

## 서울시 대기 중 과산화수소 농도 변화 특성

### Characteristic Variations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Concentrations Observed in Seoul

김 주 애 · 이 미 혜\* · 김 영 미<sup>1)</sup>  
고려대학교 지구환경과학과 대기환경연구실  
<sup>1)</sup>국립환경과학원 대기환경과  
(2005년 11월 22일 접수, 2006년 5월 30일 채택)

Joo Ae Kim, Meehye Lee\* and Yung Mi Kim<sup>1)</sup>  
*Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University*  
<sup>1)</sup>*Department of Atmospheric Environment, National Institute of Environmental Research (NIER)*  
(Received 22 November 2005, accepted 30 May 2006)

#### Abstract

During January 2002~April 2004, hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) measurements were performed at the campus of Korea University, which is located in the northeastern part of Seoul. Gas phase hydroperoxide was collected in aqueous solution and separated by HPLC. Concentrations were determined by fluorescence using postcolumn enzyme derivatization. This measurement system was improved to be run automatically from sample collection at every 10 minutes through chemical analysis for data collection. Detection limits of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 10~17 pptv, and the overall uncertainty of the measurements is better than 8%.

Two-year measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> show typical seasonal variations. Concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were higher during June~October and lower during January~February. Maximum concentration of 1-hour averaged H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 6.5 ppbv, which was observed in August and September. In general H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations were well correlated with O<sub>3</sub> concentrations and largely affected by meteorological factors such as temperature and wind direction.

**Key words** : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Urban air, Continuous measurement, Seasonal variation, Diurnal variation

#### 1. 서 론

대기 중의 과산화수소 (hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)는 O<sub>3</sub>의 광분해로 생성된 OH가 CO, CH<sub>4</sub>, NMHCs (non-methane hydrocarbons) 등과 반응하여 HO<sub>2</sub>로

변환된 후 자가 반응으로 생성되는 광화학적 2차 생성물이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 다시 광분해 또는 OH와의 반응에 의해 OH나 HO<sub>2</sub> 라디칼로 돌아가게 된다 (Watkins *et al.*, 1995; Tremmel *et al.*, 1993; Gunz and Hoffmann, 1990; Sakugawa *et al.*, 1990). 이와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 대기 중 주요 산화제인 OH와 HO<sub>2</sub>의 저장소 역할을 하며 이들의 농도를 반영하게 된다 (Lee *et al.*, 2000; Crutzen *et al.*, 1999; Logan *et al.*, 1981). 뿐만 아니라

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

$H_2O_2$ 는 용해도가 높아 구름, 안개, 이슬 및 빗물(pH 4.5 이하)에서  $SO_2$ 를  $H_2SO_4$ 로 변환시키는 가장 중요한 산화제로 산성비의 생성에도 밀접하게 관련되어 있다(Zhou and Lee, 1992). 그러므로  $H_2O_2$ 는 기체상과 액상을 포함하여 대기의 산화능력을 지시하는 중요한 물질이다(Valverde-Canossa *et al.*, 2005; Husain *et al.*, 2000; Kleiman, 1986; Calvert *et al.*, 1985; Penkett *et al.*, 1979). 대기 중  $H_2O_2$ 의 농도는 광화학 활성도(photoactivity), 오존, 오존의 전구물질인  $NO_x$ 와 VOCs(volatile organic carbons) 및 기상인자들에 의해 결정된다(Takami *et al.*, 2003; Sakugawa and Kaplan, 1989). 광화학 반응은 도시대기에서 고농도로 배출되는 오염물질들의 반응을 유도하여 오존스모그의 원인이 되며 오존 생성효율은  $HO_x$ 와  $NO_x$  라디칼의 상대적인 양에 의해 결정되는데  $H_2O_2$ 는 이를 나타내는 지표가 된다. 따라서 도시대기에서  $H_2O_2$ 는 광화학 오존 생성과정에서  $NO_x$ 와 VOCs의 상대적인 중요성을 파악하는데 결정적인 지시자로 활용된다(Zhang *et al.*, 2005; Hammer *et al.*, 2002; Jacob *et al.*, 1995; Sillman and Samson, 1995; Watkins *et al.*, 1995; Kleinman *et al.*, 1994, 1991).

이러한 중요성 때문에  $H_2O_2$ 는 배경 대기 뿐 아니라 도시대기에서도 측정이 활발하게 이루어져 왔다(Dommen *et al.*, 2000; Sillman and Samson, 1995; Van Valin *et al.*, 1987). 1985년부터 1988년까지 3년간 Los Angeles와 그 부근에서 측정된  $H_2O_2$ 의 농도는 평균값이 여름에는 1 ppbv이고 겨울에는 0.2 ppbv로 계절 변화가 관찰되었다(Sakugawa and Kaplan, 1989). 독일의 Saxony지역에서 3년간 측정된  $H_2O_2$ 의 농도는 5월과 7월에 높게 나타나는 계절 변화와, 늦은 오후에 최대값이 나타나는 일변화를 보였다(Gnauk *et al.*, 1997). 비교적 최근에 California에서는 8월에  $H_2O_2$ 의 농도가 1.2 ppbv까지 상승하였으며(Sauer *et al.*, 2003), Las Vegas에서는 12월에 최소 0.012 ppbv에서 7월에 최대 2.74 ppbv까지 상승하였다(Liu *et al.*, 2003). 서울에서는 1998에서 1999까지 2년에 걸쳐 도심 지역에서  $H_2O_2$ 의 농도가 겨울철에 3일 여름철에 6일 정도 측정되었는데 겨울철에 평균 0.042 ppbv, 여름철에 0.104 ppbv를 나타내었다(Kang *et al.*, 2002).

본 연구에서는 대기중의  $H_2O_2$ 의 농도를 연속적으로 채취하고 분석할 수 있는 자동화된 시스템을 구

축하고 서울에서  $H_2O_2$ 의 농도를 측정함으로써  $H_2O_2$ 의 분포 특징과 이를 결정하는 요인을 규명하고자 하였다.

## 2. 측정 및 분석 방법

대기 중의  $H_2O_2$  농도를 서울시 성북구 고려대학교 캠퍼스에서 2002년 1월부터 2004년 4월까지 매달 2일~10일 동안 측정하였다. 타 지역에서 실시되는 1달 이상의 집중관측에 참여할 때는 측정을 하지 못하였다. 수동으로 시료를 주입하였던 2002년 9월까지의 오전 8시에서 오후 9시까지 2일 씩 측정을 하였고, 자동화시스템이 구축된 2002년 10월 이후로는 24시간 연속으로 10일 정도 측정을 실시하였다. 총 6층 건물인 아산이학관의 6층에 위치한 대기환경 연구실 창문을 통하여 inlet을 설치하였고 공기 흡입구는 건물과 2m 이상 떨어지게 하였다. 과산화수소는 흡착성이 크므로 inlet에서의 손실을 최소로 줄이기 위해 PFA(perfluoroalkoxy)재질의 tube를 inlet으로 사용하였다. Inlet을 통하여 들어온 공기는 30번 감은 내경 2.5 mm의 유리코일로 들어오게 되며 공기의 유량은 critical orifice(Aerogic, USA)를 이용하여 2.4 L/m으로 일정하게 유지하였다. 공기는 유리코일 내에서 포집용액(pH 6)과 만나 연속적으로 흐르며 용액에 포집된다. 포집용액의 유량은 연동펌프(ISMATEC)를 이용하여 0.4 mL/min으로 유지하였다. 기체상의 과산화수소를 액상으로 채취하는 방법으로 25°C에서 채집효율은 99% 이상이다(O'Sullivan *et al.*, 1996).

액상의 시료는 6방 자동 밸브(Rheodyne)로 들어가 dual digital timer에 의해 10분에 1번씩 HPLC 컬럼으로 주입된다. 이동상 용매는 HPLC 펌프(Lab Alliance series II)에 의해 가드컬럼을 지나 분석컬럼(C18, ODS-2)을 통해 흐르며 주입된 시료 중  $H_2O_2$ 와 organic peroxide가 종별로 분리된다.  $H_2O_2$ 와 organic peroxide는 종별 특정 머무름 시간에 의해 분리된다. 분리된  $H_2O_2$ 와 organic peroxide는 horseradish peroxidase 효소와 PHOPAA(p-hydroxyphenylacetic acid)와 반응하여 형광물질을 생성한다(Lazrus *et al.*, 1986).  $H_2O_2$ 를 비롯한 peroxides의 양은 형광 검출기의 신호에 의해 결정된다. 형광검출기는 filter

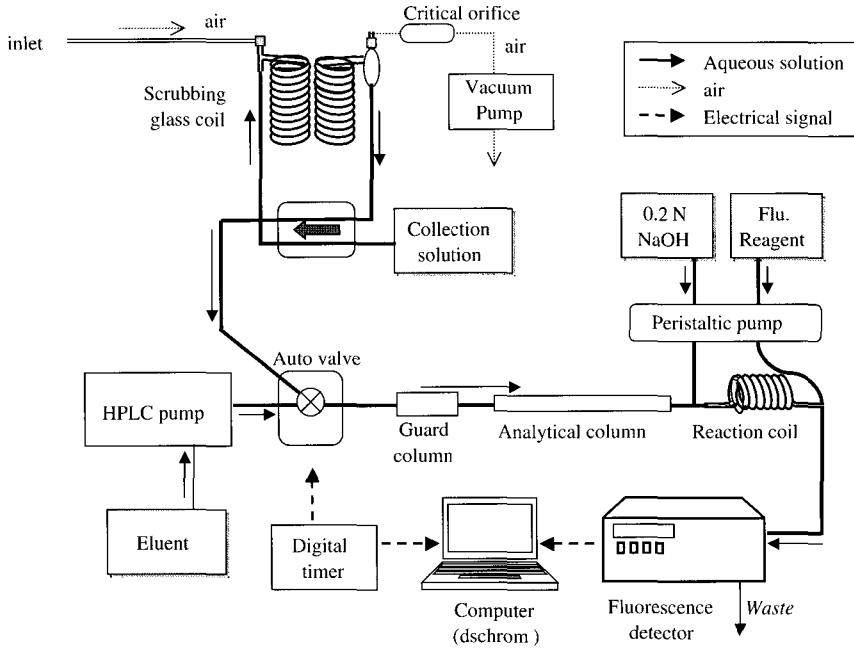


Fig. 1. Schematic diagram of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement system.

detector (Groton, FD-100)와 monochromatic detector (Lab Alliance, DS750)를 번갈아가면서 사용하였다. 전자의 경우 xenon lamp를 광원으로 하여 326 nm band pass filter와 450~675 nm interface filter를 이용하여 형광의 양을 측정하였다. 후자에서는 여기파장은 326 nm로 같으나, 형광은 실험을 통해 최대 신호를 나타내는 404 nm에서 측정되었다. 형광신호는 integrator (HP3396) 또는 DSchrom (도남 인스트루먼트) 크로마토그램 분석용 소프트웨어를 사용하여 수집, 분석되었다. 분석 기기의 모식도는 그림 1에 나타내었다.

대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 표준용액을 시료와 같은 방법으로 주입하여 얻은 회귀곡선으로부터 결정되었다. 표준용액은 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fluka)를 0.05 M로 희석하여 사용하였으며, KMnO<sub>4</sub>를 이용하여 정확한 농도를 결정하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 검출한계는 blank로 사용된 증류수 신호의 표준편차의 3배 (3σ) 로 정의하였으며 그 값은 10~17 pptv였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정 기기의 민감도는 야외측정과 실험실 측정 시 약간의 차이는 있으나 2002년 1월~2004년 4월 수행된 모든 측정을 포함하여 8% 이내에서 변화하였다. 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도

의 불확실성은 7% 이내이며 여기에는 흡입되는 공기 유량의 변화, 채집용액 유량의 변화와 표준용액의 농도변화가 고려되었다 (Lee et al., 1995).

### 3. 결과 및 고찰

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 자료 해석을 위하여 필요한 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub> 등의 자료는 고려대학교 아산이학관에서 1.5 km 정도 떨어진 신설동 대기오염측정소의 측정 결과를 이용하였고 기상자료는 서울시 종로구(구 기상청) 측정 결과를 이용하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 10분 간격으로 결과가 산출되었으나, 관측소의 측정 자료들과의 일관성 있는 비교를 위해 모든 자료를 1시간 평균하였으며 시간은 중간값으로 나타내었다.

2년 동안 측정된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도분포를 월별로 구분하여 box and whiskers plot으로 나타내었고(그림 2), 측정이 실시된 날을 월별로 구분하여 측정일수와 기상 특징 등을 표 1에 정리하였다. 측정기간 중 2002년 12월과 2003년 1월에는 거의 모든 측정치가 검출한계 이하로 농도가 낮아 그래프에 표시하지 않았

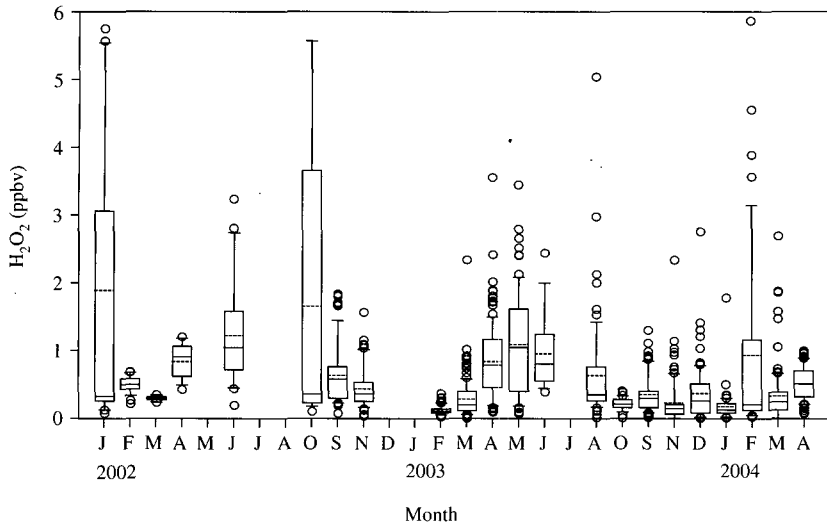


Fig. 2. Monthly variations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations from 2002 to 2004. The box represents the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentile, and whiskers denote the 10<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup> percentile. Solid and dotted lines in a box are median and mean values, respectively. Open circles are outliers.

Table 1. The number of days for experiment and meteorological feature.

Month	2002		2003		2004	
	The number of days	Meteorology/Remarks	The number of days	Meteorology/Remarks	The number of days	Meteorology/Remarks
Jan.	2	Snow in the morning	4	Cloudy/inlet frozen	4	Clear/cold / windy
Feb.	2	Clear	7	Clear	5	Clear/windy
Mar.	2	Hazy/Asian dust	10	Clear	9	Hazy/windy /Asian dust
Apr.	2	Clear	9	Partially cloudy	6	Clear
May	-	-	4	Sunny/warm		
Jun.	2	Sunny	-	-		
Jul.	-	-	1	Cloudy/ High temp.		
Aug.	-	-	4	Heavy rain, high temp.		
Sep.	5	Sunny/High temp. in the morning	2	Clear/windy		
Oct.	5	Clear	2	Clear		
Nov.	5	Cloudy	7	Mostly cloudy		
Dec.	2	Clear	5	Clear		

다. 또한 2002년 5, 7, 8월과 2003년 6월은 다른 지역에서 실시되는 집중관측에 참여하여 고려대학교 캠퍼스에서 측정을 실시하지 못했다. 2002년 1월과 2004년 2월에는 중앙값은 낮았으나 높은 농도가 많이 나타났는데, 이는 측정이 실시되기 전 이른 새벽

에 눈이 내린 후 날이 아주 맑아 광량이 매우 풍부했으며, 주변의 공사장에서 장작을 태우는 등의 국지적인 오염원이 눈이 내린 것과 부합되어 나타난 것으로 보인다. 실제로 biomass burning이 일어날 때 CO나 CH<sub>2</sub>O의 증가와 함께 hydroperoxide의 증가도

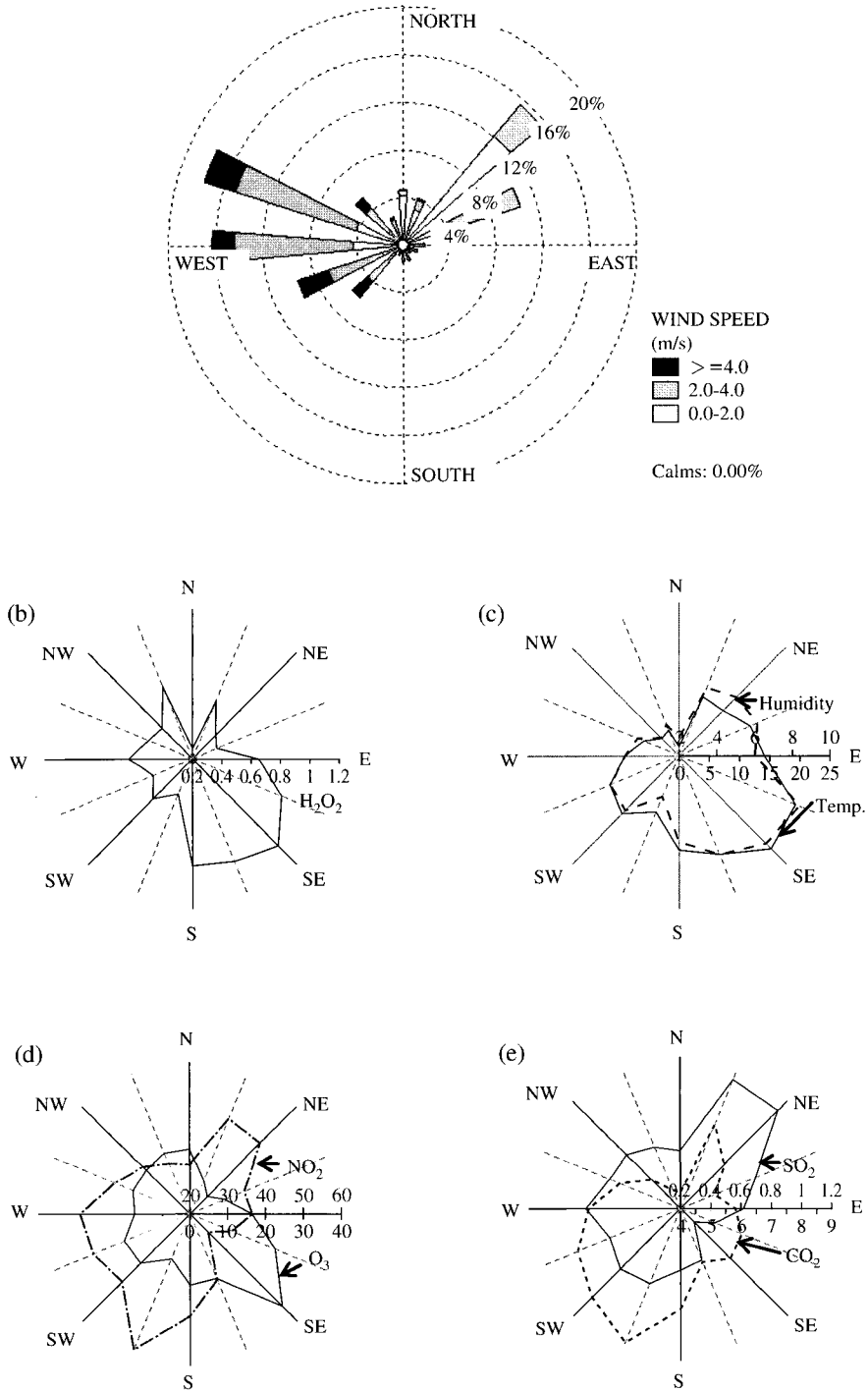


Fig. 3. Wind direction and speed (a),  $H_2O_2$  (b), humidity and Temperature (c),  $NO_2$  and  $O_3$  (d),  $SO_2$  and  $CO$  (e) sorted by wind directions for the whole experiments.  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  (ppbv),  $CO$  (ppmv), wind speed (m/s) and humidity ( $g/cm^3$ ) were averaged for each wind direction and shown as lines.

함께 나타난다는 연구 결과가 있다(Lee *et al.*, 1997). 2002년 9월도 2002년 1월과 마찬가지로 낮은 중앙값을 보이나 높은 평균값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 2002년 9월에는 오전 9시부터 28°C를 웃도는 더운 날씨로 오후가 되자 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 5 ppbv 이상으로 상승하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 전체적으로 6, 7, 8월에 높고, 12, 1, 2월에 낮은 분포를 보였다.

위의 월별 분포에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 계절 변화를 보임을 알 수 있었고, 이는 온도 등의 기상조건과 밀접하게 관계가 있음을 지시해준다. 측정 기간 동안 풍향은 계절별로 약간의 차이는 있었지만 전체적으로 서풍

과 북동풍 계열의 바람이 우세한 것으로 나타났다. 또한 풍속은 북동계열의 바람보다 서쪽 계열의 바람이 더 크게 나타났다(그림 3(a)). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 비롯한 모든 자료들을 16방위의 풍향별로 나누고 그 풍향에 대하여 평균한 값을 선으로 연결하여 나타내었다. 원위의 축은 16방위를 나타내고, 직교좌표축은 각 물질의 농도를 나타낸다. 풍향별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도분포는 남동쪽에서 높게 나타났으며, 오존의 분포 역시 남동쪽에서 높은 농도를 보인다(d). 이 남동쪽 바람은 빈도수는 매우 적지만(a), 온도와 습도가 높다(c). 반면에 NO<sub>2</sub>와 CO는 풍속이 큰 남서쪽에서 높은 농도가 나

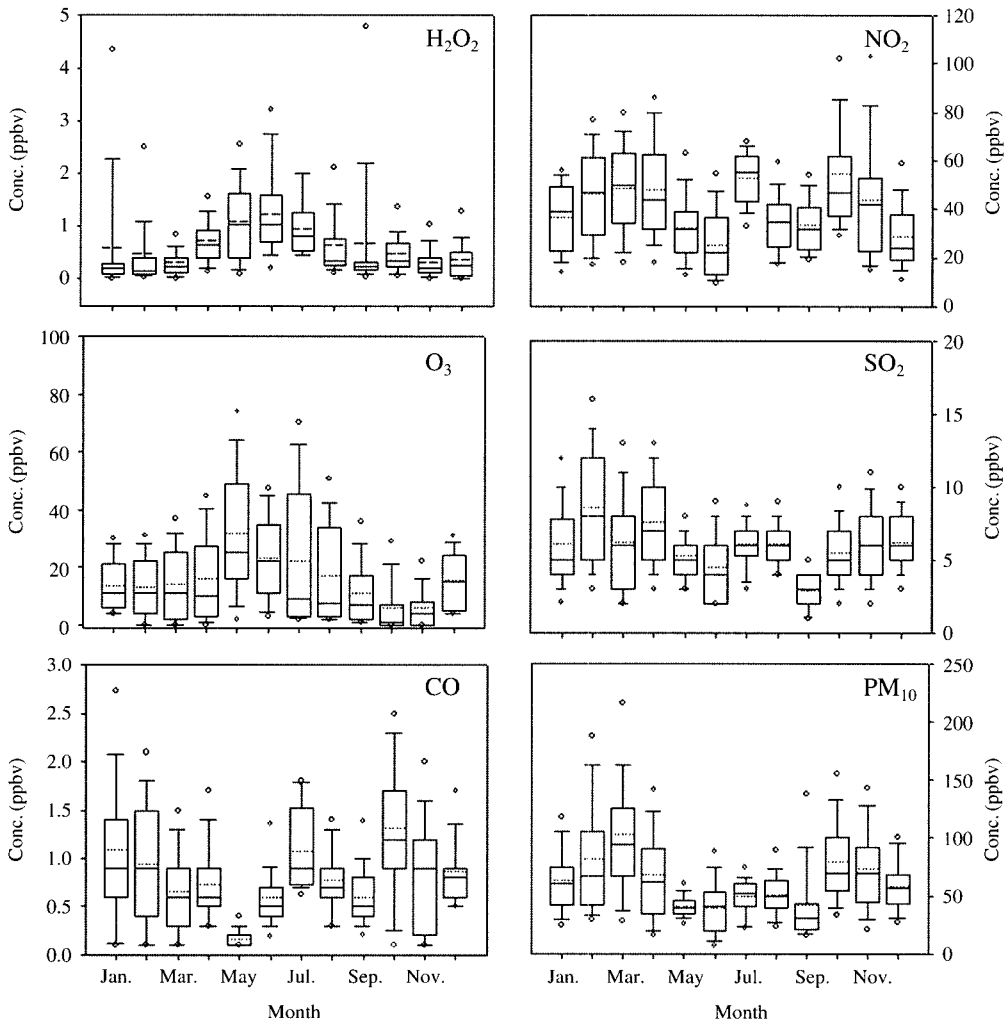


Fig. 4. Monthly distributions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> during 2002~2004, when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurements were made.

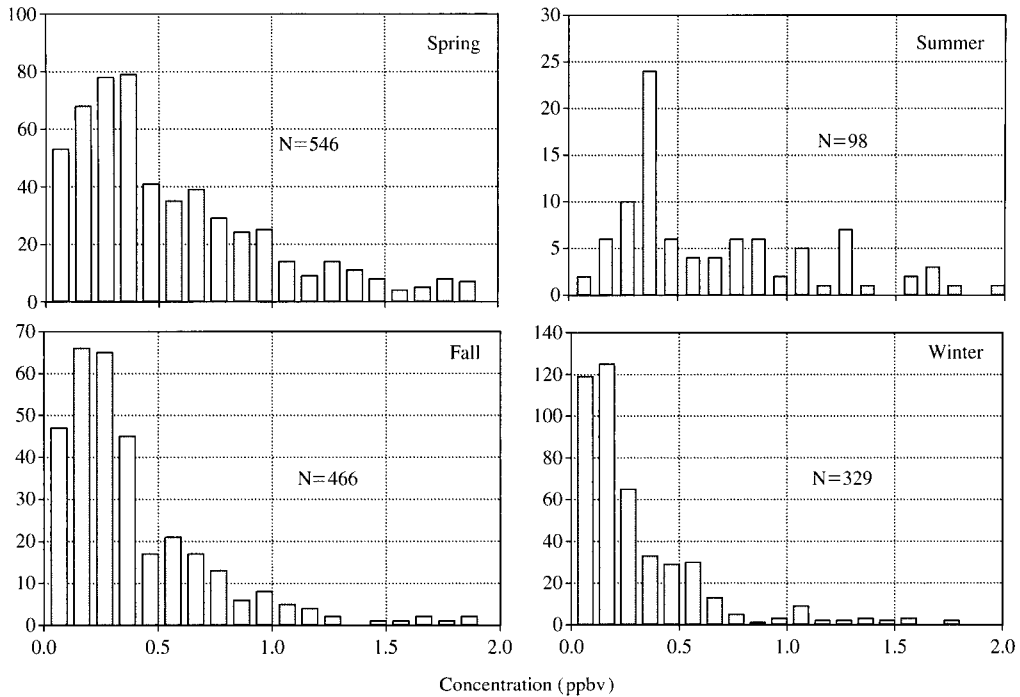


Fig. 5. Frequency distributions for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations sorted by seasons. Interval is 0.1 ppbv and N is the number of data.

타나고, SO<sub>2</sub>는 북동쪽에서 높은 농도가 나타난다. 전체적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 오존, 온도, 습도가 높을 때 농도가 높고, SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도가 낮을 때 높게 나타났다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 생성과정에 중요한 역할을 하는 온도, 습도 등의 기상요소와 NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 등 1,2차 오염물질의 양에 크게 좌우됨을 알 수 있었다 (Takami *et al.*, 2003; Sakugawa and Kaplan, 1989).

2년 동안의 측정 자료를 월별로 평균하여 그림 4에 나타내었다. 이때 비교를 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 측정이 실시되었던 기간 중의 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>도 월별로 평균하여 함께 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 4월부터 증가하기 시작하여 5, 6월이 가장 높으며 7, 8월에는 다소 감소하는 경향을 보인다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전구물질인 HO<sub>x</sub> 라디칼을 제공하는 O<sub>3</sub>은 봄과 여름에 높은 전형적인 패턴을 보여준다. 특히 O<sub>3</sub>의 월별 농도분포는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분포와 매우 유사하다. NO<sub>2</sub>는 오존이나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와는 반대로 가을, 겨울, 봄에 걸쳐 높은 농도를 보이나 5, 6월로 가면서 낮아진다. 대기에서 NO<sub>x</sub>는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 전구물질인 HO<sub>2</sub>나 RO<sub>2</sub>와 빠르게 반응하므

로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 생성을 억제하게 된다. 일반적으로 NO<sub>x</sub>의 농도가 낮을 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 높다고 보고되고 있다 (Sauer *et al.*, 2001; Gnauk *et al.*, 1997; Jackson and Hewitt, 1996; Das and Aneja, 1994). 이 연구에서도 NO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 월별 농도분포는 7월을 제외하고 역의 상관관계를 보여준다. CO와 SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> 역시 여름에만 낮은 농도 분포를 보인다. 특히 CO는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub> 농도가 가장 높은 5월과 6월에 낮은 농도를 나타내었다.

연구 기간 동안 측정 자료 1,314개를 3~5월 까지를 봄, 6~8월을 여름, 9~11월은 가을, 12~2월을 겨울로 계절별로 구분하여 농도별 빈도를 살펴보았다(그림 5). 전체 자료 중 2 ppbv 이하에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 96.5%가 존재하였다. 따라서 2 ppbv 이하의 자료만을 그림에 나타내었다. 계절별 자료의 개수가 여름이 98개로 가장 적었으나 2 ppbv 이상의 농도를 나타내는 것은 7.1%로 가장 많았고, 가을이 1.8%로 가장 적었으며 봄과 겨울에는 2 ppbv 이상의 농도가 각각 2.3%, 4.3%였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 겨울에 detection

**Table 2. Summary for the whole H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurements (ppbv).**

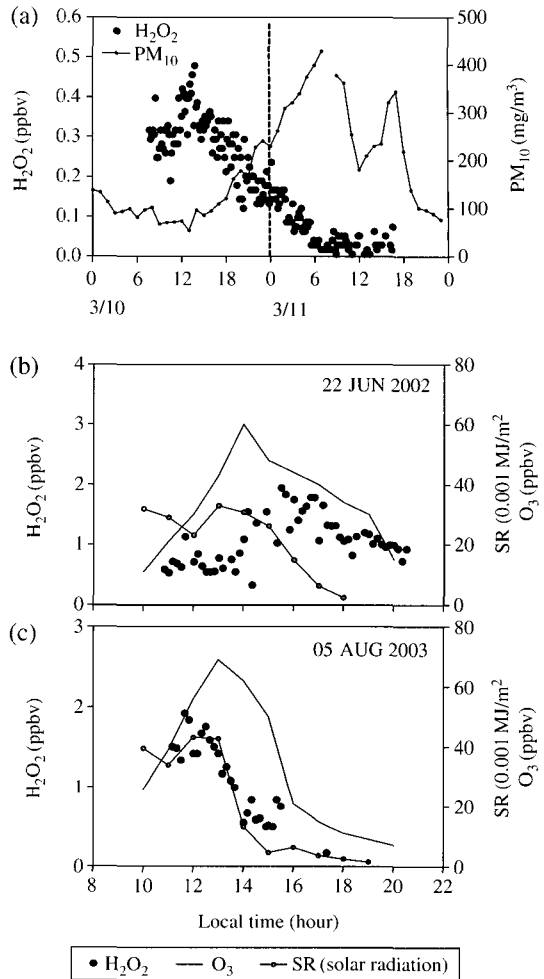
	Range (95%)	Mean	Median	Std. Dev
Spring	DL~1.70	0.59	0.46	0.45
Summer	DL~2.15	0.68	0.47	0.50
Fall	DL~1.13	0.33	0.26	0.26
Winter	DL~0.65	0.20	0.15	0.16

DL: detection limit

limit~0.2 ppbv 구간에서 빈도수가 가장 크며, 0.3 ppbv 이상에서는 빈도수가 급격히 줄어든다. 봄에는 가장 높은 빈도를 보이는 농도가 0.2~0.4 ppbv 구간으로 겨울보다 0.2 ppbv 정도 높아졌다. 여름은 0.3~0.4 ppbv의 좁은 구간에서 가장 뚜렷한 최대 빈도를 보이며, 1 ppbv 이상의 높은 농도가 차지하는 비율이 가장 크다. 가을에는 다시 0.1~0.2 ppbv 구간으로 최대 빈도수가 이동한다. 최대 빈도가 나타나는 구간은 겨울 → 가을 → 봄 → 여름의 순으로 높아지는데 이 경향은 계절별 평균값의 변화와도 일치하는 것을 알 수 있다. 상위 95%는 여름이 2.15 ppbv로 가장 높고 봄과 가을이 각각 1.7 ppbv와 1.3 ppbv를 나타내었으며, 겨울이 0.65 ppbv로 가장 낮았다(표 2).

우리나라에 봄과 여름에는 특징적인 기상 현상으로 인하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 영향을 받는 것이 나타나 이를 자세히 살펴보았다(그림 6). 봄철은 황사가 자주 발생하는데, 본 측정 기간 중에도 황사일이 포함되어 있었으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 황사기간과 비 황사기간에 차이가 났다. 2004년 3월 10일은 저녁부터 황사가 발생하여 다음날 낮까지 지속되어 11일에는 PM<sub>10</sub>이 350~450 µg/cm<sup>3</sup>까지 상승하였다(그림 6(a)). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 10일 오후부터 감소하기 시작하여 다음날 아침이 되어도 농도가 전혀 상승하지 않고 오후 내내 낮은 농도를 유지하였다. 이날 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 일변화는 PM<sub>10</sub>의 농도분포와 상반되는 경향을 보였다. PM<sub>10</sub>의 농도가 오전 중 높이 상승하며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 전혀 상승하지 않는 것은 황사로 시정이 악화되고 이로 인해 광화학적 생성이 저지된 것으로 생각된다.

여름철에는 주로 6월 말부터 나타나는 장마와 8월에 빈번한 집중 호우로 인해, 대기오염물질의 농도가 다소 감소하는 경향이 나타난다. 특히 용해도가 높은 과산화수소는 쉽게 제거될 수 있으므로 용해도가 낮은 물질보다도 강수의 영향을 크게 받는다. 이는 서



**Fig. 6. Diurnal variations for particular days of spring (a) and summer (b) on Jun. 22, 2002, (c) on Aug. 5, 2003.**

울시의 여름철 측정 자료에서도 확실하게 나타난다. 그림 6(b)와 6(c)에 여름철 맑은 날(2002년 6월 22일)의 측정 결과와 강수가 있었던 날(2003년 8월 5일)의 측정 결과를 비교하였다. 2002년 6월 22일에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 오후 2시에서 6시까지 높게 나타나는데 반해 2003년 8월 5일에는 오전에 증가하기 시작한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 오후가 되어 비가내리며 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 2003년 8월 5일 오전 10시에는 기온이 28°C로 매우 높았는데 차츰 흐려져서 오후 2시 이후에 5mL(기상청)의 강수가 기록되었



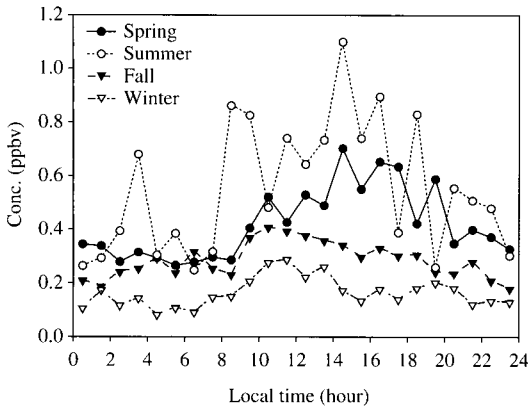


Fig. 7. Diurnal variations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for four seasons.

다. 이 날 오후가 되어 광량이 급격히 줄어들어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 함께 감소했다. 오존 역시 2시 이후 급격히 감소했으나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같이 강수의 직접적인 영향으로 보이지는 않는다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 7월과 8월에는 잦은 강수로 인하여 5월과 6월보다 낮은 농도분포를 보이게 되는 것이다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 일변화도 계절별로 살펴보았다(그림 7). 최대 농도가 나타나는 시간대와 일변화 량에 차이를 보였다. 가을과 겨울에는 오전 10시경에 최대값을 보이며 일일 변화폭이 봄과 여름보다 매우 작았다. 봄에는 늦은 오후(14~18시)에 최대값이 나타나는 가장 전형적이며 뚜렷한 일변화가 관찰되었다. 여름에도 역시 늦은 오후에 최대값이 나타났으나 봄철과 같이 고른 분포양상을 보이지는 않았다. 이는 여름철에 측정 개수가 봄철에 비해 현저히 적었고(5배 이상) 기상 변화가 심하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 여름과 겨울철에 최대 농도를 보이는 시간에 차이가 나타나는 이유는 태양의 남중고도와 일조시간이 다르기 때문인 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

시료 채취와 분석, 자료 수집까지 자동으로 가동되는 시스템을 구성하여 2002년 1월부터 2004년 4월까지 서울 도심에 위치한 고려대학교에서 대기 중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 측정하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 연속코일을 이용하여 채집하였고 HPLC와 엔자임 평광법을 이용하여 분석

하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 95% 이상의 값을 제외 하면 평균값이 여름에 0.68 ppbv로 가장 높고 겨울 0.20 ppbv로 가장 낮게 나타났다. 농도 빈도 분포에서도 여름에는 0.3~0.4 ppbv구간 측정값이 가장 많았으며, 봄, 가을에는 최대 빈도의 농도구간이 여름보다 낮아졌다. 겨울에는 가장 낮은 농도인 0.2 ppbv 이하에서 가장 높은 빈도수를 보였다. 일변화 역시 계절적인 차이가 있으나 농도가 높은 여름과 봄에는 늦은 오후에 최대값이 나타나는 전형적인 분포를 보였다. 대기 중의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 온도와 습도, 강수 등의 기상요소의 영향을 크게 받았고 광화학 생성물인 오존과는 양의 상관관계를 보인 반면 생성을 저해하는 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub> 등과는 역의 상관성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 연구는 고려대학교 특별연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

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.

Crutzen, P.J., M.G. Lawrence, and U. Pöschl (1999) On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, 51, 123-146.

Das, M. and V.P. Aneja (1994) Analysis of gaseous hydrogen peroxide concentrations in Raleigh, North Carolina, *Journal of Air and Waste Management*, 44, 176-180.

Dommen, J., A.S.H. Prévôt, B. Neiningner, and M. Bäumle (2000) Characterization of the photooxidant formation in the metropolitan area of Milan from aircraft measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 107, 8179-8193.

Gnauk, T., W. Rolle, and G. Spindler (1997) Diurnal variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27, 79-103.

Gunz, D.W. and M.R. Hoffmann (1990) Atmospheric chem-

- istry of peroxides : a review, *Atmospheric Environment*, 24A, 1601-1633.
- Hammer, M.U., B. Vogel, and H. Vogel (2002) Finding on  $H_2O_2/HNO_3$  as an indicator of ozone sensitivity in Baden-Württemberg, Berlin-Brandenburg, and the Po valley based on numerical simulations, *Journal of Geophysical Research*, 107, D18, 8109.
- Husain, L., O.V. Rattigan, V. Dutkiewicz, M. Das, C.D. Judd, A.R. Khan, R. Richter, R. Balasubramanian, K. Swami, and C.J. Walcek (2000) Case studies of the  $SO_2+H_2O_2$  reaction in cloud, *Journal of Geophysical Research*, 105, 9831-9841.
- 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.
- Jacob, D.J., B.G. Heikes, R.R. Dickerson, R.S. Artz, and W.C. Keene (1995) Evidence for a seasonal transition from NO<sub>x</sub>-to hydrocarbon-limited ozone production at Shenandoah National Park, Virginia, *Journal of Geophysical Research*, 100, 9315-9324.
- Kang, C.M., J.S. Han, and Y. Sunwoo (2002) Hydrogen peroxide concentrations in the ambient air of Seoul, Korea, *Atmospheric environment*, 36, 5509-5516.
- Kleinman, L.I. (1986) Photochemical formation of peroxides in the boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 91, 10889-10904.
- Kleinman, L.I. (1991) Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentrations: The low and the high NO<sub>x</sub> regimes, *Journal of Geophysical Research*, 96, 20721-20733.
- Kleinman, L.I. (1994) Low and high NO<sub>x</sub> tropospheric photochemistry NO<sub>x</sub>, *Journal of Geophysical Research*, 99, 16831-16838.
- Lazrus, A.L., G.L. Kok, J.A. Lind, S.N. Gitlin, B.G. Heikes, and R.E. Shetter (1986) Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide, *Analytical Chemistry*, 28, 594-597.
- Lee, M., B.G. Heikes, D.J. Jacob, G. Saches, and B. Anderson (1997) Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *Journal of Geophysical Research*, 102, 1301-1309.
- Lee, M., B.C. Noone, D. O'Sullivan, and B.G. Heikes (1995) 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.
- Lee, M., B.G. Heikes, and D.W. O'Sullivan (2000) Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmospheric Environment*, 34, 3475-3494.
- Liu, J., S.M. Steinberg, and B.J. Johnson (2003) A High performance liquid chromatography method for determination of gas-phase hydrogen peroxide in ambient air using Fenton's chemistry, *Chemosphere*, 52, 815-823.
- 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.
- 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.
- Penkett, S.A., B.M. Jones, K.A. Brice, and A.E.J. Eggleton (1979) The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulfur dioxide in cloud and rainwater, *Atmospheric Environment*, 13, 123-137.
- Sakugawa, H., I.R. Kaplan, W. Tsia, and Y. cohem (1990) Atmospheric hydrogen peroxide, *Environmental science and technology*, 24, 1452-14.
- Sakugawa, H. and I.R. Kaplan (1989)  $H_2O_2$  and  $O_3$  in the atmosphere of Los Angeles and Its Vicinity: Factors controlling their formation and their role as oxidants of  $SO_2$ , *Journal of Geophysical Research*, 94, 12957-12973.
- Sauer, C.G., T.P. John, and R.F. Dennis (2003) Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California, *Atmospheric Environment*, 37, 1583-1591.
- Sauer, F., J. Beck, G. Schuster, and G.K. Mootgat (2001) Hydrogen peroxide, organic peroxides and organic acids in a forested area during FIELDVOC '94, *Chemosphere Global Change Science* 3309-326.
- Sillman, S. and P.J. Samson (1995) Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, *Journal of Geophysical Research*, 100, 11497-11508.
- Takami, A., N. Shiratori, H. Yonekura, and S. Hatakeyama (2003) Measurement of hydroperoxides and ozone in Oku-Nikko area, *Atmospheric Environment*, 37,

- 3861-3872.
- Tremmel, H.G., W. Jun kermann, F. Stelm, and U. Platt (1993) On the distribution of hydrogen peroxide in the lower troposphere over the northeastern US during late summer 1988, *Journal of Geophysical Research*, 98, 1083-1099.
- Valverde-Canossa, J.W. Weiprecht, K. Acker, and G.K. Moortgat (2005) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxide measurements an orographic cloud : The FEBUKO experiment, *Atmospheric Environment*, 39, 4279-4290.
- Van Valin, C.C., J.D. Ray, J.F. Boatman, and R.L. Gunter (1987) Hydrogen peroxide in air during winter over south central United States, *Geophysical Research Letters*, 14, 1146-1149.
- Watkins, B.A., D.D. Parrish, M. Trainer, R.B. Norton, J.E. Yee, and B.G. Heikes (1995) Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado, *Journal of Geophysical Research*, 100, 22831-22840.
- Zhang, Y., C.H. Bischof, R.C. Easter, and P.T. Wu (2005) Sensitivity analysis of photochemical indicators for O<sub>3</sub> chemistry using automatic differentiation, *Journal of Atmospheric chemistry*, 51, 1-41.
- Zhou, X. and Y.-N. Lee (1992) Aqueous solubility and reaction kinetics of hydroxymethyl hydroperoxide, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 265-272.