

## Characterization of contribution of vehicle emissions to ambient NO<sub>2</sub> using stable isotopes

Kwang-Su Park<sup>1</sup>, Hyuk Kim<sup>1</sup>, Suk-Min Yu<sup>1</sup>, Seam Noh<sup>1</sup>, Yu-Mi Park<sup>1</sup>, Kwang-Seol Seok<sup>1</sup>,  
Min-Seob Kim<sup>2</sup>, Suk Hee Yoon<sup>2</sup>, and Young-Hee Kim<sup>1,★</sup>

*Chemical Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea*  
*Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea*

(Received October 17, 2018; Revised January 31, 2019; Accepted February 1, 2019)

## 안정동위원소를 이용한 이동오염원에 의한 대기 중 NO<sub>2</sub>의 거동특성 연구

박광수<sup>1</sup> · 김 혁<sup>1</sup> · 유석민<sup>1</sup> · 노샘<sup>1</sup> · 박유미<sup>1</sup> · 석광설<sup>1</sup> · 김민섭<sup>2</sup> · 윤속희<sup>2</sup> · 김영희<sup>1,★</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 화학물질연구과, <sup>2</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터

(2018. 10. 17. 접수, 2019. 1. 31. 수정, 2019. 2. 1. 승인)

**Abstract:** Sources of NO<sub>x</sub> are both anthropogenic (e.g. fossil fuel combustion, vehicles, and other industrial processes) and natural (e.g. lightning, biogenic soil processes, and wildfires). The nitrogen stable isotope ratio of NO<sub>x</sub> has been proposed as an indicator for NO<sub>x</sub> source partitioning, which would help identify the contributions of various NO<sub>x</sub> sources. In this study, the  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  values of vehicle emissions were measured in an urban region, to understand the sources and processes that influence the isotopic composition of NO<sub>x</sub> emissions. The Ogawa passive air sampler was used to determine the isotopic composition of NO<sub>2</sub>(g). In urban tunnels, the observed NO<sub>2</sub> concentration and  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  values averaged 3809±2656 ppbv and 7.7±1.8‰, respectively. The observed  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  values are associated with slight regional variations in the vehicular NO<sub>2</sub> source. Both NO<sub>2</sub> concentration and  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  values were significantly higher near the expressway (965±125 ppbv and 5.9±1.4‰) than at 1.1 km from the expressway (372±96 ppbv and -11.5±2.9‰), indicating a high proportion of vehicle emissions. Ambient  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  values were used in a binary mixing model to estimate the percentage of the  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  value contributed by vehicular NO<sub>x</sub> emissions. The calculated percentage of the  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  contribution by vehicles was significantly higher close to the highway, as observed for the NO<sub>2</sub> concentration and  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ .

**요 약:** 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 인위적 배출원(화석연료 연소, 이동오염원, 산업배출원 등)과 자연배출원(번개, 생물기원 토양, 산불 등)으로부터 배출된다. 질소안정동위원소를 이용한 분석 기법은 배출원의 기여도 및 추적 인자로 활용되어 왔다. 본 연구는 NO<sub>x</sub>의 특성을 보기 위하여  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 를 측정하였으며 배

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7204 Fax : +82-(0)32-568-2039

E-mail : heek89@korea.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

출원의 동위원소 특성을 파악하기 위하여 수행되었다. 시료채취가 용이한 Ogawa PAS를 이용하여 대기 중 가스상 질소를 포집하여 안정동위원소를 분석하였다. 도심지역 터널내부의 평균  $\text{NO}_2$  농도는  $3808.8 \pm 2656.5$  ppbv이며,  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값은  $7.7 \pm 1.8\%$ 를 나타내며 일반적인 이동오염원의 값을 나타냈다. 고속도로의 이동오염원으로부터 거리에 따른 결과, 고속도로와 인접한 지점의  $\text{NO}_2$  농도는  $965.4 \pm 125.2$  ppbv이며  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는  $5.9 \pm 1.4\%$ 이었고, 1.1 km 떨어진 지점의  $\text{NO}_2$  농도는  $372.5 \pm 95.9$  ppbv이며  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는  $-11.5 \pm 2.9\%$ 로 고속도로인근의 값이 높게 나타내었다. 고속도로로부터 이동오염원 기여율을 보기 위하여 binary mixing model을 수행하였으며 고속도로와 근접할수록 기여율, 농도 및 동위원소가 높게 나타나는 경향을 나타냈다.

**Key words:** nitrogen dioxide, stable isotope, passive air sampler, vehicle emission

## 1. 서 론

환경대기 중 질소산화물 ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ )는 가장 중요한 대기오염물질의 하나로서, 배출원에서 배출된 NO는 오존에 의해 일차적으로  $\text{NO}_2$ 로 빠르게 산화되고,  $\text{NO}_2$ 는 최종적으로  $\text{HNO}_3$ 로 산화되어 습식 및 건식침적을 통해 환경으로 유입된다.<sup>1</sup> 국내 초미세먼지의 주요 구성성분은 황산암모늄과 질산암모늄 등의 2차 생성물질로서 초미세먼지 발생을 저감하기 위해서는 가스상 물질인  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  등의 배출을 저감시키는 것이 필요하며, 이를 위해서는 각 가스상 오염물질의 발생원에 대한 조사가 필요하다.

$\text{NO}_x$ 는 화석연료 연소, 자동차 배기가스 및 생물연소(biomass burning) 등의 인위적 오염원에서 주로 배출되나, 번개, 토양 등의 자연적 배출원에서도 배출된다. 자연적 배출에 의한  $\text{NO}_x$  배출은 전세계  $\text{NO}_x$  배출량의 6% 미만을 차지하는 것으로 보고되었으나, soil emission, open biomass burning 등으로부터의 배출량이 저평가되었다는 연구결과도 제시된 바 있다.<sup>2</sup>

본 연구에서는 환경대기 중  $\text{NO}_x$ 의 특성 조사를 위해 안정동위원소(stable isotope) 분석기법을 활용하였다. 안정동위원소는 물리, 화학 또는 생물학적 과정 중에 일어나는 동위원소 분별작용(isotope fractionation)에 의하여 동위원소들 사이의 상대적인 비가 변하는 동위원소이며, 특히 C, N, S, O 등과 같은 전통적인 안정동위원소들의 경우, 1970년대부터 원산지 추적이나 환경오염원 추적 등에 널리 활용되어왔다.  $\text{NO}_x$ 의 질소안정동위원소 조성 값,  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ 는 배출원별로 특징적인 값을 나타내며, 이에 다양한  $\text{NO}_x$ 의 발생 기원을 추적하는데 활용되고 있다. 일반적으로 자연적 배출원에서 기인

하는  $\text{NO}_x$ 의  $\delta^{15}\text{N}$  값은 번개는 0%, 생물기원, 축산분뇨 및 비료, 토양 배출 등은 -20% 부근의 큰 음의 값들을 가진다. 인위적 배출원의  $\text{NO}_x$ 는 크게 석탄화력발전시설 등에서 배출되는 fuel  $\text{NO}_x$ 와 자동차 등에서 배출되는 thermal  $\text{NO}_x$ 로 구분되는데, 화석연료에 포함된 N의 산화로부터  $\text{NO}_x$ 가 생성되는 fuel  $\text{NO}_x$ 의 질소안정동위원소 값은 연료의 질소안정동위원소 값과 유사한 값을 나타내며, +5%에서 +13% 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 반면 대기 중의 질소 및 산소의 열적 변환으로부터 생성된 thermal  $\text{NO}_x$ 의 질소안정동위원소 값은 대기 중의 질소의  $\delta^{15}\text{N}$ 인 0% 이하의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup> 그러나 1988년 이후 자동차 배기가스에서  $\text{NO}_x$  배출을 저감하기 위한 삼원촉매장치(three way catalytic converters)가 도입됨으로 90% 이상의  $\text{NO}_x$ 가 저감되었으며, 배출되는  $\text{NO}_x$ 의  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$  또한 다르게 나타났다. 이는 촉매도입으로  $\text{NO}_x$  배출 시, 동위원소적으로 lighter한 N을 갖는  $\text{NO}_x$ 가 먼저  $\text{N}_2$ 로 분해되어 소모되므로, 최종적으로 배출되는  $\text{NO}_x$ 는 더 큰 (+) %의  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$  값을 가지게 된다. 최근 연구결과에서 엔진 시동 직후(cold 상태)에는 삼원촉매장치가 적정가동 이전으로,  $\text{NO}_x$  농도가 높고,  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ 가 (-) 값을 가지나, 엔진 가열 이후에는 삼원촉매장치의 영향으로 낮은  $\text{NO}_x$  농도 및 (+) 값의  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ 가 나타났다. 또한 차량 엔진의 종류와 수하물 적재량 등에 따라 서로 각기 다른  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$  값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.<sup>4</sup>

화력발전시설에서도  $\text{NO}_x$  배출저감을 위해  $\text{NH}_3$ 를 이용하여  $\text{NO}_x$ 를  $\text{N}_2$ 로 전환시켜  $\text{NO}_x$  배출을 저감시키는 공정인 선택적 촉매환원장치(SCR, Selective Catalytic Reduction) 또는 선택적 비촉매환원장치(SNCR,

Selective Non-catalytic Reduction)등이 도입되었으며, 설치된 제어장치의 종류 및 운영조건 등에 따라서 화력발전시설에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 값이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup>

배출원에서 배출되는 NO<sub>x</sub>는 여러 조건에 의해 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 값이 달라질 수 있으며, 특히 이동오염원에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 값은 차량별 NO<sub>x</sub> 배출특성에 의해 달라지므로, 터널 및 고속도로 등과 같은 차량 밀집지역의 환경대기 중 NO<sub>x</sub>의 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 값은 지역별 차량 통행특성을 반영하는 평균적인 값의 형태로 나타날 수 있다. 본 연구에서는 서울지역 주요 NO<sub>x</sub> 배출원인 이동오염원의 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>x</sub> 특성값을 조사하기 위해 기존에 활용된 바 있는<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> 포집용 Ogawa passive air sampler (PAS, Ogawa USA)를 사용하여, 서울지역 내 터널 및 고속도로 인근 지역에서 NO<sub>2</sub> 중의 질소안정동위원소를 분석하였다. 수동형 시료채취(passive sampling)는 고용량 대기시료 채취장치 등을 이용한 active sampling에 비해 시료채취가 용이하고, 장기간의 평균적 특성을 반영한다는 장점이 있다. 또한 다른 배출원과 NO<sub>x</sub> 안정동위원소 특성값을 비교하기 위해 석탄화력발전시설의 배출가스 중 NO<sub>x</sub>의 질소안정동위원소를 분석하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 안정동위원소 분석을 위한 배출원별 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>시료채취

서울지역 내 교통량이 많은 홍지문 터널 (터널 1, 37°60'0" N, 124°96'7" E, 터널길이 1.9 km)의 내부 및 외부와 남산 3호 터널(터널 2, 37°5440" N, 126°9994" E, 터널길이 1.3 km)의 내부에서 NO<sub>2</sub> 분석용 Ogawa PAS를 2014년 11월 17일부터 21일까지 5일간 각 2 개씩 설치하여 NO<sub>2</sub>를 채취하였으며 채취된 2 개의 PAS를 동시에 분석에 사용하였다.

석탄화력발전시설에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 안정동위원소를 분석하기 위하여, 충청남도 태안군에 위치한 SCR이 설치된 시설과 충청남도 서천군에 위치한 FGD(배연탈황설비, Flue Gas Desulfurization) 만이 설치된 국내시설 각각에서 배출가스 중 입자상 시료 및 가스상 시료를 채취하였다. 입자상 시료는 대기오염물질공정시험기준의 배출가스 입자상 물질 시료채취방법(ES01112)<sup>6</sup>을 이용하여 채취하였고 가스상 시료는 U.S EPA method 7을<sup>7</sup> 이용하여 포집하였다. SCR 설치시설은 2014년 8월 27일부터 28일, FGD 설치시설은 9월 23일부터 24일까지, 2일 동안 일별로 각 2회에

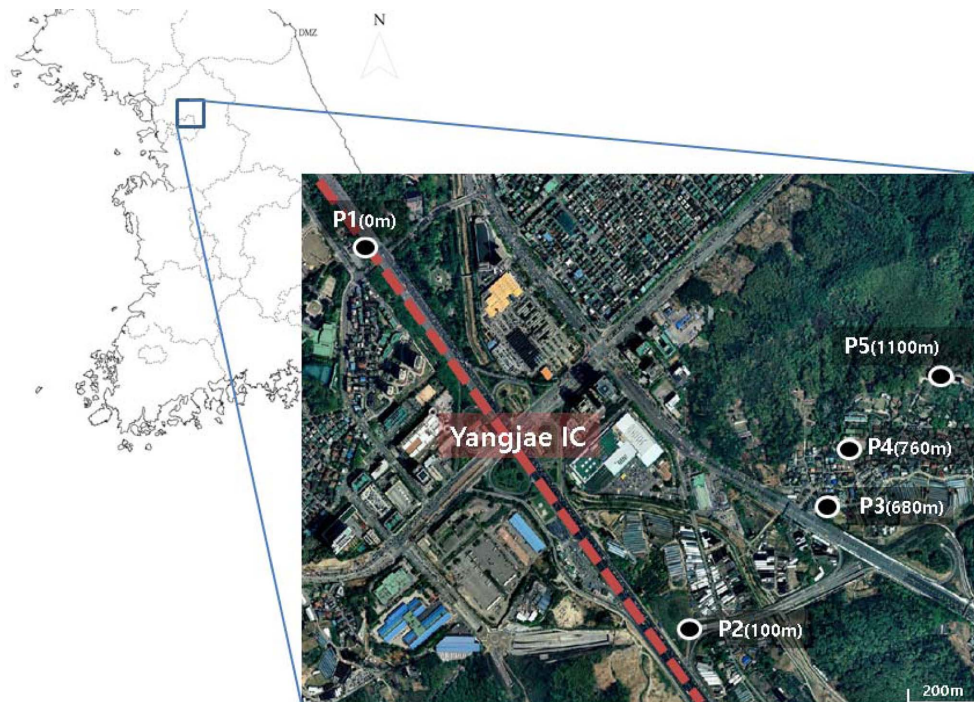


Fig. 1. Sampling sites for NO<sub>2</sub> passive air samplers at Yang-Jae IC.

걸쳐 채취하였다. 가스상 포집용액은 0.05 M 황산 ( $H_2SO_4$ )과 3% 과산화수소( $H_2O_2$ )를 혼합한 용액 50 mL를 임핀저에 추가하였다.  $NO_x$ 는 포집용액에 포집되면 화학반응을 거쳐  $NO_3^-$ 로 변환되므로,  $\delta^{15}N-NO_3^-$  형태로 분석하였다.

## 2.2. 이동오염원에 의한 $NO_2$ 거동특성 조사 지점 및 시료채취

이동오염원으로 인한  $NO_2$  오염특성을 평가하기 위해 차량 이동량이 높은 양재IC 지점을 선정하였으며, 태안 및 서천군에 위치한 석탄화력발전시설로부터 각각 95 km, 150 km의 거리에 위치하여 있다. 고속도로로부터 거리에 따라 5개 지점에 Ogawa PAS를 설치하였다. 샘플링은 2015년 9월 23일부터 11월 4일까지 14일 간격으로 총 6회에 걸쳐, 5개 지점에서 각각 이루어졌다. 각 지점은 고속도로로부터 0 m (P1), 100 m (P2), 680 m (P3), 760 m (P4) 및 1100 m (P5) 떨어진 곳으로 지표면으로부터 2 m 높이에 설치하였다. 단 P3 지점의 경우, 10 m 높이의 주민센터 옥상에 설치하였다.

## 2.3. Ogawa passive air sampler를 이용한 $NO_2$ 농도 분석

$NO_2$ 가 포집된 Ogawa PAS 용 흡착패드에 증류수 10 mL를 가하여 습윤 시킨 후 30분간 초음파를 이용하여 용출하고 1시간 동안 진탕하였다. 용출된 시료는 시린지 필터(0.45  $\mu m$ , Membrane Filter, Millipore, USA)로 불용성 입자를 거른 후 이온크로마토그래프 (Ion Chromatograph, Metrohm 858, Switzerland)로 분석하였다. 이온성분 분석결과, passive 패드 중  $NO_3^-$ 의 농도는  $NO_2$  농도의  $5.1 \pm 6.5\%$  ( $n=35$ ) 수준으로 검출되었다.

PAS의  $NO_2$  포집 효율은 온도 및 습도 등에 의해 영향을 받으며, 흡착계수 등을 고려하여 Ogawa 사에서 개발한 온도 및 습도 의존방정식을 이용하여 아래와 같이 계산하였다.<sup>8</sup>

$$NO_2\text{gas(ppbv)} = \left( \frac{10000}{(0.677 \times [P] \times [RH]) + (2.009 \times [T]) + 89.9} \right) \times (NO_2\text{meas} \times El \times 1000) \div t$$

$NO_2\text{gas}$  :  $NO_2$  concentration (ppbv)

$NO_2\text{meas}$  : theoretical  $NO_2$  concentration (mg/L)

P : dimensionless vapor pressure coefficient corresponding to a temperature

RH : average RH during the sampling period (%)

T : average temperature during the sampling period ( $^{\circ}C$ )

El : elution volume (mL)

t : time of sampler exposure (min)

## 2.4. $NO_2$ 의 질소 안정동위원소 분석

질소 및 산소 안정동위원소 분석을 위해 Ogawa PAS 용 흡착패드에 증류수 10 mL를 가하여 습윤 시킨 후 30분간 초음파를 이용하여 용출하고 12시간 동안 진탕하였다. 용출된 시료는 시린지 필터(0.45  $\mu m$ , Membrane Filter, Millipore, USA)로 입자를 거른 후 분석 시까지 냉동 보관하였다. 질산염-질소 및 산소 동위원소는 한국기초과학지원연구원에서 탈질 박테리아법(Bacterial denitrification method)을 이용하여 분석하였다. 탈질 박테리아법은 탈질 미생물을 이용하여 질산염의 질소와 산소 동위원소를 동시에 분석하는 방법으로 아산화질소( $N_2O$ ) 환원 효소가 걸땀된 미생물(Pseudomonas chlororaphis)을 이용하여 질산염을 아산화질소까지 환원시킨 후 미량가스 전처리농축기(Trace Gas preconcentrator)와 안정동위원소 질량분석기(Isotopic ratio mass spectrometer, IsoPrime, UK)를 이용하여 분석하였다.<sup>9</sup>

질소안정동위원소 조성 값은 아래의 식에 따라 계산하였다.

$$\delta^{15}N(\%) = \left[ \left( \frac{{}^{15}N/{}^{14}N_{\text{(sample)}}}{{}^{15}N/{}^{14}N_{\text{(standard)}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

표준물질은 IAEA-NO3와 USGS34를 이용하여 분석하였으며, IAEA-NO3의  $\delta^{15}N-NO_3^-$  값은  $+4.7 \pm 0.2\%$  ( $n=3$ ), USGS34의  $\delta^{15}N-TN$  값은  $-1.8 \pm 0.2\%$  ( $n=3$ )으로 나타났다. 표준물질의 권고 값 범위 내로 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 터널에서의 $NO_2$ 농도 및 질소안정동위원소 조성 특성

서울지역 터널에서의 Ogawa PAS를 이용한 전체 시료의  $NO_2$  평균농도는  $3809 \pm 2657$  ppbv ( $n=3$ )로 같은 시기의 서울도심에서 측정된  $390 \pm 123$  ppbv보다 높게 나타났다.<sup>10</sup> 터널 1의 내부에서  $\delta^{15}N-NO_2$ 는  $7.79\%$ , 터널 2의 내부는  $9.45\%$ 로 조사되었고 터널 1의 외부에서  $5.84\%$ 로 나타났으며 외부보다 내부에서 더 positive한 값을 나타내었다. 최근 Felix *et al.* (2015) 등에 따르면 터널 내의  $\delta^{15}N-NO_2$ 는  $+10.2\%$ 부터  $+16.9\%$ 의 범위로 서울지역의 터널에 비해 다소 높은 값을 나타냈다.<sup>4</sup> 이동오염원에 의한  $\delta^{15}N-NO_2$ 는  $NO_x$  배출량에

Table 1. Stable isotopic compositions and concentration of NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Source	Site	Sampling Period	Concentration	$\delta^{15}\text{N-NO}_2$ & $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$
Tunnel NO <sub>2</sub>	Tunnel 1 (n=4)	2014.11.17~21	7247 ppbv <sup>a</sup>	7.79 ‰ <sup>a</sup>
	Tunnel 2 (n=2)		4500 ppbv <sup>a</sup>	9.45 ‰ <sup>a</sup>
Coal-fired power plants NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCR (n=4)	2014.8.27~28	4.6±0.2 mg/m <sup>3</sup>	10.4±0.2 ‰
	FGD (n=4)	2014.9.23~24	3.6±1.0 mg/m <sup>3</sup>	17.6±0.4 ‰

영향을 미치는 차량의 연료 종류, 배기 제어기술, 연소 온도, 혼합도 등 모든 요소가  $\delta^{15}\text{N}$ 의 차이를 야기할 수 있다. 일반적으로 교통에서의 질소안정동위원소는 -20 ‰부터 20 ‰의 사이의 넓은 범위의 값을 가지며, 특히 촉매변환기가 장착되지 않은 차량의 경우  $\delta^{15}\text{N-NO}_x$ 는 -1 ‰부터 -2 ‰, 촉매변환기가 장착된 차량을 경우 더 positive한 값을 많이 나타내는 것으로 보고된 바 있다.<sup>11</sup> 우리나라에서는 1988년 이후 삼원촉원장치(three way catalytic converters)의 장착이 의무화 되었다.<sup>12</sup> 서울지역 터널의  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는 서울지역의 차량 운행 특성에 따른, 이동오염원에 의한 특성값으로, 조사지역에 따라 각기 다른  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 나타낼 것으로 추정된다. 또한 터널 외부가 내부에 비해 다소 낮은  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 나타내는 것은 토양배출 등과 같이 음의  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 갖는 자연배출원에 의한 혼합 영향으로 추정된다.

**3.2. 고속도로에서의 거리에 따른 NO<sub>2</sub> 농도 및 안정동위원소 조성비 변화**

이동오염원으로부터 거리에 따른  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  변화를 보기 위해 서울의 양재 IC에서부터 거리 별로 passive sampling을 실시하였다. Ogawa PAS를 통해 채취된 시료(2주 간격, 6 회 채취) 분석 결과, NO<sub>2</sub> 농도와 지점간 거리별로는 유의한 차이가 나타났으며(ANOVA, p-value < 0.01), NO<sub>2</sub> 농도는 1043 ppbv에서 232 ppbv 까지 고속도로에서부터 거리에 따라 감소하였다. 이러한 거리 별 변화는  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 에서도 동일하게 유의한 차이가 나타났으며(ANOVA, p-value < 0.01) 고속도로로부터 거리가 멀어 질수록  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값이 감소하였다.  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 은 P1 지점(0 Km)의 경우 3.5 ‰부터 7.7 ‰의 양의 값을, P5 지점(1.1 Km)의 경우 -9.9 ‰부터 -14.4 ‰의 음의 값을 가지는 것으로 나타났다. P5 지점은 인근 야산에 위치한 지점으로 토양 배출 등의 영향이 높게 나타난 것으로 판단된다.

측정시기별로 NO<sub>2</sub>의 농도는 유의한 차이가 나타나지 않았으나,  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는 모든 지점에서 1차 시기와 6차 시기간 유의한 차이가 나타났다(ANOVA, p-value

Table 2. Stable isotopic compositions and concentration of NO<sub>2</sub> from Yang-Jae IC

Site	Sampling period	NO <sub>2</sub> concentration	$\delta^{15}\text{N-NO}_2$
P1 (n=6)	2015.07.29~10.21	965±125 ppbv	5.9±1.4 ‰
P2 (n=6)		513±92 ppbv	-2.0±3.3 ‰
P3 (n=6)		347±180 ppbv	-5.4±2.7 ‰
P4 (n=5)		373±96 ppbv	-8.8±2.6 ‰
P5 (n=6)		317±91 ppbv	-11.5±2.9 ‰

< 0.01). 이는 측정기간의 평균온도가 1차 시기의 27.6 °C에서 6차 시기 16.7 °C로 낮아짐에 따라  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는 높아졌다.  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는 배출원의 평균적인 배출 특성을 반영하는 것으로, 여름철일수록 낮은  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 가지는 토양 배출 등의 자연배출원에서의 배출량이 증가하고, 대기 확산이 활발하여 이동오염원에 영향이 더 낮게 나타나, 더 낮은  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 보이는 것으로 추정된다.<sup>13</sup> 그러나 NO<sub>2</sub>의 농도는 측정기간의 온도 이외에도 강수량 및 강우 빈도에 따라 대기 중 NOx의 씻김현상(scavenging effect)에 따라 영향을 받을 수 있다. 반면 측정지점의 높이가 높았던 P3 지점의 경우, 1차 및 2차 시기에 다른 시기에 비해 더 높은  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값을 나타냈다. 이는 자연배출량이 높은 1차 및 2차 시기에 측정지점의 높이가 높아 상대적으로 자연배출량의 기여도가 낮게 나타났기 때문으로 추정된다.

이변량 플롯(bivariate plot)에서 선형관계는 2 개의 오염원의 end member로부터 구성되는 것으로 알려져 있다. end member를 이용한 아래와 같은 binary model을 통하여 기여율이 추정 가능하다.

$$R_M = f_A R_A + (1-f_A) R_B$$

$$f_A + f_B = 1$$

여기서, R<sub>M</sub>은 각 지점의  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값, R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub>는 각각의 end member의  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$  값이며, f<sub>A</sub>, f<sub>B</sub>는 각각의 기여도의 분율을 나타낸다.<sup>14</sup>

NO<sub>2</sub> 농도와  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 의 상관성 그래프를 통해 각

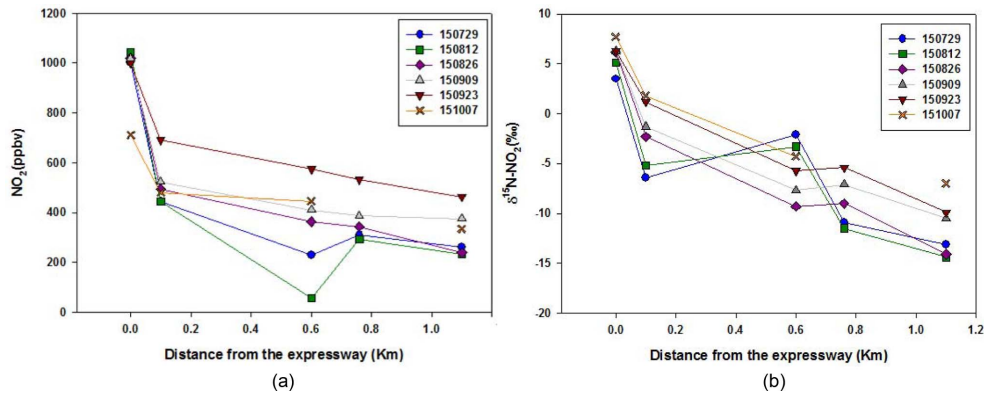


Fig. 2. Plot of  $\text{NO}_2$  concentration (a) and  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_2$  (b) by distances from expressway at near the Yang-Jae IC.

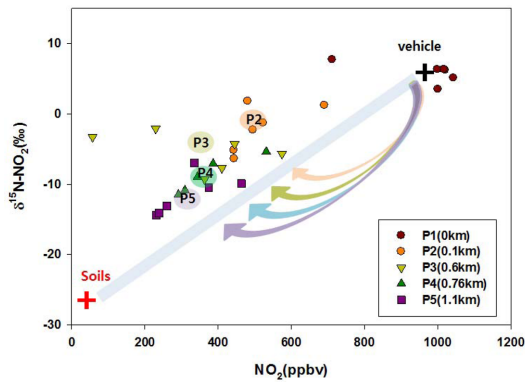


Fig. 3. Estimated to contribution of  $\text{NO}_2$  using  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_2$  from Yang-Jae IC.

지점별 기여율을 보았다(Fig. 3). 조사지점의  $\text{NO}_2$  주요 배출원은 이동오염원과 토양 배출원으로서 이동오염원의 end member는 고속도로에 위치한 P1 지점의 평균값이며 토양 배출원의 end member는 Felix *et al.* (2014)의 토양 값으로 나타내었다.<sup>3</sup> 이동오염원의 end member에 근접할수록 더 높은  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_2$  값과  $\text{NO}_2$  농도를 나타내며, 고속도로로부터 거리가 멀어질수록 더 낮은  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_2$ 와  $\text{NO}_2$  농도 값을 나타냈다. binary model에 의한 지점별 오염기여도 적용 결과, P2 지점의 이동오염원은 76%, P3 지점은 65%, P4 지점은 55% 및 P5 지점은 46%로 추정되며 거리에 따라 이동오염원의 영향이 감소하였다.

### 3.3. 석탄화력발전시설에서의 $\text{NO}_x$ 안정동위원소 조성 특성

조사대상시설에서 배출되는 먼지 중의 입자상  $\text{NO}_3^-$ 와 배출가스 중의 가스상  $\text{NO}_x$ 를 포집하여 안정동위

원소를 분석하였다.

조사대상시설의 배출가스 중 SCR이 설치된 화력발전시설의 입자상 질산염의  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 는 12.8%이며, 가스상  $\text{NO}_x$ 의 농도는  $3.6 \pm 1.0 \text{ mg/m}^3$ ,  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 는  $17.6 \pm 0.4\%$ 로 조사되었다. 반면 FGD만 설치된 화력발전시설의 입자상 질산염의  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 는 9.61%이며, 가스상  $\text{NO}_x$ 의 농도는  $4.6 \pm 0.2 \text{ mg/m}^3$ ,  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 는  $10.4 \pm 0.2\%$ 로 조사되었다(Table 1).

일반적으로 석탄연소  $\text{NO}_x$ 의  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  값은 5%에서 13%로 석탄 중의 질소 동위원소 값에 따라 달라지거나 방지시설 설비에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려진 바 있으며, SCR이 설치된 시설이 설치되지 않은 시설보다 더 positive한 값을 나타내는데 최근 결과에 따르면 SCR을 도입한 발전시설에서의  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 는  $19.5 \pm 2.3\%$ , SNCR 또는 FGD만 설치된 시설은  $14.2 \pm 0.8\%$ 로 보고되었으며<sup>5</sup> 본 연구에서 조사된 SCR 도입 시설과 FGD 도입 시설의 배출가스 중  $\text{NO}_x$ 의  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  값은 기존 연구결과와 유사한 안정동위원소 특성값을 보이는 것으로 판단되며, 화력발전시설에서 배출되는  $\text{NO}_x$ 는 본 연구에서 조사된 이동오염원보다 더 높은  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_x$  값을 가지는 것으로 나타났다.

## 4. 결론

본 연구는 Ogawa PAS를 이용하여 배출원 인근에서 시료채취를 하였으며, 질소안정동위원소 분석을 통하여 질소의 분포 특성을 조사하였다. 서울지역 터널 내부의  $\text{NO}_2$  농도는  $3809 \pm 2657 \text{ ppbv}$ ,  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_2$  값은  $7.7 \pm 1.8\%$ 로 일반적인 이동오염원의 안정동위원소 값을 가지는 것으로 나타났다. 고속도로에서부터의 거리가 멀어짐에 따라  $\text{NO}_2$  농도는 1043 ppbv부터 232 ppbv

까지 감소하고  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는 7.7%부터 -14.4%까지 감소하였다. 고속도로인근시료의  $\delta^{15}\text{N-NO}_2$ 는  $5.9\pm 1.4\%$ 로 고농도의 높은 안정동위원소 값은 이동오염원의 영향을 더 많이 받았으며 터널의 교통 값과 유사한 결과를 나타냈으며, 도로로부터 1.1 km 떨어진 지점의 경우  $-11.5\pm 2.9\%$ 로 저농도의 낮은 안정동위원소 값은 토양 등의 자연배출원의 영향을 더 많이 받았을 것으로 추정된다. 석탄화력발전시설에서의 배출가스 중  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 은 터널에 비해 높은 양의 값을 가지며, NOx를 저감시키는 SCR이 도입된 시설의 경우 FGD만이 설치된 시설에 비해 더 높은 양의 값을 갖는 것으로 조사되었으며 이동오염원에 비해 높은 값을 보였다. 본 연구는 국내에서 환경대기 및 배출가스 중 NOx의 질소안정동위원소 특성을 조사한 첫 사례로서, 특히 PAS 시료채취기법은 설치 및 운용이 용이 하며 원거리 시료채취에 적합하여, 대기 중 장기간의 NOx 안정동위원소 특성조사를 위해 유용한 방법으로 판단된다. 향후 기존 배출원에 대한 추가 조사 및 다른 NOx 배출원인 자연 배출원 등의 특성조사를 할 필요가 있을 것으로 사료되며 이를 통해 지역별 NOx 오염특성을 비교할 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 논문은 2014년 및 2015년 국립환경과학원 연구사업 R&D 예산으로 수행된 연구입니다(2014-01-01-053, 2015-01-01-014).

한국기초과학지원연구원의 질소안정동위원소 분석 지원에 감사드립니다.

### References

1. E. M. Elliott, C. Kendall, S. D. Wankel, E. W. Boyer, D. A. Burns, G. G. Learm, H. E. Golden, K. Harlin, A. Bytnerowicz, T. J. Butler, and R. Glatz, *J. Geophys. Res.*, **114**, 148-227 (2009).
2. C. Kendall, E. M. Elliot, and S. D. Wankel, 'Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science', 2nd Ed., 375-449, Blackwell publishing, 2007.
3. J. D. Felix and E. M. Elliott, *Atmos. Environ.*, **92**, 359-366 (2014).
4. W. W. Walters, S. R. Goodwin, and G. M. Michalski, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 2278-2285 (2015).
5. J. D. Felix, E. M. Elliott, and S. L. Shaw, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3528-3535 (2012).
6. Ministry of Environment Notification No. 2017-51 (2017.11.17), Republic of Korea.
7. United States Environmental Protection Agency, 'Determinations of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources', 2017.
8. J. G. Coughlin, Z. Yu, and E. M. Elliott, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **31**, 1211-1220 (2007).
9. I. S. Kim, K. S. Lee, Y. S. Bong, J. K. Ryu, and K. G. Kim, *J. Geol. Soc. Korea*, **48**(4), 351-356 (2012).
10. Y. H. Kim, K. S. Seok, Y. M. Park, J. Y. Kim, M. S. Kim, J. J. Park, S. M. Yu, K. S. Park, M. J. Kim, J. S. Park, J. S. Kim, and H. M. Yoo, 'Building data library of stable isotopic compositions for anthropogenic emissions', 2nd Ed., Annual report of NIER. 2015 (unpublished data).
11. E. M. Elliott, C. Kendall, S. D. Wankel, D. A. Burns, E. W. Boyer, K. Harlin, D. J. Bain, and T. J. Butler, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7661-7667 (2007).
12. K. D. Kim, H. K. Ko, T. J. Lee, and D. S. Kim, *J. Korea Soc. Atmos. Environ.*, **27**(4), 405-415 (2011).
13. G. Y. Kim, K. H. So, H. C. Jeong, K. M. Shim, S. B. Lee, and D. B. Lee, *J. Anal. Sci. Technol.*, **43**(6), 880-885 (2010).
14. G. Bird, *Environ. Inter.*, **37**, 802-819 (2011).

### Authors' Positions

Kwang-Su Park	: Researcher
Hyuk Kim	: Researcher
Suk-Min Yu	: Researcher
Seam Noh	: Researcher
Yu-Mi Park	: Researcher
Kwang-Seol Seok	: Director, Senior Researcher
Min-Seob Kim	: Researcher
Suk Hee Yoon	: Researcher
Young-Hee Kim	: Senior Researcher