

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Vol. 38, No. 5, October 2022, pp. 734-745 https://doi.org/10.5572/KOSAE.2022.38.5.734 p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

논 문



루미놀 반응을 이용한 NO₂ 고속측정장비 개발 및 평가 Development and Assessment of a Fast NO₂ Detection System with Luminol Chemiluminescence Reaction

김정환, 서범근¹⁾, 윤치성, 김종호²⁾, 안준영³⁾, 배귀남⁴⁾, 이강웅*

한국외국어대학교 환경학과, ¹⁾한서대학교 환경연구소 ²⁾한서대학교 항공인프라시스템학과, ³⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 ⁴⁾한국과학기술연구원 초미세먼지 사업단

Jeonghwan Kim, Beom-Keun Seo¹⁾, Chisung Yun, Jongho Kim²⁾, Joon-Young Ahn³⁾, Gwi-Nam Bae⁴⁾, Gangwoong Lee*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Republic of Korea

¹⁾*Institute of Environment Research, Hanseo University, Seosan, Republic of Korea*

²⁾Department of Infra-System (Environment Engineering), Hanseo University, Seosan, Republic of Korea

³⁾Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

⁴⁾Center for FRIEND Project, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Republic of Korea

Abstract Recently, aircraft observations play an important role in monitoring of NO₂ emissions and spatial distributions using fast response instruments with laser optics or mass spectrometry. These research-grade instruments have great advantages, such as low detection limits and fast sampling frequencies. However, they require a great amount of space and electrical power to use in an aircraft. We developed and tested a small-size airborne NO₂ sensing instrument based on luminol chemiluminescence detection (LCD). We found that NO₂ detection limit of LCD was 70 pptv in 1 Hz sampling rate and decreased to 20 pptv in two-minute averaging interval, which is suitable for aircraft measurement. Although photon yields of NO₂ with luminol were 20 times larger than that of O₃, O₃ interference must be counted before determining ambient NO₂ concentrations, especially in the background air where O₃ concentrations are much higher than NO₂. NO₂ measurement with LCD on the small research aircraft (KingAir-C90GT) was conducted over the industrial areas in Chungnam Province, Korea on Apr 15th, 2022. Comparison of NO₂ observed by LCD and a commercial Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS) instrument showed that LCD was capable to trace NO₂ plumes in more details from multiple NO₂ point sources.

Key words: NO₂, O₃, Luminol chemiluminescence detection (LCD), Airborne measurements, Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS)

1. 서 론

이산화질소 (NO₂)는 반응성이 큰 물질이며 화석 연료 연소로 배출되는 일산화질소 (NO)의 산화에 의 해 생성된다 (Suzuki *et al.*, 2011). NO₂는 대기화학에 매우 큰 역할을 하며 2차 오염물질인 미세먼지와 오 존(O₃) 생성에 직접적으로 영향을 주는 중요한 전구 물질이다. 또한, NO₂는 기관지염과 같은 질병을 유발 하고 산성비에도 기여하는 등 인간의 생활에도 매우 밀접한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Villena *et al.*, 2012; Crutzen, 1979).

대기 중 NO2를 측정하기 위해 다양한 방법이 존재

접수일 2022년 8월 25일 **수정일** 2022년 10월 1일 **채택일** 2022년 10월 4일

Received 25 August 2022 Revised 1 October 2022 Accepted 4 October 2022

Corresponding author Tel : +82-(0)31-330-4273 E-mail : gwlee@hufs.ac.kr 한다. 미국 Environmental Protection Agency (US EPA)이 연방정부 기준방법(FRM)으로 지정하고 권 장하는 NO₂ 측정방법은 화학발광법 (chemiluminescence)이다(Demerjian, 2000). 이 방법은 NO₂가 고온 의 산화 몰리브덴 촉매에 의해 NO로 환원된 것을 다 시 오존과 가스상 반응(R1)시켜 전자적으로 여기된 NO₂ 분자를 형성하고, 이 분자가 방출하는 빛의 크 기로 NO₂ 측정이 가능하다(R2) (Kleffmann et al., 2013; Villena et al., 2012). 이러한 방법을 기반한 장비 는 평균적으로 0.5 ppbv 수준의 검출한계를 가지고 있다(Marley et al., 2004). 몰리브덴 촉매 변환기를 사 용하는 장비의 가장 큰 문제점은 HNO3와 같은 대기 중 NO_v 물질이 동시에 환원되어 NO를 생성하여 NO, 농도의 과대평가를 야기한다. 이를 최소화하기 위해서 제논 램프 또는 UV 발광 다이오드를 이용해 서 NO2를 광분해를 시켜 생성된 NO (R3)를 이용하 는 방법도 있다(Sadanaga et al., 2010; Ryerson et al., 2000). 광분해 변환기를 이용하는 방법의 검출한계는 신호 대비 잡음 비율(S/N)이 2일 때, 누적 시간 10초 의 평균 약 20 pptv인 것으로 발표되었다(Wada et al., 2019). 하지만 이 측정법 또한 HONO, NO, 및 HO₂NO₂와 같이 광분해 반응이 일어나는 물질에 의 해 간섭을 받아 NO2 농도가 과대평가될 수 있는 단 점이 존재한다.

 $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \tag{R1}$

 $NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv$ (R2)

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^{3}P)$$
(R3)

상업적으로는 많이 보급되지 않았지만 Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) 및 Laser induced fluorescence (LIF) 등도 NO₂ 관측 연구 에 활용되고 있다(Tian *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2013; Suzuki *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2004; Cleary *et al.*, 2002; Matsumi *et al.*, 2001; Fong and Brune, 1998). 이러한 장비들은 검출한계가 수 pptv로 낮고 대기 중 NO₂에 대한 선택성이 좋아 연구용으로 많이 적용되고 있다. 연구용으로 개발된 뒤 상업적으로 확대되고 있는 Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS) 분광법은 최근 각국에서 공인 방법으로 인증되었고 검출한계가 10 초 누적시간 평균 약 0.3 ppbv로 비교적 정밀한 측정 이 가능하다 (Gronoff *et al.*, 2019; Kebabian *et al.*, 2005).

최근 국내에서도 드론, 이동차량, 위성 및 항공관측 등 기존의 고정관측과는 달리 공간적인 제약에서 벗 어나는 입체적인 관측을 통해 NO₂ 분석을 수행하려 는 노력이 진행되고 있다. 특히 NO₂ 항공측정은 짧은 시간에 넓은 지역을 관측하는데 용이하고 비교적 다 양한 항목을 동시에 측정할 수 있는 장점 때문에 활 용 여건이 된다면 NO₂ 측정 방법의 우선적 고려 대 상이다. 또한 다른 이동 관측방법과 달리 항공측정은 수직측정의 범위가 매우 넓어 다양한 시공간 규모의 NO₂ 거동과 특성이 항공측정을 통해 분석되고 있다 (Salmon *et al.*, 2018; Gu *et al.*, 2016; Gordon *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2010).

고속으로 이동하는 항공기에서 적절한 간격의 NO₂ 공간농도를 분석하기 위해서는 1 Hz 이상의 빠 른 관측이 가능한 장비가 필요하다. 하지만 현재 국 내에서 사용가능한 대기환경 연구용 항공기들은 모 두 소형기체로 탑재가능한 장비의 크기, 소요전력 등 에 제한 조건이 있어서 외국에서 활용하는 NO₂ 고속 분석장비가 도입되더라도 실제적인 활용이 어렵다. 본 연구는 국내 연구용 항공기에서의 탑재가 가능한 소형 NO₂ 고속 분석장비를 개발하고 이를 항공기에 서 운영 시험하여 그 성능을 평가하고자 하였다. 이 를 통해 개발된 장비를 대형 NO_x 점오염원에서의 배 출량 실시간 평가 및 배출 기준준수 여부 등에 활용 할 수 있는지도 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 루미놀 화학발광법에 기반한 장비 개발

항공관측에 이용되는 TDLAS, LIF와 같은 NO₂ 분 석 장비는 지상관측 장비와 달리 항공기의 빠른 이동

Techniques	Detection limit	Response time	Reference
Chemiluminescence	50 pptv	60 sec	Lee <i>et al.</i> , 2011
Chemiluminescence	5 pptv	< 60 sec	Nussbaumer <i>et al.</i> , 2021
Differential Absorption spectroscopy		8~80 sec	Walter <i>et al.</i> , 2012
Tunable Diode Laser Absorption spectroscopy		0.2 sec	Buchholz <i>et al.</i> , 2014
Laser Induced Fluorescence	9.8 pptv	1 sec	Di Carlo <i>et al.,</i> 2013

Table 1. Detection limits and response times for various airborne NO₂ measurements.

속도에서도 적절한 공간 분리능을 위해서 고속 실시 간 측정이 가능해야 하며 크기, 무게 및 전력량과 같 은 물리적인 요소도 적합해야 한다(표 1). 하지만 현 재 국내에서 일반적으로 사용되는 상용화된 화학발 광법을 이용한 장비들은 측정주기가 보통 10초 이상 이며 NO₂ 농도의 과대평가 등의 한계점으로 항공관 측에 적합하지 않다. 대부분의 항공관측에 특화된 NO₂ 분석장비는 크고 무거워서 제한된 공간상의 국 내 항공기에는 적용하기가 어렵다(Clair *et al.*, 2019; Salmon *et al.*, 2018; Di Carlo *et al.*, 2013).

루미놀 화학발광법 (luminol chemiluminescence) 은 루미놀 용액상에서 NO₂ 습식반응 과정에서 나오 는 광자를 분석하는 방법으로 반응이 매우 빠르게 나 타나기 때문에 고속 연속 분석이 가능하다. 또한 반 응 유도물이 화학적으로 단순하고 안정하기 때문에 장비를 저전력 소형으로 제작이 가능하다.

본 연구에서는 luminol chemiluminescence detection (LCD)을 이용하여 대기 중 NO₂를 측정하였다. 이 방법은 산소를 함유한 루미놀의 염기성 수용액이 NO₂와 반응하면 빛이 생성(그림 1)되는 원리를 이용 한다. 이 반응은 액상의 루미놀이 대기 중 산화제인 NO₂와 직접 반응하여 생성되는 빛을 측정하므로 선 택성과 민감도가 높다(Marley *et al.*, 2004). 하지만 NO₂의 루미놀 검출 방법의 가장 큰 어려움은 오존, peroxyacetyl nitrate (PAN), hydrogen peroxide (H₂O₂) 등의 산화물질들도 루미놀과 반응하기 때문에 NO₂ 측정 값에 양의 오류를 발생할 수 있다(Kelly *et al.*, 1990). 본 연구에서 측정대상으로 하는 선택적 촉매 환원 장치 (Selective catalytic reduction, SCR)가 장착 된 석탄화력발전소 등의 대형 점오염원의 NO_x 배출



Fig. 1. Chemiluminescence reaction of luminol and oxidants including NO_2 .

은 대부분 NO의 형태로 이루어져 주변 대기의 오존 을 급격히 소모하고 NO₂로 전환되기 때문에 오존의 농도가 NO₂에 비하여 상대적으로 작다 (Ma *et al.*, 2016). 하지만 배경지역 등 다른 환경에서는 NO₂보 다 오존의 농도가 상대적으로 크기 때문에 이들의 기 여도를 정확히 고려할 필요가 있다.

NO₂와는 달리 민감도가 낮아 농축 및 분리 분석이 필요한 PAN 분석을 위해 gas chromatography-LCD (GC-LCD)가 개발되었다(Gil *et al.*, 2018; Han *et al.*, 2017; Khang *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2008; Marley *et al.*, 2004; Gerboles *et al.*, 2003; Gaffney *et al.*, 1999; Nikitas *et al.*, 1997). 하지만 PAN이나 H₂O₂보다 농도가 10배 이상 높고 루미놀 반응 민감도가 큰 NO₂의 경 우에 농축이나 분리과정 없이 간섭효과를 최소화하 며 직접 반응을 통해 고속으로 분석이 가능한 기술이 다. 기존 GC-LCD 장비는 NO₂에 비하여 매우 낮은 농도의 PAN 분리를 위한 GC 컬럼을 적용하기 때문 에 측정시간이 최소 2~3분 소요되어 일반적으로 1초 동안 수십 미터를 이동하는 항공 측정에 적합하지 않 다.

개발된 LCD장비는 그림 2의 모식도와 같다. 미세 반응셀내에 연동 펌프를 통해 연속적으로 이송된 루

737



Fig. 2. Schematic Diagram of LCD. Gray box indicates the internal layout of the instrument.

미놀액과 별도의 펌프와 질량유량계로 흡인된 외부 공기 중 NO₂가 반응하여 내는 빛을 광전증폭관 (PMT, HC135-01, Hamamatsu, USA)으로 검출하는 원리이다. 알루미늄 코팅의 미세반응셀 내부는 생성 된 광자가 효율적으로 광전증폭관으로 검출되도록 고안되었다. 광전증폭관은 루미놀 광반응 파장인 350~450 nm에서 감지 민감도가 최대인 것을 사용하 였다. 광전증폭관의 검출 노이즈는 온도에 매우 민감 하여 신호대 잡음비가 주변 온도에 영향을 받기 때문 에 신호대 잡음비를 일정하게 유지하기 위하여서는 광전증폭관의 온도를 일정하게 유지할 필요가 있다 (Marley et al., 2004). 하지만 본 연구에서는 내부 온 도가 비교적 일정하게 유지되는 항공기용으로 제작 되어 장비에 장착된 내부 순환 팬을 제외하고 별도의 냉각기나 온도조절기를 장착하지 않았다. 급격한 고 도변화 등 외부 온도가 달라질 경우 항공기내의 온도 가 변화할 수 있으며 신호대 잡음비의 변화가 발생할 가능성을 배제할 수 없다. 이 경우 농도값에 직접적 인 영향은 크지 않으나 최소검출농도를 증가시킬 가 능성이 있다. 이런 문제를 방지하기 위해서 냉각기능 이 있는 광전증폭관의 사용이 개선된 장비에는 필요 하다. 광전증폭관의 신호는 RS-232 통신과 LabVIEW 2021 (National Instruments, USA) 프로그램으로 실시 간 저장이 되도록 구성하였다.

항공관측의 가장 큰 어려움은 고도의 변화에 따라 압력이 변화하고 장비의 시료유입구로 들어오는 압 력과 유량이 변동될 수 있는 점이다. 이를 해결하기 위해 본 연구에서 시험 가동된 항공기의 경우 압력 조절장치(PCI, Pressure control inlet)가 탑재되어 있 다. PCI 시스템은 기본적으로 배압조절장치(Back pressure regulator)로 이를 통해 항공관측시 항공기 의 고도변화가 있어도 시료유입구의 기압을 일정하 게 유지시켜 주는 기능을 한다. 본 연구에서는 항공 관측시 PCI 사용 압력을 700 mbar로 고정하여 진행 하였다.

LCD 개발 장비의 성능 검사는 상용화된 CAPS NO₂ 분석장비(Teledyne Technologies Inc, USA)로 실 시하였다. LCD 장비의 적절한 성능 검증을 위하여 항공관측에 특화된 NO₂ 장비로 비교 시험해야 하나 아직 국내에서는 항공관측에 특화된 NO₂ 고속측정 장비가 없어 직접적인 비교를 실시하지 못하고 주로 지상관측에 많이 활용되는 CAPS 장비를 비교 대상으로 하였다.

3. 결 과

3.1 LCD 장비 교정

루미놀과 NO₂의 광반응 검출된 전기적 신호는 농 도(ppbv) 단위로 변환이 필요하고 이를 위해서 교정 과정이 필요하다. 앞서 언급된 바와 같이 루미놀은 NO₂만 아니라 오존에 의해서도 반응이 일어나므로



Fig. 3. Standard calibration curve of NO_2 (a) and O_3 (b) for the developed LCD instrument.

오존에 대한 교정 과정을 추가로 실시하였다. 모든 교정 과정은 항공관측과 동일하게 PCI를 이용하여 700 mb로 고정시켜 진행하였다. NO₂와 O₃ 농도 교 정은 표준가스, 제로에어 발생기 (111iQ zero air supply, Thermo Fisher Scientific, USA)와 다점교정기 (146iQ Multi-Gas Calibrator, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 실시하였다. 항공관측 실시 전 후 1개월 간격으로 실시한 제로 및 스팬 가스(50 ppbv) 교정에서 1 Hz 분석 기준 농도 차이는 각각 0.04 ppbv 와 1.1 ppbv 로 변동폭이 5% 이내로 일반적 인 관측장비의 성능과 유사하게 나타났다. LCD와 비 교하기 위해 NO₂ 교정과정은 표준가스(NO₂, 10.6 ppm)를 3~90 ppbv 범위 내에 순차적으로 희석시켜 진행하였다(그림 3(a)). NO, 교정 결과, 60 ppbv 이상 의 고농도에서 직선성이 떨어지고 감도가 저하되는 전형적인 액상반응 모형을 보였고, 이를 2차 다항식 으로 표현할 수 있었다. 개발장비의 검출한계 농도는 100 ppbv 정도로 평가되며 이보다 낮은 NO₂ 농도를 관측하기 위해서는 루미놀의 농도를 높이는 방법이 있으나 배경지역을 제외하고 본 연구와 같은 배출원 관측 목적으로는 적절한 최소 검출한계를 갖춘 것으 로 판단하여 추가적인 루미놀 반응액의 농도 조정은 실시하지 않았다(Di Carlo et al., 2013; Khang et al., 2013; Gaffney et al., 1999).

오존의 간섭영향을 평가하기 위해 별도의 오존 교 정과정을 진행하였다. 오존 교정기에서 발생시킨 14~200 ppbv 사이의 오존 농도에 대한 루미놀의 반 응성을 비교하였다(그림 3(b)). 같은 수준의 농도에 오존의 민감도는 NO2에 비교하여 20배 이하로 작았 다. 오존의 루미놀에 대한 민감도가 작기 때문에 매 우 높은 오존 농도수준(200 ppbv)까지도 NO, 교정과 정에서 두드러진 포화현상이 나타나지 않았다. 관측 된 NO,에서 오존의 농도를 정확히 차감하기 위해서 는 오존도 NO₂와 같은 채집주기(1 Hz)로 분석된 자 료가 필요하다. 하지만 본 실험에 사용한 오존 관측 장비는 지상관측용으로 최대 관측주기가 10초 정도 여서 NO₂에서 차감되는 오존의 농도가 실제 값을 반 영하지 못할 수 있다. 본 연구에서 장비의 평가 대상 인 배출원 주변 환경에서는 NO2에 비해 오존의 농도 가 낮아 문제가 되지 않지만 개발 장비를 일반적인 항공관측용도로 사용하기 위해서는 항공관측용 오존 관측장비의 도입과 사용을 통한 정확한 오존농도 산 정이 선행되어야 한다.

3.2 검출한계

개발된 LCD 장비는 비교에 사용된 CAPS NO₂ 분 석 장비와 크기와 무게가 유사하지만 전력량은 1/8 수준으로 소형 항공기의 제한된 전력을 훨씬 효율적



Fig. 4. Allan variance plot of LCD 1 Hz sampling rate data for developed LCD.

으로 사용할 수 있는 장점이 있다. CAPS 장비는 반응 안정화시간(Response time)이 30초 정도 소요되는 것으로 알려져 있으나 LCD의 검출 빈도는 1초 이하 로 설정이 가능하여 LCD가 고속관측에 훨씬 적합한 것으로 판단된다(표 2). LCD의 잡음과 검출한계를 파악하기 위해 알란 분산 (Allan variance)를 수행하 였다. 알란 분산은 관측한계에 가까운 시료에 대한 주어진 시료채집 주기에 따라 일정 시간 간격 내 농 도 신호의 분산값으로 정의된다. 일반적으로 백색 소 음이 우세한 자료에서 알란 분산이 평균의 분산과 동 일하고 평균의 분산이 검출한계에 대한 지표이므로 잡음과 검출한계를 평가하는데 유용하게 사용된다 (Werle et al., 1993; Allan, 1966). 그림 4는 LCD를 이 용하여 약 3시간 동안 배경농도 수준의 NO₂를 측정 한 자료로 알란 분산을 구한 결과이다. 초기 시료 채 집 주기 1초에서 검출한계는 70 pptv로 CAPS의 40 pptv보다 높다. 하지만 LCD 신호를 누적 평균하면 검 출한계는 CAPS와 유사해지며 최저 검출한계는 129 초 시료채집 주기에서 20 pptv로 나타났다.

3.3 항공관측 결과 비교

개발된 LCD 장비와 CAPS NO₂ 장비를 항공기에 동시에 탑재하여 장비 간 성능을 비교 분석하였고 고

Table 2. Specifications of CAPS and LCD for NO₂ detection.

Parameter	CAPS	LCD <20 pptv <70 pptv 1 sec
Zero drift	< 20 pptv	
Detection limit	<40 pptv	
Response time	< 30 sec	
Sample flow rate	0.9 LPM	0.9 LPM
Weight	14.7 kg	13.5 kg
Power	80 W	10W

속 항공관측의 적합성을 평가하였다. 시험 비행은 2022년 4월 15일 오전 8시 43분부터 11시 38분까지 한서대학교 Beechcraft KingAir-C90GT를 이용하여 국내 화력발전소와 산업 시설들이 밀집한 충남지역 을 다양한 고도 (약 380~1550 m)에서 실시하였다. 주 요 NO₂ 배출시설로 현대제철소, 당진석탄화력발전 소, 대산석유화학단지 및 태안석탄화력 발전소가 위 치하고 있으며, 이들 주변을 비행하며 각 점 오염원 에서의 NO₂ 배출량 추적에 개발장비의 적용성을 평 가하였다. 그림 5는 NO₂와 오존의 항공측정 결과로 LCD의 결과는 오존의 영향을 제거한 보정 결과이다. 두 장비의 시료채집 주기는 모두 1초 간격으로 설정 하였다. 항공관측 결과, 화력발전소 주변 굴뚝연기 측 정 시 NO₂ 농도는 증가하고 오존 농도는 감소하는 일반적인 배출원 인근의 NO₂와 오존의 역관계를 잘

740



Fig. 5. Overall temporal results of NO₂ and O₃ for the flight conducted on April 15, 2022.

나타내고 있다(Khang *et al.*, 2013; Luria *et al.*, 2003). LCD의 NO₂ 평균값은 4.29 ppbv로 CAPS의 평균값인 4.05 ppbv보다 약 6% 높게 관측되었지만 매우 유사한 공간 변화 경향을 보였다.

하지만 두 장비에서 산출된 NO2 농도는 정점을 이 루는 최고 농도 부분에서 차이가 확연히 나타났다. 점오염원의 영향을 직접 받는 고농도 구간에서 LCD 는 10~20% 정도 CAPS보다 높게 측정되었으며 각 정 점에서 농도 증가 시기가 CAPS보다 빠르게 나타났 다. 그림 6은 당진화력발전소 주변 상공에서 측정된 NO₂ 배출연기 관측결과의 일부를 확대한 것으로 LCD 농도가 CAPS보다 약 16초 먼저 농도가 증가하 는 것을 알 수 있다. CAPS에서의 측정 농도가 LCD보 다 늦게 반응하는 것은 CAPS내 NO2의 흡수가 일어 나는 광학 챔버의 부피가 수백 mL에 달해서 시료 기 체가 충분히 채워지는 시간이 필요하기 때문에 발생 하는 지연효과이다. 이와 같은 이유로 제작사는 CAPS에서 반응시간은 30초로 규정하고 있다. 하지 만 본 연구에서 개발된 LCD 반응셀 내부 부피는 0.9 mL 정도여서 시료 유입에 따른 반응이 거의 즉각적 으로 발생하여 항공기의 시료유입구부터 반응기까지 의 불용체적(dead volume)을 제외하고는 다른 지연



Fig. 6. Comparison of a sampled NO₂ plume for CAPS method (blue), luminol chemiluminescence method (red) and 16 second moving average result of luminol chemiluminescence method (orange).

효과가 거의 발생하지 않는 것이 가장 큰 장점이다.

이론적으로 LCD와 다르게 이동 평균을 통해 CAPS는 농도를 산출하기 때문에 LCD 측정결과를 CAPS의 지연시간만큼 이동 평균하면 CAPS와 유사 한 변화를 보여주어야 한다. 하지만 그림 6에서 LCD 측정값의 16초 이동 평균값과 CAPS 측정값은 농도 증가 시작 초기 10초간 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 10초 이후에는 LCD 16초 이동평균 측정 치와 CAPS 장비 간의 차이는 약 2% 내외로 매우 작



Fig. 7. Comparisons between original LCD measurements ((a), NO_2_LCD) and 16 second moving average of LCD measurements ((b), $NO_2_LCD_MA$) with CAPS measurements (NO_2_CAPS). Red dashed line indicates the 1:1 line. The vertically aligned data points within the blue box indicates the delayed response of CAPS instrument.

아졌다. 이와 같은 초기 농도측정의 차이는 CAPS의 불용체적에 소요되는 지연시간이외에도 주어진 관측 조건과 같이 거의 검출한계 정도의 낮은 농도가 초기 에 유입되면 일정 수준의 임계치 이상이 되어야 정상 적인 농도를 감지하는 흡광학적인 원리와 구조에 원 인이 있다. 이와 같은 지연시간과 반응시간이 긴 문 제는 분 단위 이상의 자료 분석을 수행하는 지상관측 에서는 거의 문제가 되지 않는다. 하지만 초 단위의 고속 항공관측에서는 치명적인 오류를 발생할 수 있 다. 특히 그림 6과 같이 관측 가능 구간이 몇 초에서 수십 초 이내의 폭이 좁은 연기 형태의 점오염원 배 출을 추적하는데 십초 이상의 지연시간과 반응시간 은 치명적이다. 또한 최대농도의 경우 지연시간만큼 평균하게 되면 원래보다 농도가 감소할 수밖에 없어 서 관측 농도를 실제보다 과소평가할 수 있다.

그림 7은 전체 기간 중 LCD와 CAPS에서 산출된 NO₂ 농도의 원자료 (a)와 LCD를 이동평균한 (b) 것 을 비교한 결과이다. 두 장비에서 산출된 원자료 농 도의 전반적인 경향은 비슷하나 세부적으로는 CAPS 의 지연시간 때문에 차이가 많이 나는 것을 다시 확 인할 수 있다. LCD의 이동평균을 적용할 경우 원자 료보다 두 장비의 상관성과 직선성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 하지만 차이가 많이 나는 구간이 여전히



Fig. 8. QQ plot for NO_2 measured by CAPS (blue) and LCD (red).

다수 존재한다. 차이가 큰 자료들은 무작위하게 나타 나는 것이 아니라 LCD농도가 빠르게 변화하지만 CAPS 관측 농도는 일정하게 유지되는 일련의 연속 적인 자료의 형태로 나타나는 특징을 볼 수 있다(그 림 7(b)의 파란 상자). 이는 앞에서도 언급된 바와 같 이 지연시간이 거의 존재하지 않는 LCD와 달리 CAPS는 시료의 지연시간 외에 반응안정화 시간이

더 소요되기 때문으로 추정된다. 일반적으로 CAPS 와 다른 지상관측장비들의 표준물질 교정절차에서 안정화시간으로 일정 농도에서 최소 수분 이상을 유 지하는 것을 추천하는 이유와 같다.

QQplot은 특정 자료의 중간값을 기준으로 동일한 확률간격인 분위수(quantiles)로 나누어 자료의 분포 를 파악하는 것으로 유사한 자료들 간 통계적인 차이 를 확인하고 평가하는데 유용하다. 하위 1분위수에 해당하는 낮은 농도구간에서는 LCD의 결과가 CAPS 보다 평균 약 0.65 ppbv 낮았고 하위 1분위수보다 높 은 농도 구간에서는 평균 0.57 ppbv 정도 높은 경향을 보였다. 농도 차이는 상위 1분위수 이상부터 점차 확 대되다 상위 4분위수 근처 구간에서 최대 약 4 ppbv 로 나타났다. 상위 분위수에서의 LCD와 CAPS 장비 의 농도차이는 이미 앞서 설명한 바와 같이 지연효과 와 반응시간에 따른 원인에 있다. 하지만 저농도 구 간에서의 CAPS 대비 LCD의 전반적인 낮은 농도는 개선이 필요한 부분이다. 1 ppbv 이하 농도이기 때문 에 오염원의 배출을 평가하는 데는 큰 문제가 되지 않지만 항공측정을 이용한 배경농도의 관측에는 중 요한 장애가 될 수 있기 때문이다. 검출한계를 개선 하면 저농도 구간에서의 과소평가가 개선될 가능성 이 크다. 지연시간을 최소화하기 위해서 루미놀 반응 셀의 크기를 최소화하였지만 약 2배 정도 셀부피를 더 키울 수 있는 여지가 있어서 반응면적을 2배 가까 이 넓혀 검출한계를 더 낮추는 것을 추후에 고려하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중 NO₂ 측정을 위해 루미놀 화학발광법(LCD)을 적용한 장비를 제작하였으며 이 장비를 항공기에 탑재하여 고속 항공관측 적합성을 평가하였다. 적절한 성능 검증을 위하여 NO₂ 항공관 측에 최적화된 장비를 대상으로 비교 시험해야 하나 국내에서는 항공관측에 특화된 NO₂ 측정장비를 이 용하여 비교할 수 없어 지상관측에 많이 활용하고 검 증된 CAPS 장비를 비교 대상으로 하였다.

LCD 장비와 CAPS 장비는 모두 동일한 교정장비 와 교정용 표준기체를 이용하여 항공측정에서 나타 나는 환경과 동일한 기압조건에서 교정하였다. 또한 루미놀의 오존반응의 영향을 제거하기 위해서 오존 에 대한 LCD의 교정을 실시하였다. 루미놀 광반응은 NO₂ 농도 60 ppbv까지는 농도와 광신호 사이에 선형 적인 관계를 보여 주었으나 그 이상에서는 액상반응 의 특징인 포화 양상을 보여주어 LCD의 적정 농도 관측 구간은 0~100 ppbv 사이로 평가된다. 오존의 LCD에 대한 민감도는 NO₂의 1/20 수준으로 NO₂ 농 도가 배출원영향을 직접적으로 받는 지역의 경우 큰 영향이 없으나 배경농도 관측에서는 NO₂ 측정에 영 향을 줄 수 있다.

개발된 LCD 장비는 CAPS 분석 장비와 비교하여 항공기에서 전력 사용량을 1/8 수준으로 낮출 수 있 었다. 또한 LCD 장비는 측정빈도를 1초 이하로 설정 이 가능하면서 검출한계는 70 pptv 수준으로 NO₂ 오 염원 추적 용도 등의 항공관측에 유용하게 사용할 있 다. 다만 추후 장거리 이동 및 배경농도의 항공관측 에 적절히 사용되기 위해서는 검출한계를 배경농도 수준인 약 20 pptv로 낮추어야 할 필요성이 있다. 2022년 4월 15일 충청남도 지역의 주요 산업 시설 주 위를 중심으로 항공관측을 수행한 결과, 지상측정으 로 널리 사용되는 CAPS 장비가 지연시간과 반응시 간이 수십 초가 소요되어 수 초의 짧은 시간에 나타 나는 농도의 변화를 측정하는 것이 어려운 반면에 개 발된 LCD의 경우 1초 시료 측정 간격의 고속 측정주 기에서도 안정적인 결과를 도출하였다. LCD를 이용 하여 고속 항공관측이 가능함에 따라 기존 장비의 문 제점인 최대농도의 과소평가 지연현상 등을 최소화 해서 시험 대상 지역에 위치한 대형 점오염원에서 배 출되는 고농도 NO2의 배출연기를 CAPS 대비 상대 적으로 실시간 정확하게 관측할 수 있었다.

본 연구에서 개발된 루미놀을 이용한 NO₂ 관측기 술은 부피, 전력사용량, 검출한계, 측정빈도, 반응성 등 여러 측면에서 항공관측, 특히 소형항공기에 최적 화된 방법으로 평가되었다. 그러나 오존의 방해 반응 으로 NO₂ 산정 농도를 과대평가할 수 있어서 고농도 오존이 존재하는 지역에서는 주의가 요구된다. 항공 관측은 다양한 오염 배출원의 실시간 현장 감시와 배 출 기준준수 여부, 오염물질 장거리 이동 파악 등에 더욱 활발히 사용될 가능성이 높아 NO₂의 항공관측 수요도 앞으로 증가할 것으로 기대된다. 이를 위해서 LCD NO₂ 장비의 지속적인 개선과 발전이 계속 요구 된다.

감사의 글

이 연구는 "동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기 술개발 사업" (2021M3G1A1086487)과 한국연구재 단-중견연구 (2022R1A2C201017911)의 지원으로 수 행되었습니다.

References

- Allan, D.W. (1966) Statistics of Atomic Frequency Standards, Proceedings of the IEEE, 54(2), 221-230. https://doi. org/10.1109/PROC.1966.4634
- Buchholz, B., Afchine, A., Ebert, V. (2014) Rapid, optical measurement of the atmospheric pressure on a fast research aircraft using open-path TDLAS, Atmospheric Measurement Techniques, 7(11), 3653-3666. https://doi.org/10.5194/AMT-7-3653-2014
- Clair, J.M.S., Swanson, A.K., Bailey, S.A., Hanisco, T.F. (2019) CAFE: A new, improved nonresonant laser-induced fluorescence instrument for airborne in situ measurement of formaldehyde, Atmospheric Measurement Techniques, 12(8), 4581-4590. https://doi.org/ 10.5194/AMT-12-4581-2019
- Cleary, P.A., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C. (2002) Laser-induced fluorescence detection of atmospheric NO₂ with a commercial diode laser and a supersonic expansion, Applied Optics, 41(33), 6950-6956, 41(33), 6950-6956. https://doi.org/10.1364/AO.41.006950
- Crutzen, P.J. (1979) The role of NO and NO₂ in the chemistry of

the troposphere and stratosphere, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 7, 443-472. https:// doi.org/10.1146/ANNUREV.EA.07.050179.002303

- Demerjian, K.L. (2000) A review of national monitoring networks in North America, Atmospheric Environment, 34(12-14), 1861-1884. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00452-5
- Fong, C., Brune, W.H. (1998) A laser induced fluorescence instrument for measuring tropospheric NO₂, Review of Scientific Instruments, 68(11), 4253. https://doi. org/10.1063/1.1148384
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Steele, H.D., Drayton, P.J., Hubbe, J. M. (1999) Aircraft measurements of nitrogen dioxide and peroxyacyl nitrates using luminol chemiluminescence with fast capillary gas chromatography, Environmental Science and Technology, 33(19), 3285-3289. https://doi.org/10.1021/ES981102G/ASSET/ IMAGES/LARGE/ES981102GF00006.JPEG
- Gerboles, M., Lagler, F., Rembges, D., Brun, C. (2003) Assessment of uncertainty of NO_2 measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO_2 European Directive, Journal of Environmental Monitoring, 5(4), 529-540. https://doi.org/10.1039/B302358C
- Gil, J., Lee, M., Han, J., Kim, J.-A., Kim, S., Guenther, A., Kim, H., Kim, S., Lee, S., Kim, D. (2018) Peroxyacetyl Nitrate and Ozone Enhancement at Taehwa Research Forest under the Influence of Seoul Metropolitan Area, Aerosol and Air Quality Research, 18(9), 2262-2273. https://doi.org/10.4209/AAQR.2017.11.0451
- Gordon, M., Li, S.M., Staebler, R., Darlington, A., Hayden, K., O'Brien, J., Wolde, M. (2015) Determining air pollutant emission rates based on mass balance using airborne measurement data over the Alberta oil sands operations, Atmospheric Measurement Techniques, 8(9), 3745-3765. https://doi.org/10.5194/AMT-8-3745-2015
- Gronoff, G., Robinson, J., Berkoff, T., Swap, R., Farris, B., Schroeder, J., Halliday, H.S., Knepp, T., Spinei, E., Carrion, W., Adcock, E.E., Johns, Z., Allen, D., Pippin, M. (2019) A method for quantifying near range point source induced O₃ titration events using Co-located Lidar and Pandora measurements, Atmospheric Environment, 204, 43-52. https://doi.org/10.1016/J.ATMO SENV.2019.01.052
- Gu, D., Wang, Y., Yin, R., Zhang, Y., Smeltzer, C. (2016) Inverse modelling of NOx emissions over eastern China: Uncertainties due to chemical non-linearity, Atmospheric Measurement Techniques, 9(10), 5193-5201.

https://doi.org/10.5194/AMT-9-5193-2016

- Han, J., Lee, M., Shang, X., Lee, G., Emmons, L.K. (2017) Decoupling peroxyacetyl nitrate from ozone in Chinese outflows observed at Gosan Climate Observatory, Atmospheric Chemistry and Physics, 17(17), 10619-10631. https://doi.org/10.5194/ACP-17-10619-2017
- Kebabian, P.L., Herndon, S.C., Freedman, A. (2005) Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy, Analytical Chemistry, 77(2), 724-728. https://doi.org/10.1021/AC048715Y/ASSET/IMAG-ES/LARGE/AC048715YF00005.JPEG
- Kelly, T.J., Spicer, C.W., Ward, G.F. (1990) An assessment of the luminol chemiluminescence technique for measurement of NO₂ in ambient air, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24(9), 2397-2403. https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90332-H
- Khang, B., Ahn, J.Y., Song, D., Lee, G. (2013) Application of a Gas Chromatography/Luminol Detection System for Peroxyacetyl Nitrate Airborne Measurement, Asian Journal of Atmospheric Environment, 7(2), 105-113. https://doi.org/10.5572/AJAE.2013.7.2.105
- Kim, J.Y., Ghim, Y.S., Lee, S.-B., Moon, K.-C., Shim, S.-G., Bae, G.-N., Yoon, S.-C. (2010) Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur in the yellow sea region: Significance of long-range transport in east Asia, Water, Air, and Soil Pollution, 205(1-4), 259-272. https://doi. org/10.1007/511270-009-0072-2/TABLES/4
- Kleffmann, J., Tapia, G.V., Bejan, I., Kurtenbach, R., Wiesen, P. (2013) NO₂ Measurement Techniques: Pitfalls and New Developments, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 120, 15-28. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5034-0_2
- Lee, G., Jang, Y., Lee, H., Han, J.-S., Kim, K.-R., Lee, M. (2008) Characteristic behavior of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Seoul megacity, Korea, Chemosphere, 73(4), 619-628. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.05. 060
- Lee, S., Choi, M., Choi, J., Son, J., Kim, S., Chang, L., Lee, S., Kim, J., Ban, S., Jang, S., Hwang, K. (2011) Research of the impact of Long-range Transboundary air pollutants from aircraft measurement and air quality modeling, Journal of Korea Society of Environmental Administration, 17(3), 161-172.
- Li, X., Brauers, T., Hofzumahaus, A., Lu, K., Li, Y. P., Shao, M., Wagner, T., Wahner, A. (2013) MAX-DOAS measurements of NO₂, HCHO and CHOCHO at a rural site in Southern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(4), 2133-2151. https://doi.org/10.5194/ACP-13-2133-2013

- Li, Y.Q., Demerjian, K.L., Zahniser, M.S., Nelson, D.D., McManus, J.B., Herndon, S.C. (2004) Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide at Whiteface Mountain using a dual tunable diode laser system, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 109(D16). https://doi.org/10.1029/2003JD 004091
- Luria, M., Imhoff, R.E., Valente, R.J., Tanner, R.L. (2003) Ozone yields and production efficiencies in a large power plant plume, Atmospheric Environment, 37(25), 3593-3603. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03) 00342-X
- Ma, Z., Deng, J., Li, Z., Li, Q., Zhao, P., Wang, L., Sun, Y., Zheng, H., Pan, L., Zhao, S., Jiang, J., Wang, S., Duan, L. (2016) Characteristics of NO_x emission from Chinese coalfired power plants equipped with new technologies, Atmospheric Environment, 131, 164-170. https://doi. org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.02.006
- Marley, N.A., Gaffney, J.S., White, R.V, Rodriguez-Cuadra, L., Herndon, S.E., Dunlea, E., Volkamer, R.M., Molina, L.T., Molina, M.J. (2004) Fast gas chromatography with luminol chemiluminescence detection for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate in the atmosphere, Review of Scientific Instruments, 75(11), https://doi.org/10.1063/1.1805271
- Matsumi, Y., Murakami, S.I., Kono, M., Takahashi, K., Koike, M., Kondo, Y. (2001) High-sensitivity instrument for measuring atmospheric NO₂, Analytical Chemistry, 73(22), 5485-5493. https://doi.org/10.1021/AC010 552F/ASSET/IMAGES/LARGE/AC010552FF00010. JPEG
- Nikitas, C., Clemitshaw, K.C., Oram, D.E., Penkett, S.A. (1997) Measurement of PAN in the Polluted Boundary Layer and Free Troposphere Using a Luminol-NO₂ Detector Combined with a Thermal Converter, Journal of Atmospheric Chemistry, 28(1), 339-359. https://doi. org/10.1023/A:1005898017520
- Nussbaumer, C.M., Parchatka, U., Tadic, I., Bohn, B., Marno, D., Martinez, M., Rohloff, R., Harder, H., Kluge, F., Pfeilsticker, K., Obersteiner, F., Zöger, M., Doerich, R., Crowley, J.N., Lelieveld, J., Fischer, H. (2021) Modification of a conventional photolytic converter for improving aircraft measurements of NO₂ via chemiluminescence, Atmospheric Measurement Techniques, 14(10), 6759-6776, https://doi.org/10.5194/ AMT-14-6759-2021
- Ryerson, T.B., Williams, E.J., Fehsenfeld, F.C. (2000) An efficient photolysis system for fast-response NO₂ measurements, Journal of Geophysical Research: Atmo-

spheres, 105(D21), 26447-26461. https://doi.org/10. 1029/2000JD900389

- Sadanaga, Y., Fukumori, Y., Kobashi, T., Nagata, M., Takenaka, N., Bandow, H. (2010) Development of a selective lightemitting diode photolytic NO₂ converter for continuously measuring NO₂ in the atmosphere, Analytical Chemistry, 82(22), 9234-9239. https://doi.org/ 10.1021/AC101703Z/ASSET/IMAGES/LARGE/AC-2010-01703Z_0004.JPEG
- Salmon, O.E., Shepson, P.B., Ren, X., He, H., Hall, D.L., Dickerson, R.R., Stirm, B.H., Brown, S.S., Fibiger, D.L., McDuffie, E.E., Campos, T.L., Gurney, K.R., Thornton, J.A. (2018) Top-Down Estimates of NO_x and CO Emissions From Washington, D.C.-Baltimore During the WINTER Campaign, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 123(14), 7705-7724. https://doi.org/10. 1029/2018JD028539
- Suzuki, H., Miyao, Y., Nakayama, T., Pearce, J.K., Matsumi, Y., Takahashi, K., Kita, K., Tonokura, K. (2011) Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site, Atmospheric Environment, 45(34), 6233-6240. https://doi.org/ 10.1016/J.ATMOSENV.2011.07.065
- Tian, X., Xie, P., Xu, J., Li, A., Wang, Y., Qin, M., Hu, Z. (2018) Longterm observations of tropospheric NO₂, SO₂ and HCHO by MAX-DOAS in Yangtze River Delta area, China, Journal of Environmental Sciences, 71, 207-221. https://doi.org/10.1016/J.JES.2018.03.006
- Villena, G., Bejan, I., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Kleffmann, J. (2012) Interferences of commercial NO₂ instruments in the urban atmosphere and in a smog chamber, Atmospheric Measurement Techniques, 5(1), 149-159. https://doi.org/10.5194/AMT-5-149-2012
- Wada, R., Sadanaga, Y., Kato, S., Katsumi, N., Okochi, H., Iwamoto, Y., Miura, K., Kobayashi, H., Kamogawa, M., Matsumoto, J., Yonemura, S., Matsumi, Y., Kajino, M., Hatakeya-

ma, S. (2019) Ground-based observation of lightninginduced nitrogen oxides at a mountaintop in free troposphere, Journal of Atmospheric Chemistry, 76(2), 133-150. https://doi.org/10.1007/S10874-019-09391-4

- Walter, D., Heue, K.P., Rauthe-Schch, A., Brenninkmeijer, C.A. M., Lamsal, L.N., Krotkov, N.A., Platt, U. (2012) Flux calculation using CARIBIC DOAS aircraft measurements: SO₂ emission of Norilsk, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 117, D11305. https:// doi.org/10.1029/2011JD017335
- Werle, P., Mücke, R., Slemr, F. (1993) The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS), Applied Physics B, 57(2), 131-139. https://doi.org/10.1007/BF 00425997

Authors Information

- 김정환(한국외국어대학교 환경학과 박사과정) (kimcwjh@hufs.ac.kr)
- 서범근 (한서대학교 환경연구소 연구부교수) (skyblue@gmail.com)
- 윤치성(한국외국어대학교 석사과정) (yooniebug@hufs.ac.kr)
- 김종호 (한서대학교 항공인프라시스템학과 정교수) (kimjh@hanseo.ac.kr)
- 안준영 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 연구관) (nierair@gmail.com)
- 배귀남 (한국과학기술연구원 초미세먼지 사업단 단장) (gnbae@kist.re.kr)
- 이강웅 (한국외국어대학교 환경학과 정교수) (gwlee@hufs.ac.kr)