



논문

# 지난 20년간 제주지역 오존의 장기변화 추세 및 최근 고농도 사례 분석 Analysis of Long-term Variation Trends of Ozone in the Past 20 Years and Recent High Concentration Cases on Jeju Island

홍선옥<sup>1),2)</sup>, 송상근<sup>2),\*</sup>

<sup>1)</sup>국립기상과학원 미래기반연구부, <sup>2)</sup>제주대학교 지구해양과학과

Seon-Ok Hong<sup>1),2)</sup>, Sang-Keun Song<sup>2),\*</sup>

<sup>1)</sup>Innovative Meteorological Research Department, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Department of Earth and Marine Sciences, Jeju National University, Jeju, Republic of Korea

접수일 2021년 11월 26일  
수정일 2022년 1월 7일  
채택일 2022년 1월 25일

Received 26 November 2021  
Revised 7 January 2022  
Accepted 25 January 2022

\*Corresponding author  
Tel : +82-(0)64-754-3431  
E-mail : songsk@jejunu.ac.kr

**Abstract** The long-term variation trends of ozone (O<sub>3</sub>) and its precursors (e.g., NO<sub>x</sub>) on Jeju Island over the past 20 years (from 2001 to 2020) were analyzed using their observation data obtained from three air quality monitoring sites (Ido-dong, Donghong-dong, and Gosan), based on Mann-Kendall and Sen's slope methods. In addition, we investigated the cause of O<sub>3</sub> increase during high O<sub>3</sub> concentration cases on Jeju Island in recent years. The long-term O<sub>3</sub> concentrations showed the strongest upward trend (+0.56 ppb/yr) at Ido-dong (urban site), followed by Donghong-dong (urban site) (+0.48 ppb/yr) and Gosan (background site) (+0.32 ppb/yr). In contrast, NO<sub>x</sub> concentrations showed a downward trend (-0.44 ppb/yr) at Ido-dong, except for no significant trends at Donghong-dong and Gosan. The O<sub>3</sub> increase during the high O<sub>3</sub> cases at the urban sites was likely caused by the combined effects of photochemical O<sub>3</sub> production and reduced NO-O<sub>3</sub> titration (at night) due to low NO<sub>x</sub> levels, local meteorological conditions (e.g., high air temperature and low relative humidity), local emissions, and transport along westerly/southwesterly winds. Despite fewer pollutant emissions, the enhanced O<sub>3</sub> at the background site might be primarily attributed to the long-range transport of air pollutants from strong source regions (Chinese and Korean emissions), rather than the impacts of the local emissions. The inflow of O<sub>3</sub> and its precursors due to transport was confirmed by air mass backward trajectory analysis, indicating the movement of airflow from the emission sources in Eastern China.

**Key words:** Ozone, Long-term trend, Transport, Local meteorological conditions, Photochemical production, Jeju Island

## 1. 서론

지표 오존(O<sub>3</sub>)은 주요 전구물질인 질소산화물(nitrogen oxides, NO<sub>x</sub>)과 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 광화학 반응으로 인해 생성되는 2차 오염물질이다. 고농도 오존에 노출될 경우 다양한 건강문제를 유발하며, 특히 천식환자나 호흡기 질환자, 어린이, 노약자 등에게는 악영향을 미칠 수 있어 주의가 필요하다(Silva *et al.*, 2013; Bell *et al.*, 2007). 또한 고농도 오존은 식물 생리학에 영향을 미쳐 이산화탄소 흡수율이 줄어든다는 결과가 있으며,

이는 대기 이산화탄소 농도의 간접적인 증가로 이어질 수 있다(Avnery *et al.*, 2011).

우리나라를 포함한 동아시아의 지표 오존농도는 1990년대 이후로 지속적으로 증가하고 있다(Lee *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2016; Akimoto *et al.*, 2015). 오존농도 상승에 대한 원인은 NO<sub>x</sub> 및 VOCs 배출량의 증가(Seo *et al.*, 2014), 장거리 수송(Akimoto *et al.*, 2015; Shin *et al.*, 2012; Oh *et al.*, 2010; Kim and Chung, 2005), 성층권 오존의 침입(Itahashi *et al.*, 2020; Shin *et al.*, 2020; Lin *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2002b), 그리고 여러 기상조건의 변화(Kim *et al.*,

2021a; Kang *et al.*, 2019; Song *et al.*, 2010)를 들 수 있다. Shin *et al.* (2012)은 2001~2008년까지 우리나라의 주요 도시지역에서 오존 전구물질의 배출과 배경 농도의 증가가 오존농도를 증가시켰음을 보여주었다. Akimoto *et al.* (2015)에 따르면, 1990년과 2010년 사이에 일본에서의 지표 오존농도 증가는 화학적 작용과 국가 간 장거리 수송이 주요 원인인 것으로 나타났다. Kim *et al.* (2021a)은 우리나라에서 고농도 오존 발생 빈도가 가장 높은 종관 기압패턴은 Dry tropical (DT) 유형이며, 최근 이 유형의 증가로 인해 오존농도가 지속적으로 상승하였음을 밝혔다. 이외에도, 2013~2015년 동안 중국 동북지역의 오존 배경농도 관측 지점에서 일 최고 8시간 평균 오존농도가 연간 1.13 ppb/yr로 증가하는 경향이 있다는 연구 결과가 발표되었다(Ma *et al.*, 2016).

국내 도시에서의 고농도 오존에 관한 연구는 주로 서울을 포함한 수도권 지역과 부산, 울산 등의 연안 도시를 중심으로 수행되어 왔다. 예를 들면, 수도권 지역에 서풍이 존재할 때 서울의 풍하측 지역의 오존농도가 증가하며, 이것은 오존 및 전구물질의 국지적인 수송과 농도축적이 원인인 것으로 밝혀졌다(Kim and Ghim, 2002). 또한 종관풍의 영향으로 인한 해풍지연이 도시 내 오존의 평균농도 상승과 고농도 발생횟수를 증가시켰으며(Kim *et al.*, 2002a), 늦은 오후 발달한 해풍은 낮 동안 일사로 인해 연안지역에 축적된 오존을 도시로 유입시켜 이른 저녁까지 도시 전역에 고농도를 유발시켰다(Oh *et al.*, 2004). 이외에도, 도시 계곡 및 주변지역에서는 국지적 기상조건(산곡풍, 대기 정체 등)으로 인해 오존 및 전구물질의 축적과 농도 증가가 나타났다(Song *et al.*, 2009).

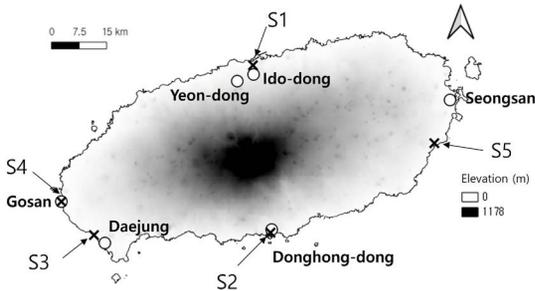
제주도는 섬 중앙의 한라산을 기준으로 북쪽과 남쪽에 해안도시인 제주시와 서귀포시가 각각 위치해 있다. 제주도는 우리나라에서 가장 청정한 지역 중 하나로 알려져 있으나, 해마다 늘어나는 인구와 관광객 증가로 인한 도시 팽창, 그리고 차량 및 항공기 이용 증가로 인해 과거보다 다양한 대기오염문제가 발생하고 있다(Han *et al.*, 2017). 아울러 제주도는 지리적 위

치상 중국의 대규모 오염원의 풍하측에 위치하고 있어 오염물질의 외부 수송에 의한 영향도 상당하다(Hu and Lee, 2018; Han *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2014). 2018년에는 제주지역에 미세먼지 경보(PM<sub>10</sub> 300 µg/m<sup>3</sup> 이상 2시간 이상 지속)가 발령되는 등 대기질이 매우 나쁨 수준으로 보고된 바 있으며, 오존농도 또한 2002년 평균 27 ppb에서 2019년 44 ppb으로 지속적으로 증가하고 있다(NIER, 2020). 또한 이 지역은 2015년에 오존 경보제를 시행한 이후 2019년에 처음 오존 주의보(시간당 120 ppb 이상)가 발령되었으며, 최근 까지도 여러 차례 발령되었다. 향후 제주지역은 도시 팽창과 교통량 증대, 오염물질의 외부 수송 등으로 인해 대기환경이 더욱 악화될 가능성이 있으므로, 고농도 오존 발생의 원인 규명에 대한 체계적인 분석과 대기질 관리가 필요한 시점이라고 사료된다. 그러나 현재까지 제주지역을 대상으로 오존오염에 관한 상세한 연구(예, 장기추세 및 시·공간 특성 분석)는 거의 수행된 바가 없다. 이에 기초 연구로서 본 연구에서는 지난 20년간(2001~2020년) 제주지역의 오존 및 주요 오염물질의 장기변화 추세를 분석하였다. 또한 최근 발생한 고농도 오존 에피소드 사례를 대상으로 고농도 발생빈도, 기상조건 및 기류변화 분석, 농도 증가의 원인을 살펴보았다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1 장기변화 추세

지난 20년간 제주지역 오존 및 주요 오염물질(질소산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO<sub>2</sub>)) 농도의 장기추세를 분석하기 위해, 먼저 장기간 대기오염물질 농도 자료가 축적된 3개의 대기질 측정지점, 즉 이도동(Ido-dong, 33.50°N, 126.53°E), 동홍동(Donghong-dong, 33.25°N, 126.57°E), 고산 지점(Gosan, 33.29°N, 126.16°E)을 선정하였다(그림 1). 이도동 지점은 제주도의 북쪽에 위치해 있고 제주시청 인근으로 주로 관공서 및 상업지역에 속해 있다. 동홍동 지점



**Fig. 1.** Geographical locations of six air quality monitoring sites (open circle, ○) on Jeju Island: Ido-dong, Yeon-dong, Donghong-dong, Daejung, Gosan, and Seongsan. The meteorological monitoring sites, S1~S5 (cross marker, ×), are located close to the air quality monitoring sites, respectively.

은 제주도의 남쪽에 위치해 있고 주거지역으로서 서귀포시 중심에 위치해 있다. 고산 지점은 제주도의 서쪽 끝에 위치하며 국가배경농도 측정 지점으로 교외 지역에 속한다. 지점마다 측정된 시작시점이 서로 다르므로 본 연구에 이용된 분석 기간은 이도동과 고산은 2001~2020년 (20년간), 동홍동은 2002~2020년 (19년간)으로 선정하였다. 또한 장기추세 분석을 위해 이용된 대기오염물질 (O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) 농도 자료는 환경부 산하 한국환경공단 ‘에어코리아’에서 제공하는 시도별 확정자료이다 (<https://www.airkorea.or.kr>). 자료의 신뢰성을 높이기 위하여, 각 오염물질 농도는 하루 중 75% 이상의 자료개수가 있는 날 (유효 측정일)의 자료를 선정하여 분석에 사용하였다. 이외에 오존의 장기변화 추세와 비교하기 위하여, 2001~2017년간 국가미세먼지정보센터의 대기정책지원시스템 (Clean Air Policy Support System, 이하 CAPSS)에서 제공하는 오존의 주요 전구물질인 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출량 (<https://www.air.go.kr>)과 제주특별자치도청에서 제공하는 제주지역의 인구, 관광객 및 차량 수를 추가로 살펴보았다.

제주지역 오존의 장기변화 경향 및 연평균 증가율을 산정하기 위하여 Mann-Kendall (M-K 검정)과 Sen's slope (기울기) 방법을 적용하였다 (Kendall, 1975; Mann, 1945). M-K 검정은 비모수 경향분석을 위해 널리 사용되는 방법으로 장기적인 시계열자료의 경향성

을 분석하는 데 이용된다. 표본자료의 특성에 민감하지 않고 결측치를 포함한 자료에 대해서도 적용이 가능하다. 대기오염 농도 자료  $Y_t(t=1, 2, \dots, N)$ 에 대하여  $Y_t(t=1, 2, \dots, N-1)$ 와  $Y_{t'}(t=t+1, 2, \dots, N)$ 의 크기를 비교하여 다음과 같이 부호함수  $sgn(Y_t - Y_{t'})$ 를 정의한다 (Shon *et al.*, 2010).

$$sgn(Y_t - Y_{t'}) = \begin{cases} 1, & \text{if } Y_t > Y_{t'} \\ 0, & \text{if } Y_t = Y_{t'} \\ -1, & \text{if } Y_t < Y_{t'} \end{cases} \quad (1)$$

여기서 M-K 검정의 검정통계량 (S)은 다음과 같이 주어진다 (Hirsch *et al.*, 1982).

$$S = \sum_{t'=1}^{N-1} \sum_{t=t'+1}^N sgn(Y_t - Y_{t'}) \quad (2)$$

여기서 통계치 S의 분산은 대략 다음과 같이 주어진다.

$$Var(S) = \frac{1}{18} [N(N-1)(2N+5) - \sum_{i=1}^G E_i(E_i-1)(2E_i+5)] \quad (3)$$

G는 같은 값을 갖는 자료군의 총수이며,  $E_i$ 는  $i$ 번째 자료군에 속하는 같은 값을 갖는 자료의 수이다. 자료의 수 (N)가 10개 이상일 때, S와 Var(S)를 이용하여 표준 정규분포를 따르는 검정통계량 Z를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{Var(S)}}, & S > 0, \\ 0, & S = 0, \\ \frac{S+1}{\sqrt{Var(S)}}, & S < 0. \end{cases} \quad (4)$$

결론적으로 식 (4)의 검정통계량 Z를 이용하여 시계열 자료의 경향성이 존재하는지 검정할 수 있다. Z의 부호에 따라 상향, 하향 등 경향의 방향성 표현이 가능하며, 또한 M-K 검정에서 P-value 값이 유의수준  $\alpha$  이하일 때 경향성이 통계적으로 유의하다는 것을 나타낸다. 본 연구에서는 5% 유의수준을 사용하였다.

Sen's slope 방법은 Sen (1968)에 의해서 제안된 비모수 방법으로, 특이값에 영향을 받지 않고 자료가 누락된 경우에도 분석이 가능하다.  $Y_t(t=1, 2, \dots, N)$ 에 대하여 잔차 분산  $Q_{i,j}$ 를 정의한다.

$$Q_{i,j} = \frac{Y_j - Y_i}{j - i} \quad (5)$$

여기서 모든  $i$ 와  $j$ 에 대하여  $j > i$ 이고,  $Q_{ij}$ 를 다시 크기 순으로 정렬한 값을  $X_k$ 로 정의하며, 이때  $k$ 는 정렬한 값의 순서를 의미한다. Sen's slope에 대한 검정통계량 (S)은  $X_k$ 의 중앙값으로 다음과 같이 주어진다(Gilbert, 1987).

$$S = \begin{cases} \frac{X_{N+1}}{2}, & \text{if } N \text{ is odd, } \\ \frac{1}{2} \left[ X_{N+2} + X_{\frac{N+1}{2}} \right], & \text{if } N \text{ is even.} \end{cases} \quad (6)$$

여기서 식 (6)에서 구한 검정통계량 (S)이 신뢰한계인  $[X_{M_L}, X_{M_U}]$  안에 있게 되면 유의수준  $\alpha$  (본 연구에서는 5% 유의수준)에서 경향을 갖는다고 할 수 있다. 하한계  $X_{M_L}$ 은  $X$  값 중에서 가장 작은 값으로부터  $M_L$ 번째 값이고, 상한계  $X_{M_U}$ 는  $M_U$ 번째 값이 되며,  $M_L, M_U$ 는 각각  $\frac{1}{2} \left[ M - u_{1-\frac{\alpha}{2}} \left( \text{Var}(S)^{\frac{1}{2}} \right) \right]$ 과  $\frac{1}{2} \left[ M + u_{1-\frac{\alpha}{2}} \left( \text{Var}(S)^{\frac{1}{2}} \right) \right]$ 로 주어진다. 본 연구에서 사용된 M-K 검정 및 Sen's slope 방법과 연관된 모든 통계량은 계산 프로그램 (MATLAB 등)을 활용하여 산출하였다. 이외에도, 제주지역 오존농도의 장기변화 경향에 대해 보다 상세히 분석하기 위하여 연구기간(2001~2020년) 동안 오존 및  $\text{NO}_x$ 의 연평균 농도에 대한 6가지 퍼센타일(5<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup>, 50<sup>th</sup>, 75<sup>th</sup>, 95<sup>th</sup>, 99<sup>th</sup> 백분위수) 값의 변화 특성을 살펴보았다(Shin *et al.*, 2017).

## 2.2 고농도 오존 사례 분석 방법

본 연구에서는 고농도 오존 사례 분석에 앞서 먼저 지난 20년간 고농도 오존의 발생빈도를 살펴보았으며, 이를 위해 오존의 농도구간을 3개로 나눠서 분석하였다. 제주지역은 1시간 평균 100 ppb를 초과하는 (국내 대기환경기준치) 사례가 최근에 들어 서서히 증가하기 시작하였고 과거에는 거의 없었던 관계로 환

경기준치보다 조금 낮은 80 ppb를 시작으로 해서 3개의 구간(80~100 ppb, 100~120 ppb, 120 ppb 이상)을 선정하였다. 또한 농도구간별 고농도 오존 발생일은 1시간 평균 농도를 기준으로 하루에 1회 이상 초과한 날로 정의하였다. 분석에 이용된 대기질 측정지점은 총 6개 지점으로서, 장기추세 분석을 위해 이용된 세 지점(이도동, 고산, 동홍동)과 추가로 연동(Yeondong, 33.49°N, 126.50°E), 성산(Seongsan, 33.46°N, 126.91°E), 대정 지점(Daejeong, 33.23°N, 126.25°E)이다(그림 1). 2.1절에 제시한 바와 같이, 이도동, 고산 지점의 분석기간은 2001~2020년, 동홍동 지점은 2002~2020년이고, 연동, 성산, 대정 지점의 분석기간은 측정된 시작시점에 따라 각각 2007~2020년, 2018~2020년, 2019~2020년으로 선정하였다.

제주지역의 오존주의보(120 ppb 이상)는 2019년 5월 22일~24일(이도동, 연동, 동홍동)과 2020년 9월 8일(동홍동, 대정)에 걸쳐 총 5회 발령되었다. 한편, 오존주의보는 발령되지 않았지만 1시간 평균 120 ppb를 초과한 고농도 발생일로는 2014년 5월 27일(이도동, 연동)과 2017년 4월 30일(이도동, 연동)이 있다. 본 연구에서는 위의 고농도 오존(120 ppb 이상) 발생일을 포함한 총 4개의 에피소드 사례기간(Case 1: 2014년 5월 25일~30일, Case 2: 2017년 4월 28일~5월 2일, Case 3: 2019년 5월 21일~26일, Case 4: 2020년 9월 6일~10일)을 선정하여(표 1), 6개 측정지점의 오존,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  농도의 특성을 분석하였다. 한국환경공단 '에어코리아'에 따르면(<https://www.airkorea.or.kr>), Case 1과 3은 우리나라 전역에 걸쳐 고농도 오존(100 ppb 이상) 또는 오존주의보가 발생한 광역적 사례이고, Case 2는 주로 우리나라 서쪽 및 남쪽 지역에서, Case 4는 주로 남서쪽 지역에서 발생한 사례이다. 심지어 대부분 사

**Table 1.** Periods of four high ozone concentration cases and sites where the high ozone concentrations (120 ppb) occurred.

Case	Case period	Site
Case 1	May 25 to May 30, 2014 (Peak: May 27, 2014)	Ido-dong and Yeon-dong
Case 2	April 28 to May 2, 2017 (Peak: April 30, 2017)	Ido-dong and Yeon-dong
Case 3	May 21 to May 26, 2019 (Peak: May 22 to May 24, 2019)	Ido-dong, Yeon-dong, and Donghong-dong
Case 4	September 6 to September 10, 2020 (Peak: September 8, 2020)	Donghong-dong and Daejeong

레에서 우리나라 서해안 및 남해안에 위치한 교외/배경 지역(태안 파도리, 강화 석모리, 거제 저구리, 목포 용담동 등)에서도 고농도 오존이 나타났다(그림 제외). 일반적으로 특정지역의 대기오염물질 농도 수준은 그 지역을 포함한 주변지역의 기상조건에 의해 크게 좌우될 수 있다. 따라서 제주지역의 고농도 오존 사례에 대한 시·공간적 변화를 보다 정확하게 해석하기 위하여, 각 대기질 측정지점과 가장 가까운 기상관측 지점(S1~S5)을 선정하였다(그림 1). 이도동과 연동의 대기질 측정지점과 지리적으로 가장 가까운 기상관측 지점으로는 둘 다 S1 지점으로 선정하였으며, 나머지 동홍동 지점은 S2, 대정 지점은 S3, 고산 지점은 S4, 성산 지점은 S5로 선정하였다. 또한 기상요소는 기온, 상대습도, 풍속, 풍향, 일조시간을 분석에 이용하였다.

대상지역 고농도 오존 사례 시 농도 증가의 원인규명을 위해, 추가적으로 후방궤적(backward trajectory) 분석을 통한 기류패턴 및 오염물질의 기원을 추정하였다. 이는 미국 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT 4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 통해 수행되었다(<https://www.arl.noaa.gov/hysplit>). HYSPLIT 4 모델은 라그랑지안 방법에 기초하여 수송·확산 과정을 계산하고 오염물질의 전방 및 후방 궤적 추적이 가능하며, 계산용량과 모델링 시간이 적다는 장점이 있다. 또한 이 모델은 정기적인 수정과 보완을 수행함에 따라 비교적 정확하게 후방궤적을 모의할 수 있으며(Lee *et al.*, 2014b), 많은 연구에서 미세먼지(예, PM<sub>10</sub>, 황사), 오존 등 여러 오염물질의 기원과 외부 수송 영향을 평가하기 위하여 이 모델을 이용하여 후방궤적 분석을 수행하여 왔다(Kim *et al.*, 2021b; Zheng *et al.*, 2021; Han *et al.*, 2017; Young *et al.*, 2013). 본 연구에서는 측정지점 중 고농도 사례가 가장 빈번하게 나타난 이도동을 대상으로 집중 분석하였으며, 고농도 오존 발생 전후의 특성을 상세히 파악하고자 대기경계층/혼합층 내 500 m 기준 48시간 후방궤적 분석을 하루 간격으로 반복 수행하였다

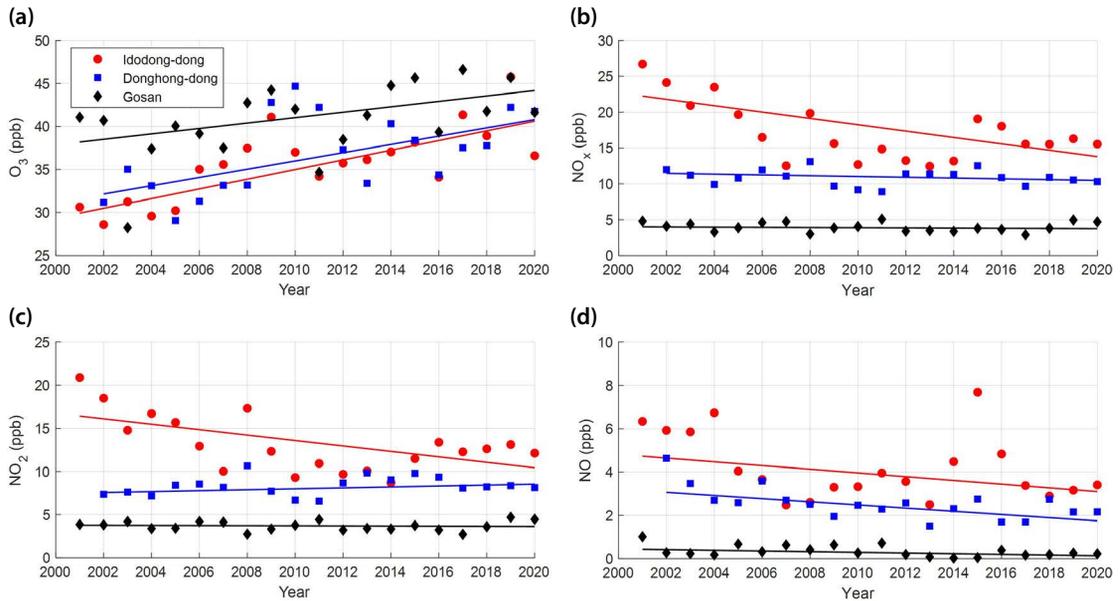
(Kim *et al.*, 2021b; Han *et al.*, 2017).

대상지역 고농도 오존의 발생 원인을 추정하기 위해, 여러 연구에서 이용하고 있는 NO<sub>x</sub>에 따른 Oxidant (O<sub>x</sub> = O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) 농도의 변화(즉, O<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 산점도)를 분석하였다(Zohdirad *et al.*, 2021; García-Yee *et al.*, 2018; Mazzeo *et al.*, 2005; Clapp and Jenkin, 2001). 이러한 분석을 위해 사례기간(Case 1~Case 4) 동안 고농도 오존이 주로 나타난 도시지역(이도동, 연동, 동홍동)의 O<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 주간(7시~18시) 농도 자료를 이용하였다. 일반적으로, 오존생성과 관련한 NO<sub>x</sub>의 광분해 순환에서 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>는 낮 동안 빠르게 평형화(equilibrium)가 이루어지며, 이런 과정에서 NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>의 농도는 변화될 수 있지만 NO<sub>x</sub>(NO + NO<sub>2</sub>) 또는 O<sub>x</sub>의 농도는 변화되지 않는다. 그러나 VOCs, NO<sub>x</sub>, CO가 풍부한 도시지역에서는 VOCs와 CO의 광화학적 산화가 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는 peroxy radicals (예, RO<sub>2</sub>)을 생성시켜 결국은 오존생성에 기여하게 되고, 또한 O<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 농도가 변하게 된다(Seinfeld and Pandis, 2016). 이러한 O<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 관계는 외부의 지역적 기여(regional contribution)와 국지적 NO<sub>x</sub> 배출의 기여(local contribution)를 식별하는데 주로 이용되어 왔으며, 두 물질의 산점도에서 기울기는 NO<sub>x</sub>에 의존적인 국지배출의 기여로, y 절편은 NO<sub>x</sub>에 독립적인 지역적 기여로 간주된다(García-Yee *et al.*, 2018; Clapp and Jenkin, 2001).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 제주지역 오존농도 장기변화 추세

지난 20년간 제주지역의 오존농도 장기추세를 분석할 목적으로 이도동, 동홍동, 고산 지점에서 관측한 연평균 오존농도의 변화를 살펴보았으며, 이를 NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>의 연평균 농도 변화와 비교하였다(그림 2). 또한 연구방법에서 제시한 M-K 검정을 적용하여 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>의 증감 추세를 분석하고, Sen's slope 방법으로 각 지점의 연간 오염물질 농도 변화율을 계산



**Fig. 2.** Annual variations in the concentrations of (a) ozone (O<sub>3</sub>), (b) nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), (c) nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), and (d) nitrogen monoxide (NO) with Sen's slope at Ido-dong, Donghong-dong, and Gosan sites on Jeju Island during the study period (2001~2020).

하였다(표 2). 아울러 같은 기간 동안 세 지점의 기상 요소(기온, 풍속, 일조시간)에 대한 장기추세 및 증가율을 분석하여 오존농도의 경향과 비교하였다(표 2). 상대습도는 일부 결측 자료가 있어 20년간의 장기변화 추세분석에서 제외하였다. 먼저 오존의 경우, 연구기간 동안 전반적으로 세 지점 모두에서 점차 증가하는 경향이 나타났으며, 부분적으로는 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다(그림 2). 특히, 이도동 지점에서 증가하는 경향이 가장 크며, 다음으로 동홍동, 고산 순이었다. 이외에도, 이도동은 2005년과 2009년 사이에 동홍동은 2008년과 2010년 사이에 각각 10 ppb 정도의 농도 증가를 보인 반면, 고산지점에서는 2003년의 오존농도가 전년도 대비 약 11 ppb 감소하는 특징을 보였다.

20년간의 오존농도에 대한 M-K 검정 결과를 보면(표 2), 세 지점 모두 통계적으로 유의한 증가 추세를 보였다. 예를 들어, 이도동 지점의 오존농도 증가율은 +0.56 ppb/yr으로 가장 높았으며, 동홍동과 고산 지

점에서 각각 +0.48 ppb/yr, +0.32 ppb/yr으로 나타났다. 이것은 1991~2012년 동안 수원지역을 대상으로 분석한 평균 오존 증가율 +0.46 ppb/yr (An *et al.*, 2015)과 2001~2016년 동안 부산지역의 평균 오존 증가율 +0.44 ppb/yr와 비슷한 수준이었다(Kang *et al.*, 2019). 이외에도, 제주지역의 전체 연구기간 중 오존 시즌에 대한 장기추세 분석을 수행하였다(그림 제외). 지난 20년간(2001~2020년) 제주도는 4월부터 농도가 높게 나타나기 시작하여 10월에 이르기까지 높은 농도가 나타나는 패턴이어서(강수 등에 의해 일부 여름철 제외), 본 연구에서는 4~10월을 오존시즌으로 선정하여 분석하였다. 오존시즌에 대한 이도동, 동홍동, 고산 지점의 오존 장기추세는 각각 +0.59 ppb/yr, +0.41 ppb/yr, +0.35 ppb/yr으로 나타나 전체 기간에 대한 장기추세와 비교해 볼 때 큰 차이는 아닌 것으로 사료된다. 추가적으로 이도동, 동홍동, 고산 지점의 기상요소에 대한 장기추세를 살펴본 결과(표 2), 세 지점 모두(오존은 증가 추세) 기온과 일조시간은 대체

**Table 2.** Summary of the Mann-Kendall statistics with Sen's slope of annual trends in ozone (O<sub>3</sub>, ppb), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, ppb), nitrogen monoxide (NO, ppb), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>, ppb), and meteorological variables (air temperature (Temp, °C), wind speed (WS, m/s), and duration of sunshine (DOS, hr)) at Ido-dong, Donghong-dong, and Gosan sites on Jeju Island during 2001~2020 (significant level,  $\alpha=0.05$ ).

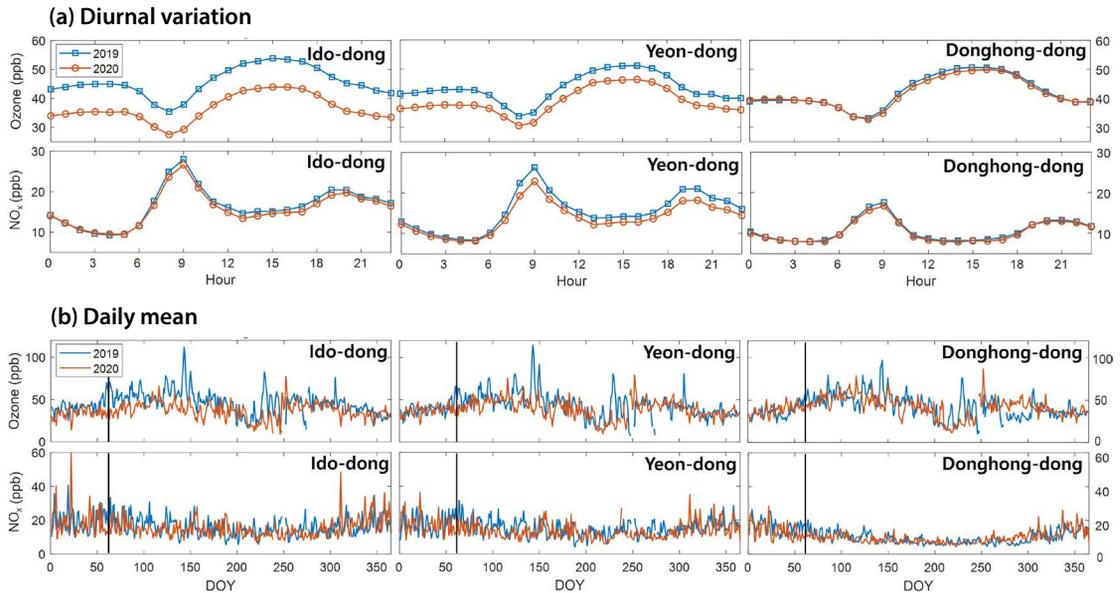
Site	Component	Mean	Sen's slope	Upper slope	Lower slope	Z-score (Annual trend)	P-value
Ido-dong	O <sub>3</sub>	35.7	0.56	0.79	0.31	0.34 (Upward)	0.001
	NO <sub>x</sub>	17.3	-0.44	-0.03	-0.79	-2.43 (Downward)	0.015
	NO	4.2	-0.09	0.03	-0.21	-1.46 (No trend)	0.144
	NO <sub>2</sub>	13.1	-0.32	-0.02	-0.56	-2.04 (Downward)	0.041
	Temp	16.3	0.04	0.07	0.01	2.48 (Upward)	0.013
	WS	3.2	-0.01	0.00	-0.03	-1.62 (No trend)	0.104
	DOS	1814	4.39	14.66	-8.36	0.29 (No trend)	0.581
Donghong-dong	O <sub>3</sub>	36.8	0.48	0.82	0.07	2.59 (Upward)	0.010
	NO <sub>x</sub>	10.9	-0.05	0.06	-0.14	-1.12 (No trend)	0.263
	NO	2.6	-0.07	-0.03	-0.13	-2.66 (Downward)	0.008
	NO <sub>2</sub>	8.3	0.05	0.15	-0.06	1.05 (No trend)	0.294
	Temp	17.0	-0.03	0.00	-0.05	-1.77 (No trend)	0.076
	WS	2.5	-0.09	-0.08	-0.10	-5.27 (Downward)	0.000
	DOS	2095	7.57	21.70	-4.16	1.49 (No trend)	0.183
Gosan	O <sub>3</sub>	40.6	0.32	0.68	0.04	2.30 (Upward)	0.021
	NO <sub>x</sub>	4.0	-0.01	0.06	-0.08	-0.68 (No trend)	0.496
	NO	0.3	-0.02	0.00	-0.04	-1.91 (No trend)	0.056
	NO <sub>2</sub>	3.7	-0.01	0.05	-0.05	-0.42 (No trend)	0.673
	Temp	15.7	0.03	0.05	0.00	2.12 (Upward)	0.034
	WS	6.8	-0.09	-0.06	-0.11	-4.30 (Downward)	0.000
	DOS	1989	19.60	28.02	4.51	2.30 (Upward)	0.021

로 연평균 기온이 증가하고(동홍동 기온은 감소), 풍속은 감소하는 경향이 나타났다. 통계적 유의성 (P-value을 통해)을 보면, 기온은 이도동과 고산 지점에서 유의한 상승 추세가 보였으나, 동홍동에서는 유의한 추세가 나타나지 않았다. 또한 풍속은 동홍동과 고산에서 통계적으로 유의한 감소 추세, 일조시간은 고산지점에서 유의한 증가 추세가 나타났다. 이러한 결과들은 일반적으로 기온 및 일조시간의 증가, 풍속의 감소 경향에서 오존 생성이 활발하다는 선행 연구 (Kang *et al.*, 2019)의 결과와 유사하였다.

연평균 오존농도 변화를 보면, 2000년대 초반에 이도동과 동홍동의 농도는 고산보다 낮았으나, 2010년대 후반에 들어서 세 지점 모두 약 40 ppb 이상의 농도 수준을 보였다. 이는 2017~2018년 3월에서 10월까지

중국의 배경지점에서 관측한 평균 오존농도 (40~50 ppb)와 유사한 수준이었다 (Lu *et al.*, 2018). NO<sub>x</sub>의 경우, M-K 검정을 통한 장기경향은 이도동 지점에서 통계적으로 유의한 감소 추세를 보였으나, 동홍동과 고산에서는 유의한 추세가 나타나지 않았다(표 2). 이도동 지점은 NO<sub>x</sub>의 감소 추세가 -0.44 ppb/yr로 매우 뚜렷하였고, 2000년대가 2010년대보다 더 가파른 경향이었다(그림 2와 표 2). 이 지점의 NO<sub>x</sub> 감소 추세는 NO<sub>2</sub>와 NO의 연변화율(각각 -0.32 ppb/yr과 -0.09 ppb/yr)에 의한 영향으로 사료된다. 또한 이도동 지점의 연평균 NO<sub>x</sub> 농도는 2001년 30 ppb에서 2020년 15 ppb으로 20년간 약 15 ppb 정도 감소하였다(그림 2).

그림 2에서 볼 수 있듯이, 2019년에 비해 2020년의 연평균 오존농도가 급격히 감소(특히, 이도동에서 약

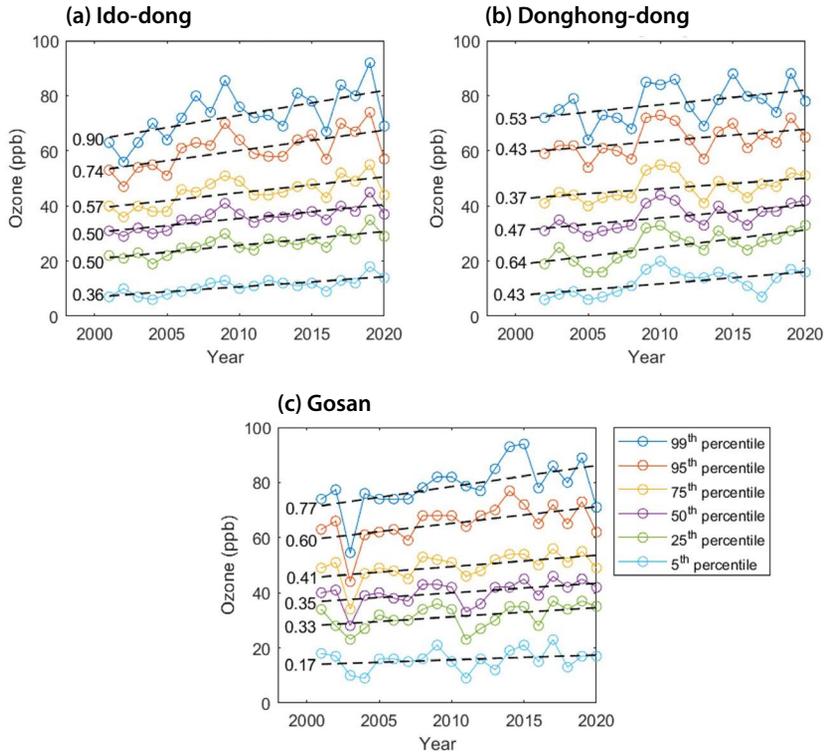


**Fig. 3.** (a) Diurnal variations and (b) daily mean concentrations of O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> at Ido-dong, Yeon-dong, Donghong-dong sites on Jeju Island in 2019 and 2020. The solid black line indicates the date (Feb 28, 2020) when social distancing due to coronavirus disease (COVID-19) started.

10 ppb)한 것을 알 수 있다. 이것은 다수의 연구에서 밝혀진 바와 같이 2020년에 발생한 COVID-19이 영향을 준 것으로 사료된다(Kim *et al.*, 2021b; NASA, 2020; Sicard *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). 따라서 본 연구에서는 오존주의보가 주로 나타난 이도동, 연동, 동홍동 지점을 대상으로 COVID-19이 발생하기 전(2019년)과 후(2020년)의 오존 및 NO<sub>x</sub> 농도의 일변화와 일평균을 비교하였다(그림 3). 대부분 지점(동홍동 제외)에서 COVID-19이 발생한 2020년의 오존 및 NO<sub>x</sub> 농도는 2019년에 비해 하루 중 모든 시간대에서 감소하는 것을 볼 수 있으며, 오존의 경우 이도동에서 오후에 그 차이(16시에 최고 10 ppb)가 가장 뚜렷하였다(그림 3(a)). 또한 세 지점 모두 2020년의 NO<sub>x</sub> 농도는 2019년 대비 아침 9시에 가장 큰 감소가 나타났다. 두 연도의 농도 차이는 오존 및 NO<sub>x</sub>의 일평균(그림 3(b))과 연평균(그림 2) 변화에서도 확인할 수 있었다. 게다가, 2020년 2월 28일에 시행한 첫 번째 사회적 거리두기를 기점으로 이도동, 연동, 동홍동 지점의 오존 농도는 2019년 대비 일평균 기준으로 최고 42 ppb, 34

ppb, 22 ppb 정도 감소한 것으로 나타났다. 여러 선행 연구에서도 COVID-19의 봉쇄 조치로 인해 대기오염 물질의 배출량 감소(NASA, 2020)와 오존 및 NO<sub>x</sub> 농도의 감소가 나타난 바 있다(Kim *et al.*, 2021b). 그러나 단순히 COVID-19 발생 전후의 오존 및 NO<sub>x</sub> 농도 차이로만 해석하는 것은 한계가 있으며, 보다 정확한 원인 분석을 위해서는 오염물질의 배출량 변화, 광화학 반응 및 생성, 기상조건 차이 등을 고려한 다양한 연구가 요구된다. 이외에도, 여러 연구 결과에서 늦가을~봄철에 대류권계면 접합에 의해 성층권 오존이 대류권 상부를 통해 하향 수송되어 지표부근까지 내려왔음을 밝힌 바 있어(Shin *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2002b; Stohl *et al.*, 1999), 이에 관한 상세 연구가 수행된다면 오존의 생성 및 농도 변화를 이해하는 데 도움을 줄 것으로 사료된다.

그림 4는 제주지역 세 지점(이도동, 동홍동, 고산)에서의 지난 20년간 오존의 백분위수(5<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup>, 50<sup>th</sup>, 75<sup>th</sup>, 95<sup>th</sup>, 99<sup>th</sup>) 농도의 연변화를 나타낸다. 세 지점 모두 모든 백분위수 농도에서 증가 경향을 보이며, 특히



**Fig. 4.** Annual variations of 5<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup>, 50<sup>th</sup>, 75<sup>th</sup>, 95<sup>th</sup> and 99<sup>th</sup> percentile O<sub>3</sub> concentrations at (a) Ido-dong, (b) Donghong-dong, and (c) Gosan sites on Jeju Island during 2001~2020. The numbers in the figures indicate the annual trend (ppb/yr) for each percentile concentration of O<sub>3</sub>.

99<sup>th</sup> 백분위수 농도에서 가장 큰 증가가 나타났다. 오존의 99<sup>th</sup> 백분위수 농도의 연변화율은 이도동 지점이 0.90 ppb/yr이며, 고산과 동홍동 지점이 각각 0.77 ppb/yr, 0.53 ppb/yr로 뚜렷한 오존농도 증가를 확인하였다. 가장 낮은 증가율을 보인 백분위수 농도는 이도동과 고산 지점 둘 다 5<sup>th</sup> 백분위수 농도에서 각각 0.36 ppb/yr, 0.17 ppb/yr로 나타났으며, 동홍동 지점은 75<sup>th</sup> 백분위수 농도에서 0.37 ppb/yr로 나타났다. 따라서 동홍동의 75<sup>th</sup> 백분위수 농도를 제외하면 세 지점 모두 높은 백분위수에서 연간 오존농도의 증가율이 큰 것을 알 수 있었다. 이것은 과거 2000년대 초반에 비해 최근으로 올수록 고농도의 오존현상이 증가하고 있음을 시사한다. NO<sub>x</sub>의 경우, M-K 검정 결과와 마찬가지로 동홍동과 고산 지점은 각 백분위별로 증감 추세가 뚜렷하지 않았지만, 이도동 지점에서는 뚜렷한 감소 추세

가 나타났다(그림 제외). 특히, 이도동 지점의 NO<sub>x</sub> 감소 추세는 99<sup>th</sup> 백분위수 농도에서 -0.92 ppb/yr로 가장 크게 나타났다.

제주지역의 오존농도 증가의 또 다른 원인으로 도시 팽창, 인구 및 관광객 급증으로 인한 오존 전구물질의 배출량 증가 등을 들 수 있다. 그림 5는 2000~2017년 동안 제주도의 VOCs와 NO<sub>x</sub>에 대한 CAPSS 배출량의 연평균 변화를 나타낸다. 그러나 배출량 자료의 경우 해마다 배출원이 추가되고 자주 배출량 산정방법이 바뀌어 오존농도의 변화 추세와 직접적인 비교분석은 어렵다는 점을 감안해야 할 것으로 본다. 전반적으로, 모든 연도에서 인구 및 차량이 많은 제주시가 서귀포시에 비해 두 물질의 배출량이 월등히 많았으며, 증가폭 또한 크게 나타났다(그림 제외). 연도별로 살펴보면, 2000년에 비해 2017년의 VOCs와

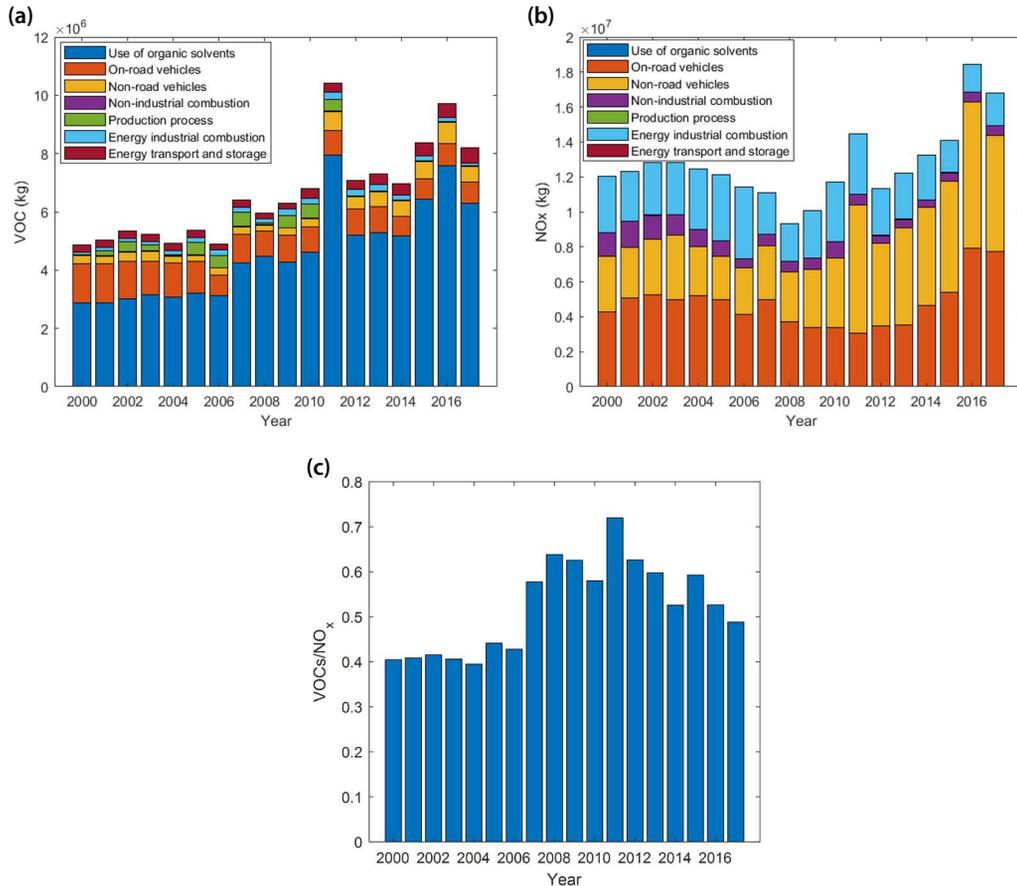


Fig. 5. Annual variations of (a) VOCs emissions, (b) NO<sub>x</sub> emissions, and (c) VOCs/NO<sub>x</sub> ratio on Jeju Island during 2000~2017.

NO<sub>x</sub> 배출량은 약 1.5~2배 증가한 것을 알 수 있다. 또한 VOCs는 유기용제의 사용량 증가에 의한 배출량이 가장 크게 차지하였으며, 대체로 2007년부터 최근에 이르기까지 증가 추세를 보였다. 특히, 2011년은 건축물 준공의 증가로 인해 VOCs 배출량이 월등히 많은 것으로 나타났다(Lim *et al.*, 2018; NIER, 2013). 이외에도, 제주도는 육지의 도시지역에 비해 산림이 풍부하여 생물기원 VOCs (biogenic VOCs, BVOCs) 배출량이 상당하다(Lee *et al.*, 2015, 2014a; Kim, 2013). Kim (2013)에 따르면, 기상-대기질 모델링을 통해 제주지역 BVOCs 배출이 오존농도에 미치는 영향이 약 22%로 추정되었다. 이는 서울지역의 BVOCs 배출이 오존농도에 미치는 평균 기여율(약 10%, Kim, 2011)

과 부산지역의 BVOCs 중 isoprene 배출의 평균 기여율(약 5% 이내, Kim *et al.*, 2010)보다 더 큰 수준이었다.

NO<sub>x</sub> 배출량의 경우(그림 5), 2010년을 기점으로 이전에는 도로이동오염원이 가장 크게 나타났으며, 이후로는 비도로이동오염원(항공, 선박, 건설용 중장비 등)이 가장 크게 나타나는 특징을 보였다. 또한 전체적으로 2008년까지는 낮은 감소 추세를 보이다가 이후부터 증가하는 경향이 나타났다. 대상지역의 VOCs/NO<sub>x</sub> 배출량 비는 2000년도 초반에는 거의 일정하였으며, 대략 중반 이후부터 점차 증가하다가 2010년도 중반 전후로 다시 감소하는 경향을 보였다. 예를 들면, 2007~2008년에는 NO<sub>x</sub> 배출량이 감소하면

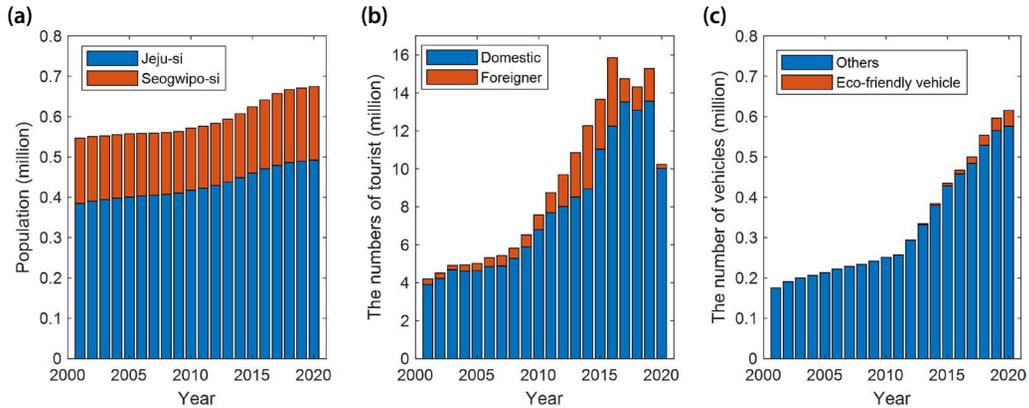


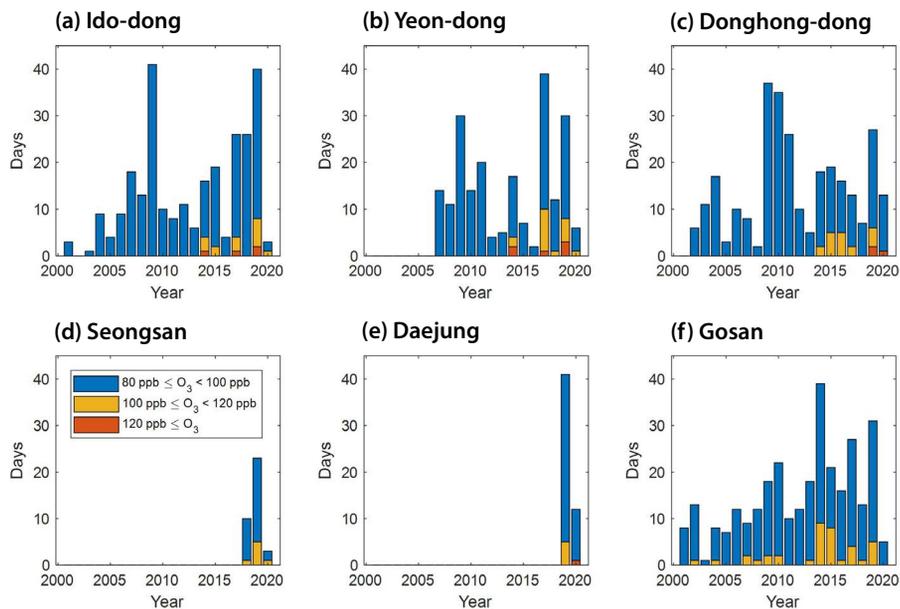
Fig. 6. Annual variations in (a) population, (b) the number of tourists, and (c) the number of vehicles on Jeju Island during 2001~2020.

서 VOCs 배출량이 증가하여 VOCs/NO<sub>x</sub> 비가 0.6 이상으로 크게 증가하였으며, VOCs 배출이 월등히 많은 2011년에는 0.72로 가장 크게 나타났다. 또한 연구 기간 동안 VOCs/NO<sub>x</sub> 비가 증가하는 시기와 대상지역(이도동과 동홍동)의 오존농도가 증가하는 시기가 일부 서로 일치하는 것으로 나타났다(그림 2와 5). 따라서 대상지역의 오존농도 증가는 국지적 배출물질의 VOCs/NO<sub>x</sub> 비의 증가에 의한 높은 오존 생성 효율이 일부 기여한 것으로 볼 수 있다. 이외에도 그림 6을 보면, 2000년대 초반에 비해 2010년 이후부터 제주지역의 인구, 관광객, 자동차 수의 증가폭이 크게 나타나 도시가 팽창하고 있는 것이 이 지역 오존농도 증가의 주요 원인 중 하나인 것으로 추정할 수 있다. 한편, 제주지역의 친환경 차량(전기차, 하이브리드, CNG)은 2012년을 기점으로 등록된 차량 대수가 1,045대(모든 차량 등록대수의 0.4%)로 매우 작았으며, 2020년에는 38,877대(전체의 6.3%)까지 증가하였다. 그러나 다른 차량에 비해 친환경 차량의 증가율은 매우 낮기 때문에 이로 인한 NO<sub>x</sub> 배출 저감 또한 미미한 것으로 추정된다.

### 3.2 고농도 오존 사례 특성 분석

본 연구에서는 고농도 오존 사례 분석에 앞서, 대상 지역 6개 지점(이도동, 연동, 동홍동, 성산, 대정, 고산)

에 대한 고농도 오존 발생일수를 살펴보았다(그림 7). 연구방법에서 언급하였듯이, 고농도 구간을 3개의 구간(80~100 ppb, 100~120 ppb, 120 ppb 이상)으로 분류하였으며, 분석기간은 지점별로 측정된 시작시점에 따라 서로 다르다(이도동과 고산: 2001~2020년, 동홍동: 2002~2020년, 연동: 2007~2020년, 성산: 2018~2020년, 대정: 2019~2020년). 대부분 지점에서 80~100 ppb 농도구간의 발생빈도는 2000년대 중반 이후부터 최근에 이르기까지 지속적으로 높은 편이며, 특히 2009년에는 이도동, 연동, 동홍동 지점에서 2019년에는 성산을 제외한 모든 지점에서 높은 발생빈도(30~40일 정도)를 보였다. 100~120 ppb 농도구간의 발생빈도를 보면, 주로 이도동, 연동, 동홍동 지점에서 2010년대 중반 이후부터 최근까지 10일 이하로 나타났으며, 고산 지점은 발생빈도는 낮지만 전체 연구기간 동안 꾸준히 나타났다. 이외에도, 성산과 대정 지점에서 100~120 ppb 농도구간의 발생빈도는 2019년에 4~5일 정도로 나타났다. 마지막으로, 오존농도가 120 ppb 이상인 날의 빈도는 이도동과 연동 지점에서 2014년에 처음 나타나기 시작하여 2017년과 2019년에 약 5일 이내로 발생하였다. 또한 동홍동 지점은 2019년에 2일, 2020년에 1일 나타났으며, 고산과 성산 지점은 고농도 오존 발생일이 없었고 대정 지점은 2020년에 1일 나타났다. 결론적으로, 제주지역의



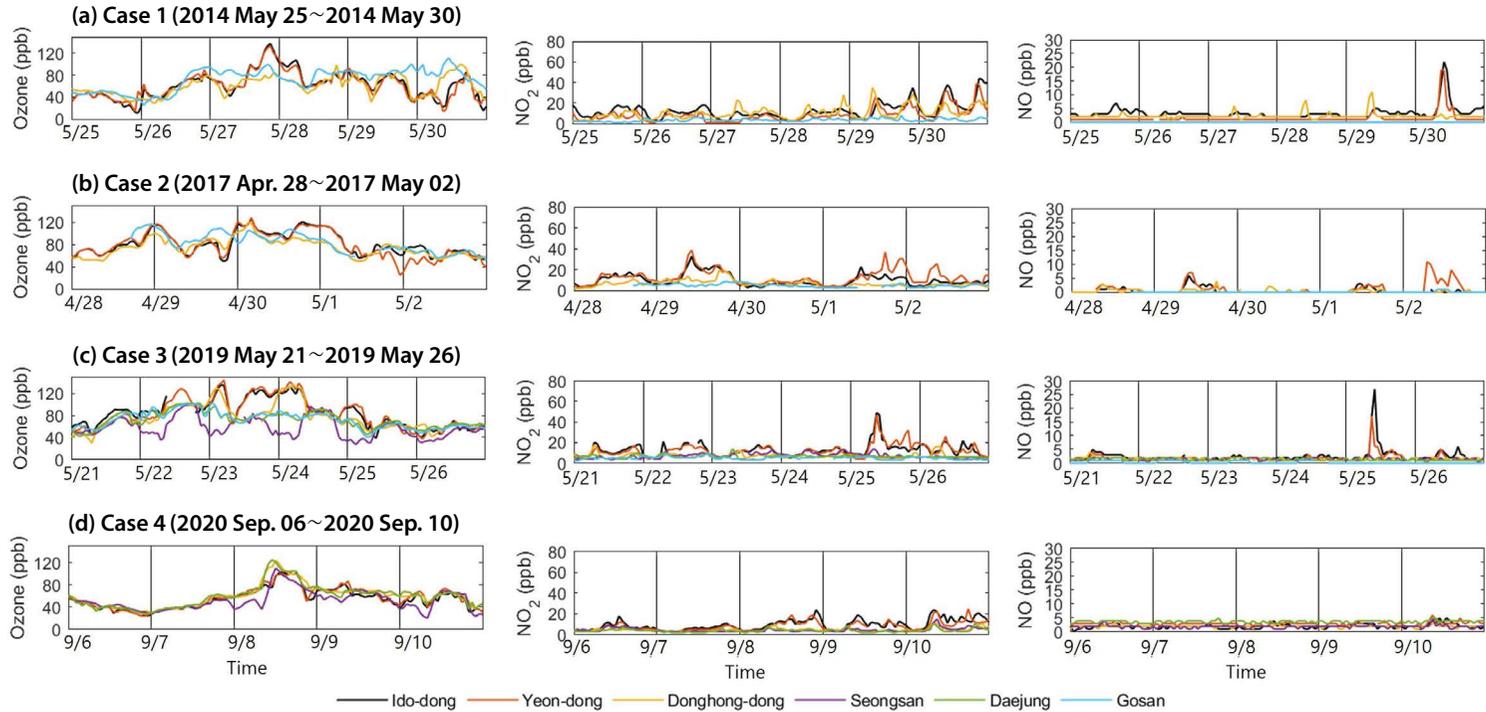
**Fig. 7.** The number of days of three high concentration zones of O<sub>3</sub> (80 ppb ≤ O<sub>3</sub> < 100 ppb, 100 ppb ≤ O<sub>3</sub> < 120 ppb, and 120 ppb ≤ O<sub>3</sub>) at (a) Ido-dong, (b) Yeon-dong, (c) Donghong-dong, (d) Seongsan, (e) Daejung, and (f) Gosan sites on Jeju Island during 2001~2020.

고농도 오존 발생은 과거보다는 최근 들어 점차 빈번해지고 있음을 알 수 있었다.

그림 8은 오존농도가 120 ppb 이상인 날을 포함하여 총 4개 사례 (Case 1~Case 4)에 대한 오존, NO<sub>2</sub>, NO 농도의 시계열을 나타낸다. 연구방법에서 언급하였듯이, 사례별로 120 ppb 이상의 고농도가 발생한 날은 Case 1의 2014년 5월 27일(이도동, 연동), Case 2의 2017년 4월 30일(이도동, 연동), Case 3의 2019년 5월 22일~24일(이도동, 연동, 동홍동), 그리고 Case 4의 2020년 9월 8일(동홍동, 대정) 이다(표 1). Case 1의 경우, 이도동과 연동 지점에서 2014년 5월 27일 오후부터 28일 오전까지 약 100 ppb 이상의 고농도 오존이 관측된 반면, 5월 25일 늦은 오후와 5월 30일 오전 및 야간에 약 40 ppb 정도의 낮은 농도가 나타났다. 동홍동 지점은 이도동 및 연동 두 지점과 유사한 시계열 패턴을 보이나, 농도 수준은 상대적으로 다소 낮았다(5월 26일 오후~29일까지 40~90 ppb). 한편, 고산 지점은 약간 다른 농도 패턴을 보였는데, 5월 26일 오후

부터 30일 오후까지 내내 80~100 ppb 정도의 고농도가 관측되었다. 이 지점은 국지적 오염물질(NO<sub>2</sub>, NO 등)의 배출량이 거의 없는 국가배경지역이므로, 주야간 높은 오존농도는 자체 배출에 의한 영향보다는 대부분 중국 및 우리나라 대도시로부터의 수송에 의한 영향이 더 큰 것으로 추정된다. Case 2의 경우, 이도동과 연동 지점에서 2017년 4월 29일 자정 전후, 30일 새벽과 늦은 오후에 100 ppb 이상의 고농도 오존이 발생하였으며, 동홍동 지점은 Case 1에서처럼 이도동 및 연동과 유사한 시계열 패턴을 보였다. 고산 지점은 대체로 다른 지점과 유사한 농도 패턴이었으나, 4월 28일과 29일 오후에 높은 농도가 관측되어 약간의 차이를 보였다. 한편, 성산과 대정 지점은 측정 시작시점이 각각 2018년과 2019년이므로 두 사례 (Case 1과 2)에 포함되지 않는다.

2019년에 나타난 Case 3은 앞의 두 사례 (Case 1과 2)와 조금 다른 농도 변화 패턴을 보였다(그림 8). 이도동, 연동, 동홍동 지점에서 약 100 ppb 이상의 고농



**Fig. 8.** Time series plot of the concentrations of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and NO at six air quality sites (Ido-dong, Yeon-dong, Donghong-dong, Seongsan, Daejung, and Gosan) for (a) Case 1 (May 25 to May 30, 2014), (b) Case 2 (April 28 to May 2, 2017), (c) Case 3 (May 21 to May 26, 2019), and (d) Case 4 (September 6 to September 10, 2020).

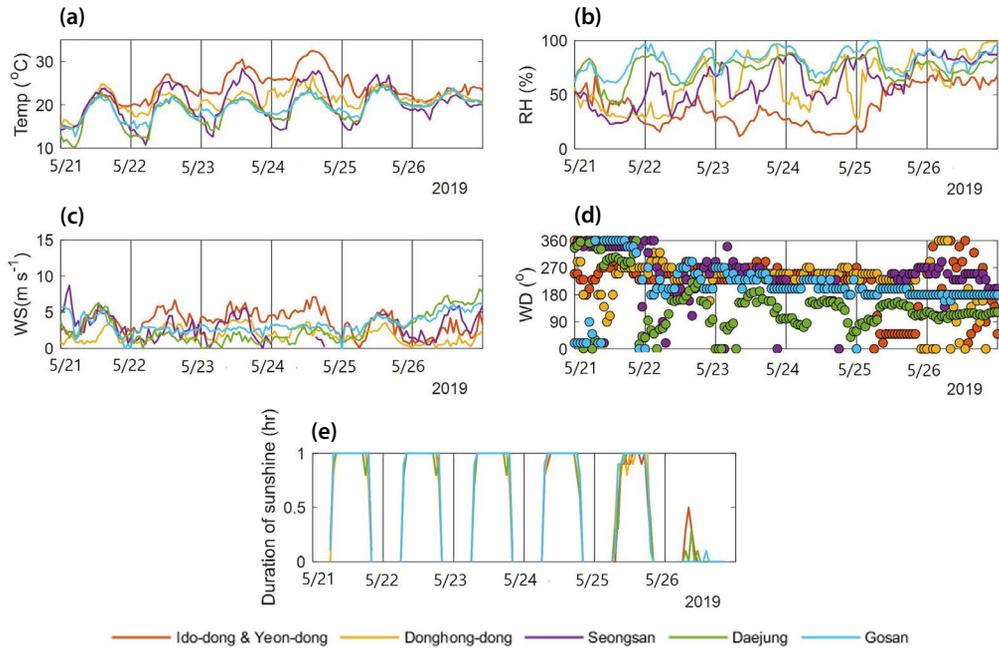
도 오존이 발생한 시기가 5월 22일 오후부터 24일 오전까지 지속되었으며(23일 아침 제외), 나머지 날에는 대체로 50~90 ppb 정도로 나타났다. 대정과 고산 지점은 사례기간 동안 주야간 관계없이 대부분 50~100 ppb 사이의 농도 변화를 보인 반면, 성산은 낮에 높고(최고 100 ppb) 야간과 새벽에 낮은 일변화 패턴이 뚜렷하였다. Case 4의 경우, 2020년 9월 8일 정오 전후로 동홍동과 대정 지점에서 고농도(약 120 ppb)가 나타났으나, 그 외에 성산을 제외한 모든 지점에서 30~80 ppb 사이로 유사한 시계열 패턴을 보였다.

그림 8에서 알 수 있듯이, 대부분 사례에서 지점별로 오존농도가 높은 날(주야간 모두)에 대체로 NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub>, NO) 농도가 낮게(10 ppb 이하) 나타나는 특징을 보였다(특히, Case 1의 5월 27일 오후~28일 새벽, Case 2의 4월 30일). 오존의 광화학적 측면에서, 높은 NO<sub>x</sub> 또는 낮은 NO<sub>x</sub> 조건에 따라서 대기 중 OH radical과 NO<sub>2</sub>와의 반응, OH radical과 VOCs와의 반응이 서로 경쟁적으로 일어나며, 주로 높은 NO<sub>x</sub> 조건에서는 오존농도를 감소시키고 낮은 NO<sub>x</sub> 조건에서는 오존농도를 증가시키는 데 기여한다(Seinfeld and Pandis, 2016). 본 연구의 낮은 NO<sub>x</sub> 조건에서 오존농도의 증가(그림 8)는 OH radical이 NO<sub>2</sub>와의 반응보다 VOCs와 더 경쟁반응을 하게 되어 결국은 이러한 반응이 peroxy radicals (예, RO<sub>2</sub>)을 생성함으로써 오존 생성(주로 주간)에 일부 기여하였기 때문으로 추정된다(Seinfeld and Pandis, 2016; Song *et al.*, 2012; Song and Shon, 2008). 또한 새벽과 야간에 높은 오존농도는 야간의 낮은 NO<sub>x</sub> 농도로 인한 NO-O<sub>3</sub> 적정(titration) 작용의 감소가 기여한 것으로 추정된다. 반대로, 고농도 오존일 전후 오존농도가 상대적으로 감소한 날에는 대체로 NO<sub>x</sub> 농도가 높게 나타났다(특히, Case 1의 5월 29일~30일, Case 2의 4월 29일 주간, Case 3의 5월 25일). 이것은 높은 NO<sub>x</sub> 조건에서 OH radical이 VOCs보다는 NO<sub>2</sub>와 더 많은 경쟁반응(NO<sub>2</sub> + OH → HNO<sub>3</sub>: 종말반응)을 하게 되어 결국은 오존 생성을 억제하는 데 기여하였기 때문으로 추정된다(Seinfeld and Pandis, 2016; Song *et al.*, 2012). 그러나 대상지역

인 제주도는 VOCs 및 radical 측정이 이루어지고 있지 않아, 오존농도의 증가와 감소에 대한 원인을 정확히 해석하기에는 어려움이 있었다.

대상지역의 고농도 오존 발생과 기상과의 관계를 살펴보기 위해, 사례기간 중 오존주의보가 여러 차례 발령되고 고농도 발생일이 긴 Case 3에 대해 기상요소(기온, 상대습도, 풍속, 풍향, 일조시간)의 변화 특성을 분석하였다(그림 9). 사례기간 동안 대부분 지점에서 강수가 없는 맑은 날씨였으며(그림 제외), 이도동, 연동, 동홍동 지점은 높은 기온과 낮은 상대습도가 관측되었으나 대정 및 고산은 다소 낮은 기온과 높은 상대습도를 보였다. 또한 그림 8에서 고농도 오존이 나타나는 5월 22일~24일에 대부분 지점(대정, 고산 제외)에서 높은 기온과 낮은 상대습도가 관측되었으며, 풍향은 주로 남서풍 및 서풍이 나타났다. 그러나 오존농도가 다소 낮아지는 5월 25일~26일에는 기온이 약간 감소하고 상대습도가 증가하였으며, 풍향이 북풍 또는 북동풍으로 바뀌는(특히 이도동과 연동) 모습을 볼 수 있었다. 풍속의 경우 대기질 측정지점마다 서로 다른 특징을 보이며, 고농도 오존이 발생한 5월 22일~24일에 이도동과 연동 지점은 3~7 m/s, 동홍동은 2~5 m/s 정도였다. 또한 이들 측정지점은 한라산을 기점으로 각각 북쪽과 남쪽에 위치한 지점으로 서로의 기온차이가 5~7°C 정도임에도 불구하고 세 지점 모두 5월 23일~24일에 120 ppb 이상의 고농도 오존이 나타났다. 따라서 이 지점들은 저풍속과 높은 기온 등의 국지기상조건으로 인한 오존의 광화학 생성 및 축적뿐만 아니라(그림 9), 다소 센 바람(서풍 계열)을 따라 외부로부터의 수송 등 복합적인 영향이 오존농도를 높이는 데 기여한 것으로 추정할 수 있다(Han *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2012).

제주지역의 고농도 오존 발생의 기원 및 외부 수송 영향을 살펴보기 위해, 대상지역의 도심지인 이도동을 대상으로 4개 사례(Case 1~Case 4)에 대한 후방궤적을 분석하였다(그림 10). 모든 사례에서 대부분 공기괴(air mass)의 흐름이 중국 대도시와 공업단지가 밀집된 양쯔강 삼각주 지역과 베이징 및 틈진 공업지

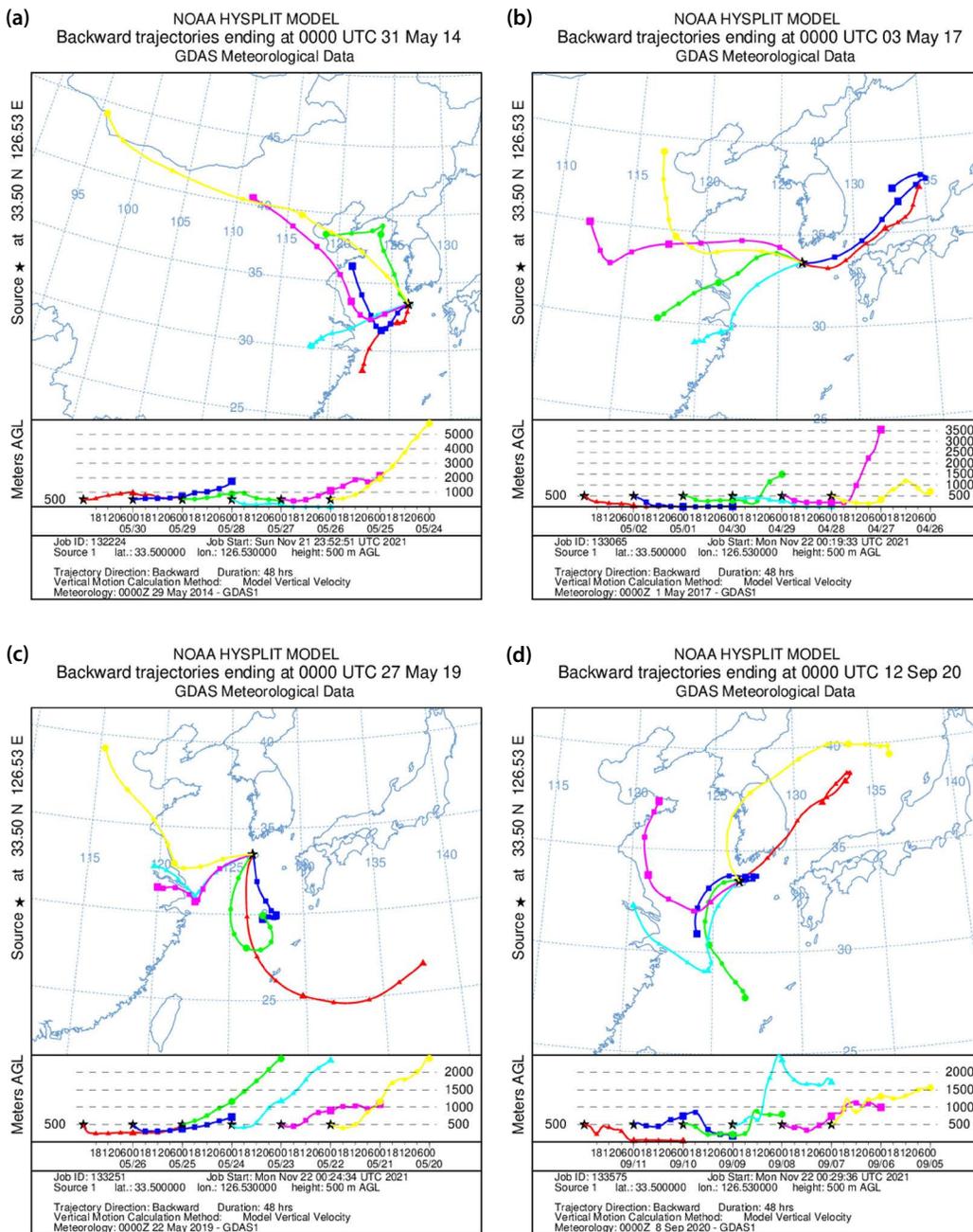


**Fig. 9.** Time series plot of several meteorological variables ((a) air temperature, (b) relative humidity, (c) wind speed, (d) wind direction, and (e) duration of sunshine) for Case 3 (May 21 to May 26, 2019).

대를 거쳐 이동하는 특징이 있으므로, 대기오염물질의 외부 유입(수송 영향)이 대상지역의 오존농도 증가에 기여한 것으로 사료된다. 자세히 살펴보면, Case 1의 고농도 오존일인 2014년 5월 27일 및 28일의 후방궤적(핑크색과 하늘색)과 Case 2의 고농도 오존일인 2017년 4월 29일 및 30일의 후방궤적(핑크색과 하늘색)은 주로 중국 동부의 공업지대를 거쳐 오는 특징을 보였다(그림 10(a)와 10(b)). 한편, Case 2의 5월 2일의 후방궤적(파란색)은 일본과 한반도 사이의 대한해협(상대적으로 청정 대기)을 지나오는 기류로 그림 8(b)의 다소 낮은 농도가 나타난 시기와 일치한다. Case 3의 경우 고농도 오존이 발생한 2019년 5월 23일의 후방궤적(핑크색)은 중국의 양쯔강 유역을 지나오고, Case 4의 고농도 오존일인 9월 8일의 후방궤적(핑크색)은 중국 동부 산동성 공업지대를 지나오는 특징이 나타나 앞의 두 사례처럼 외부 유입의 영향으로 해석할 수 있다. 또한 Case 3의 5월 25일 및 26일과 Case 4의 9월 10일의 후방궤적은 주로 제주도 남쪽 해상(청정

대기)에서 유입되고 있으며, 이 시기의 오존농도는 다소 낮은(50~60 ppb) 수준이었다(그림 10(c)와 10(d)).

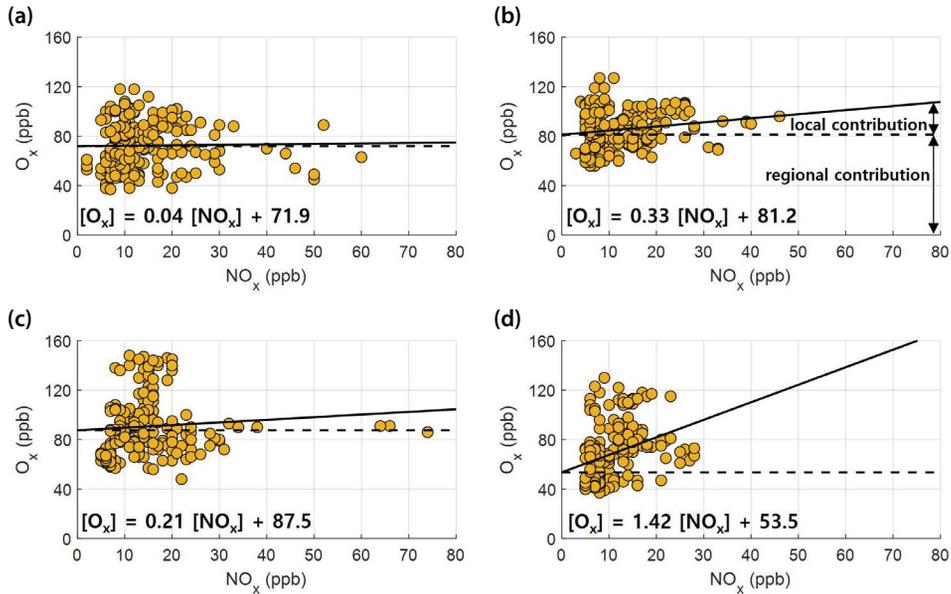
본 연구에서는 대상지역 고농도 오존의 발생 원인(지역적 및 국지적 기여)에 대해 보다 상세히 살펴보기 위하여, 사례기간(Case 1~Case 4) 동안 제주도 도시지역의  $O_3$ 와  $NO_x$  농도의 산점도를 분석하였다(그림 11). 전반적으로, 사례기간 동안  $O_3$  농도가  $NO_x$ 에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타나며,  $O_3$ 는  $NO_x$ 에 의존적 기여(또는 국지배출 기여, 기울기) 및  $NO_x$ 에 독립적 기여(지역적 기여, y 절편) 모두가 나타났음을 알 수 있었다(Zohdirad *et al.*, 2021; Clapp and Jenkin, 2001). 또한 대부분 사례(Case 4 제외)에서 국지배출에 의한 기여보다는 지역적 기여의 역할이 더 뚜렷한 것으로 나타났는데, 이것은 국지배출에 의한 기여가 상당히 높았던 여러 다른 도시지역(영국과 아르헨티나의 대도시)의 결과와는 다소 다른 양상이었다(Mazzeo *et al.*, 2005; Clapp and Jenkin, 2001). 이외에도, 대부분 사례에서  $NO_x$ 가 높고  $O_3$ 가 낮은 산점도



**Fig. 10.** The back trajectories of air masses at Ido-dong site (starting at a height of 500 m above ground level) at every 00 UTC for (a) Case 1, (b) Case 2, (c) Case 3, and (d) Case 4. The black star (★) in each figure is the ending time of back trajectories.

(낮은  $O_x/NO_x$  비)에서는 비교적 신선한  $NO_x$  배출로부터의  $NO_2$  (오존 전구물질)가  $O_x$ 의 주성분인 반면,

$NO_x$ 가 낮고  $O_x$ 가 높은 산점도(높은  $O_x/NO_x$  비)에서는 광화학적으로 노화된(aging) 공기를 나타내어  $O_3$



**Fig. 11.**  $O_x$ - $NO_x$  scatterplots at the urban sites (Ido-dong, Yeon-dong, and Donghong-dong) on Jeju Island during the daytime (07:00~18:00) on four  $O_3$  episode days ((a) Case 1, (b) Case 2, (c) Case 3, and (d) Case 4). Oxidant,  $O_x$ , is taken to be the sum of  $O_3$  and  $NO_2$ .

이  $O_x$ 의 주성분인 것으로 추정된다(Zohdirad *et al.*, 2021; Garcia-Yee *et al.*, 2018). 따라서 제주지역의 고농도 사례는 오존 및 전구물질이 유입되어 이 지역의 오존농도 증가에 영향을 준 것으로 사료된다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 지난 20년(2001~2020년) 동안 제주지역에서 관측된 오존,  $NO_x$ , NO,  $NO_2$  농도의 장기변화 추세를 살펴보았으며, 최근 발생한 고농도 오존 사례(오존주의보)를 대상으로 농도 증가에 대한 원인과 COVID-19 발생 전후의 농도 변화를 분석하였다. 20년간 제주지역의 오존농도 장기추세는 점차 증가하는 경향으로 나타났는데, 이것은 중국 등 거대 배출원으로부터의 지속적인 외부 유입(장거리 수송 등)과 함께 2010년대 이후 급격히 늘어난 인구, 차량, 관광객 및 항공기 이용 증가 등 도시 팽창으로 인한 대상지역

자체 배출량의 증가 또한 주요 원인 중 하나라고 사료된다. 지역별로 보면, 도심에 위치한 이도동 지점의 오존농도 장기추세는 +0.56 ppb/yr로 가장 큰 증가 경향을 보였고, 다음으로 도심의 동홍동(+0.48 ppb/yr)과 배경지점인 고산(+0.32 ppb/yr) 순이었다.  $NO_x$ 의 경우, 이도동 지점에서 -0.44 ppb/yr의 감소 추세를 보였으나, 동홍동과 고산은 유의한 추세가 나타나지 않았다. 또한 연구기간 동안 오존의 높은 백분위수(95<sup>th</sup> 퍼센타일) 농도 증가율과 고농도 발생빈도를 통해 최근으로 올수록 고농도 오존현상이 증가하는 경향을 알 수 있었다.

고농도 오존 사례 분석을 통해, 도심지역(이도동, 연동, 동홍동)의 오존농도 증가는 주로 낮은  $NO_x$  조건에서 광화학적 오존 생성 및  $NO$ - $O_3$  적정 작용의 감소, 국지기상(높은 기온, 낮은 상대습도 등), 일부 자체 배출, 그리고 외부로부터의 오존 및 전구물질의 수송 등 복합적 영향에 기인한 것으로 사료된다. 반면, 배출량이 매우 적은 배경/교외 지역의 오존농도 증가는 자

체 배출에 의한 영향보다는 외부로부터의 수송 영향이 더 크게 기여한 것으로 사료된다. 이러한 외부 수송의 영향은 고농도 오존 사례의 후방궤적 분석 및 O<sub>x</sub>와 NO<sub>x</sub>의 관계 분석을 통해서도 확인되었다. 이외에도, COVID-19 발생 전과 비교하여 발생 이후 대상지역의 오존 및 NO<sub>x</sub> 농도가 감소한 것으로 나타났다(특히, 이도동과 연동의 오존농도).

본 연구는 우리나라에서 가장 청정하다고 알려져 있는 제주지역의 오존 장기변화 추세와 최근 발생한 고농도 오존 사례의 심각성을 인지하고 농도 증가의 원인을 살펴보는 데 의의를 두고 있다. 대상지역의 오존 증가 원인을 다각적인 측면에서 좀 더 정확하게 분석하려고 하였으나, 오존 생성과 관련된 측정 자료의 부재 등으로 인해 전반적인 오존의 광화학 반응을 해석하고 이해하는 데 어려움이 있었다. 또한 대상지역의 면적 대비 부족한 대기질 및 기상 관측망으로 인해 제주 전역의 오존농도 변화를 설명하기에는 한계가 있었다. 따라서 향후 보다 정확하고 객관적인 분석을 위해서는 대상지역 내 오존 전구물질 VOCs의 농도 및 배출량(인위적 및 자연적), 관련 radical 측정 자료, 지상 및 연직 기상 자료 등 다양한 관측망 구축이 요구된다. 나아가 대기 중 오존농도에 미치는 기상조건 및 화학작용을 입체적, 공간적으로 이해하기 위하여 고해상도의 3차원 광화학 수송모델을 통한 상세 연구가 필요할 것으로 사료된다.

**감사의 글**

이 논문은 2021학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음.

**References**

Akimoto, H., Mori, Y., Sasaki, K., Nakanishi, H., Ohizumi, T., Itano, Y. (2015) Analysis of Monitoring Data of Ground-level Ozone in Japan for Long-term Trend during 1990-

2010: Causes of Temporal and Spatial Variation, *Atmospheric Environment*, 102, 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.001>

An, H., Han, J., Lee M., Kang, E. (2015) The Long-term Variations of Ozone and Nitrogen Oxides in Suwon City during 1991-2012, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(4), 378-384. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.4.378>

Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J., Horowitz, L.W. (2011) Global Crop Yield Reductions due to Surface Ozone Exposure: 2. Year 2030 Potential Crop Production Losses and Economic Damage under Two Scenarios of O<sub>3</sub> Pollution, *Atmospheric Environment*, 45(13), 2297-2309. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.002>

Bell, M.L., Goldberg, R., Hogrefe, C., Kinney, P.L., Knowlton, K., Lynn, B., Rosenthal, J., Rosenzweig, C., Patz, J.A. (2007) Climate Change, Ambient Ozone, and Health in 50 US Cities, *Climatic Change*, 82, 61-76. <https://doi.org/10.1007/s10584-006-9166-7>

Clapp, L.J., Jenkin, M.E. (2001) Analysis of the Relationship between Ambient Levels of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO as a Function of NO<sub>x</sub> in the UK, *Atmospheric Environment*, 35, 6391-6405. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00378-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00378-8)

García-Yee, J.S., Torres-Jardón, R., Barrera-Huertasa, H., Castroa, T., Peralta, O., García, M., Gutiérrez, W., Robles, M., Torres-Jaramillo, J.A., Ortíz-Álvarez, A., Ruiz-Suárez, L.G. (2018) Characterization of NO<sub>x</sub>-O<sub>x</sub> Relationships during Daytime Interchange of Air Masses over a Mountain Pass in the Mexico City Megalopolis, *Atmospheric Environment*, 177, 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.017>

Gilbert, R.O. (1987) *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold Company, U.S.A., 320 pp.

Han, S.-B., Song, S.-K., Choi, Y.-N. (2017) Variations of Ozone and PM<sub>10</sub> Concentrations and Meteorological Conditions according to Airflow Patterns of their High Concentration Episodes on Jeju Island, *Journal of Environmental Science International*, 26(2), 183-200, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/jesi.2017.26.2.183>

Hirsch, R.M., Slack, J.R., Smith, R.A. (1982) Techniques of Trend Analysis for Monthly Water Quality Data, *Water Resources Research*, 18(1), 107-121. <https://doi.org/10.1029/WR018i001p0107>

Hu, C.-G., Lee, K.-H. (2018) Chemical Composition of Fine Particulate Matter in the Downtown Area of Jeju City, *Jour-*

- nal of Environmental Science International, 27(7), 597-610, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JESI.2018.27.7.597>
- Itahashi, S., Mathur, R., Hogrefe, C., Zhang, Y. (2020) Modeling Stratospheric Intrusion and Trans-Pacific Transport on Tropospheric Ozone Using Hemispheric CMAQ During April 2010 - Part 1: Model Evaluation and Air Mass Characterization for Stratosphere-Troposphere Transport, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6), 3373-3396. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3373-2020>
- Kang, J.-E., Oh, I.-B., Song, S.-K., Kim, Y.-K. (2012) Characteristics of Surface Ozone in a Valley Area Located Downwind from Coastal Cities under Sea-breeze Condition: Seasonal Variation and Related Winds, *Journal of the Environmental Sciences*, 21(2), 153-163, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JES.2012.21.2.153>
- Kang, Y.-H., Kim, Y.-K., Hwang, M.-K., Jeong, J.-H., Kim, H., Kang, M.-S. (2019) Spatial-temporal Variations in Surface Ozone Concentrations in Busan Metropolitan Area, *Journal of Environmental Science International*, 28(2), 169-182, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JESI.2019.28.2.169>
- Kendall, M. (1975) Rank Correlation Methods, 4th Ed., Charles Griffin, U.K., 202 pp.
- Kim, H.-C. (2013) Characteristic of Biogenic VOCs Emission and the Impact on the Ozone Formation in Jeju Island, Doctor's dissertation of Jeju National University, (in Korean with English abstract).
- Kim, H.C., Lee, D., Ngan, F., Kim, B.-U., Kim, S., Bae, C., Yoon, J.-H. (2021a) Synoptic Weather and Surface Ozone Concentration in South Korea, *Atmospheric Environment*, 244, 117985. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117985>
- Kim, H.S., Chung, Y.S. (2005) On Surface O<sub>3</sub> Associated with Long-range Transport in the Yellow Sea Region, *Water, Air, and Soil Pollution*, 165, 95-112. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-4639-2>
- 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<sub>10</sub>, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 1-15, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2018.34.1.001>
- Kim, J.Y., Ghim, Y.S. (2002) Effects Of the Density of Meteorological Observations on the Diagnostic Wind Fields and the Performance of Photochemical Modeling in the Greater Seoul Area, *Atmospheric Environment*, 36(2), 201-212. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00443-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00443-5)
- Kim, S. (2011) Estimating Influence of Biogenic Volatile Organic Compounds on High Ozone Concentrations over the Seoul Metropolitan Area during Two Episodes in 2004 and 2007 June, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(6), 751-771. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2011.27.6.751>
- Kim, Y.-K., Cho, J.-H., Kim, H.-S. (2021b) Analysis of Concentration Variations of Long-range Transport PM<sub>10</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> due to COVID-19 Shutdown in East Asia in 2020, *Journal of The Korean Earth Science Society*, 42(3), 278-295, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5467/JKESS.2021.42.3.278>
- Kim, Y.-K., Jo, Y.-S., Song, S.-K., Kang, Y.-H., Oh, I.-B. (2010) Influence of Isoprene Emissions on Ozone Concentrations in the Greater Busan Area during a High Ozone Episode in 2006, *Journal of the Environmental Sciences*, 19(7), 829-841. <https://doi.org/10.5322/JES.2010.19.7.829>
- Kim, Y.-K., Moon, Y.-S., Oh, I.-B., Hwang, M.-K. (2002a) Temperature and Local Wind Flow Influencing Surface Ozone Enhancement in Seoul and Busan, Korea, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 38(4), 319-331, (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.-K., Moon, Y.-S., Song, S.-K. (2002b) Stratosphere-troposphere Exchange of Ozone Associated with the Upper Level Jet Stream, *Journal of The Korean Meteorological Society*, 38(6), 531-545, (in Korean with English abstract).
- 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<sub>2</sub>: Causes and Abatements, *Remote Sensing*, 13(11), 2177. <https://doi.org/10.3390/rs13112177>
- Lee, K.-H., Kim, H.-C., Hu, C.-G. (2014a) A Study on the estimation of BVOCs emission in Jeju Island (1), *Journal of Environmental Science International*, 23(12), 2057-2069, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JESI.2014.23.12.2057>
- Lee, K.-H., Kim, H.-C., Hu, C.-G. (2015) A Study on the Estimation of BVOCs Emission in Jeju Island (2): Emission Characteristic and Situation, *Journal of Environmental Science International*, 24(2), 207-219, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JESI.2015.24.2.207>
- Lee, S.-R., Park, S.-Y., Park, M.-G., Jo, C.-O., Kim, J., Kim, J.-Y., Kim, G.-R. (2014b) Statistical Back Trajectory Analysis for

- Estimation of CO<sub>2</sub> Emission Source Regions, Atmosphere, 24(2), 245-251, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.14191/ATMOS.2014.24.2.245>
- Lim, J.H., Kyeong, K.K. Kim, J., Yong, K.J. (2018) Analysis of Annual Emission Trends of Air Pollutants by Region, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(1), 76-86, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.1.076>
- Lin, M., Fiore, A.M., Cooper, O.R., Horowitz, L.W., Langford, A.O., Levy, H., Johnson, B.J., Naik, V., Oltmans, S.J., Senff, C.J. (2012) Springtime High Surface Ozone Events over the Western United States: Quantifying the Role of Stratospheric Intrusions, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 117(D21). <https://doi.org/10.1029/2012JD018151>
- Lu, X., Hong, J., Zhang, L., Cooper, O.R., Schultz, M.G., Xu, X., Wang, T., Gao, M., Zhao, Y., Zhang, Y. (2018) Severe Surface Ozone Pollution in China: A Global Perspective, Environmental Science and Technology Letter, 5, 487-494. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00366>
- Ma, Z., Xu, J., Quan, W., Zhang, Z., Lin, W., Xu, X. (2016) Significant Increase of Surface Ozone at a Rural Site, North of Eastern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 16, 3969-3977. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3969-2016>
- Mann, H. (1945) Nonparametric Tests Against Trend, Econometrica, 13(3), 245-259. <https://doi.org/10.2307/1907187>
- Mazzeo, N.A., Venegas, L.E., Choren, H. (2005) Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> Concentrations Measure Data Green Area of Buenos Aires City during Wintertime, Atmospheric Environment, 39, 3055-3068. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.029>
- National Aeronautics and Space Administration (NASA) (2020) Airborne Nitrogen Dioxide Plummets over China, NASA Earth Observatory.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) National Air Pollutants Emission 2011, NIER-GP2013-362.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2020) Annual report of air quality in Korea, NIER-GP2020-037.
- Oh, I.-B., Kim, Y.-K., Hwang, M.-K. (2004) Effects of Late Seabreeze on Ozone Distributions in the Coastal Urban Area, Journal of the Korean Society for Atmospheric Environment 20, 345-360, (in Korean with English abstract).
- Oh, I.-B., Kim, Y.-K., Hwang, M.-K., Kim, C.-H., Kim, S., Song, S.-K. (2010) Elevated Ozone Layers over the Seoul Metropolitan Region in Korea: Evidence for Long-range Ozone Transport from Eastern China and Its Contribution to Surface Concentrations, Journal of Applied Meteorology and Climatology, 49(2), 203-220. <https://doi.org/10.1175/2009JAMC2213.1>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- Sen, P.K. (1968) Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau, Journal of the American Statistical Association, 63(324), 1379-1389.
- Seo, J., Youn, D., Kim, J.Y., Lee, H. (2014) Extensive Spatiotemporal Analyses of Surface Ozone and Related Meteorological Variables in South Korea for the Period 1999-2010, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 6395-6415. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6395-2014>
- Shin, D., Song, S., Ryoo, S.-B., Lee, S.-S. (2020) Variations in Ozone Concentration over the Mid-latitude Region Revealed by Ozone Sonde Observations in Pohang, South Korea, Atmosphere, 11(7), 746. <https://doi.org/10.3390/atmos11070746>
- Shin, H.J., Cho, K.M., Han, J.S., Kim, J.S., Kim, Y.P. (2012) The Effects of Precursor Emission and Background Concentration Changes on the Surface Ozone Concentration over Korea, Aerosol and Air Quality Research, 12(1), 93-103. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.09.0141>
- Shin, H.J., Park, J.H., Park, J.S., Song, I.H., Park, S.M., Roh, S.A., Son, J.S., Hong, Y.D. (2017) The Long-term Trends of Tropospheric Ozone in Major Regions in Korea, Asian Journal of Atmospheric Environment, 11(4), 235-253, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/ajae.2017.11.4.235>
- Shon, T.S., Shin, H.S. (2010) Analysis for Precipitation Trend and Elasticity of Precipitation-Streamflow According to Climate Changes, Journal of The Korean Society of Civil Engineers, 30(5B), 497-507, (in Korean with English abstract).
- Sicard, P., De Marco, A., 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, Science of The Total Environment, 735, 139542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139542>
- Silva, R.A., West, J.J., Zhang, Y., Anenberg, S.C., Lamarque, J.-F., Shindell, D.T., Collins, W.J., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Horowitz, L.W., Nagashima, T., Naik, V., Rumbold, S., Skeie, R., Sudo, K., Takemura, T., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Doherty, R.M., Eyring, V., Josse, B., MacKenzie, I.A., Plummer, D.,

- Righi, M., Stevenson, D.S., Strode, S., Szopa, S., Zeng, G. (2013) Global Premature Mortality due to Anthropogenic Outdoor Air Pollution and the Contribution of Past Climate Change, *Environmental Research Letters*, 8(3), 034005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/034005>
- Song, S.-K., Han, S.-B., Kim, S.-W. (2014) Analysis of Meteorological Characteristics related to Changes in Atmospheric Environment on Jeju Island during 2010-2012, *Journal of Environmental Science International*, 23(11), 1889-1907, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5322/JESI.2014.23.11.1889>
- Song, S.-K., Kim, Y.-K., Kang, J.-E. (2009) Characteristics of Ozone Concentrations around an Urban Valley Based on the Intensive Air Quality Measurement During Spring and Summer Of 2006, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25, 289-303, (in Korean with English abstract).
- Song, S.-K., Kim, Y.-K., Shon, Z.-H., Ryu, J.-Y. (2012) Photochemical Analyses of Ozone and Related Compounds under Various Environmental Conditions, *Atmospheric Environment*, 47, 446-458. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.026>
- Song, S.-K., Shon, Z.-H. (2008) Analysis of Chemical and Meteorological Effects on the Concentration Difference of Photochemical Air Pollutants between Coastal and Inland Regions in Busan, *Journal of Environmental Sciences*, 17(10), 1169-1182, (in Korean with English abstract).
- Song, S.-K., Shon, Z.-H., Kim, Y.-K., Kang, Y.-H., Oh, I.-B., Jung, C.-H. (2010) Influence of Ship Emissions on Ozone Concentrations around Coastal Areas during Summer Season, *Atmospheric Environment*, 44(5), 713-723. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.010>
- Stohl, A., Spichtinger-Rakowsky, N., Bonasoni, P., Feldmann, H., Memmesheimer, M., Scheel, H.E., Trickl, T., Hübener, S., Ringer, W., Mandl, M. (1999) The Influence of Stratospheric Intrusions on Alpine Ozone Concentrations, *Atmospheric Environment*, 34, 1323-1354. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00320-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00320-9)
- Wang, L., Li, M., Yu, S., Chen, X., Li, Z., Zhang, Y., Jiang, L., Xia, Y., Li, J., Liu, W., Li, P., Lichtfouse, E., Rosenfeld, D., Seinfeld, J.H. (2020) Unexpected Rise of Ozone in Urban and Rural Areas, and Sulfur Dioxide in Rural Areas during the Coronavirus City Lockdown in Hangzhou, China: Implications for Air Quality, *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1713-1723. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01028-3>
- Young, P.J., Archibald, A.T., Bowman, K.W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D.S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsøren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L.W., Josse, B., Lee, Y.H., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., Plummer, D.A., Righi, M., Rumbold, S.T., Skeie, R.B., Shindell, D.T., Strode, S.A., Sudo, K., Szopa, S., Zeng, G. (2013) Pre-industrial to End 21st Century Projections of Tropospheric Ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Inter-comparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 2063-2090. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>
- Zheng, Y., Jiang, F., Feng, S., Cai, Z., Shen, Y., Ying, C., Wang, X., Liu, Q. (2021) Long-Range Transport of Ozone across the Eastern China Seas: A Case Study in Coastal Cities in Southeastern China, *Science of The Total Environment*, 768, 144520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144520>
- Zohdirad, H., Namin, M.M., Ashrafi, K., Aksoyoglu, S., Prévôt, A.S.H. (2021) Temporal Variations, Regional Contribution, and Cluster Analyses of Ozone and NO<sub>x</sub> in a Middle Eastern Megacity during Summertime over 2017-2019, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 16233-16249. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14923-1>

## Authors Information

홍선옥 (국립기상과학원 미래기반연구부 연구원)  
(seonok0421@korea.kr)

송상근 (제주대학교 지구해양학과 교수)  
(songsk@jeju.ac.kr)