NO<sub>x</sub> mixing ratio in land (127° E) was much higher than over the sea. SO<sub>2</sub> rather decreased with increasing longitude. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was in inverse proportion to NO<sub>x</sub> in spring and summer and SO<sub>2</sub> in spring, which indicated its significant role to NO and SO<sub>2</sub> oxidation pathways.

**Key words :** Aircraft measurement, Hydrogen peroxide, HPLC, Glass coil sampling

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : nierhan@hanmail.net

## 1. 서 론

대기 중의 가스상 혹은 입자상은 반응성이 매우 뛰어난 라디칼들에 의해 산화되어 2차 오염물질을 생성시킨다. 이들 라디칼들은 가장 강력한 산화제인 OH·를 포함하여 HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 등이 있으며, 이 odd-hydrogen 라디칼들은 대기 중 수명(lifetime)이 수 초 정도로 짧아 직접 측정하기가 어렵다. 이에 비해 odd-hydrogen 라디칼들의 저장소와 같은 역할을 하는 과산화수소물은 대기 중에서 수명이 1~수일이고 여러 가지 측정법이 개발되어왔다(Lee *et al.*, 2000). 인위적인 배출원이 없는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 생성은 궁극적으로 오존의 재생성에 관련되어 있고 과산화수소의 농도수준을 통해 대기의 산화상태를 파악할 수 있다(Lee *et al.*, 2000; Crutzen *et al.*, 1999; Thompson, 1992; Logan *et al.*, 1981). 또한 이질적인 반응에서 SO<sub>2</sub>가스를 액상에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 산화시켜 산성비의 원인이 되기도 한다(Pena *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 1995; Calvert *et al.*, 1985). Jacob(2000)은 구름 화학 작용과 에어로졸 화학작용에서 odd-hydrogen 라디칼의 역할을 설명하였으며 odd-hydrogen 라디칼의 생성율과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성율을 계산하였다.

과산화수소물의 농도와 역할은 지상에서 혹은 선박이나 항공기를 이용하여 다양한 방법으로 측정되어왔으며 측정 방법 및 장소와 농도수준이 Lee *et al.*(2000)에 정리되어있다. Lee *et al.*(2000)에 소개된 항공관측결과는 경제층 내에서 과산화수소가 약 5 ppbv까지 관측이 되었으며 구름위에서 최대값을 보였다. 또한 NASA의 GTE(Global Tropospheric Experiment) 프로그램에서도 1991년부터 지난 10여 년간의 관측을 통하여 전 지구적인 규모에서 대류권내 여러 종류의 가스상들을 측정하였는데 특히 과산화수소물에 관련하여 O'Sullivan *et al.*(2004)이 정리한 바 있는데 중위도에서 서쪽 태평양 상공에서 과산화수소는 측정된 계절에 따라 평균 0.92~0.67 ppbv로 관측되었다. 고도별 분포에서 과산화수소는 약 2 km 부근에서 약 2.5 ppb의 최대값을 보였으며 그 이상의 고도에서 점차 낮아졌다. Nunnermacker *et al.*(2004)는 여름철 미국 아리조나의 네 사이트에서 지상관측과 항공관측을 같이 수행하였으며, 항공관측 당시 2 km 이하에서 측정된 과산화수소의 농도범위는 0.8~

Table 1. Summary of periods of intensive aircraft measures and Asian Dust outbreak over the Korea peninsula.

Year	Measurement periods	Flight numbers	Asian dust outbreak periods*
2002	3/7~11	11	1/12~13, 3/17~19, 21~23
	4/17~21		4/8~10, 12, 16~17
	12/14~19		11/11~12
2003	4/5~7	11	3/27, 4/12~13
	5/28~6/2		
	11/13~18		
2004	3/17~19	14	2/25, 3/10~11, 30~31 4/23
	6/15~16		
	10/13~21		

\*Korea Meteorological Administration

2.8 ppbv였다.

우리나라에는 1997년도부터 장거리 이동되는 오염물질의 농도수준을 파악하고자 서해상공에서 항공관측을 수행하였으며 측정항목은 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Particle size count, VOCs, Aldehyde 등이며 2002년부터 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 측정하여왔다. 매 년 10회 이상의 항공관측이 수행되었으며 2002년에는 봄철과 겨울철에, 그리고 2003년과 2004년에는 봄, 여름, 가을철에 측정이 이루어졌다. 자세한 측정시기는 표 1에 정리되었다. 또한 기상청에서 목안으로 관측한 서울의 황사발생 현황 날짜도 같이 정리하였는데 봄철 항공관측과 비슷한 시기에 황사가 관측되었음을 알 수 있다. 매 년 이루어진 항공관측의 결과로부터 우리나라 서해의 배경농도를 파악하고 광화학 반응 혹은 이질적 반응에서 과산화수소의 역할을 연구하고자 하였다.

## 2. 측정 방법

### 2.1 항공관측

본 연구에 사용된 항공기는(주)창운항공이 소유하고 있는 미국 Piper사에서 제작한 모델명 PA 31~350으로 조종석을 포함하여 총 10인승이며 양쪽 날개에 프로펠러가 있는 고정익 쌍발기이다. 크기는 10.55 m(길이)/3.96 m(높이)/12.4 m(넓이, 날개 포함)이고 연료탑재량이 236 gal으로 운항속도 300 km, 항속시간 5시간 30분이며 운용고도 한계가 24,000 ft(약 7,000 m)이지만 고도를 3,000 m 이하로 제한하여

운행하였다.

관측경로는 크게 경도별과 고도별로 나누어 수평적, 수직적 농도분포를 파악하고자 하였다(그림 1). 경도별 경로(실선)는 37~36°N내에서 124°10', 125°30', 127°E를 중심으로 운항하였고, 고도별 경로(파선)는 37~35°N내에서 124°30'E 선상에서 고도를 변경하며 운항하였다. 관측시기마다 매 번 이 두 경로가 골고루 이용되었다. 여름철에 수행한 수도권 상공 관측의 경로는 따로 표시하지 않았다. 그 외 2004년 10월 21일에는 동·서해상의 가스상 분포비교를 위하여 37~36°30'N내에서 125°30'과 130°E선상에서 고도별 측정을 하기도 하였다(점선).

2. 2 측정장비

대기시료는 2m를 넘지 않는 Teflon 튜빙을 stainless steel manifold에 끼워 항공기 하부에서 빨아들여 포집하였다. 이 때 항공기 배출가스에 오염이 되지 않도록 Inlet의 입구가 항공기의 진행방향을 향하게 하여 manifold를 설치하였다. 또한 항공기의 빠른 속력으로 인하여 많이 유입되는 공기의 양은 각 측정기로 들어가기 전에 MFC(Mass Flow Controller)

를 통과하여 일정한 유량이 흐르도록 조절하였다.

과산화수소의 샘플링과 분석은 Lee et al. (1995)의 방법을 따랐다. 그림 2에 샘플링 시스템과 분석시스템을 나타내었다. 샘플링은 배경대기와 collection solution을 유리코일에 연속적으로 흐르게 하여 과산화수소를 solution에 용해시켰다. 이 시료를 5분 간격으로 HDPE 바이알에 모아 아이스박스에 보관하였고 관측이 마치면 얼렸다가 관측이 끝난 후 2주일 이내에 실험실에서 분석하였다. 샘플링 간격은 관측상황에 따라 10분 간격으로 하기도 하였다. 유량은 MFC 혹은 ball flowmeter를 이용하여 2L/min으로 일정하게 유지하였고, collection solution은 연동펌프를 통해 0.4 mL/min으로 흐르고 과산화수소가 용해된 시료는 0.6 mL/min으로 흐르도록 하였다.

Eluent는 분석하기 전에 He 가스를 충분히 흘려 넣어 용액 안에 녹아있는 다른 가스들을 제거한 후 유량을 0.6 mL/min으로 하였다. 시료의 주입은 20μL 루프가 달린 6 port valve를 사용하였다. 컬럼은 5μm Inertsil ODS-2 PEEK을 사용하였고 컬럼 뒤에 반응액이 섞이는 reaction coil은 길이 2m인 teflon tubing을 지름 0.8cm 가량으로 길게 감아 사용하였다. 반응액은 p-hydroxyphenyl acetic acid (POHPAA)와 horseradish peroxidase를 potassium hydrogen phthalate 용액에 섞어 만든 뒤에 NaOH용액으로 pH 5.8에 맞추었다. 형광 신호를 최적화하기 위해 NaOH 용액으로 전체 용액의 pH를 10~11로 맞추었다. 반응액과 NaOH용액은 각각 0.06 mL/min으로 흘렸다. 분석에 사용된 용액의 농도와 시약은 Lee et al. (1995)에 언급되어있다.

2002년~2003년 봄철까지는 샘플링과 분석을 따로 수행하였는데 이 때 그림 2에서 점선으로 처리한 샘플링 시스템만 장착하였다. 2003년 11월부터 측정 시스템을 자동화하여 실시간 관측을 하였다. 자동측정은 시료가 직접 주입밸브의 시료루프를 채운 후 설정된 시간에 맞추어 밸브가 loading/inject로 자동 실행되도록 하였다. 시료라인을 주입밸브에 T자관으로 연결하여 시료라인 내의 공기층을 제거하였다. 그리고 밸브의 실행은 loading 7분, inject 1분으로 설정하여 8분마다 분석이 이루어지도록 하였다. 이 시간은 과산화수소의 retention time인 4.5분에 맞추어 설정하였고 드물게 검출되는 CH<sub>3</sub>OOH (retention time 6분)와 같은 유기물과산화물의 간섭을 피하도록 시간

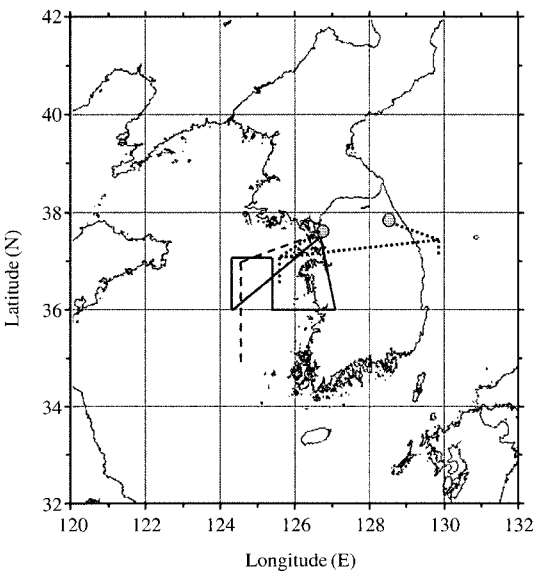


Fig. 1. Research domain and aircraft tracks over the Yellow Sea. A solid line, dashed line, dotted line are track for longitudinal, altitudinal and reference flights, respectively.

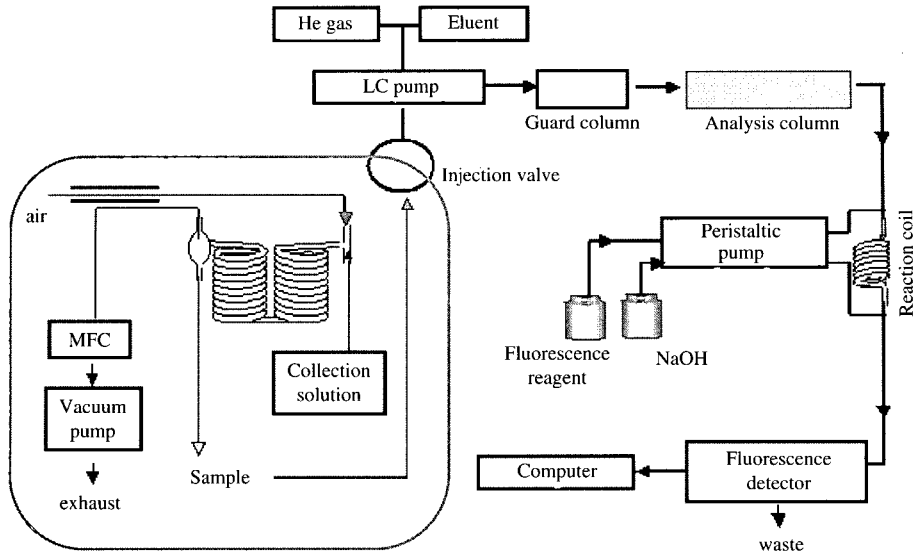


Fig. 2. Schematic diagram of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sampling system and analysis system.

적 여유를 두었다.

시료가 샘플링 되는 동안 추출 당시의 온도를 측정하여 collection efficiency를 계산하였다. 과산화수소는 다른 유기물 과산화물과 달리 30°C 정도에서도 collection efficiency가 99% 이상으로 알려져 있다 (O'Sullivan *et al.*, 1996). 항공기 내부의 온도는 계절에 따라 17~29°C로 측정되었으며 따라서 과산화수소는 99% 이상 collection solution에 용해되었을 것으로 추정한다.

O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>는 각각 Thermo Environmental Instruments사의 모델 49C, 42C, 43C로 측정하였다. 기기의 보정은 항공기에 설치하는 조건과 동일하게 하여 관측 전후로 실험실에서 이루어졌는데 먼저 zero gas를 흘려 배경농도값을 정하고 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>2</sub>측정기는 span gas를 희석장치를 통과시켜 교정하였으며 O<sub>3</sub>의 경우 표준과학기술원에서 제작한 오존발생기를 이용하여 200 ppbv부터 0 ppbv 사이의 다른 7개 이상의 농도를 이용하여 교정하였다 (국립환경연구원, 1996~2004).

### 2.3 자료정리

항공관측이 이루어지는 동안 GPS (GARMIN co., GPSIIIPILOT)로 측정되는 위·경·고도의 정보와 TEI 값은 매 5초마다 data logger를 통하여 컴퓨터에

자동 저장되었으며 과산화수소는 자동화시스템으로 관측될 경우 그 시스템을 제어하는 컴퓨터에 자료가 자동으로 저장되었다. 관측 자료는 보정한 후 1분 평균을 내고 이 자료를 과산화수소의 샘플링시간에 맞추어 평균하였다.

기상자료는 관측기간에 종관기상규모로 서해상공을 대표할 수 있는 충남 태안의 안면도 해안에서 라디오존데 (미국 AIR사, Rawin sonde)를 띄워 압력, 기온, 상대습도, 지오폠펜샬 고도, 풍향, 풍속 등의 정보를 얻었다. 관측 기간 동안 태안 파도리에서 측정된 상층기상을 고도 990~1,100 m의 값을 평균하여 그림 3에 나타내었다. 매년 봄철 10 m/sec 이상의 강한 풍속이 관찰되었고 풍향은 대체로 북서풍과 북풍이었다. 이 그림에는 나타나지 않았지만 압력, 기온, 상대습도로 계산된 수증기 혼합비와 온위의 연직자료로부터 알 수 있는 혼합고는 대략 1,000~1,500 m에 존재하였다. 그림 3의 가장 위에 있는 그래프는 항공관측 당시의 경로를 나타내고 있는데 A는 고도별, L은 경도별 관측을 각각 나타내고 있다.

### 3. 결과 및 고찰

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>의 농도를 고도별, 경도별, 측정

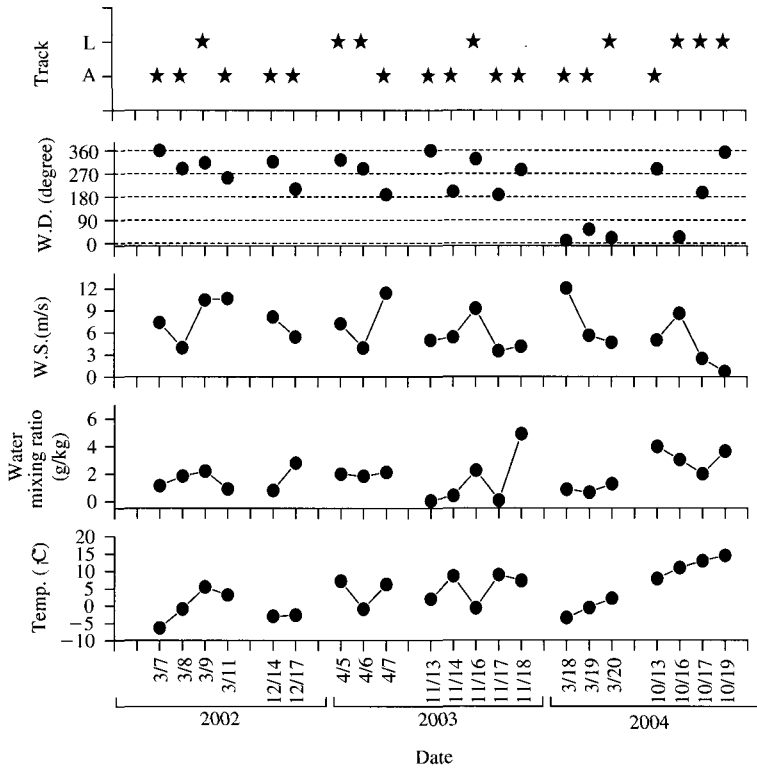


Fig. 3. Temporal variations of meteorological parameters measured at Pado-ri.

달별로 분류하여 그림 4에 표현하였다. 2003년과 2004년 여름측정은 서해상공과 수도권 상공을 같이 측정하였으며 고도별 분포를 서해상공의 자료와 나누어 나타내었고, 측정시기별 분포에서 수도권 상공의 농도를 Jun"으로 나타내었다. 고도별 분포에서 A1은 750 m 이하의 농도를 뜻하고, A2부터 A4까지는 750 m에서 순차적으로 500 m씩 커진 농도범위를 나타낸다. 이는 대략 고도 1,000 m의 농도를 대표한다고 할 수 있다. A5는 2,250 m 이상의 고도이다. 경도의 범위는 L1은 124° 30'E보다 작은 값을 대표하고, L2는 124° 30'~125° 30'E의 값을 대표하며 같은 방식으로 1°씩 차츰 커져 L5까지 있다. 경도 126° 30' E-129° E는 내륙이 위치하므로 경도별 분포에서 L5는 내륙의 농도를 나타내고 있다.

서해상공에서 과산화수소는 평균농도 고도 1,500~2,000 km까지 1.05~1.15 ppbv의 범위로 증가하다가 그 이후 평균 0.77 ppbv과 0.62 ppb로 감소하는 추세를 보인다(그림 4(a1)). 이는 O'Sullivan *et*

*al.* (2004)이 정리한 중위도 북태평양의 고도별 분포와 같은 경향을 보였는데 낮은 고도에서 1 ppbv 이하로 관측되었고 2 km 부근까지 농도가 점차 증가하여 약 2.5 ppbv의 최대값을 보였으며 다시 고도가 증가하면서 낮은 농도의 분포를 보였다. 이는 구름에 반사 또는 산란된 빛에 의해 과산화수소의 생성이 더 활발하게 이루지기 때문에 구름층의 바로위에서 농도가 높게 분포하고 그 이후 고도가 증가할수록 농도가 낮아지는 것으로 나타났다(Lee *et al.*, 2000). 같은 광화학생성물인 O<sub>3</sub>의 분포는 고도별, 경도별 그리고 측정시기별 분포에서 과산화수소와 유사하게 나타났다(그림 4(b1, b2)). 그에 비해 NO<sub>x</sub>의 고도별 분포범위는 1.9~0.6 ppbv로 고도가 증가할수록 낮은 농도가 관측되었으며 SO<sub>2</sub>는 1,000 m 이하의 낮은 고도에서 상위 10% 값(수평 bar)의 범위가 크게 나타났는데 측정시기별로 보면 그림 4(d4)의 3, 4월과 10월에서도 비슷한 수준으로 높은 농도를 보였다. 고도별(A1~A5) 평균농도는 태안 파도리의 배경대기인

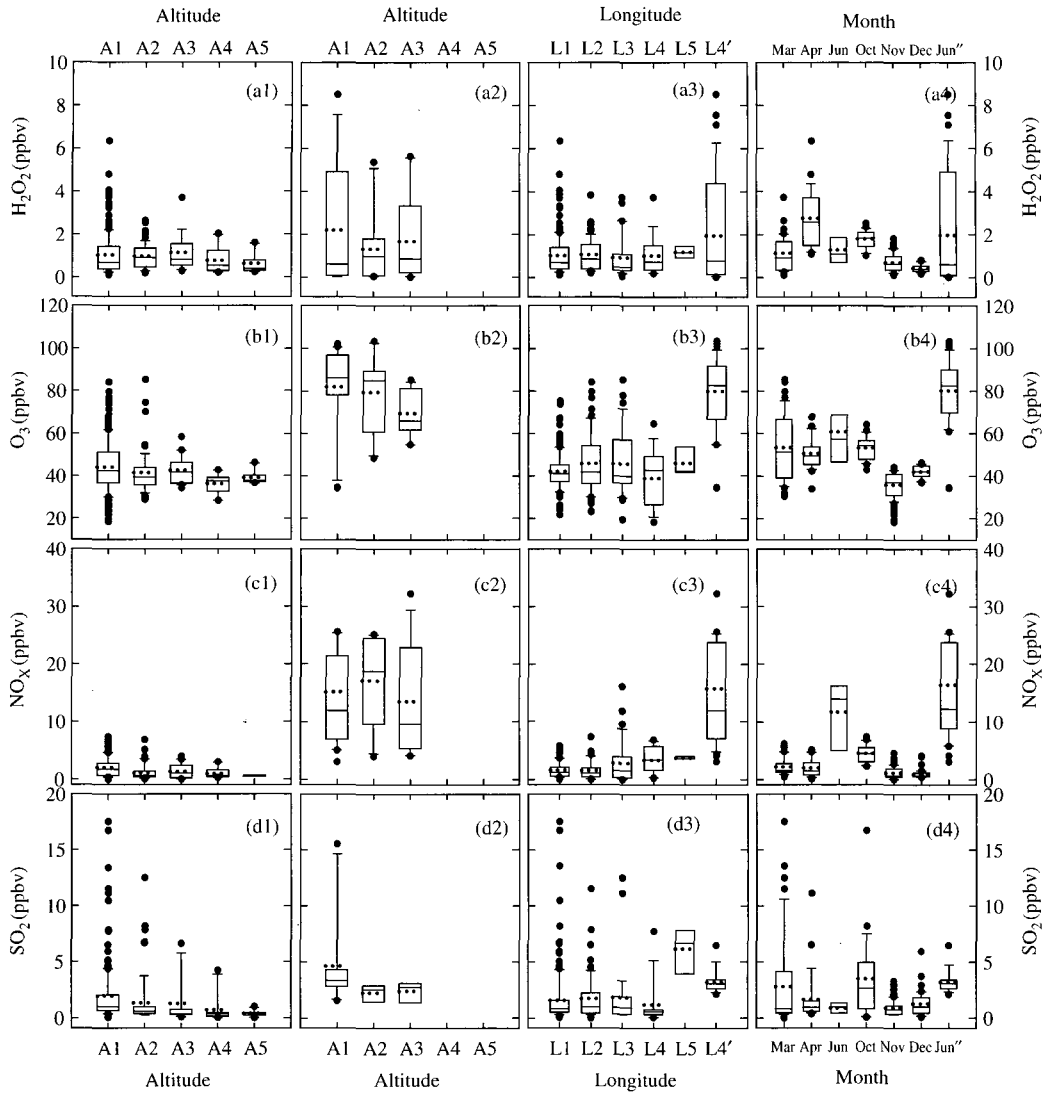


Fig. 4. The distributions of (a)  $H_2O_2$ , (b)  $O_3$ , (c)  $NO_x$ , (d)  $SO_2$  as functions of altitude, longitude and measurement time. In box and whiskers plot, thin line denotes median and dotted line means mean. The box represents the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentile and whiskers represent the 10<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup> percentiles. Solid circles are outlier.

2 ppbv (대기환경연보, 2001)와 비슷한 수준으로 나타났지만 봄 혹은 가을에 시기적으로 관측된 높은 농도는 표 1에서 관측시기와 황사발생현황을 볼 때 황사의 영향으로 추정된다. 또한 당시의 상층기상자료를 보면, 봄철 10 m/sec의 강풍이 불었던 횟수가 많고 관측 기간동안의 평균값이 높게 나타났으며 당시의 풍향은 주로 북서-북풍계열로 나타나 가스상 물

질의 장거리 이동 가능성이 고려된다.

경도별 분포를 보면  $H_2O_2$ 는 L1~L5의 영역에 걸쳐 평균 1 ppbv의 고른 분포를 보였다.  $O_3$ 는 서해상에서 평균 45 ppbv로 관측되었으나 내륙(L4영역)에서 38.8 ppbv로 오히려 낮은 농도로 관측되었다. 그러나 L4'은 같은 영역이지만 6월의 측정값으로  $H_2O_2$ 와  $O_3$ 가 각각 2, 79.6 ppbv로 높게 나타났다.  $NO_x$ 는

L4영역으로 갈수록 조금씩 증가하였고 수도권 상공에서 이루어진 여름철 측정자료(L4')는 평균 15.7 ppbv로 매우 높게 나타났다. SO<sub>2</sub>는 O<sub>3</sub>와 마찬가지로 내륙(L4)에서 낮게 관측되었다.

측정시기별 분포는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>는 고도별, 경도별 그리고 월별분포에서 비슷한 분포경향을 보여주고 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 3월에서 10월까지 평균 1 ppb 이상의 농도를 보였고 4월에는 평균 2.76 ppbv로 가장 높게 관측되었으며 11월과 12월에는 각각 평균 0.7, 0.43 ppbv로 나타났다. O<sub>3</sub>는 겨울철에 평균 35.9, 42 ppbv로 충청남도 태안 파도리의 배경농도인 35 ppbv에 가깝게 관측되었으며(대기환경연보, 2001), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 다르게 6월에 평균 76 ppbv로 가장 높은 평균값을 보였다. NO<sub>x</sub>는 서해와 수도권 상공에서 각각 평균 12.5, 16.4 ppbv로 높게 나타났다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 광화학반응이 가장 활발한 여름철보다 오히려 4월에 높게 관측이 되었는데 이는 수도권상공에 NO<sub>x</sub>의 농도가 매우 높아 과산화수소의 생성에 영향을 주었을 가능성도 있고, SO<sub>2</sub>가 이질적인 반응에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소멸원인 중 하나이므로 다른 측정기간에 비해 4월 평균 1.64 ppbv로 SO<sub>2</sub>의 농도가 낮게 관측된 것과 관련이 있을 수 있다.

수도권상공에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 고도별 평균 2.21, 1.32, 1.68 ppbv로 서해상공에 비해 두 배 가까이 높은 값을 보이며 분포범위도 넓다(그림 4(a2)). 이는 Nunnermacker *et al.* (2004)가 도시상공에서 항공기로 관측한 결과(0.9~2.9 ppbv)와 유사한 농도이

다. 여름철 도시상공에서 과산화수소의 생성에 영향을 주는 O<sub>3</sub> 외에 오존전구물질인 NO<sub>x</sub>, VOCs 등의 농도가 높은 환경이며 광화학반응이 활발하므로 SO<sub>2</sub>를 제외하고 모두 서해상공에 비해 높은 농도로 관측되었다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분포특성을 좀 더 자세히 파악하기 위하여 다른 가스상과의 상관관계를 살펴보았다. 앞서 살펴본 과산화수소의 공간적 시간적 분포를 통해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 측정시기에 따라 다른 거동을 보일 것으로 추정하여 모든 관계를 측정월별로 분류하여 나타내었다. 서해상공에서 봄에 O<sub>3</sub>의 농도가 높을수록 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도도 높았으며 10~12월에는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다. 뚜렷한 광화학적 활동이 나타나지는 않았지만, 먼 해양의 원시대기는 오존의 소멸현상을 보이는데 비해(Ayers *et al.*, 1996; Thompson *et al.*, 1993), 서해에서는 3~4월의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 생성될 수 있는 오존의 유입이 지속적으로 이루어졌다.

6월에는 농도의 차이는 있지만 서해상공과 수도권 상공에서 오존의 농도가 높아질수록 과산화수소의 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 수도권 상공에서는 봄철의 경향과 반대로 오존의 농도가 높을수록 과산화수소가 낮게 분포했는데 이는 6월의 높은 NO<sub>x</sub> 농도로 인하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성이 억제하면서 O<sub>3</sub>이 재생성되었을 것으로 추측된다(그림 5). NO<sub>x</sub>에 의한 O<sub>3</sub>의 재생성에 관련된 반응식은 아래와 같다.

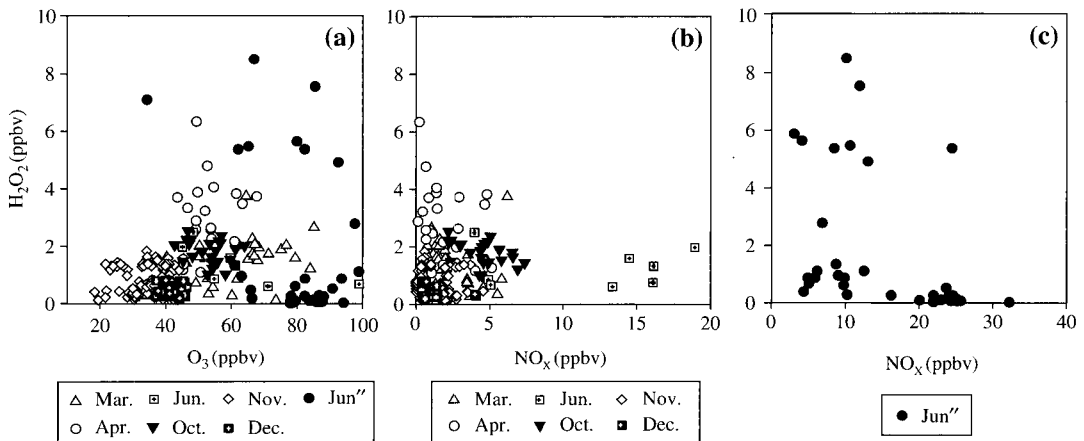
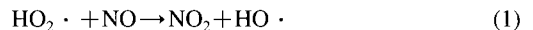


Fig. 5. Correlations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with (a)O<sub>3</sub>, (b)NO<sub>x</sub>, (c)NO<sub>x</sub> over the Seoul Metropolitan Area.

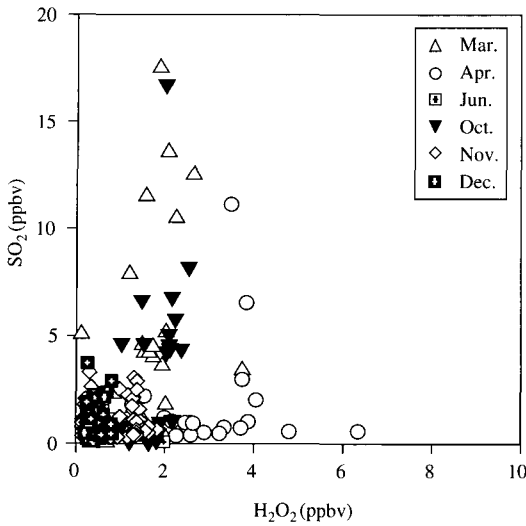


Fig. 6. Correlations of SO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



반응식 (1)에서 HO<sub>2</sub> 라디칼은 자가반응에 의해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 생성되는데 NO<sub>x</sub> 농도가 높은 환경에서는 위와 같은 반응이 일어나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성이 억제된다.

SO<sub>2</sub>는 황화합물 중 유일한 가스상이며 액상에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 쉽게 산화되는데 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 광화학반응에 의한 소멸이 아닌 이질적 반응에 의한 sink이다. 그림 6에 SO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 관계를 나타내었다. 여름부터 겨울철까지 SO<sub>2</sub>의 농도가 낮아 뚜렷한 관계를 보이지 않았다. 봄철에도 그 관계가 뚜렷하지 않지만 3월에 SO<sub>2</sub> 농도가 높을 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 2 ppbv 이하로 나타났고 4월에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높을 때는 SO<sub>2</sub> 농도가 전체적으로 2 ppbv 이하로 나타났다. SO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 관계는 관측당시의 온도와 습도를 고려하여 더 정확하게 해석될 수 있으며 O'Sullivan *et al.* (2004)의 연구와 같이 서해상 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 NO<sub>x</sub>와의 광화학적 반응관계 이외에 SO<sub>2</sub>에 의해 조절되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

서해상공에서 과산화수소의 농도가 고도별, 경도별

로 항공기를 이용하여 관측되었다. 샘플링은 유리코일을 이용하여 collection solution에 연속적으로 추출하였고, 분석은 HPLC로 시료를 분리하여 컬럼 뒤에서 반응액을 섞어 형광검출기로 검출하는 방법이었다. 2003년 11월부터는 실시간 자동측정 시스템을 상공기에 탑재하였다.

측정자료는 공간적 그리고 시간적으로 분포를 나타내었다. 서해상공에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 고도별 분포는 1,500 m 부근에서 가장 높게 나타났으며 같은 광화학물질인 O<sub>3</sub>도 비슷한 경향을 보였다. NO<sub>x</sub>는 고른 연직분포를 보였고, SO<sub>2</sub>는 낮은 고도에서 높은 농도를 보였는데 이러한 현상은 봄철에 나타났다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub> 모두 경도별 분포가 고르게 관측되었으며, 여름철 수도권상공에서 측정된 6월 자료는 서해상공의 6월 자료와 비교하였을 때 높은 농도를 보였고, 가스상물질들의 상관관계에서도 광화학적 특징을 잘 보여주었다. NO<sub>x</sub>는 광화학적 반응이 활발한 여름에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성을 억제하는 요인으로 작용하였고 이러한 현상은 수도권 상공에서 뚜렷하게 나타났다. SO<sub>2</sub>는 봄철에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 억제하는 한 요인으로 작용한 것으로 추정된다.

#### 참 고 문 헌

국립환경연구원 (1996-1999) 장거리이동 대기오염물질의 공간분포 및 변화에 관한 연구.  
 국립환경연구원 (2000-2004) 동북아대기오염 감시체계구축 및 환경보전협력사업.  
 대기환경연보 (2001-2003).  
 Ayers, G.P., S.A. Penkett, R.W. Gillett, B. Bandy, I.E. Galbally, C. Meyer, C.M. Elsworth, S.T. Bentley, and B.W. Forgan (1996) The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, Tasmania, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 23, 221-252.  
 Calvert, J.G., A.L. Lazrus, G.L. Kok, B.G. Heikes, J.G. Welega, J. Lind, and C.A. Cantrell (1985) Chemical mechanism of acid generation in the troposphere, *Nature*, 317, 27 - 35.  
 Crutzen, P.J., M.G. Lawrence, and U. Pöschl (1999) On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, 51A-B, 123-146.  
 Jacob, D.J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34, 2131-2159.



- Lee, M., B.G. Heikes, and D.W. O'Sullivan (2000) Hydrogen peroxide and hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmospheric Environment*, 34, 3475-3494.
- Lee, M., 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, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 12, 1060-1070.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy (1981) Tropospheric Chemistry: A global perspective, *Journal of Geophysical Research*, 86, 7210-7254.
- Nunnermacker, L.J., J. Weinstein-Lloyd, L. Kleinman, P.H. Daum, Y.N. Lee, S.R. Springston, P. Klotz, L. Newman, G. Neuroth, and P. Hyde (2004) Ground-based and aircraft measurements of trace gases in Phoenix, Arizona (1998), *Atmospheric Environment*, 38, 4941-4956.
- O'Sullivan, D., M. Lee, B.C. Noone, and B.G. Heikes (1996) Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide and peroxyacetic acid, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 3241-3247.
- O'Sullivan, D.W., B.G. Heikes, J. Snow, P. Burrow, M. Avery, D.R. Blake, G.W. Satche, R.W. Talbot, D.C. Thornton, and A.R. Bandy (2004) Long-term and seasonal variations in the levels of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and selected compounds over the Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 109, D15S13.
- Pena, R.M., S. Garcia, C. Herrero, and T. Lucas (2001) Measurements and analysis of hydrogen peroxide rain-water levels in a Northwest region of Spain, *Atmospheric Environment*, 35, 209-219.
- Thompson, A.M. (1992) The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: probable past and future changes, *Science*, 256, 1157-1165.
- Thompson, A.M., J.E. Johnson, A.L. Torres, T.S. Bates, K.C. Kelly, E. Atlas, J.p. Greenberg, N.m. Donahue, S. A. Yvon, E.S. Saltzman, B.G. Heikes, B.W. Mosher, A.A. Shashkov, and V.I. Yegorov (1993) Ozone observations and a model of marine boundary layer during SAGA 3, *Journal of Geophysical Research*, 98, 16955-16968.