

논문

에디 공분산 방법을 이용한 오존 플럭스와 건성침적속도 측정: 부산과 울산 도심에서의 시범 측정 결과

Measurements of Ozone Flux and Dry Deposition Velocity Using the Eddy Covariance Method: Pilot Observations in Urban Areas in Busan and Ulsan, Korea

박유경, 이태훈¹⁾, 박용미, 한수빈, 류종원, 최원식*

국립부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학전공,

¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과

Yukyeong Park, Taehun Lee¹⁾, Yongmi Park, Subin Han,
Jongwon Ryu, Wonsik Choi*

Major of Environmental Atmospheric Sciences, Division of Earth Environmental System Sciences,
Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

¹⁾Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon,
Republic of Korea

접수일 2025년 7월 7일

수정일 2025년 7월 30일

채택일 2025년 7월 31일

Received 7 July 2025

Revised 30 July 2025

Accepted 31 July 2025

*Corresponding author

Tel.: +82-(0)51-629-6640

E-mail: wschoi@pknu.ac.kr

Abstract This study established a methodology for measuring ozone (O₃) flux using the eddy covariance (EC) technique, which, to our knowledge, has not yet been applied in Korea. Pilot campaigns were conducted in Busan and Ulsan during the spring and summer seasons, respectively. Both sites showed distinct daytime downward fluxes (Busan: -3.2 ± 1.7 nmol m⁻² s⁻¹; Ulsan: -1.4 ± 1.2 nmol m⁻² s⁻¹), while nighttime fluxes were near zero in Ulsan but persisted in Busan due to stronger nocturnal turbulence. Daytime dry deposition velocities (v_d (O₃)) over these urban surfaces (Busan: 0.20 ± 0.15 cm s⁻¹; Ulsan: 0.07 ± 0.05 cm s⁻¹) were lower than those observed over vegetated areas but higher than over marine environments reported in literature. Notably, v_d (O₃) and fluxes increased during morning rush hours despite reductions in ambient ozone concentrations due to fresh NO emissions, suggesting a strong influence of chemical processes on deposition dynamics in the urban surface layer. This study highlights the importance of long-term flux monitoring over diverse surface environments to better constrain dry deposition processes in atmospheric chemistry models and to improve understanding of the ozone budget in Korea, which features complex land-use patterns within a compact territory.

Key words: Eddy covariance, Ozone flux, Dry deposition velocity, Coastal urban environments

1. 서 론

오존(O₃)은 대기 중 중요한 미량 기체 중 하나로, 대류권에서는 NO_x 및 휘발성유기화합물 (VOCs)과 같은 전구체의 광화학 반응에 의해 생성되며(Monks *et al.*, 2009), 강력한 산화제로 작용하기 때문에 인간 건강, 농작물, 그리고 생태계 생산성에 해로운 영향을 미치는 오염 물질로 알려져 있다(Lefohn *et al.*, 2018;

Sicard *et al.*, 2016; Monks *et al.*, 2015).

최근 수십 년 동안 산업화와 도시화가 급속히 진행되면서 O₃ 전구체의 인위적 배출이 증가하였고, 이에 따라 O₃ 농도도 빠르게 상승하였다(Cooper *et al.*, 2014). 북미와 유럽에서는 1990년대 인위적 O₃ 전구물질의 배출이 감소하는 추세를 보인 반면, 동아시아 지역에서는 최근까지도 여전히 증가하고 있는 상황이다(Chang *et al.*, 2017). 2001년부터 2018년까지 한국의

모든 지역에서 O_3 농도는 증가하였으며, 특히 대부분의 지역에서 시공간적 이질성이 크게 나타났다(Yeo and Kim, 2021). 이에 따라 한국의 O_3 농도 증가 원인을 과학적으로 규명하기 위해서는 O_3 의 화학 균형방정식(O_3 budget equation)에 대한 정량적인 이해가 필요하다. O_3 화학 균형방정식은 제거항, 생성항, 이류항으로 구성되며, 제거항은 화학적 제거와 건성침적(dry deposition)으로 구분된다(Conley *et al.*, 2011; Lenschow *et al.*, 1980). Silva and Heald (2018)는 GEOS-Chem 모델을 이용하여 Wesely (1989) 매개변수를 평가한 결과, 침적속도의 오차는 전 지구적 O_3 수치에는 큰 영향을 주지는 않지만, 지역적으로는 최대 4 ppb 수준의 지표면 O_3 농도 변화가 발생할 수 있음을 보고하였다. Clifton *et al.* (2020b)은 침적속도의 일변동을 반영한 경우 여름철 조건에서는 침적속도와 O_3 농도 사이에 강한 음의 상관관계가 나타났으며, 침적속도를 일정하게 고정할 경우 미국 동남부 지역에서 지표면 O_3 농도가 최대 7 ppb까지 증가하였음을 제시하였다. 반면 겨울철에는 침적속도 자체는 작지만 이를 무시할 경우 관측값과의 편차가 커지며, 북반구 중고위도에서 최대 10 ppb의 농도 차이가 발생함을 제시하였다. 이러한 결과는 건성침적 과정이 O_3 농도 변동의 민감한 요인임을 시사한다. 대류권에서 제거되는 O_3 의 약 25%는 건성침적에 의해 발생하는 것으로 알려져 있지만, 이 과정은 지표 환경과 난류 특성에 따라 변동성이 매우 크다(Lelieveld and Dentener, 2000). 따라서 O_3 의 건성침적속도(dry deposition velocity)에 대한 큰 변동성은 해당 지역의 O_3 화학 균형방정식을 이해하는 데 큰 불확실성을 제공한다. 그럼에도 불구하고, O_3 의 건성침적속도에 대한 측정 연구는 특히 한국에서는 극히 드물며, 그 원인 중 하나는 난류 측정과 유사한 시간해상도(10 Hz 이상)를 가지는 O_3 측정 기기의 사용이 제한적이었기 때문이다.

최근 빠른 시간해상도를 가지는 O_3 분석기의 발전으로 에디 공분산법(eddy covariance method)을 이용한 O_3 플럭스 측정을 통해 건성침적속도를 산출할 수 있게 되었다(Clifton *et al.*, 2020a; Lenschow *et al.*,

1980). 에디 공분산법은 지표면과 대기 사이의 플럭스를 측정하는 가장 직접적인 방법으로, 운동량, 열 및 기체(예: CO_2 , H_2O , O_3 등)의 연직 플럭스 측정에 널리 사용되는 방법이다(Liu *et al.*, 2021; Aubinet *et al.*, 1999; Moncrieff *et al.*, 1997).

해외에서는 다양한 생태계에서 에디 공분산법을 이용한 O_3 건성침적속도 측정이 활발히 이루어지고 있다(Liu *et al.*, 2021; Finco *et al.*, 2018; Stella *et al.*, 2013). Coyle *et al.* (2009)은 감자 밭 위에서 평균 0.66 cm s^{-1} 의 O_3 침적속도를 관측하였고, 낮 기간에는 0.76 cm s^{-1} 까지 증가하였음을 제시하였다. 농경지에서 측정된 O_3 침적속도는 작물 파종, 재배 및 비료 살포에 따라 변동하였으며, 야간에는 $0.1\sim 0.3 \text{ cm s}^{-1}$ 수준을 보였고, 낮에는 $0.6\sim 0.9 \text{ cm s}^{-1}$ 까지 증가한 결과가 보고되기도 하였다(Stella *et al.*, 2011). 또한, 눈 위에서의 O_3 침적속도는 일반적인 육상 지표면에 비해 낮은 경향이 있으며, 일반적으로 $0\sim 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ 정도로 보고된 바 있다(Clifton *et al.*, 2020a). 또한, Helmig *et al.* (2012)은 연안에서의 평균 침적속도가 $0.22\sim 0.55 \text{ cm s}^{-1}$ 인 반면, 외해에서는 $0.009\sim 0.036 \text{ cm s}^{-1}$ 로 침적속도가 매우 작음을 제시하였다. 한편, O_3 건성침적속도는 지표면의 식생 유형에 의해서도 큰 변동성을 보인다. Silva and Heald (2018)는 북아메리카와 유럽에서 관측된 78개의 O_3 건성침적속도 데이터셋을 기반으로, 식생 유형별 평균 침적속도를 다음과 같이 제시하였다: 침엽수림 0.27 cm s^{-1} ; 낙엽수림 0.42 cm s^{-1} ; 열대우림 0.61 cm s^{-1} ; 초지 0.32 cm s^{-1} ; 농지 0.36 cm s^{-1} .

이와 같이 해외에서는 다양한 자연 환경에서 에디 공분산법을 이용한 O_3 건성침적속도 측정 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 도심지역은 건물과 도로 등의 복잡한 지면 구조를 가지고 식생 표면이 제한적이며 토양과 다른 아스팔트 또는 콘크리트 표면이 우세할 뿐만 아니라 다양한 인위적 배출원이 혼재된 환경이기 때문에 O_3 건성침적 특성이 크게 달라질 수 있다. 따라서, 지표면에서 식생이 차지하고 있는 비율이 적은 도시와 같은 지역에서 식생에 의한 O_3 침적 이외의 경로에 대한 건성침적속도 정량화는 전체 육

상 O_3 제거원 총량을 규명하는 것 외에도 도시에서의 O_3 수지(budget)를 이해하는 데 필수적이다(Clifton *et al.*, 2020a). 그럼에도 불구하고, 도심지역에서의 O_3 건성침적속도 측정 연구는 매우 드물다. 특히, 한국의 환경은 좁은 국토 공간에 농지, 산림, 도심, 해양 등의 다양한 환경이 혼재되어 있어 O_3 건성침적속도의 변동성이 매우 클 것으로 예상된다. 그러나 이에 대한 관측 자료는 매우 부족하여 국내에서의 O_3 수지를 이해하는 데 어려움이 있다. 또한, 본 연구진의 조사에 의하면 한국에서는 에디 공분산 방법을 이용한 O_3 건성침적속도의 측정이 이루어진 바 없다. 이에 본 연구에서는 한국의 대표적 해안도시인 부산과 울산에서 O_3 에디 공분산 시범 측정을 통해 O_3 플럭스 직접 측정방법론을 확립하고, O_3 플럭스와 건성침적속도를 시범적으로 산출하는 것을 목적으로 하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정 지역 및 기간

에디 공분산법을 이용한 O_3 플럭스 시범 측정을 부산광역시와 울산광역시 두 해안 도시에서 수행하였다. 부산광역시는 한반도 남동부에 위치한 해안도시로 한국 최대 무역항인 부산항이 위치하고 있으며, 약 326만 명(Statistics Korea, 2025)의 인구를 가진 한국에서 두 번째로 큰 대도시이다. 울산광역시는 한반도 동남단에 위치한 제3의 항구도시이자 한국 최대 공업 도시이다.

부산 측정은 2022년 5월 18일부터 6월 13일까지 약 한 달간 국립부경대학교 용당 캠퍼스에서 해안과 가장 인접한 위치에 주변 건물의 영향이 없는 4층 건물 옥상(35.114°N 129.089°E)에서 수행되었다. 용당 캠퍼스는 구릉 위에 위치하여 주변의 공기 흐름 방해가 없

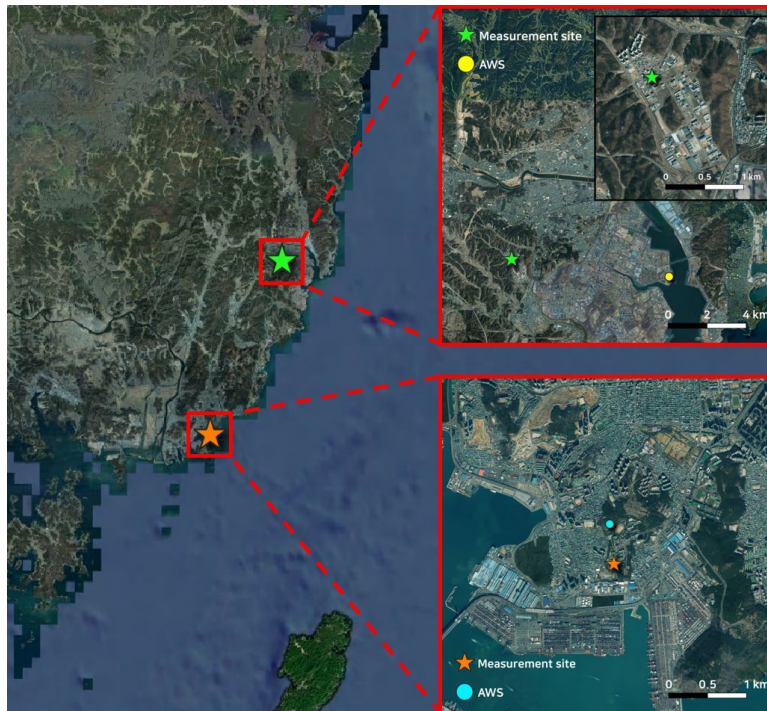


Fig. 1. Map of O_3 flux measurement sites in Busan (orange star) and Ulsan (green star), including AWS (automatic weather system) locations in Busan (blue circle) and Ulsan (yellow circle).

으며(고도 63 m a.g.l.), 인근에 특정 배출원의 직접적인 배출 영향이 적다. 측정지점은 활엽수림, 침엽수림, 인공초지로 구성된 구릉에 위치하지만 구릉의 규모는 0.22 km²로 작고(BMCN, 2022), 캠퍼스 내부는 주로 아스팔트 지면과 건축물로 구성되어 수목에 의한 O₃ 침적 효과는 크지 않을 것으로 예상된다. 캠퍼스 서쪽으로는 주거지역이, 남쪽으로는 컨테이너 항만이 위치해 있으며, 측정지는 바다와 직선거리로 약 500 m 떨어져 있다(그림 1).

울산 측정은 2023년 8월 14일부터 8월 26일까지 울산광역시 울산 테크노 일반산업단지에 위치한 울산과학기술원(UNIST) 산학융합캠퍼스 본관(35.513°N 129.298°E) 옥상에서 수행되었다(고도 29 m a.g.l.). 울산 테크노 일반산업단지는 활엽수림, 침엽수림, 인공초지로 이루어진 산으로 둘러싸여 있으나 단지 주변은 부산측정지와 유사하게 아스팔트 지면과 인공건축물로 구성된 도시 형태를 이루고 있다. 측정지 남쪽으로는 공장과 연구시설이 위치해 있고, 북쪽으로는 주거지역이 위치해 있다(그림 1). 울산 측정지는 해안으로부터 약 9 km 떨어져 있다. 두 지역 모두 인근 주변은 수목과 초지로 구성되어 있으나 측정지는 인공 건

축물로 구성된 공통점을 가지고 해안과 가까워 해륙풍과 같은 국지기상의 영향을 강하게 받는 지역이다.

2.2 기기 구성

연직 바람성분 측정을 위하여 3차원-초음파풍속계(부산: WindmasterPro, Gill, United Kingdom, 울산: CSAT3B, Campbell Scientific, Inc., Logan, USA), 높은 시간해상도의 O₃ 농도 측정을 위한 Fast O₃ Sensor (FOS, Sextant Technology Ltd., Wellington, New Zealand), O₃ 농도 보정 목적으로 일반적인 시간해상도를 가지는 전통적인 O₃ 측정기를 함께 설치하여 운용하였다(표 1). 3차원-초음파풍속계는 측정 건물 옥상 위 2 m 타워에 설치하였고, FOS 시료흡입구(sample inlet)는 초음파풍속계 센서(sensor head)와 동일한 위치에 설치하였다. 농도보정을 위한 일반적인 O₃ 측정기는 FOS 시료흡입구 1 m 이내에서 공기시료를 채취할 수 있도록 위치하였다(그림 2).

FOS는 O₃ 분자와 쿠마린(coumarin) 타겟 간의 화학발광에 기반하여 10 Hz의 높은 시간해상도로 O₃ 농도를 측정한다. 공기 시료는 길이 4.0 m, 외경 1/4인치 테플론관(teflon tubing)을 통해 기기의 반응 챔버로

Table 1. Summary of instruments deployed for the measurements.

Measurement site (Period)	Instrument	Measurement parameter	Time resolution
Busan (Pukyong National University Yongdang Campus) (18 May~13 June, 2022)	Windmaster Pro (Gill, United Kingdom)	Three-dimensional wind speeds (u, v, w)	10 Hz
	FOS (Sextant Technology Ltd., New Zealand)	Fast response O ₃ concentrations in voltage	10 Hz
	Model 205 (2B Technologies, USA)	O ₃ concentrations in ppb	10 s
Ulsan (UNIST Industry-University Convergence Campus) (14~26 Aug., 2023)	CSAT 3B (Campbell Scientific, USA)	Three-dimensional wind speeds (u, v, w)	10 Hz
	FOS (Sextant Technology Ltd., New Zealand)	Concentrations in voltage	10 Hz
	Air Quality Sensor (custom-built; SM50, Aeroqual, New Zealand)	O ₃ Concentrations in ppb	10 s

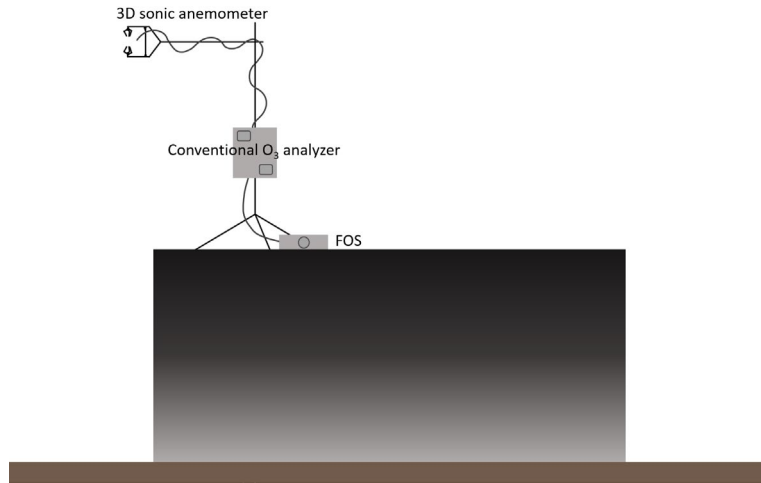


Fig. 2. Schematic of O₃ flux measurement setup.

3.8 L min⁻¹의 유량으로 유입되었다. 화학발광 반응을 통해 방출된 빛의 강도는 O₃ 농도와 비례하며, 고감도 photomultiplier tube를 통해 전압(voltage)의 단위로 측정한다(Sextant Tech., 2015). 그러나, FOS는 쿠마린 디스크의 사용 시간이 늘어남에 따라 출력 전압도 점차 감쇄하기 때문에 정기적인 쿠마린 디스크 교체가 필요하며, 쿠마린 디스크는 부산과 울산에서 모두 약 3일 주기로 교체하였다.

FOS 기기는 쿠마린 디스크 교체 후, 사용시간에 따른 신호 감쇄효과를 고려하기 위하여 전통적인 O₃ 측정기에서 측정된 농도와의 비교를 통한 지속적인 농도보정이 요구된다(Liu *et al.*, 2021; Sextant Tech., 2015; Güsten *et al.*, 1992). 또한, 선행연구에 따르면 농도보정 시 FOS 측정 정밀도를 향상시키기 위해서 시간해상도가 100초 미만인 전통적인 O₃ 분석기의 사용이 권고된다(Liu *et al.*, 2021). 본 연구에서는 이 권고를 만족시키기 위하여 농도보정을 목적으로 최소 시간해상도가 10초인 O₃ 측정기기를 함께 설치하여 측정을 수행하였다. 부산 측정에서는 Federal Reference Method (FRM) 방식인 자외선 흡광법 장비를 사용하였으며(Model 205, 2B Technologies, USA), 울산 측정에서는 전기화학식 O₃ 센서(SM50, Aeroqual, New Zealand)를 사용하여 자체 제작한 간이 장비로 O₃ 농

도를 측정하였다. 전기화학식 O₃ 센서는 적절한 보정이 이루어지면 실제 대기 조건에서 FRM 측정기와 유사한 농도 수준과 변동성을 보여 실제 대기질 모니터링에 이용될 수 있음이 다양한 선행연구에서 제시되었다(Han *et al.*, 2025; Song *et al.*, 2023; Park *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2020; SCAQMD, 2017; Moltchanov *et al.*, 2015). 본 연구에서 사용한 O₃ 센서는 Song *et al.* (2023), Park *et al.* (2021)과 Moltchanov *et al.* (2015) 등이 실제 대기환경에서 기준기(FRM)와의 비교측정을 통해 높은 정확도를 입증하였다. 본 연구에서도 인근 도시대기측정소(울산: 신정동)에서 수행한 기준장비와의 비교측정을 수행하였고, 두 측정값 사이에 강한 선형성을 보였다(R²=0.90, 그림 S1). O₃ 센서 데이터는 기준기 농도와의 비교를 통해 산출된 회귀식 기반의 선형 보정식을 적용하여 보정하였으며, 보정된 농도의 통계적 오차는 표 S1에 제시하였다(Park *et al.*, 2020).

2.3 에디 공분산법

에디 공분산법은 레이놀즈 분해를 기반으로 특정 높이에서의 연직 플럭스를 직접 측정하는 방법이다(Arya, 2001; Stull, 1988). 난류흐름 내 바람과 온도 같은 변수들은 시·공간적으로 불규칙하게 변동하며, 일

반적으로 이러한 기상요소(x)들은 평균(\bar{x})과 변동 부분(x')의 합으로 표시한다(식 1; Arya, 2001).

$$x' = x - \bar{x} \quad (1)$$

연직 플럭스(F_χ)는 연직 풍속 성분의 변동 부분(w)과 대상 스칼라의 변동 부분(χ')의 공분산으로 정의된다(식 2; Muller *et al.*, 2010).

$$F_\chi = \overline{w'\chi'} \quad (2)$$

본 연구에서는 10 Hz의 시간해상도로 측정된 연직 풍속 성분의 요동(w)과 동일한 시간해상도를 가지는 O₃ 농도의 요동(χ')에 대하여 30분 기간에 대한 연직 O₃ 플럭스를 산출하였다. 또한 산출된 O₃ 플럭스와 같은 기간의 평균 O₃ 농도($\bar{\chi}$)를 이용하여 O₃ 건성침적속도(v_d ; dry deposition velocity)를 계산하였다(식 3; Muller *et al.*, 2010).

$$v_d = -\frac{\overline{w'\chi'}}{\bar{\chi}} \quad (3)$$

2.4 플럭스 산출을 위한 데이터 전처리

현장 측정을 통해 수집된 데이터는 데이터 품질 확보를 위해 다음과 같은 QC (Quality Control) 과정을 수행하였다(Muller *et al.*, 2010). 초음파풍속계는 강수로 인한 오차가 유발될 수 있기 때문에, 측정기간 내 강수가 기록된 일자의 데이터는 모두 제외하였다(Vickers and Mahrt, 1997). 정기적인 쿠마린 타겟 디스크의 교체 직후에는 불안정성으로 인해 높은 노이즈가 발생할 수 있어, 디스크 교체 후 2시간 이내의 데이터는 분석에서 제외하였다(Muller *et al.*, 2010). 또한, O₃ 플럭스 산출을 위한 데이터 전처리 과정에서 일반적으로 사용되는 30분 기간에 대하여 전체 데이터의 90%가 확보되지 않은 데이터세트는 분석에서 제외하였다(LI-COR, Inc., 2021; Mauder and Foken, 2011; Finnigan *et al.*, 2003; Vickers and Mahrt, 1997).

전기신호의 순간적인 변동으로 인해 발생할 수 있는 spike noise 제거를 위해, EddyPro Version 7.0 Help and User's Guide (LI-COR, Inc., 2021)에서 제시한 기준에 따라 15개 데이터 포인트로 구성된 window를

적용하여 despiking 과정을 수행하였다. 연직 풍속은 표준편차의 5배(5σ)를 초과하는 값을 spike로 정의하였고, 해당 값은 전후 각각 1초(10개 포인트) 평균값으로 대체되었다(Burba, 2022; Mauder and Foken, 2011; Vickers and Mahrt, 1997). O₃ 농도의 spike 처리에 대한 기준은 명확하게 제시된 바 없어, 경험적으로 7σ 이상의 값을 spike로 간주하여 해당 포인트 전후 1초 평균값으로 대체하였다.

3차원-초음파풍속계의 기울기로 인하여 측정된 바람 데이터에 포함된 편향을 제거하고, 국지적인 바람의 흐름에 따라 좌표계를 정렬하기 위해 Tanner and Thurtell (1969)이 제안한 Double Rotation (DR) 방법을 이용하여 풍속 성분(u-, v-, w-component)에 대한 축회전을 수행하였다(Liu *et al.*, 2021; Loades *et al.*, 2020; Finco *et al.*, 2018; Tsokankunku and Held, 2014; Choi *et al.*, 2011). 축회전을 위하여 Planar Fit (PF) 방법을 사용하기도 하지만, PF 방법은 장기간의 측정 자료가 필요하며, 특히 지면 경사가 클 때 효과적으로 적용할 수 있는 방식이다(Wilczak *et al.*, 2001). 본 연구에서는 약 2~3주 정도의 상대적으로 짧은 기간 측정을 진행하였고 건물 옥상에 설치하여 경사가 크지 않은 환경이었으므로 일반적으로 많이 사용되는 DR 방법을 적용하였다(Liu *et al.*, 2021; Loades *et al.*, 2020; Tsokankunku and Held, 2014). 여러 선행연구에서도 환경과 측정 조건에 따라 PF 대신 DR 방법을 사용한 사례가 있다(예, Loades *et al.*, 2020; Tsokankunku and Held, 2014).

플럭스 강도를 계산하기 위해서는 주어진 데이터세트(본 연구에서는 30분) 전체 기간을 넘어서는 장기 변동성을 제거하기 위한 detrend 과정이 필요하다(Rannik and Vesala, 1999). 가장 일반적으로 사용되는 방법은 block averaging 방법(Moncrieff *et al.*, 2004)과 linear detrending 방법(Rannik and Vesala, 1999)이 있는데, linear detrending 방법은 스펙트럼에 미치는 영향이 적고 저주파 성분에 대한 보정에 상대적으로 효과적인 것으로 제시되었다(Rannik and Vesala, 1999). 따라서, 본 연구에서는 linear detrending 방법을 이용하

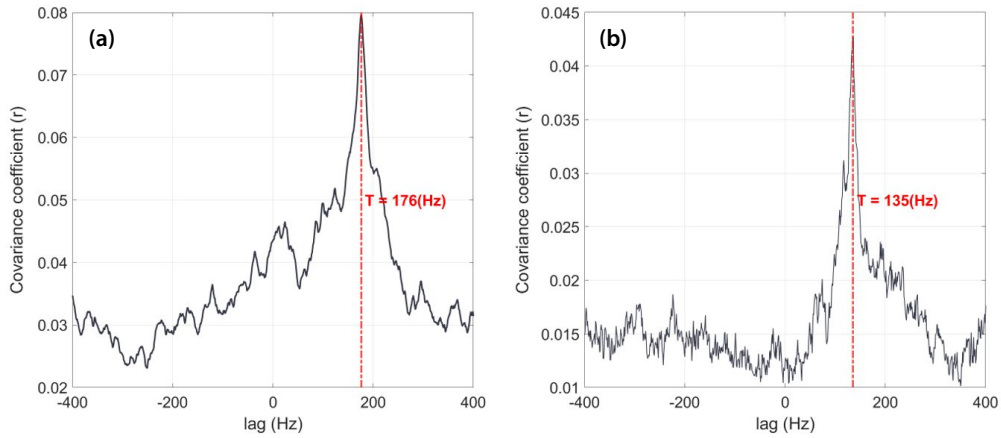


Fig. 3. Examples of covariance variations as a function of time-lag, (a) obtained on 31 May, 2022 in Busan, (b) on 21 August, 2023 in Ulsan.

여 O_3 농도와 연직 풍속 시계열 데이터세트의 장기 변동성을 제거하였다(Finco *et al.*, 2018; Aubinet *et al.*, 2012).

FOS는 공기 시료가 inlet tubing을 통과하여 기기에 유입되는 시간과 화학발광을 위해 쿠마린 디스크에 머무르는 시간 및 voltage로 변환되어 기기에 기록되는 시간이 필요하기 때문에 3차원-초음파풍속계의 측정 기록시간과 차이가 발생한다. 따라서 공분산을 이용한 플럭스 계산을 위해서 두 기기 사이의 반응 시간 차이(time-lag)를 고려하여 측정 시간을 일치시키는 과정이 필요하다(Park *et al.*, 2013b; Fan *et al.*, 1990). 본 연구에서는 Park *et al.* (2013b)에서 제시한 cross-covariance를 이용한 방법이 가장 명확하고 일관적인 결과를 제시하였기 때문에 이를 이용하여 Time-lag를 산출하였다. 이를 간략하게 설명하면, 강수일을 제외한 매 측정일의 10~16시 기간에 대하여 특정 기간(본 연구에서는 30분; Park *et al.*, 2013b)의 O_3 농도와 연직 풍속 성분 시계열 중 하나의 시계열에 다양한 범위의 시간지연을 적용하여 공분산을 계산하고, 이를 평균한 뒤에 최대 공분산을 가지는 지연시간을 결정하는 방법이다(식 4; 그림 3a와 3b; Park *et al.*, 2013b).

$$cov_{O_3,w}(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N-\tau} (O_3(t) - \bar{O}_3)(w(t + \tau) - \bar{w}) \quad (4)$$

여기서 τ 와 N 은 각각 지연시간과 특정 기간의 전체 데이터 개수를 나타낸다. 최적의 time-lag는 하루에 한 번 계산하여 일 단위로 적용하였다.

이와 같이 산출된 time-lag는 부산 측정기간에는 최소 12초에서 최대 40초, 울산 측정기간에는 최소 1.1초에서 최대 24.7초의 범위를 보였다. 이러한 time-lag의 변동 범위는 기기의 반응속도와 처리시간을 고려하였을 때 일반적인 현상이 아니다. O_3 또는 VOCs 플럭스 측정 선행연구에서는 time-lag의 변동성을 고려하지 않고 전체 기간에 대하여 대표적인 하나의 값을 일괄적으로 적용하였거나(Mészáros *et al.*, 2009), 측정기간 동안 큰 변동성을 보이지 않아 수~십 초 정도의 짧은 기간에 대하여 산출하였다(Zhu *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a; Fan *et al.*, 1990). 본 측정에서는 3차원-초음파풍속계 데이터로거와 FOS에 연결된 컴퓨터가 인터넷에 연결되어 있지 않아 데이터로거와 컴퓨터 시계의 기록 시각 차이가 일정한 속도로 점진적으로 증가하는 현상이 발생하였고, time-lag 역시 이와 유사한 속도로 증가하였다(그림 4a와 4b). 따라서 본 연구에서는 시간에 따른 컴퓨터와 데이터로거 시계의 틀어짐이 time-lag의 점진적 증가 원인으로 규정하고 약한 플럭스 강도로 인하여 time-lag가 명확하게 나타나지 않은 측정일에 대해서는 그림 4에서 획득한 선

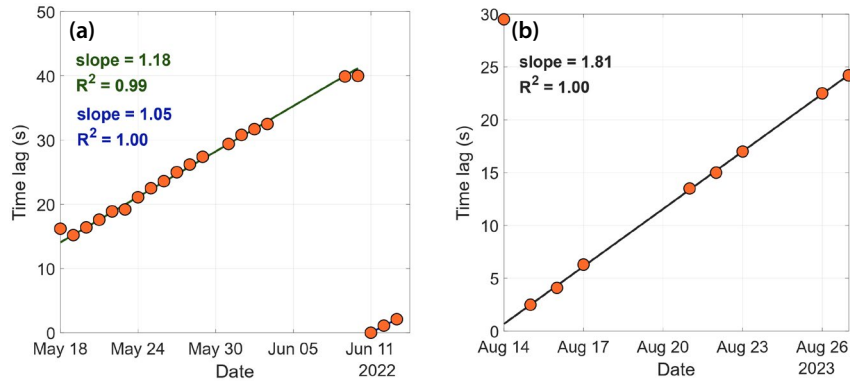


Fig. 4. Temporal variations in time-lags for the entire measurement periods in (a) Busan and (b) Ulsan. In (a), green and blue lines indicate linear fits for 18 May~10 Jun and 11~13 Jun, respectively. In (b), the black line shows the linear fit for the entire period.

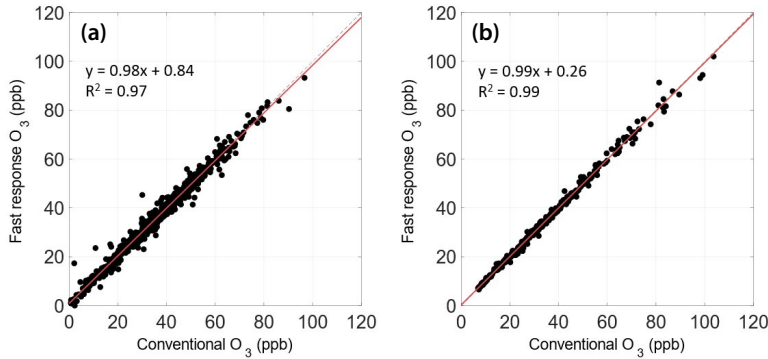


Fig. 5. Scatter plots of calibrated FOS and conventional analyzer's O_3 concentrations with a linear fit (red line): (a) Busan and (b) Ulsan.

형 fitting 결과를 적용하여 time-lag를 결정하였다. 그림 4에서 fitting line에 벗어난 일부 데이터는 대상 기간의 플렉스 강도가 약하여 covariance 최대값이 불명확한 경우이거나 기기점검 후 시간을 보정한 경우로 판단된다. 이러한 결과는 에디 공분산 방법을 이용한 플렉스 측정 시 컴퓨터와 데이터로거가 인터넷에 연결되지 않아 시계의 보정이 지속적으로 이루어지지 않은 환경에서는 점진적으로 발생하는 기록시각의 오차에 기인한 추가적인 플렉스 측정 오차가 발생할 수 있으며, 따라서 일정한 time-lag를 적용하는 것과 covariance 분석을 위한 좁은 범위의 time-window를 설정하는 것에 주의해야 함을 제시한다.

2.5 O_3 농도 보정

FOS의 화학발광 기법을 이용한 출력 신호는 압력, 유량, 온도 및 습도 변화와 기기 사용시간에 따라 변동하기 때문에 출력되는 전압을 O_3 농도로 보정하는 교정 과정을 자주 수행해야 한다(Sextant Tech., 2015). 이를 위해 매 3시간마다 함께 측정된 전통적인 O_3 분석기 농도와 선형회귀 분석을 통해 FOS의 출력값인 전압을 혼합비 농도인 ppbv 단위로 보정/변환하였다. 대부분의 기간에는 전통적 O_3 분석기의 농도와 보정 후의 FOS O_3 농도가 좋은 일치를 보였다(부산 $R^2=0.97$, 울산 $R^2=0.99$; 그림 5a와 5b). FOS 출력 전압과 O_3 분석기 농도 사이의 상관계수(R)가 0.5 미만

인 경우에는 해당 기간의 자료는 분석에서 제외하였고, 낮은 상관계수로 제외된 자료는 부산과 울산 측정기간의 각각 13.3%와 3.4%였다. 낮은 상관성을 가지는 대표적인 원인은 FOS 신호 이상에 의한 것이기 보다는 해당 기간(3시간) 동안 O₃ 농도가 일정하게 유지되어 두 신호 사이의 선형성이 약했기 때문이었다. 본 연구에서는 이러한 환경에서의 데이터를 분석에서 제거하였으나, 향후 이 부분에 대한 개선을 통하여 결측률을 줄일 계획이다.

대부분의 선행연구에서는 O₃ 플럭스를 nmol m⁻² s⁻¹ 단위로 제시하였기 때문에 일관성 있는 비교를 위하여 본 연구에서도 O₃의 농도를 동일한 단위(nmol m⁻³)로 추가적으로 변환하여 사용하였다(식 5).

$$\frac{M_{O_3}}{\eta_{O_3} \cdot V_{air}} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{V_{O_3}}{V_{air}} \cdot 10^{-9} \cdot \frac{P}{R^* T} \quad (5)$$

여기서 M_{O_3}/V_{air} 는 O₃ 질량 농도, V_{O_3}/V_{air} 는 부피 혼합비(ppb), η_{O_3} 은 O₃ 분자량, P는 기압(Pa), R*는 기체상수(8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T는 기온(K)이다. 기압은 부산에서는 측정지로부터 북서쪽 600 m에 위치한 남구 AWS 측정값을 사용하였고, 울산에서는 측정지에서 남동쪽 1 km에 위치한 장생포 AWS 측정값을 사용하였다(그림 1). 기온은 측정지의 3차원-초음파풍속계로 측정된 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정기간 O₃ 농도와 기상요소의 변동성

플럭스 계산이 30분의 시간 window에 대하여 수행되었기 때문에 O₃ 농도와 기상요소는 30분 평균값을 사용하여 측정기간 이들의 변동성을 살펴보았다. 측정기간 부산에서의 O₃ 농도는 2.3~83.9 ppb 범위로 변동하였으며, 평균 농도는 35.5±14.4 ppb였다. 울산의 O₃ 농도는 6.6~102.0 ppb 범위로 평균 34.0±18.3 ppb였다(그림 6a와 6d). 주간(7:00~19:00) 평균 O₃ 농도는 부산과 울산에서 각각 42.4±6.6 ppb와 45.2±11.0 ppb였고, 야간(20:00~06:00)에는 부산과 울산에서 각

각 28.64±1.7 ppb와 24.7±4.5 ppb로, 낮 기간 NO₂의 광분해를 통한 O₃ 생성의 효과를 잘 나타내었다(Cooper *et al.*, 2014; Monks *et al.*, 2009). 그러나 부산과 울산에서 모두 30분 평균 80 ppb를 초과하는 날은 각각 하루에 불과하였고, 60 ppb를 초과하는 날도 부산과 울산에서 각각 5.7%와 8.8%에 불과하여 측정기간은 O₃ 생성이 활발한 기간은 아니었다.

부산 측정기간 동안의 평균 풍속은 0.2~6.2 m s⁻¹ 범위에서 관측되었고(평균 2.2±1.1 m s⁻¹), 2~4 m s⁻¹ 풍속이 전체 기간 중 44.7%를 차지하였다(그림 6b). 풍향은 북동풍과 남서풍이 혼재되어 나타났으나, 주간(07:00~19:00)에는 남풍과 동북동풍이 우세하였고, 야간(20:00~06:00)에는 북동풍과 서남서풍 계열의 바람이 관측되었다(그림 S2a). 최고기온은 28.5°C, 최저기온은 14.0°C였으며, 전체 기간 동안의 평균 기온은 20.1±3.0°C였다. 평균 상대습도는 23.7~99.0%의 범위를 보였고 전체 기간 평균은 66.1±18.3%였다(그림 6c). 측정 초반에는 기온과 상대습도 모두 일 변동 폭이 컸으나, 6월 5~8일 기간에 강수가 발생한 이후 상대습도가 급격히 상승하여 5일부터 14일까지 높은 수준을 유지하였다.

울산에서는 평균 풍속이 0.01(정온)~4.0 m s⁻¹ 범위에서 관측되었고 전체 기간의 평균 풍속은 0.7±0.7 m s⁻¹로 매우 약하였다(그림 6e). 풍향은 주간에는 북동풍과 남서풍이 혼재되었고, 야간에는 남서풍이 우세한 환경이었다(그림 S2b). 측정기간 동안 기온은 23.2~31.0°C 범위에서 변동하였으며, 전체 기간 평균 기온은 26.6±1.8°C였다. 평균 상대습도는 76.8%로 높은 수준을 보였으며, 이는 측정기간 중 잦은 강수에 기인한 것으로 보인다(그림 6f). 전반적으로 강수와 흐린 날씨로 인해 일사량이 제한되었고, 이로 인해 O₃ 생성이 활발하지 않은 환경이었다.

3.2 O₃ 플럭스와 건성침적속도 산출 결과

측정기간 동안의 평균 O₃ 플럭스는 부산과 울산에서 각각 -2.7±5.0 nmol m⁻² s⁻¹와 -0.7±2.1 nmol m⁻² s⁻¹로 부산이 울산에 비하여 큰 지면 방향의 플럭스를

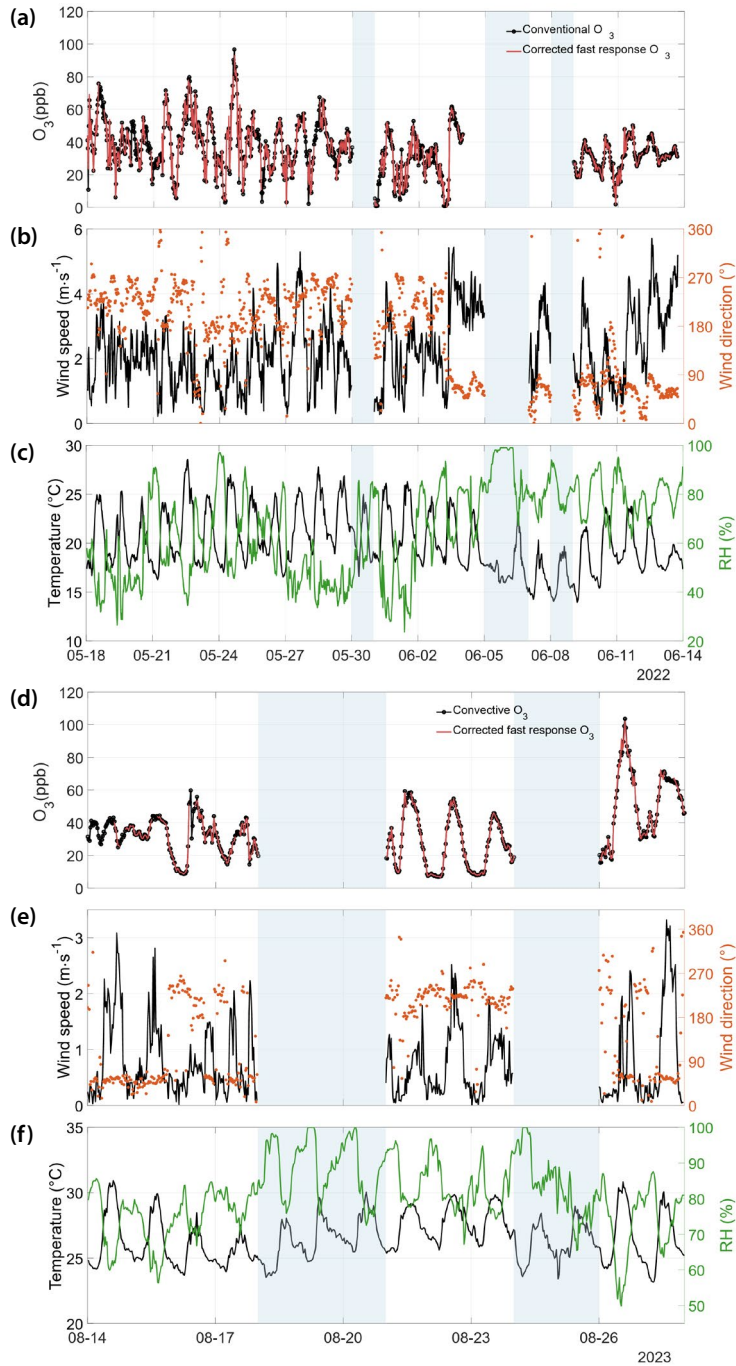


Fig. 6. Time-series of O_3 concentrations, winds, temperature, and relative humidity. (a) and (d) O_3 concentrations from calibrated FOS signals (red dotted line) and conventional O_3 analyzer (black dotted line) in Busan and Ulsan, respectively. (b) and (e) Wind speed (black line) and direction (orange dots) in Busan and Ulsan, respectively. (c) and (f) Temperature (black line) and relative humidity (green line) in Busan and Ulsan, respectively. Data points are 30-minute average.

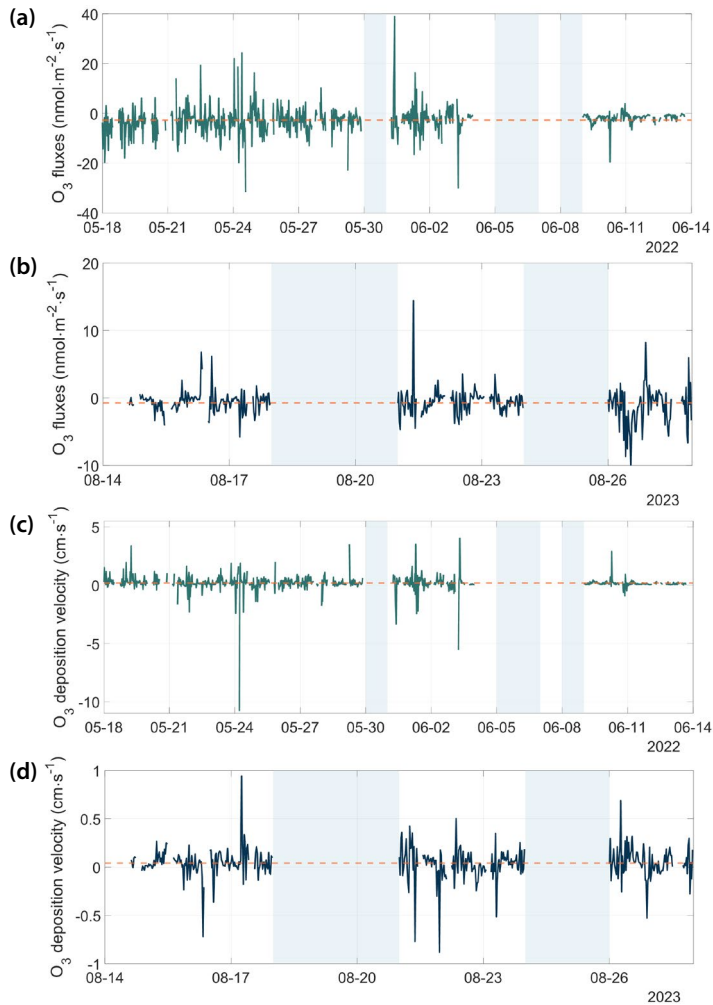


Fig. 7. Time-series of O₃ flux in (a) Busan and (b) Ulsan and O₃ dry deposition velocity in (c) Busan and (d) Ulsan. The light blue shaded areas represent raining periods. Orange dashed lines represent the mean value (Busan: $-2.7 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Ulsan: $-0.7 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for flux; Busan: 0.2 cm s^{-1} , Ulsan: 0.04 cm s^{-1} for deposition velocity).

보였다. 부산과 울산에서 모두 대부분의 기간에 O₃ 플럭스가 지면 방향(음수)의 수치를 나타내었고, 일부 지면에서 대기 방향의 플럭스는 주로 야간에 발생하였다(그림 7a와 7b). 부산과 울산의 평균 수직 방향의 난류강도(σ_w)는 각각 $0.45 \pm 0.15 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.42 \pm 0.22 \text{ m s}^{-1}$ 였고, 마찰속도($u_* = \sqrt{(u'w')^2 + (v'w')^2}^{1/4}$)는 각각 $0.43 \pm 0.15 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.29 \pm 0.17 \text{ m s}^{-1}$ 였다.

부산에서 울산에 비해 강한 플럭스가 발생한 주요한 원인 중 하나는 측정기간에 부산에서 울산에 비하

여 강한 σ_w 와 u_* 가 유지되었기 때문인 것으로 보인다. O₃ 플럭스는 O₃ 농도 수준에 영향을 받으므로(식 2), 서로 다른 지표면 환경에서 O₃의 침적 특성을 비교할 때와 O₃ 수지방정식(budget equation)을 조사할 때는 일반적으로 O₃ 농도로 정규화한 O₃ 건성침적속도를 사용한다(Liu *et al.*, 2021; 식 3). O₃ 건성침적속도는 지면과 식생의 잎 등을 포함하는 다양한 표면에 O₃이 침적되어 대기 중 O₃이 제거되는 속도에 대한 지표이며, 이로 인하여 일반적으로 O₃은 지면 방향으로의 플

력스가 발생한다(Clifton *et al.*, 2020a).

측정기간 동안 평균 O_3 건성침적속도는 부산과 울산에서 각각 $0.2 \pm 0.7 \text{ cm s}^{-1}$ 와 $0.04 \pm 0.16 \text{ cm s}^{-1}$ 였지만, 시간적으로 상당히 큰 변동성을 보였다(그림 7c와 7d). 건성침적속도의 방향은 플럭스의 방향에 따라 결정되기 때문에 일부 음의 건성침적속도(대기 방향)는 주로 야간에 O_3 플럭스가 불분명하거나 약할 때, 발생한 것으로 판단된다. 또한, 때에 따라서 spike성 건성침적속도가 발생하는 것은 특정 기간에 높은 NO 농도에 의한 O_3 의 화학적 제거(NO-titration)가 우세한 환경에서 매우 낮은 O_3 농도에 기인한 것으로 판단된다(식 2; Liu *et al.*, 2021). 평균적으로는 부산과 울산에서의 건성침적속도가 상당히 작은 값을 보였다. 그러나 이러한 작은 수치가 부산과 울산과 같은 해안 도시의 식생이 없는 인공 지면 환경에서의 특성인지 측정기간의 특정한 기상환경적 영향인지는 보다 장기적인 측정을 통해 확인이 필요하다. 특히 건성침적속도가 작았던 울산에서는 측정기간 지속적인 강한 강우가 발생하여 강한 광화학 과정이 우세한 일반적인 여름의 환경을 대표하지 못하였고, 이러한 기상학적 특성이 일부 영향을 미쳤을 가능성이 있다.

3.3 해안 도시에서 O_3 플럭스와 건성침적속도의 일 변동 특성

부산과 울산 모두 낮에 O_3 농도가 증가하고, 밤에 감소하는 전형적인 일 변동 패턴을 보였다(그림 8a와 8f). 울산의 O_3 농도는 12시에 최대치(62.5 ppb)에 도달하고 이후 지속적으로 감소하는 전형적인 일봉 분포를 보였지만(그림 8f), 부산에서는 오전에 광화학적 생성과 잔류층 O_3 과의 혼합으로 12~13시 사이에 농도 봉우리(49.2 ppb)가 나타난 이후, 15~17시경에 두 번째 봉우리(49.0 ppb)가 나타났다(그림 8a). 부산에서는 복잡한 해안선의 영향으로 해륙풍이 울산에 비해 복잡하며(Ryu *et al.*, 2004), 낮 기간 해풍이 우세한 환경에서도 풍상의 배출원 지역으로부터의 O_3 수송(이류) 영향으로 인한 늦은 오후 시간대의 두 번째 농도 봉우리가 나타난 것으로 보인다. 반면, 울산 측정지

에서는 낮 기간에 도달하는 공기괴가 거처온 경로에 O_3 전구기체의 배출원이 상대적으로 적어 늦은 오후의 두 번째 농도 봉우리가 없었던 것으로 판단된다. 부산과 울산에서 모두 일출 직후의 출근 시간대(오전 6시경)에 O_3 농도의 급격한 감소가 나타났고, 이는 안정한 대기조건에서 증가한 교통량에 의해 신규 배출된 NO에 의한 O_3 의 화학적 제거로 발생한 것으로 판단된다(NO-titration 효과; Nguyen *et al.*, 2022; Sillman, 1999).

O_3 플럭스의 일중 변동 특성은 낮 기간에는 부산과 울산에서 모두 상대적으로 강한 지면 방향으로의 플럭스가 발생하였다는 점에서 동일하였다. 낮 기간(7:00~19:00) 평균 O_3 플럭스는 부산과 울산에서 각각 $-3.2 \pm 1.7 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 와 $-1.4 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 로 야간(20:00~06:00)의 평균 플럭스인 $-1.8 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 와 $-0.2 \pm 0.4 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 보다 각각 1.8배와 7배 컸다. 그러나 야간에는 울산에서는 O_3 플럭스가 미미하여 0에 수렴하는 특성을 보인 반면, 부산에서는 낮에 비하여 약하기는 하지만 뚜렷한 지면 방향으로의 플럭스가 지속되었다(그림 8b와 8g).

출근 시간대에는 부산과 울산에서 모두 O_3 농도가 일중 최저 농도를 기록하였음에도 지면 방향의 O_3 플럭스가 증가하는 경향성을 보였다(그림 8b와 8g). 같은 기간에 σ_w 와 u_{*s} 는 야간과 유사하였거나 울산에서는 오히려 감소하였음을 고려하면, 이러한 플럭스의 증가는 dynamical effects보다는 신규 배출된 NO에 의한 O_3 의 제거로 강화된 플럭스인 것으로 판단된다(Karl *et al.*, 2023). Karl *et al.* (2023)은 도시지역 타워에서의 장기간 O_3 플럭스 모니터링을 통해 도시의 지면에서는 O_3 의 화학적 변환이 건성침적보다 O_3 플럭스에 더 큰 영향을 미친다고 제시하였는데, 본 측정의 출근 시간대 강화된 O_3 플럭스가 이 주장을 뒷받침하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 한국의 도시지역에서도 장기간의 O_3 플럭스 모니터링이 필요함을 제기한다.

O_3 건성침적속도는 O_3 플럭스와 O_3 농도 수준에 모두 영향을 받는다. 이에 따라 울산에서는 출근 시간을

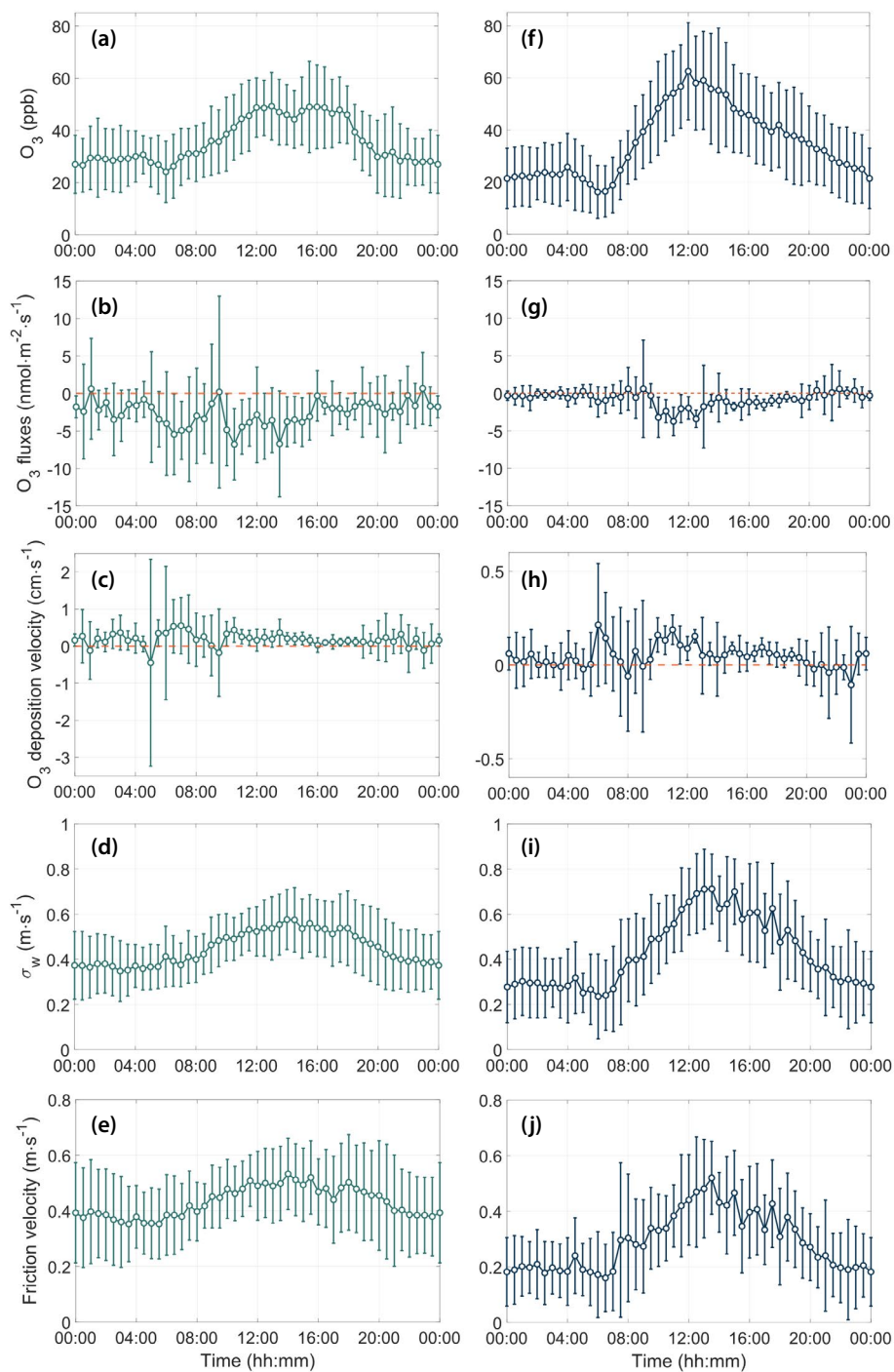


Fig. 8. Diurnal variations of various observed factors at the Busan (left panels) and Ulsan (right panels) sites. Panels (a)~(e) show the diurnal patterns of O₃ concentration, flux, dry deposition velocity, vertical wind fluctuation (σ_w), and friction velocity (u_*) at the Busan site, respectively. Panels (f)~(j) show the same variables as in (a)~(e), but for the Ulsan site.

제외하면 낮에 증가하고(낮 평균 $0.07 \pm 0.05 \text{ cm s}^{-1}$) 야간에 0에 수렴하는(야간 평균 $0.02 \pm 0.06 \text{ cm s}^{-1}$) 일 변동 패턴을 보였다(그림 8h와 표 2). 그러나, 부산에서는 야간에도 평균 $0.14 \pm 0.20 \text{ cm s}^{-1}$ 로 주간(평균 $0.20 \pm 0.15 \text{ cm s}^{-1}$)과 유사한 수준의 건성침적속도를 기록하였다(그림 8c와 표 2).

일반적으로 O_3 의 건성침적은 식물 표면, 특히 기공을 통한 흡수에 의해 촉진되며, 이러한 침적과정은 저항모델(resistance model)을 통해 설명된다. 가장 단순한 형태는 모든 침적 표면을 하나의 균질한 층으로 가정하는 단일 표면 big-leaf 모델로, 이 모델에서 건성침적속도는 대기역학(aerodynamic), 준층류 경계층(quasi-laminar boundary layer), 그리고 표면(surface) 저항(resistance)의 합의 역수로 표현된다(Clifton *et al.*, 2020a; Wesely, 1989). 일반적으로 야간에는 식물의 기공이 닫히면서 표면 저항이 증가하고, 이에 따라 침적속도가 감소하는 것으로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2021). 부산과 울산의 측정지점 모두 주변이 산으로 둘러싸여 있지만 측정지점과 인접 지역은 식생 표면이 적은 인공 지면의 환경으로 동일하기 때문에 야간의 이러한 차이는 표면 저항에 의한 변화보다는 대기 난류 조건의 차이에 따른 대기역학적 저항의 영향이 주요 요인이었을 가능성이 있다.

이러한 해석은 수직바람의 요동(vertical wind fluctuation, σ_w)과 모멘텀 플럭스의 지표인 마찰속도(friction velocity, u_*)의 관측 결과와도 일치한다. 울산에서는 이들 난류 요소가 O_3 농도의 일 변동처럼 낮과 밤의 뚜렷한 차이를 보였지만, 부산에서는 야간에도 울산과 달리 상당히 강하게 유지되었다(그림 8d, 8e 및 8i, 8j). 주간(07:00~19:00) 부산과 울산의 σ_w 는 각각 $0.51 \pm 0.05 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.55 \pm 0.12 \text{ m s}^{-1}$ 로 유사하였으나, 야간(20:00~06:00)에는 각각 $0.38 \pm 0.03 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.30 \pm 0.04 \text{ m s}^{-1}$ 로 부산이 울산에 비하여 1.27배 컸다(그림 8d와 8i). 또한, 주간 부산과 울산의 u_* 는 각각 $0.47 \pm 0.04 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.37 \pm 0.08 \text{ m s}^{-1}$ 였으나 야간에는 각각 $0.38 \pm 0.03 \text{ m s}^{-1}$ 와 $0.20 \pm 0.02 \text{ m s}^{-1}$ 로 울산에서는 주간 대비 54%로 크게 감소하였으나 부산에서는

약 80%로 야간에도 강한 모멘텀 플럭스가 유지되었다(그림 8e와 8j).

또한, 해안지역에서 수행된 선행연구 결과에서도 야간에 상대적으로 강한 O_3 건성침적속도로 인해 내륙에 비해 작은 일 변동을 보였고, 그 원인으로 바다와 인접한 지리적 특성으로 인한 약한 야간경계층(nocturnal boundary layer)의 형성이 풍속과 마찰속도를 증가시켰기 때문인 것으로 제시되었다(Li *et al.*, 2018). 따라서, 부산에서 야간에도 강화된 O_3 플럭스와 건성침적속도는 이러한 지리적 특성에 기인하였을 가능성이 있다. 반면에, 울산 측정지점은 해안선에서 약 9km 떨어져 있어 이러한 해안과의 인접한 지리적 특성의 영향이 상대적으로 약하였고, 내륙의 일 변동 특성과 유사하게 야간에 약화된 σ_w 와 u_* 로 인한 비기공 경로 및 주변 식생의 기공 폐쇄로 인한 기공 경로의 침적속도가 모두 감소하여 야간의 건성침적속도가 0에 수렴한 것으로 판단된다(Visser *et al.*, 2021).

또한, 출근 시간대에 부산과 울산에서 모두 일 최대의 건성침적속도를 기록하였다. 이러한 출근 시간대의 큰 건성침적속도는 낮은 O_3 농도 수준과 더불어 앞에서 언급한 O_3 의 화학적 변환에 의해 강화된 플럭스가 함께 작용한 결과로 판단된다. 이른 출근 시간대 NO_x 의 신규배출 증가와 상대적으로 안정한 대기조건으로 인한 지면 근처에서 O_3 의 화학적 제거는 도심지역에서 자주 발생하는 현상이므로 도심지역에서는 일반적으로 출근 시간대에 큰 O_3 건성침적속도가 나타날 것으로 예상된다.

3.4 선행연구 결과와의 비교

본 연구의 주 목적은 O_3 농도가 높은 여름철 시범 측정을 통해 한국에서 시도되지 않았던 에디 공분산법을 이용한 O_3 플럭스 측정방법론을 확립하는 것으로 측정기간이 짧고 많은 선행연구에서의 플럭스 측정 고도에 비해 낮은 높이에서 측정되어 대표성이 부족할 수 있다. 그러나, 본 연구의 측정 환경인 식생이 제한적인 해안도시의 인공지면 위에서의 측정은 전 세계적으로도 부족하기 때문에 본 결과를 다양한 환

Table 2. Summary of previous studies quantifying O₃ dry deposition velocity.

Region, site name	Period	Measurement height	Land use/land cover	O ₃ dry deposition (cm s ⁻¹)	Reference
Korea, Pukyong National University Yongdang Campus	18 May~13 June, 2022	2 m	Urban	Daytime: 0.20 ± 0.15 Nighttime: 0.14 ± 0.20	This study
Korea, UNIST Industry-University Convergence Campus	31 July~30 Aug., 2023	2 m	Urban	Daytime: 0.07 ± 0.05 Nighttime: 0.02 ± 0.06	This study
Germany, Hohenpeissenberg	29 Aug.~20 Sep., 2005	2 m	Meadow, pre-alpine landscape	Daytime: 0.6 Nighttime: 0.1 (median)	Stella <i>et al.</i> , 2013
Germany, Braunschweig	21 May~15 June, 2000	2 m	Grassland	Pre cut	Day: 0.44 / night: 0.07
				Post cut, pre fertilization	Day: 0.26 / night: 0.08
				Post fertilization	Day: 0.32 / night: 0.11
China, the Dinghushan National Nature Reserve	21 Aug.~20 Nov., 2019	Above the canopy: 30 m Below the canopy: 7 m	Forest	Above the canopy: 0.34 Below the canopy: 0.09	Liu <i>et al.</i> , 2021
USA, Colorado	24 Jan.~21 Feb., 1992	8 m	Snow-covered grassland	Snow-covered: 0.01~0.27	Stocker <i>et al.</i> , 1995
USA, Gulf of Mexico and Texas	27 Jul.~12 Sep., 2006	18 m	Ocean	0.034	Bariteau <i>et al.</i> , 2010
			Coastal (bay area)	0.240	
			Inland (channels, canals)	0.809	
Chile, Eastern Pacific	9~27 Oct., 2006	18 m	Ocean	0.009	
France, coast of Brittany	Sep., 2006	Above the sea floor: 3 m	Total	0.096	Whitehead <i>et al.</i> , 2009
			Exposed macroalgae (low tide)	0.030	
			ocean (high tide)	Daytime: 0.205 Nighttime: 0.100	

경에서의 선행연구 결과와 비교하는 것은 의미가 있다. 또한, 건성침적속도는 대기화학모델에서 입력자료로 사용되기 때문에 다양한 환경에서의 대표값이 요구된다. 이에 본 측정 결과와 다양한 환경에서 측정 높이가 유사한 선행연구의 건성침적속도 산출 결과를 비교하였다.

본 연구에서 산출된 O_3 건성침적속도($v_d(O_3)$)는 기공 침적이 주를 이루는 초원이나 목축지 및 산림지역에서 보고된 값에 비해서는 상당히 작았다(표 2). 식생 구조가 균질한 독일 초지에서는 $v_d(O_3)$ 의 중앙값이 주간과 야간 각각 0.6 cm s^{-1} 와 0.1 cm s^{-1} 로 제시되어, 기공 활동에 따른 뚜렷한 일변화가 관측되었다(Stella *et al.*, 2013). Mészáros *et al.* (2009)은 독일 초지에서 제초 작업과 비료 시비 유무에 따른 $v_d(O_3)$ 의 차이를 살펴보고, 제초 전에는 주간과 야간의 $v_d(O_3)$ 가 각각 0.44 cm s^{-1} 와 0.07 cm s^{-1} 였으나, 제초 후에는 생리 활성 저하로 주간 $v_d(O_3)$ 가 0.26 cm s^{-1} 까지 감소하였다가, 이후 비료 시비에 따라 회복되어 0.32 cm s^{-1} 로 증가하였음을 보였다. Liu *et al.* (2021)은 3종의 수목으로 구성된 산림 캐노피 위(30 m)에서는 기공 침적이 활발하여 $v_d(O_3)$ 가 0.34 cm s^{-1} 로 컸던 반면, 캐노피 아래(7 m)에서는 제한된 기공 활동으로 인하여 0.09 cm s^{-1} 로 감소하였음을 제시하였다.

본 측정 환경과 유사하게 비기공 경로가 주요한 환경에 대한 $v_d(O_3)$ 측정 선행연구 결과를 보면, 눈 덮인 초지에서의 $v_d(O_3)$ 는 $0.01 \sim 0.27 \text{ cm s}^{-1}$ (Stocker *et al.*, 1995), 미국 (연안 및 해양)과 칠레 (해양)에서는 $0.009 \sim 0.809 \text{ cm s}^{-1}$ (Bariteau *et al.*, 2010), 프랑스의 조석간만의 차가 큰 해안에서 만조 시기 0.030 cm s^{-1} , 간조 시기 야간과 주간 각각 0.100 cm s^{-1} 와 0.205 cm s^{-1} 가 보고되었다(Whitehead *et al.*, 2009).

이러한 선행연구들과 비교하면, 본 연구의 부산 측정 결과는 주간 0.20 cm s^{-1} 와 야간 0.14 cm s^{-1} 로 식생이 우세한 지면 환경의 주간 $v_d(O_3)$ 보다는 작지만, 산림의 캐노피 아래에서보다는 크고 해안에서의 관측값 상한과는 유사하였다. 또한 야간의 $v_d(O_3)$ 는 식생이 우세한 환경에서보다도 큰 값을 보였다. 반면, 울산에

서의 $v_d(O_3)$ 는 주간 0.07 cm s^{-1} 와 야간 0.02 cm s^{-1} 로 해양에서의 측정값과 유사하였다. 그러나, 울산에서의 측정기간이 짧았고, 기상환경이 O_3 생성에 불리한 환경이었기 때문에, 측정지역의 대표값으로 보기는 어려워 보다 장기적인 측정이 요구된다.

이처럼 측정 환경의 특성에 따른 O_3 건성침적속도의 변동성이 큼에도 불구하고, 대부분의 선행연구는 산림, 초지, 밭 등 식생으로 구성된 지면을 중심으로 수행되었다. 이러한 환경은 기공 침적이 우세하여, 도시나 해안처럼 비기공 침적이 중요할 수 있는 지역의 특성을 반영하기에는 한계가 있다. 특히 도심지역은 복잡한 인위적 표면이 우세하고 다양한 인위적 배출원이 혼재된 환경이기 때문에 이러한 환경에서의 장기 모니터링이 요구된다.

4. 결 론

본 연구는 국내에서 아직 시도되지 않은 에디 공분산(eddy covariance)을 이용한 O_3 플럭스 측정방법론을 확립하려는 목적으로 수행되었으며, O_3 생성이 활발해지는 늦봄과 여름에 해안 도시인 부산과 울산에서 시범 측정을 진행하였다.

주간에는 두 지역 모두 뚜렷한 지면 방향 플럭스가 발생하였으며 (부산: $-3.2 \pm 1.7 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 울산: $-1.4 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), 야간에는 울산에서 플럭스가 거의 0에 수렴한 반면, 부산에서는 상대적으로 약하나 지속적인 지면 방향 플럭스가 관측되었다(부산: $-1.8 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 울산: $-0.2 \pm 0.4 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). 이러한 야간의 차이는 부산 측정지가 해안과 인접한 지형적 특성으로 인하여 비교적 강한 대기 난류가 유지되었기 때문인 것으로 보인다.

주간 평균 건성침적속도는 두 지역 모두 식생 위에서 수행된 기존 연구 결과보다는 낮았지만, 비기공 침적이 지배적인 해양 환경에서 보고된 값보다는 높은 수준을 보였다(부산: $0.20 \pm 0.15 \text{ cm s}^{-1}$, 울산: $0.07 \pm 0.05 \text{ cm s}^{-1}$). 이는 관측지점이 식생이 적은 인공 지면

의 특성과 측정기간 광화학이 활발하지 않았던 기상 조건에 기인한 것으로 판단되나, 보다 명확한 원인 규명을 위해서는 장기적인 관측이 필요하다. 특히, 부산에서는 야간에도 유의미한 건성침적속도가 측정되었으며 ($0.14 \pm 0.20 \text{ cm s}^{-1}$), 이는 바다와 인접한 지리적 특성으로 인한 약한 야간경계층 형성이 풍속과 마찰 속도를 증가시킨 결과로 판단된다.

또한, 두 지역에서 모두 출근 시간대에 신규 NO 배출에 따른 O₃ 농도 감소에도 불구하고 지면 방향의 플럭스와 건성침적속도가 강화되는 현상이 발생하였으며, 이는 도시에서 O₃의 화학적 변환이 플럭스와 침적에 중요한 영향을 미친다는 선행연구 결과를 뒷받침한다 (Karl *et al.*, 2023). 이러한 결과는 한국 도시지역에서 O₃ 수치 이해 및 대기화학모델 입력자료 개선을 위하여, 다양한 지표면과 환경 조건에서 O₃ 플럭스 장기 모니터링을 통한 건성침적속도의 시공간적 변동성을 규명하는 연구의 필요성을 제시한다.

본 연구는 비록 단기간의 시범 측정 연구지만, 국내 O₃ 플럭스 측정 연구의 기반을 마련하였으며, 기공 경로를 통한 건성침적에 초점을 맞춘 기존 연구와 달리 식생 분포가 미미한 인공 지표면에서 O₃ 플럭스를 관측하고 분석함으로써 도시지역에서의 O₃ 침적 특성을 이해하는 데 기초 자료를 제시했다는 점에서 의의가 있다. 향후, 본 연구를 기반으로 다양한 환경에서 장기적인 O₃ 플럭스 모니터링이 수행된다면 대기화학모델의 건성침적속도 모수화 개선은 물론, 한국에서 O₃ 농도가 지속적으로 증가하는 원인 규명 및 O₃ 수치 개선에 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문의 개선을 위해 좋은 의견을 제시해 주신 심사위원께 감사를 드립니다. FOS 장비의 사용을 허락 해주신 광주과학기술원 환경·에너지공학과 민경은 교수 연구실에 감사드립니다. 본 연구는 2022/2023학년도 국립부경대학교 연구년 교수 지원사업을 통하여 수행되었습니다.

References

- Arya, S.P. (2001) Introduction to micrometeorology, 2nd Ed., Academic Press, U.S.A., 420pp.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Ü., Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, Ch., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grünwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., Vesala, T. (1999) Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology, in *Advances in Ecological Research*, 30, 113-175. [https://doi.org/10.1016/S0065-2504\(08\)60018-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60018-5)
- Aubinet, M., Vesala, T., Papale, D. (2012) *Eddy Covariance: A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer Science & Business Media, Netherlands, 438pp. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2351-1>
- Bariteau, L., Helmig, D., Fairall, C.W., Hare, J.E., Hueber, J., Lang, E.K. (2010) Determination of oceanic ozone deposition by ship-borne eddy covariance flux measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(2), 441-455. <https://doi.org/10.5194/amt-3-441-2010>
- Burba, G. (2022) *Eddy Covariance Method for Scientific, Regulatory, and Commercial Applications*, LI-COR Biosciences, U.S.A., 688pp.
- Busan Metropolitan City Nam-gu (BMCN) (2022) Forest status in Nam-gu, Busan Metropolitan City [Dataset], Public Data Portal. https://www.data.go.kr/data/15055824/fileData.do#layer_data_infomation (accessed on Feb. 12, 2025).
- Chang, K.-L., Petropavlovskikh, I., Cooper, O.R., Schultz, M.G., Wang, T. (2017) Regional trend analysis of surface ozone observations from monitoring networks in eastern North America, Europe and East Asia, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 5, 50. <https://doi.org/10.1525/elementa.243>
- Choi, W., Faloona, I.C., McKay, M., Goldstein, A.H., Baker, B. (2011) Estimating the atmospheric boundary layer height over sloped, forested terrain from surface spectral analysis during BEARPEX, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(14), 6837-6853. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6837-2011>
- Clifton, O.E., Fiore, A.M., Massman, W.J., Baublitz, C.B., Coyle, M., Emberson, L., Fares, S., Farmer, D.K., Gentine, P., Gerosa, G., Guenther, A.B., Helmig, D., Lombardozi, D.L., Munger, J.W., Patton, E.G., Pusede, S.E., Schwede, D.B., Silva, S.J., Sörgel, M., Tai, A.P.K. (2020a) Dry deposition of ozone over land: Processes, measurement, and modeling, *Reviews of Geophysics*, 58(1), e2019RG000670. <https://doi.org/10.1029/2019RG000670>

- Clifton, O.E., Paulot, F., Fiore, A.M., Horowitz, L.W., Correa, G., Baublitz, C.B., Naik, V., Fang, Y., Lin, M., Paynter, D., Murray, L.T. (2020b) Influence of dynamic ozone dry deposition on ozone pollution, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(8), e2020JD032398. <https://doi.org/10.1029/2020JD032398>
- Conley, S.A., Faloon, I.C., Lenschow, D.H., Campos, T., Heizer, C., Weinheimer, A., Cantrell, C.A., Mauldin, R.L. III, Hornbrook, R.S., Pollack, I., Bandy, A. (2011) A complete dynamical ozone budget measured in the tropical marine boundary layer during PASE, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 68, 55-70. <https://doi.org/10.1007/s10874-011-9195-0>
- Cooper, O.R., Parrish, D.D., Ziemke, J., Balashov, N.V., Cupeiro, M., Galbally, I.E., Gilge, S., Horowitz, L., Jensen, N.R., Lamarque, J.-F., Naik, V., Oltmans, S.J., Schwab, J., Shindell, D.T., Thompson, A.M., Thouret, V., Wang, Y., Zbinden, R.M. (2014) Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 2, 000029. <https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000029>
- Coyle, M., Nemitz, E., Storeton-West, R., Fowler, D., Cape, J.N. (2009) Measurements of ozone deposition to a potato canopy, *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(3-4), 655-666. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2008.10.020>
- Fan, S.-M., Wofsy, S.C., Bakwin, P.S., Jacob, D.J., Fitzjarrald, D.R. (1990) Atmosphere-biosphere exchange of CO₂ and O₃ in the central Amazon Forest, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95(D10), 16851-16864. <https://doi.org/10.1029/JD095iD10p16851>
- Finco, A., Coyle, M., Nemitz, E., Marzuoli, R., Chiesa, M., Loubet, B., Fares, S., Diaz-Pines, E., Gasche, R., Gerosa, G. (2018) Characterization of ozone deposition to a mixed oak-hornbeam forest - flux measurements at five levels above and inside the canopy and their interactions with nitric oxide, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 17945-17961. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17945-2018>
- Finnigan, J.J., Clement, R., Malhi, Y., Leuning, R., Cleugh, H.A. (2003) A re-evaluation of long-term flux measurement techniques Part I: Averaging and coordinate rotation, *Boundary-Layer Meteorology*, 107, 1-48. <https://doi.org/10.1023/A:1021554900225>
- Güsten, H., Heinrich, G., Schmidt, R.W.H., Schurath, U. (1992) A novel ozone sensor for direct eddy flux measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 73-84. <https://doi.org/10.1007/BF00115224>
- Han, S., Kang, J., Park, Y., Kim, J., Son, Y.-S., Kim, J.-J., Choi, W. (2025) Contributions of ambient air, indoor activity, and an air purifier to classroom PM_{2.5} levels in three elementary schools, *Building and Environment*, 272, 112674. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2025.112674>
- Helmig, D., Lang, E.K., Bariteau, L., Boylan, P., Fairall, C.W., Ganzeveld, L., Hare, J.E., Hueber, J., Pallandt, M. (2012) Atmosphere-ocean ozone fluxes during the TexAQ5 2006, STRATUS 2006, GOMECC 2007, GasEx 2008, and AMMA 2008 cruises, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D04305. <https://doi.org/10.1029/2011JD015955>
- Karl, T., Lamprecht, C., Graus, M., Cede, A., Tiefengraber, M., Vila-Guerau de Arellano, J., Gurarie, D., Lenschow, D. (2023) High urban NO_x triggers a substantial chemical downward flux of ozone, *Science Advances*, 9(3), eadd2365. <https://doi.org/10.1126/sciadv.add2365>
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M.G., Paoletti, E., De Marco, A., Xu, X., Zhang, L., Wang, T., Neufeld, H.S., Musselman, R.C., Tarasick, D., Brauer, M., Feng, Z., Gerosa, G. (2018) Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 27. <https://doi.org/10.1525/elementa.279>
- Lelieveld, J., Dentener, F.J. (2000) What controls tropospheric ozone?, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D3), 3531-3551. <https://doi.org/10.1029/1999JD901011>
- Lenschow, D.H., Wyngaard, J.C., Pennell, W.T. (1980) Mean-field and second-moment budgets in a baroclinic, convective boundary layer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37(6), 1313-1326. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1980\)037<1313:MFA5MB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1980)037<1313:MFA5MB>2.0.CO;2)
- Li, Q., Gabay, M., Rubin, Y., Fredj, E., Tas, E. (2018) Measurement-based investigation of ozone deposition to vegetation under the effects of coastal and photochemical air pollution in the Eastern Mediterranean, *Science of The Total Environment*, 645, 1579-1597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.037>
- LI-COR, Inc. (2021) EddyPro® Version 7.0 Help and User's Guide. <https://licor.app.boxenterprise.net/s/1ium2zmwm6hl36yz9bu4> (accessed on Aug. 6, 2025).
- Liu, Z., Pan, Y., Song, T., Hu, B., Wang, L., Wang, Y. (2021) Eddy covariance measurements of ozone flux above and below a southern subtropical forest canopy, *Science of The Total Environment*, 791, 148338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148338>
- Loades, D.C., Yang, M., Bell, T.G., Vaughan, A.R., Pound, R.J., Metzger, S., Lee, J.D., Carpenter, L.J. (2020) Ozone deposi-

- tion to a coastal sea: Comparison of eddy covariance observations with reactive air-sea exchange models, *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(12), 6915-6931. <https://doi.org/10.5194/amt-13-6915-2020>
- Mauder, M., Foken, T. (2011) Documentation and instruction manual of the eddy-covariance software package TK3, University of Bayreuth, Germany, 60pp. <https://epub.uni-bayreuth.de/id/eprint/342/1/ARBERG046.pdf>
- Mészáros, R., Horváth, L., Weidinger, T., Neftel, A., Nemitz, E., Dämmgen, U., Cellier, P., Loubet, B. (2009) Measurement and modelling ozone fluxes over a cut and fertilized grassland, *Biogeosciences*, 6(10), 1987-1999. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1987-2009>
- Moltchanov, S., Levy, I., Etzion, Y., Lerner, U., Broday, D.M., Fishbain, B. (2015) On the feasibility of measuring urban air pollution by wireless distributed sensor networks, *Science of The Total Environment*, 502, 537-547. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.059>
- Moncrieff, J., Clement, R., Finnigan, J., Meyers, T. (2004) Averaging, detrending, and filtering of eddy covariance time series, in *Handbook of Micrometeorology: A Guide for Surface Flux Measurement and Analysis*, Springer, 7-31.
- Moncrieff, J.B., Massheder, J.M., de Bruin, H., Elbers, J., Friborg, T., Heusinkveld, B., Kabat, P., Scott, S., Soegaard, H., Verhoef, A. (1997) A system to measure surface fluxes of momentum, sensible heat, water vapour and carbon dioxide, *Journal of Hydrology*, 188-189, 589-611. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03194-0](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03194-0)
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Von Glasow, R. (2009) Atmospheric composition change - global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268-5350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L. (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889-8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- Muller, J.B.A., Percival, C.J., Gallagher, M.W., Fowler, D., Coyle, M., Nemitz, E. (2010) Sources of uncertainty in eddy covariance ozone flux measurements made by dry chemiluminescence fast response analysers, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 163-176. <https://doi.org/10.5194/amt-3-163-2010>
- Nguyen, D.-H., Lin, C., Vu, C.-T., Cheruyiot, N.K., Nguyen, M.K., Le, T.H., Lukkhasorn, W., Vo, T.-D.-H., Bui, X.-T. (2022) Tropospheric ozone and NO_x: A review of worldwide variation and meteorological influences, *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102809. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102809>
- Park, H.-S., Kim, R.-E., Park, Y.-M., Hwang, K.-C., Lee, S.-H., Kim, J.-J., Choi, J.-Y., Lee, D.-G., Chang, L.-S., Choi, W. (2020) The potential of commercial sensors for spatially dense short-term air quality monitoring based on multiple short-term evaluations of 30 sensor nodes in urban areas in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 20(2), 369-380. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.03.0143>
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R. (2013a) Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction - time of flight - mass spectrometry (PTR-TOF-MS): Comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1439-1456. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1439-2013>
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R. (2013b) Active atmosphere-ecosystem exchange of the vast majority of detected volatile organic compounds, *Science*, 341(6146), 643-647. <https://doi.org/10.1126/science.1235053>
- Park, Y., Park, H.-S., Han, S., Hwang, K., Lee, S., Choi, J.-Y., Lee, J.-B., Lee, S.-H., Kwak, K.-H., Kim, J.-J., Choi, W. (2021) Intra-community scale variability of air quality in the center of a megacity in South Korea: A high-density cost-effective sensor network, *Applied Sciences*, 11(19), 9105. <https://doi.org/10.3390/app11199105>
- Rannik, Ü., Vesala, T. (1999) Autoregressive filtering versus linear detrending in estimation of fluxes by the eddy covariance method, *Boundary-Layer Meteorology*, 91(2), 259-280. <https://doi.org/10.1023/A:1001840416858>
- Ryu, C.-S., Shin, Y.-M., Lee, S.-H. (2004) Numerical studies for the effects of complicate coastal area on variation of mesoscale circulation, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 40(1), 71-86, (in Korean with English abstract).
- Sextant technology (Sextant Tech.) (2015) *Fast Ozone Analyser V2.0.4 Operating and Service Manual*.
- Sicard, P., Serra, R., Rossello, P. (2016) Spatiotemporal trends in ground-level ozone concentrations and metrics in France over the time period 1999-2012, *Environmental Research*, 149, 122-144. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.014>

- Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33(12), 1821-1845. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8)
- Silva, S.J., Heald, C.L. (2018) Investigating dry deposition of ozone to vegetation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123. <https://doi.org/10.1002/2017JD027278>
- Song, H., Hwang, K., Park, H.-S., Park, Y., Han, S., Byun, M., Kim, J.-J., An, J.G., Yim, U.H., Choi, W. (2023) Estimating vehicular emission factors and vehicle-induced turbulence: Application of an air quality sensor array for continuous multipoint monitoring in a tunnel, *Atmospheric Pollution Research*, 14(7), 101799. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2023.101799>
- South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) (2017) Air-Quality Sensor Performance Evaluation Center (AQ-SPEC), South Coast Air Quality Management District, Diamond Bar, CA. <https://www.aqmd.gov/aq-spec/evaluations/criteria-pollutants/field> (accessed on June 16, 2025).
- Statistics Korea (2025) Resident registration population and household status. https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=101&tblId=DT_1B040A3&checkFlag=N (accessed on Feb. 5, 2025).
- Stella, P., Loubet, B., Lamaud, E., Laville, P., Cellier, P. (2011) Ozone deposition onto bare soil: A new parameterisation, *Agricultural and Forest Meteorology*, 151(6), 669-681. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2011.01.015>
- Stella, P., Kortner, M., Ammann, C., Foken, T., Meixner, F.X., Trebs, I. (2013) Measurements of nitrogen oxides and ozone fluxes by eddy covariance at a meadow: Evidence for an internal leaf resistance to NO₂, *Biogeosciences*, 10(9), 5997-6017. <https://doi.org/10.5194/bg-10-5997-2013>
- Stocker, D.W., Zeller, K.F., Stedman, D.H. (1995) O₃ and NO₂ fluxes over snow measured by eddy correlation, *Atmospheric Environment*, 29(11), 1299-1305. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00337-K](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00337-K)
- Stull, R.B. (1988) *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Springer, Netherlands, 666pp. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8>
- Tanner, C.B., Thurtell, G.W. (1969) Anemoclinometer measurements of Reynolds stress and heat transport in the atmospheric surface layer, *Research and Development Technical Report, ECOM-66-G22-F*. <https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/AD0689487.pdf> (accessed on Aug. 6, 2025).
- Tsokankunku, A., Held, A. (2014) Fluxes of the NO-O₃-NO₂ triad above a spruce forest canopy in south-eastern Germany, PhD Thesis, University of Bayreuth, Germany.
- Vickers, D., Mahrt, L. (1997) Quality control and flux sampling problems for tower and aircraft data, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 14(3), 512-526. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1997\)014<0512:QCAFSP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1997)014<0512:QCAFSP>2.0.CO;2)
- Visser, A.J., Ganzeveld, L.N., Goded, I., Krol, M.C., Mammarella, I., Manca, G., Boersma, K.F. (2021) Ozone deposition impact assessments for forest canopies require accurate ozone flux partitioning on diurnal timescales, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(24), 18393-18411. <https://doi.org/10.5194/acp-21-18393-2021>
- Wesely, M.L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment*, 23(6), 1293-1304. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90153-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90153-4)
- Whitehead, J.D., McFiggans, G.B., Gallagher, M.W., Flynn, M.J. (2009) Direct linkage between tidally driven coastal ozone deposition fluxes, particle emission fluxes, and subsequent CCN formation, *Geophysical Research Letters*, 36(4). <https://doi.org/10.1029/2008GL035969>
- Wilczak, J.M., Oncley, S.P., Stage, S.A. (2001) Sonic anemometer tilt correction algorithms, *Boundary-Layer Meteorology*, 99(1), 127-150. <https://doi.org/10.1023/A:1018966204465>
- Yeo, M.J., Kim, Y.P. (2021) Long-term trends of surface ozone in Korea, *Journal of Cleaner Production*, 294, 125352. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125352>
- Zhu, Z., Zhao, F., Voss, L., Xu, L., Sun, X., Yu, G., Meixner, F.X. (2015) The effects of different calibration and frequency response correction methods on eddy covariance ozone flux measured with a dry chemiluminescence analyzer, *Agricultural and Forest Meteorology*, 213, 114-125. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2015.06.016>

Authors Information

박유경 (국립부경대학교 지구환경시스템과학부 석사과정 학생)
(why10220@pukyong.ac.kr)

이태훈 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구원)
(lth8315@korea.kr)

박용미 (국립부경대학교 지구환경시스템과학부 박사과정 학생)
(ygm23@pukyong.ac.kr)

한수빈 (국립부경대학교 지구환경시스템과학부 박사과정 학생)
(sbhan@pukyong.ac.kr)

류종원 (국립부경대학교 지구환경시스템과학부 석사과정 학생)
(fb9824@pukyong.ac.kr)

최원식 (국립부경대학교 지구환경시스템과학부 교수)
(wschoi@pknu.ac.kr)

Supplementary Materials

Table S1. Summary of statistical errors of SM50 ozone sensor relative to the federal reference method instrument, based on intercomparison tests conducted at a nearby air quality monitoring station.

Errors	Values
Bias	-0.4 ppb
RMSE (Root Mean Squared Error)	4.0 ppb
MAE (Mean Absolute Error)	3.1 ppb
MRE (Mean Relative Error)	13.9%

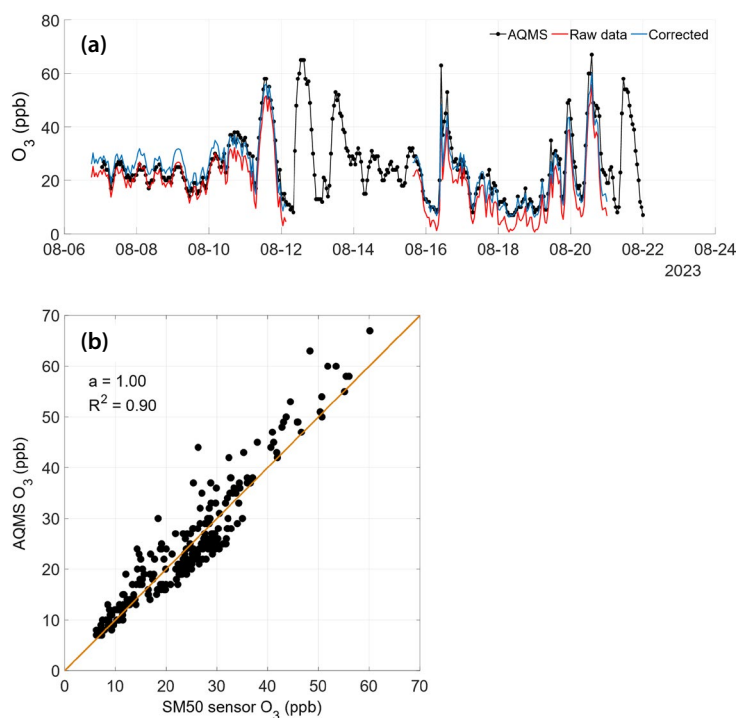


Fig. S1. (a) Time series of hourly ozone concentrations measured by the federal reference method (FRM) instrument (black dotted line; AQMS), raw signals (red line) and corrected concentrations (blue line) obtained from SM50 ozone sensor. (b) Scatter plot comparing hourly ozone concentrations from the FRM instrument (AQMS) and SM50 sensor. The orange line represents a linear fit (slope = 1; $R^2 = 0.90$).

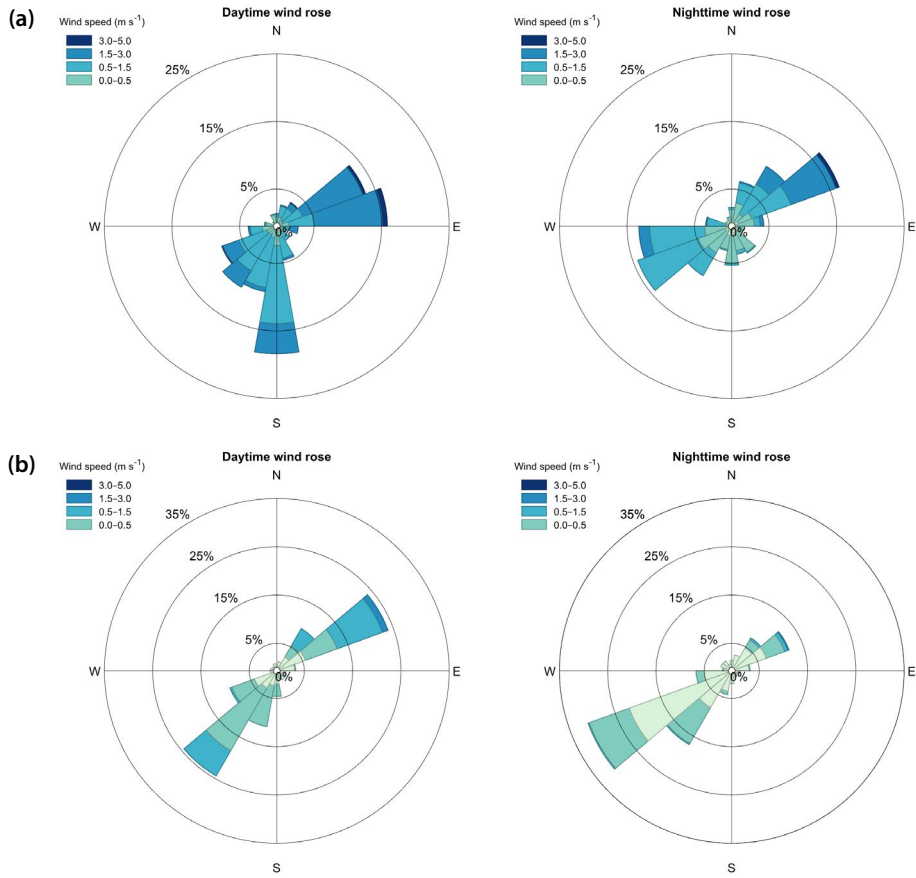


Fig. S2. Wind roses for daytime (left panels) and nighttime (right panels) during the measurement periods at (a) Busan and (b) Ulsan.