Journal of Environmental Science International
32(5): 285~301; May 2023
pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2023.32.5.285

ORIGINAL ARTICLE

부산지역 광화학 오존 생성 regime 분석 - 수도권과 비교연구 (Ⅳ)

백승희[1] · 이효정[1),2)] · 김철희[1),2)*]
[1)]부산대학교 대기환경과학과 [2)]부산대학교 환경연구원

Analysis of Photochemical Ozone Formation Regime in Busan - Comparative Study on Busan vs. Seoul Metropolitan Area(Ⅳ)

Seung-Hee Baek[1)], Hyo-Jung Lee[1),2)], Cheol-Hee Kim[1),2)*]
[1)]Department of Atmospheric Sciences, Pusan National university
[2)]Institute of Environment Studies, Pusan National University

Abstract

This study analyzed characteristics of ozone (O_3) formation regimes in Busan over a period of recent five years (2015~2019) and compared the findings with those obtained in Seoul. We employed four observed variations: early morning commuting-hour (i.e., 06:00-09:00 LST) nitrogen dioxide (NO_2), peak-hour (i.e., 12:00-16:00 LST) O_3, 8-hour average O_3 (MDA8 O_3), and $\triangle O_3$ (=O_{3_max}- O_{3_min}) in Busan and Seoul. In addition, the NO_2-O_3 relation was assessed to interpret which of NO_x-limited or volatile organic compound (VOC)-limited was dominant. In Busan, the annual mean O_3 concentration was relatively higher than in Seoul, whereas there were fewer high-concentration days. The Pearson correlation coefficients (R) between Early morning-hour NO_2 and the Peak-hour O_3 was positive (but close to zero) in Busan and negative in Seoul. Likewise, the R between the Early morning-hour NO_2 and the $\triangle O_3$ showed a relatively considerable positive correlation (R=+0.4~0.5) in Busan, while a weak positive correlation (R=+0.1~0.2) in Seoul. From this result, it can be inferred that the O_3 formation regime in Busan was intrepreted to be nearly neutral or relatively closer to the NO_x-limited regime than Seoul, while Seoul to the VOC-limited regime. The study findings imply that O_3 control strategies should be applied differently in Busan and Seoul. The results here were inferred from surface NO_2 and O_3 observations, and the varification studies based on in-situ VOCs measurements would be needed.

Key words : Surface ozone, Ozone formation regime, NO_x-limited regime, VOC-limited regime

1. 서 론

대류권 오존(O_3)은 질소산화물(NO_x)과 휘발성 유기화합물(VOCs)의 햇빛 에너지에 의한 광화학 반응으로 생성되는 2차 대기오염물질이다. 인체가 O_3에 노출되면 호흡계, 심혈관계, 면역계 등 건강 문제가 유발될 수 있고, 기도와 폐의 기능에 실질적인 영향을 미친다 (EPA, 2006). 대류권에서 O_3의 광화학적 형성은 유기(RO_2) 또는 하이드로퍼옥실(HO_2) 라디칼(radical)에 의한 일산화질소(NO)에서 이산화질소(NO_2)로의 산화를 통해 진행되며(EPA, 2006), 그 생성 과정은 복잡하고 비선형적이다.

대류권 O_3의 광화학 반응을 통한 생성 과정에 있어서 직접적인 결정인자로는 그 전구물질(precursor)인

Received 2 December, 2022; **Revised** 4 May, 2023;
Accepted 4 May, 2023
***Corresponding author** : Cheol-Hee Kim, Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Busan 46241, Korea
Phone : chkim2@pusan.ac.kr
E-mail : +82-51-510-3687

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
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.

Table 1. Pearson correlation coefficients(R) between Peak-hour O_3 concentrations and two meteorological variables temperature and insolation, in Busan and Seoul areas.

Year	Temperature		Insolation	
	Busan	Seoul	Busan	Seoul
2015	+0.50	+0.72	+0.63	+0.68
2016	+0.48	+0.67	+0.64	+0.65
2017	+0.34	+0.65	+0.66	+0.71
2018	+0.38	+0.65	+0.59	+0.68
2019	+0.31	+0.63	+0.62	+0.69

*The p values were determined by a two-tailed t-test, and all values represent $p < 0.01$.

NO_x, VOCs의 배출 변화가 가장 중요한 것으로 잘 알려져 있다. 따라서 O_3 저감 정책은 O_3 생성 메커니즘(mechanism)인 O_3-NO_x-VOCs 광화학 반응 체인(photochemical reaction chain)에 기반하여 NO_x 또는 VOCs의 배출량 감소를 통해 결정하는데, 그 특성에 따라 오존 생성 체계(regime)를 NO_x-limited regime 또는 VOC-limited regime으로 구별한다. NO_x-limited regime 지역은 O_3의 전구물질인 NO_x 농도를 감소시키면 O_3 농도가 감소하는 regime이며, VOC-limited regime 지역은 VOCs 농도를 감소시키면 O_3 농도가 감소하는 regime으로서 NO_x 농도를 감소시키면 O_3 농도가 일정하게 유지되거나 NO_x의 적정효과(titration effect)가 감소되어 오히려 O_3 농도가 증가하기도 한다. 지역별 O_3 저감을 위해 그 전구물질인 NO_x나 VOCs 중 어떤 물질의 배출량을 더 많이 혹은 더 선제적으로 줄여야 효과적인지를 파악하는 것은 저감 정책적 접근과 연관되므로 전통적으로 O_3 연구에 있어서 중요한 이슈임을 알 수 있다.

우리나라를 포함한 동아시아 지역의 O_3 농도는 지속적인 증가 추세를 보이고 있으며(Li et al., 2020; Lee et al., 2021; Ma et al., 2021), 동아시아 주요 대도시 지역에서 O_3의 고농도 현상은 중요한 대기 환경문제로 부각되고 있다. 최근까지 우리나라 대도시 지역 또한 O_3 농도가 꾸준히 증가하는 추세를 보였다(Yeo and Kim, 2021). 특히 부산지역은 1998년부터 2018년까지 국내에서 O_3 농도가 가장 높은 대도시이며(MOE, 2021), 현재까지 지속적인 증가 추세를 보이고 있다. 과거 16년간(2001년~2016년) 부산지역 O_3 농도는 +0.40 ppb/yr의 증가율이 계산되었고 특히 2010년 이후에 +0.81 ppb/yr의 증가율이 계산되어 전체 기간 평균 증가율의 약 2배로 가파른 농도 상승이 확인되었다(Kang et al., 2019). 부산지역의 이러한 증가 추세의 O_3 특성은 배출 특성뿐만 아니라 기상과 지형 등 지역적 특성이 반영된 결과로 해석된다. 즉, 부산지역은 우리나라 최대 항구 도시로서 선박 배출 등 비도로 이동오염원에 의한 다량의 NO_x 배출이 발생하며 그 발생 지역이 해안선을 따라 위치해 있고, 산악 지형이 많은 지리적 특성과 해륙풍, 산곡풍 등 국지적 기상 특성이 독특함을 고려하였을 때, 타 지역과 다른 고유한 O_3 생성 특성 연구가 특별히 필요하다고 할 수 있다.

국내 O_3 연구의 경우 지역별 오존 생성 regime 관련하여 수도권 지역의 O_3 농도 저감에 대한 분석적 연구는 상대적으로 활발하였으나, 부산을 포함한 동남권역에 대한 O_3 저감 방법 연구는 많지 않았다. 또한 지금까지의 O_3 저감 연구 방법들은 지상 실측 자료 기반이 아닌 위성 기반 자료, 3차원 대기질 모델링 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 위성 기반 연구의 경우 HCHO와 NO_2의 비율(Formaldehyde Nitrogen Ratio; FNR) 등 오존 생성 regime을 진단할 수 있는 indicator를 이용한 연구가 주를 이루었다(Du et al., 2022; Itahashi et al., 2022; Lee et al., 2022; Wasti and Wang, 2022). 또한 대기 중의 O_3 전구물질 저감효과를 실험으로 확인하는 것은 쉽지 않으므로 3차원 대기질 모델을 이용하여 그 입력 자료인 전구물질 배출량을 줄여서 수치 모델링된 O_3 농도 결과를 확인하는 광화학 모델 기반 연구가 대부분을 차지하였다(Li et al., 2012; Li et al., 2013; Campbell et al., 2015). 그러나 지상 측정 자료 분석을 통한 진단적 regime 판단 연구는 많지 않았는데 이는 실제 O_3 전구물질을 정책적으로 저감하는 실험을 수행하지 않는 한 다양한 종류의 VOCs의

Table 2. Person correlation coefficient(R) between Peak-hour O_3 concentrations and Early morning-hour NO_2 concentrations (E-P), and $\triangle O_3$ concentrations against Early morning-hour NO_2 concentrations (E-D) in Busan and Seoul areas.

Year	E-P Correlation Coefficients		E-D Correlation Coefficients	
	Busan	Seoul	Busan	Seoul
2015	+ 0.15 (p = 0.005)*	- 0.14 (p = 0.007)*	+ 0.45 (p <0.001)*	+ 0.19 (p <0.001)*
2016	+ 0.05 (p = 0.032)	- 0.11 (p = 0.046)	+ 0.41 (p <0.001)*	+ 0.16 (p = 0.002)*
2017	+ 0.12 (p = 0.018)	- 0.17 (p <0.002)*	+ 0.46 (p <0.001)*	+ 0.11 (p = 0.034)
2018	+ 0.17 (p = 0.001)*	- 0.23 (p <0.001)*	+ 0.48 (p <0.001)*	+ 0.05 (p = 0.039)
2019	+ 0.17 (p = 0.001)*	- 0.16 (p =0.002)*	+ 0.50 (p <0.001)*	+ 0.19 (p <0.001)*

* The p values were obtained a two-tailed t-test, and asterisks(*) represent p values < 0.01,

자료수집이 쉽지 않기 때문에 측정 자료에서 이를 증명하기는 쉽지 않기 때문이다. 그러나 O_3와 NO_x 자료는 VOCs와는 달리 그 특성이 잘 알려진 오염물질로서 장기간에 걸친 자료의 수집이 가능하므로 O_3와 NO_x의 실측치를 대상으로 O_3 regime 특성을 살펴보는 것은 지역 O_3의 저감 정책을 도출하기 위한 기초 연구가 될 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 최근 5년간(2015년~2019년) 부산과 서울지역에서 측정된 O_3 농도와 그 전구물질인 NO_x 농도 자료로부터 지역별 광화학 시간 변화 특성을 살펴보았고 이를 통해 최근 O_3 변화 경향과 광화학적 특성을 해석하였으며, 나아가 지상 O_3와 NO_x 측정 자료로부터 부산과 서울 두 지역의 오존 생성 regime의 특성을 진단하는 분석적 연구를 시도하였다. 이러한 지역별 농도의 시공간적 변동과 오존 생성 regime 분석 연구를 통해 부산과 서울지역의 O_3 농도 특성을 심도 있게 파악할 수 있을 뿐만 아니라 지역 특성을 반영한 도시별 O_3 고농도를 효율적으로 저감할 수 있는 방안을 도출하는데 중요한 기초 자료가 될 수 있을 것으로 기대해 본다.

2. 연구방법

2.1. 분석영역 및 자료

부산과 서울지역의 지표 O_3 농도 특성과 오존 생성 regime을 비교 분석하기 위하여 두 지역에서 측정된 대기질 농도 자료와 기상 관측 자료를 모두 사용하였다. 분석 기간은 2015년 1월 1일부터 2019년 12월 31일까지 5년이다. 2020년 이후 기간은 2020년 초 COVID-19 확산에 의한 사회적 거리두기 정책으로 인해 전세계 주요 대도시에서 대기오염물질 배출량의 급격한 변화가 있었던 기간이므로(Mahato et al., 2020; Sicard et al., 2020) 본 연구에서는 사용하지 않았다. 대기질 농도 자료는 부산과 서울지역의 도시 대기 측정망(Air Quality Monitoring Station; AQMS) 자료로서 지점별 1시간 단위의 O_3, NO_2 측정 농도 자료(KEC, 2019)를 지역별로 평균하여 이용하였다. 두 지역의 도시 대기 측정망은 2019년 대기환경 연보 기준으로 부산 22지점, 서울 25지점의 측정소가 운영되고 있다. 대기질 농도 자료로부터 기상 효과를 배제하고 광화학 효과만을 선별적으로 사용하기 위하여 기상 관측 자료인 종관기상관측소(Automated Synoptic Observing System; ASOS)에서 1시간 단위로 관측된 기온, 일사량 자료(KMA, 2019)를 이용하였다. Fig. 1에 부산과 서울지역 도시 대기 측정망 및 종관기상관측소의 위치 분포를 나타내었다.

2.2. 연구 방법

부산과 서울지역의 O_3 변동 추세를 비교하기 위해 분석 기간(2015년~2019년)의 O_3 농도의 측정소별 시간 자료를 최근 5년간 연도별, 월별로 지역 평균하여 연도별 평균 농도, 고농도 일수와 월별 평균 농도를 계산하였다. 5년간의 O_3 고농도 발생일은 일 최대 8시간 평균(Maximum Daily Average 8h; MDA8) O_3 농도가 2018년 대기환경 기준을 적용하여 60 ppb를 초과한 날로 선정하였다. MDA8 O_3 농도는 1시부터 24시까지 하루 17개의 8시간 이동평균 농도 값 중 가장 높은 값으로 계산된다(EPA, 2006). 또한, 연도별 Peak-hour O_3, MDA8 O_3, $\triangle O_3$의 평균 농도를 계산하여 두 지역의 주간 O_3 특성을 비교, 분석하였다. 아울러, 부산과 서울지역의 주간 O_3 생성에 대한 광화학

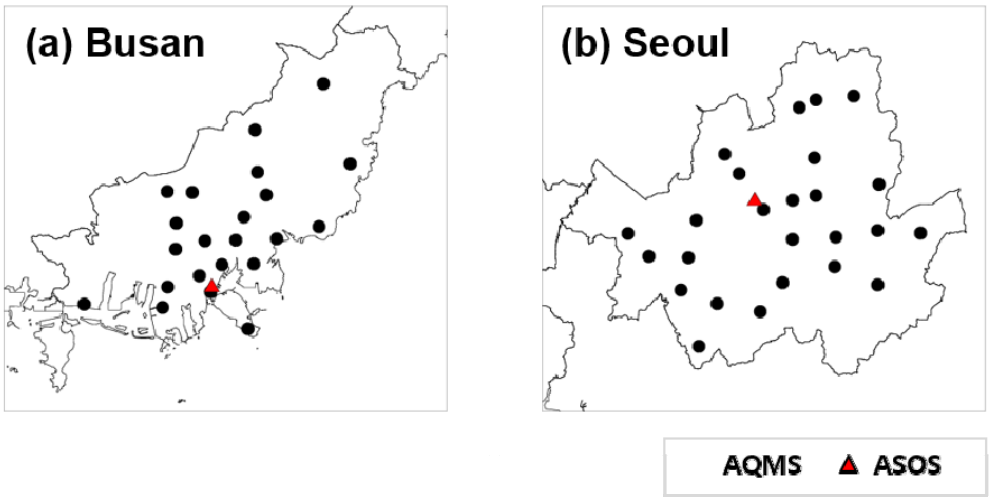


Fig. 1. Locations of Air quality monitoring station(AQMS) and Automated synoptic observing system(ASOS) in (a) Busan and (b) Seoul area, respectively.

반응의 영향 정도를 알아보기 위해 연도별 기상 변수들과 Peak-hour O_3 농도와 가장 연관성이 큰 기온과 일사량 자료를 이용하여 선형 회귀 분석을 수행하였고, 통계적 검증을 위하여 유의수준은 $p<0.05$에서 분석하였다. 사용한 기상 자료는 Peak-hour 시간대에 대하여 평균한 값을 사용하였다.

Fig. 2는 서울지역을 기준으로 5년간(2015년~2019년) 시간별 NO_2와 O_3의 시간 평균 농도의 일변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 출근 시간인 약 6시부터 9시까지 NO_2 농도가 증가한 반면, O_3 농도는 동일 시간대에 소폭 감소하다가 12시부터 16시에 급격히 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 NO_2 증가에 따른 O_3 농도의 시간변화를 추적함으로써 지역별 NO_2 농도 변화(증가)에 따른 O_3의 민감도를 통계적으로 분석하여 두 농도간 상대적 특성을 유추함으로써 두 지역의 오존 생성 regime을 추적하였다. 오존 생성 regime은 그 전구물질인 NO_x의 조절에 따라 구별할 수 있고, 실제 증가된 전구물질의 양을 결정하는 것이 중요한 인자이므로 본 연구에서는 다양한 방법으로 오존 생성 regime 추론을 시도하였다.

본 연구에서는, NO_2 농도 변화가 심한 아침 6시부터 9시까지의 시간대를 이른 아침 시간(Early morning-hour)으로, 그리고 광화학 반응에 의한 O_3 생성이 활발한 시간인 12시부터 16시까지를 피크 시간(Peak-hour)으로 규정하여 NO_2와 O_3의 상호 연관성을 통계적으로 분석함으로서 부산과 서울의 지역별 오존 생성 regime 특성을 해석하였다. 먼저 Early morning-hour NO_2 평균 농도와 Peak-hour O_3 평균 농도를 기반으로 하되, 그 시점의 일 중 증가량 즉, $\triangle O_3$ 농도와의 상관성도 추가하여 분석하였다. Fig. 2는 Early morning-hour와 Peak-hour에 따른 서울-부산지역 평균 NO_2와 O_3의 변화 경향을 나타낸 그림이다. 여기서 $\triangle O_3$ 농도는 Peak-hour O_3 평균 농도에서 O_3 비피크 시간인 Early morning-hour O_3 평균 농도를 뺀 값으로써, 야간 생성된 오존 농도를 제외한 순수하게 당일 주간동안 광화학 반응에 의해 생성된 O_3 농도라고 해석할 수 있다.

본 연구에서는 Early morning-hour NO_2 농도와 Peak-hour O_3 농도의 상관분석을 'E-P 상관분석'으로 명명하였으며, 또한 $\triangle O_3$ 농도 특성을 동시에 살펴보기 위하여 Early morning-hour NO_2 농도와 $\triangle O_3$ 농도의 상관분석을 'E-D 상관분석'으로 명명하였다. 상관분석은 일반적으로 사용되는 피어슨 상관 계수(Pearson correlation coefficient)를 사용하였고, 통계적 검증을 위한 유의수준은 $p<0.05$ 이하의 범위에서 분석하였다. E-P 상관분석을 통해 Early morning-hour NO_2의 증감에 따른 Peak-hour O_3의 증감을 추적함으로써 오존 생성 regime을 추정하였다. E-P 상관분석 결과에서 음(-)의 상관관계가 나타나면 Early morning-hour NO_2 농도가 높을수록 Peak-hour O_3

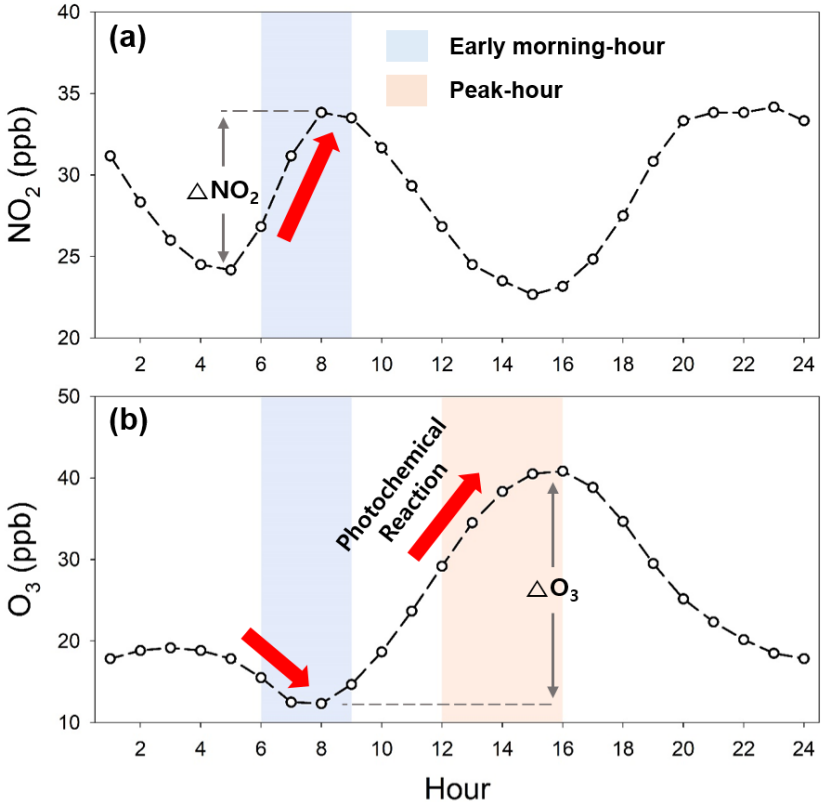


Fig. 2. Schematic outline of the method used in this study based on diurnal variations of (a) NO_2 and (b) O_3 concentrations.

농도가 낮다는 것을 의미하므로 이를 VOC-limited regime의 특성이 상대적으로 우세한 것으로 해석하였다(Li et al., 2013; Chang et al., 2020). E-D 상관분석은 Early-morning NO_2 농도가 실제 주간 광화학 반응에 의한 O_3 생성량에 대한 영향을 정량적으로 분리하여 지역간 오존 생성 regime을 추정하였다. 즉, E-D 상관분석 결과에서 양(+)의 상관관계가 나타날수록 주간 O_3 생성에 대한 광화학 반응의 기여도가 높다는 것으로 해석할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. O_3 농도 특성 분석

기상 조건은 O_3의 생성, 수송 및 소멸 과정에 밀접하게 관여하며 O_3의 시공간적 분포에 중요한 영향을 미친다(Dueñas et al., 2002; Tu et al., 2007). 일반적으로 기온과 일사량이 높을 때 활발한 광화학 반응으로 O_3의 고농도 현상이 발생하는 것으로 잘 알려져 있다(Pugliese et al., 2014; Wang et al., 2017). 본 연구에서는 부산과 서울지역의 주간 O_3 생성에 대한 광화학 반응의 영향 정도를 통계적으로 파악함과 아울러 연도별 Peak-hour O_3 농도와 기상 변수들의 상관성을 종합적으로 분석하였다.

Table 1에 부산과 서울지역의 연도별 Peak-hour의 O_3와 기온, 일사량의 피어슨 상관 계수(R)를 나타내었다. 상관분석 결과에서 모두 유의 수준이 모두 $p < 0.05$로 나타나 95%의 신뢰수준을 만족하였다. Peak-hour O_3과 기온의 상관 계수는 부산 약 0.31 ~ 0.50, 서울 약 0.63 ~ 0.72로 나타났으며, 일사량과의 상관계수는 부산 약 0.59~0.66, 서울 약 0.65~0.71로 나타났다. 부산과 서울지역 모두 기온, 일사량과 강한 양(+)의 상관성을 보였고 지역적으로는 서울이 부산지역보다 더 강한 양의 상관관계를 나타냈다. 두 지역 모두 Peak-hour의 O_3 농도 증가에 대한 기온, 일사량의

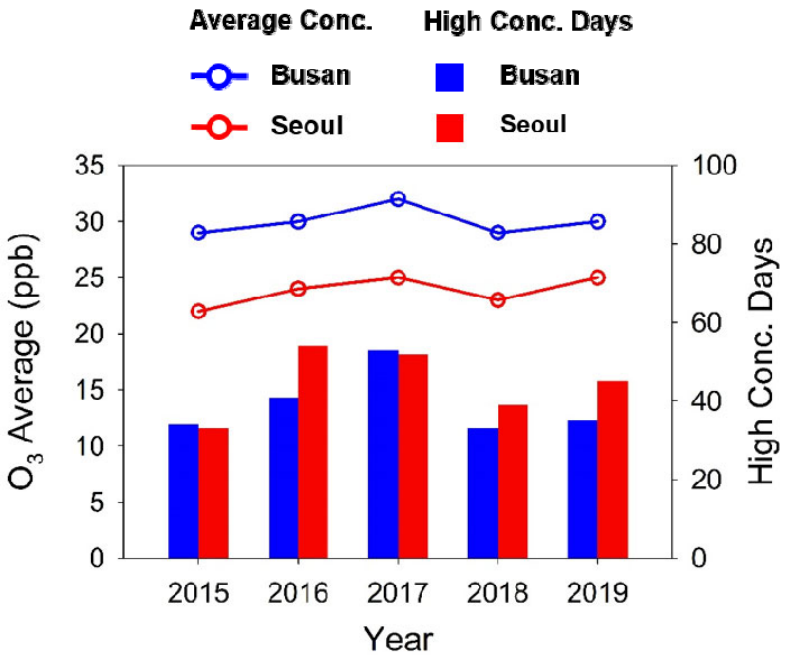


Fig. 3. Annual variations of O_3 concentrations with frequencies of high O_3 concentration days in Busan and Seoul metropolitan area.

기여가 크고, 특히 서울지역이 주간 O_3 생성에 대한 광화학 반응의 영향도가 더 높다는 것을 확인할 수 있다. 다만 지역적으로 서울지역이 부산에 비하여 상대적으로 기온과 일사량에 대한 상관성이 높다는 것은 서울지역의 O_3 농도가 여름철에 집중되는 반면, 부산지역은 타 계절에도 O_3 농도가 높아질 수 있음을 반증하는 결과로 해석할 수 있고 지역적 특성으로 볼 때 부산의 비여름철 O_3 농도 증가 가능성을 잘 보여준다고 할 수 있다.

Fig. 3에 부산과 서울지역 O_3의 연도별 평균 농도와 고농도 발생 일수를, Fig. 4는 두 지역 O_3의 연도별 평균 농도를 도시 대기 측정망 지점별로 나타낸 그림이다. 평균 농도는 부산은 약 30.0 ppb, 서울은 약 23.8 ppb의 농도 수준을 보였으며, 부산이 서울지역보다 약 6.2 ppb 높게 나타났고, 두 지역 모두 증가하는 추세를 보였다. 고농도 발생 일수는 부산은 연간 약 39.2일, 서울은 약 44.6일로, 서울이 부산지역보다 약 5.4일 더 높게 나타났다. 다수의 선행연구에서 다량의 NO_x 배출이 예상되는 교통량이 많은 도심 측정망에서는 저농도의 O_3 분포를, 도시 외곽지역 및 연안 측정망에서는 상대적으로 고농도의 O_3 분포를 보였는데(Sillman, 1999; Ghim and Chang, 2000; Kang et al., 2019), 두 지역 모두 이러한 특성과 일치하는 경향을 확인하였다. Fig. 4의 O_3 공간 분포에서 부산과 서울지역 모두 도심 측정망에서 저농도의 O_3 분포를 보였으며 이는 두 지역 공통적으로 교통량이 많은 도심지의 고농도 NO_x 배출에 기인한 titration effect로 인해 O_3 농도가 낮게 나타난 것으로 추정된다. 반면 도시 외곽지역 및 연안 측정망에서 상대적으로 고농도의 O_3 분포를 보였으며, 특히 해안가에 위치한 부산은 서울지역에 비해 상대적으로 고농도의 O_3 분포를 보였다. 이는 부산지역은 상대적으로 활발한 해륙풍 등 국지순환에 의한 O_3의 재순환 효과와 아울러 해양으로부터 기원한 O_3 배경농도가 높게 추정되는 반면, 서울은 활발한 광화학 O_3 생성 반응으로 지역 O_3 농도가 더 급격하게 변동하는 도심지 특성을 더 많이 보였기 때문으로 해석하였다.

Fig. 5는 부산과 서울지역의 연도별 연평균 Peak-hour O_3 농도, MDA8 O_3 농도, $\triangle O_3$ 농도를 나타낸 그림이다. Peak-hour O_3 농도와 MDA8 O_3 농도는 두 지역 모두 차이가 크지 않고 그 경향과 수준이 유사하게

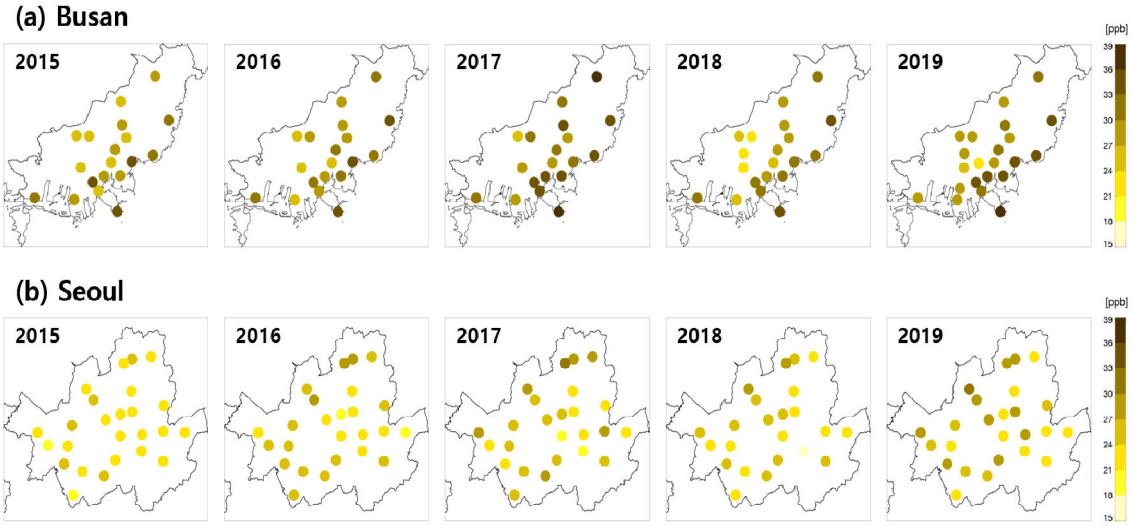


Fig. 4. Spatial distributions of annual mean O_3 concentrations from AQMS in (a) Busan and (b) Seoul area, respectively.

나타났으며, 하루 중 O_3 Peak-hour인 12시~16시에 가장 높은 O_3 농도가 크게 기인한 것으로 판단된다. Peak-hour O_3 농도와 MDA8 O_3 농도는 부산은 약 40.6 ppb, 서울은 약 36.9 ppb 수준을 유지하며, 부산이 서울지역보다 Peak-hour에 더 높은 농도 특성을 보였다. $\triangle O_3$ 농도는 부산은 약 19.9 ppb, 서울은 약 23.1 ppb의 농도 수준을 보이며, 서울이 부산보다 약 3.2 ppb 높게 나타났다. 이는 서울은 부산지역에 비해 O_3 비피크 시간인 Early morning-hour O_3 농도에 대한 Peak-hour의 O_3 농도가 더 급격하게 증가하는 경향을 가진 것으로 확인되었다(Fig. 5).

Fig. 6은 부산과 서울지역의 O_3와 그 전구물질인 NO_2의 월별 평균 농도를 나타낸다. 부산의 경우 서울지역에 비해 O_3 농도는 평균적으로 약 6.1 ppb 높은 수준을 보였다. 부산은 5월에 약 42.8 ppb로 최고 농도를, 12월에 약 18.6 ppb로 최저 농도를 보였으며, 따라서 월평균 최고-최저 농도 차이는 약 24.2 ppb로 나타났다. 반면 서울은 6월에 약 38.0 ppb로 최고 농도를, 12월에 약 10.4 ppb로 최저 농도를 보였으며, 그 차이는 약 27.6 ppb로 부산지역보다 소폭 높게 나타났다. 두 지역 모두 O_3 농도는 늦봄에서 초여름까지 높고 겨울철에 낮은 계절적 특성을 보였고, 계절간 편차는 서울이 부산보다 상대적으로 높게 나타났음을 알 수 있다. 여름철은 부산과 서울지역 모두 O_3 농도가 급격하게 감소하는 형태를 보였으며 이는 북반구 중위도 지역의 청정 해양경계층에서 나타나는 전형적인 양상이다(Winkler, 1988; Oltmans and Levy, 1994; Shin et al., 2007). 또한 오존은 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 오염물질로서 상대적으로 기온과 일사량이 높은 여름철에 농도가 가장 높은 양상으로 나타나야 하지만 여름철 장마 등 기상 조건에 의한 습성침적 효과와 운량 증가에 따른 광화학 반응 감소 효과(Chung and Chung, 1991; Vellingiri et al., 2015; Kim et al., 2018; Li et al., 2018; Wie and Moon, 2018)에 의해 봄철에 비해 여름철에 두 지역 O_3 농도는 모두 낮은 수준으로 나타났다. 따라서 두 지역간 월평균 농도차는 여름철이 아닌 봄철과 겨울철에서 큰 차이를 보였고, 오히려 2월이 지역 간 가장 큰 연평균 농도차(약 10.4 ppb)를 유발하였다는 것은 주목할 만하였다.

NO_2의 경우 O_3와 달리 서울이 부산지역에 비해 평균적으로 약 9.8 ppb 높은 농도 수준을 보였다. 부산은 12월에 약 24.6 ppb로 최고 농도를, 8월에 약 14.4 ppb로 최저 농도를 보였으며, 그 차이는 약 10.2 ppb로 나타났다. 반면 서울은 3월에 약 36.6 ppb로 최고 농도를, 8월에 약 20.4 ppb로 최저 농도를 보였으며, 그 차이는 약 16.2 ppb로 나타났다. 두 지역 모두 NO_2 농도는 겨울철과 봄철에 높고 여름철에 낮은 계절적 특성을 보였고, 계절간 편차는 서울이 부산지역보다 높게

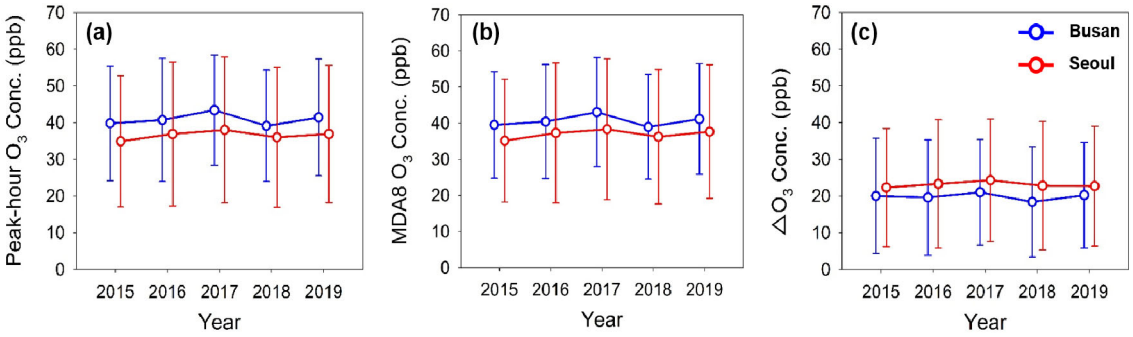


Fig. 5. Annual variations of (a) Peak-hour, (b) MDA8, (c) $\triangle O_3$ concentrations in Busan and Seoul areas.

나타났는데, 이는 대기 중 농도가 상대적으로 더 높은 서울지역에서 습성 침적량 또한 많은 것으로 해석할 수 있다(Park and Lee, 2001).

Fig. 7은 2015년부터 2019년까지 평균한 부산과 서울지역의 지역별 O_3와 그 전구물질인 NO_2 농도의 일변화를 나타낸 그림이다. O_3의 경우, 부산이 서울지역에 비해 평균적으로 약 6.0 ppb 높은 농도 수준을 보였다. 두 지역 모두 O_3 농도의 일주기 패턴은 약 14시~16시에 피크에 도달하여 최대 농도 수준을, 약 8시에 다량의 교통량으로부터 배출되는 NO_x의 O_3 titration effect로 인해 최소 농도 수준을 보였다(Lee et al., 2008). 부산은 8시에 약 19.2 ppb로 최저 농도를, 14시와 15시에 약 42.7 ppb로 최고 농도를 보였으며, 그 차이는 약 23.5 ppb로 나타났다. 서울은 8시에 약 12.3 ppb로 최저 농도를, 16시에 약 40.8 ppb로 최고 농도를 보였으며, 약 28.5 ppb의 차이를 보였다. $\triangle O_{3\ max\text{-}min}$ 농도(일 최고 농도와 일 최저 농도 차)는 서울이 부산지역보다 약 5.0 ppb 더 높게 나타났다. 이는 서울지역에서 광화학 반응으로 자체 생성되는 오존량이 부산보다 높고 반면 부산은 서울에 비해 상대적으로 재순환 및 해양 기원 배경 농도 등 자체 광화학 생성 요인보다는 지역 특성 혹은 외부 요인이 더 크게 기여하였음을 유추할 수 있다(Oh et al., 2006).

NO_2의 경우, 교통량이 많은 서울이 부산지역에 비해 평균적으로 약 9.5 ppb 높은 농도 수준을 보였고, 두 지역 모두 두 번의 피크에 도달하는 강한 일주기 패턴을 보였다. 출근 시간의 첫 번째 피크는 두 지역 모두 교통량 증가와 이로 인한 차량의 NO_x 배출 증가가 주원인으로 발생하였음을 알 수 있으며, 그 이후 대기경계층 발달로 인한 활발한 연직 혼합 과정과 함께 광화학 반응에 의한 O_3 생성에 NO_2 농도가 참여함으로써 농도가 감소하였음을 유추할 수 있다. 퇴근 시간의 교통량 증가에 의해 NO_x는 증가하였고 야간 얕은 대기경계층 내의 안정한 대기에서 순환하지 못하고 축적되어 두 번째 피크가 발생하였음을 알 수 있다(Lin et al., 2008). 이후 야간의 NO_x의 titration effect로 인한 야간의 농도 감소로 이어졌고, 야간의 이러한 titration effect 경향은 부산보다 서울지역에서 상대적으로 더 크게 나타난 것으로 판단된다(Fig. 7b).

광화학 반응과 연관된 이러한 대기오염물질의 일변화 변동성 패턴은 때때로 대기의 국지 순환 또는 단기간 기상학적 효과에 의해 변동이 영향을 받는 것으로 보고되었으나(Pudasinee et al., 2006; Costabile and Allegrini, 2007), 다른 외국 여러 도시에서 확인되는 대도시의 광화학적 일변화 현상은 우리나라 대도시에서도 기본적인 패턴으로 최근까지 유지되고 있는 것으로 확인되었다(Sanchez et al., 2007; Han et al., 2011).

3.2. O_3 생성 regime 비교

부산과 서울지역의 연도별 각 일평균(365일) 농도에 대한 연도별, 도시별 Early morning-hour NO_2 평균 농도와 Peak-hour O_3 농도간의 E-P 상관분석과 E-D 상관분석을 수행하였다. 먼저 연도별, 도시별 계산된 피어슨 상관계수의 통계적 유의성을 살펴보기 위하여 각 피어슨 상관 계수의 p value를 통계적으로 계산하여 Table 2에 요약하였다. 그 결과 E-P 및 E-D 두 상관분석에서의 p value는 대부분 0.01 이하로 나타났으나(Table 2), 부산의 2016-2017년 E-P 분석 결과와

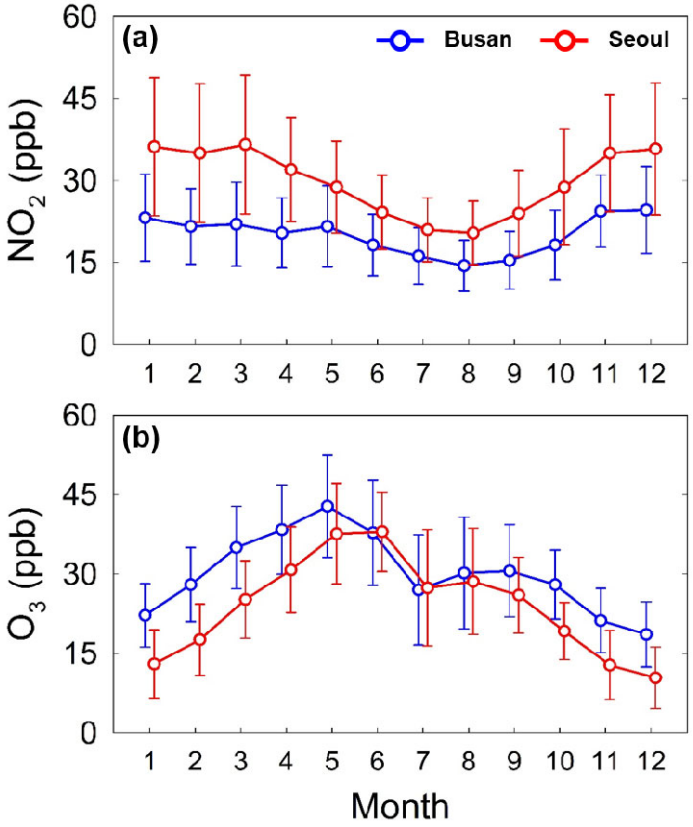


Fig. 6. Monthly variations of (a) O_3 and (b) NO_2 concentrations averaged over the period of 2015~2019 in Busan and Seoul areas.

서울의 2017-2018년 E-D 분석 결과에서는 일부 p value가 0.01을 초과하였다. 그러나 전반적으로 p value 0.05를 초과하지 않는 것으로 나타남에 따라 모든 연도별 도시별 통계적인 유의 수준은 $p<0.05$로서 95%의 신뢰수준을 만족하는 것으로 나타났다.

3.2.1. E-P 상관분석

Fig. 8에 부산과 서울지역의 연도별 각 일평균(365일) 농도에 대한 관측소별 Early morning-hour NO_2 평균 농도와 Peak-hour O_3 평균 농도의 상관성을 계산하여 공간 분포로 나타내었고(Fig. 8a, Fig. 8b), 지역별 모든 측정소에 대하여 Early morning-hour NO_2 농도에 대한 Peak-hour O_3 농도의 분포를 산포도로 제시하였다(Fig. 8c, Fig. 8d). 그림에서 알 수 있듯이 부산지역 R 값은 최근 5년간 모두 약 +0.05~+0.17로 모두 양(+)의 상관관계를 보였으나 그 값은 크지 않았다. 부산지역 각 개별 측정소별로 살펴보면, 2015년 R 값이 -0.23~+0.27에서 2019년에는 -0.15~+0.38으로 나타났고, 이는 2015년 대비 2019년에 양의 경향성이 커지는 것을 확인할 수 있다. 양의 상관관계는 Early morning-hour NO_2 농도가 높을수록 Peak-hour O_3 농도가 높다는 것을 의미하므로 이 결과로부터 부산지역은 NO_2의 배출량 저감 효과는 O_3 농도의 감소로 연결될 수 있는 것으로 추론이 가능하나, 그 값이 크지 않으며 또한 때로는 음의 상관관계를 보이고 있는 경우도 있어서, 부산지역의 경우 보다 정교한 VOCs 실측 연구를 기반으로 하는 관련 연구 저감효과 분석 추가 연구가 필요해 보인다.

반면 서울지역의 R 값은 약 -0.11~-0.23으로 음(-)의 상관관계가 나타났고 또 연도별로 모두 음의 상관관계를 보였다. 개별 측정소별로 봤을 때, 2015년 R 값이

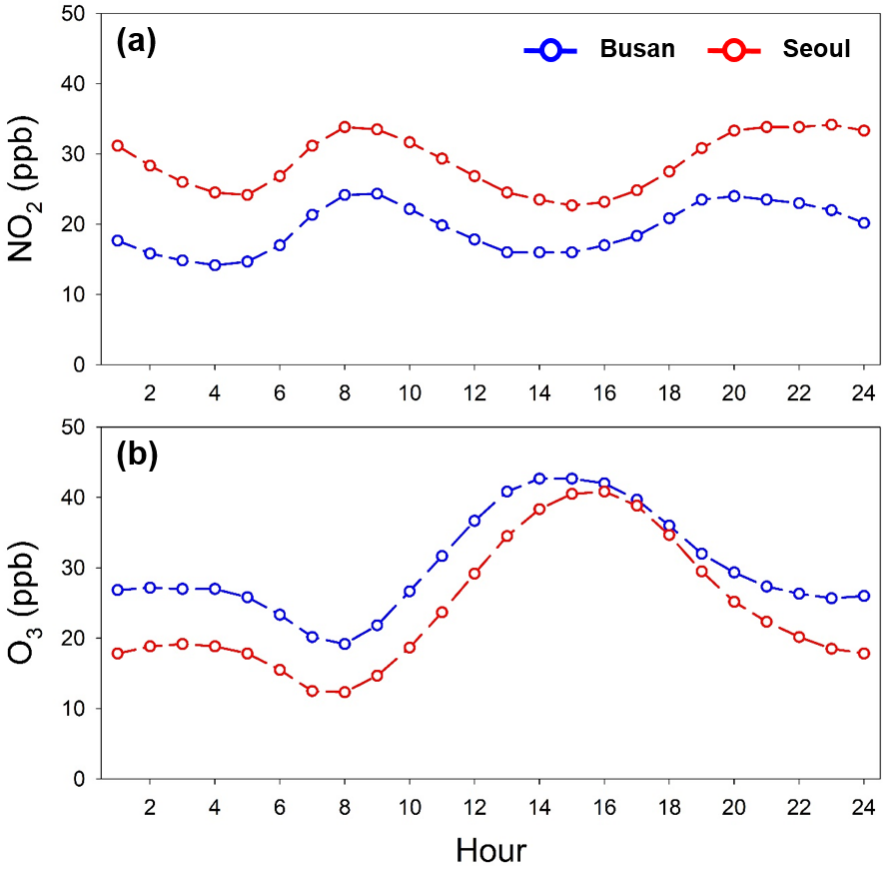


Fig. 7. Diurnal variations of (a) O_3 and (b) NO_2 concentrations in Busan and Seoul areas.

-0.25 ~ +0.05에서 2019년 R 값이 -0.32 ~ -0.01로 나타났고, 2015년 대비 2019년에 음의 경향성이 더 커지는 것을 확인할 수 있다. 음의 상관관계는 Early morning-hour NO_2 농도가 낮을수록 Peak-hour O_3 농도가 높다는 것을 의미한다. 이 결과로부터 서울지역은 NO_2가 감소하면 O_3 농도가 오히려 증가할 수 있다는 추론이 가능하며 따라서 오존 저감을 위한 NO_x 저감정책은 오히려 역효과를 가져오는 것으로 해석할 수 있다.

3.2.2. E-D 상관분석

Fig. 9에 부산과 서울지역의 연도별 각 일평균(365일) 농도에 대한 측정소별 Early morning-hour NO_2 평균 농도와 $\triangle O_3$ 농도의 상관성에 대한 공간 분포를 나타내었으며(Fig. 9a, Fig. 9b), 지역별 모든 측정소를 대상으로 Early morning-hour NO_2 농도 대비 $\triangle O_3$ 농도의 분포를 피어슨 상관 계수(R)과 함께 산포도로 제시하였다(Fig. 9c, Fig. 9d). E-D 상관계수에 대한 유의수준(Table 2)에서도 연도별 유의 수준이 $p<0.05$로 나타나 95%의 신뢰수준을 만족하였다. Fig. 9에서 부산과 서울지역 모두 양의 상관관계를 보인 것은 Early morning-hour NO_2 농도가 높을수록 $\triangle O_3$ 농도가 높다는 것을 의미하고, Early morning-hour NO_2 농도가 당일 자체 광화학 반응에 의해 생성된 O_3에 긍정적으로 기여한다는 것을 의미한다. 특히 부산지역에서 R 값이 약 +0.41 ~ +0.50으로 서울지역보다 상대적으로 더 강한 양의 상관관계를 보였으며, 서울지역에서는 매우 약한 양의 상관관계를 보임을 알 수 있다. 측정소별로는, 2015년 부산지역의 R 값이 -0.05 ~ +0.57에서 2019년 +0.31~+0.69로 나타나서, 2015년 대비 2019년에 양의 경향성이 커지는 것을 확인할

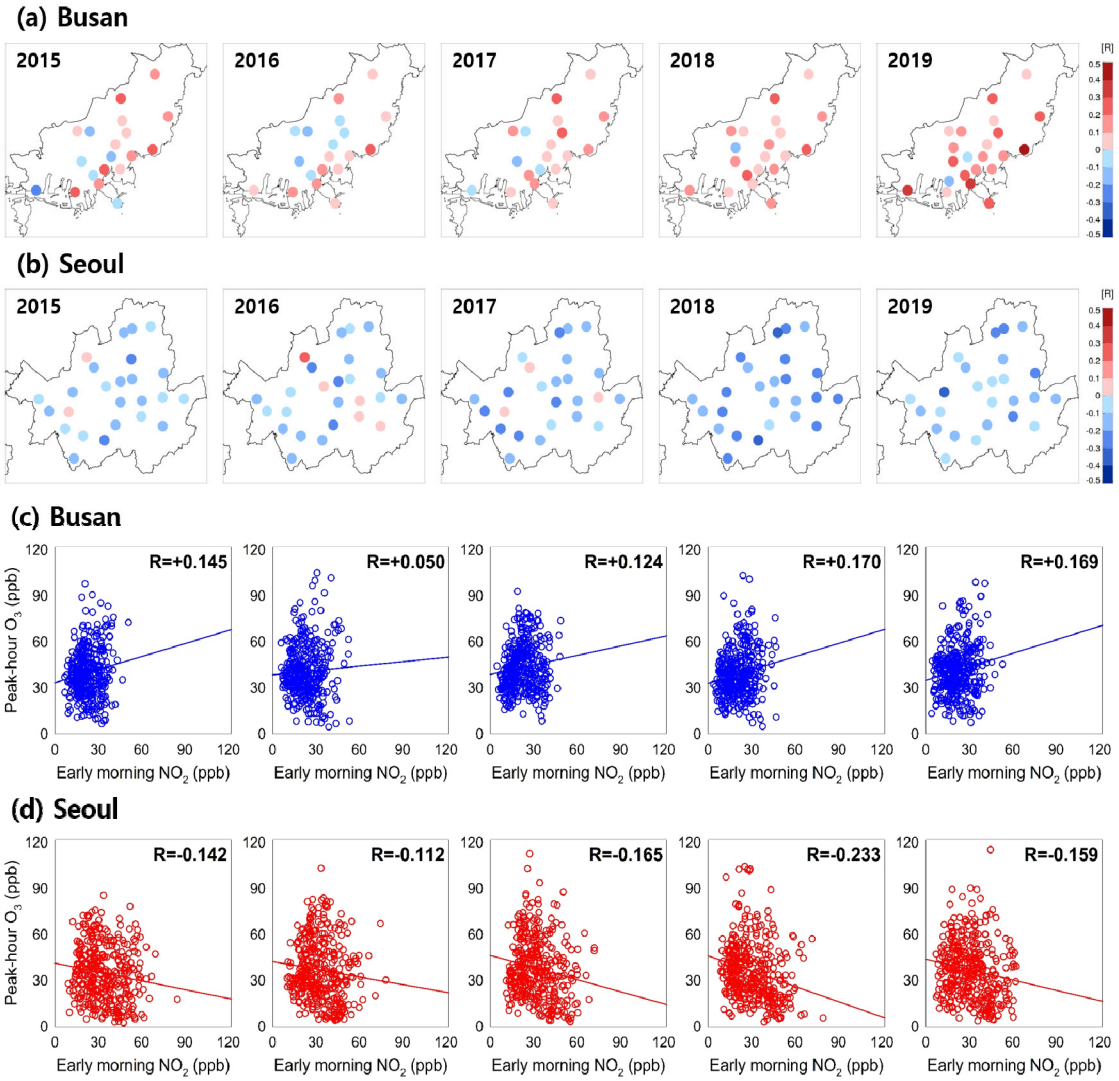


Fig. 8. Distributions of Peak-hour O_3 concentrations against Early morning-hour NO_2 concentrations at AQMS in (a) Busan and (b) Seoul areas, and also shown are scatter diagrams of Peak-hour O_3 vs. Early morning-hour NO_2 concentrations with Pearson correlation coefficients(R) in (c) Busan and (d) Seoul.

수 있다. 따라서 부산지역에서 이렇게 최근으로 올수록 강한 양의 상관관계를 보이는 것은 Early morning-hour NO_2 농도 증가가 당일 광화학 반응에 의한 O_3 생성에 기여도가 큰 것으로 해석된다. 반면 서울지역의 R 값은 약 +0.05 ~ +0.19로 상대적으로 훨씬 약한 양의 상관관계를 보였으며, 측정소별로는 2015년 +0.02 ~ +0.35에서 2019년 -0.06 ~ +0.31로 나타났고, 2015년 대비 2019년에 서울지역은 양의 경향성이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 최근으로 올수록 더 약한 상관관계를 보이는 것으로 볼 때, 서울지역은 당일 광화학 반응에 의한 O_3 생성에 Early morning-hour NO_2 농도의 기여도가 부산지역에 비해 훨씬 적어지는 것으로 해석할 수 있다.

이상의 E-P와 E-D 상관분석 결과를 종합하면, 부산

지역의 경우 E-P 및 E-D 모든 분석에서 모두 양의 상관계수를 보임에 따라 Early morning-hour NO_2 농도는 Peak-hour O_3 농도와 야간에 생성된 농도를 배제한 당일 주간 광화학 생성된 O_3 농도에 대해 기여도가 상당부분 존재하는 것으로 해석하였다. 그러나 부호가 양의 값을 보이지만 여전히 낮은 상관계수값과 산포도가 넓게 분포하는 것으로 볼 때 중립 regime으로 해석할 수 있을 것으로 판단되나, 평균적으로 볼 때 양의 상관계수가 최종 도출됨에 따라 본 연구에서는 부산지역은 서울지역에 비해 NO_x-limited regime에 근접해 있는 상태로 해석될 여지가 많으며, 이는 출근 시간 NO_x 배출량 저감을 통해 주간 O_3의 광화학 생성 반응을 어느 정도 감소시킬 수 있을 것이라고 추론할 수 있다. 그러나 서울지역은 E-P 및 E-D 분석 결과가 서로 상반되는 기울기를 보이고 있으며, 같은 양(+)의 기울기를 도출한 E-D 분석 결과에서도 부산지역보다 서울지역의 기울기가 상대적으로 매우 낮은 상관계수 값을 보였다(Fig. 9). 특히 서울지역의 경우 Early morning-hour NO_2 농도는 Peak-hour O_3 농도에 모두 부정적으로 기여하며 야간 생성된 농도를 배제한 당일 주간 광화학 생성된 O_3 농도에 대해 기여도가 상대적으로 적은 것으로 해석하였다. 즉 출근 시간 NO_x 배출량 저감은 오히려 주간 O_3의 광화학 생성 반응을 증가시킬 수 있을 것이라고 추론할 수 있으며, 따라서 서울지역은 O_3 농도 조절을 위해서는 NO_2 농도를 통해 조절하기 보다는 VOCs 농도를 조절함으로써 더 효과적으로 O_3 농도를 저감할 수 있는 VOC-limited regime인 것으로 해석하였고 이는 기존 연구결과와도 일치하는 경향을 확인하였다.

결론적으로 본 연구에서는 부산지역은 VOCs 농도만이 아닌 NO_2의 농도 또한 조절함으로써 O_3 농도가 서울에 비해 훨씬 더 효과적으로 저감시킬 수 있을 것으로 추론하였다. 그러나 E-P와 E-D 산포도 분석에서 알 수 있듯이 상관관계가 강하지 않고 산포도가 넓게 분포하고 있어서 그 효과를 단정하기 위한 더 많은 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다. 서울지역의 경우 Early morning-hour NO_2 농도는 Peak-hour O_3 농도에 부정적으로 기여하며 야간 생성된 농도를 배제한 당일 주간 광화학 생성된 O_3 농도에 대해 기여도가 상대적으로 적은 것으로 해석하였다. 즉 출근 시간 NO_x 배출량 저감은 오히려 주간 O_3의 광화학 생성 반응을 증가시킬 수 있을 것이라고 추론할 수 있으며, 결과적으로 부산지역과 대조적인 오존 생성 regime, 즉 VOC-limited regime인 것으로 해석할 수 있다. 따라서 서울지역은 O_3 농도 조절을 위해서는 NO_2 농도를 조절하는 것보다 VOCs 농도를 조절함으로써 O_3 농도를 더 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 유추할 수 있고 이는 기존 연구결과와도 일치하는 경향을 보였다. 그러나 본 연구의 결과는 단순 지상 측정망의 두 오염물질, 즉 O_3와 NO_2만을 대상으로 분석한 결과로서 추가적인 상세 분석이 요구된다. 따라서 본 연구와 별개로 환경부에서 관리하는 광화학 측정망에서 측정되는 종별 56종 VOCs 자료의 장기 측정 결과를 추가 분석하면 본 연구의 결과를 상호 검증할 수 있을 것으로 판단된다.

마지막으로 동북아시아에서의 미세먼지 저감에 따른 $PM_{2.5}$ 농도는 감소 추세이나 O_3의 증가 추세는 COVID-19 기간에도 계속되어 왔다. 이에 따라 $PM_{2.5}$-O_3 상호 영향 연구가 관심사로 떠오르고 있다. 특히 고농도 O_3 발생시 $PM_{2.5}$ 저감에 따른 대기화학적 효과 혹은 동북아시아 대기 산화력(atmospheric oxidative capacity)에 관한 연구가 최근의 주요 연구 주제로 등장하고 있으며(Cheng et al., 2016; Jia et al., 2017; Lu et al., 2019; Chu et al., 2020), 동북아시아에서의 대기 산화력은 O_3의 전구물질과 상당한 연관성 해석이 요구되는 바, 도시별 O_3의 광화학 생성 regime 진단은 더욱 중요해지고 있다. 국내에서는 최근 미세먼지 저감을 위한 비상저감 조치 혹은 계절관리제를 도입하고 그 효과를 분석하는 연구가 많아지고 있다. 이는 대부분 차량 통제를 통한 NO_x 배출량 저감 효과를 확보하기 위한 행정조치로서 매우 실현 가능하며 실용적이라 할 수 있다. 동일한 측면에서 O_3의 경우 역시 차량 통제를 이용한 저감 가능성이 연구되어야 하며, 이는 결국 차량의 배출량 민감도가 도시별로 충분히 검토되어야 할 것으로 판단된다. 이러한 배경에서 본 연구는 최근 측정된 자료로부터 오존 생성 regime을 해석하였다는 점에서 그 연구 방법과 결과가 중요한 기초자료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 COVID-19 발생 이전인 2015년부터 2019년까지(5년간)의 측정 자료로부터 부산지역 O_3 농도와 연관된 최근 지역 특성을 분석하였고 그 결과를

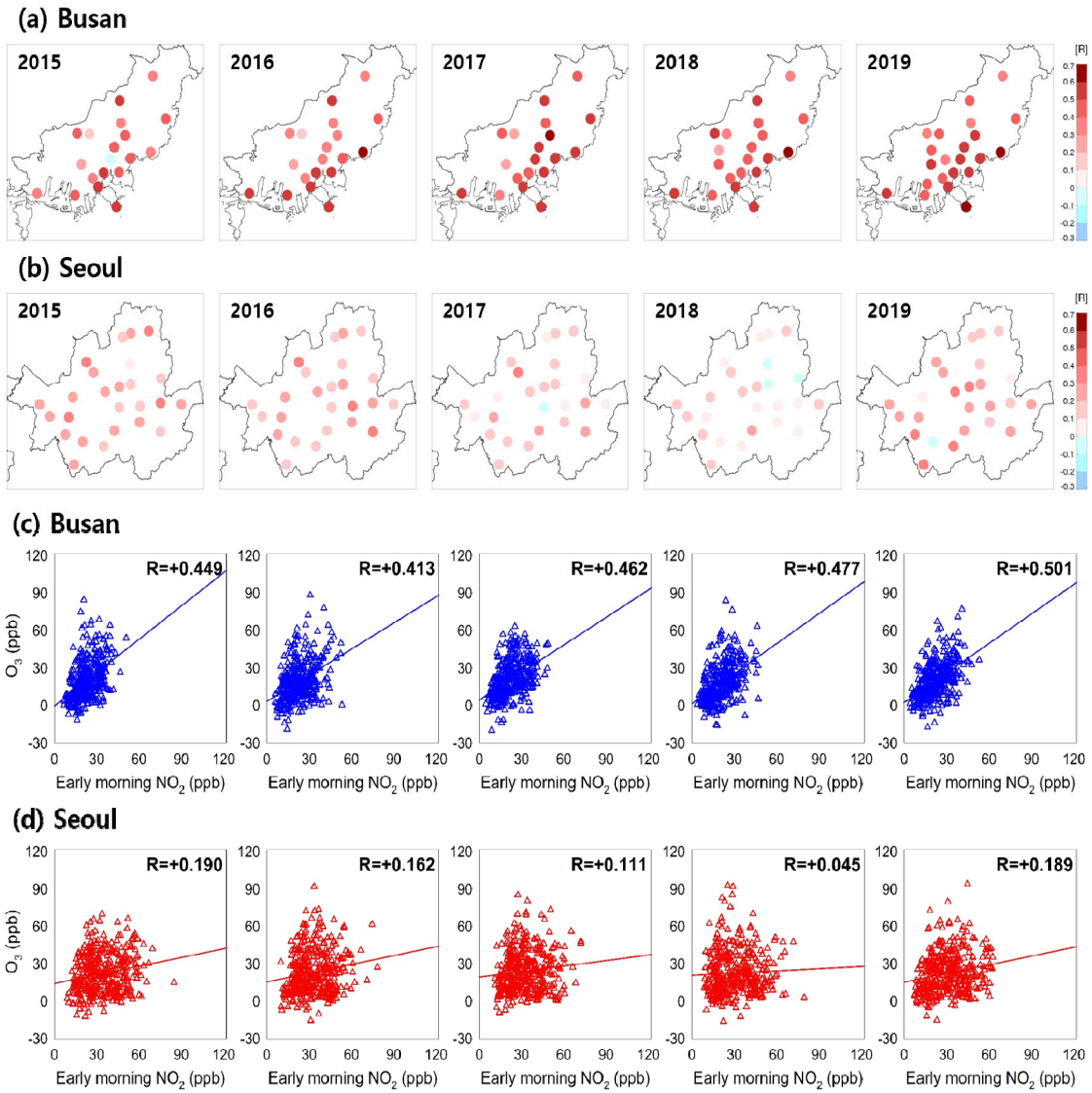


Fig. 9. Distributions of $\triangle O_3$ concentrations against Early morning-hour NO_2 concentrations at AQMS in (a) Busan and (b) Seoul areas, and also shown are scatter diagrams of $\triangle O_3$ vs. Early morning-hour NO_2 concentrations with Pearson correlation coefficients(R) in (c) Busan and (d) Seoul.

수도권(서울) 지역과 비교하였다. 특히 측정된 O_3 전구물질인 NO_2의 증감 경향으로부터 부산과 서울지역의 지역별 광화학 오존 생성 regime 해석을 시도하였고 그 결과로부터 지역별 합리적인 O_3 저감 방법을 도출하고자 하였다.

부산과 서울 두 지역의 측정된 O_3 농도의 지역 특성을 분석한 결과, O_3 연평균 농도는 부산과 서울지역보다 높은 농도 수준을 보였으나, 고농도 발생 일수는 서울이 부산지역보다 더 높게 나타났으며, 부산과 서울지역 모두 증가하는 추세를 보였다. Peak-hour O_3와 MDA8 O_3 평균 농도는 두 지역 모두 차이가 크지 않고 그 경향과 수준이 유사하게 나타났으며, 하루 중 O_3

Peak-hour인 12시~16시에 가장 높은 O_3 농도가 크게 기인한 것으로 보인다. $\triangle O_3$ 평균 농도는 서울이 부산지역보다 높은 농도 수준을 보였다. 이는 해안가에 위치한 부산지역은 해양으로부터의 외부 유입 등에 기원한 O_3 배경농도가 높게 추정되는 반면, 상대적으로 교통량이 많아 다량의 NO_x 배출이 발생하는 서울지역은 활발한 광화학 반응에 의한 자체 광화학 O_3의 생성 반응으로 더 급격하게 변동하기 때문으로 판단된다.

부산과 서울지역 모두 늦봄에서 초여름까지 높고 겨울철에 낮은 계절적 특성을 보였고 계절 간 편차는 서울이 부산지역보다 높게 나타났다. 여름철은 두 지역 모두 O_3 농도가 급격하게 감소했고 두 지역의 평균 농도 수준이 유사하게 나타났다. 이는 우리나라 종관 특성인 여름철 장마에 의한 O_3와 그 전구물질의 침적 효과와 운량 증가에 의한 광화학 반응 감소 효과에 기인한 것으로 판단된다.

두 지역 O_3 생성 regime을 판단하기 위하여 E-P 상관분석을 시행한 결과, 부산지역은 R 값은 약 +0.05 ~ +0.17으로서 양의 상관관계를 보였으며, 측정소별로는 2015년 R 값이 -0.23 ~ +0.27에서 2019년 R 값이 -0.15 ~ +0.38로 나타났고 2015년 대비 2019년에 양의 경향성이 커지는 것을 확인할 수 있다. 서울지역은 R 값은 약 -0.11~-0.23으로서 약한 음의 상관관계를 보였으며, 측정소별로는 2015년 R 값이 -0.25~+0.05에서 2019년 R 값이 -0.32 ~ -0.01로 나타나서 2015년 대비 2019년에 음의 경향성이 커지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 부산지역은 NO_2 배출량 감소가 O_3 농도 저감에 상대적으로 더 효과적일 수 있으나 서울지역은 NO_2 감소가 O_3 농도 저감에 효과적이지 않음을 시사한다.

E-D 상관분석을 시행한 결과, 두 지역 모두 양의 상관관계를 보였다. 부산지역은 R 값은 약 +0.41~+0.50으로서 강한 양의 상관관계를 보였으며, 측정소별로 2015년 -0.05~+0.57에서 2019년 +0.31~+0.69로서 2015년 대비 최근으로 올수록 양의 경향성이 더 커지는 것을 확인할 수 있다. 서울지역은 R 값이 약 +0.05~+0.19로서 약한 양의 상관관계를 보였으며, 측정소별로 2015년 R 값이 +0.02~+0.35에서 2019년 R 값이 -0.06~+0.31로 나타나서 2015년 대비 최근에는 양의 경향성이 더 작아지는 것을 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 부산지역은 당일 광화학 반응에 의한 O_3 생성에 Early morning-hour NO_2 농도의 기여도가 크며, 서울지역은 부산지역에 비해 상대적으로 작아서 NO_2 농도보다는 VOCs의 농도 저감이 더 효과적일 수 있다는 결과를 도출하였다. 이러한 상관분석 결과로부터 부산지역은 서울지역에 비해 상대적으로 NO_x-limited regime에 가까운 것으로 해석하였으나, 낮은 상관계수와 넓게 분포한 상관관계 산포도를 통해 볼 때, O_3 저감을 위한 NO_x 배출량 저감 효과는 크게 나타나지는 않을 것으로 해석되며, 이러한 불확도를 극복하기 위한 추가적인 다양한 연구가 필요해 보인다. 보다 더 상세한 결과는 광화학 측정망에서 측정되는 종별 VOCs 자료를 이용하여 OPE(Ozone Production Efficiency) 분석 등 다양한 분석을 통해 이를 검증하여야 가능할 것으로 판단된다. 반면 서울지역은 부산지역에 비하여 상대적으로 VOC-limited regime 지역으로 추론하여서 부산지역과 달리 NO_2보다는 VOCs 농도를 조절함으로써 O_3 농도를 더 효과적으로 조절할 수 있을 것으로 해석하였으며, 이는 기존 연구 결과와도 일치하는 경향을 보였다.

본 연구에서는 부산지역의 COVID-19 발생 이전 O_3의 경향, 지역 특성, 생성 regime을 수도권 지역과 비교하여 O_3와 연관된 지역 특성들을 다각적으로 분석하였다. O_3는 광화학 반응으로 생성되는 2차 오염물질로서 그 저감 방법을 특정하기에는 많은 다른 분석적 기법과 연구가 필요해 보인다. 다만 본 연구에서는 모델링 결과가 아닌 실제 측정된 O_3와 NO_2의 자료에 기반하여 그 저감 방법의 실효성을 상대적으로 검토하였다는 점에서 중요하며 이후 이를 검증하기 위한 3차원 화학 수송 모델(three dimensional chemical transport model) 연구 등 추가적인 연구가 필요해 보인다. 특히 O_3 생성 반응이 활발한 여름철 사례 분석, 즉 고농도 사례에 대한 지역적 광화학 특성을 잘 고려한 정교한 모델링 연구는 매우 효과적일 수 있다. 즉, 모델의 입력자료인 O_3 전구물질의 배출량을 순차적으로 줄였을 경우 O_3 농도 증감에 3차원 모델이 어떻게 그리고 얼마나 영향을 주는지에 대한 정량적 민감도 실험을 수행하고 그 결과를 보다 면밀하게 분석하여 향후 본 연구의 결론을 검증해 나갈 예정이다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입

니다(No. 2020R1A6A1A03044834). 본 논문을 세심하게 심사해 주신 심사위원분들께 감사드립니다.

REFERENCES

Campbell, P., Zhang, Y., Yahya, K., Wang, K., Hogrefe, C., Pouliot, G., Knote, C., Hodzic, A., San Jose, R., Perez, J., Guerrero, P. J., Baro, R., Makar, P., 2015, A multi-model assessment for the 2006 and 2010 simulations under the air quality model evaluation international initiative (AQMEII) phase 2 over North America: Part I. Indicators of the sensitivity of O_3 and $PM_{2.5}$ formation regimes, Atmos. Environ., 115, 569-586.

Chang, L. S., Choi, J. Y., Son, J., Lee, S., Lee, D., Jo, Y. J., Kim, C. H., 2020, Interpretation of decadal-scale ozone production efficiency in the Seoul metropolitan area: implication for ozone abatement, Atmos. Environ., 243, 117846.

Cheng, Y., Zheng, G., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z., Gao, M., Zhang, Q., He, K., Carmichael, G., Pöschl, U., Su, H., 2016, Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China, Sci. Adv., 2, e1601530.

Chu, B., Ma, Q., Liu, J., Ma, J., Zhang, P., Chen, T., Feng, Q., Wang, C., Yang, N., Ma, H., Ma, J., Russell, A. G., He, H., 2020, Air pollutant correlations in China: secondary air pollutant responses to NO_x and SO_2 control, Environ. Sci. Technol. Lett., 7, 695-700.

Chung, Y. S., Chung, J. S., 1991, On surface ozone observed in the Seoul metropolitan area during 1989 and 1990, J. Korean Soc. Atmos., 7, 169-179.

Costabile, F., Allegrini, I., 2007, Measurements and analyses of nitrogen oxides and ozone in the yard and on the roof of a street-canyon in Suzhou, Atmos. Environ., 41, 6637-6647.

Du, X., Tang, W., Cheng, M., Zhang, Z., Li, Y., Li, Y., Meng, F., 2022, Modeling of spatial and temporal variations of ozone-NO_x-VOC sensitivity based on photochemical indicators in China, J. Environ. Sci., 114, 454-464.

Dueñas, C., Fernández, M. C., Cañete, S., Carretero, J., Liger, E., 2002, Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, Sci. Total Environ., 299, 97-113.

Ghim, Y. S., Chang, Y. S., 2000, Characteristics of ground-level ozone distributions in Korea for the period of 1990-1995, J. Geophys. Res. Atmos., 105, 8877-8890.

Han, S., Bian, H., Feng, Y., Liu, A., Li, X., Zeng, F., Zhang, X., 2011, Analysis of the relationship between O_3, NO and NO_2 in Tianjin, China, Aerosol Air Qual. Res., 11, 128-139.

Itahashi, S., Irie, H., Shimadera, H., Chatani, S., 2022, Fifteen-year trends (2005-2019) in the satellite-derived ozone-sensitive regime in East Asia: A gradual shift from VOC-Sensitive to NO_x-Sensitive, Remote Sens., 14, 4512-4531.

Jia, M., Zhao, T., Cheng, X., Gong, S., Zhang, X., Tang, L., Liu, D., Wu, X., Wang, L., Chen, Y., 2017, Inverse relations of $PM_{2.5}$ and O_3 in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China, Atmos., 8, 59-70.

Kang, Y. H., Kim, Y. K., Hwang, M. K., Jeong, J. H., Kim, H., Kang, H. S., 2019, Spatial-temporal variations in surface ozone concentrations in Busan metropolitan area, J. Environ. Sci. Int., 28, 169-182.

Kim, J., Ghim, Y. S., Han, J. S., Park, S. M., Shin, H. J., Lee, S. B., Kim, J., Lee, G., 2018, Long-term trend analysis of Korean air quality and its implication to current air quality policy on ozone and PM_{10}, J. Korean Soc. Atmos., 34, 1-15.

KEC (Korea Environment Corporation), 2019, Airkorea, https://www.airkorea.or.kr.

KMA (Korea Meteorological Administration), 2019, https://data.kma.go.kr.

Lee, G., Jang, Y., Lee, H., Han, J. S., Lim, K. R., Lee, M., 2008, Characteristic behavior of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Seoul megacity, Korea, Chemosphere, 73, 619-628.

Lee, H. J., Chang, L. S., Jaffe, D. A., Bak, J., Liu, X., Abad, G. G., Jo, H. Y., Jo, Y. J., Lee, J. B., Kim, C. H., 2021, Ozone continues to increase in East Asia despite decreasing NO_2: causes and abatements, Remote Sens., 13, 2177-2193.

Lee, H. J., Chang, L. S., Jaffe, D. A., Bak, J., Liu, X., Abad, G. G., Jo, H. Y., Jo, Y. J., Lee, J. B., Yang, G. H., Kim, J. M., Kim, C. H., 2022, Satellite-based diagnosis and numerical verification of ozone formation regimes over nine megacities in East Asia, Remote Sens., 14, 1285-1301.

Li, L., Chen, C. H., Huang, C., Huang, H. Y., Zhang, G. F., Wang, Y. J., Wang, H. L., Lou, S. R., Qiao, L. P., Zhou, M., Chen, M. H., Chen, Y. R., Streets, D. G., Fu, J. S., Jang, C. J., 2012, Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta, China using the Community Multi-scale Air Quality modeling system, Atmos. Chem. Phys., 12,

10971-10987.
Li, S., Wang, T., Huang, X., Pu, X., Li, M., Chen, P., Yang, X. Q., Wang, M., 2018, Impact of East Asian summer monsoon on surface ozone pattern in China, J. Geophys. Res. Atmos., 123, 1401-1411.
Li, Y., Cheng, M., Guo, Z., He, Y., Zhang, X., Cui, X., Chen, S., 2020, Increase in surface ozone over Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas of China inferred from satellite retrievals, 2005-2018, Aerosol Air Qual. Res., 20, 2170-2184.
Li, Y., Lau, A. K. H., Fung, J. C. H., Zheng, J., Liu, S., 2013, Importance of NO_x control for peak ozone reduction in the Pearl River Delta region, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 9428-9443.
Lin, J. T., Youn, D., Liang, X. Z., Wuebbles, D. J., 2008, Global model simulation of summertime U.S. ozone diurnal cycle and its sensitivity to PBL mixing, spatial resolution, and emissions, Atmos. Environ., 42, 8470-8483.
Lu, K., Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Tan, Z., Wang, H., Zhang, L., Schmitt, S. H., Rohrer, F., Bohn, B., Broch, S., Dong, H., Gkatzelis, G. I., Hohaus, T., Holland, F., Li, X., Liu, Y., Liu, Y., Ma, X., Novelli, A., Schlag, P., Shao, M., Wu, Y., Wu, Z., Zeng, L., Hu, M., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Zhang, Y., 2019, Fast photochemistry in wintertime haze: consequences for pollution mitigation strategies, Environ. Sci. Technol., 53, 10676-10684.
Ma, X., Huang, J., Zhao, T., Liu, C., Zhao, K., Xing, J., Xiao, W., 2021, Rapid increase in summer surface ozone over the North China Plain during 2013-2019: a side effect of particulate matter reduction control?, Atmos. Chem. Phys., 21, 1-16.
Mahato, S., Pal, S., Ghosh, K. G., 2020, Effect of lockdown amid COVID-19 pandemic on air quality of the megacity Delhi, India, Sci. Total Environ., 730, 139086-139108.
MOE (Ministry Of Environment), 2021, Annual report of air quality in Korea, 2020.
Oh, I. B., Kim, Y. K., Lee, H. W., Kim, C. H., 2006, An Observational and numerical study of the effects of the late sea breeze on ozone distributions in the Busan metropolitan area, Korea, Atmos. Environ., 40, 1284-1298.
Oltmans, S. J., Levy, H., 1994, Surface ozone measurements from a global network, Atmos. Environ., 28, 9-24.
Park, S. U., Lee, Y. H., 2001, Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, Atmos. Environ., 36, 619-628.
Pudasainee, D., Sapkota, B., Shrestha, M. L., Kaga, A., Kondo, A., Inoue, Y., 2006, Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu Valley, Nepal, Atmos. Environ., 40, 8081-8087.
Pugliese, S. C., Murphy, J. G., Geddes, J. A., Wang, J. M., 2014, The impacts of precursor reduction and meteorology on ground-level ozone in the Greater Toronto Area, Atmos. Chem. Phys., 14, 8197-8207.
Sanchez, M. L., Torre, B. D., Garcia, M. A., Péreza, I., 2007, Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the footfills of the Guadarrama Mountain Range (Spain), Atmos. Environ., 41, 1302-1314.
Shin, B., Lee, M., Lee, J., Shim, J. S., 2007, Seasonal and Diurnal Variations of Surface Ozone at Ieodo in the East China Sea, J. Korean Soc. Atmos., 23, 631-639.
Sicard, P., Marco, A. D., Agathokleous, E., Feng, Z., Xu, X., Paoletti, E., Rodriguez, J. J. D., Calatayud, V., 2020, Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown, Sci. Total Environ., 735, 139542-139551.
Sillman, S., 1999, The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, Atmos. Environ., 33, 1821-1845.
Tu, J., Xia, Z. G., Wang, H., Li, W., 2007, Temporal variations in surface ozone and its precursors and meteorological effects at an urban site in China, Atmos. Res., 85, 310-337.
U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 1998, Guideline on data handling conventions for the 8-hour ozone NAAQS, https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/aqmguide/collection/cp2_old/19981201_oaqps_epa-454_r-99-017.pdf.
U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 2006, Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants, https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/aqmguide/collection/cp2/20060228_ord_epa-600_r-05-004af_ozone_criteria_document_vol-1.pdf.
Vellingiri, K., Kim, K. H., Jeon, J. Y., Brown, R. J. C., Jung, M. C., 2015, Changes in NO_x and O_3 concentrations over a decade at a central urban area of Seoul, Korea, Atmos. Environ., 112, 116-125.
Wang, T., Xue, L. K., Brimblecombe, P., Lam, Y. F., Li, L., Zhang, L., 2017, Ozone pollution in China: a review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects, Sci. Total Environ., 575, 1582-1596.
Wasti, S., Wang, Y., 2022, Spatial and temporal analysis of HCHO response to drought in South Korea, Sci. Total Environ., 852, 157451-157461.

Wie, J., Moon, B. K., 2018, Impact of the Western North Pacific subtropical high on summer surface ozone in the Korean Peninsula, Atmos. Pollut. Res., 9, 655-661.

Winkler, P., 1988, Surface ozone over the Atlantic, J. Atmos. Chem., 7, 73-91.

Yeo, M. J., Kim, Y. P., 2021, Long-term trends of surface ozone in Korea, J. Clean. Prod., 294, 125352-125362.

• Master's course. Seung-Hee Baek
Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University
shb0531@pusan.ac.kr
• Assistant professor. Hyo-Jung Lee
Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University
hyojung@pusan.ac.kr
• Professor. Cheol-Hee Kim
Institute of Environment Studies, Pusan National University
chkim2@pusan.ac.kr