

## 부산지역 고농도 오존 발생일 특성연구

도우곤 · 유은철  
대기보전과

### The Characteristics of High Ozone Days in Busan

Do Woo-gon, Yoo Enu-chul  
Air Preservation Division

#### Abstract

Comparing to the other air pollutants like SO<sub>2</sub>, CO, the number of exceedance of the ozone national ambient air quality standard (NAAQS) and the ozone warning increased recently in Busan. The purpose of this study is to find out the preliminary symptoms for high ozone days in Busan area. In order to find out the preliminary symptoms, the hourly ozone and other air quality data at air quality monitoring stations, the hourly meteorological parameters at Busan regional meteorological observatory and the hourly total VOCs data at photochemical assessment monitoring stations were used for analysis in this study from 2007 to 2013.

Averaged daily max ozone concentration was the highest (0.055 ppm) at Noksan and Youngsuri in the ozone season from 2007 to 2013. The horizontal distributions of daily max. ozone including all stations in Busan at high ozone days(the day exceeding 0.1 ppm of ozone concentration at least one station) were classified from two to five clusters by hierarchial cluster analysis. The meteorological variables showing strong correlation with daily max. ozone were the daily mean dew point temperature, averaged total insolation, the daily mean relative humidity and the daily mean cloud amount. And the most frequent levels were 19 °C ~ 23 °C in dew point temperature, 21 MJ/m<sup>2</sup> ~ 24 MJ/m<sup>2</sup> in total insolation on the day before, 2.6 MJ/m<sup>2</sup> ~ 3.0 MJ/m<sup>2</sup> on the very day, 67 % ~ 80 % in relative humidity and 0 ~ 3 in cloud amount. From the average isopleths of peak ozone from VOCs and NO<sub>x</sub> concentration on high ozone day from 2007 to 2013 in Busan area, it was identified that decreasing of VOCs was effective in removing ozone on all initial VOCs concentrations but decreasing of NO<sub>x</sub> was effective in removing ozone under 0.045 ppm of initial NO<sub>x</sub> concentrations.

**Key Words** : High ozone, Cluster analysis, isopleth, VOCs/NO<sub>x</sub>

#### 서 론

지속적인 대기환경 개선정책의 실행과 배출원 관리를 통하여 SO<sub>2</sub>, CO와 같은 일차 대기오염물질은 감소하는 추세를 보이고 있으나 오존과 같은 이차 대기오염물질은 최근까지도 계속 증가하고 있는 추세이다. 일반적으로 지표 오존은 질소산화물, 휘발성 유기화합물과 일산화탄

소 등 전구물질들이 태양광선과의 광화학 반응에 의해서 생성된다. 또한 지표 오존은 기온, 일사량, 풍속, 대기안정도, 역전층 고도 및 강수 등 다양한 기상요인들에 의해 영향을 받는다. 강력한 산화제인 오존은 다른 물질과 쉽게 반응하는 점을 이용해 나쁜 냄새를 없애거나 소독하는데 활용되며 상쾌한 느낌을 주기도 하나 0.1 ppm을 넘어서 다량으로 존재할 때는 오히려 불쾌감을 느끼게 하며

† Corresponding author, E-mail : dou777@korea.kr

Tel : +82-51-309-2764, Fax : 82-51-309-2929

장시간 흡입하면 호흡기관에 영향을 미쳐서 폐기능이 약해지고 기침이 심해지며 눈이 따갑게 되고 식물의 수확량도 감소된다.

최근 들어 고농도 오존의 발생빈도가 증가하면서 생성 메커니즘을 규명하기 위한 다양한 연구들이 수행되어 왔는데 지금까지 이루어진 오존에 대한 연구경향은 고농도 오존예측모델의 개발 또는 지역적으로 오존의 연중 변화 경향이나 고농도 발생원인을 밝히기 위한 자료의 통계적 분석, 그리고 기상인자와의 관련성을 밝히는 연구 등이 많았으며 최근에는 광화학 수치모형을 활용하여 고농도 발생 사례를 모사하거나 원인을 규명하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 김유라 등<sup>1)</sup>은 전국 5대 도시의 오존농도 변화 특성을 분석하고 고농도 오존일의 종관패턴을 분류하였고 최성우 등<sup>2)</sup>은 다중회귀분석을 활용하여 대구지역의 오존농도 예측모델을 구성하였다. 신성수<sup>3)</sup>는 관측기반 모형을 활용하여 서울시의 고농도 오존 사례를 분석하였으며 김유근 등<sup>4)</sup>은 중회귀 모형을 이용하여 울산지역의 오존 포텐셜 모형을 설계하였고 최현정 등<sup>5)</sup>은 광양만권의 고농도 오존 발생사례를 분석하기도 하였다. 국외의 경우 Finlayson-Pitts et al.<sup>6)</sup>은 지표 오존의 생성원인을 전구물질 화학반응의 관점에서 밝힌 바 있으며 Viney et al.<sup>7)</sup>은 North Carolina 지역의 오존농도 변화 경향과 생성원인을 연구하였다. Chein-Jung Shiu et al.<sup>8)</sup>은 관측기반 모형을 활용하여 대만지역의 오존 저감 대책을 수립하기도 하였으며 Louise Camalier et al.<sup>9)</sup>은 미국 주요 도시에 대하여 오존농도와 상관성이 높은 기상변수들을 제

안하고 오존농도에 대한 이들의 영향을 분석하기도 하였다. P. Pavón-Domínguez et al.<sup>10)</sup> 다변량 통계분석법을 활용하여 스페인 도시지역의 지표 오존 예측식을 제안하였다.

본 연구는 부산지역 고농도 오존일의 기상요인과 전구물질의 분포를 조사하여 사전 징후를 파악하여 오존의 피해를 예방하고 정확한 발생원인 규명을 목적으로 한다. 오존농도와 같은 시간대의 기상 및 대기오염도 자료를 활용한 기존 연구와 달리 고농도 오존일 전일과(1시 ~ 17시) 당일(1시 ~ 9시) 기상 및 대기오염도 자료를 분석하여 고농도 오존발생의 사전 특성을 파악하였다.

### 연구방법

#### 대기오염 및 기상자료

2013년 부산지역 오존 평균농도는 0.029 ppm으로 광주가 광역시 중에 가장 높게 나타났으며 2001년 0.025 ppm에서 전반적으로 증가하고 있는 추세이다<sup>11)</sup>. 부산지역 오존농도의 시간별 환경기준 초과횟수를 살펴보면 8시간 환경기준 99백분위수값(0.06 ppm)의 초과횟수는 2001년 270회에서 2014년 677회로 전반적으로 증가하고 있으며 1시간 환경기준 999천분위수값(0.1 ppm)의 초과횟수도 2001년 52회에서 2012년 187회로 최근까지 증가하는 경향을 보이고 있다. 부산지역의 오존주의보 발령횟수도 2001년 3회에서 2012년 14회로 환경기준 초과

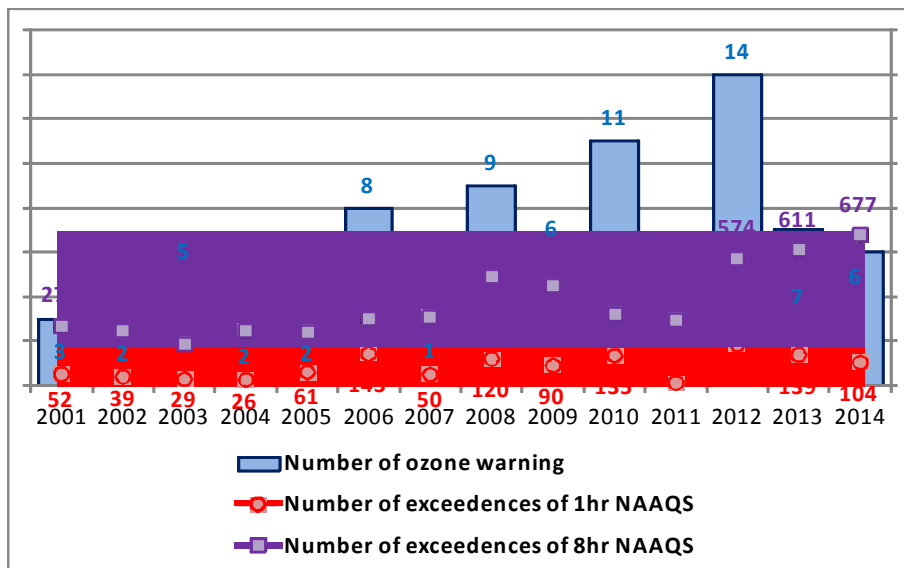


Fig. 1. The number of exceedances of the NAAQS and ozone warning in Busan from 2001 to 2014.

횟수의 증가와 비슷하게 최근까지 증가하는 경향을 보이고 있어 오존 저감을 위한 원인 규명과 대책이 시급해 보인다.(Fig. 1)

부산지역 고농도 오존일 사전징후 파악을 위하여 본 연구에서는 부산지역의 19개 도시대기측정소의 오존 측정 자료를 이용하였다. 측정장비 오류 등의 영향을 제외하기 위하여 일가동율이 75%(일 자료 18개 이상) 이상인 날을 대상으로 하여 각 측정소별로 일 최고 오존농도를 계산하였다. 2007년 ~ 2013년 7년간 5월 ~ 9월을 오존시즌으로 기본적인 연구대상일로 삼았고 오존시즌의 19개 도시대기측정소 중 1개소 이상에서 일 최고 오존농도가 0.1 ppm 이상인 날을 고농도 오존일로 하였다. 부산지방기상청에서 측정되는 시간별 기온, 일최고 기온, 풍속, 이슬점 온도, 일사량, 운량, 현지기압 7개 항목을 기상자료로 사용하였으며 일사량은 합계를 나머지 항목은 평균을 사용하였다. 사전징후 파악을 위하여 각 기상항목의 전일 1시 ~ 17시까지 평균(합계)을 전일 변수로 하였고, 당일 1시 ~ 9시의 평균(합계)을 당일변수로 정의하고 분석에 활용

하였다. 오존 전구물질 중 NO<sub>x</sub>는 도시대기측정소 전체 평균자료를 당일변수와 전일변수로 구분하여 활용하였고 VOCs 자료는 환경부에서 운영 중인 부산지역 광화학측정망의 시간별 측정자료를 바탕으로 총 VOCs를 산정하고 당일변수와 전일변수로 구분하여 분석에 활용하였다. 오존시즌과 고농도 오존일에 대하여 분석을 실시하고 최종적으로 2014년 고농도 오존일(20일)의 경우에 적용하여 타당성을 검증하였다.

**군집분석**

군집분석(Cluster analysis)은 데이터를 구성하고 있는 관측대상을 어떠한 기준에 의해서 분류하는 통계적인 분석방법을 말한다. 군집분석의 데이터 분류기준은 수없이 많은데 관측대상간의 유사성(또는 거리)을 기초로 해서 전체 데이터를 몇 개의 그룹으로 분리하는 방법과 데이터 및 그룹 내의 분산을 기초로 그룹간 분리정도를 기준으로 해서 분류하는 방법이 대표적이다. 또한 관측대상을 군집화하는 연산법에 따라 계층적 군집화 방법과 비계

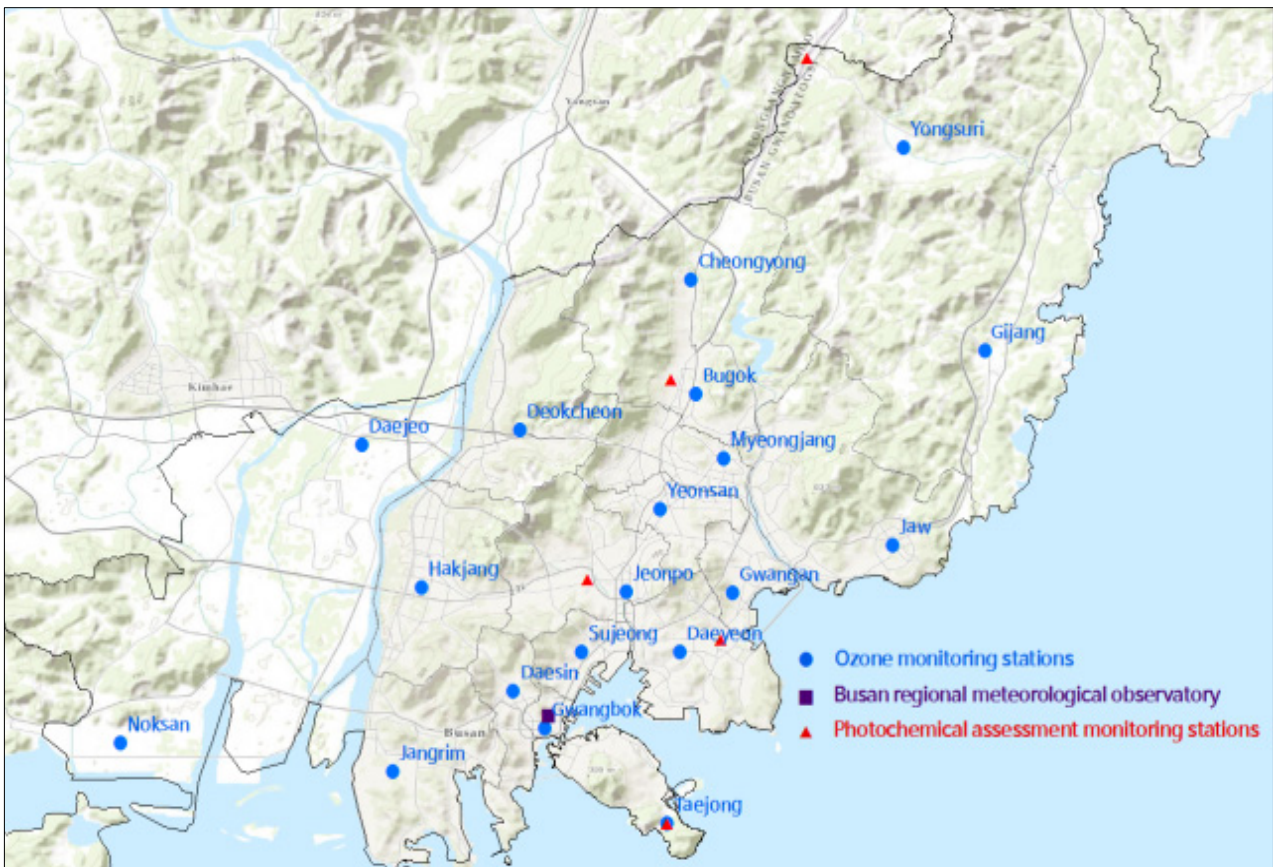


Fig. 2. The locations of air quality monitoring stations, meteorological observatory and photochemical assessment monitoring stations in Busan.

층적 군집화 방법의 두가지로 나눌 수가 있으며 계층적 군집화 방법은 가까운 대상끼리 순차적으로 묶어가는 방법이 일반적이는데 여기에는 단순결합방식(single linkage), 완전결합방식(complete linkage), 평균결합방식(average linkage)이 대표적이다. 비계층적 군집분석은 일반적으로 사용되는 계층적 군집분석과 달리 군집화 과정이 순차적으로 이루어지지 않는 군집분석을 말하는데 이를 위해서는 중심을 기준으로 군집의 수와 최초의 시작점을 지정해야 한다. 비계층적 군집분석은 보통 K평균 군집분석이라 하며 K평균 군집분석은 군집화의 각 단계가 끝나면서 발생하는 오류를 계산하여 오류가 발생하지 않는 방향으로 군집화를 계속해 나가는 것을 특징으로 한다. 본 연구에서는 오존시즌의 지점별 일최고 오존농도간 거리의 유사성을 계산하는 계층적 군집분석을 수행하여 일최고 오존농도 분포에 따른 측정소별 권역을 설정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 일 최고 오존농도 분포

2007년 ~ 2013년까지 7년간 오존시즌인 5월 ~ 9월간의 각 측정소별 일최고 오존농도분포는 Fig. 3과 같다. 그림에서 숫자는 지점별 일최고 오존농도 평균을 나타낸다. 일최고 오존농도가 가장 높은 측정소는 대신동측정소로 평균이 0.056 ppm으로 나타났다. 그러나 대신동측정소는 2012년 설치된 측정소로 자료의 개수가 적기 때문에 이런 결과가 나타난 것으로 판단된다. 연구기간 전체에 걸쳐 일최고 오존농도가 가장 높은 측정소는 녹산동과 용수리측정소로 평균이 0.055 ppm으로 나타났으며 다음으로 덕천동측정소에서 0.054 ppm으로 높은 농도를 보였다. 이들 지점들은 환경기준 초과빈도나 오존주의보 발령횟수가 많은 지점으로 녹산동은 해안 영향으로, 덕천동과 용수리 지점은 분지형태 지형에 의한 영향으로 판단된다. 일최고 오존농도가 낮은 지점은 광복동측정소로 평균 0.040 ppm으로 나타났으며 장림동, 연산동, 대연동, 기

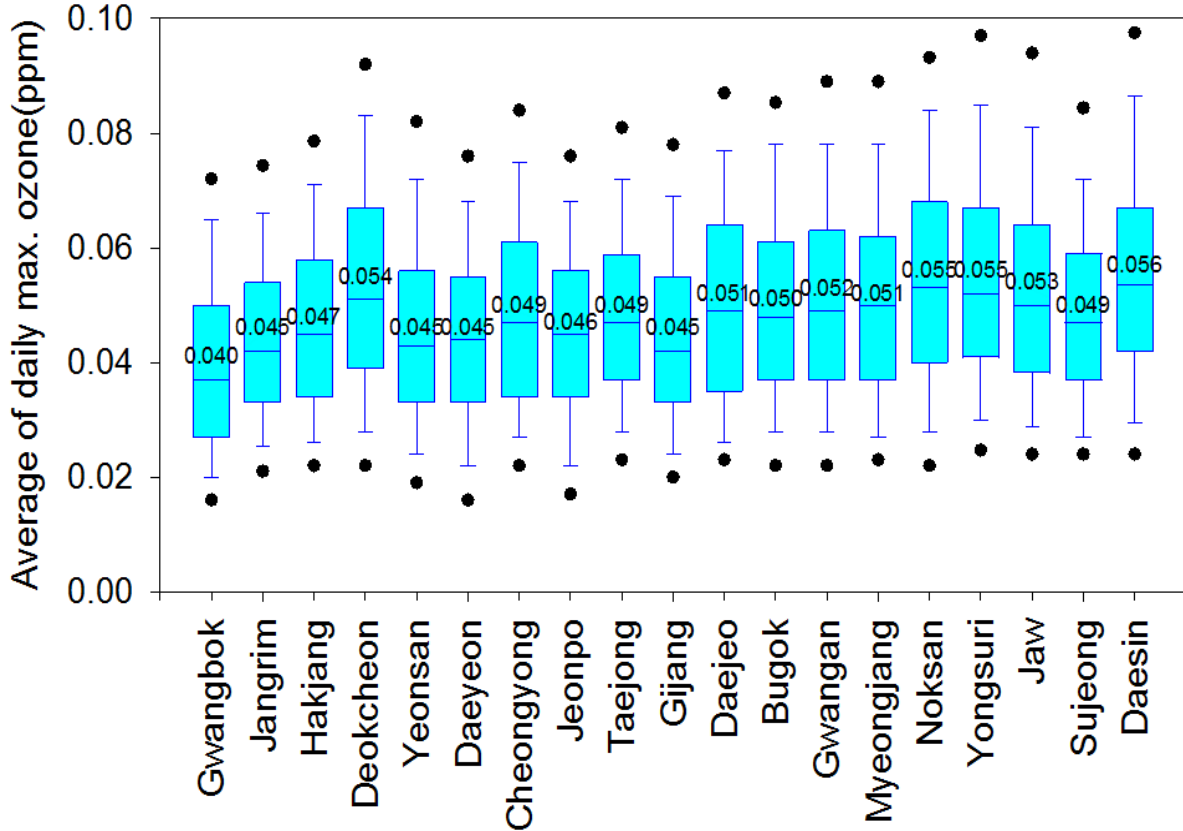


Fig. 3. The distributions of daily max. ozone concentration at each station from 2007 to 2013.

장읍 지점에서도 0.045 ppm으로 비교적 낮은 농도를 보였다.

Fig. 4는 2007년 ~ 2013년까지 7년간 오존시즌의 지점별 일최고 오존농도에 분포에 대하여 계층적 군집화 방법인 평균결합방식(average linkage)을 적용하여 유사한 지점간의 권역을 구분한 그림이다. Fig. 5는 군집화 과정을 보여주는 덴드로그램으로 군집화 과정에서 다양한 군집수를 가지도록 조절할 수 있으나 Fig. 5에서는 2개 ~ 5개의 권역으로 구분한 경우를 그림으로 나타내었다. Fig. 5의 군집화 과정을 통하여 각각의 군집은 일별 일최고 오존농도의 변화경향을 반영하여 유사성이 높은 측정소끼리 구분된 것으로 판단 할 수 있다. Fig. 4의 왼쪽 위(2 clusters)그림은 부산지역의 측정소를 2개 권역으로

설정된 경우이다. 2개 권역으로 나눌 경우 사상, 사하 공업지역과 인접한 시내중심 지역이 하나의 권역으로 설정되었고(분홍색) 해운대구와 수영구 또 북쪽으로 연결되는 동래구와 북쪽 경계지역, 강서구 지역이 하나의 권역(하늘색)으로 설정되었다. 위치적으로 인접한 지역 간에 유사성이 나타나고 있으나 태종대측정소는 분홍색과 같은 권역에 속하고 기장읍측정소는 하늘색과 같은 권역으로 나타났었다. Fig. 4의 3 clusters는 Fig. 5의 덴드로그램을 바탕으로 부산지역 측정소를 3개의 권역으로 구분한 경우이다. 2 clusters의 하늘색 권역에서 명장동, 광안동, 좌동, 녹산동, 태종대 5개의 측정소가 별도의 권역으로 설정되었다. 녹산동측정소의 경우 인접한 지역보다는 떨어져 있는 광안동, 명장동, 좌동측정소와 유사한 것으

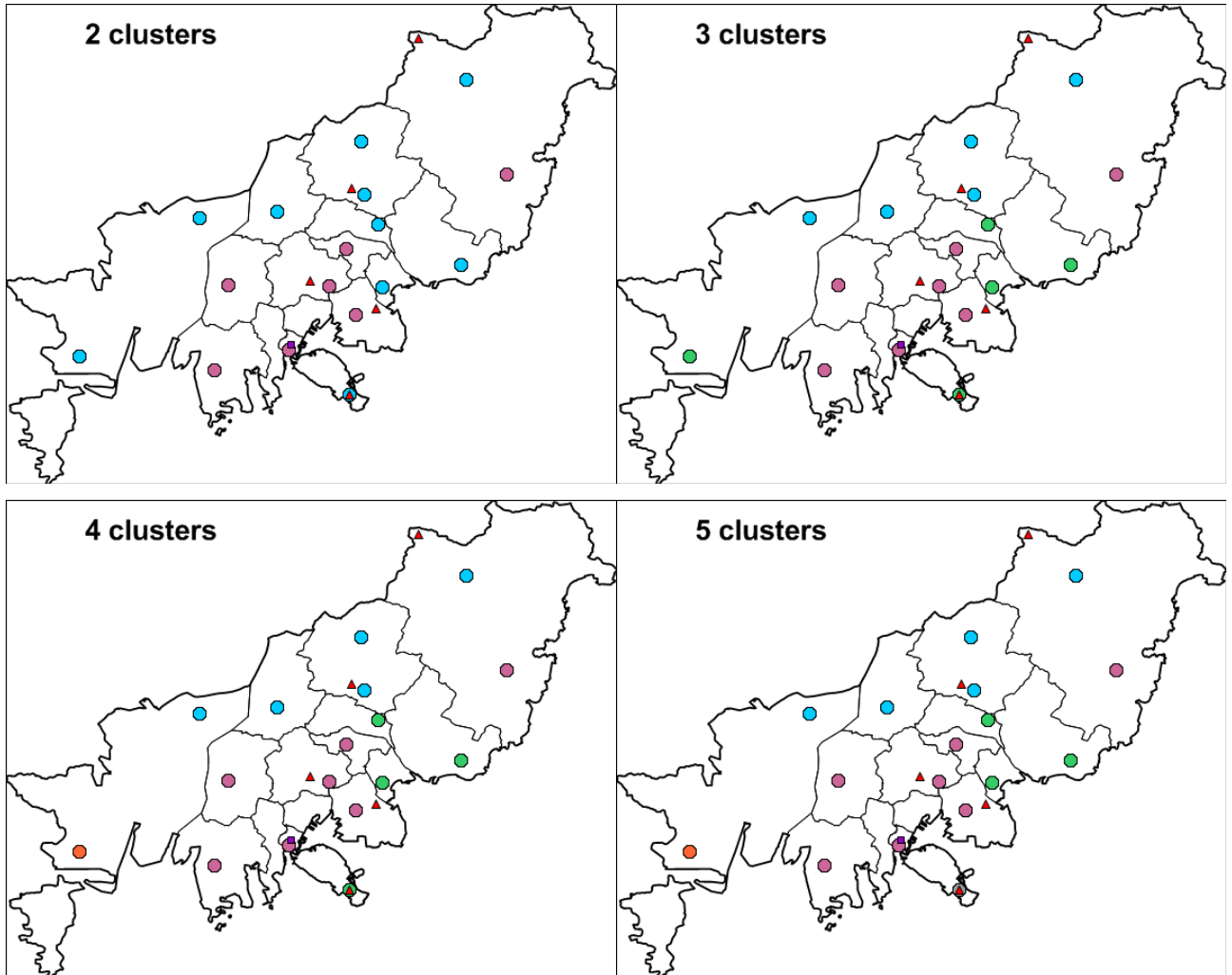


Fig. 4. Delineation of the daily max. ozone using hierarchial cluster analysis from 2007 to 2013. The circles denote the air quality monitoring stations, the rectangles denotes meteorological observatory and the triangles denote the photochemical assessment monitoring stations.



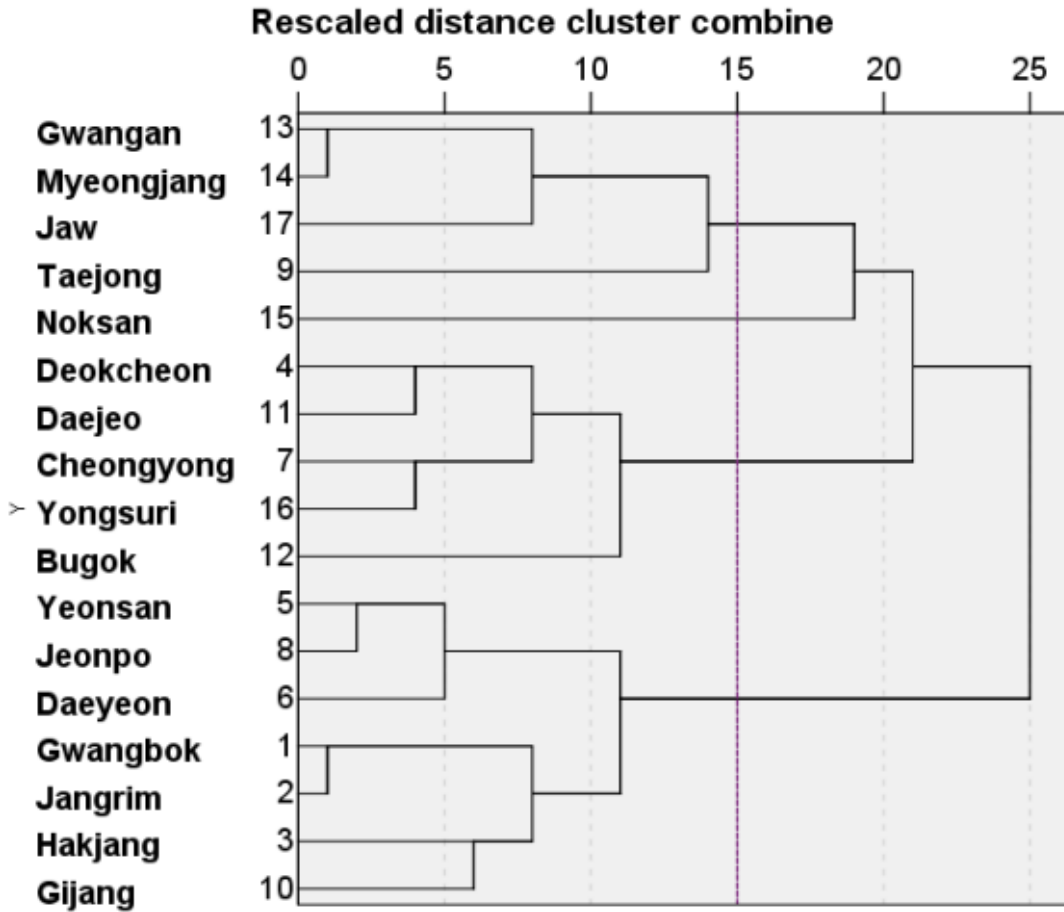


Fig. 5. Dendrogram resulting hierarchial cluster analysis using the daily max. ozone from 2007 to 2013.

로 나타나 특이점을 보였으며 이들 측정소는 기존 2 clusters의 하늘색 권역에서 해안과 인접한 지역만 따로 분리된 것으로 판단할 수 있다. 4 clusters는 4개의 권역으로 설정한 경우를 나타낸 그림으로 3 clusters의 초로 색 권역에서 녹산동측정소가 별도의 권역으로 분리된 경우이다. 5 clusters는 부산지역 측정소를 5개의 권역으로 구분할 경우를 나타낸 그림이며 앞서 같은 권역으로 포함되었던 명장동, 광안동, 좌동, 태종대 측정소에서 태종대 측정소가 새로운 권역으로 설정되었다. 지점별 일최고 오존농도에 분포에 대하여 계층적 군집화 방법인 평균결합 방식(average linkage)을 적용하여 측정소 간의 권역을 설정한 결과 명장동, 광안동, 좌동, 태종대, 녹산동측정소가 하나의 군집으로 나타났으며 태종대측정소와 녹산동측정소는 군집수를 늘릴 경우 별도의 권역으로 설정되지만 이 군집은 전반적으로 해안에 위치한 측정소로 이루어진 권역임을 알 수 있다. 수영구와 해운대구경계 지역은 수

영천이 흐르는 지역으로 수면효과에 의한 지표면 마찰력 감소에 따라 해상에서 불어오는 해풍이 내륙으로 유입되는 지역이고 따라서 비교적 내륙지역인 명장동까지 비슷한 농도변화 경향을 보여서 같은 권역에 포함된 것으로 판단된다. 다음으로 부산의 북쪽 경계에 위치한 지역으로 대저동, 덕천동, 청룡동, 부곡동, 용수리측정소가 속한 군집으로 위치적으로도 서로 인접해 있으며 배출원도 적은 지역에 해당된다. 마지막으로 측정소수가 가장 많은 광복동, 장림동, 학장동, 연산동, 대연동, 전포동, 기장읍측정소 권역이다. 기장읍측정소는 나머지 지점들과 위치적으로 떨어져 있지만 일별 일최고 오존농도 변화는 유사한 것으로 판단된다. 이 권역은 부산의 중심부에 위치하면서 공업지역과 주거 밀집지역을 포함하는 것으로 나타났다. 지점별 일최고 오존농도에 대하여 계층적 군집분석을 적용한 결과 현재 부산광역시에서 운영 중인 오존 예·경보제 권역구분과 다소 차이가 있는 것으로 나타나 향후 개

선방안에 대한 추가적인 검토가 필요한 것을 알 수 있었다<sup>11)</sup>.

**기상요인 분석**

Table 1은 2007년 ~ 2013년 오존시즌의 부산지방 기상청에서 측정된 기상요소들의 평균값을 나타낸다. 같은 기간의 지점별 일최고 오존농도의 평균은 0.049 ppm으로 나타났으며 상대습도가 72.6 %, 일별 일사량 합계의 평균이 17.4 MJ/m<sup>2</sup>, 이슬점온도의 평균은 17.2 °C, 운량의 평균이 6.1로 나타났다.

고농도 오존발생일의 사전징후를 파악하기 위하여 현업에서 바로 이용할 수 있는 Table 1의 기상요소에 대하여 당일 1시 ~ 9시까지 평균을 당일 변수로, 전일 1시 ~ 17시까지 평균을 전일변수로 설정하였다. 일최고 온도의 경우 당일변수로는 1시 ~ 9시중 가장 높은 온도로 하였고, 전일변수로는 1시 ~ 17시까지 가장 높은 온도로 하였다. 일사량의 경우 각 기간의 일사량 합계를 각각 당일변수, 전일변수로 정의하였다. Table 2는 당일 및 전일 기상변수들과 측정소별 일 최고 오존농도의 부산전체 평균과의 Pearson 상관계수를 나타낸 표이다. 당일과 전일 모두 이슬점온도, 일사량합계, 상대습도, 운량이 일최고 오존농도와 상관성이 있는 것으로 나타났으며 온도, 풍속, 현지 기압은 상대적으로 상관성이 낮은 것으로 나타났다. 당일변수 중 상관성이 가장 높은 요소는 운량으로 음의 상관성을 보였고, 전일변수는 이슬점온도가 가장 높은 상

관성을 보였으며 전일변수보다는 당일변수의 상관성이 비교적 높은 것으로 나타났다. 당일변수와 전일변수 공통으로 일최고 오존농도와 상관성이 높았던 이슬점온도, 일사량 합계, 상대습도, 운량 자료에 대하여 고농도 일의 특성을 파악하기 위하여 빈도분석을 실시하였다.

Fig. 6은 Table 2의 기상변수들 중 평균 일최고 오존농도와 상관성이 높았던 이슬점온도, 일사량, 상대습도와 운량의 당일변수에 대하여 오존시즌과 고농도일의 발생빈도를 나타낸 그림이다. 이슬점온도의 경우 오존시즌과 고농도일의 평균은 각각 16.8 °C, 23.9 °C로 고농도일이 높았으나 구간별 발생빈도는 비슷한 것을 알 수 있었다. 당일변수의 운량평균은 오존시즌과 고농도일 각각 6.1, 3.1로 고농도일에서 낮게 나타나고 있으며 고농도일의 경우 0 ~ 3의 범위에서 높은 발생빈도를 보이고 있다. 당일변수의 일사량 합계는 오존시즌 2.00 MJ/m<sup>2</sup>, 고농도일 4.08 MJ/m<sup>2</sup>로 고농도일이 높았으며 2.5 MJ/m<sup>2</sup> ~ 3.5 MJ/m<sup>2</sup>의 구간에서 발생빈도가 높았다. 당일변수 상대습도의 평균은 오존시즌 76.5 % 고농도일 68.5 %로 고농도일에 낮아지는 경향이 있으나 발생빈도는 70 % ~ 90 %에서 높은 빈도를 보이고 있으며 오존시즌과 크게 차이를 보이지 않았다. 고농도 오존일 당일 1시 ~ 9시 기상요소 특성을 살펴본 결과 운량은 0 ~ 3, 일사량은 2.5 MJ/m<sup>2</sup> ~ 3.5 MJ/m<sup>2</sup>의 발생빈도가 높은 것을 알 수 있었다.

**Table 1. Average of daily mean (sum) meteorological variables on ozone season from 2007 to 2013**

Average of daily max. ozone (ppm)	Average of daily mean temperature (°C)	Average of daily max. temperature (°C)	Average of wind speed (m/s)	Average of relative humidity (%)	Average of total solar radiation (MJ/m <sup>2</sup> )	Average of atmospheric pressure (hPa)	Average of dew point temperature (°C)	Average of cloud amount (10)
0,049	22.7	26.2	3,3	72.6	17.4	1001.9	17.2	6,1

**Table 2. The Pearson correlation coefficient between averaged daily max ozone concentrations and meteorological variables on ozone season from 2007 to 2013**

	Temp.	Max. temp.	Wind speed	Dew point	Insolation	Relative humidity	Cloud	Pressure
Variables on the very day	-.256**	-.120**	-.286**	-.414**	.433**	-.419**	-.464**	-.024
Variables on the day before	-.229**	-.134**	-.105**	-.365**	.248**	-.328**	-.302**	-.070*

\*\* Correlation is significant at the 0.01 level, \* Correlation is significant at the 0.05 level

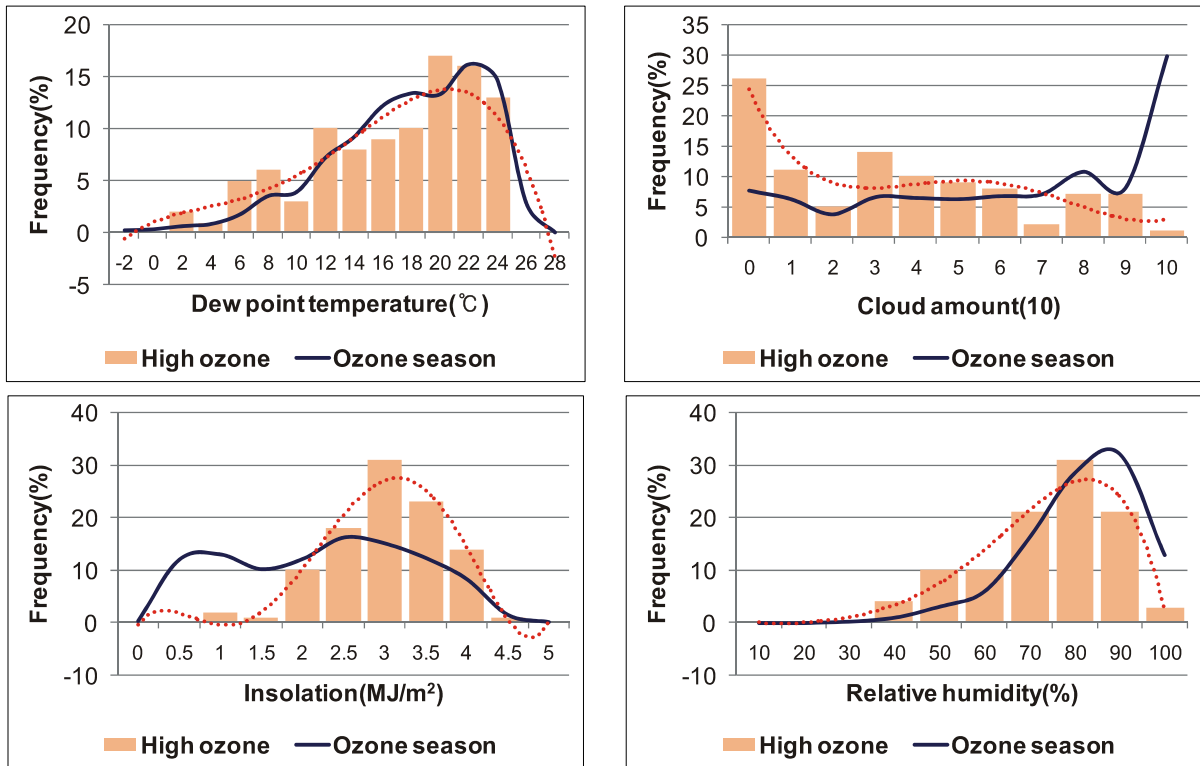


Fig. 6. Histograms of the major meteorological variables between high ozone episode days and ozone seasons on the very days.

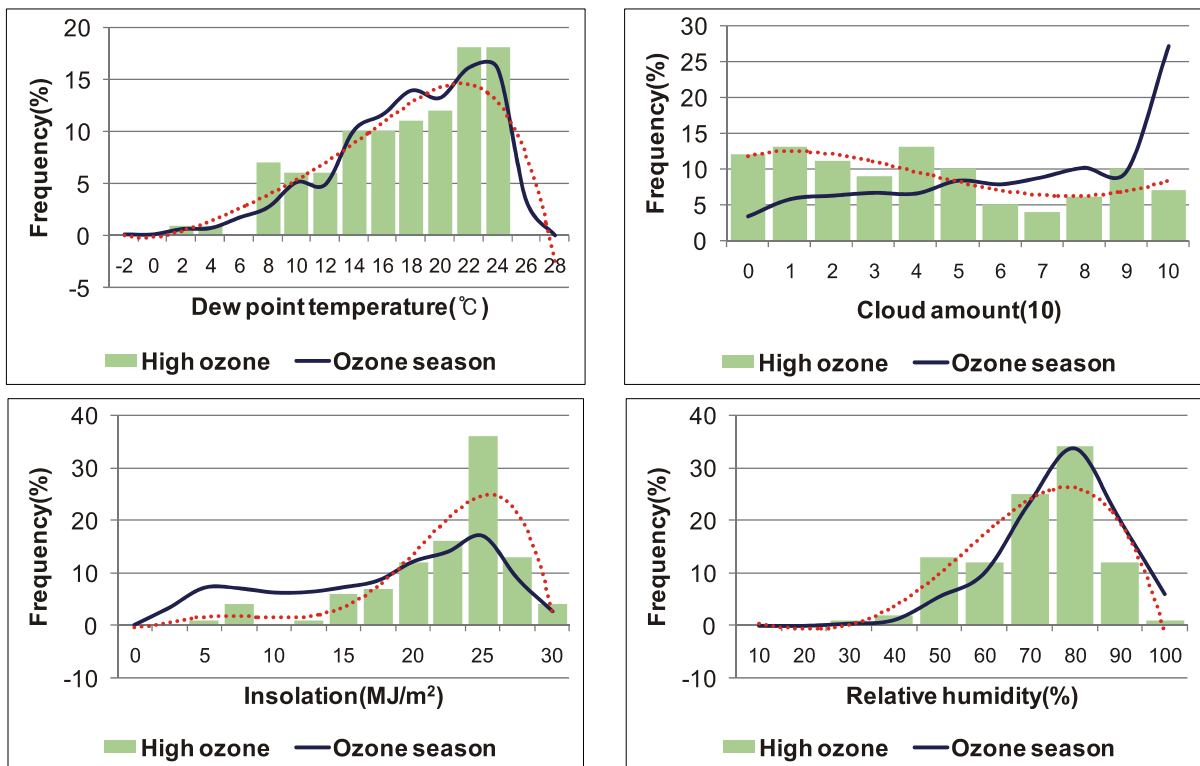


Fig. 7. Histograms of the major meteorological variables between high ozone episode days and ozone seasons on the days before.



Fig. 7은 이슬점온도, 일사량, 상대습도와 운량의 전일 변수에 대하여 오존시즌과 고농도일의 발생빈도를 나타낸 그림이다. 이슬점온도의 경우 오존시즌과 고농도일의 평균은 각각 17.1 °C, 23.8 °C로 당일변수와 비슷하였고 구간별 발생빈도와 유사하게 나타났다. 전일변수의 운량평균은 오존시즌과 고농도일 각각 6.1, 3.9로 고농도일에서 낮았으며 당일변수와 유사하게 0 ~ 3 범위에서 높은 발생빈도를 보이고 있다. 전일변수의 일사량 합계는 오존시즌 16.68 MJ/m<sup>2</sup>, 고농도일 28.87 MJ/m<sup>2</sup>로 고농도일이 높았으며 25 MJ/m<sup>2</sup>의 구간에서 발생빈도가 높았다. 전일변수 상대습도의 평균은 오존시즌 71.7 % 고농도일 66.1 %로 고농도일에 다소 낮았으나 발생빈도는 70 % ~ 90 %에서 높은 빈도를 보였으며 오존시즌과 크게 차이를 보이지 않았다. 고농도 오존일의 전일에도 당일과 비슷하게 운량이 적고 일사량이 높아지는 특징이 있음을 알 수 있었다.

전구물질 요인 분석

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds,

VOCs)과 질소산화물은 광분해반응으로 2차 대기오염물 질인 오존과 같은 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로 작용한다. 오존의 생성량은 NO<sub>x</sub>나 VOCs의 농도와 아주 밀접한 관계가 있을 뿐 아니라 특히 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 농도 비에 따라 오존의 농도가 좌우된다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 대기 중의 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 농도가 높을수록 오존의 농도는 증가한다. 또한 NO<sub>x</sub>에 비해 VOCs 농도가 낮으면 NO<sub>x</sub> 농도가 낮아질수록 오존농도는 증가하고, VOCs가 높은 경우 VOCs가 낮아지면 오히려 오존의 농도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서 VOCs/NO<sub>x</sub>비가 4이하이면 VOCs를, 15이상이면 NO<sub>x</sub>를 저감 시키는 것이 오존저감에 효과적임을 알 수 있다. 다시 말하면 VOC 한계영역에서는 오존저감에 VOCs 억제가 효과적인 반면, NO<sub>x</sub> 한계 영역에서는 오존저감에 NO<sub>x</sub> 감소가 효과적이며, 혼합영역에서는 어느 쪽을 억제해도 오존을 감소시킬 수 있다. 분기점이 되는 정확한 VOCs/NO<sub>x</sub>비는 장소와 시간 및 주변여건에 따라 계속 변화하기 때문에 정확한 비를 산출하기는 불가능하지만 VOCs/NO<sub>x</sub> 변화패턴을 연구함으로써 오존 저감대책에 기여할 수 있다.

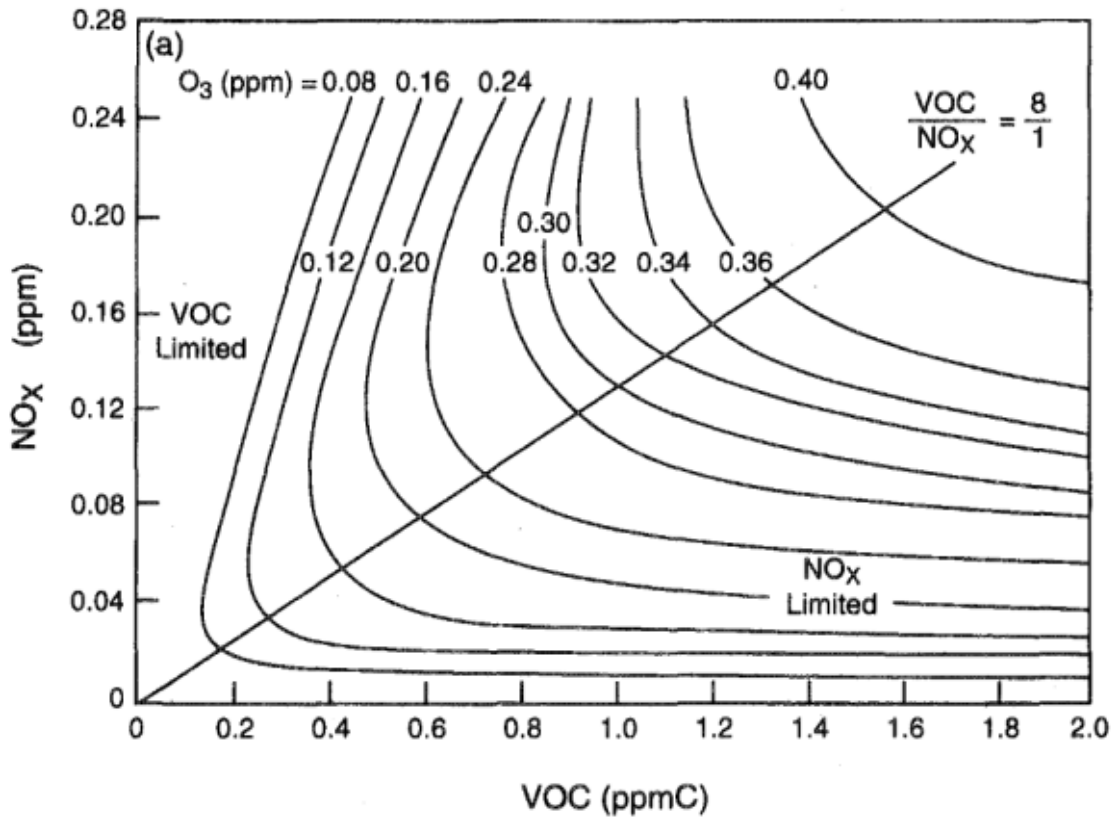


Fig. 8 Typical peak ozone isopleths generated from initial mixtures of VOC and NO, in air (Dodge, M. C., 1977).

Fig. 9는 2007년 ~ 2013년 간 오존시즌 및 고농도 오존일에 대하여 당일변수와 전일변수로 산정된 부산지역 대기오염측정소의 평균 NOx 농도와 부산지역에서 운영 중인 5개의 광화학측정소(Fig. 2)의 오존시즌 및 고농도 오존일의 당일변수와 전일변수의 평균 VOCs농도의 비를 나타낸 그림이다. 오존시즌 전일변수의(전일 1시 ~ 17시 평균) VOCs/NOx는 3.16, 고농도일의 경우 3.19의 값으로 나타나 연구기간 전체와 비교하여 고농도일과 특별한 차이가 없었으며 전반적으로 오존시즌 전체에 걸쳐 전일변수는 VOCs 제한조건이 유지되는 것을 알 수 있었다. 당일변수는 당일 1시 ~ 9시의 평균을 말하며 VOCs/NOx는 오존시즌의 경우 3.23, 고농도 오존일에는 3.43으로 나타나 역시 고농도 오존일과 큰 차이 없이 전반적으로 유사한 농도비를 유지한 것으로 나타났다. 따라서 부산지역의 VOCs/NOx는 전일과 당일, 고농도일이 크게 차이가 없이 3.16 ~ 3.43 범위를 유지하는 것으로 나타나 전형적인 오존 isopleths와 비교할 경우 VOCs 저감이 오존 감소에 효과적인 VOCs 한계영역임을 알 수 있다.

Fig. 10은 고농도 오존일에 대하여 전일과 당일변수의 VOCs/NOx 분포를 지점별로 나타낸 그림이다. NOx 농도는 지점별 평균농도를 사용하였고 VOCs 농도는 5개 지점에서만 측정하기 때문에 상대적으로 지점수가 부족하여 평균농도를 적용하였다. 고농도일의 전일과 당일변수의 평균적인 VOCs/NOx는 3.19 ~ 3.43으로 VOCs 한계영역이었으나 지점별로는 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 전일변수의 경우 전포동측정소에서 2.41로 가장 낮은 값이

있으며 광복동, 장림동, 대연동, 청룡동, 좌동측정소에서 2.47 ~ 2.85의 비교적 낮은 값을 보이고 있다. 이들 지역은 상대적으로 공업지역 또는 교통량이 많은 지역으로 NOx농도가 높은 지역임을 알 수 있다. 따라서 오존저감을 위해서는 상대적으로 낮은 농도인 VOCs를 저감하는 것이 효과적임을 알 수 있다. 용수리측정소는 VOCs/NOx가 6.27로 가장 높게 나타났다. 전형적인 오존 isopleth(Fig. 8)에 의하면 VOCs/NOx가 8/1에 가까운 경우는 VOCs와 NOx가 모두 오존 제한인자로 작용하는 구역이다. 따라서 용수리측정소에서는 VOCs가 오존 저감을 위한 제한요인이지만 NOx도 일부 제한요인으로 작용할 것으로 예상된다. 용수리측정소는 상대적으로 배출원과 교통량이 적어 NOx농도가 낮은 지역이기 때문이다. 당일변수의 경우 VOCs/NOx가 가장 낮은 지역은 청룡동측정소에서 2.31이었고 전일변수의 경우와 비슷하게 전포동, 좌동, 대연동, 광복동, 장림동측정소에서 2.73 ~ 3.0의 낮은 값을 보이는 것으로 나타났다. 고농도 오존일 당일 오전에 용수리측정소에서는 VOCs/NOx가 8로 가장 높았으며 VOCs와 NOx 모두 오존 저감을 위한 변수가 되는 것을 알 수 있다. 고농도일의 당일과 전일의 VOCs/NOx 분석결과 당일과 전일 큰 차이가 없었으며 도심과 공업지역 대부분은 VOCs 제한지역이었고 용수리측정소는 VOCs, NOx 모두가 제한요소로 작용하는 지역임을 알 수 있었다.

EPA에서 제공하는 OZIPR은 단일 공기기둥을 가정하여 저층대기에서의 복잡한 물리, 화학작용을 계산하는 상

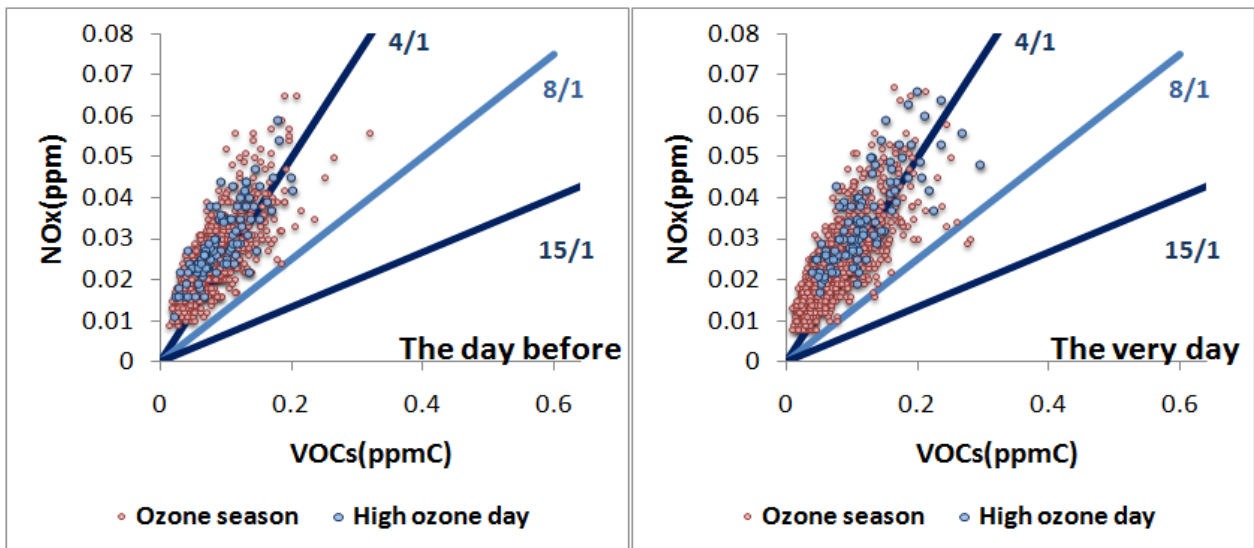


Fig. 9. Ratios of average VOCs/NOx concentrations in ozone season and high ozone day on the day before and the very day.

자모델로 특정 오존농도를 얻기 위해 전구물질의 배출감소에 요구되는 종류와 양을 자동적으로 예측하는 EKMA (empirical kinetics modeling approach) 방식을 사용하고 있다. Fig. 11은 2007년에서 2013년간 고농도 오존일, 100일의 초기 VOCs, NOx, CO농도와 기상자료 그리고

부산지역의 VOCs와 NOx 배출량자료를 입력자료로 하여 계산한 평균적인 오존 isopleth를 나타낸 그림이다. Fig. 8의 전형인적인 경우와 비교하여 곡선부분이 VOCs와 수평한 모양이 나타나고 있음을 알 수 있으며 따라서 그림의 어느 영역에서도 VOCs 저감에 따른 오존농도의 감소효과

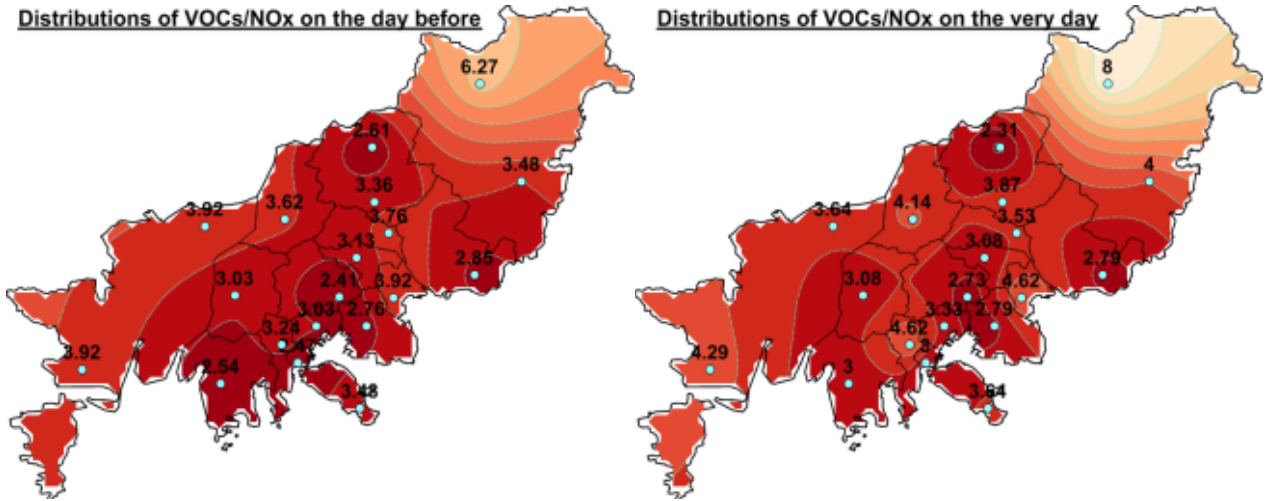


Fig. 10. Distributions of average VOCs/NOx concentrations in high ozone day on the day before and the very day.

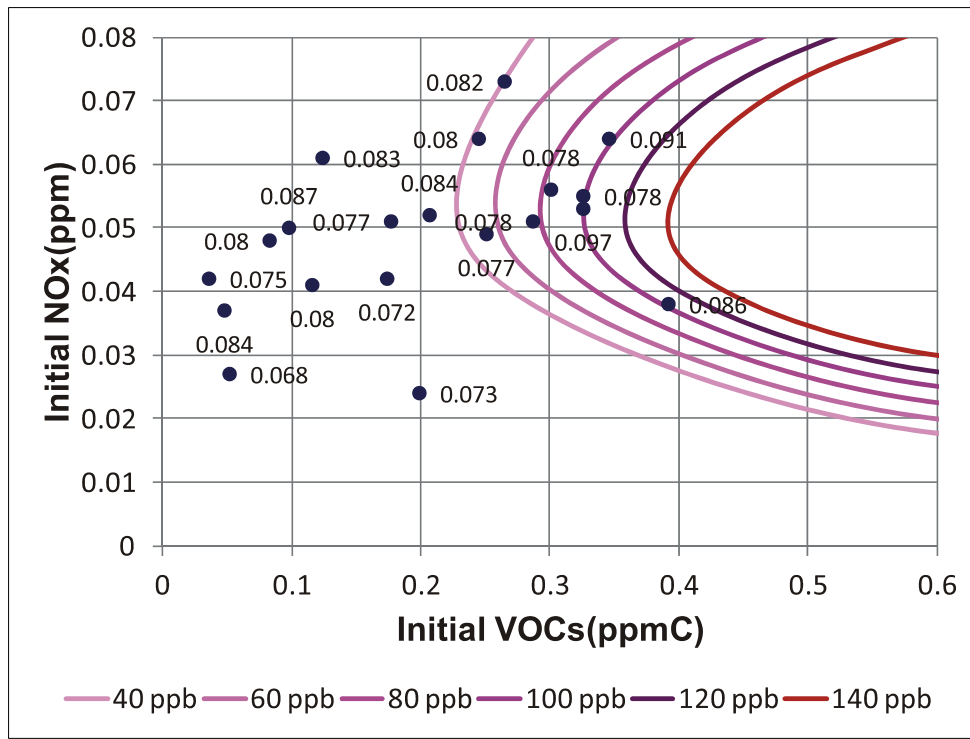


Fig. 11. Average isopleths of peak ozone from VOCs and NOx concentration on high ozone day from 2007 to 2013 in Busan area and distributions of VOCs, NOx and ozone concentrations of high ozone days in 2014.

가 있음을 알 수 있다. NO<sub>x</sub>농도는 약 0.045 ppm의 아래 영역에서 오존 저감효과가 있으나 그 이상의 영역에서는 농도감소에 따라 오존농도가 증가하게 되는 것을 예상할 수 있다. 2007년 ~ 2013년간 고농도 오존일에 대하여 오존 isopleth를 계산한 결과 VOCs농도 감소가 오존저감에 효과적이며 오전의 NO<sub>x</sub> 농도가 0.052 ppm 이상일 경우는 NO<sub>x</sub> 감소가 오히려 오존농도의 증가를 가져옴을 예상할 수 있었다. 이는 앞에서 제시한 부산지역의 전형적인 VOCs/NO<sub>x</sub> 값이 반영된 결과로 판단된다.

Fig. 11에서 원모양은 2014년 발생한 고농도 오존일(20일)의 평균 VOCs와 NO<sub>x</sub> 농도 분포를, 숫자는 각 사례일의 일 최고 오존농도의 평균을 의미한다. 전반적으로 isopleth가 실제 일최고 오존 보다 다소 낮게 예측되는 경향이 있음을 알 수 있으며 이는 향후 고농도 사례의 추가를 통하여 개선되어야 할 부분이다. 그러나 일부 isopleth의 예측 오존농도와 유사한 경우도 있었으며(오존농도 0.091 ppm, 0.097 ppm, 0.086 ppm, 0.078 ppm) 더불어 실제 각 사례별로 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 오존 저감 효과를 사전에 파악 할 수 있는 것으로 판단된다.

## 결론 및 제언

본 연구는 고농도 오존일의 사전 예측을 위하여 부산지역 고농도 오존일의 발생 징후를 밝히는 것을 목적으로 한다. 오존농도와 같은 시간대의 자료를 활용한 기존 연구와 달리 고농도 오존 일의 전일과 당일 오전의 기상 및 대기오염도 자료를 분석하여 고농도 오존 발생 전의 특성을 파악하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 2007년 ~ 2013년 오존시즌(5월 ~ 9월)의 일최고 오존농도가 가장 높은 측정소는 녹산동과 용수리측정소로 평균이 0.055 ppm이었으며 광복동측정소(0.040 ppm)와 장림동, 연산동, 대연동, 기장읍 지점에서 비교적 낮은 농도(0.045 ppm)를 보였다. 지점별 일최고 오존농도의 분포에 대하여 계층적 군집분석을 적용한 결과 전반적으로 해안에 인접한 지역인 명장동, 광안동, 좌동, 태종대, 녹산동 권역과, 북쪽 경계에 위치한 대저동, 덕천동, 청룡동, 부곡동, 용수리측정소가 속한 권역, 부산의 중심부에 위치하면서 공업지역과 주거 밀집지역을 포함하는 광복동, 장림동, 학장동, 연산동, 대연동, 전포동, 기장읍측정소 권역으로 크게 구분할 수 있었으며 군집수의 확장에 따라 태종대와 녹산동측정소가 별도의 권역으로 구분되었다.

- 현업에서 바로 이용할 수 있는 기상요소에 대하여 당일 1시 ~ 9시의 평균을 당일 변수로, 전일 1시 ~ 17시의 평균을 전일변수로 설정하고 일최고 오존농도의 부산 전체 평균과 상관성을 분석한 결과 당일과 전일 모두 이슬점온도, 일사량합계, 상대습도, 운량이 일 최고 오존농도와 상관성이 높은 것으로 나타났으며 온도, 풍속, 현지 기압은 상대적으로 상관성이 낮은 것으로 나타났다. 일최고 오존농도와 상관성이 높았던 기상요소들의 고농도일 전일과 당일의 발생빈도를 산정한 결과 이슬점온도는 19 °C ~ 23 °C, 일사량 합계는 전일 21 MJ/m<sup>2</sup> ~ 24 MJ/m<sup>2</sup>, 당일 오전 2.6 MJ/m<sup>2</sup> ~ 3.0 MJ/m<sup>2</sup>이었으며 상대습도는 67 % ~ 80 %, 운량은 0 ~ 3의 값이 발생빈도가 높은 것을 알 수 있었다.
- 부산지역의 VOCs/NO<sub>x</sub>는 전일과 당일, 고농도일이 크게 차이가 없이 3.16 ~ 3.43 범위를 유지하는 것으로 나타나 전형적인 오존 isopleths와 비교할 경우 VOCs 저감이 오존감소에 효과적인 VOCs 한계영역이었으며 지점별로는 도심과 공업지역 대부분은 VOCs 제한지역이었고 용수리측정소는 VOCs, NO<sub>x</sub> 모두가 제한요소로 작용하는 지역임을 알 수 있었다. EPA에서 제공하는 OZIPR 모델을 사용하여 2007에서 2013년간 고농도 오존일에 대하여 실제 오존 isopleth를 계산한 결과 전체 농도범위에서 VOCs 저감은 오존농도의 감소효과가 있었으나 NO<sub>x</sub> 농도는 약 0.045 ppm의 아래 영역에서만 오존 저감 효과가 있었고 그 이상의 영역에서는 농도감소에 따라 오존농도가 증가하는 것으로 나타났으며 2014년 발생한 고농도 오존일(20일)의 평균 VOCs와 NO<sub>x</sub> 농도에 적용한 결과 일부 isopleth의 예측 오존농도와 유사한 경우도 있었으며(오존농도 0.091 ppm, 0.097 ppm, 0.086 ppm, 0.078 ppm) 각 사례별로 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 오존 저감효과를 사전에 파악 할 수 있었다.

## 참고문헌

- 김유라, 윤일희, 김희중 2001, 고농도 오존이 발생하는 날의 종관 기상 패턴과 주요 5대 도시별 오존농도 변화, *한국환경과학회지*, 10(6), pp.437~444.
- 최성우, 최상기, 도상현, 2002, 다중회귀분석을 통한 대구지역 오존농도 예측, *한국환경과학회지*, 11(6), pp.687~696.
- 신성수, 2003, 서울의 고농도 오존사례 연구를 위한

- 관측 기반 모형의 개발과 적용, 인하대학교 대학원, 환경공학과, 석사학위논문.
4. 김유근, 이소영, 임윤규, 송상근, 2007, 중회귀 모형을 이용한 우산지역 오존 포텐셜 모형의 설계 및 평가, *한국대기환경학회지*, 23(1), pp.14~28.
  5. 최현정, 이화운, 임헌호, 송재활, 2008, 광양만 권역에서의 고농도 오존 사례에 대한 기상 및 대기질 분석, *한국환경과학회지*, 17(7), pp.743~753.
  6. Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N., 1993, Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications, *AIR & WASTE*, 43, pp.1091~1100.
  7. Viney, P. A., Andrea, A. A., Arya, S. P., 2000, An observational based analysis of ozone trends and production for urban areas in North Carolina, *Chemosphere-Global Change Science* 2, 2000, pp.157~165.
  8. Shiu, C. J., Liu, S. C., Chang, C. C., Chen, J. P., Chou, C. C. K., Lin, C. Y., Young, C. Y., 2007, Photochemical production of ozone and control strategy for Southern Taiwan, *Atmospheric Environment*, pp.41, 9324~9340.
  9. Camalier, L., Cox, W., Dolwick, P., 2007, The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends, *Atmospheric Environment*, 41, pp.7127~7137.
  10. Pavón-Domínguez, P., Jiménez-Hornero, F. J., Gutiérrez de Ravé, E., 2014, Proposal for estimating ground-level ozone concentrations at urban areas based on multivariate statistical methods, *Atmospheric Environment*, 90, pp.59~70.
  11. 부산광역시 보건환경연구원. 부산광역시 대기질 평가 보고서(2013, 2014).