

항공관측자료를 이용한 2006년 멕시코시티 주변 기류의 물리-화학적 성질에 따른 오존의 광화학적 특성 연구

A Study of Ozone Photochemistry in Different Physico-chemical Properties of Air Masses around the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) Using Aircraft Observations in 2006

송 상 근 · 손 장 호^{1)*} · 김 유 근

부산대학교 지구환경시스템학부, ¹⁾동의대학교 환경공학과

(2009년 11월 27일 접수, 2010년 2월 26일 수정, 2010년 4월 8일 채택)

Sang-Keun Song, Zang-Ho Shon^{1)*} and Yoo-Keun Kim

Division of Earth Environmental System, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea*

(Received 27 November 2009, revised 26 February 2010, accepted 8 April 2010)

Abstract

Photochemical characteristics of ozone (O_3) and its precursors such as O_3 budget and O_3 - NO_x -VOC sensitivity were analyzed in different physico-chemical properties of air masses around the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) using aircraft observations during March 2006. The physico-chemical properties of air masses were categorized into 5 groups: boundary layer (BL), biomass burning (BB), free tropospheric continent (FTCO) and marine (FTMA), and Tula industrial complex (TIC). Results from the O_3 budget analysis indicated that O_3 production for BL, FTCO, and FTMA (for BB and TIC) was mainly controlled by a photochemical production pathway, a reaction of NO with HO_2 (with RO_2), while the main pathway of photochemical O_3 destruction for BL, FTCO, and FTMA (for BB and TIC) was a reaction of HO_2 with O_3 (of H_2O with $O^1(D)$). In addition, most of air mass categories (especially FTCO) were estimated to be NO_x -sensitive for O_3 production with lower NO_y , higher ratios of the other indicator species (e.g., $O_3/(NO_y - NO_x)$, H_2O_2/HNO_3 , etc.), and the lower removal rate of radicals (≤ 0.5) by the reaction of OH with NO_2 than those of the VOC-sensitive condition.

Key words : Air mass category, Ozone, Photochemical production, Ozone sensitivity

1. 서 론

오늘날 세계 각국은 다양한 환경오염의 주범인 미량 오염물질 (오존 (O_3), 질소산화물 ($NO_x=NO+NO_2$),

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)51-890-2078, E-mail : zangho@deu.ac.kr

이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 휘발성 유기화합물(VOC) 등의 대기 중 농도 수준과 전 지구적 환경 및 기후 변화에 있어 그들의 핵심적 역할에 대해 상당히 큰 관심을 가지고 있다(IPCC, 2007). 대기환경적 측면에서 볼 때, 이러한 미량 오염물질의 농도분포 패턴은 서로 다른 환경에서의 다양한 인간 활동으로 인해 지역적인 차이를 나타내고 있다. 그 중 도시에서의 O₃은 다양한 형태의 고정(산업단지, 공장 등) 및 이동오염원(자동차, 선박 등)에서 배출되는 NO_x와 VOC의 광화학반응에 의해 크게 지배를 받는다(Song *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2007; Shon, 2006, 2005; Hayden *et al.*, 2004). 또한 O₃ 및 전구물질은 다른 인근지역으로 수송되어 그 지역의 대기질 및 환경문제에도 상당히 큰 영향을 미친다(Song *et al.*, 2009; Brulfert *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007; Takegawa *et al.*, 2004; Kim and Ghim, 2001; Ghim, 2000; Nunnermacker *et al.*, 2000).

일반적으로, 도시는 풍부한 NO_x와 VOCs 배출원이 존재하고 있으므로 이들 오염물질의 광화학반응에 의해 O₃ 생성량은 큰 변화폭을 나타내고 있다(Wang *et al.*, 2001; Kleinman *et al.*, 2000). 이러한 도시 O₃의 생성에 영향을 주는 조건은 크게 2가지로 설명할 수 있는데, 1) VOC 배출보다는 NO_x 배출에 의해서 주로 영향을 받는 경우(“NO_x-sensitive” 혹은 “NO_x-limited”)와 2) NO_x보다는 VOC 배출에 의해서 주로 영향을 받는 경우(“VOC-sensitive” 혹은 “VOC-limited”)이다. 도시 및 교외지역에서의 O₃ 생성에 대한 전구물질의 민감도(NO_x 혹은 VOC 민감)는 서로 다른 지역 및 환경적 특성에 따라 일부 지역은 NO_x가 제한인자(limiting factor)로 나타나고 일부 다른 지역은 VOC가 제한인자로 나타나는 등 다양한 특징을 보였다(Mao *et al.*, 2009; Kleinman *et al.*, 2001; Sillman, 1999; Sillman *et al.*, 1990). 1998년 봄철 미국의 Phoenix 지역에서 수행된 광화학 측정의 다양한 자료와 광화학상자모델을 이용하여 O₃ 전구물질 및 라디칼 생성과의 관계, NO_x와 VOC에 대한 O₃의 생성의 민감도 등을 분석한 결과, 도심지역으로부터 벗어날수록 VOC 민감에서 NO_x 민감으로 전환된다는 특징을 밝혔다(Kleinman *et al.*, 2001). 또한 미국 및 멕시코에서 수행된 대대적인 캠페인 연구에 따르면, 2000년과 2006년의 텍사스 Houston과 2003년의 멕시코시티에서는 주로 O₃ 생성이 NO_x 민감하였으며, 2001년의 뉴욕에서

는 VOC에 민감하였음이 보고되었다(Mao *et al.*, 2009). 국내연구를 보면, 1996~2000년 동안 우리나라 수도권에서의 O₃ 생성 및 증가는 주로 VOC 민감 조건하에서 나타났으며(Kim and Kim, 2003), 해안가를 끼고 있는 부산에서의 O₃ 생성은 내륙(VOC 민감) 및 연안지역(일부 NO_x 민감 혹은 일부 VOC 민감)이 서로 다른 특징에 의해서 나타난 것을 알 수 있었다(Song *et al.*, 2010; Song and Shon, 2008). 이러한 O₃ 생성 및 민감도 분석 연구는 대류권 O₃의 광화학을 이해하는 데 크게 도움을 줄뿐만 아니라(Cantrell *et al.*, 2003a; Kleinman *et al.*, 1997; Jacob *et al.*, 1996), 대도시 오염지역에서 O₃ 생성과정 이해 및 고농도 O₃ 저감정책 수립을 위한 중요한 정보를 제공해준다(Daum *et al.*, 2003; Kleinman *et al.*, 2002; Thornton *et al.*, 2002).

도시 오염지역에서의 O₃은 주요 전구물질인 NO_x와 VOC 사이에서 상호보완적인 관계에 있으므로(Seinfeld and Pandis, 1998), 효과적인 O₃ 농도 저감을 위해서는 NO_x와 VOC 배출환경에 따른 제한인자의 분석, 다양한 관측 자료를 바탕으로 한 O₃ 및 전구물질의 광화학적 분석 등 다각적인 측면에서 보다 상세한 연구가 필요하다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 2006년 3월 멕시코시티를 포함한 인근지역(MCMA: Mexico City Metropolitan Area)의 상공에서 측정된 항공관측자료(미량 오염물질과 기상요소)를 이용하여 서로 다른 기류의 물리-화학적 성질(physico-chemical properties)에 따라 미량 오염물질의 농도분포 특성과 O₃의 광화학적 생성 및 소멸 수지를 분석하였다. 또한 O₃ 생성에 중요한 전구물질 및 라디칼에 의해 좌우되는 광화학적 O₃ 생성속도의 민감도를 평가하였다.

2. 자료 및 방법

2.1 항공관측 자료

2006년 3월 멕시코만(Gulf of Mexico)을 포함한 MCMA에서 MIRAGE-Mex (Megacities Impact on Regional and Global Environment-Mexico)라는 야외관측 동안 대대적인 항공관측이 수행되었다(<http://mirage-mex.acd.ucar.edu/>). 이 관측은 MCMA로부터 흘러나오는 기체상 및 입자상 오염물질의 화학적, 물리적 변환을 연구하기 위해서 이루어졌으며, 또한 이러한

Table 1. Temporal and spatial information on airborne sample acquisition during the MIRAGE field campaign.

Flight no.	Date	Time (LST)	Altitude (km)	Latitude (°N)	Longitude (°W)
1	04-March	11:56 ~ 19:21	0.02 ~ 5.81	17°35' ~ 19°38'	97°52' ~ 103°54'
2	08-March	11:06 ~ 17:52	0.02 ~ 5.36	16°37' ~ 19°46'	97°50' ~ 102°14'
3	10-March	09:20 ~ 17:26	0.02 ~ 8.12	19°00' ~ 21°58'	94°04' ~ 100°35'
4	12-March	11:02 ~ 19:09	0.02 ~ 5.80	18°17' ~ 23°23'	96°10' ~ 100°58'
5	16-March	09:20 ~ 18:07	0.03 ~ 5.63	17°57' ~ 21°32'	97°49' ~ 103°49'
6	18-March	08:47 ~ 17:18	0.03 ~ 5.69	19°00' ~ 22°17'	97°50' ~ 101°22'
7	19-March	11:03 ~ 19:47	0.02 ~ 5.64	18°59' ~ 27°22'	93°09' ~ 100°36'
8	22-March	09:17 ~ 16:15	0.03 ~ 5.20	19°06' ~ 21°11'	96°42' ~ 100°33'
9	23-March	10:53 ~ 16:59	0.03 ~ 5.62	18°06' ~ 21°06'	89°19' ~ 98°38'
10	26-March	10:56 ~ 13:13	0.03 ~ 5.39	18°59' ~ 20°15'	97°50' ~ 100°43'
11	28-March	03:44 ~ 11:07	0.03 ~ 6.70	19°04' ~ 22°03'	96°45' ~ 99°04'
12	29-March	10:39 ~ 17:26	0.03 ~ 6.77	18°35' ~ 20°06'	95°27' ~ 100°23'

오염물질의 배출이 국지 및 지역규모의 대기질, 생태계, 그리고 기후에 미치는 영향을 평가하기 위해서 수행되었다. MCMA 지역은 2천만 명 인구의 거대한 대도시로써, 그 규모만으로도 1,500 km²에 다다르며 해발 2.2 km 고도 이상의 산지로 둘러싸여 있다. 그리고 이 지역의 대기질은 광화학 반응을 촉진하는 많은 일사량과 함께 주변 산업단지(북서~북동쪽에 위치)와 주거/상업지역(남동~남서쪽에 위치)에서 배출되는 NO_x 및 VOCs의 인위적인 오염원에 의해서 크게 영향을 받는다(Raga *et al.*, 2001). 1990년대부터 그 이후 여러 해 동안 시간별 평균 O₃ 농도가 멕시코시티의 환경기준치(110 ppb)를 초과하여 나타났다(Raga and Raga, 2000).

MIRAGE-Mex 집중관측은 NSF/NCAR (National Science Foundation/National Center for Atmospheric Research) C-130 항공기와 지상 및 위성관측을 포함하여 3월 4일부터 29일까지 총 12회 수행되었으며, 관측된 고도는 지표에서부터 최대 8 km 고도까지이다(표 1). 집중관측 기간 동안 반응성 질소화합물(예, NO, NO₂, HNO₃, PAN, NO_y 등), 산화된 황화합물(예, SO₂), VOCs, 에어로솔, 페록시 라디칼(HO₂와 RO₂) 등 매우 다양한 물리-화학 측정(physico-chemical measurements)을 동시에 수행하였다. 또한 항공관측에서는 SAFS (Scanning Actinic Flux Spectroradiometer) 기기를 이용하여 actinic flux를 측정하였으며, 이는 대기 광해리 상수(예, $J(O_3)$, $J(NO_2)$, $J(HNO_2)$ 등) 계산에 이용하였다(Shetter *et al.*, 2002). 반응성 질소화합물은 화학발광법(chemiluminescence technique)을 통해 1 Hz에서 관측되었으며(Weinheimer *et al.*, 1998),

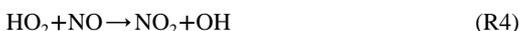
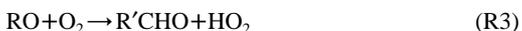
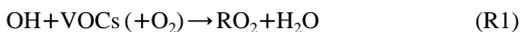
HNO₃와 유기질소는 CIMS (chemical ionization mass spectrometer)를 이용하여 측정하였다(Crouse *et al.*, 2006). 반면, PAN은 CIMS를 이용한 열적분리(thermal dissociation) 방법으로 측정하였다(Slusher *et al.*, 2004). O₃ 생성 및 소멸속도의 분석을 위한 중요 요소 중 하나인 페록시 라디칼은 4 채널의 CIMS를 이용하여 측정하였다(Cantrell *et al.*, 2003b). 대부분의 항공관측이 MCMA와 주변 지역을 중심으로 수행되었고, 몇 회는 멕시코 Gulf 지역까지 영역을 확장하여 MCMA에서 배출된 오염물질의 수송 여부를 위하여 관측되었다. 본 항공관측의 날짜, 시간, 비행고도 등에 대한 자세한 정보는 표 1에 제시하였으며, C-130 항공기와 비행경로에 대한 정보는 선행연구(Shon *et al.*, 2008) 및 MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) 웹사이트에서 온라인으로 확인할 수 있다(http://www-air.larc.nasa.gov/mis-sions/intex-b/flight_tracks.htm).

2.2 연구 방법

본 연구에서는 2006년 3월 MCMA 지역에서의 대기 중 미량 오염물질의 농도분포 특성을 면밀히 분석하기 위하여 항공관측 경로를 포함한 대상영역을 서로 다른 기류의 물리-화학적 성질에 따라 전체 5가지로 분류하였다. 즉, 대기경계층(boundary layer, BL), 바이오매스 연소 기류(biomass burning, BB), 대륙지역의 자유대기(tropospheric continent)와 해양지역의 자유대기(tropospheric), 그리고 Tula 산업단지 기류(Tula industrial complex, TIC)이다. 지상~8 km 고도까지의 항공관측자료를 이용한 5가지 기류의 분류는

가시적 관측(macroscopic observations), 지리적 위치, 기상요소(기온, 상대습도 등), 모델(Weather Research and Forecasting with Chemistry, WRF-Chem (Tie *et al.*, 2007)), 그리고 미량기체(trace gases) 관측 등의 조합을 근거로 하여 결정하였다. BL, FTCO, FTMA는 물리적 성질(기상요소, 고도, 지리적 위치 등)에 따라 분류하였으며, BB와 TIC는 화학적 성질(오염물질의 농도 등)에 따라 분류하였다. 예를 들어, BL은 기상요소와 WRF-Chem 등으로 분류하였는데, 고도는 약 1.2 km 이내, 기온은 3~25°C, 상대습도는 10~70% 정도로 나타났다. FTCO와 FTMA는 샘플링의 고도(>1.2 km)와 지리적 위치에 따라 분류하였다. BB는 시안화수소(hydrogen cyanide: HCN) 농도 189 ppt 이상, 과염소산(perchloroethene: C₂Cl₄) 농도 약 0.3 ppt 이상, 일산화탄소(CO) 농도 약 81 ppb 이상의 근거로 분류하였으며(Li *et al.*, 2000; Gregory *et al.*, 1996), TIC는 CO 농도 67 ppb 이상, NO_x 농도 0.05 ppb 이상, SO₂ 농도 0.15 ppb 이상의 기준으로 분류하였다. 5가지 기류의 물리-화학적 성질에 따른 분류 조건 및 이에 대한 자세한 기준은 선행연구를 통해 잘 알 수 있다(Shon *et al.*, 2008). 한편, 본 연구에 이용된 모든 미량 오염물질은 대부분 낮 동안에 측정된 자료이므로 85° 이하의 태양천정각(solar zenith angle: SZA)에 해당되는 측정값을 분석에 이용하였다.

5가지 기류에서 O₃의 생성과 소멸에 관련된 주요 광화학반응과 각 반응이 O₃ 생성에 미치는 기여도를 평가하기 위하여 측정된 관측 자료를 바탕으로 O₃의 전구물질에 따라 좌우되는 O₃의 생성속도(F(O₃))와 소멸속도(D(O₃))를 계산하였다. 일반적으로 화학분석에 있어 O₃의 광화학적 F(O₃)에 영향을 미치는 반응은 대기 중 OH 라디칼과 VOC 반응에 의해 생성되는 페록시 라디칼(RO₂와 HO₂)과 NO와의 반응이다(Seinfeld and Pandis, 1998; Kleinman *et al.*, 1997). 따라서 O₃의 생성과정을 화학 반응식으로 표현하면 다음과 같다.



여기서, RO₂ 및 HO₂와의 화학반응 경로(R2와 R4 참조)를 통해 비교적 빠른 반응속도(1시간 이내)로 NO가 NO₂로 변환되고, 이러한 NO₂는 광분해순환을 거쳐 O₃ 생성에 기여하게 된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 한편, O₃의 광화학적 D(O₃)에 영향을 미치는 세 가지 반응은 대기 중의 수증기(H₂O)와 들뜬 상태의 산소원자(O(¹D))와의 반응, OH와 O₃과의 반응, HO₂와 O₃과의 반응이 있다(Seinfeld and Pandis, 1998). 최종적으로, O₃의 광화학적 F(O₃)과 D(O₃)을 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

$$F(\text{O}_3) = [\text{NO}] \{k_2 [\text{RO}_2] + k_4 [\text{HO}_2]\} \quad (1)$$

$$D(\text{O}_3) = k_{\text{O}^1\text{D}-\text{H}_2\text{O}} [\text{O}^1\text{D}] [\text{H}_2\text{O}] + [\text{O}_3] \{k_{\text{OH}-\text{O}_3} [\text{OH}] + k_{\text{HO}_2-\text{O}_3} [\text{HO}_2]\} \quad (2)$$

위의 식(1)과 (2)에서, O₃의 생성과 소멸에 있어 주요 필수 요소인 OH, HO₂, RO₂, O(¹D) 등의 농도는 측정된 항공관측 자료를 이용하였으며, 기체상 반응에 대한 반응상수는 JPL (Jet Propulsion Laboratory) Publication No. 06-2 (<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>)와 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Gas Kinetic Data Evaluation (<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>)으로부터 최신의 자료를 얻었다.

O₃ 생성에 중요한 전구물질(NO_x와 VOC) 및 라디칼에 의해 좌우되는 F(O₃)의 민감도를 분석하기 위하여 본 연구에서는 주로 많이 이용되는 지시종(indicator species)을 이용한 분석 방법(Sillman, 1995)과 라디칼 수치법(Kleinman *et al.*, 1997)을 적용하였다. 지시종을 이용한 방법은 O₃ 생성과 관련된 주요 지시종의 농도와 각각의 비를 서로 비교함으로써 대상지역의 O₃이 NO_x 또는 VOC의 민감 조건하에서 생성되는지를 나타낸다. 예를 들어, NO_x 민감과 VOC 민감의 화학반응 차이는 지시종 중 페록사이드(H₂O₂와 ROOH)와 HNO₃의 상대적 생성속도와 밀접한 관련이 있다. 페록사이드와 HNO₃는 각각 라디칼(OH, HO₂, RO₂)과 NO₂의 소멸을 나타내어 간접적으로 O₃의 생성속도에 영향을 미친다(Kleinman, 2005; Kleinman *et al.*, 1997). 따라서 높은 H₂O₂/HNO₃ 값은 O₃ 생성이 NO_x 민감 조건하에서의 광화학반응과 관련이 있고, 낮은 값은 VOC 민감 조건하에서의 광화학반응과 관련이 있음을 의미한다. O₃의 생성속도와 HNO₃의 생성속도는 광화학반응의 차이를 나타내고

이들 화학종 사이의 상관관계는 O₃-NO_x-VOC 사이의 민감도 차이를 나타낸다. 본 연구에서는 O₃ 생성과 관련된 주요 8가지 지시종(NO_y, NO_y-NO_x, O₃/NO_y, O₃/(NO_y-NO_x), O₃/HNO₃, H₂O₂/HNO₃, H₂O₂/(NO_y-NO_x), H₂O₂/NO_y)을 이용하여 O₃ 생성에 대한 NO_x 또는 VOC 민감 조건을 분석하였다.

본 연구에 이용된 라디칼 수치법은 라디칼의 질량 균형 방정식(생성속도=제거속도)에 기초를 한 방법이다. 따라서 O₃ 생성에 관여하는 라디칼 반응식(R1과 R4, 아래의 R5~R7)을 통해 계산된 라디칼의 제거속도(L_N과 L_R)를 이용하여 모든 라디칼(OH, RO₂, HO₂ 등)의 생성속도(Q)를 계산하였다(Kleinman *et al.*, 1997).



$$Q = L_N + L_R \quad (3)$$

여기서, L_N은 O₃의 생성과 소멸에 주요한 라디칼의 제거속도(주로 OH 라디칼이 NO₂와의 반응에 의해 없어지는 라디칼 제거속도, R5 참조)를 의미하며, L_R은 모든 라디칼과 라디칼 사이의 반응에 의한 제거속도(R6과 R7 참조)를 나타낸다(Kleinman *et al.*, 1997). 한편, L_R의 계산에 있어 OH+HO₂와 RO₂+R'O₂의 반응속도는 자료 결측으로 인해 고려하지 않았다. 일반적으로, 이들 반응에 의한 라디칼 제거속도는 L_N과 L_R에 비해 매우 작은 값을 나타낸다(Kleinman *et al.*, 2001). 식(3)으로부터 산정된 Q와 L_N을 이용하여 모든 라디칼 생성속도에 대한 NO_x에 의한 라디칼 제거속도의 비(L_N/Q)를 산정하였다. 여러 선행연구에서 제시된 L_N, L_R, 그리고 L_N/Q의 계산식은 다음과 같다(Kleinman, 2005; Kleinman *et al.*, 2001, 1997).

$$L_N = k_5 [\text{OH}] [\text{NO}_2] \quad (4)$$

$$L_R = 2k_{\text{eff}} \{ [\text{HO}_2] + [\text{RO}_2] \}^2 \quad (5)$$

$$k_{\text{eff}} = k_6(1-\alpha)^2 + k_7(1-\alpha)\alpha \quad (6)$$

$$\alpha = [\text{RO}_2] / [\text{HO}_2 + \text{RO}_2] \quad (7)$$

여기서, k_{eff}는 과산화물 형성에 대한 복합 반응상수를 의미하고 페록시 라디칼(RO₂와 HO₂) 중 RO₂ 농도의

비인 무차원 α를 이용하여 계산한다.

최종적으로, 위에서 산정된 L_N/Q를 이용하여 NO_x와 VOC에 대한 광화학적 F(O₃)의 상대적인 민감도를 평가하기 위한 식은 다음과 같다(Kleinman *et al.*, 2001, 1997).

$$\frac{d \ln F(\text{O}_3)}{d \ln [\text{NO}_x]} = \frac{1 - 3/2 L_N/Q}{1 - 1/2 L_N/Q} \quad (8)$$

$$\frac{d \ln F(\text{O}_3)}{d \ln [\text{VOC}]} = \frac{1/2 L_N/Q}{1 - 1/2 L_N/Q} \quad (9)$$

여기서, 식(8)은 NO_x에 대한 F(O₃)의 민감도를 나타내고 식(9)는 VOC에 대한 F(O₃)의 민감도를 나타낸다. 예를 들면, dln F(O₃)/dln [VOC]의 값이 “1”을 나타내었다면 이 의미는 VOC 농도의 n% 변화는 오존 생성속도인 F(O₃)의 n% 변화를 의미한다. 따라서 1:1 관계로 비례하는 것을 의미한다. NO_x와 VOC에 대한 F(O₃)의 민감도는 NO_x 및 VOC의 기본 농도와 변화를 준 농도에 대한 F(O₃) 계산 결과값을 서로 비교함으로써 평가할 수 있다(즉, dln F(O₃)/dln [C], C = [NO_x] 또는 [VOC]). 즉, O₃ 생성이 NO_x 혹은 VOC에 민감한지는 dln F(O₃)/dln [NO_x]과 dln F(O₃)/dln [VOC] 값의 상호 크기를 비교하여 큰 값을 가진 화학종에 의해 결정된다(Kleinman *et al.*, 2001). 또한 L_N/Q 값이 0.5 이하인 경우는 NO_x 민감 조건을 나타내고 0.5 이상인 경우는 VOC 민감 조건을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주요 미량 오염물질의 농도분포 특성 분석

본 연구에서는 대상지역 전역에서 관측된 주요 미량 오염물질의 농도분포 특성을 살펴보기 위하여 분류된 5가지 기류와 각 기류에서의 4 고도구간별(0.02~1.2, 1.2~3, 3~5, 5~8 km) O₃ 및 전구물질(NO_x, VOC 등), 라디칼(RO₂와 HO₂), 그리고 기타 오염물질 농도의 통계값(평균, 표준편차, 중앙값 등)을 분석하였다(표 2). 전반적으로, O₃을 포함한 미량 오염물질의 평균농도는 각 기류별로 다양한 분포를 보이며 서로 다른 특징을 나타낸다. 대부분의 오염물질(O₃, NO_x, CO, SO₂, 라디칼 등)이 주로 배출원의 영향이 미치는 BB와 TIC에서 높은 수준이 나타났으며, 대기 상층보다는 경계층 고도(BL 기류) 이내에서 높은 농도를 보

Table 2. A statistical summary of major air pollutants (e.g., O₃ and VOC), reactive nitrogen compounds, and peroxy radicals for 5 air mass categories (including 4 altitude ranges) measured during the MIRAGE field campaign.

[A] 5 air mass categories

Category*	O ₃ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	NO _y (ppb)	CO (ppb)	SO ₂ (ppb)	HO ₂ (ppt)	RO ₂ (ppt)	HCN (ppt)	C ₂ Cl ₄ (ppt)	NO _x /NO _y	NO ₂ /NO	TVOC (ppb)	TVOC/NO _x
BL	79±25 ^a	0.7±1.1	3.0±4.2	3.7±5.1	7.8±7.4	249±110	4.7±17.9	70.9±48.6	53.8±48.4	529±225	8.6±9.5	0.38±0.22	4.4±2.2	11.3±12.4	8.4±14.8
	75.6 ^b	0.3	1.0	1.3	4.9	223	1.9	55.3	35.0	475	4.0	0.31	4.1	7.3	3.7
	32~153 ^c	0.01~7.8	0.07~27	0.09~32	0.9~37	111~688	0.2~207	12~246	0.8~241	96~1291	0.5~31	0.09~1.47	1.5~17	0.09~65	0.08~92
396 ^d	387	387	387	387	375	171	278	267	255	291	126	375	387	273	266
BB	74±30	0.5±0.8	2.5±4.6	3.1±5.3	10.2±11.5	278±184	2.7±2.1	58.2±26.3	159±70.7	965±761	4.2±7.5	0.21±0.14	4.1±1.5	8.9±12.8	11.2±14.1
	72	0.2	0.7	0.9	6.3	225	2.0	58.9	158	905	0.9	0.15	3.7	4.5	7.2
	29~151	0.02~4.0	0.06~23	0.08~26	0.7~60	81~937	0.2~9.6	12~106	58~362	189~5952	0.3~32	0.07~0.71	1.7~10	0.1~54	0.1~70
90	88	88	88	86	58	60	24	30	65	30	86	88	40	35	
FTCO	53±15	0.06±0.1	0.2±0.5	0.3±0.6	1.9±2.8	132±47	2.3±7.3	47.6±30.5	46.5±38.8	334±160	1.3±3.8	0.18±0.10	3.7±2.8	2.8±4.4	13.7±12.8
	51	0.04	0.1	0.2	1.3	124	0.8	43.1	34.1	309	0.6	0.17	3.0	1.7	10.5
	0.4~144	0.005~1.7	0.01~5.7	0.03~7.4	0.06~25	69~424	0.003~120	0.2~170	0.02~194	107~1093	0.2~35	0.03~1.13	0.5~25	0.01~47	0.01~96
980	924	929	922	864	471	581	712	500	679	269	859	905	840	765	
FTMA	56±17	0.06±0.15	0.3±0.5	0.3±0.6	1.9±2.2	116±65	1.3±0.8	30.9±19.3	21.3±12.1	370±248	2.0±3.9	0.17±0.08	3.6±2.2	2.5±3.2	21.5±20.9
	57	0.03	0.1	0.1	1.4	105	1.3	29.5	20.6	329	0.7	0.17	3.0	1.8	17.9
	29~129	0.001~1.9	0.02~4.2	0.03~4.9	0.1~16	60~417	0.02~4.4	1.2~129	0.3~63	43~1750	0.2~22	0.02~0.60	0.9~23	0.1~38	0.1~176
501	469	470	469	426	299	109	218	191	386	130	425	452	366	339	
TIC	72±19	0.7±1.3	2.0±3.1	2.6±4.4	8.5±7.4	186±81	22.3±40.4	12.3±3.9	101±42	651±372	6.7±10.3	0.23±0.19	3.3±1.0	10.2±7.5	12.5±8.8
	74	0.2	0.6	0.8	6.0	192	9.4	12.7	108	576	2.4	0.15	3.4	8.8	11.2
	40~120	0.02~7.4	0.03~19	0.05~26	0.3~40	67~418	0.15~235	7.7~18	9.5~168	104~2100	0.2~36	0.10~0.91	1.5~7.3	0.1~35	0.02~37
70	69	69	69	67	59	43	5	30	47	23	67	69	67	66	

Table 2. Continued.

[B] 4 altitude ranges for each air mass category

Category*	Altitude (km)	O ₃ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	NO _x (ppb)	NO _y (ppb)	CO (ppb)	SO ₂ (ppb)	HO ₂ (ppt)	RO ₂ (ppt)	HCN (ppt)	C ₂ Cl ₄ (ppt)	NO _x /NO _y	NO ₂ /NO	TVOC (ppb)	TVOC/NO _x
BL	0.02~1.2	79±25 ^a	0.7±1.1	3.0±4.2	3.7±5.1	7.8±7.4	249±110	4.7±17.9	70.9±48.6	53.8±48.4	529±225	8.6±9.5	0.38±0.22	4.4±2.2	11.3±12.4	8.4±14.8	
	1.2~3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	3~5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
BB	0.02~1.2	81±37	0.7±0.9	3.9±6.0	4.5±6.8	14.0±14.3	349±246	3.5±2.5	53.1±25.8	210±79.6	1102±997	5.4±10.1	0.23±0.16	4.8±2.0	15.2±17.9	13.0±21.6	
	1.2~3	72±25	0.5±0.8	2.1±3.4	2.6±4.2	9.2±8.9	264±111	2.0±1.4	55.3±29.4	141±53.5	863±456	3.9±6.0	0.20±0.13	3.6±1.0	8.6±12.2	11.9±12.0	
	3~5	60±12	0.1±0.02	0.3±0.1	0.3±0.1	2.6±1.5	151±38.8	0.5	62.2±25.6	58	299	1.6±0.8	0.15±0.04	3.6±0.6	3.6±2.4	8.0±3.4	
FTCO	0.02~1.2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	1.2~3	54±16	0.07±0.09	0.3±0.4	0.4±0.5	2.3±3.2	140±48	2.5±9.8	44.9±30.3	31.2±29.3	375±166	1.5±4.0	0.21±0.10	5.0±3.4	3.5±4.9	9.7±7.9	
	3~5	52±13	0.04±0.03	0.1±0.06	0.1±0.09	1.5±1.4	130±47	2.4±5.8	53.9±35.9	50.0±46.4	324±166	0.8±0.9	0.15±0.11	3.0±1.2	2.3±2.5	20.1±17.2	
FTMA	0.02~1.2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	1.2~3	70±19	0.16±0.26	0.6±0.7	0.8±0.9	4.1±3.1	201±91	1.4±0.8	33.0±18.6	20.4±12.3	574±287	4.1±6.1	0.18±0.09	5.0±2.2	3.9±4.6	13.4±23.4	
	3~5	49±12	0.03±0.01	0.09±0.07	0.1±0.08	0.9±0.8	91±29	1.2±0.9	22.7±19.3	19.9±11.3	287±185	0.5±0.4	0.18±0.07	3.1±2.2	1.8±1.4	19.1±13.5	
TTC	0.02~1.2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	1.2~3	91±17	1.1±1.7	3.7±4.4	4.8±6.1	14.9±8.7	275±79	61.9±78.2	---	114±30.3	1085±503	12.2±14.1	0.26±0.14	4.0±1.3	17.4±8.2	6.9±4.9	
	3~5	73±13	0.7±1.4	1.9±2.7	2.7±4.0	8.1±5.3	185±37	16.1±20.8	12.3±3.9	86.5±49.3	657±238	4.4±5.5	0.25±0.24	3.4±0.7	9.6±5.5	10.1±6.6	
TIC	0.02~1.2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	1.2~3	50±8	0.05±0.02	0.14±0.09	0.2±0.1	1.7±1.4	103±28	8.4±7.6	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	3~5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Values were calculated from the data set with SZA ≤85°.

*The category for the BL air masses was determined based on meteorological parameters and WRF-Chem; those for FTCO and FTMA based on the altitude and geographical locations of airborne sampling; that for the BB based on hydrogen cyanide (HCN), perchlorethene (C₂Cl₄), and CO; and that for TIC based on the concentration levels of CO, NO_x, and SO₂.

--- = No measurement data.

^aMean ± 1σ; ^bMedian; ^cMin. - Max.; ^dNumber of data.

었다. 특히 SO₂는 다른 기류와 비교하여 TIC에서 가장 높은 농도(전체 평균 22 ppb와 대기경계층 고도 이내에서 62 ppb)를 보였다(약 5배(BL)~17배(FTMA)). BB에서의 평균 74 ppb의 O₃(대기경계층 고도 이내에서 81 ppb)과 3.1 ppb의 NO_x 농도(4.5 ppb)는 다른 기류의 O₃ 및 NO_x 농도와 비교하여 각각 최고 1.4배(FTCO와 비교하여)와 10배(FTCO, FTMA와 비교하여) 정도 높게 나타났다. 한편, 대기경계층 고도 이내에서는 5가지 기류 중 TIC에서 가장 높은 O₃(91 ppb) 및 VOC 농도(17 ppb)가 관측되었다. BB에서 상대적으로 높은 NO_x 농도는 MCMA으로부터 유출되는 오염원의 영향을 받기 쉬운데, MIRAGE-Mex 캠페인 동안 MCMA 및 그 주변지역에서의 산불에 의해 많은 양의 NO_x가 기록된 바 있다(Yokelson *et al.*, 2007). 이외에 O₃ 생성을 위한 주요 라디칼인 HO₂는 BL(71 ppt)과 BB(58 ppt)에서 RO₂는 BB(159 ppt)와 TIC(101 ppt)에서 가장 높게 나타났다. 이는 다른 기류에서의 농도보다 HO₂의 경우 1.2배(FTCO)~4.7배(TIC) 정도 높으며, RO₂의 경우 1.6배(TIC)~7.5배(FTMA) 정도 높게 나타났다. 또한 BB에서의 HCN 평균농도는 TIC의 1.5배, BL의 1.8배, FTMA의 2.6배, 그리고 FTCO의 2.9배 정도 높게 나타났다.

도심에서의 고농도 NO_x는 일반적으로 차량 연소 등 국지배출의 증가로부터 나타나므로, NO_x는 샘플링 지점에서의 인위적인 영향 여부를 나타내는 척도가 될 수 있다. 게다가, NO_y에 대한 NO_x의 비율(NO_x/NO_y)은 물리·화학적 손실(예, NO_y 희석), NO_y에서 NO_x로의 화학적 변환(예, PAN의 열적 분해)이 없다는 가정과 함께 일정한 배출원 및 배경농도를 가정하는 등 여러 가지 제한이 있음에도 불구하고, 오염물질의 화학적 과정(chemical processing)의 이해와 광화학반응에 의한 기류의 산화도(photochemical age)를 나타내는 지시자로서 상당한 가치가 있다(Carroll *et al.*, 1992). 본 연구에서의 각 기류별 NO_x/NO_y 비율은 최저 0.17(FTMA)에서 최고 0.38(BL)까지 다소 차이를 보였다(표 2). BL, BB, TIC에서의 NO_x/NO_y 비율(0.21~0.38)은 FTCO와 FTMA에서의 비율(0.17~0.18)보다 최고 2.2배까지 높게 나타났으며, 이 두 기류에서의 상대적으로 낮은 NO_x/NO_y 비율은 대기 중 공기가 광화학적으로 반응시간이 더 경과되었음을 시사한다. 본 연구의 관측기간 동안 나타난 NO_x/NO_y

비율은 TRACE-P(Transport and Chemical Evolution over the Pacific)에서 동아시아로부터 유출되는 NO_x/NO_y 비율(0.02~0.2)보다 훨씬 높게 나타난 반면(Koike *et al.*, 2003), 2004년 여름철 우리나라 서울의 고농도 O₃ 사례에서 나타난 비율(0.86~0.98)보다는 매우 낮은 편이었다(Shon, 2006).

3.2 O₃의 생성 및 소멸 수치

2006년 3월에 수행된 항공관측 기간 동안 5가지 기류별로 O₃의 광화학적 생성속도(F(O₃)) 및 소멸속도(D(O₃)), 그리고 O₃ 경향(혹은 순 O₃ 생성량: P(O₃)=F(O₃)-D(O₃))을 표 3에 제시하였다. 전반적으로 볼 때, 각 기류별로 다양한 P(O₃), F(O₃), D(O₃)의 분포 패턴이 나타났다. 예를 들어, P(O₃)은 0.4~134 ppb h⁻¹의 범위를 보였고, F(O₃)는 0.8~136 ppb h⁻¹의 범위, D(O₃)은 0.03~1.8 ppb h⁻¹의 범위를 보였다. P(O₃)과 F(O₃)에 비해 광화학적 소멸속도인 D(O₃)은 상당히 작은 값(수십 배 이상 차이)을 나타냈다. 5가지 기류별로 보면, 대부분의 기류(BB는 제외)에서 고농도 O₃이 관측된 날에 상대적으로 높은 P(O₃)과 F(O₃)이 나타났다. 예를 들어, 고농도 O₃이 관측된 BL의 3월 4일, FTCO의 3월 26일, FTMA의 3월 10일, 그리고 TIC의 3월 22일에 높은 P(O₃)이 나타난 반면(4~134 ppb h⁻¹), 상대적으로 낮은 O₃ 농도가 관측된 BL의 3월 26일, FTCO의 3월 12, 16, 23일, FTMA의 3월 12일, TIC의 3월 10일에 상당히 낮은 P(O₃)이 나타났다(0.4~48 ppb h⁻¹). 이는 대부분 관측된 O₃ 농도가 광화학적 생성에 의해 상당히 큰 영향을 받은 것임을 시사한다. 그러나 BL의 3월 8일에는 최고 O₃ 농도가 관측되었음에도 불구하고 P(O₃)은 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이는 광화학적 생성에 의한 것이라기보다는 오히려 다른 원인(예, 대기정체 및 저풍속 등의 기상조건에 의한 O₃ 및 전구물질의 축적)이 O₃ 농도 상승에 크게 기여한 것으로 추정된다. 한편 BB에서는 다른 기류와 달리 O₃의 관측농도와 광화학적 생성과의 관계가 뚜렷하게 일치하지 않는 것으로 나타났다.

그림 1과 2는 기류별 O₃의 생성속도(F(O₃))와 소멸속도(D(O₃))에 중요한 화학반응에 대한 각각의 기여도를 나타낸다. 그림 1을 보면, 전반적으로 BL, FTCO, FTMA에서 F(O₃)에 주도적인 역할을 하는 화

Table 3. Comparison of ozone tendency ($P(O_3)=F(O_3)-D(O_3)$, $ppb\ h^{-1}$), ozone production rate ($F(O_3)$, $ppb\ h^{-1}$), and ozone destruction rate ($D(O_3)$, $ppb\ h^{-1}$) between the different air mass categories.

Category	Date	O_3 (ppb)	$P(O_3)$	$F(O_3)$	$D(O_3)$
BL	04-March	89.4	133.7	135.5	1.77
	08-March	103.0	26.4	27.1	0.74
	10-March	74.9	20.2	20.8	0.59
	16-March	67.6	6.3	6.9	0.57
	19-March	40.3	—*	—	1.22
	22-March	73.8	16.9	17.9	0.99
	23-March	35.8	—	—	0.03
	26-March	54.0	47.5	48.2	0.78
	29-March	84.6	38.7	40.0	1.24
	All (mean)	79.2	41.9	43.0	1.04
BB	04-March	64.9	2.4	3.0	0.60
	22-March	89.3	39.0	39.8	0.82
	23-March	35.5	94.5	95.1	0.61
	All (mean)	73.7	50.0	50.7	0.73
FTCO	04-March	45.5	1.7	2.1	0.33
	12-March	48.3	1.4	1.8	0.39
	16-March	42.2	1.9	2.0	0.10
	22-March	75.3	1.2	1.7	0.53
	23-March	49.3	1.5	1.8	0.34
	26-March	56.5	3.9	4.7	0.82
	28-March	51.0	2.1	2.3	0.26
	All (mean)	51.5	1.7	2.1	0.36
FTMA	08-March	70.7	2.2	2.4	0.25
	10-March	86.6	13.8	14.2	0.40
	12-March	47.5	0.5	0.8	0.32
	19-March	54.2	—	—	0.08
	All (mean)	57.7	3.0	3.2	0.18
TIC	10-March	51.4	18.6	18.7	0.10
	19-March	64.0	—	—	0.62
	22-March	88.2	51.5	52.6	1.10
	All (mean)	72.1	47.4	48.1	0.76

* $P(O_3)$ and $F(O_3)$ were not calculated because of no measurement of HO_2 and RO_2 .

학반응은 대부분 HO_2 와 NO 의 반응이며, BB와 TIC에서는 RO_2 와 NO 와의 반응이 주도적이었다(BB와 TIC는 측정 자료의 수가 상대적으로 적어 명확한 해석은 어려움). 또한 BL, FTCO, FTMA에서는 O_3 생성에 있어 대부분 HO_2 와 NO 와의 반응이 RO_2 와 NO 와의 반응보다 더 빠르게 진행되어 상대적으로 NO_x 농도에 의해 O_3 농도가 민감한 것으로 추정되는 반면, BB(특히, 3월 22일과 23일)와 TIC(특히, 3월 22일)는 상대적으로 RO_2 와 NO 와의 반응이 O_3 생성에

크게 기여하게 되어 VOC 농도에 의해 O_3 농도가 민감한 것으로 추정된다. Shon *et al.* (2008)에 따르면, BL, FTCO, FTMA에서 NO_x 의 광화학적 산화와 산화물($NO_z \equiv NO_y - NO_x$) 사이의 오존생성효율(OPE: ozone production efficiency)이 5.3(BL)~8.5(FTMA)의 범위를 가지는 반면, BB(4.6)와 TIC(4.5)는 상대적으로 낮은 값을 가진다. 즉, 오존생성효율이 높은 세 기류(BL, FTCO, FTMA)에서는 상대적으로($RO_2 + NO$ 에 비해) 빠른 HO_2 와 NO 와의 반응으로 인해 O_3 생성에 크게 기여하게 됨으로 NO_x 농도에 의해 O_3 농도가 민감한 것으로 추정된다. O_3 전구물질에 대한 O_3 생성의 민감도에 관한 보다 명확한 분석은 3.3절에 나타내었다.

O_3 의 생성속도는 HO_2 와 NO 반응 및 RO_2 와 NO 의 반응 주도하에 3월 4일(BL), 10일(FTMA), 22일(TIC), 23일(BB), 그리고 26일(FTCO)에 최고값을 나타내었다. 전반적으로 각 기류별로 분류된 고농도 O_3 관측일의 경우 O_3 의 주요 생성 반응인 HO_2 와 NO 의 반응 및 RO_2 와 NO 의 반응이 다른 날에 비해 상대적으로 매우 빠른 것을 알 수 있어 관측된 O_3 농도와 $F(O_3)$ 사이에 높은 상관성이 있는 것으로 판단된다(표 3과 그림 1). 이에 반해, BB의 3월 23일은 다른 날과 비교하여 상대적으로 낮은 O_3 농도임에도 불구하고 $F(O_3)$ 은 비교적 높은 편이었다. 이 날에 관측된 O_3 농도는 광화학적 생성과 함께 일부 다른 원인(주변으로부터의 수평 및 연직 수송, 대기 중 희석 등)이 작용하여 나타난 복합적 효과에 기인한 것으로 추정된다. 즉, O_3 의 생성속도는 빠르지만 다른 기류의 주풍(BL, FTMA, TIC는 남서풍, FTCO는 서풍)과는 달리 BB는 동풍계열의 바람이 높은 빈도를 보여 주변의 인위적 배출원의 영향보다는 산과 바다(멕시코만)의 비교적 청정기류가 수송되어 상대적으로 낮은 O_3 농도가 나타난 것으로 사료된다(그림 3). 한편 O_3 소멸에 영향을 미치는 화학반응에서, BB와 TIC의 경우는 간접 경로인 H_2O 와 $O^1(D)$ 와의 반응이 그리고 BL, FTCO, FTMA의 경우는 직접 경로인 HO_2 와 O_3 과의 반응이 O_3 소멸에 주도적인 역할을 하였다(그림 2). 대부분 O_3 의 소멸속도는 생성속도가 빠른 날과 서로 일치하지만 앞서 언급한 것처럼 O_3 의 생성속도가 소멸속도보다 월등히 크기 때문에 O_3 의 농도분포는 O_3 의 생성속도에 좌우되어 나타난 것으로 해석할 수 있다.

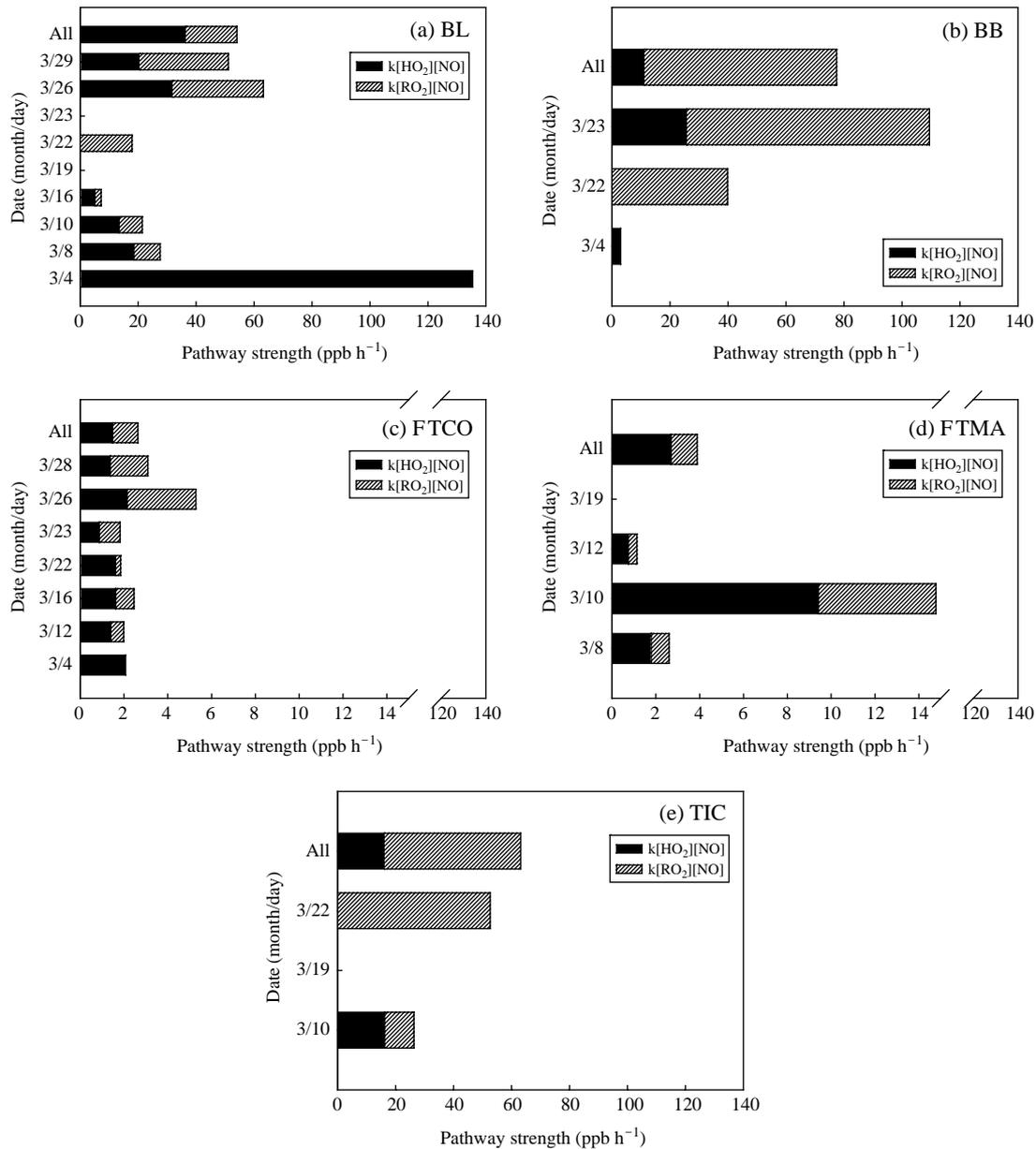


Fig. 1. Strengths of ozone production pathways for 5 air mass categories (e.g., (a) BL, (b) BB, (c) FTCO, (d) FTMA, and (e) TIC) during the MIRAGE field campaign.

3. 3 O₃ 전구물질에 대한 O₃ 생성의 민감도 분석

표 4는 항공관측 동안 측정된 화학종 중에서 O₃ 생성이 NO_x 혹은 VOC에 민감한지를 판별하는 데

주로 이용되는 8가지 지시종(indicator species)의 농도 및 서로간의 비를 나타낸다. Lake Michigan과 Northeast Corridor 지역에서의 NO_x 및 VOC 민감 범위에 속하는 각 지시종의 특성은 Sillman(1995)의

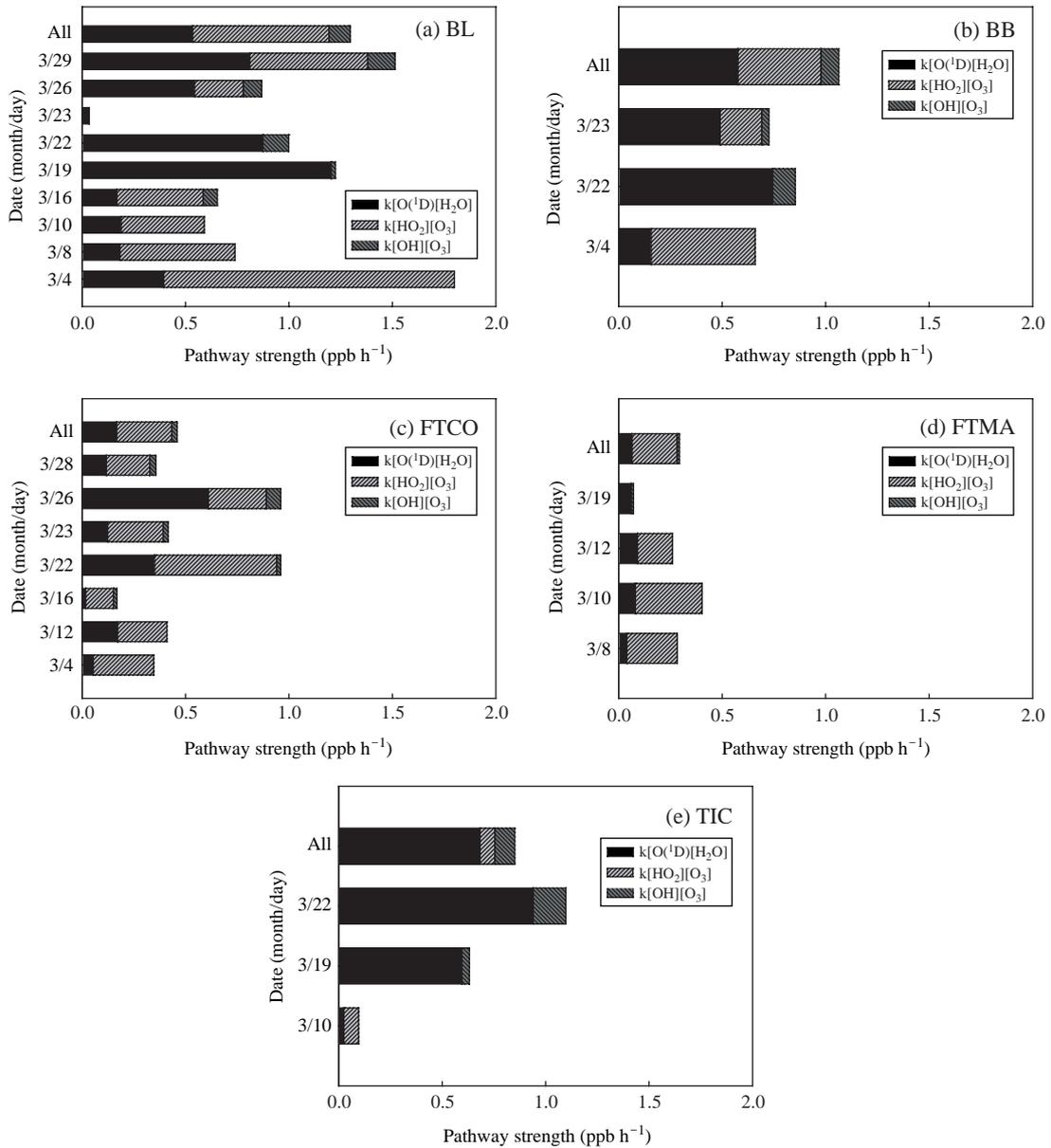


Fig. 2. Same as Fig. 1 but for ozone destruction pathways.

연구에서 제시한 결과를 나타낸다. Sillman (1995)의 연구결과를 토대로 본 연구의 관측기간 동안 지시종 농도 및 비의 변화를 비교해 볼 때, 모든 기류에서의 O₃은 VOC 민감 조건보다는 오히려 NO_x 민감 조건 하에서 생성된 것으로 추정된다. 각 기류에서 NO_y의

평균농도는 1.9~10.2 ppb 범위를, NO_y-NO_x는 1.6~7.1 ppb 범위를, O₃/NO_y는 13.9~79.7 범위를, O₃/(NO_y-NO_x)는 16.7~103 범위를, O₃/HNO₃는 모두 100 이상을 나타내어 대부분 NO_x 민감임을 추정할 수 있다. 또한 페록사이드(예, H₂O₂)와의 관계에

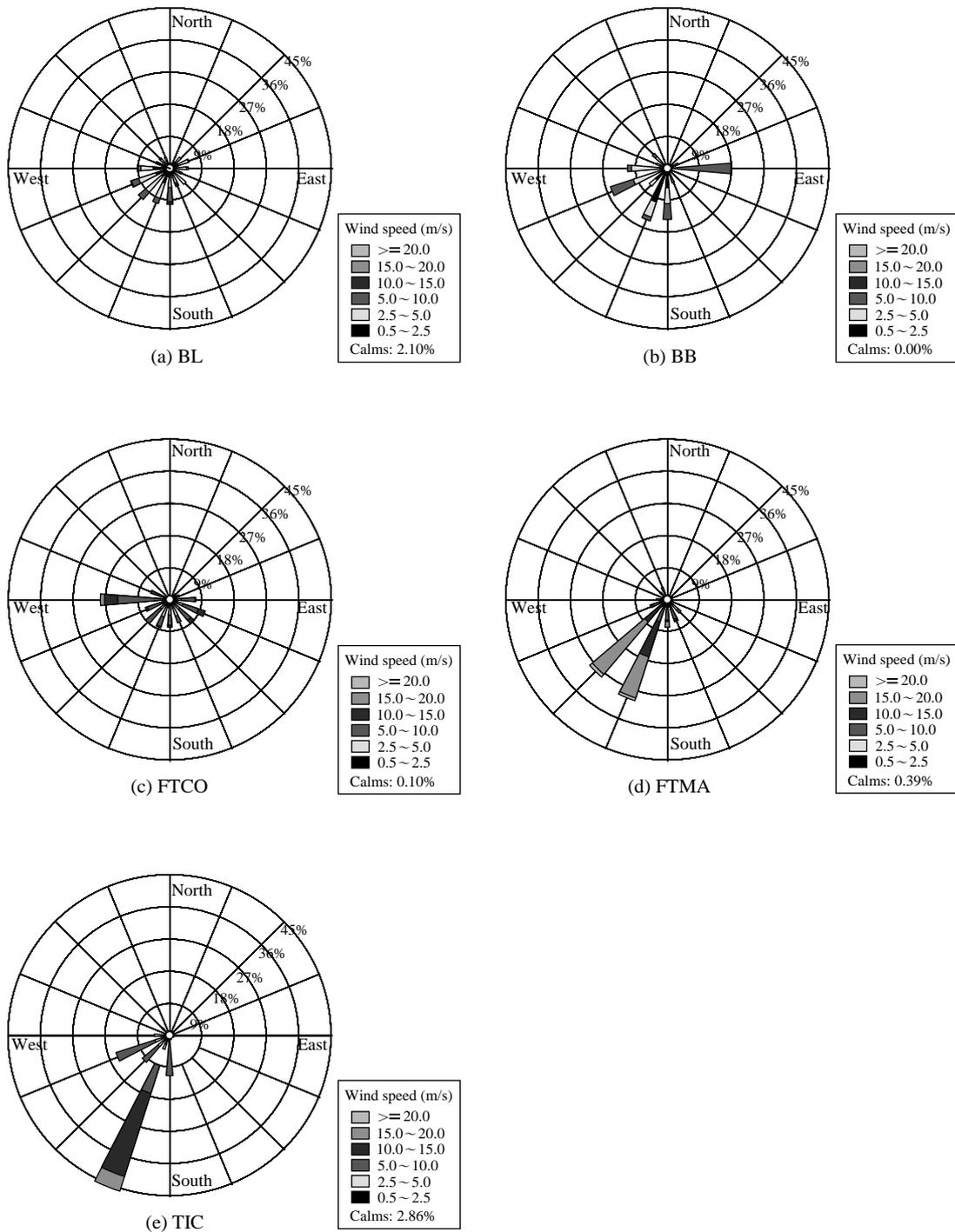


Fig. 3. Wind rose patterns for 5 air mass categories (e.g., (a) BL, (b) BB, (c) FTCO, (d) FTMA, and (e) TIC) during the MIRAGE field campaign.

Table 4. A statistical summary of indicator species associated with NO_x- and VOC-sensitive chemistry in 5 air mass categories.

Category	Indicator							
	NO _y (ppb)	NO _y -NO _x (ppb)	O ₃ /NO _y	O ₃ /(NO _y -NO _x)	O ₃ /HNO ₃	H ₂ O ₂ /HNO ₃	H ₂ O ₂ /(NO _y -NO _x)	H ₂ O ₂ /NO _y
BL	7.8±7.4 ^a	4.1±3.9	17.6±10.8	24.6±127	194±366	2.81±5.61	0.51±1.20	0.34±0.35
	(4.9) ^b	(2.8)	(14.9)	(24.8)	(121.3)	(1.67)	(0.38)	(0.23)
	375 ^c	375	375	375	325	288	282	282
BB	10.2±11.5	7.1±6.7	13.9±10.1	16.7±11.2	218±102	4.33±3.28	0.45±0.64	0.38±0.58
	(6.3)	(5.1)	(11.5)	(13.5)	(208)	(3.83)	(0.16)	(0.13)
	86	86	86	86	77	64	64	64
FTCO	1.9±2.8	1.6±2.4	64.1±61.6	74.3±246	264±392	4.38±3.18	1.35±4.08	1.25±1.28
	(1.3)	(1.1)	(40.2)	(48.0)	(194)	(3.80)	(0.85)	(0.74)
	864	864	864	864	723	676	558	558
FTMA	1.9±2.2	1.6±1.8	79.7±71.7	103±105	661±2668	7.84±16.85	1.81±1.89	1.42±1.35
	(1.4)	(1.2)	(43.9)	(51.5)	(281)	(4.64)	(1.25)	(1.05)
	426	426	426	426	368	372	335	335
TIC	8.5±7.4	5.8±4.2	19.8±27.3	26.0±33.3	138±98.8	1.85±0.99	0.37±0.34	0.30±0.28
	(6)	(4.9)	(12.7)	(15.1)	(119)	(1.74)	(0.25)	(0.21)
	67	67	67	67	47	47	44	44
Lake Michigan*								
NO _x -sensitive range	4.0~11	3.0~9.0	7.2~17	9.5~19	12~45	0.37~2.3	0.27~0.97	0.22~0.82
VOC-sensitive range	11~50	10~33	1.9~7.4	3.5~8.4	4.1~12	0.01~0.30	0.01~0.25	0.007~0.24
Northeast Corridor*								
NO _x -sensitive range	4.0~22	4.0~19	5.6~19	7.9~21	14~86	0.43~6.1	0.24~1.6	0.22~1.5
VOC-sensitive range	16~34	11.0~23	3.4~7.1	6.2~8.6	9.6~16	0.19~0.54	0.12~0.29	0.09~0.23

Values were calculated from the data set with SZA ≤ 85°. ^aMean ± 1σ; ^bMedian; ^cNumber of data. *From Sillman (1995).

서 H₂O₂/HNO₃는 1.85~7.84 범위를, H₂O₂/(NO_y-NO_x)는 0.37~1.81 범위를, H₂O₂/NO_y는 0.30~1.42 범위를 나타내어 Sillman (1995)의 NO_x 민감 범위와 매우 유사한 특성을 보였다. 최근 연구결과, O₃ 생성의 민감도를 판별하기 위한 지시종의 농도 및 그 비의 범위가 서로 다른 지역에 따라 차이가 있음을 밝혀졌다(Sillman and West, 2009; Sillman and He, 2002). 예를 들어, 일반적으로 미국의 주요 대도시에서는 VOC 민감 조건의 지역은 15 이하의 O₃/HNO₃를, NO_x 민감 조건지역은 20~30 정도의 O₃/HNO₃를 나타낸다(Sillman and He, 2002; Sillman, 1995). 이와 달리, 멕시코 지역에서는 VOC 민감은 30 이하의 O₃/HNO₃와, NO_x 민감은 40 이상의 O₃/HNO₃와 관련이 있음을 밝혔다(Sillman and West, 2009). 따라서 서로 다른 지역에서 지시종의 고정화된 값만을 가지고 O₃이 NO_x 민감 혹은 VOC 민감 조건하에서 생성된 것인지 판별하는 것은 많은 어려움이 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 대상지역의 각 기류별로 O₃ 생성에 있어 전구물질의 민감도(NO_x 민감 및 VOC 민감)를 보다 정확하게 살펴보기 위하여 NO_x, VOC, 라디칼에 의해 좌우되는 F(O₃)의 민감도를 분석하였다(그림 4). 그러나 해양의 자유대기(FTMA)와 Tula 산업지역(TIC)에서는 O₃ 생성에 주요한 라디칼(RO₂와 HO₂) 농도 자료의 결측으로 인해 그림에서 제외하였다. 앞서 설명한 바와 같이, L_N/Q는 O₃ 생성에 있어 전체 라디칼 생성속도에 대한 NO_x에 의한 라디칼 제거속도를 나타낸다(즉, “라디칼+NO_x → products” 반응에 의해 소멸되는 라디칼의 분율). L_N/Q가 1/2이 되는 위치에서 NO_x와 VOC 농도 변화로 인한 F(O₃)의 변화는 서로 동등한 크기를 나타냄을 의미한다(Sillman, 1995). L_N/Q가 0.5 이하의 값에서는 상대적으로 VOC 배출이 훨씬 많아 NO_x에 대한 광화학적 F(O₃)의 민감도(즉, dln F(O₃)/dln [NO_x])가 크며, 0.5 이상의 값에서는 상대적으로 NO_x 배출이 많아 VOC에 대한 F(O₃)의 민감도(즉, dln F(O₃)/dln [VOC])가 크다.

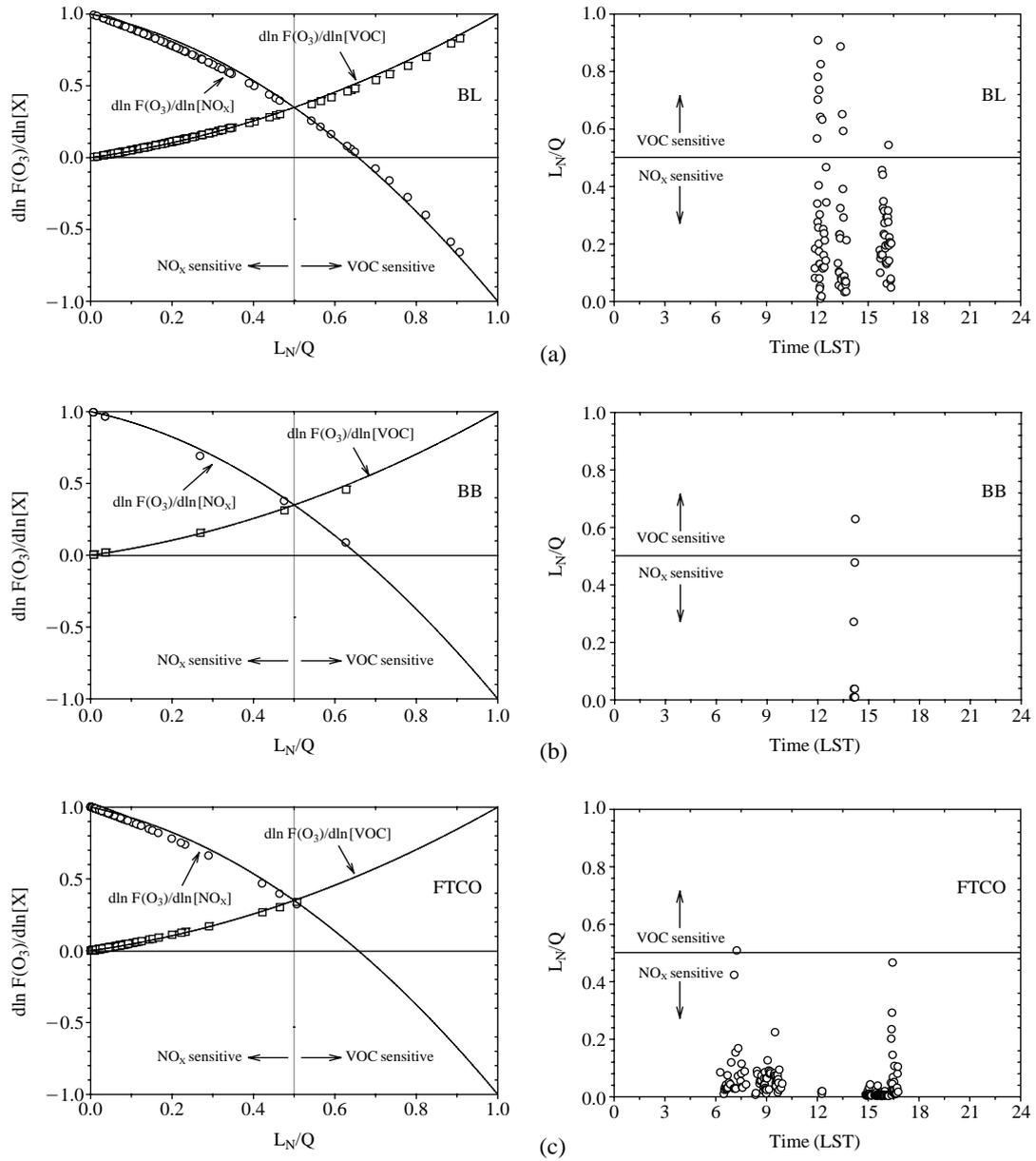


Fig. 4. Relative sensitive of O_3 production rate ($F(O_3)$) to $[NO_x]$ and $[VOC]$, $d \ln F(O_3) / d \ln [NO_x]$ and $d \ln F(O_3) / d \ln [VOC]$, as a function of the fraction of radicals removed by reactions with NO or NO_2 , L_N/Q for 3 air mass categories (e.g., (a) BL, (b) BB, and (c) FTCO). Curves, a quadratic fit to data points, are from the analytic functions (8) and (9) in Section 2. 2. A value of 1 (-1) for $d \ln F(O_3) / d \ln [X]$ means that an n% increase in $[X]$ produces an n% increase (decrease) in $F(O_3)$.

각 기류별로 보면, BL과 FTCO는 0.5 이하의 낮은 L_N/Q 와 높은 $d \ln F(O_3) / d \ln [NO_x]$ 값을 나타내어 대부

분 NO_x 민감 조건으로 나타났다(특히, FTCO에서 가장 뚜렷함). 한편, 낮 동안의 관측시간 중 BL은 1200

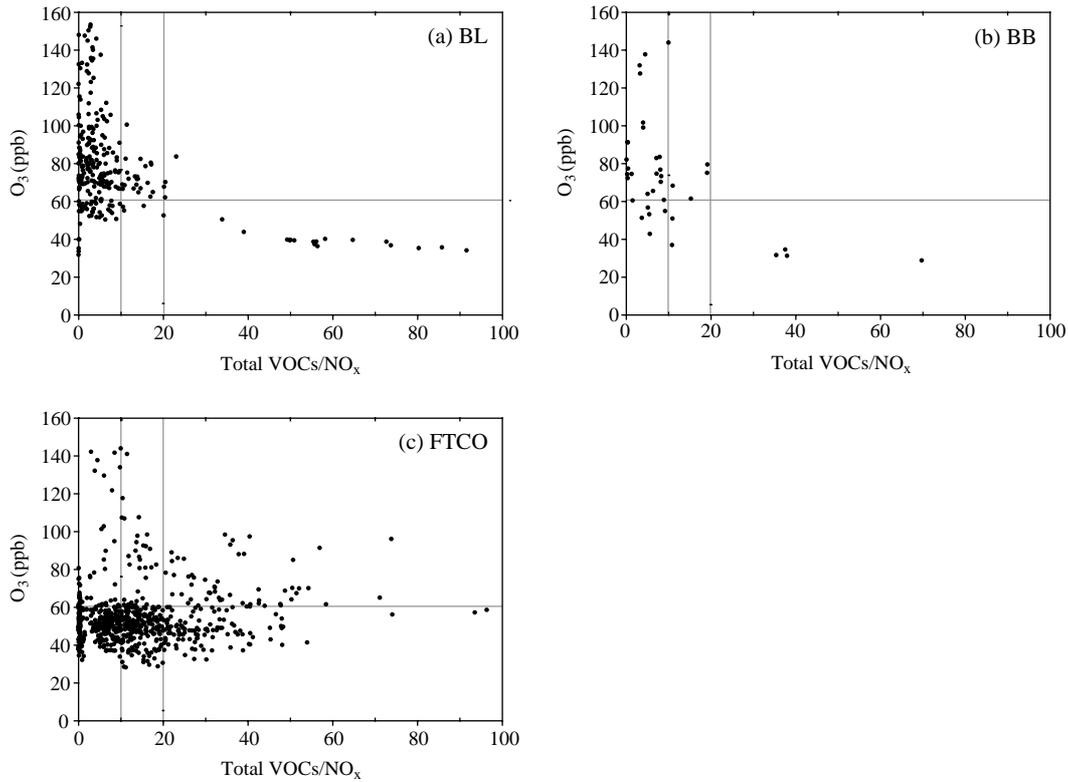


Fig. 5. Correlation between O₃ and total VOC/NO_x for 3 air mass categories (e.g., (a) BL, (b) BB, and (c) FTCO).

~1300 LST 사이에서 그리고 BB는 1400 LST 경에 일부 VOC 민감 조건으로 나타났다(그림 4). 그러나 BB는 측정 자료의 수가 너무 적어 NO_x 혹은 VOC 민감 조건을 명확하게 설명하기에는 무리가 있다고 판단된다. O₃ 농도와 total VOCs/NO_x 비와의 관계를 살펴보면, 전반적으로 BL, BB, FTCO에서 total VOCs/NO_x의 비가 20 이하일 때 다양한 O₃ 농도의 변화(30 ~ 150 ppb 범위)를 가진다(그림 5). 특히, BL에서는 total VOCs/NO_x의 비가 약 20일 때 일부지만 60~85 ppb 정도의 높은 O₃ 농도가 나타나는 경우도 있었다. 또한 BL과 BB에서는 비록 고농도는 아니지만 약 40 ppb 전후의 O₃ 농도가 total VOCs/NO_x의 비가 약 40 이상일 때 나타났다. 한편, FTCO에서는 total VOCs/NO_x의 비가 20 이상일 때 60 ppb 이상의 O₃ 농도가 다소 높은 빈도를 차지하고 있으며, 심지어 비가 대략 40인 경우에 100 ppb에 가까운 O₃ 농도가 나타나기도 하였다(그림 5). 또한 이 기류에서 total VOCs/

NO_x의 평균 비율(13.7±12.8)이 다른 기류(BL과 BB)의 비율(각각 8.4±14.8와 11.2±14.1)과 비교하여 뚜렷하게 높은 편이었다(표 2). 세 기류 중 FTCO에서 높은 total VOCs/NO_x의 비율 때 가장 높은 O₃ 농도(최고 약 100 ppb)가 나타났으며, 이는 대기 중에 NO_x보다는 VOC가 다량으로 존재하는 상태이므로 VOC보다는 오히려 NO_x를 줄여야 O₃ 농도 저감에 효과적일 가능성이 높은 것으로 추정된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 2006년 3월 멕시코시티(MCMA)를 중심으로 인근 주변지역에서 수행된 대대적인 항공 관측을 통하여 서로 다른 기류의 물리-화학적 성질(BL, BB, FTCO, FTMA, TIC)에 따라 미량 오염물질의 농도분포, O₃의 광화학적 생성 및 소멸 수치, 그리

고 O₃ 전구물질 및 라디칼에 의해 좌우되는 광화학 O₃ 생성의 민감도를 분석하였다.

전반적으로, 각 기류별로 O₃ 및 기타 오염물질의 농도는 다양한 분포를 나타낸다. 대부분의 오염물질(O₃, NO_x, CO, 라디칼 등)이 주로 BL과 BB에서 높은 농도 수준을 보였는데, 이것은 대기상층보다는 경계층 내에서 그리고 다른 성질의 기류보다는 BB(biomass burning)로 인한 오염물질의 농도 증가가 더 큰 것으로 해석된다. 이와 달리, SO₂는 다른 기류와 비교하여 TIC에서 가장 높은 농도를 나타냈는데(비교적 청정기류인 FTMA와 비교하여 최고 17배), 이는 공장 및 산업시설의 직접적인 배출원이 크게 영향을 준 것으로 사료된다. 한편, 광화학반응에 의한 기류의 산화도(photochemical age)를 나타내는 지시자인 NO_x/NO_y 비율은 BL, BB, TIC(0.21~0.38 범위)가 FTCO 및 FTMA(0.17~0.18 범위)보다 최고 2.2배까지 높게 나타났다. FTCO와 FTMA에서의 상대적으로 낮은 NO_x/NO_y 비율은 대기 중 공기가 광화학적으로 반응시간이 더 경과되었음을 함축한다.

관측기간 동안(2006년 3월) O₃의 생성 및 소멸에 대한 분석 결과, 대부분의 기류(BB는 제외)에서 고농도 O₃이 관측된 날에 상대적으로 높은 P(O₃)과 F(O₃)이 나타나, 이는 관측된 O₃ 농도가 광화학적 생성에 의해 상당히 큰 영향을 받은 것임을 확인할 수 있었다. O₃ 생성에 영향을 주는 화학반응은 물리적인 성질에 따라 분류된 BL, FTCO, FTMA에서는 HO₂와 NO의 반응인 반면, 화학적 성질에 따라 분류된 BB, TIC(둘 다 직접적인 배출원 연관)에서는 RO₂와 NO와의 반응이 주도적이었다. O₃ 소멸에 영향을 미치는 화학반응은 BB와 TIC에서는 H₂O와 O(¹D)와의 반응인 반면, FTCO와 FTMA에서는 HO₂와 O₃의 반응이 주도적인 역할을 하였으며, BL에서는 두 반응이 서로 비슷한 기여도를 차지하였다. 한편, O₃ 생성에 대한 주요 전구물질의 민감도(NO_x 혹은 VOC 민감)를 판별하는 지시종(예, NO_y, O₃/(NO_y-NO_x), H₂O₂/HNO₃, 등)의 분석 결과, VOC 민감 조건보다는 낮은 NO_y 농도와 다른 지시종의 높은 비를 나타내어 대상영역의 O₃은 NO_x 민감 조건하에서 생성된 것으로 추정할 수 있었다. 그러나 지역조건에 따라 지시종의 판별 값도 다르게 나타나므로, 본 연구에서는 NO_x, VOC, 라디칼에 의해 좌우되는 F(O₃)의 민감도 분석을 통하여 보다 정확한 O₃ 전구물질의 민감도(NO_x 혹은 VOC 민

감)를 평가하였다. BL과 FTCO에서는 낮 동안의 관측 기간 동안 모두 0.5 이하의 낮은 L_N/Q와 높은 dln F(O₃)/dln [NO_x] 값을 나타내어 NO_x 민감 조건으로 나타난 반면(특히, FTCO에서 가장 뚜렷함), BB는 측정 자료의 수가 너무 적어 NO_x 혹은 VOC 민감 조건을 명확하게 설명하기에 무리가 있었다.

감사의 글

이 논문의 첫 저자는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행하였음(KRF-2007-357-C00117). 두 번째 저자는 2009학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구하였음(과제번호2009AA186). 관측 자료를 제공해주신 미국 국립대기연구센터(NCAR: National Center for Atmospheric Research)의 S. Madronich, F.M. Flocke, D.J. Knapp, R.S. Anderson, R.E. Shetter, C.A. Cantrell, S.R. Hall, 그리고 X. Tie 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Brulfert, G., O. Galvez, F. Yang, and J.J. Sloan (2007) A regional modelling study of the high ozone episode of June 2001 in southern Ontario, Atmospheric Environment, 41, 3777-3788.
- Cantrell, C.A., L. Mauldin, M. Zondlo, F. Eisele, E. Kosciuch, R. Shetter, B. Lefer, S. Hall, T. Campos, B. Ridley, J. Walega, A. Fried, B. Wert, F. Flocke, A. Weinheimer, J. Hannigan, M. Coffey, E. Atlas, S. Stephens, B. Heikes, J. Snow, D. Blake, N. Blake, A. Katzenstein, J. Lopez, E.V. Browell, J. Dibb, E. Scheuer, G. Seid, and R. Talbot (2003a) Steady state free radical budgets and ozone photochemistry during TOPSE, Journal of Geophysical Research, 108(D4), 8361, doi:10.1029/2002JD002198.
- Cantrell, C.A., G.D. Edwards, S. Stephens, L. Mauldin, E. Kosciuch, M. Zondlo, and F. Eisele (2003b) Peroxy radical observations using chemical ionization mass spectrometry during TOPSE, Journal of Geophysical Research, 108(D6), 8371, doi:10.1029/2002JD002715.
- Carroll, M.A., B.A. Ridley, D.D. Montzka, G. Hübler, J.G. Walega, R.B. Norton, B.J. Huebert, and F.E. Grahek

- (1992) Measurements of nitric oxide and nitrogen dioxide during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research*, 97(D10), 10361-10374.
- Crounse, J.D., K.A. McKinney, A.J. Kwan, and P.O. Wennberg (2006) Measurement of gas-phase hydroperoxides by chemical ionization mass spectrometry (CIMS), *Analytical Chemistry*, 78, 6726-6732.
- Daum, P.H., L.I. Kleinman, S.R. Springston, L.J. Nunnermacker, Y.-N. Lee, J. Weinstein-Lloyd, J. Zheng, and C.M. Berkowitz (2003) A comparative study of O₃ formation in the Houston urban and industrial plumes during the TEXAQS 2000 Study, *Journal of Geophysical Research*, 108(D23), doi:10.1029/2003JD003552.
- Ghim, Y.S. (2000) Trends and factors of ozone concentration variations in Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 16(6), 607-623. (in Korean with English abstract)
- Gregory, G.L., H.E. Fuelberg, S.P. Longmore, B.E. Anderson, J.E. Collins, and D.R. Blake (1996) Chemical characteristics of tropospheric air over the tropical South Atlantic Ocean: Relationship to trajectory history, *Journal of Geophysical Research*, 101(D19), 23957-23972, doi:10.1029/96JD01160.
- Hayden, K.L., K.G. Anlauf, S.-M. Li, A.M. Macdonald, J.W. Bottenheim, J.R. Brook, and H.A. Wiebe (2004) Characterization of gaseous nitrogen oxides in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001, *Atmospheric Environment*, 38, 5811-5823.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007) *Climate change 2007: the Physical Science Basis, Contribution of Working group I to the Fourth assessment report of the Intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacob, D.J., B.J. Heikes, S.-M. Fan, J.A. Logan, D.L. Mauzerall, J.D. Bradshaw, H.B. Singh, G.L. Gregory, R.W. Talbot, D.R. Blake, and G.W. Sachse (1996) Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *Journal of Geophysical Research*, 101, 24235-24250.
- Kim, J.H. and Y.P. Kim (2003) The daily ozone concentrations at Gwanak and City hall: measurement data between 1996 and 2000, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(5), 611-619. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.Y. and Y.S. Ghim (2001) Modeling the 1997 High-ozone episode in the greater Seoul area with densely-distributed meteorological observations, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 17(1), 1-17. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.-K., I.-B. Oh, Y.-H. Kang, and M.-K. Hwang (2007) Modeling of the air pollutant recirculation using the MM5-CAMx on ozone episode in greater Seoul area during June, 2004, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 297-310. (in Korean with English abstract)
- Kleinman, L.I. (2005) The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors, *Atmospheric Environment*, 39, 575-586.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, D. Imre, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, and J. Rudolph (2002) Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: A cause of high ozone concentration in Houston, *Geophysical Research Letters*, 29, doi:10.1029/2001GL014569.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, D.G. Imre, J.H. Lee, Y.N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, J.W. Lloyd, and L. Newman (2000) Ozone production in the New York city urban plume, *Journal of Geophysical Research*, 105, 14495-14511.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, J.H. Lee, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, L. Newman, J. Weinstein-Lloyd, and S. Sillman (1997) Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 24, 2299-2302.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, and J. Rudolph (2001) Sensitivity of ozone production rate to ozone precursors, *Geophysical Research Letters*, 28, 2903-2906.
- Koike, M., Y. Kondo, K. Kita, N. Takegawa, Y. Masui, Y. Miyazaki, M.W. Ko, A.J. Weinheimer, F. Flocke, R.J. Weber, D.C. Thornton, G.W. Sachse, S.A. Vay, D.R. Blake, D.G. Streets, F.L. Eisele, S.T. Sandholm, H.B. Singh, and R.W. Talbot (2003) Export of anthropogenic reactive nitrogen and sulfur compounds from the East Asia region in spring, *Journal of Geophysical Research*, 108(D20), 8789, doi:10.1029/2002JD003284.
- Lee, J.H., J.S. Han, H.K. Yun, and S.Y. Cho (2007) Evaluation of incremental reactivity and ozone production contribution of VOCs Using the PAMS data in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korean Society for*

- Atmospheric Environment, 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)
- Li, Q., D.J. Jacob, I. Bey, Y.M. Yantosca, Y. Zhao, Y. Kondo, and J. Notholt (2000) Atmospheric hydrogen cyanide (HCN): biomass burning source, ocean sink?, *Geophysical Research Letters*, 27, 357-360.
- Lin, C.Y., Z. Wang, C.C.-K. Chou, C.C. Chang, and S.C. Liu (2007) A numerical study of an autumn high ozone episode over southwestern Taiwan, *Atmospheric Environment*, 41, 3684-3701.
- Mao, J., X. Ren, S. Chen, W.H. Brune, Z. Chen, M. Martinez, H. Harder, B. Lefer, B. Rappenglück, J. Flynn, and M. Leuchner (2009) Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.013 (in press).
- Nunnermacker, L.J., L.I. Kleinman, D. Imre, P.H. Daum, Y.-N. Lee, J.H. Lee, S.R. Springston, L. Newman, and N. Gillani (2000) NO_y lifetimes and O₃ production efficiencies in urban and power plant plumes: Analysis of field data, *Journal of Geophysical Research*, 105(D7), 9165-9176, 10.1029/1999JD900753.
- Raga, G. and A. Raga (2000) On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City, *Atmospheric Environment*, 34, 4097-4102.
- Raga, G., D. Baumgardner, T. Castro, A. Martínez-Arroyo, and R. Navarro-González (2001) Mexico City air quality: A qualitative review of gas and aerosol measurements (1960-2000), *Atmospheric Environment*, 35, 4041-4058.
- Seinfeld, J.H. and S. Pandis (1998) In: *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley Interscience, New York.
- Shetter, R.E., L. Cinquini, B.L. Lefer, S.R. Hall, and S. Madronich (2002) Comparison of airborne measured and calculated spectral actinic flux and derived photolysis frequencies during the PEM Tropics B mission, *Journal of Geophysical Research*, 107, 8234, doi:10.1029/2001JD001320.
- Shon, Z.-H. (2005) Case study of ozone photochemistry in the Seoul metropolitan area during the summer 2003, *Journal of the Environmental Sciences*, 14(8), 749-760. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H. (2006) Photochemical analysis of ozone episodes in the metropolitan area of Seoul during the summer 2004, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(3), 361-371. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H., S. Madronich, S.-K. Song, F.M. Flocke, D.J. Knapp, R.S. Anderson, R.E. Shetter, C.A. Cantrell, S.R. Hall, and X. Tie (2008) Characteristics of the NO-NO₂-O₃ system in different chemical regimes during the MIRAGE-Mex field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 7153-7164.
- Sillman, S. (1995) The use of NO_y, HCHO, H₂O₂ and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, *Journal of Geophysical Research*, 100, 14175-14188.
- Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33, 1821-1845.
- Sillman, S. and D. He (2002) Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators, *Journal of Geophysical Research*, 107(D22), 4659, doi:10.1029/2001JD001123.
- Sillman, S. and J.J. West (2009) Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 3477-3489.
- Sillman, S., J.A. Logan, and S.C. Wofsy (1990) The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *Journal of Geophysical Research*, 95, 1837-1851.
- Slusher, D.L., L.G. Huey, D.J. Tanner, F.M. Flocke, J.M. Roberts (2004) A thermal dissociation-chemical ionization mass spectrometry (TD-CIMS) technique for the simultaneous measurement of peroxyacyl nitrates and dinitrogen pentoxide, *Journal of Geophysical Research*, 109, D19315, doi:10.1029/2004JD004670.
- Song, S.-K. and Z.-H. Shon (2008) Analysis of chemical and meteorological effects on the concentration difference of photochemical air pollutants between coastal and inland regions in Busan, *Journal of the Environmental Sciences*, 17(10), 1169-1182. (in Korean with English abstract)
- Song, S.-K., Y.-K. Kim, and J.-E. Kang (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(4), 289-303. (in Korean with English abstract)
- Song, S.-K., Z.-H. Shon, Y.-K. Kim, Y.-H. Kang, I.-B. Oh, and C.-H. Jung (2010) Influence of ship emissions on ozone concentrations around coastal areas during summer season, *Atmospheric Environment*, 44, 713-

- 723.
- Takegawa, N., Y. Kondo, M. Koike, G. Chen, T. Machida, T. Watai, D.R. Blake, D.G. Streets, J.-H. Woo, G.R. Carmichael, K. Kita, Y. Miyazaki, T. Shirai, J.B. Liley, and T. Ogawa (2004) Removal of NO_x and NO_y in Asian outflow plumes: Aircraft measurements over the western Pacific in January 2002, *Journal of Geophysical Research*, 109, D23S04, doi:10.1029/2004JD004866.
- Thornton, J.A., P.J. Wooldridge, R.C. Cohen, M. Martinez, H. Harder, W.H. Brune, E.J. Williams, J.M. Roberts, F.C. Fehsenfeld, S.R. Hall, R.E. Shetter, B.P. Wert, and A. Fried (2002) Ozone production rate as a function of NO_x abundances and HO_x production rates in the Nashville urban plume, *Journal of Geophysical Research*, 107(D12), 4146, doi:10.1029/2001JD000932.
- Tie, X., S. Madronich, G.H. Li, Z. Ying, R. Zhang, A.R. Garcia, J. Lee-Taylor, and Y. Liu (2007) Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study, *Atmospheric Environment*, 41, 1989-2008.
- Wang, T., Y.Y. Wu, T.F. Cheung, and K.S. Lam (2001) A study of surface ozone and the relation to complex wind flow in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 23, 1812-1826.
- Weinheimer, A.J., D.D. Montzka, T.L. Campos, J.G. Walega, B.A. Ridley, S.G. Donnelly, E.R. Keim, L.A. Del Negro, M.H. Proffitt, J.J. Margitan, K.A. Boering, A.E. Andrews, B.C. Daube, S.C. Wofsy, B.E. Anderson, J.E. Collins, G.W. Sachse, S.A. Vay, J.W. Elkins, P.R. Wamsley, E.L. Atlas, F. Flocke, S. Schauffler, C.R. Webster, R.D. May, M. Loewenstein, J.R. Podolske, T.P. Bui, K.R. Chan, S.W. Bowen, M.R. Schoeberl, L.R. Lait, and P.A. Newman (1998) Comparison between DC-8 and ER-2 species measurements in the tropical middle troposphere: NO , NO_y , O_3 , CO_2 , CH_4 , and N_2O , *Journal of Geophysical Research*, 103(D17), 22087-22096, doi:10.1029/98JD01421.
- Yokelson, R.J., R.J. Yokelson, S.P. Urbanski, E.L. Atlas, D.W. Toohey, E.C. Alvarado, J.D. Crouse, P.O. Wennberg, M.E. Fisher, C.E. Wold, T.L. Campos, K. Adachi, P.R. Buseck, and W.M. Hao (2007) Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5569-5584.