Journal of Environmental Science International
23(5); 861~871; May 2014

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2014.5.861

ORIGINAL ARTICLE

부산지역 오존농도의 주말 효과 특성

전 병 일

신라대학교 환경공학과

Characteristics of Ozone Concentration Weekend Effect in Busan Area

Byung-Il Jeon

Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

Abstract

This study analyzes the characteristics of ozone weekend effect(OWE) in Busan. O_3 concentration on Sunday was over 10% higher than that on weekdays in all areas except for Kwangbokdong, Taejongdae, and Joadong. Such a difference was higher in the industrial area than in the residential area. O_3 generation was facilitated by the decrease in NOx emission on Sunday in VOC-limited regime where the VOC/NOx ratio is low. Low NO concentration in the Sunday morning decreased inhibition of O_3. NO-O_3 crossover time on Sunday was shorter than that on weekdays which in turn extended the accumulated duration of O_3. Future studies can include whether the entire Busan is VOC_S-limited or the coastal area is VOC_S-limited while the inland area is NO_X-limited.

Key words : Ozone weekend effect(OWE), O_3 concentration, VOC-limited regime

1. 서 론

어떤 지역에서 자동차, 트럭, 공장 그리고 화력발전소로부터 배출되는 주말의 오염물질이 주중에 비교하여 작음에도 불구하고 주말의 오존 농도가 주중에 비해 높은 경우를 오존 주말효과라고 한다. 특히 주말에 오존의 기인물질인 질소산화물과 휘발성유기화합물의 배출이 감소됨에도 불구하고 오존 농도가 상승하는 현상이 나타나 도시지역의 오존 관리대책에 혼란을 야기하기도 한다(CARB, 2003). 도시지역의 오존 주말효과는 오존 기인물질에 대한 민감도를 평가하는 수치모델에 관측된 사실을 제공하고 오존 저감 대책에 대한 전략을 세우는데 도움을 준다(Tang 등, 2008; Fujiwara 등, 2012).

국외의 오존 주말효과에 대한 연구는 미국의 남캘리포니아(Qin 등, 2004; Fujita 등, 2003), 중부 캘리포니아(Blanchard와 Fairley, 2001; Murphy 등, 2007), 북캘리포니아(Altshuler 등, 1995) 등이 있고, 캐나다의 밴쿠버(Pryor와 Steyn, 1995), 칠레(Jorquera 등, 2000), 프랑스(Pont와 Fontan, 2001), 영국(Jenkin 등, 2002), 그리스(Riga-Karandinos 등, 2006) 등 다양한 지역에서 연구가 이루어졌다. 그리고 우리나라의 인근인 일본의 경우, 대도시인 도쿄(Kanari와 Yamamoto, 1998; Kanari와 Ohara, 2009)과 오사카(Hamana 등, 2006; Fujiwara 등, 2012)을 중심으로 연구가 수행되었다.

우리나라의 오존 주말효과에 대한 연구는 포항의 공단지역에서 2002～2006년의 측정자료를 통해 주중

Received 6 January, 2014; **Revised** 3 March, 2014;
Accepted 17 March, 2014
***Corresponding author** : Byung-Il Jeon, Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea
Phone: +82-+82-51-999-5056
E-mail: bijeon@silla.ac.kr

ⓒ 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.

-주말간 오존농도 차이가 있다고 하였으며(Lim과 Lee, 2011), 동일한 지역의 2001~2009년 자료를 이용한 결과, 거의 모든 측정소에서 오존의 주간평균농도와 일최고 1시간 농도의 주말상승효과가 인정되었다(Song 등, 2010). 그리고 부산에서는 2002년 아시안 게임 기간 중 주중과 주말의 오존농도 특성이 분석된 바 있다(Lee 등, 2005). 그러나 부산 지역에서 오존 농도의 주중/주말 특성을 구체적으로 조사한 연구는 아직 없는 실정이며, 오존의 주말효과를 해석하면 근년 증가하고 있는 오존농도의 억제전략을 수립하는데 도움이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 최근 2년간(2011~2012) 부산 지역에서 측정한 O_3, NO, NO_2농도 자료를 이용하여 오존의 주말효과 특성을 고찰하였다.

2. 자료 및 방법

본 연구에서 사용한 O_3, NO, NO_2 농도 측정자료는 2011년부터 2012년까지 2년간 시간별 평균농도자료로서 부산지역 19개 자동측정망 중에서 도로변 측정소 2개소와 신뢰성이 확보되지 않은 3개소를 제외한 14개 지점의 자료를 사용하였다(Fig. 1 참조). 그리고 오존은 광화학반응에 의한 2차 생성물인 관계로 부산지역의 오존관리대책 기간인 5월에서 9월까지의 자료를 사용하여 주말효과를 고찰하였다. 특히 연구기간 중 주중에 포함되어 있는 국경일(어린이날, 석가탄신일, 광복절, 현충일, 추석)은 자료의 사용에서 제외하였다.

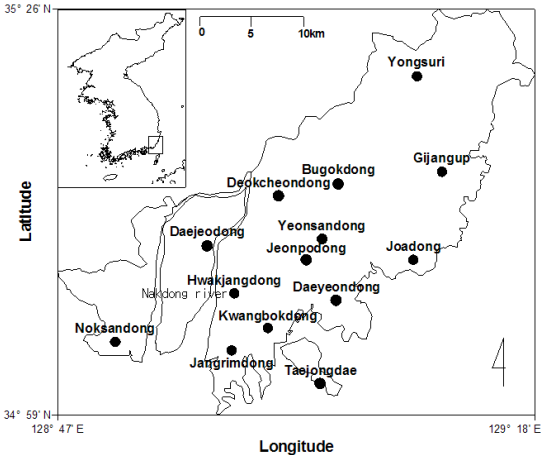

Fig. 1. Automatic air quality monitoring sites in Busan.

3. 결 과

3.1. 부산지역 O_3, NO, NO_2 농도의 주중/주말 차이

Table 1은 2011년과 2012년의 5월부터 9월까지 부산지역 14개 지점에서 측정된 O_3, NO, NO_2 시간별 평균농도를 주중(월요일~금요일), 토요일, 일요일로 구분하여 나타낸 것이다. 대체로 주말은 토요일과 일요일을 일컫는데, 아직 우리나라는 토요일에도 생산시설이나 작업장에서 일을 하는 곳이 다소 있기 때문에 토요일과 일요일을 분리하여 고찰하였다. 평균농도의 산출은 광화학반응에 의한 2차 오염물질에 영향을 받는 0500 LST부터 2000 LST까지의 자료를 단순 산술평균하여 구하였다.

주중에 높은 O_3 농도를 나타낸 지점은 주거지역인 좌동(36.4 ppb)과 공업지역인 녹산동(36.1 ppb)이었고, 낮은 O_3 농도를 나타낸 지점은 상업지역인 광복동과 주거지역인 연산동(27.4 ppb)이었다. 일요일에 높은 O_3 농도를 나타낸 지점은 공업지역인 녹산동(41.8 ppb)과 주거지역인 좌동(39.0 ppb)이었고, 낮은 O_3 농도를 나타낸 지점은 상업지역인 광복동(30.0 ppb)과 주거지역인 연산동(32.1 ppb) 이었다.

일요일과 주중의 O_3 농도 차이를 보면, 가장 차이가 큰 지점은 공업지역인 학장동으로 25.0%이었고, 그 다음이 주거지역인 대연동으로 20.1%이었다. 가장 낮은 차이를 나타낸 지점은 녹지지역인 태종태가 5.6%이었고 그 다음이 주거지역인 좌동이 7.2%이었다. 일요일과 주중의 O_3 농도차가 5 ppb 이상 나타난 지점은 학장동, 대연동, 전포동, 녹산동이었고, 3 ppb 이하인 지역은 광복동, 태종대, 좌동이었다. 공업지역인 학장동과 녹산동이 일요일/주중 농도차가 크게 나타났고, 녹지지역과 주거지역인 태종대와 좌동이 작게 나타났다. 토요일과 주중의 O_3 농도 차이를 보면, 광복동을 제외한 모든 지점에서 토요일의 농도가 높았고, 주거지역인 대연동이 12.8%로 가장 높았다. 그러나 대부분의 지점에서 6% 이하의 낮은 상승률을 보여 부산지역의 토요일 O_3 농도는 주중에 비해 큰 차이를 보여 주지 못하였다. 특히 광복동은 오히려 토요일의 농도(27.2 ppb)가 주중(27.4 ppb)보다 낮게 나타나기도 하였다.

일요일과 주중의 NO 농도 차이가 큰 지점은 공업

Table 1. Weekday/weekend difference of O_3, NO, NO_2 in Busan for 2 years(2011～2012)

	O_3(ppb)					NO(ppb)					NO_2(ppb)				
	WD	Sat	Sun	Diff*	Diff**	WD	Sat	Sun	Diff*	Diff**	WD	Sat	Sun	Diff*	Diff**
Kwangbok	27.4	27.2	30.0	-0.9	9.3	12.4	11.7	9.8	-5.6	-21.4	25.2	25.2	21.3	-0.1	-15.4
Jangrim	29.7	30.3	34.1	3.6	16.4	13.3	11.0	7.7	-17.0	-42.1	26.1	25.0	20.2	-4.3	-22.5
Hakjang	29.7	31.5	37.2	5.9	25.0	12.8	10.6	6.3	-16.6	-50.6	23.0	20.4	13.7	-11.1	-40.3
Deokcheon	31.0	31.9	34.7	3.0	12.3	7.5	7.2	5.4	-5.0	-27.7	20.4	19.3	15.5	-5.6	-24.2
Yeonsan	27.4	29.1	32.1	6.5	17.3	7.1	6.0	4.5	-15.8	-36.1	23.2	20.7	16.1	-10.6	-30.4
Daeyeon	28.6	32.3	34.4	12.8	20.1	9.7	7.3	5.4	-24.7	-44.0	20.6	17.1	14.3	-17.1	-30.8
Jeonpo	27.5	28.7	32.9	4.2	19.6	11.0	10.4	6.4	-5.8	-41.8	22.3	20.6	15.8	-7.3	-28.8
Taejong	32.1	34.0	33.9	5.9	5.6	5.4	5.3	5.3	-2.4	-2.7	13.7	13.9	13.9	1.1	1.1
Gijang	32.0	33.4	35.2	4.3	10.0	7.3	6.6	5.6	-9.3	-22.3	17.6	16.2	14.0	-8.0	-20.5
Daejeo	29.1	29.8	33.7	2.5	15.7	7.2	6.4	4.3	-1.0	-39.9	15.1	13.8	9.9	-8.5	-33.9
Bugok	29.4	31.3	33.7	6.5	14.3	8.1	6.7	5.3	-17.5	-34.9	20.3	17.5	14.5	-13.4	-28.3
Noksan	36.1	38.2	41.8	5.7	15.8	8.2	6.6	4.9	-19.6	-40.1	13.7	11.6	9.5	-15.5	-30.8
Yongsu	32.3	32.7	35.9	1.2	11.3	6.4	5.8	4.3	-10.3	-32.8	12.8	11.3	8.7	-12.0	-32.2
Joa	36.4	36.5	39.0	0.3	7.2	9.6	9.2	7.4	-4.0	-22.9	22.2	21.8	18.6	-1.9	-16.5

* ((Saturday-weekday)/weekday)*100(unit:%)
** ((Sunday-weekday)/weekday)*100(unit:%)

지역인 학장동(-50.6%)과 주거지역인 대연동(-44.0%)이었고, 농도 차이가 작은 지점은 녹지지역인 태종대(-2.7%)이었으며, 태종대를 제외한 모든 지점이 -20% 이상의 농도차이를 나타내었다. 일요일과 주중의 NO_2 농도 차이가 가장 큰 지점은 NO와 마찬가지로 학장동(-40.3%)이었고, 가장 낮은 지점은 태종대(1.1%)로 오히려 일요일이 더 높은 농도를 나타내었다.

따라서 부산지역의 일요일/주중 O_3 농도는 광복동, 태종대, 좌동을 제외한 모든 지점에서 10% 이상의 농도차로 일요일이 높았으며, 특히 공업지역에서 그 차이가 크게 나타났다. 토요일/주중의 O_3 농도차는 일요일에 비해 다소 낮은 값을 나타내었다. 부산지역의 일요일/주중의 O_3 농도차는 동일한 시간대(0500～2000 LST)의 주중/주말 O_X농도를 비교한 일본 호고현보다 큰 농도차를 보여주었다(Sakamoto 등, 2005).

3.2. 부산지역 주중/일요일 O_3과 NO_X 농도의 일변화

Fig. 2는 2011년과 2012년의 5월부터 9월까지의 부산지역 14개 지점에서 측정된 O_3, NO_X ($NO+NO_2$) 농도의 일요일과 주중의 일변화를 나타낸 것이다. 일요일의 O_3 농도가 주중에 비해 대체로 높은 양상을 나타내고 있다. Table 2는 하루 24시간을 새벽(0000 LST～최저농도 발생시각), 오전(최저농도발생시각～최대농도발생시각), 피크(최대농도발생시각부근), 오후와 저녁(최대농도발생시각부근～자정)으로 5개 구간으로 나누어 일요일 O_3 농도에서 주중의 O_3 농도를 빼서 그 특성을 살펴본 것이다. 오후와 저녁은 연산동의 오후를 제외하면 일요일이 주중에 비해 모두 높았고, 오전과 피크는 태종대와 좌동을 제외하고 모두 일요일이 높았는데 비해, 새벽은 학장동, 대연동, 대저동, 부곡동을 제외한 모든 지역에서 일요일이 작거나 비슷한 농도 분포를 보였다. 따라서 O_3 농도의 주말효과는 새벽을 제외한 시간대에서 나타난다고 할 수 있다. 이는 제4장에 논의될 오존의 기인물질인 질소산화물과 휘발성유기화합물의의 배출과 광화학반응의 영향이 있는 것으로 판단된다.

또한 5개 구간 중 일요일과 주중의 O_3 농도 차이가 가장 크게 나타난 구간은 오후와 저녁이었다. 일요일/주중 농도차이가 가장 큰 지역은 학장동으로 새벽에 2～3 ppb, 오전에 8～10 ppb, 오후와 저녁에 9～11 ppb이었다. 그러나 농도차이가 가장 작은 태종대는 새벽과 오전은 1 ppb이하, 오후와 저녁에는 4 ppb이하로 매우 작은 차이를 나타내었다.

그리고 일요일과 주중의 O_3의 최대농도 발생시각

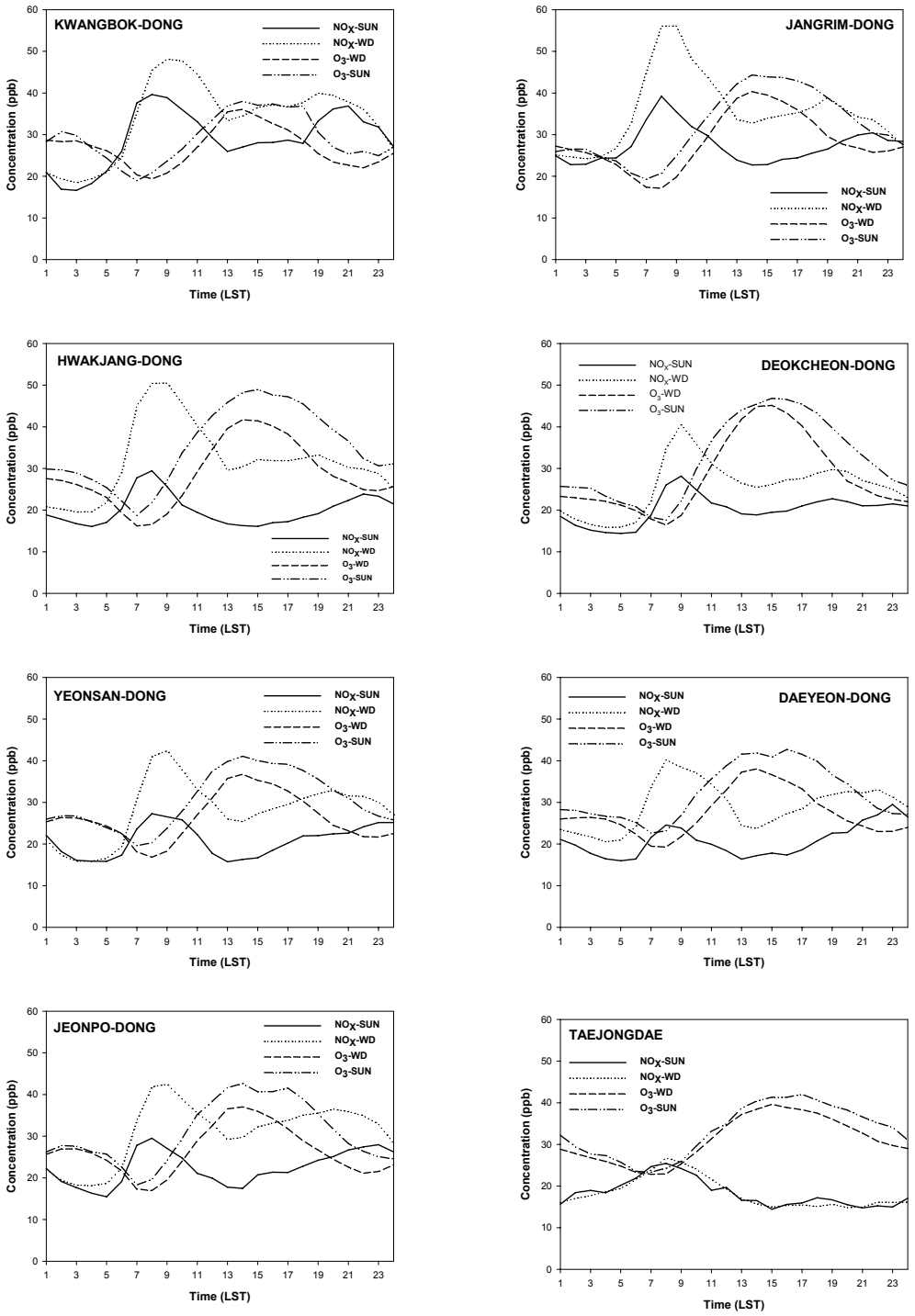

Fig. 2. Sunday and weekday diurnal variation of O_3 and NO_x concentration in Busan for 2 years(2011 ~2012).

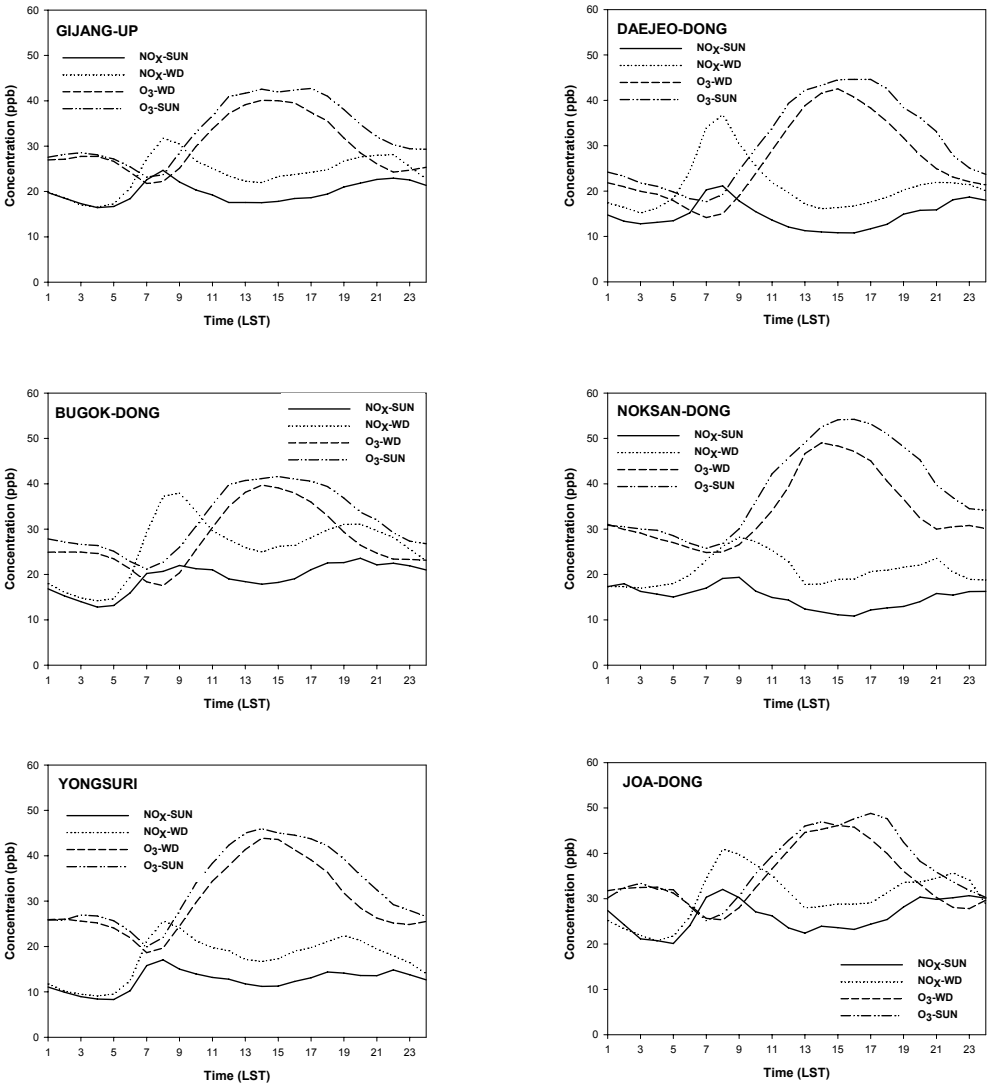

Fig. 2. Continue.

을 보면, 주중은 대부분의 지점에서 광화학반응이 가장 활발한 1400～1500 LST이었지만, 일요일의 O_3 최대농도발생시각과 발생기간이 지연되거나 연장되는 경우가 있었다. 특히 광복동과 대연동, 기장읍은 최대농도 발생시각이 1400 LST부터 1700 LST까지 2～3시간정도 지속되었으며, 태종대, 대저동 그리고 좌동의 최대농도는 2～3시간 늦은 1700 LST에 발생하였다.

부산 지역 14개 지점의 NO_X 농도의 일변화를 보면 (Fig. 2 참조), 전체적으로 NO_X는 0500～0600 LST부터 급격하게 상승하여 러시아워인 0800～0900 LST에 최대농도를 나타내는 전형적인 형태를 보이고 있다. 교통량에 의한 영향을 받기 전인 새벽은 일요일과 주중의 NO_X 농도가 거의 비슷하거나 일부지역은 주중이 조금 높은 양상을 나타내었으나, 본격적으로 교

Table 2. Phase feature of Sunday/weekday in ozone concentration in Busan

	Dawn	Morning	Peak	Afternoon	Nighttime
Kwangbok	+-	+	+	+	+
Jangrim	- ≒	+	+	+	+
Hakjang	+	+	+	+	+
Deokcheon	+≒	+	+	+	+
Yeonsan	≒	+	+	≒	+
Daeyeon	+	+	+	+	+
Jeonpo	≒	+	+	+	+
Taejong	≒	≒	+	+	+
Gijang	≒	+	+	+	+
Daejeo	+	+	+	+	+
Bugok	+	+	+	+	+
Noksan	≒	+	+	+	+
Yongsu	≒	+	+	+	+
Joa	≒	+	≒	+	+

+ : Sunday>weekday, ≒ : Sunday≒weekday,
- : Sunday<weekday

통량의 영향을 받는 아침에는 모든 지점에서 주중의 농도가 일요일보다 높은 농도를 나타내었다. 특히 주중은 저녁에도 완만한 피크를 나타내고 있으나 일요일은 주중에 비해 상당히 낮은 농도를 나타내었다. 일중 최고 NO_X 농도 발생 시각의 일요일/주중 사이에 큰 농도차이를 보인 지점은 공업지역인 학장동(21 ppb)과 장림동(16 ppb)이었고, 가장 작은 농도 차이를 보인 지역은 태종대(1.3 ppb)로 거의 동일한 농도를 나타내었으며, 일중 주중과 일요일의 농도 차이는 거의 없었다. 녹산동, 용수리, 좌동을 제외한 대부분의 지점에서 10 ppb 이상의 농도 차이를 나타내었다. 일요일/주중의 NO_X 농도 차이는 O_3의 주말효과를 가져오는 중요한 요소라고 할 수 있다.

4. 고 찰

부산지역 14개 대기질 측정망 자료에서 일요일의 O_3 농도가 주중보다 높은 주말효과를 제3장에서 확인하였다. 미국 캘리포니아 대기보전국이 O_3의 주말효과에 대해 다음과 같이 7개의 가설을 제시한 바 있다(CARB, 2003).

① O_3 생성조건이 VOC-limited 일 때 NOx 배출량의 감소
② NOx 배출의 시간차
③ 금요일과 토요일 밤에 배출된 O_3 기인물질의 주말로의 이월
④ 상공의 축적된 오존 및 기인물질이 다음 날에 영향
⑤ 주말 O_3 기인물질 배출량의 증가
⑥ 주말 에어로졸 배출의 감소로 인한 자외선 강도의 증가
⑦ 주말 NO 배출의 감소로 인한 O_3의 소실 감소

가설 ①은 VOC_S/NO_X 비가 8보다 작은 VOC-limited 영역에서 NO_X가 감소하면 O_3 생성이 촉진된다는 것이다. 우리나라 대도시인 서울(Park과 Kim, 2002)과 부산(Do 등, 2007) 그리고 포항(Song 등, 2010)은 'VOC_S limited' 영역에 해당되며, 부산의 주말효과를 설명하는데 설득력이 있는 가설이라고 할 수 있다. 가설 ②는 주중의 NO_X 배출 피크가 아침의 러시아워인데 비해 주말은 몇 시간 지연된 낮 시간인 것으로 가정하여, 태양광이 강하고 배출된 NO_X로부터 효율적인 O_3 생성반응이 일어난다고 하는 가설이다. Fig. 3은 부산의 중심가인 초량의 주도로에서 부산지방경찰청의 교통량감지기에서 측정한 2013년 5월 6일(월)부터 5월 10일(금)까지의 주중과 5월 12일의 일요일 교통량을 시간별로 나타낸 것이다. 그림과 같이 주중은 0800～0900 LST에 최대 통행량을 나타내고 일요일은 주중보다 3～4시간 늦은 1200 LST에 최대 통행량을 나타내었다. 하지만, Fig. 2와 같이 주중과 일요일의 NO_X 농도의 피크가 0800～0900 LST로 크게 다르지 않았다. 가설 ③은 금요일과 토요일 야간의 교통량이 주중의 다른 날보다 높아 일요일로 이월되어 영향을 미친다는 것이다. Fig. 2에서 보다시피 주중에 비해 이러한 주말의 O_3 기인물질의 농도가 비슷하거나 낮은 것으로 보아 지표 근처 이월이 주말효과의 중요한 요인이 아니라고 판단된다. 가설 ④는 지표 근처 상공에 O_3과 기인물질이 존재하여 다음날 지면가열에 의해 오염물질이 지상으로 하강하여, 지상의 오염물질과 상호작용하여 주말의 O_3 농도가 주중에 비해 높아진다는 것이다. 금요일과 토요일 저녁에 연직혼합이 강하다면 여분의 O_3 기인물질이 주말에 부가적인 O_3을 형성하는데 도움을 줄 수 있으나 현실적으로 주말에만 높을 가능성이 없다. 가설 ⑤는 실제 주말에 레저 활동을 위한 교통량 증가, 잔디깎기, 옥외요리 등으로 O_3의 기인물질 배출이 높다는 가설로서, 우

리나라의 도시지역에서 받아들이기 어려운 가설이다. 가설 ⑥은 주중이 주말보다 에어로졸과 검댕이 입자가 대기 중에 많고, 에어로졸은 UV를 산란하므로 O_3 유발반응이 주말에 더 결렬하여 토요일이나 일요일에 더 높은 O_3을 생성한다는 것이다. 부산지역도 주중이 주말에 비해 미세먼지농도가 높다는 보고가 있으나, 에어로졸은 빛산란, 복합적인 화학반응, O_3 파괴 등 복잡한 효과를 가지고 있다. 위 6개의 가설은 주중보다 주말에 더 많은 O_3이 생성된다는 것에 초점을 맞추고 있는 데 비해, 가설 ⑦은 주중보다 주말에 O_3이 덜 소실된다는 것을 강조하고 있다. 가설 ⑦은 오전의 NO 배출이 주말보다 주중에 높아, 지표 근처의 O_3이 주중에 더 많이 소실되므로 O_3 생성은 주말에 비해 주중이 더욱더 감쇠되어 주말효과를 나타낸다는 것이다. 본 연구는 위에서 열거한 7개의 가설 중 현실적으로 가능성이 있는 가설 ①과 ⑦을 중심으로 부산지역의 주말효과를 고찰하였다.

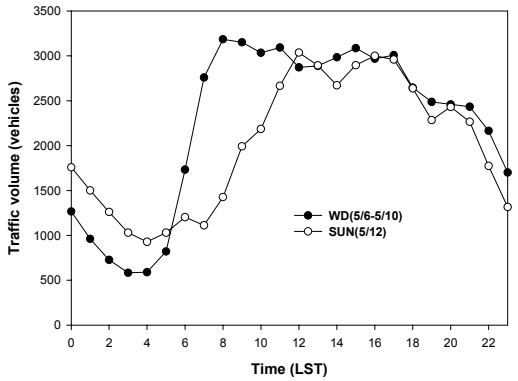

Fig. 3. Diurnal variation of weekday and Sunday Traffic near Choryang-ro in Busan for May 6～12, 2013.

4.1. 가설 ①에 대한 고찰

앞에서 기술하였듯이 이 가설을 검증하기 위해서는 부산지역이 VOC_S/NO_X 비가 낮은 VOC_S-limited 영역에 속한다는 것을 밝히는 것이다(Fig. 4 참조). 선행연구에서 우리나라의 대도시인 서울과 부산 그리고 포항이 이 영역에 속한다고 하였고, 배출 환경이 비슷한 일본의 도쿄(Kanari와 Ohara, 2009)과 오사카(Fujiwara 등, 2012) 등도 VOC_S-limited 영역에 있다고 하였다. 다만, 도시역을 벗어난 내륙지역이 NO_X-limited 영역이라는 보고가 있다(Blanchard와 Fairley, 2001). 현재 부산 지역은 환경부에서 운영하는 광화학 측정망이 2005년부터 대연동, 당감동, 덕천동, 장전동, 정관면 등 5개소에서 목적에 맞게 측정하고 있으나, 측정자료를 자유롭게 사용할 수 있는 상황이 아니다. 또한 부산광역시 보건환경연구원이 운영하는 휘발성유기화합물 자동측정망이 장림동과 학장동에서 현재 운영하고 있으나, 그 또한 어려운 실정이다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 VOC_S/NO_X 비가 작으면 O_3 형성은 VOC_S의 활동성에 의해 제한되는 VOC_S-limited로 VOC_S가 증가하면 O_3 농도가 증가한다. VOC_S/NO_X 비가 크면 NO_X의 활동성에 의해 제한되는 NO_X-limited로 NO_X가 증가하면 O_3 농도가 증가한다. 따라서 VOC/NOx비가 임계치인 8 아래로 떨어지면 O_3은 VOC-limited 영역이라고 한다(Heuss 등, 2003). VOC_S-limited 영역에서 주말에 VOC_S의 저감보다도 NO_X배출의 저감이 크다면 O_3 농도가 상승할 수 있다(Kannari와 Ohara, 2009), 도시지역은 VOC_S/NOx 비가 낮아 VOC_S에 민감하게 된다. 따라서 주말에 디젤차의 감소로 NOx가 VOC_S보다 낮으면 O_3은 증가한다(Blanchard와 Fairley, 2001; Qin 등, 2004; Riga-Karandinos 등, 2006; Murphy 등, 2007). Fig. 4

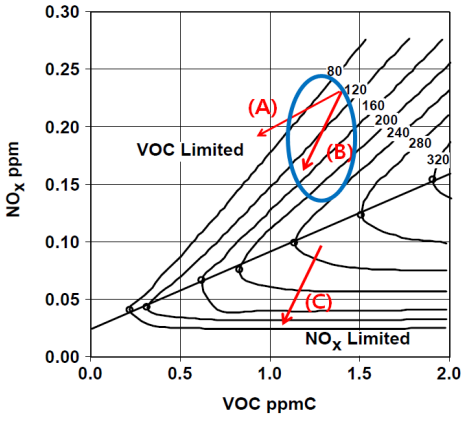

Fig. 4. Schematic explanation of changes on peak ozone concentration according to changes of precursor's concentration on the ozone map. (A) and (B) indicate two different changes of peak ozone concentration by NOx and VOCs reduction in the VOC- limited regime. (C) indicates decrease of peak ozone concentration by NOx reduction in the NOx-limited regime(Kanari, 2006).

와 같이 NOx의 저감률이 VOC_S보다 작은 (A)는 O_3 농도가 감소하고, NOx의 저감률이 VOC_S보다 큰 (B)는 O_3 농도가 상승한다. (C)는 NOx-limited에서 (B)와 같은 저감율을 가지더라도 O_3 농도는 감소한다(Kanari, 2006).

Fig. 5는 부산지역 14개 지점에서 최근 2년간(2011 ~ 2012) 5월부터 9월까지 0700 ~0900 LST 사이의 요일별 평균 NO_2/NO_X 농도비를 나타낸 것이다. 가장 높은 비를 나타낸 요일은 주말인 일요일(0.66)이었으며, 가장 낮은 비는 목요일(0.59)이었다. Fig. 6은 동일한 기간의 NO_2/NO_X 농도비를 지점별로 나타낸 것이다. 일요일에 가장 높은 비를 나타낸 지점은 연산동(0.74)이었고 가장 낮은 지점은 광복동(0.58)이었다. 주중에 가장 높은 비를 나타낸 지점은 녹지지역인 태종대(0.69)이었고, 가장 낮은 지점은 공업지역인 학장동(0.54)이었다. 주중과 일요일간에 가장 큰 차이를 내타낸 지점은 공업지역인 학장동이었고 상업지역인 광복동은 오히려 주중이 일요일보다 높았다. 미국 샌프란시스코에서 주말의 NO_X와 VOC_S 배출량 감소가 주말효과의 거대 요인이었고, VOC 배출량은 약 12% 감소한데 비해 NOX 배출량은 30% 감소하였다고 하였다(Altshuler 등, 1995). 미국 캘리포니아 남부 해안에서의 NO_2/NO_X 농도비는 주중에 0.4, 토요일에 0.5 그리고 일요일에 0.6으로서 부산보다 작은 값을 나타내었다(Fujita 등, 2003). NO_2/NO_X 비가 주중에 비해 주말이 높은 이유는 주말에 대형트

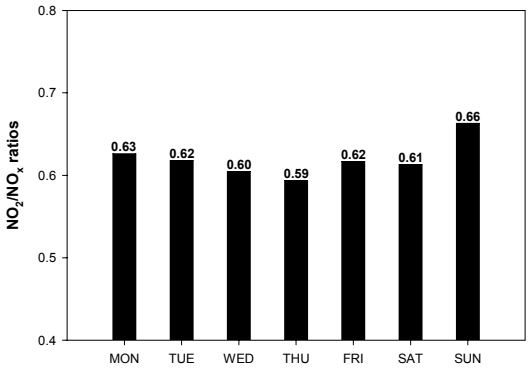

Fig. 5. Fourteen-site mean NO_2/NO_X ratios at 0700 ~0900 LST by day of the week in Busan for 2 years(2011 ~2012).

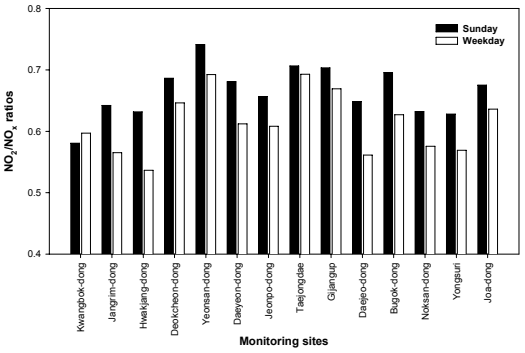

Fig. 6. Sunday and weekday NO_2/NO_X ratios in Busan for 2 years(2011 ~2012).

럭이나 버스 등의 통행량이 줄어들면서 NOx 배출이 크게 감소하나 승용차 및 레저용 차량의 운행은 그다지 줄어들지 않기 때문이다. 즉 NOx 배출이 많으면 반응성 유기 가스와 반응할 OH기를 소비하여 O_3의 생성이 감소시키는 반면, NOx 배출이 감소하면 O_3 생성을 크게 한다. 따라서 부산지역이 VOC-limited 영역이라 본다면 주말의 NO_X 배출량의 감소에 의해 O_3 농도가 상승할 수 있다.

4.2. 가설 ⑦에 대한 고찰

대부분의 가설은 주중보다 주말에 얼마나 많은 O_3이 생성될 것인가에 초점을 맞추고 있다면, 이 가설은 지표 O_3 억제 가설로서 주중보다 주말에 O_3이 덜 소멸된다는 것이다. 이렇게 주말에 O_3이 덜 소실되는 것은 주중에 비해 주말의 NO_X 배출이 감소되기 때문이다. 이것과 관련된 반응은 아래 식 (3)으로 설명될 수 있고, O_3 ‘titration', 'scavenging', 'quenching'으로 불리고(CARB, 2003), 우리말로는 희석, 감소, 억제, 소멸, 소실 등으로 번역될 수 있다. 즉, 주중의 많은 NO 배출이 주말의 낮은 NO에 비해 더 많은 O_3을 소실시켜 소멸이 많은 주중보다 주말의 O_3농도가 더 높게 된다는 것이다.

대류권에서 O_3은 NO_2의 광분해에 의해 생성된다. 즉 NO_2가 햇빛을 받아 산소원자가 발생하며 이는 대기 중의 산소분자와 반응하여 O_3이 생성된다. 이 O_3은 다시 대기 중의 NO와 반응하여 다시 산소로 환원된다.

$$NO_2 + h\nu(\lambda<420\text{㎚}) \rightarrow NO + O \quad (1)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (2)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

Fig. 7은 공업지역인 장림동에서 2011년과 2012년의 2년간 5월부터 9월까지 매시간 측정된 O_3, NO, NO_2 농도의 일요일/주중 일변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 O_3농도의 일변화를 4개의 상(phase)으로 구분할 수 있다(Fugita 등, 2003).

(1) 자정~0500LST(carry over) : NO와 NO_2는 일정한 반면, O_3농도는 천천히 감소한다. NO와 NO_2는 주중에, O_3은 일요일에 약간 높게 나타났으나 거의 차이가 없다.

(2) 0500LST~0800LST(O_3 inhibition) : 주중 아침의 교통량 증가에 의해 NO 배출이 일요일보다 높은 구간으로 최대농도가 주중은 25.5 ppb, 일요일은 15.2 ppb로 주중이 10ppb 정도 높으며, NO는 O_3을 소모시키는 환원제 역할을 한다.

(3) 0800LST~1400LST(O_3 accumulation) : O_3 억제기부터 O_3 최대 발생까지이며, O_3은 강한 태양복사와 NO_2 광해리에 의해 최저농도보다 일요일과 주중 모두 25 ppb이상 상승한다.

(4) 1400LST~자정(post maximum O_3) : 연직혼합, 수평이류, 약한 태양복사, 오후 러시아워의 NO 배출에 의해 O_3은 계속 감소한다.

이상과 같이 새벽에 주중과 일요일의 NO 농도는 큰 차이가 없는 것으로 보아 밤새 이월은 없다고 볼 수 있다. 0500 LST 이후, 주중의 아침 러시아워에 의한 교통량의 증가에 의해 NO가 배출되면서 O_3은 일출 후 생성이 억제된다. 0800 LST에 NO농도는 최대에 달하고 주중이 주말보다 약 68% 높게 나타났다. 즉 NO에 의한 O_3 억제 정도는 주중에 매우 중요하게 작용한다. 한편, O_3은 대기경계층의 혼합층에서 야간의 상공에서 지상으로 하강하기도 하고 광화학과정에 의해 생성된다. 이들 두 과정으로 인해 O_3이 빠르게 축적되며 1400LST에 최대농도가 된다.

오전의 NO와 O_3의 교차점(NO-O_3 crossover time; $t_{NO=O3}$)은 O_3 억제의 끝과 peroxy radical에 의한 NO가 NO_2로 변환되면서 O_3 광화학 생성의 시작을 알리는 중요한 지표가 된다(Fujita 등, 2003). 이 교차점과 O_3 최대 발생시각까지 걸리는 시간을 O_3 축적기로 정의하며, O_3 억제 기간의 길이는 NO, NO_2, NO_X 농도로 결정된다. 부산 장림동 지역의 일요일 아침(0500~0800 LST)의 NO_X($NO+NO_2$)농도가 주중보다 28.6%가 감소함에 따라 O_3 억제 기간이 약 1시간 짧아졌다. 그러므로 주중에 비해 일요일의 긴 O_3 축적기와 높은 O_3 생성률이 O_3 농도의 상승에 기여하였다고 볼 수 있다. 미국 남부 캘리포니아 해안에서는 오전의 O_3 억제기가 토요일은 0.5~0.7시간, 일요일은 대략 1.1~1.3시간 떠 빨리 끝나, 부산과 비슷한 추세를 보였다(Fujita 등, 2003). 우리나라와 가까운 일본의 도쿄(Kanari와 Yamamoto, 1998), 효코현(Sakamoto 등, 2005) 그리고 오사카(Hamana 등, 2006)에서 O_3 농도가 휴일과 주말에 상승하는 원인을 NO에 의한 O_3의 소실반응인 가설 ⑦로 설명하였다.

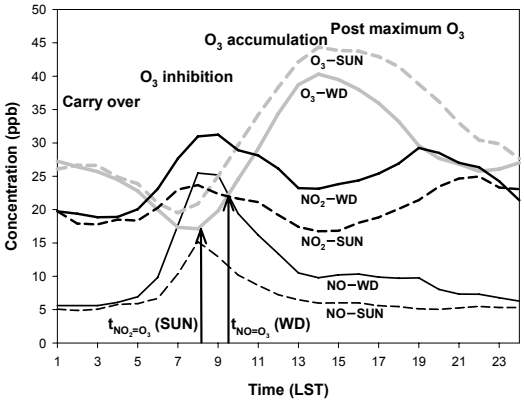

Fig. 7. The concentration-time curve of O_3, NO and NO_2 in Jangrimdong, Busan for 2 years(2011~2012). The dashed lines indicate weekday(from Monday to Friday) and the real lines indicate Sunday.

5. 결 론

최근 2년간(2011~2012) 부산 지역에서 측정한 O_3, NO, NO_2농도 자료를 이용하여 O_3의 주말효과 특성을 고찰한 결과 다음과 결론을 얻었다.

가. 부산지역의 일요일/주중 O_3 농도는 광복동, 태종대, 좌동을 제외한 모든 지점에서 10% 이상의 농도차로 일요일이 높았으며, 특히 공업지역에서 그 차이가 크게 나타났다. 토요일/주중의 O_3 농도차는 일요일에 비해 다소 작은 값을 나타내었다.

나. 오존농도의 일변화를 보면, 5개의 구간 중 일요일과 주중의 농도 차이가 가장 크게 나타난 구간은 오후와 저녁이었다. 일요일/주중 농도차이가 가장 큰 지역인 학장동은 새벽에 2～3 ppb, 오전에 8～10 ppb, 오후와 저녁에는 9～11 ppb이었다. 그러나 농도차이가 가장 작은 태종대는 새벽과 오전은 1 ppb이하, 오후와 저녁에는 4 ppb이하로 매우 작은 차이를 나타내었다.

다. O_3의 생성조건인 VOC/NOx의 비율이 낮은 VOC-limited 영역에서 일요일의 NO_X 배출량의 감소에 의해 O_3 생성이 촉진되었다.

라. 일요일 아침의 저농도 NO는 NO에 의한 O_3의 소실을 감소시켰고, NO-O_3 교차 시각이 주중보다 일요일이 빨라 O_3 축적기간이 길어져 O_3의 생성이 높아졌다.

마. 향후 O_3의 주말효과를 구체적으로 고찰하기 위해서는 휴일의 각종 대기오염물질과 에너지 소비량을 정량적으로 파악하는 것이 중요하다. 또한 부산지역 전체가 VOC_S-limited 영역인지, 아니면 해안 근처는 VOC_S-limited 영역이고 내륙으로 갈수록 NO_X-limited로 전환되는지에 대한 연구가 있어야 된다. 그에 따라 부산시의 O_3 저감대책을 세우는데 현명한 판단자료를 제공할 수 있다.

참 고 문 헌

Altshuler, S. L., Arcado, T. D., Lawson, D. R., 1995, Weekday versus weekend ambient ozone concentrations: discussion and hypotheses with focus on northern California, J. Air &Waste Manage. Assoc., 45, 967-972.

Blanchard, C. L., Fairley, D., 2001, Spatial mapping of VOC and NOx-limitation of ozone formation in central California, Atmos. Environ., 35, 3861-3873.

California Air Resources Board(CARB), 2003, The ozone weekend effect in California-staff report, http://www.arb.ca.gov/research/weekendeffect/weekendeffect.htm.

Do, W. G., Lee, H. W., Jung, W. S., 2007, A numerical simulation of high ozone episode using OZIPR in Busan, J. Envron. Science, 16, 985-994.

Fujita, E. M., Stockwell, W. R., Campbell, D. E., Keislar, R. E., Lawson, D. R., 2003, Evolution of the magnitude and spatial extent of the weekend ozone effect in California"s south coast air basin, 1981-2000, J. Air & Waste Manage. Assoc., 53, 802-815.

Fujiwara, H., Sadanaga, Y., Takenaka, H., 2012, Weekly variations of ozone and its precursor concentrations in Osaka Prefecture, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 47(2), 75-80.

Hamana, M., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Bandow, H., 2006, Weekday/weekend difference of ambient ozone and its precursor concentrations in Osaka-current condition and the factors- J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 41(6), 300-308.

Heuss, J. M., Kahlbaum, D. F., Wolff, G. T., 2003, Weekday/weekend ozone differences: what can we learn from them?, J. Air & Waste Manage. Assoc., 53, 772-788.

Jenkin, M. W., Davies, T. J., Stedman, J. R., 2002, The origin and day-of-week dependence of photochemical ozone episodes in the UK, Atmos. Environ., 36, 999-1012.

Jorquera, H., Palma, W., Tapia, J., 2000, An interventional analysis of air quality data in Santiago, Chile, Atmos. Environ., 34, 4073-4084.

Kanari, A., 2006, An analysis of weekend effects on photochemical oxidant oncentrations in the Kanto and Kansai regions- Part 1 Finding of two kinds of reversals on weekend effects, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 41(4), 209-219.

Kanari, A., Yamamoto, S., 1998, Characteristics of holiday's atmospheric environment in Tokyo, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 33(6), 384-390.

Kanari, A., Ohara, T., 2009, A mechanism of reversals on the ozone weekend effect, in Japanese with English abstract, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 44(2), 82-90.

Lee, B. K., Jun, N. Y., Lee, H. K., 2005, Analysis of impacts on urban air quality by restricting the operation of passenger vehicles during Asian Game events in Busan, Korea, Atmos. Environ., 39, 2323-2338.

Lim, H. J., Lee, Y. J., 2011, Characterization of ozone distributions in Pohang: measurement data during 2002-2006, J. Kor. Soc. Atmos. Environ., 27, 50-62.

Murphy, J. G., Day, D. A., Cleary, P. A., Woolridge, P. J., Millet, D. B., Goldstein, A. H., Cohen, R. C., 2007, The weekend effect within and downwind of Sacramento Part 1: Observations of ozone, nitrogen oxides, and VOC reactivity, Atmos. Chem. Phys., 7, 5327-5339.

Park, J. Y., Kim, Y. P., 2002, On the optimum ozone control strategy in Seoul: case studies using OZIPR, J. Kor. Soc. for Atmos. Envron., 18, 427-433.

Pont, V., Fontan, J., 2001, Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France, Atmos. Environ., 35, 1527-1535.

Pryor, S. C., Steyn, D. G., 1995, Hebdomadal and diurnal cycles in ozone time series from the lower Fraser valley, B.C., Atmos. Environ., 29, 1007-1019.

Qin, Y., Tonnesen, G. S., Wang, Z., 2004, One-hour and eight-hour average ozone in the California south coast air quality management district: trends in peak values and sensitivity to precursors, Atmos. Environ., 38, 2197-2207.

Riga-Karandinos, A. N., Saitanis, C., Arapis, G., 2006, Study of the weekday-weekend variation of air pollutants in a typical Mediterranean coastal town, Int. J. Environ. Poll., 27, 300-312.

Sakamoto, M., Yoshimura, A., Kosaka, H., Hiraki, T., 2005, Study on weekend-weekday differences in ambient oxidant concentrations in Hyogo prefecture, J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 40(5), 201-208.

Song, J. H., Kim, Y. R., Kim, T. B., Park, D. Y., Yoon, I. J., Lee, Y. J., Lee, C. W., Park, K. S., 2010, An analysis of weekend effects on O_3 concentration in Pohang, Proceeding of the 50th meeting of KOSAE, 256-257.

Tang, W. Y., Zhao, C. S., Geng, F. H., Peng, L, Zhou, G. Q., Gao, W, Xu, J. M., Tie, X. X., 2008, Study of ozone “"weekend effect”" in Shanghai, Sci. China, 51, 1354-1360.