

2A5) 2002-2004 동안 서해상공에서 봄·가을-겨울철 과산화수소의 농도분포

Distribution of H₂O₂ above Yellow Sea in Spring and Fall-Winter during 2002-2004

김영미 · 홍유덕 · 이민도 · 한진석 · 이미혜¹⁾ · 김주애¹⁾

국립환경과학원 환경진단부, ¹⁾고려대학교 지구환경과학과

1. 서 론

과산화수소는 대기 내 강력한 산화제인 OH 라디칼의 최종 산화물이며 반응속도가 빠르고 측정이 어려운 OH 라디칼을 대신하여 대기 내 산화상태를 추정하는 중요한 가스상이다. 또한 과산화수소는 SO₂ 가스를 액상에서 H₂SO₄로 산화시키기도 하며 궁극적으로 산성비의 원인이 되기도 한다.

장거리이동 대기오염물질 조사 연구 사업 중 하나인 항공관측을 서해상공에서 수행하면서 2002년부터 과산화수소를 측정하였다. O₃, NO_x, SO₂, Aldehyde, VOCs와 입자상물질의 입경분포 등이 과산화수소와 함께 봄철 그리고 가을-겨울철에 서풍이 불 때 124° 30' 에서 고도별로, 혹은 혼합고 아래, 위에서 124° 10', 125° 30', 127°의 경도별로 측정하였다. 측정된 시기는 2002년 3월, 12월, 2003년 4월, 11월, 2004년 3월, 10월이며 매년 봄철에 황사가 관측되었다.

2. 연구 방법

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 바라보도록 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.

과산화수소는 유리코일을 이용하여 버퍼용액에 포집하여 10분씩 HDPE vial에 모아 아이스박스에 보관한 후 실험실에서 효소를 이용하여 형광검출기로 검출하는 HPLC법으로 분석하였다(Lee et al., 1995). 가스상 측정기(O₃, NO_x, SO₂, Thermo Environmental Instruments사)는 data logger와 연결하여 위도, 경도, 고도 및 기상정보와 함께 매 5초마다 저장하였다. VOCs는 이미 선정된 위, 경도에서 Teflon bag을 이용하여 순간적으로 포집하였다. 그리고 알데히드는 선정된 지점에서 DNPH 카트리지로 포집되어 실험실에서 UV-HPLC로 분석되었다. 모든 측정기는 관측 전과 후에 보정 및 교정을 하였다(국립환경연구원, 1996~2004).

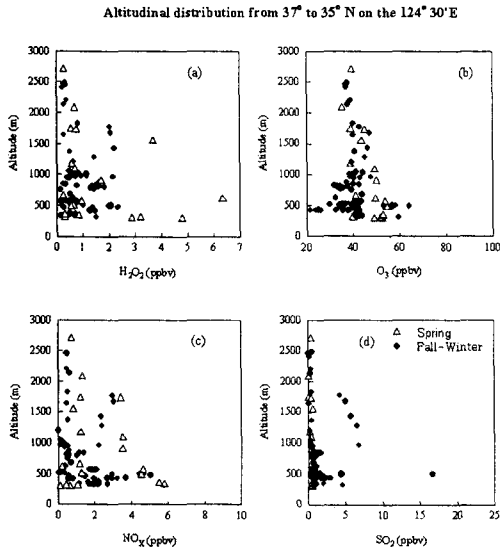
관측 자료는 1분 평균을 내어 사용하였으며, 과산화수소와 관련된 자료들은 나타낼 때는 과산화수소의 포집시간에 맞추어 평균값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

측정된 가스상 자료를 봄철, 가을-겨울철로 분류한 후 고도별 측정자료와 경도별 측정자료를 따로 분류하여 그림 1에 나타내었다. 고도별 분포에서 모든 가스상 물질들은 혼합고(1000~1500m) 아래에서 다양한 범위의 농도분포를 보였으며, 고도가 높아질수록 농도가 점차 낮아졌다(그림1-(1)). 특히 봄철 과산화수소의 농도는 대략 1ppb이내이지만 2003년 4월의 측정에서 최대값 6.3ppb까지 관측되기도 하였다. 가을철 과산화수소의 농도분포는 2ppb이내에서 골고루 분포하였으며 뚜렷한 고도별 분포특성은 보이지 않았다. H₂O₂와 O₃은 경도별 변화를 보이지 않지만 NO_x는 계절과 관계없이 내륙(127°E)에서 좀더 높게 나타났으며 SO₂는 봄철 서해상에서 내륙으로 갈수록 그 농도가 점차 낮아지는 분포를 보였다(그림 1-(2)).

과산화수소는 오존의 광분해 과정에서 생겨난 HO₂ 라디칼의 자가 반응으로 생성되는데 HO₂ 라디칼은 또한 NO를 NO₂로 산화시켜 궁극적으로 O₃이 재생성 되기도 한다. 봄철 과산화수소와 NO_x의 관계는

(1)



(2)

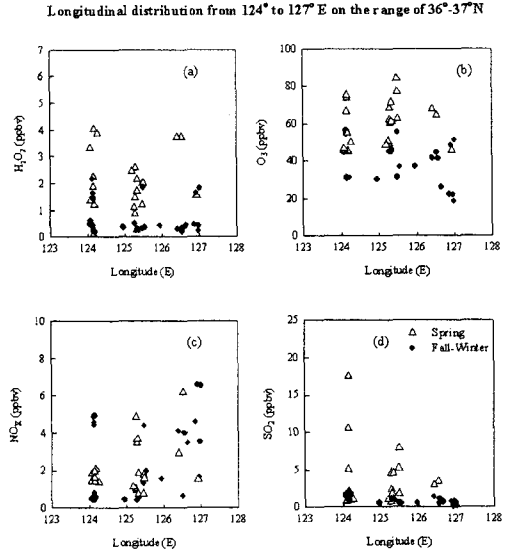


Fig. 1. (1) Altitudinal and (2) Longitudinal distribution of H₂O₂, O₃, NO_x, SO₂

반비례하며(그림 2(b)) 봄철 NO_x의 산화에 의한 오존의 재생성이 이루어지고 있음을 추측할 수 있다. 또한 과산화수소와 SO₂의 관계는 봄철에 반비례 관계를 보이며 이는 이질적인 반응에서 과산화수소가 직접적인 산화제로써의 역할을 하고 있음을 추측할 수 있다(그림2(d)).

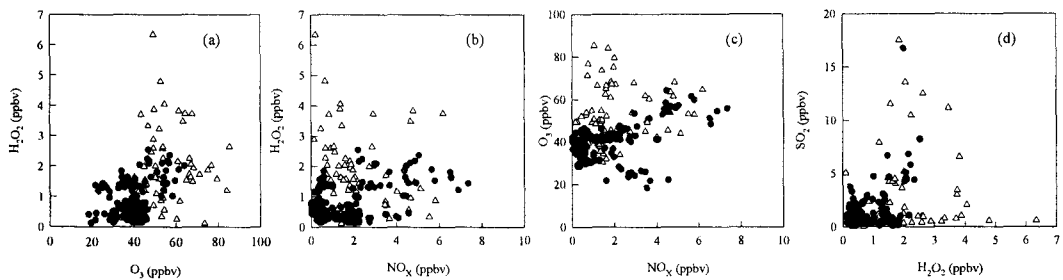


Fig. 2. Correlation of species

참 고 문 헌

- Lee, M., B. C. Noone, D. O'Sullivan, B. G. Keikes, Method for the collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C₁ and C₂ hydroperoxides in the atmosphere, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology.*, 12, 1060-1070, 1995
- 국립환경연구원, 장거리이동 대기오염물질의 공간분포 및 변화에 관한 연구, 1996-1999
- 국립환경연구원, 동북아대기오염 감시체계구축 및 환경보전협력사업, 2000-2002