

대기화학 연구를 위한 상자모형의 적용: 광화학반응과 오존 생성

Box Model Applications for Atmospheric Chemistry Research: Photochemical Reactions and Ozone Formation

박성훈^{1),2),*}

¹⁾순천대학교 환경공학과, ²⁾순천대학교 기후변화연구교육센터

Sung Hoon Park^{1),2),*}

¹⁾Department of Environmental Engineering, Suncheon National University, Suncheon, Republic of Korea

²⁾Research and Education Center for Climate Change, Suncheon National University, Suncheon, Republic of Korea

접수일 2023년 7월 17일
수정일 2023년 8월 11일
채택일 2023년 8월 11일

Received 17 July 2023
Revised 11 August 2023
Accepted 11 August 2023

*Corresponding author
Tel : +82-(0)61-750-3816
E-mail : shpark@scnu.ac.kr

Abstract Tropospheric ozone is a very strong oxidant imposing adverse effects on human health and crop growth. The ozone concentration in East Asia including South Korea is steadily increasing, contrary to European and North American countries. Although stringent atmospheric environment policies implemented in South Korea have reduced the concentrations of most primary air pollutants, they were not very effective in lowering the levels of secondary pollutants, such as ozone. Box models are useful tools in investigating the ozone formation sensitivity and deducing appropriate directions to reduce the precursor emissions. In this review article, recent studies on ozone formation pathways performed worldwide using box models are summarized and future directions for effective use of box modeling to investigate the photochemical reactions and ozone formation in South Korea are suggested. Measurements of radical species and trace species participating the ozone formation process, ozone sensitivity analyses in different regions reflecting local characteristics, and close collaboration among the researchers conducting model development, ambient measurements, and smog chamber experiments are recommended as urgent requirements.

Key words: Ozone, Radicals, Box model, Photochemical reaction, Atmospheric chemistry

1. 서 론

대류권 오존은 산화력이 매우 강한 오염물질로서 인체에 해를 끼칠 뿐 아니라 (Lim *et al.*, 2019; Cohen *et al.*, 2017; Turner *et al.*, 2016), 작물 성장에도 악영향을 주며 (Feng *et al.*, 2019; Lapina *et al.*, 2016), 지구온난화에도 기여한다 (Unger *et al.*, 2010). 북미 및 유럽 지역에서 오존 농도가 감소 추세에 있는 것과는 반대로 한국을 포함한 동아시아 오존 농도는 꾸준히 증가하고 있다 (Kalsoom *et al.*, 2021; Dang and Liao, 2019; Kim *et al.*, 2018a; Lu *et al.*, 2018; Seo *et al.*, 2018; Chang *et al.*, 2017).

지난 20년 동안 주로 배출 저감에 초점이 맞춰진 한국의 강력한 대기환경 정책은 대부분의 1차 대기오염물질 농도의 급격한 감소를 이루어 냈으나 오존이나 2차 PM_{2.5} 같은 2차 대기오염물질의 농도 저감에는 상대적으로 성공적이지 못했다 (Kim *et al.*, 2021; Kim and Lee, 2018). Fleming *et al.* (2018)에 따르면, 한국에서 2000년~2014년 기간 동안 연간 4번째 최대 8시간 평균 오존 농도(MDA8)가 2 ppbv/년의 변화율로 증가했으며, 8시간 평균 오존 농도가 70 ppbv를 초과한 날의 수가 해마다 이를 꼴로 증가했다. 한국의 오존 농도 증가율은 최근으로 올수록 더 높아지고 있으며 (Jeong *et al.*, 2020; Jung *et al.*, 2018), 증가율의 유의

성 역시 세계적으로 매우 높은 수준이다(Lee *et al.*, 2020).

VOCs와 NO_x를 전구체로 하여 광화학반응에 의해 오존이 생성되는 과정은 지난 반세기 동안의 광범위한 연구를 통해 비교적 잘 이해되고 있다. 그럼에도 불구하고, 실제로 대기 중 오존 농도를 줄이기 위한 정책적 노력이 쉽게 오존 농도 저감으로 이어지지 않는데(Lindsay *et al.*, 1989; Chock and Heuss, 1987), 이는 오존 생성 과정이 본질적으로 비선형적이어서 전구체(NO_x와 VOCs) 농도에 대한 오존 생성물의 민감도가 전구체를 비롯한 대기 구성 성분의 농도에 따라 크게 달라지기 때문이다(Thornton *et al.*, 2002; Sillman *et al.*, 1990). 또 한 가지 중요한 요인은 오존 전구체 VOCs가 단일 성분이 아니기 때문에 지역마다 다른 VOCs의 조성에 따라 효과적인 오존 저감 정책 방향이 달라질 수 있다는 점이다. 따라서, 어느 특정 지역의 오존 저감 정책을 수립하기 위해서는 그 지역 오존 전구체 농도에 대한 오존 생성물의 민감도를 정확히 파악해야 한다(Hidy, 2000).

오존 생성물의 민감도 분석은 근본적으로는 3차원 모형을 이용한 프로세스 분석을 통해 수행해야 하지만, 그럴 경우 오존 생성의 비선형성 때문에 배출량과 확산 및 수송 프로세스 등을 통해 계산된 오존 전구체와 라디칼 성분들의 농도가 얼마나 정확한지에 따라 민감도 분석의 정확도가 크게 달라진다. 3차원 모형의 높은 계산비용은 추가적인 부담이다. 이런 이유로나온 대안이 확산 및 수송 과정을 간단히 처리하거나 생략한 상자모형(box model)으로 오존의 농도나 오존 생성 반응속도를 계산함으로써 오존 생성물의 민감도를 파악하거나, 관측된 농도를 사용하여 간단한 근사적 산술식으로부터 오존 생성 민감도를 판단하는 것이다.

상자모형은 수평 방향으로는 오염물질의 농도가 큰 변화를 보이지 않을 정도의 넓이에 연직 방향으로는 지표면에서 혼합고에 이르는 부피를 잘 혼합된 공기 덩어리로 간주하고 그 안에서 일어나는 오염물질의 농도 변화를 추적하는 모형으로, 어떻게 설계하느냐

에 따라 오일러리안(Eulerian) 방식과 라그랑지안(Lagrangian) 방식으로 운용할 수 있다(Seinfeld and Pandis, 2016). 상자모형의 가장 큰 장점은 단일 격자를 사용하기 때문에 수송과 확산의 계산에 많은 시간이 소요되지 않아서 계산이 매우 빠르게 수행된다는 점이다. 이를 잘 활용하면, 상자 안에서 일어나는 물리적, 화학적 프로세스에 집중할 수 있고, 매우 많은 횟수의 민감도 분석 실험을 수행하는 것이 가능하다. 이러한 특성 때문에 상자모형은 오존처럼 대기 중 광화학반응에 의해 생성되는 2차 대기오염물질의 생성 메커니즘을 파악하는 데 무척 유용한 도구이다.

국내에서 상자모형을 오존 생성 메커니즘 규명을 위해 사용한 연구 사례는 아직 많지 않다. 본문에서 살펴보겠지만, 미국이나 유럽뿐 아니라 최근 중국 연구자들의 방대한 상자모형 활용 연구 추세와 비교하더라도 국내에서의 이 분야 연구는 크게 부족한 실정이다. 특히, 국내 대기오염 고농도사례가 2차 오염물질에 의해 주도되고 있는 추세를 고려한다면 상자모형을 활용한 대기 중 메커니즘 규명 연구의 중요성은 매우 크다고 할 수 있다. 이러한 요구를 반영하여 최근 국내 연구진에 의해 새로운 상자모형 Observation-Constrained Atmospheric BOX model (OCABOX)이 개발되었고(Lee *et al.*, 2022), 현재 모형 고도화 과정이 진행되고 있다. 이 총설은 2차 대기오염물질의 생성을 연구하는 데 상자모형을 효과적으로 활용하기 위해, 상자모형을 이용한 기존 연구들의 현황과 성과를 정리하고 이로부터 상자모형 활용 연구의 방향을 제시할 필요에 의해 작성되었다.

이 총설에서는 특히 상자모형을 이용하여 대기 중 오존 생성 메커니즘을 추적한 연구들에 초점을 맞추었다. 2차 미세먼지 생성 메커니즘 연구를 위한 상자모형의 활용에 대한 정리는 다른 지면을 통해 발표할 계획이다. 대류권 오존 생성에 대한 방대하고 풍부한 리뷰 작업은 Monks *et al.* (2015)에 의해 수행된 바 있다. 이 총설에서는 상자모형을 활용한 오존 연구 사례들에 대해 집중적으로 살펴봄으로써 앞으로 국내 오존 생성에 대한 과학적 이해를 높이고 올바른 오존 정

책을 수립하기 위한 상자모형 활용 방향에 대해 고민해 보고자 하였다.

2장에서는 상자모형의 활용과 밀접한 관련이 있는 대기 광화학반응 이론과 개념들을 돌아보고, 3장에서는 상자모형을 이용한 대기화학 연구 사례들을 연구 유형에 따라 광화학반응 모의, 오존 생성 민감도 분석, 대기화학 메커니즘 비교, 최근 상자모형 개발 현황, 상자모형 활용 국내 사례로 구분하여 분석한다. 4장에서는 정리한 리뷰 결과로부터 앞으로의 국내 광화학반응 연구 및 오존 생성 과정 규명을 위한 상자모형 활용 방향을 살펴본다.

2. 대기 광화학반응 이론

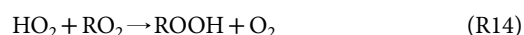
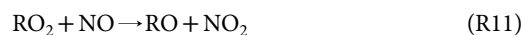
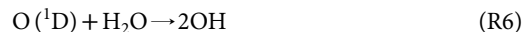
2.1 오존 생성 기본 메커니즘

대기 중 화학반응의 영향을 파악하는 것이 상자모형의 가장 중요한 쓰임새인만큼, 상자모형을 사용한 연구의 상당수는 가장 중요한 2차 기체상 오염물질인 오존의 생성 민감도를 파악하는 연구이다. 대기 중에서 오존을 생성하는 기본 메커니즘은 R1~R4와 같다 (Seinfeld and Pandis, 2016).



대기 중 라디칼 성분이 없는 경우에 NO, NO₂, O₃은 반응 R1, R2에 의한 오존 생성과 반응 R3에 의한 오존 소멸이 균형을 이루면서 정상상태를 이룬다. 이 경우, Leighton 상수 $\Phi (=J_{\text{NO}_2}/k_{\text{NO}_2+\text{O}_3})$ 의 값은 1이다. 그러나, 대기 중에 CO나 VOCs의 산화로부터 생성되는 과산화 라디칼 HO₂ 또는 RO₂가 존재할 경우 반응 R4가 추가되면서 R3을 대체함으로써 오존의 순 생성(net production)이 발생하며, 이때 Φ 의 값은 1보다 커지게 된다.

한편, 반응 R4의 원인 물질인 HO₂와 RO₂는 R5~R12에 의해 생성된다(Seinfeld and Pandis, 2016). 반응 R5, R6 외에도 H₂O₂, HONO, HCHO의 광분해 반응 및 알켄족 화합물(alkenes)의 오존 분해반응이 OH 라디칼의 생성원으로 알려져 있다(Seinfeld and Pandis, 2016; Ehhalt, 1999). 이렇게 생성된 라디칼들은 R4와 함께 재생성 순환(recycle)을 이루어, R13~R15에 의해 제거되기 전까지 오존의 순 생성과 CO, VOCs(R9의 RH) 등 미량 성분들의 산화에 기여하게 된다.



라디칼들은 반응 R13 및 R14에 의해 과산화물을 생성하면서 제거되거나 R15에 의해 NO_x와 함께 제거된다(Seinfeld and Pandis, 2016). 대기 중에 NO_x의 공급이 매우 많아서 R15가 R13, R14를 압도할 때에는 오존 전구체인 NO_x가 라디칼을 소멸시킴으로써 오히려 오존 생성을 방해하게 되는데, 이런 상황을 NO_x-saturated라 한다. 이 경우, 오존 생성은 라디칼이(VOCs에 의해) 얼마나 많이 공급되느냐에 의해 결정되기 때문에 Radical-limited 혹은 VOC-limited라 부르기도 한다. 반면, 대기 중에 NO_x의 공급이 매우 적

어서 라디칼의 소멸이 R13, R14에 의해 주도되는 경우를 NO_x -limited라고 한다. 이 경우 NO_x 가 오존 제거보다는 오존 생성 촉매 작용을 하기 때문에 오존 생성률이 NO_x 공급에 의해 결정된다. 이는 2.4절에서 살펴볼 오존 생성 민감도 결정의 기본 원리가 된다.

2.2 라디칼의 반응도와 산화능력

반응 R7과 R9에서 보이는 바와 같이 오존 생성과 관련된 대기화학반응은 1차 오염물질이 OH 라디칼에 의해 산화되면서 시작한다. 따라서, 대기 중 광화학 반응에 의한 미량 물질의 산화가 얼마나 활발한지를 나타내는 척도로 다음과 같은 OH 반응도(OH reactivity)가 사용된다.

$$k_{\text{OH}} = \sum_i k_{\text{OH}+i} c_i \quad (1)$$

여기서 c_i 는 OH와 반응하는 기체상 물질 i (VOCs, CO 등)의 농도, $k_{\text{OH}+i}$ 는 OH 라디칼과 i 간 반응속도 상수이다. OH 반응도는 OH 수명(lifetime)의 역수라는 물리적 의미를 갖는다.

2000년대 들어 OH 반응도를 직접 측정하는 기법들이 개발되면서(Sinha *et al.*, 2008; Sadanaga *et al.*, 2004; Kovacs and Brune, 2001), 이른바 “누락된 OH 반응도(missing OH reactivity: MOR)”에 대한 연구들이 활발해졌다. 직접 측정된 OH 반응도와 OH에 의해 산화되는 미량 성분들(CO, CH_4 , NO_x , VOCs 등)의 농도 관측값으로부터 계산된 OH 반응도의 차이를 뜻하는 MOR는 우리가 측정하지 못하고 있는 성분들의 기여도가 얼마나 큰지를 대변한다(Kim *et al.*, 2013). 동아시아 지역에서의 MOR에는 생체기원 VOCs(biogenic VOCs: BVOCs)와 산화 VOCs(oxygenated VOCs: OVOCs)들의 기여도가 매우 높다는 연구 결과들이 발표되고 있다(Kim *et al.*, 2016, 2015; Yoshino *et al.*, 2012; Lou *et al.*, 2010; Sadanaga *et al.*, 2005).

어떤 라디칼 성분의 산화능력(oxidation capacity, OC)은 배출된 1차 성분들을 2차 생성물로 변환시키는 능력을 의미한다. 라디칼 성분 j 의 산화능력 OC_j

는 다음 식으로 정의된다(Geyer *et al.*, 2001).

$$\text{OC}_j = \sum_i k_{j+i} c_i c_j \quad (2)$$

여기서 k_{j+i} 는 기체상 물질 i 가 라디칼 j 에 의해 산화되는 반응속도상수, c_j 는 j 의 농도이다. 예를 들어, OH 라디칼의 산화능력은 OH 반응도에 OH 농도를 곱한 값이다. 대기산화능력(atmospheric oxidation capacity, AOC)은 대기 중 모든 라디칼의 산화능력의 합을 의미한다.

2.3 오존 생성률

HO_2 또는 RO_2 라디칼에 의한 반응 R4로 인해 오존의 순 생성이 발생한다는 사실로부터, 오존 생성률은 흔히 다음과 같이 R4의 반응속도로 정의된다(Lu *et al.*, 2010).

$$P(\text{O}_3) = c_{\text{NO}}(k_{\text{NO}+\text{HO}_2} c_{\text{HO}_2} + \phi_{\text{NO}_2} k_{\text{NO}+\text{RO}_2} c_{\text{RO}_2}) \quad (3)$$

여기서 ϕ_{NO_2} 는 $\text{NO} \xrightarrow{\text{RO}_2} \text{NO}_2$ 반응에서 NO_2 생성 계수(stoichiometric coefficient)이다.

c_{NO} , c_{HO_2} , c_{RO_2} 를 모두 측정함으로써 오존 생성률을 식 (3)으로부터 결정할 수 있지만(Cantrell *et al.*, 1993a, 1993b, 1992), HO_2 와 RO_2 의 정확한 측정은 여전히 쉽지 않고 흔히 수행되는 것도 아니기 때문에, 대개는 여러 가지 대안적 기법들을 사용해 HO_2 와 RO_2 를 직접 측정하지 않고 오존 생성률을 추정한다.

라디칼 농도 측정 없이 식 (3)으로부터 오존 생성률을 결정하는 가장 직접적인 방법은 광화학 상자모형을 이용해 계산하는 것이다. Frost *et al.* (1998)은 정상상태 광화학 상자모형(McKeen *et al.*, 1997; Trainer *et al.*, 1987)을 이용하여 미국 남동부 교외지역의 오존 생성률을 계산하였다. 그들은 광화학모형을 정상상태에 이를 때까지 구동시켜 과산화 라디칼 농도를 결정하고 이를 바탕으로 오존 생성률을 계산하였다.

두 번째 방법은 광정류상태(photostationary state: PSS) 기법(Cantrell *et al.*, 1993b; Parrish *et al.*, 1986)

을 사용하는 것이다. PSS 기법에서는 R1~R4에 의해 NO₂ 농도가 정상상태에 있다고 가정한다. 그렇다면 NO₂의 생성 속도는 NO₂의 소멸 속도와 같으므로 다음 식이 성립하고,

$$j_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_2} = c_{\text{NO}} (k_{\text{NO}+\text{O}_3} c_{\text{O}_3} + k_{\text{NO}+\text{HO}_2} c_{\text{HO}_2} + \phi_{\text{NO}_2} k_{\text{NO}+\text{RO}_2} c_{\text{RO}_2}) \quad (4)$$

식 (3)과 (4)를 연립하여 풀면 다음과 같이 오존 생성률이 구해진다.

$$P(\text{O}_3) = j_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_2} - k_{\text{NO}+\text{O}_3} c_{\text{NO}} c_{\text{O}_3} \quad (5)$$

PSS 기법의 가장 큰 장점은 관측된 NO, NO₂, O₃ 농도만으로 오존 생성률을 간단히 결정할 수 있다는 점 이어서, 정확한 라디칼 농도 측정이 어렵던 시절에 널리 사용되었다. 그러나, 이 기법은 간단한 만큼 오차가 크다는 점이 지속적으로 지적되었다(Cantrell *et al.*, 1997; Kleinman *et al.*, 1995).

2.4 라디칼 사슬 길이

라디칼 사슬 길이(radical chain length: ChL)는 생성된 라디칼이 소멸하기까지 몇 번이나 순환하는지를 나타내는 값으로서, 라디칼 재생산의 효율을 평가하는 지표로 활용된다. ChL 값을 결정하는 방식은 연구에 사용된 가정에 따라 조금씩 다른데, 대개 HO_x 순환 반응 속도와 HO_x 제거 반응 속도의 비(Martinez *et al.*, 2003) 또는 라디칼 순환 과정에서 2차 생성된 라디칼 수와 라디칼 개시 반응에 의해 1차 생성된 라디칼 수의 비(Emmerson *et al.*, 2007)로 정의된다.

2.5 오존 생성 민감도

전구체 농도 또는 배출량의 저감에 따른 오존 생성률의 변화를 파악하는 방법으로 여러 가지 기법들이 사용되어 왔다. 가장 간단한 방법은 대기 중 VOCs와 NO_x의 농도비가 8:1 이상이면 NO_x-limited, 4:1 이하이면 VOC-limited로 판정하는 방법이지만(National Research Council, 1991), 이 방법은 불확도가 너무 커서 최근에는 잘 사용되지 않는다. 오존 생성 민감도를

판정하는 가장 근본적인 방법은 광화학모형을 사용하여 NO_x와 VOCs 배출량을 변화시켜 가면서 오존 농도가 어떻게 변해가는지를 살펴보는 것이다. 이 방식에 대해서는 3장에서 살펴보기로 하겠다.

배출량을 직접 변화시키면서 오존 변화를 살펴보는 방법보다 더 간단하면서도 나름의 이론적 근거를 토대로 오존 생성 민감도를 결정하는 여러 가지 방법들이 제안되었는데, 여기에는 라디칼 수지(radical balance: RB) 기법(Kleinman *et al.*, 1997, 1995), 광화학 지시자(photochemical indicators: PI) 기법(Kirchner *et al.*, 2001; Sillman *et al.*, 1997; Sillman, 1995), 스모그 생성(smog production: SP) 알고리즘(Blanchard, 2000), 구속정상상태(constrained steady state: CSS) 기법(Kleinman, 2000) 등이 있다.

RB 기법은 오존 생성 과정에 관여하는 라디칼들의 생성률과 제거율이 같다는 원리에서 출발한다.

$$Q = 2k_{\text{HO}_2-\text{HO}_2} c_{\text{HO}_2}^2 + 2k_{\text{HO}_2-\text{RO}_2} c_{\text{HO}_2} c_{\text{RO}_2} + L_N \quad (6)$$

여기서 Q는 광화학반응에 의한 라디칼 생성률, 우변 첫 번째 및 두 번째 항은 각각 R13 및 R14에 따른 라디칼 제거율, L_N은 NO_x와의 반응(R15)에 의한 라디칼 제거율이다. 식 (6)으로부터 Kleinman *et al.* (1997)은 NO_x 및 VOCs 농도에 따른 오존 생성률의 민감도를 다음과 같은 근사식으로 정리하고 정상상태 상자모형 모의를 통해 그 정확성을 검증하였다.

$$\frac{d \ln P_{\text{O}_3}}{d \ln c_{\text{NO}}} = \frac{1 - 1.5L_N/Q}{1 - 0.5L_N/Q} \quad (7)$$

$$\frac{d \ln P_{\text{O}_3}}{d \ln c_{\text{VOCs}}} = \frac{0.5L_N/Q}{1 - 0.5L_N/Q} \quad (8)$$

식 (7)과 (8)로 표현된 오존 생성률 민감도를 그림 1에 L_N/Q (R13~R15에 의한 라디칼 제거율 중 R15의 기여도)의 함수로 그렸다. L_N/Q의 값에 따라 L_N/Q < 0.5일 때 NO_x-limited ($d \ln P_{\text{O}_3}/d \ln c_{\text{NO}} > d \ln P_{\text{O}_3}/d \ln c_{\text{VOCs}}$), L_N/Q > 0.5일 때 VOC-limited ($d \ln P_{\text{O}_3}/d \ln c_{\text{NO}} < d \ln P_{\text{O}_3}/d \ln c_{\text{VOCs}}$), L_N/Q > 2/3일 때 NO_x-

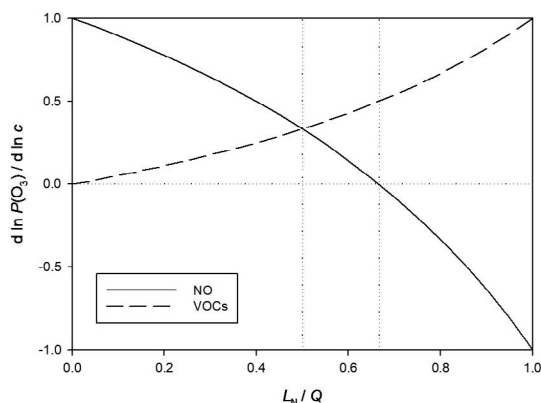


Fig. 1. Sensitivity of the ozone production rate to the precursor concentrations expressed as functions of L_N/Q .

saturated ($d \ln P_{O_3}/d \ln c_{NO} < 0$)인 경향을 확인할 수 있다. Daum *et al.* (2000)은 라디칼 수지에 기반해 오존 생성률이 NO_x 저농도에서는 c_{NO} 에 비례하며 NO_x 고농도에서는 c_{VOCs}/c_{NO_2} 에 비례하다는 근사식을 유도하고 상자모형 모의를 이용해 이를 검증했는데, 이는 그림 1에 나타난 경향과 일치한다. Kleinman *et al.* (2001)은 정상상태 상자모형 모의 기법을 이용하여 식 (7), (8)의 L_N/Q 값을 관측된 NO , NO_2 , $VOCs$ 농도로부터 계산하는 근사식을 제안하였다.

PI 기법은 Sillman과 동료들 (Sillman *et al.*, 1997; Sillman, 1995)에 의해 제안되었다. 이 기법은 RB 기법의 결과물인 식 (7)과 (8)에 이론적으로 근거하고 있다. NO_x -limited인 경우, 라디칼들이 NO_2 와 반응하기 (R15)보다는 R13, R14에 따라 H_2O_2 를 포함한 과산화물을 생성하는 경향이 강해진다. 반면, VOC-limited인 경우에는 라디칼들이 자신들끼리의 반응 (R13, R14)을 통해 소멸하기보다는 NO_x 와 반응하여 HNO_3 와 같은 $NO_z (=NO_y-NO_x)$ 를 생성하는 경향이 강해진다(예: R15). 이 점에 착안하면 H_2O_2/HNO_3 ($\equiv c_{H_2O_2}/c_{HNO_3}$, 이제부터 농도비의 경우에는 표기의 효율성을 위해 화학식만으로 농도를 표현하기로 하겠다)가 오존 생성물의 민감도를 판단할 좋은 지시자가 된다. 또한, 과산화물 생성물이 오존 농도에 비례하는 경향이 있으며 $VOCs$ 산화 과정이 많은 경우

$HCHO$ 의 생성을 거친다는 점을 감안하면 H_2O_2/HNO_3 대신 O_3/HNO_3 , O_3/NO_z , O_3/NO_y , $HCHO/NO_y$ 등도 지시자로 활용할 수 있다.

Milford *et al.* (1994)은 미국 내 도시들에 대한 네 가지 대기질 모델링 연구 결과를 분석한 결과 오후 NO_y 농도가 12 ppb 미만이면 NO_x -limited, 25 ppb 초과이면 VOC-limited 상태인 경향이 있음을 보였다. Milford *et al.* (1994)의 연구를 발전시켜, Sillman (1995)은 오존 생성 민감도의 기준으로 세 가지 농도비를 추가하였으며, 미국 내 여러 지역에서의 3차원 광화학 모형 모의 결과를 바탕으로 $c_{NO_y} > 20$ ppb, $O_3/NO_z < 7$, $HCHO/NO_y < 0.28$, $H_2O_2/HNO_3 < 0.4$ 를 VOC-limited 상태의 기준으로, 그 반대의 경우는 NO_x -limited 상태의 기준으로 제시하였다. Sillman *et al.* (1997)은 O_3/NO_y , O_3/NO_z , O_3/HNO_3 , $HCHO/NO_y$, H_2O_2/HNO_3 , H_2O_2/NO_z 등 옥시던트와 질소화합물 간 농도비가 NO_x 및 $VOCs$ 에 대한 오존 생성 민감도를 대변할 수 있는지를 미국의 세 도시 애틀랜타, 뉴욕, LA에서의 관측과 Urban Airshed Model (UAM-IV) 모의를 통해 분석하여, O_3/NO_y , O_3/NO_z , H_2O_2/HNO_3 가 오존 생성 민감도를 결정하기에 적합한 농도비임을 보임으로써, Sillman (1995)의 결과가 다른 지역, 모델, 화학 메커니즘에 대해서도 크게 달라지지 않음을 보였다. Martin *et al.* (2004)은 Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) 위성 관측으로 얻어진 $HCHO$ 와 NO_2 총적분농도의 비가 좋은 지시자로 활용될 수 있음을 제안하였다. Duncan *et al.* (2010)은 Aura 위성에서 Ozone Monitoring Instrument (OMI) 장비로 측정된 $HCHO$ 와 NO_2 총적분농도의 비를 오존 생성 민감도 분석에 사용하였다. 이후, 이 기법은 미국, 유럽, 동아시아, 중동 등 세계 각지의 오존 민감도 분석에 널리 사용되었다 (Jin *et al.*, 2017; Schroeder *et al.*, 2017; Souri *et al.*, 2017; Choi and Souri, 2015a, 2015b; Jin and Holloway, 2015; Choi *et al.*, 2012).

PI 기법은 비교적 수명이 긴 성분들의 농도를 주로 이용하기 때문에 풍부한 관측자료를 활용할 수 있다는 점이 장점인 반면, 현 대기 상태에서의 광화학적

특성에 대한 진단이라기보다는 수송과 침적의 영향이 더해진 비교적 오랜 시간 동안의 누적된 특성에 대한 진단이라는 점에서 한계가 있다. 이 점을 보완하기 위해 Kirchner *et al.* (2001)은 NO_x 와 VOCs의 OH 반응도 비($\Theta = k_{\text{OH}}^{\text{NO}_x} c_{\text{NO}_x} / k_{\text{OH}}^{\text{VOCs}} c_{\text{VOCs}}$)를 오존 생성 민감도 영역을 결정하는 새로운 지시자로 사용할 것을 제안하였다. Regional Atmospheric Chemical Mechanism (RACM) 기반 상자모형을 사용하여 새로운 지시자를 농도 기반의 기존 지시자들과 비교한 결과, 기존 지시자들 중 가장 안정적인 성능을 보이는 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 와 비슷한 수준의 안정성을 보였다. $\Theta > 0.2$ 이면 NO_x -saturated, $\Theta < 0.01$ 이면 VOC-insensitive이며, $0.01 \leq \Theta \leq 0.2$ 에서는 NO_x 와 VOCs 저감 모두 오존을 저감하는 효과가 있는 것으로 제시되었다. Sinha *et al.* (2012)은 스페인 El Arenosillo에서 수행된 Diel Oxidant Mechanisms In relation to Nitrogen Oxides (DOMINO) 관측 캠페인 결과에 Kirchner *et al.* (2001)이 개발한 PI 기법을 적용하고 이 기법이 오존 생성률과 오존 생성 민감도 파악에 유용한 도구임을 보였다.

PI 기법과 유사한 메트릭으로 오존 생성효율이 있다. Liu *et al.* (1987)은 산화되는 NO_x 1몰당 생성되는 오존의 몰 수를 오존 생성효율(ozone production efficiency: OPE)이라 명명하고, 여름철과 겨울철 Niwot Ridge, Colorado 지역의 OPE를 관측과 광화학모델링을 통해 분석하였다. NO_x 농도가 낮을수록 OPE 값이 큰 것으로 나타났다. Lin *et al.* (1988)도 상자모형 모의를 통해 NO_x 농도에 대한 OPE 값의 역상관성을 확인하였다. Trainer *et al.* (1993)은 관측된 NO_x 농도에 대한 오존 농도의 비로 OPE 값을 결정하는 방법을 제안했다. Kleinman *et al.* (2002) 역시 비슷한 방식을 사용했으나 $P(\text{O}_3)/P(\text{NO}_2)$ 를 OPE 값으로 사용하였다. 이렇게 결정된 OPE는 O_3/NO_2 를 지시자로 사용하는 PI 기법의 연장선상에 있지만, OPE 값은 오존 생성 민감도 영역(regime)을 결정하는 직접적인 지시자로 사용하기보다는 특정 지역이나 기류가 오염돼 있는 정도 혹은 VOCs와 NO_x 반응도의 비를 판단하는 데 사용

되었다(Lei *et al.*, 2008; Kleinman *et al.*, 2002).

Johnson (1984)이 처음 제안하고 이후 Blanchard (2000)가 정리한 SP 알고리즘은 다음과 같이 오존 생성량에 NO 감소량을 더한 값을 스모그 생성량으로 삼는다.

$$\text{SP}(t) = c_{\text{O}_3}(t) - c_{\text{O}_3}(0) + c_{\text{NO}}(0) - c_{\text{NO}}(t) \quad (9)$$

여기서 모든 농도는 질량농도가 아닌 몰농도이다. 대기 중 반응이 R1~R3에 의해서만 이루어질 경우에는 O_3 와 NO 농도의 차가 일정하게 유지되기 때문에 SP의 값이 변하지 않는다. SP의 값이 변하는 것은 R4와 같이 오존이 아닌 다른 산화제(즉 과산화 라디칼)에 의해 NO가 산화되는 경우이다. 따라서, SP의 도함수는 과산화 라디칼에 의한 NO의 산화율을 의미하며, 순 오존 생성률을 대변한다.

$$\frac{d\text{SP}}{dt} = \frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} - \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = P(\text{O}_3) \quad (10)$$

NO_x 및 VOCs에 대한 오존 생성률의 민감도는 다음과 같은 반응도(extent of reaction)에 의해 결정된다.

$$E(t) = \frac{\text{SP}(t)}{\text{SP}_{\text{max}}} \quad (11)$$

반응도 값은 NO_x 가 소모되고 오존이 생성됨에 따라 점차 증가하여 1을 향해 가는데, 이 값이 약 0.9 이상이면 오존을 만들어낼 수 있는 NO_x 가 거의 고갈되었다는 의미에서 NO_x -limited인 상황으로 해석할 수 있고, 반응도 값이 약 0.6 이하이면 아직 NO_x 의 양이 충분하다는 의미에서 VOC-limited로 해석할 수 있다(Blanchard *et al.*, 1999; Chang *et al.*, 1997). Blanchard *et al.* (1999)은 상자모형 OZIPR (Gery and Crouse, 1991)를 이용한 모의 결과를 바탕으로 식 (11)로 정의된 반응도의 값을 근사적으로 결정하는 두 가지 버전의 산술식을 제시하였다.

Li *et al.* (2014a)은 중국 Pearl River Delta 지역에 구축된 대기질 관측소 16개의 2006~2011 오존, NO, NO_2 농도를 바탕으로 SP 알고리즘을 적용하여 이 지

역 오존 생성이 주로 VOC-limited이지만 오존 고농도 사례 시에는 NO_x-limited 현상도 함께 나타남을 보였다.

CSS 기법 역시 오존 생성 민감도를 결정하는 가장 고전적인 방법 중 하나로, 관측된 대기 성분 농도를 기반으로 광화학반응 상자모형을 정상상태 모드로 구동하여 라디칼들의 정상상태 농도를 결정한 뒤, 여기에 NO_x 및 VOCs 농도에 작은 변화를 줌으로써 다음과 같은 상대 민감도 값을 구하는 것이다.

$$\frac{\Delta \ln P_{O_3}}{\Delta \ln c_j} = \frac{\frac{P_{O_3}(c_j) - P_{O_3}(c_j - \Delta c_j)}{P_{O_3}(c_j)}}{\frac{\Delta c_j}{c_j}} \quad (12)$$

여기서 P_{O_3} 는 오존 생성률, c_j 는 전구체 j (NO_x 또는 VOCs)의 농도이다. 만약 $\Delta \ln P_{O_3} / \Delta \ln c_{NO_x}$ 가 $\Delta \ln P_{O_3} / \Delta \ln c_{VOCs}$ 보다 크면 오존 생성이 NO_x-limited, 그 반대의 경우에는 VOC-limited인 것으로 해석할 수 있다 (Kleinman, 2000).

2.6 증분반응성과 오존 생성 잠재력

VOCs는 단일 성분이 아니라 수백 가지 미량 유기성분의 총칭이기 때문에, 오존 생성 민감도가 VOC-limited로 판정되었을 경우 오존 생성을 억제하기 위해 어떤 VOC 성분을 우선적으로 제어해야 하는지 살펴보아야 한다. VOC 성분들은 대기 중 옥시던트들과의 반응성이 제각각 다른데다 오존을 형성하는 메커니즘 역시 다르기 때문에 오존 생성에 미치는 기여도가 서로 다를 뿐 아니라, 대기 상태에 따라 한 성분의 기여도도 크게 달라진다 (Atkinson, 1990). 이렇게 VOC 성분별로 대기 상태에 따라 달라지는 오존 생성 기여도를 평가하기 위한 다양한 메트릭들이 개발됐는데, 그 가운데 하나가 증분반응성 (incremental reactivity, IR)이다.

Carter and Atkinson (1989, 1987)은 대기 환경에서 특정 VOC 성분의 배출량 변화가 오존 농도 변화에 미치는 영향을 정량화하기 위해 다음과 같은 IR 개념을 도입하였다.

$$IR_j = \frac{\Delta c_{O_3} - \Delta c_{NO}}{\Delta c_j} \quad (13)$$

여기서 IR_j 는 전구체 j 의 증분반응성, c_j 는 j 의 농도, Δc_j 는 민감도 분석을 위한 c_j 의 변화량, Δc_{O_3} 와 Δc_{NO} 는 각각 Δc_j 로 인한 오존과 NO 농도의 변화량이다. 분자에 Δc_{O_3} 만 있지 않고 Δc_{NO} 를 빼주는 것은 NO_x 과잉인 상황에서는 VOCs의 산화가 직접적인 오존 생성으로 이어지는 대신 NO의 소모로만 이어지는 것을 반영하기 위함으로 (Carter and Atkinson, 1987), 2.5절에서 스모그 생성량이 오존 생성량에 NO 감소량을 더한 값으로 정의된 것과 같은 맥락이다. IR_j 의 값은 엄밀하게는 Δc_j 의 값에 따라 달라지지만, Δc_j 의 절대값이 충분히 작다면 $\frac{\partial(c_{O_3} - c_{NO})}{\partial c_j}$ 에 수렴하게 되며, 30% 미만의 총 VOCs 배출량 변화로 인한 경우까지는 근사값을 제공할 수 있다 (Chang and Rudy, 1990). Carter and Atkinson (1989)은 상자모형을 이용하여 16가지 단일 VOC 성분들과 2가지 혼합물에 대해 IR 값을 구하였다.

식 (13)으로부터 구한 IR 값은 VOC 성분들이 배출되는 대기의 상태에 따라 달라지며, 특히 NO_x 농도 수준에 따라 크게 달라진다. 일반적으로, NO_x 농도가 충분히 높을 때 (NO_x-saturated) IR 값이 크며, NO_x 농도가 낮을 때에는 IR 값이 매우 작아지거나 심지어 음의 값을 갖기도 한다 (Carter and Atkinson, 1989). 이렇게 심한 IR 값의 변동성은 오존 저감 정책을 위한 IR 값의 활용에 걸림돌이 될 수 있다. 그래서, Carter (1994)는 IR이 가장 큰 값을 가지는 NO_x 조건에서의 IR 값을 최대 IR (Maximum IR, MIR)로 정의하고 SAPRC-90 메커니즘 (Carter, 1990) 기반의 상자모형을 사용하여 39가지 도심 대기 시나리오에 대해 118가지 VOC 성분들의 MIR 값을 결정하였다. Carter *et al.* (1995)은 스모그챔버 실험과 상자모형 모의를 이용하여 26종의 VOC 성분에 대해 MIR 값을 결정하였으며, Carter (2003)와 Carter (2009)는 각각 SAPRC-99 (Carter, 2000)와 SAPRC-07 (Carter, 2010) 메커니즘에 기반한 상자모형을 사용하여 VOC 성분들의 MIR 값과 그 불확도를 업데이트하였다.

IR 값 또는 MIR 값에 VOC 성분 농도를 곱한 값은 오존 생성 잠재력 (Ozone Formation Potentials: OFP)으로 정의돼 각 성분들의 오존 생성 기여도를 평가하거나 특정 배출원의 총 오존 생성 기여도를 평가하는데 사용되기도 한다 (Duan *et al.*, 2008; Martins and Andrade, 2008; Na *et al.*, 2005).

Zhang *et al.* (2022)은 MIR이 실제 대기 중 상황을 대변하지 않는다는 점을 비판하고 NO_x 농도의 조정 없는 실제 IR 값에 VOC 성분 배출량을 곱하여 구한 “ozone impact”를 모든 성분의 ozone impact의 합으로 나눈 “relative ozone impact” (ROI)를 OFP 대신 사용할 것을 제안하였다. Derwent and Jenkin (1991)은 IR 개념을 확장하여, 긴 체류시간(4~6일) 동안에 걸친 각 성분의 오존 생성 기여도를 에틸렌에 대한 상대적인 값으로 정의하는 광화학오존 생성 잠재력 (Photochemical Ozone Creation Potential, POCP)의 개념을 제안하였다.

Cardelino and Chameides (1995)는 식 (13)을 변형하여 다음과 같이 상대증분반응성 (relative incremental reactivity, RIR)을 정의하고, 관측된 기체상 성분들의 농도 및 기상자료를 입력받아 반복적인 계산을 통해 RIR 값을 결정하는 상자모형 Observation-Based Model (OBM)을 개발하였다.

$$RIR_j = \frac{\frac{P_{O_3-NO}(c_j) - P_{O_3-NO}(c_j - \Delta c_j)}{P_{O_3-NO}(c_j)}}{\frac{\Delta S_j}{S_j}} \quad (14)$$

여기서 RIR_j는 전구체 *j*의 상대증분반응성, S_j는 배출되거나 수송되어 추가된 *j*의 양 (탄소량 기준), ΔS_j는 민감도 분석을 위한 S_j의 변화량, Δc_j는 ΔS_j로 인한 c_j의 변화량, P_{O₃-NO}(c_j)는 오전 7시부터 오후 7시까지 12시간 동안의 오존 생성량과 NO 소모량의 합이다. 이렇게 정의된 RIR은 CSS 기법에서 사용하는 상대 민감도 (식 12)와 상당히 유사하다. NO 농도의 사용 여부나 전구체의 농도 변화 기반인지 배출량 변화 기반인지의 차이점도 존재하지만, 둘 사이의 가장 본질적인

차이는 CSS 기법의 상대 민감도는 VOCs 전체 양에 대한 민감도로서 오존 생성 민감도가 NO_x-limited인지 VOC-limited인지를 판단하기 위한 용도로 사용되는 데 반해, RIR은 VOC 성분별 오존 생성 기여도를 평가하여 가장 우선적으로 저감해야 할 성분을 특정하기 위한 용도로 사용한다는 점이다.

Lee *et al.* (2007)은 Carter *et al.* (1995)이 제안한 IR 개념을 수정하여 농도와 배출량을 함께 0.1%씩 증가시킬 때 그에 따른 오존 농도 변화율을 새로운 방식의 IR로 정의하고, 이를 에틸렌의 IR 값에 대한 상대적인 퍼센트 값으로 변환하여 상대증분반응률이라 정의하였다. 그들은 이렇게 정의한 상대증분반응률이 미국과 유럽에서 각각 개발된 MIR과 POCP보다 한국의 대기 특성을 더 잘 반영한다고 설명하였다. 상자모형을 사용하여 수도권 오존 생성 기여도를 조사한 결과, 톨루엔과 자일렌이 가장 높은 상대증분반응률을 보였으며, 이는 MIR 및 POCP 결과와 일치하였다.

Orlando *et al.* (2010)은 상자모형 OZIPR를 이용해 관측된 VOC 성분 각각에 대해 총 VOCs 농도의 0.2%를 증가시키거나 감소시킬 때 변화하는 오존 농도를 살펴보는 민감도 분석을 수행하여 다음과 같이 양의 증분반응성 IR⁺와 음의 증분반응성 IR⁻ 값을 구한 뒤 둘의 평균값을 증분반응성 IR의 값으로 삼았다. 이렇게 구한 VOC 성분별 IR 값을 비교한 결과 포름알데히드 배출 저감이 가장 효과적인 오존 저감 정책임을 보였다.

$$IR^+ = \frac{\Delta c_{O_3}}{+0.002c_{VOCs}^{base}} \quad (15)$$

$$IR^- = \frac{\Delta c_{O_3}}{-0.002c_{VOCs}^{base}} \quad (16)$$

2.7 EKMA 분석

미국 환경보호청 (US EPA)은 화학수송모델링을 대신하여 보다 간단하게 오존 생성 민감도를 결정하는 방법으로 EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) 기법을 제안하였다 (Whitten, 1983; Dimitriadis,

1977; Meyer Jr *et al.*, 1977). 이 기법에서는 특정 대기 상황에서 오전(6시~9시) VOCs 및 NO_x 농도를 입력자료로 사용하여 하루 중 오존 최대농도를 구하고, VOCs 및 NO_x 입력 농도를 바꿔가면서 같은 모의를 반복적으로 수행한 뒤, 얻어진 결과로부터 오존 최대농도를 VOCs와 NO_x 농도의 2차원 함수로 나타내는 등농도곡선들(isopleths)로 표현하여 전구체 농도 저감이 오존 생성에 미치는 영향을 분석한다. 이 기법을 이용하여 오존 등농도곡선을 그리는 전용 모형 OZIPP (Ozone Isopleth Plotting Package)도 개발되었다(Whitten *et al.*, 1978).

OZIPP 모형은 이후 세부 기능을 업데이트한 연구용 모형 OZIPR (Research-oriented version of OZIPP), Carbon Bond 메커니즘(Whitten *et al.*, 1980)을 채택하여 광화학반응을 더 정교하게 모의할 수 있도록 수정한 OZIPM (Ozone Isopleth Plotting with Optional Mechanisms) 등으로 분화해 발전하였다(Gery and Crouse, 1991; MacGregor and Westberg, 1990; Shafer and Seinfeld, 1986; Gipson, 1984; Killus and Whitten, 1984). 이후, OZIPP 계열 모형들뿐 아니라 다른 상자모형들에서도 EKMA 기법을 적극적으로 사용하여 오존 생성 민감도를 분석하게 되었고(Mozaffar *et al.*, 2021; Hui *et al.*, 2018; Ehlers *et al.*, 2016), 나아가 3차원 화학수송모형에서도 이 기법이 사용되고 있다(Gao *et al.*, 2022; Mao *et al.*, 2022; Ge *et al.*, 2021a, 2021b; Chen *et al.*, 2019). EKMA 기법은 또한 오존 생성 민감도를 판별하는 새로운 방법론을 개발할 때 검증 용도로도 사용되고 있다(e.g. Jin *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2021a).

3. 상자모형을 이용한 대기화학 모의

3장에서는 2장에서 소개한 대기화학 이론을 사용하여 대기화학을 모의한 상자모형 연구 현황에 대해 소개한다.

3.1 광화학반응 모의

대기 중으로 배출된 VOCs를 비롯한 1차 대기오염

물질을 궁극적으로 제거하는 것은 OH를 비롯한 라디칼 성분들이다(Fuentes *et al.*, 2000; Levy, 1971). 그러나 이 라디칼들에 의한 광화학반응 과정에서는 오존을 비롯한 2차 대기오염물질들이 생성돼 또다른 문제를 야기한다. 따라서, 대기 중 라디칼 화학을 이해하는 것은 대기오염 저감을 위해 매우 중요하다. 대기 중 라디칼 화학에 대한 개괄적인 리뷰는 Monks (2005)에 의해 정리된 바 있다.

대기 중 광화학반응을 위해 상자모형을 사용할 경우, 배출, 수송, 확산 등의 영향을 정교하게 고려할 수 없기 때문에 1차 오염물질이나 장수명 성분들의 농도를 정확하게 예측하는 것이 근원적으로 어렵다. 대신, 이런 성분들은 대개 대기 중 농도 측정이 가능하다. 따라서, 많은 상자모형 연구에서 1차 오염물질이나 장수명 성분들의 농도는 모형을 통해 계산하지 않고 관측된 농도가 입력값으로 모형에 제공되는데, 이 값들을 일컬어 constraint라 부른다. 기온이나 풍속 같은 기상 요소들도 필요하다면 constraint로 상자모형에 입력될 수 있다. 상자모형은 이렇게 사용자에게 의해 입력된 constraint를 이용하여 측정이 어려운 라디칼 농도를 계산하고, 이로부터 라디칼 반응도와 산화능력 및 2차 오염물질들의 생성률과 생성량을 계산하는 역할을 수행한다. 즉, 상자모형의 역할은 관측된 사실들(constraint)로부터 관측되지 않은 현상(상세 광화학반응 과정)을 탐구하는 것이다. 3차원 모형과는 다르게, 상자모형의 용도가 ‘예측’이 아니라 ‘진단’이라고 말하는 이유가 여기에 있다.

상자모형을 이용한 광화학반응 연구는 라디칼 성분들에 대한 정확한 관측이 가능해져서 상자모형 계산 결과에 대한 검증이 가능해진 1990년대 이후에 비로소 본격화되었다. 미국 LA 지역에서 수행된 Los Angeles Free Radical Experiment (LAFRE) 캠페인(George *et al.*, 1999), 미국 New York 지역에서 수행된 PM_{2.5} Technology Assessment and Characterization Study (PMTACS) 캠페인(Ren *et al.*, 2003), 미국 Nashville 지역에서 수행된 Southern Oxidants Study (SOS) 캠페인(Martinez *et al.*, 2003), 독일 베를린을 중심으로

도심 및 교외 지역에서 대규모로 수행된 Berlin Ozone Experiment (BERLIOZ) 캠페인 (Volz-Thomas *et al.*, 2003), 멕시코 Mexico City 지역에서 수행된 Mexico City Metropolitan Area 2003 (MCMA-2003) 캠페인 (Shirley *et al.*, 2006) 등에서 관측된 라디칼 및 미량 성분들을 이용한 선구적인 연구들 이후 세계 각국의 대도시를 중심으로 비슷한 연구들이 수행되었다 (e.g., Lu *et al.*, 2019a and references therein).

Emmerson *et al.* (2007)은 영국 런던 근교 Writtle College에서 수행된 Tropospheric ORganic CHemistry experiment (TORCH) 캠페인에서 관측된 장수명 성분들의 농도를 constraint로 이용하여 MCM 메커니즘 기반 상자모형으로 라디칼 농도를 모의하고 이를 관측된 라디칼 농도와 비교하였다. 오존, HONO, 알데하이드의 광분해반응이 주요 라디칼 생성원으로 평가되었고, OH-NO_x 반응과 에어로졸 표면에서의 HO₂ 비균질반응이 주요 라디칼 제거 기작으로 나타났다. 모의된 ChL 값은 2~8 범위로 나타났는데, 오염도가 높은 기간에 ChL도 높은 경향을 보였으며, 특히 NO/NO₂ 비와 높은 선형 상관관계를 보였다.

Hofzumahaus *et al.* (2009)은 중국 Pearl River Delta 지역에서 관측된 라디칼 및 미량 성분들의 농도와 OH 반응도로부터, HO₂와 NO 사이의 반응 (R4)으로 인한 OH 라디칼의 재생성만으로는 관측된 높은 OH 농도가 설명되지 않는다는 결과를 얻고, 이로부터 오존 생성과는 관련 없는 다른 OH 생성 메커니즘 (HO₂ → OH recycling process)의 존재 가능성을 제시하였다. 상자모형 모의를 수행한 결과에서도, HO₂ 농도는 관측 결과를 잘 재현하였으나 OH는 NO 농도가 1 ppb 아래로 떨어지는 경우 일관되게 과소모의되었다. Lu *et al.* (2012)은 RACM 및 MCM v3.1 기반 상자모형을 이용한 후속 연구에서 이 미지의 OH 생성 전구체의 유력한 후보 성분으로 isoprene을 제안하였다. Lu *et al.* (2013)은 비슷한 시기 Beijing 근교에서 관측된 OH, HO₂ 농도 및 OH 반응도 관측 결과 역시 저 NO_x 조건에서 상자모형이 OH 과소모의를 보임을 보고하고, isoprene 말고도 다른 VOC 성분들이 OH recycling

에 기여하고 있을 것으로 추정하였다. 이 연구들의 결과는 VOCs 고농도 및 NO_x 저농도 시 OH 라디칼 농도를 정확히 예측하는 데 현재의 광화학모형이 한계를 갖고 있어 개선이 필요함을 보여주는 사례이다 (Lu *et al.*, 2019a).

Tan *et al.* (2017)은 North China Plain에 위치한 도시 Wangdu에서 2014년 여름에 수집된 OH, HO₂ and RO₂ 농도 및 OH 반응도 관측 결과를 상자모형 모의를 이용하여 해석하였다. 사용된 상자모형 RACM2-LIM1은 RACM version 2 (RACM2) (Goliff *et al.*, 2013) 메커니즘에 Peeters *et al.* (2014, 2009)이 제안한 Leuven Isoprene Mechanism (LIM)이 추가된 모형이다. NO 농도가 1 ppbv를 초과할 때에는 OH 농도 모의 결과가 관측과 잘 일치하였으나 오후에 NO 농도가 300 pptv 미만으로 떨어지면 모형이 관측 대비 최대 2배까지 과소모의하는 반면, RO₂ 농도는 오후에는 비교적 잘 모의되지만 NO 농도가 높은 아침에 최대 10배까지 과소모의되었다. RO₂ 농도의 과소모의는 오존 생성이 20% 가까이 과소모의되는 결과로 이어짐을 보이고, 과산화 라디칼 생성 메커니즘에 대한 연구가 필요함을 지적하였다. 이어지는 연구에서는 겨울철 Beijing 지역에서 수행된 Beijing winter finE particle STudy - Oxidation, Nucleation and light Extinctions (BEST-ONE) 캠페인의 RO_x (=OH+HO₂+RO₂) 라디칼 및 그 전구체들의 농도와 OH 반응도 관측 결과를 바탕으로 상자모형으로 RO_x 농도를 모의한 결과, HO₂ 및 RO₂ 라디칼 농도가 5배 넘게 과소모의되는 것과 적절한 HO₂ 및 RO₂ 농도 예측을 위해서는 NO 농도가 더 높아야 한다는 것을 보고하고, NO_x 고농도 이벤트 시기제상 화학반응에 대한 과학적 이해가 부족함을 지적하였다 (Tan *et al.*, 2018a).

Ma *et al.* (2017)은 Pearl River Delta (PRD) 지역에서 여름철과 가을철에 측정된 NO-NO₂-O₃ 농도로부터 Leighton 상수의 값이 1보다 훨씬 크다는 것을 보이고 라디칼에 의한 오존 생성이 활발한 상태임을 진단하였다. RACM2 기반 상자모형 모의를 통해, 정상 상태 ($\Phi=1$)로부터의 차이의 2/3가량이 과산화 라디

칼에 의한 산화로부터 비롯된 것으로 해석됐고, 염소 화합도 일정 부분 기여도가 있는 것으로 나타났으나, 여전히 모형이 대기 중 오존 생성 잠재력을 충분히 반영하지 못하고 있음이 지적되었다.

Yang *et al.* (2017)은 Beijing과 Heshan 지역에서 관측된 OH 반응도 (식 1)가 계산에 의해 과소예측되는 현상을 설명하기 위해 RACM2 기반 상자모형을 이용하여 누락 OH 반응도의 원인을 분석하였다. 관측되지 않은 OVOCs의 기여가 누락된 것이 과소예측의 원인일 가능성을 제시하였고, 관측된 OH 반응도의 사용이 OPE 값을 21~30% 증가시킨다고 보고하였다.

Gong *et al.* (2018)은 중국의 대표적 거대도시 지역인 Pearl River Delta (PRD) 지역 인근의 산악지방에서 대표적 자연배출 VOC 성분인 isoprene 농도가 다른 삼림지역보다 크게 낮은 대신 isoprene 산화 생성물들의 농도는 높은 이유를 MCM 기반 상자모형을 이용하여 탐구하였다. 주간 OH 농도와 야간 NO₃ 농도가 모두 높게 모의되었고, 이로 인한 대기 산화능력의 증대가 배출된 isoprene의 신속한 산화로 이어지는 것으로 해석하였다. 이는 거대도시의 대기오염이 인근 삼림지역 대기 산화능력에 큰 영향을 미칠 수 있음을 보고한 사례이다.

Tan *et al.* (2019a)은 중국 대도시 4곳(Beijing, Shanghai, Guangzhou, Chongqing)의 도심에서 대기 산화능력을 평가하였다. 측정 시기는 Guangzhou만 가을이고 다른 세 도시는 여름이었으며, 네 곳 모두 NO, NO₂, O₃, CO, VOCs (C2-C11 alkanes, C2-C6 alkenes, and C6-C10 aromatics) 농도와 광분해반응속도 ($j(O^1D)$) 및 기상 파라미터들을 측정하였다. HONO 농도는 측정하지 못해, Elshorbany *et al.* (2012)의 제안에 따라 NO₂ 농도의 2%로 추정하여 사용하였다. 상자모형 RACM2-LIM1을 이용하여 RO_x (OH + HO₂ + RO₂) 라디칼 및 OVOCs 등 2차 생성물들의 농도를 모의하고, RO_x 라디칼의 주요 생성원과 소멸원을 분석하였다. 낮시간대에는 HONO와 O₃의 광분해 반응으로 인한 OH 생성과 HCHO의 광분해반응으로 인한 HO₂ 생성이 라디칼 생성을 주도한 반면, 밤시간

대에는 alkenes의 오존 분해가 주요한 라디칼 생성 반응으로 나타났다. 라디칼 소멸 반응은 NO_x와의 반응으로 인한 소멸이 주를 이루었다. 특히하게도, 네 도시 모두 오존 생성의 63%가 HO₂를 통해 일어났다. 생성된 오존은 반응 R5, R6에 의해 제거되거나, OH, HO₂, alkenes와 반응하여 소멸되며, R15에 의한 NO₂의 소멸 역시 O_x의 소멸을 의미한다. 이들을 모두 더해 구한 오존 제거율($D(O_3)$)을 오존 생성률에서 뺀 순 오존 발생률($P(O_3) - D(O_3)$)을 구했는데, 이 값과 VOCs의 대기산화능력 간 비는 1.5~1.6으로 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타나, 대기산화능력이 순 오존 발생률의 지시자 역할을 할 수 있음을 보여주었다. 관측된 오존 농도의 변화율을 계산하고 여기서 순 오존 발생률을 뺀으로써 확산 및 수송의 영향을 평가하였다. Beijing과 Chongqing은 오존의 순유출만 일어나는 데 반해, Shanghai와 Guangzhou는 각각 오전과 낮시간대에 오존의 순유입도 일어나는 것으로 계산됐는데, 오전에 혼합고의 상승으로 인해 잔류층에서 유입되는 오존의 영향이 가장 큰 것으로 해석되었다. 라디칼 관측의 부재로 인해 이 연구에서 계산된 오존 생성률은 실제 오존 생성률을 과소모의한 결과일 가능성이 큰 것으로 평가되었다.

Ma *et al.* (2019)은 겨울철 Beijing에서 관측된 OH, HO₂, NO, NO₂, HONO, O₃, CO, CH₄, C2-C12 VOCs, HCHO, CH₃CHO 농도 및 기상 상태를 바탕으로 RACM2-LIM1 메커니즘 기반 상자모형 모의를 수행하고, 사용된 메커니즘하에서는 HONO가 가장 중요한 라디칼 생성원으로 나타났음을 보고하였다. 오염물질 고농도 기간 중 OH와 HO₂ 모두 크게 과소모의되었으며 특히 HO₂ 과소모의는 NO 고농도일수록 더 심했는데, 현재까지 알려진 반응들로는 이 과소모의를 해결할 수 없다는 사실로부터 새로운 라디칼 생성원에 대한 추가 연구가 필요함을 주장하였다.

Tan *et al.* (2019b)은 NO 고농도 시 상자모형의 OH 농도 과소모의 현상의 원인을 탐구하기 위해 중국 PRD 지역에서 수행된 PRIDE-PRD2014 캠페인 관측 결과를 분석하였다. 이 관측에서는 OH, HO₂뿐 아니

라 RO₂ 농도까지 측정돼 모든 라디칼의 생성률과 소멸률을 관측 기반으로 계산할 수 있었다. 광분해반응 속도, 기상 파라미터, NO_x, O₃, SO₂, CO, CO₂, CH₄, HONO, HCHO, 비메탄 탄화수소 (non-methane hydrocarbons, NMHCs) 등의 농도가 측정되었다. 상자모형을 이용한 관측 기반 라디칼 수치 계산의 결과로 NO가 없는 상황에서 RO₂를 OH로 변환시키는 화학 프로세스의 존재가 제안되었다. 이 연구는 상자모형 모의 결과의 해석이 새로운 실험의 설계를 위해 사용된 사례이다.

Yang *et al.* (2021a)은 상자모형 RACM2-LIM1을 이용하여 HONO 저감이 오존 OH 라디칼 농도 저감을 통해 오존 생성률 감소에 기여할 수 있음을 보였다. 또한 낮시간 오존 농도와 새벽 HONO 농도 사이에 높은 상관관계가 있음을 보이고, VOCs와 NO_x 농도가 비슷한 두 오존 사례에서 OH 농도가 높았던 쪽이 최대 오존 농도도 더 높았던 이유를 HONO로부터 생성된 OH 라디칼에 의한 대기 중 산화반응의 촉진 때문인 것으로 해석하였다.

Zhu *et al.* (2020)은 MCM v3.3.1 기반 상자모형을 사용하여 중국 Shanghai 지역의 5월~9월 AOC, OH 반응도, ChL을 평가하고 주요 VOC 성분들의 OFP를 비교하였다. AOC가 오존 농도와 높은 상관관계를 보였고, NMHCs, CO, NO₂와의 반응이 OH 반응도의 대부분을 차지하였으며, 특히 alkenes와 OVOCs의 기여도가 높았다. 오염도가 낮을수록 낮은 NO₂ 농도로 인해 ChL 값이 높은 경향을 보였다. 유기성분들의 OFP는 HCHO, toluene, ethylene, m/p-xylene이 가장 높았다.

Yang *et al.* (2021b)은 중국 Chengdu 지역에서 수행된 CHOOSE-2019 캠페인에서 측정된 OH 및 HO₂ 라디칼 농도를 상자모형 RACM2-LIM1을 이용하여 분석하였다. 상자모형으로 모의된 라디칼 농도를 관측된 농도와 비교하는 “result-oriented closure experiment”와 관측된 라디칼 농도 및 OH 반응도를 바탕으로 상자모형이 계산한 라디칼들의 생성속도와 제거속도를 비교하는 “process-oriented closure experiment”

를 수행하였다. NO 농도가 낮을 경우 과소모의되던 OH 라디칼 농도가 OH 재생산 순환에 기여하는 가상의 성분 X를 추가할 경우 (RO₂+X→HO₂; HO₂+X→OH) 관측과 유사한 모의 결과를 보임을 보고하였다. RO_x의 1차 공급원은 HONO, O₃, HCHO의 광분해반응에 의해 주도되는 (76%) 것으로 보고되었다. ChL 값은 NO/NO₂ 비와 높은 상관관계를 보였는데, 도출된 선형회귀식이 Emmerson *et al.* (2007)의 결과와 매우 비슷해서 향후 라디칼 농도 측정이 없는 경우 NO_x 측정 결과만을 이용한 모수화 활용 가능성을 보였다.

Wang *et al.* (2022)은 중국 Guangzhou에서 관측된 OVOC 성분들의 농도를 constraint로 사용하여 상자모형 모의를 수행하였다. 관측된 OVOCs 농도가 constraint로 사용되었을 때 상자모형의 OVOCs 과소모의로 인한 라디칼 및 오존 생성 과소모의의 경향이 현저하게 개선되었다. OVOC 성분들이 총 RO_x 라디칼 생성에 미치는 기여도는 22~44%에 이르러, HONO와 HCHO 기여도와 비슷하거나 더 큰 것으로 나타났다. 또한 관측된 OVOC 성분들의 농도가 constraint로 사용되지 않을 경우 OVOCs 과소모의로 인해 오존 생성 민감도 결과가 달라질 수도 있음을 보임으로써 올바른 오존 정책을 위해 OVOCs 측정이 필수적이라는 결론을 도출하였다.

Li *et al.* (2014b)은 이른 아침 역전층에 의해 혼합층 (mixed layer)과 분리된 residual layer에서의 HONO, NO_x, OH 항공관측 농도를 상자모형으로 재현하기 위해서는 기체상 HONO 생성 반응이 추가되어야 함을 보이고, 누락된 반응 후보로는 HO₂·H₂O+NO₂→HONO 반응이 유력하다고 주장하였다. Liu *et al.* (2019)은 HONO 관련 성분들의 관측 결과를 바탕으로 RACM2 기반 상자모형 모의를 수행하여 North China Plain 교외 지역 (Wangdu)에서 토양 아질산염이 시비 (fertilization) 기간 중 HONO의 주 생성원임을 보였으나, 불확도가 매우 크다고 보고하였다.

Wang *et al.* (2016)은 홍콩에서 관측된 ClNO₂ 농도를 입력자료로 이용하고 Xue *et al.* (2015)이 개발한

chlorine chemistry module을 적용하여 수행한 MCM 기반 상자모형 모의 결과를 토대로, 야간에 N_2O_5 의 비균질반응에 의해 축적된 ClNO_2 가 다음날 오존 생성을 41%까지, 피크 오존 농도를 16%까지 증가시킬 수 있음을 보고하였다. Tham *et al.* (2016) 역시 같은 상자모형을 사용하여 North China Plain 지역에서 ClNO_2 가 오존 생성에 미치는 영향을 분석하였다. 야간에 잔류층(Residual layer)에서 생성된 ClNO_2 가 RO_x 생성을 촉진시킴으로써 대도시 풍하 지역에서 오존 생성을 13%까지 증가시킬 수 있는 것으로 보고되었다.

Jeong *et al.* (2019)은 Korea-United States Air Quality Study (KORUS-AQ) 2016 field campaign 기간 동안 관측된 ClNO_2 , Cl_2 , O_3 , NO , NO_2 , CO , CH_4 , 20가지 NMHCs 농도를 분석하여 ClNO_2 가 수도권 지역의 광화학반응에 미치는 영향을 분석하였다. MATLAB 기반 오픈소스 상자모형 Framework for 0-D Atmospheric Modeling (F0AM) v3.1 (Wolfe *et al.*, 2016)과 MCM v3.3.1 메커니즘을 사용하여 수행한 관측 기반 모의를 통해 염소 라디칼이 촉발하는 광화학반응이 아침 오존 농도를 약 25% 증가시킴을 보고하였다.

Sommariva *et al.* (2021)은 MCM v3.3.1 기반 상자모형 AtChem2 v1.2를 이용해 England 중부 지역의 겨울철 라디칼 화학을 모의하였다. ClNO_2 및 HONO를 포함한 여러 성분들(O_3 , NO_x , CO , CH_4 , VOCs)의 농도 및 NO_2 , HONO, ClNO_2 의 광분해반응 속도 측정 결과가 기상 관측 결과와 함께 상자모형 constraint로 사용되었다. OH 반응도가 상대적으로 낮은 겨울철에는 ClNO_2 로부터 기인한 염소 원자와 HONO로부터 기인한 OH 라디칼이 VOCs 산화와 2차 오염물질 생성에 중요한 역할을 할 수 있음을 보였다.

Lou *et al.* (2022)은 중국 Shanghai 지역 늦가을의 라디칼 화학을 상자모형 RACM2-LIM1-Cl을 이용해 모의하였다. NO , NO_2 , O_3 , CO , VOCs, ClNO_2 농도, 광분해반응 속도 및 기상 관측 데이터가 constraint로 사용되었다. HONO 농도는 Elshorbany *et al.* (2012)의 제안에 따라 NO_2 농도의 2%로 근사하여 모의에 사용

하였다. HONO가 전체 라디칼 생성의 1/3 이상을 차지하는 가장 중요한 라디칼 생성원으로 분석되었으며, 오염도가 높은 경우에는 alkenes의 오존 분해반응도 라디칼 생성에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 선행 연구들의 결과와는 다르게, 늦가을임에도 불구하고 ClNO_2 가 총 라디칼 1차 생성에 미치는 기여도는 1% 미만인 것으로 보고되었다.

3.2 오존 생성 민감도 및 기여도 산출

2장에서 언급한 바와 같이, 오존 전구체들의 오존 생성 민감도와 기여도를 파악하는 가장 직접적인 방법은 광화학모형을 사용하여 전구체 농도나 배출량을 변화시켜 가면서 오존 농도가 어떻게 변해가는지를 살펴보는 것이다. Sillman *et al.* (1990)은 NO_x 와 VOCs 배출량을 0.25~3배로 변화시켜 가면서 2층상자모형(two-layer box model)과 3차원 화학수송모형을 구동하여 광화학반응 수치모의를 수행함으로써 미국 교외 지역의 오존 생성 민감도를 분석하였다. 이 지역의 낮은 NO_x 농도 상황에서는 오존 생성이 VOCs 배출량에 무관하고 NO_x 배출량에 따라 민감하게 변하는 NO_x -limited 상태임을 확인하였다. Kim *et al.* (2008)은 2층상자모형을 이용하여 일본 오사카만의 오존 생성이 VOC-limited이며, 성분으로는 자일렌, 공정으로는 도로 및 인쇄 공정 배출의 기여율이 가장 크다고 보고하였다. Orlando *et al.* (2010)은 상자모형 OZIPR를 이용해 브라질 São Paulo의 오존 생성 민감도를 연구하였다. VOCs 및 NO_x 배출량을 동시에 또는 따로 따로 5, 10, 20, 30% 줄이는 민감도 분석을 통해 São Paulo의 오존 생성률이 VOC-limited이자 NO_x -saturated 특성을 보임을 확인하였다. Lee *et al.* (2013)은 광화학 상자모형을 사용하여 각각 세 가지 다른 환기율 및 NO_2/NO_x 배출비 조건에서 NO_x 및 VOCs 배출량을 0.01 ppb/s~0.30 ppb/s 범위에서 변화시켜가며 도로 협곡에서의 오존 농도의 변화를 모의한 결과, 대부분의 배출 조건에서 NO_x -saturated이자 VOC-limited임을 확인하였다.

Derwent and Jenkin (1991)은 라그랑지안 상자모형

HPTM을 사용해 유럽 지역에서 69종의 탄화수소 성분의 POCP 값을 구하였다. 이후 Derwent *et al.* (1996)은 같은 방법론을 메탄을 포함한 96종의 탄화수소 성분에 확대적용하여, 방향족 및 올레핀 계열의 탄화수소들이 가장 높은 POCP를 가지며, 배출원별로는 자동차 배출의 POCP가 가장 높다는 것을 보고하였다. Derwent *et al.* (2003)도 같은 상자모형을 이용해 중앙 유럽에서 북서유럽으로의 장거리 이동에 따른 광화학 반응의 영향을 연구하였다. 정교하게 성분별로 할당된 VOCs 배출량 자료를 사용하여 123가지 주요 VOC 성분들이 오존 생성에 미치는 영향을 비교함으로써 유럽 대륙 내 장거리 이동 중에 가장 많은 오존을 생성시키는 것은 *n*-butane임을 보였고, 1990년대 북서 유럽에서의 자동차 배출 규제가 오존 피크 농도를 줄이는 데 큰 영향을 주었다는 결론을 내렸다. 이 모형은 이후 20년에 이르는 유럽의 전구체 저감이 영국의 오존 농도에 미친 영향을 분석하는 연구에도 사용되었다(Derwent *et al.*, 2010).

Ehlers *et al.* (2016)은 전형적인 독일 여름철 기상조건과 VOCs 및 NO_x 농도, O_3 및 NO_2 광분해반응 속도 관측 결과 등을 바탕으로 MCM 3.1 기반 상자모형 모의를 수행하여 OH 반응도를 조사하고 EKMA 기법으로 오존 생성 민감도를 분석하였다. 최종 오존 농도를 VOCs 및 NO_x 초기농도에 대한 함수로 나타내는 일반적인 EKMA 기법과는 달리 Ehlers *et al.* (2016)은 오존 생성률을 VOCs 및 NO_x 의 OH 반응도의 함수로 나타내는 등농도곡선을 그려 오존 생성 민감도를 분석하였다. 1994년~2014년 20년 동안 독일 대로변의 VOCs의 OH 반응도와 NO_x 의 OH 반응도 간 비가 원래의 1/7.5로 줄어든 것으로 관측되었고, 이는 NO_x -saturated 특성을 더욱 강화하고 오존 생성을 크게 줄이는 결과로 이어진 것으로 평가되었다.

Lu *et al.* (2019b)은 Beijing 지역의 BEST-ONE 캠페인을 통해 겨울철 연무 기간 동안 수집한 관측자료를 바탕으로 이 기간 동안의 광화학반응 양상을 분석하였다. 연무 기간의 OH 농도는 연무 기간을 통과하면서 활발해진 산화반응의 결과로 초기의 약 1/10 수준

으로 감소하였고 동시에 OH 반응도는 16배로 증가하였다. HO_2 와 NO 사이의 반응과 HONO의 광분해반응이 지속적인 OH 라디칼 공급원의 역할을 하였다. OH 반응도와 식 (3)으로부터 계산한 오존 생성률이 모두 여름철과 비슷하게 높은 수준이며 이는 관측된 활발한 2차 오염물질 생성과 일치하였다. 높은 오존 생성률에 비해, 높은 NO_x 농도로 인한 적정 효과로 인해 오존 농도는 낮았다. RACM2 기반의 상자모형을 사용해 VOCs와 NO_x 농도 저감이 입자상 질산염 및 오존 생성에 미치는 영향을 예측한 결과, VOCs의 저감은 오존과 질산염의 생성을 모두 낮추는 반면 NO_x 만 저감할 때에는 질산염의 생성은 억제되지만 오존 생성은 오히려 증가하는 것으로 나타나, 오존과 질산염의 생성을 동시에 억제하기 위해서는 VOCs와 NO_x 를 동시에 저감해야 할 것으로 보고하였다.

최근 동아시아 지역의 오존 생성 민감도 분석을 위해 가장 활발하게 사용된 상자모형은 반복적인 계산을 통해 RIR 값을 결정하는 기능이 내장된 OBM 모형(Cardelino and Chameides, 1995)이다. 이 모형은 중국 Pearl River Delta 지역 오존 생성률의 전구체 농도에 대한 민감도 분석을 위해 사용되어, 이 지역 오존 생성을 억제하기 위해서는 인위적 VOCs 배출량을 줄이는 것이 가장 효율적인 대책임을 보였다(Shao *et al.*, 2009). Lu *et al.* (2010)은 같은 모형을 사용하여 베이징 지역의 오존 생성을 모의한 결과 VOC-limited 현상과 NO_x -limited 현상이 모두 나타난다고 보고하였으며, HONO가 베이징 지역 오존 생성에 미치는 영향이 크다는 것을 보였다. Li *et al.* (2018)은 Chongqing 지역에서 광범위하게 관측한 VOCs 농도 분포를 토대로 OBM 모형 모의를 수행하여 이 지역 오존 생성이 도심 중앙과 남부 지역은 VOC-limited인 반면 북부 지역은 NO_x -limited 혹은 전이 영역임을 밝혔다. Fan *et al.* (2021)도 OBM 모형과 EKMA 기법을 사용하여 중국 Nanjing 지역의 오존 생성 민감도가 VOC-limited임을 보이고, 뒤이은 VOCs 배출원 할당 연구의 근거를 마련하였다.

Tan *et al.* (2018b)은 상자모형 RACM2-LIM1을 이

용해 North China Plain에 위치한 도시 Wangdu의 오존 생성률과 오존- NO_x -VOCs 민감도를 분석하였다. 기상조건, 광분해반응속도, O_3 , HONO, isoprene, CH_4 , NO_2 농도, VOCs 성분 분포에 대한 입력값으로 관측된 평균값을 사용하여 EKMA 분석을 수행하였다. 이 EKMA 분석에서는 배출이나 이류의 영향 없이 화학반응만에 의한 정상상태 오존 농도를 바탕으로 등농도곡선을 구해 오존 생성 민감도를 파악하였다. EKMA 분석에 따르면, 이 지역 오존 생성은 NO_x -limited 상태임이 밝혀졌다.

Hui *et al.* (2018)은 중국 Wuhan 지역에 RACM2 기반의 상자모형을 이용한 EKMA 기법을 적용하여 이 지역 오존 생성이 VOC-limited 특성을 보임을 보고하였다. 오존 생성 기여도에 있어서는 alkene족이 가장 높은 OFP 값을 보였으며 총 오존 생성량의 48%를 차지했다.

Tan *et al.* (2019a)은 중국 Beijing, Shanghai, Guangzhou, Chongqing에서 상자모형 RACM2-LIM1을 이용하여 주요 1차 오염물질들의 OH 반응도 및 OFP를 평가하였다. 50% 이상의 OH 반응도가 무기물질(CO , NO_x)로 인한 것으로 평가되었다. VOCs 중에서는 농도에서는 가장 높은 분율을 차지한 alkanes 성분들이 OH 반응도 및 OFP 값은 낮은 반면, 방향족 성분들은 상대적으로 낮은 농도에도 불구하고 비교적 큰 OH 반응도 기여율을 보였으며 특히 높은 MIR 값으로 인해 가장 높은 OFP 기여도를 보였다. RB 기법을 사용하여 오존 생성 민감도를 조사했는데, 네 도시 모두에서 $L_N/Q > 0.7$ 인 것으로 나타나 VOC-limited이자 NO_x -saturated 상태에 있음을 암시했다. RIR 기법 역시 사용되었는데, CO 와 VOCs의 RIR 값은 모두 양의 값을 보인 반면 NO_x 의 RIR 값은 음의 값을 보여 RB 기법의 결과를 뒷받침했다. 인위적으로 배출된 VOCs가 가장 높은 RIR 값을 보였으며, 자연발생 VOCs와 CO 의 영향은 작은 것으로 나타났다. OFP 값이 높았던 방향족 화합물과 alkenes 화합물이 RIR 값도 높게 나타나 이들의 배출을 줄이는 것이 가장 적절한 오존 저감 대책임을 보였다. 그러나 NO_x 저감은 오존 저

감에는 역효과를 보이지만 2차 미세먼지(NH_4NO_3) 저감을 위해서는 필요한 것으로 드러나, 오존과 미세먼지의 동시 저감을 위해서는 VOCs와 NO_x 동시 관리가 필요한 것으로 나타났다. 네 도시의 OPE 값은 2.2~3.6으로 비교적 낮았는데, 이 역시 높은 NO_x 농도로 인한 것으로 해석됐다.

Li *et al.* (2020)은 RACM2 기반 상자모형 모의를 토대로 중국 Beijing 지역의 오존 생성 민감도를 분석하였다. EKMA 기법을 통해 조사된 오존 생성 민감도는 VOC-limited로 나타났고, alkene족과 방향족 화합물이 각각 33.1~45.6%와 27.2~45.2%로 가장 높은 오존 생성 기여(OFP 기준)를 보였다.

Qu *et al.* (2020)은 상자모형을 사용한 EKMA 기법을 오존 피크 농도뿐 아니라 오존 피크 시각으로 확장하여 적용하는 시도를 보고하였다. 중국 내 전국적인 상시 대기오염물질 측정망의 관측자료와 3차원모형 모의 결과를 입력자료로 활용하여 다양한 VOCs 및 NO_x 배출 조건에서의 상자모형 모의를 수행하고, 오존 피크 농도와 피크 시각에 대한 등농도곡선을 그려 비교하였다. 오존 피크 시각은 오존 피크 농도에 비해 전이 영역에서 VOCs 및 NO_x 배출량 변화에 더 분명하게 선형적으로 반응하기 때문에 오존 생성 민감도를 판단하기에 유용한 도구가 될 수 있을 것이라고 주장하였다.

Yu *et al.* (2020)은 중국 PRD 지역의 대도시 Shenzhen에서 2018년 10월에 수행된 STudy of the Ozone foRmation Mechanism (STORM) 캠페인 관측 결과를 바탕으로 상자모형 RACM2-LIM1을 이용한 모의를 수행하여 오존 생성 민감도를 분석하였다. RIR 기법과 EKMA 분석을 사용한 진단 결과, 고농도 사례마다 NO_x -limited와 NO_x -saturated 경향이 다르게 나타나 이 지역 오존 정책 결정이 쉽지 않음을 보여주었다.

Liu *et al.* (2021b)은 중국 내 세 지역에서 관측된 O_3 , NO_2 , HCHO, Glyoxal 농도와 상자모형 RACM2-LIM1을 사용하여 HCHO/ NO_2 및 Glyoxal/ NO_2 농도비의 오존 생성 민감도 지시자 특성을 평가하였다. 상자모형 모의로부터 산출된 라디칼 수치로부터 L_N/Q 값을

계산하고, 민감도 분석으로부터 계산한 $d \ln P(O_3)/d \ln c_{NO_x}$ 및 $d \ln P(O_3)/d \ln c_{VOCs}$ 를 L_N/Q , $HCHO/NO_2$, $Glyoxal/NO_2$ 의 함수로 시각화함으로써 $Glyoxal/NO_2$ 가 $HCHO/NO_2$ 와 비슷한 수준의 지시자 특성을 갖는다는 것을 보였다. 기상 요소, 관측된 농도, 모델에 사용된 반응속도상수 등 불확도 요인들을 평가하고, NO_x -limited 및 VOC-limited 영역을 결정하는 기준을 불확도와 함께 제시하였다. 지역에 따라 NO_x -limited 및 VOC-limited 영역을 결정하는 기준이 달라지는 과거 연구 결과들을 검토하고 그 원인 중 하나로 $HCHO/NO_2$ 가 1차 $HCHO$ 배출원의 영향을 받을 수 있다는 점을 지적하였다. $Glyoxal/NO_2$ 의 경우는 1차 배출원의 영향이 상대적으로 작고 $Glyoxal$ 의 측정이 점점 높아가고 있어, $HCHO/NO_2$ 및 $Glyoxal/NO_2$ 농도비를 오존 생성 민감도 지시자로 함께 사용할 것을 제안하였다.

Hui *et al.* (2021)은 중국 Weinan 지역에서 측정된 105가지 VOCs 성분 관측 결과를 바탕으로 RACM2 메커니즘 기반 상자모형 모의를 수행하였다. EKMA 기법으로 분석한 오존 생성 민감도 결과는 이 지역 오존 생성이 전이 영역으로서 오존 저감을 위해서는 VOCs와 NO_x 모두를 감축해야 함을 보여주었다. OFP 값으로 살펴본 오존 생성 기여도는 alkene족 화합물이 가장 높았다.

Mozaffar *et al.* (2021)은 중국 Nanjing 지역의 오존 생성을 MCM v3.2 메커니즘 기반의 상자모형 F0AM v3.2 모의를 이용하여 분석하였다. EKMA 및 RIR 분석은 이 지역이 계절에 관계없이 늘 VOC-limited 영역에 속해 있음을 보여주었다. 방향족과 alkene족이 가장 큰 OH 반응도를 보여, 효과적인 오존 저감을 위해서는 자동차로부터의 방향족 및 alkene족 배출 저감이 필요한 것으로 결론지어졌다.

Zhang *et al.* (2022)은 중국의 두 도시 Shanghai와 Taian에서 관측된 O_3 , NO , NO_2 , VOCs, $HCHO$ 농도와 기상요소 및 O_3 , $HCHO$, $HONO$, NO_2 의 광분해반응속도 데이터를 바탕으로 SAPRC-07 메커니즘(Carter, 2010) 기반 상자모형 모의를 통해 79가지

VOC 성분들의 ROI 값을 평가하였다. 대도시 Shanghai에서는 방향족이, 소도시 Taian에서는 alkene족이 가장 큰 오존 생성 기여도를 보였다.

Liu *et al.* (2022)은 중국 남부의 한 소도시 Yangxin에서 RACM2 메커니즘 기반 상자모형 모의를 통해 오존 광화학반응을 분석하였다. 오존 생성률을 VOCs 및 NO_x 의 OH 반응도의 함수로 나타내는 EKMA 분석 결과는 이 지역 오존 생성 민감도가 풍향에 따라 전이 영역 또는 NO_x -limited 영역에 속해 있음을 보여주었다.

3차원 화학수송모형과 0차원 상자모형을 함께 이용하여 광화학반응 현상을 모의한 연구들도 있다. Lyu *et al.* (2019)은 3차원 화학수송모형 CMAQ과 MCM v3.2 메커니즘 기반 상자모형으로 중국 Jinan 지역의 여름철 오존 생성을 모의하였다. 기상자료, 46가지 VOC 성분, 4가지 OVOC 성분 및 4가지 무기 성분(SO_2 , CO , NO , NO_2) 농도 관측 데이터가 상자모형 constraint로 사용되었다. CMAQ의 IPR 분석 결과는 오존 농도 증가가 주로 광화학반응에 의한 것임을 보였고, 상자모형에 의한 광화학반응 모의 및 EKMA 분석 결과는 평소에는 VOC-limited 영역에 있던 오존 생성 민감도가 오존 고농도 사례 시에는 VOCs/ NO_x 비가 크게 오르면서 전이 영역으로 바뀌고 그 결과 오존 생성이 활발해진 것으로 해석되었다. 이 결과를 바탕으로, 오존 저감을 위해서는 자동차 배출을 줄이는 것이 가장 효과적인 전략으로 제시되었다.

Li *et al.* (2022)은 3차원 모형 CMAQ, EKMA 전용 상자모형 OZIPR와 RACM2 메커니즘 기반의 상세 광화학 상자모형을 이용하여 2018년과 2019년 여름철 중국 산업도시 Lanzhou 지역의 오존 생성을 연구하였다. OZIPR EKMA 분석 결과는 2018년 여름에는 NO_x -limited 영역에 있던 오존 생성 민감도가 2019년 여름에는 VOC-limited 영역으로 바뀌었음을 보였고, 상세 광화학 상자모형 모의 결과 대규모 설비 점검으로 인한 VOCs 배출 저감과 OH 라디칼 농도 감소가 그 원인으로 지목됐다. CMAQ 모의는 이러한 결과를 교차검증하는 데 사용됐다.

3.3 대기화학 메커니즘 비교 평가

대기질 모델링에 사용되는 대기화학 메커니즘에는 매우 많은 종류가 있다. 이 가운데 어떤 메커니즘을 사용하는지에 따라 대기질 모델링의 결과는 경우에 따라 뚜렷하게 달라질 수 있으며, 심지어 같은 계열의 메커니즘도 최신 버전과 구 버전의 사용이 상당한 차이를 가져올 수 있다(Cai *et al.*, 2011; Luecken *et al.*, 2008).

상자모형은 대기화학 메커니즘들을 비교하고 평가하는 데에도 최적의 도구이다. Dunker *et al.* (1984)은 EKMA 전용 상자모형 OZIP에 4가지 기체상 메커니즘을 적용하여 O_3 , NO_2 , PAN 생성 특성이 어떻게 달라지는지 고찰하였다. NO_2 는 메커니즘에 따른 차이가 적은 데 반해 O_3 와 PAN은 사용된 메커니즘에 따라 모의 결과가 크게 달라짐을 보고하였다. Jimenez *et al.* (2003)은 7가지 광화학 메커니즘(LCC, CBM-IV, RADM2, EMEP, RACM, SAPRC-99, CACM)이 상자모형 모의에서 어떤 차이를 가져오는지 분석하였다. 모든 모형들이 비슷한 오존 농도를 예측한 반면, HNO_3 , HO_2 , PAN 등의 농도 예측에 있어서는 뚜렷한 차이를 보인다고 보고하였다. Faraji *et al.* (2008)은 상자모형 모의를 이용해 3차원 화학수송모형들에서 가장 널리 사용되는 SAPRC 계열 메커니즘(SAPRC-99)과 Carbon Bond 계열 메커니즘(CB4)의 오존 모의 결과를 비교하고, 두 메커니즘에서 사용되는 반응속도 상수와 방향족 유기화합물의 lumping 방식의 차이가 경우에 따라 오존 농도 예측에 있어 큰 차이를 낳을 수 있음을 보였다. Emmerson and Evans (2009)는 상자모형을 이용하여 MCM을 비롯한 7가지 메커니즘을 비교하고, 모형 불확도를 줄이기 위한 주요한 문제들로 $N_2O_5 + H_2O$ 반응 고려 여부, PAN 메커니즘, isoprene 메커니즘, 야간 NO_3 농도 모의 정확도의 차이를 제시하였다. Archibald *et al.* (2010)은 화학수송모형에서 널리 사용되는 대표적인 대기화학 메커니즘들을 isoprene 메커니즘의 관점에서 비교하였다. NO와 isoprene 배출량을 변화시켜가며 화학 메커니즘의 차이가 라디칼과 오존 생성에 어떠한 영향을 미치는지

를 상자모형 모의를 통해 분석하였다. 모든 메커니즘이 NO_x 저농도 상황에서 HO_x 농도를 과소모의하고 있음을 보이고, 메커니즘에 포함되지 않은 추가적인 OH 생성원의 존재 가능성을 제시하였다.

Knote *et al.* (2015)은 중규모 CTM에서 사용되는 7가지 대기화학 메커니즘들을 비교하였다. 겨울, 봄/가을, 여름 세 계절을 대표하는 기상 조건 및 배출/침적 조건하에서 상자모형을 사용해 오염물질 농도를 예측하고, 이를 모델들의 평균 결과와 비교하였다. 오존의 diurnal cycle은 모델 간 5% 이내 차이로 비교적 좋은 일치도를 보였으나, 다른 2차 생성물은 물론이고 핵심 라디칼들의 농도와 NO_x , VOCs 농도도 모델 간 큰 차이를 보였으며, 이는 전구체 변동에 대한 오존 생성의 민감도가 어떤 영역에 있는지를 평가하는 예측에서도 20%의 시뮬레이션이 메커니즘 간 다른 결론을 내리는 결과로 이어졌다. 이러한 결과는 2차 오염물질 제어를 위한 대기환경정책을 위해 모델링을 활용할 경우 대기화학 메커니즘의 선택이 큰 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. 특히 BVOCs 및 야간 메커니즘이 개선이 필요한 영역으로 제시되었다.

Derwent (2017)는 상자모형 HPTM을 사용해 MCM v3.3.1 (Jenkin *et al.*, 2015), Carbon Bond (Gery *et al.*, 1989), SAPRC-07 (Carter, 2010)을 포함한 7가지 대기화학 메커니즘을 비교하였다. MCM v3.3.1이 기준 메커니즘으로 사용되었다. 북미 지역을 대표할 수 있는 44개 세트의 환경 조건에서 전구체 배출 저감이 오존 생성률과 OH 농도에 미치는 영향을 비교한 결과, 메커니즘 간 오존 생성률 예측의 유사성에도 불구하고 NO_x 와 VOCs의 30% 저감이 오존 생성률 및 OH 라디칼과 2차 PM 변화에 미치는 영향 예측에는 상당한 차이가 발견되었다. Derwent (2020)는 같은 상자모형을 사용하여 13가지 메커니즘을 VOCs 산화 및 분해와 오존 및 OH 라디칼 생성의 관점에서 비교하였다. 각 메커니즘에서 무기화학 부분을 IUPAC (<http://iupac.pole-ether.fr/>)에서 제공하는 데이터 (Ammann *et al.*, 2013)로 통일시킨 후, 배경 대기에 적합한 조건에서 유기성분들의 증분 증가에 의한 OH 라디칼의 증분

변화를 비교하였다. 대부분의 메커니즘들에서 유기성분들의 증분 증가가 OH 라디칼의 감소를 야기하는 것으로 나타났다. 저분자 알칸족 탄화수소의 OH 반응도 경향은 모든 메커니즘에서 탄소 수가 커질수록 OH 반응도가 커지는 것으로 동일하게 나타났으나, trans but-2-ene의 경우에는 메커니즘마다 최대 5배까지 차이가 났다. Isoprene의 경우에는 모델 간 차이가 크지 않았지만, toluene과 o-xylene의 경우에는 MCM과 다른 메커니즘 간 차이가 컸다. Derwent *et al.* (2021)도 같은 상자모형을 사용해 90곳의 중위도 지역에서 산업화 이전 대기화학과 오존의 기후 영향을 모의하였다. 전구 규모의 기후모형들과 화학수송모형들에서 사용되는 8가지 메커니즘을 사용하여, 4가지 유기성분 메탄, 에탄, 아세톤, 프로판을 미량 추가할 경우 OH 라디칼과 오존의 변화가 각 메커니즘에서 어떻게 나타나는지 비교하였다. 모형 불확도의 가장 큰 원인으로 과산화 라디칼 및 과산화수소 반응들의 반응속도와 생성물 수율의 불확도가 지목됐다.

3.4 최근 상자모형 개발 현황

대부분의 대기화학 모형들이 포트란 언어로 개발되던 관습을 깨고 최근에는 Python이나 MATLAB 같은 새로운 고급 언어를 사용한 상자모형 개발 움직임이 일고 있다. 여기에서는 최근 10년 이내에 발표된 상자모형 개발 사례 세 가지만 간략히 살펴보고자 한다.

Framework for 0-D Atmospheric Modeling (F0AM) (Wolfe *et al.*, 2016)은 1차원 대기화학모형 Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (Wolfe and Thornton, 2011)를 0차원 모형으로 변형하여 만들어진 상자모형 University of Washington Chemical Model (UWCM) (Kaiser *et al.*, 2014)을 개선하여 개발된 모형이다. 포트란으로 작성된 대부분의 기존 상자모형들과 달리 F0AM은 MathWorks사의 소프트웨어 MATLAB으로 작성되었다. MATLAB 자체는 유료 소프트웨어이지만 F0AM은 GNU 일반 공중 사용 허가서(GNU General Public License) 기반의 오픈소스 프로그램으로 배포되고 있다. 모든 사용자 입력자료는 한 개의 스크립

트 파일을 통해 설정되기 때문에 사용자 편의성이 높은 모형이다. MCM v3.3.1 (Jenkin *et al.*, 2015)을 비롯한 모두 6개의 화학 메커니즘을 내장하고 있다.

PyBox (Topping *et al.*, 2018)는 Python 언어로 개발된 상자모형이다. 다른 상자모형들과 다른 PyBox의 특징은 독립적으로 완결된 형태의 상자모형이라기보다는 상자모형 제조기(generator)의 성격을 지닌다는 점이다. PyBox는 MCM 메커니즘으로부터 원하는 화학반응들을 추출해 화학반응 입력 파일로 만들어 사용한다. 또한 자체적으로 상미분방정식 솔버를 갖추고 있는 것이 아니라, Assimulo 패키지 (Andersson *et al.*, 2015)로 제공되는 상미분방정식 솔버 라이브러리와 Fortran-to-Python 변환 도구 F2PY (Peterson, 2009)를 결합하여 사용한다.

AtChem (Sommariva *et al.*, 2020)은 포트란 90/95와 Python 언어로 개발된 상자모형이다. 화학반응을 비롯한 모형 본체는 포트란으로, 입출력 처리를 다루는 인터페이스는 Python으로 작성되었다. 처음에는 웹 상에서 구동되는 프로그램 (AtChem-online)으로 개발되었다가 나중에 오프라인 오픈소스 코드 버전 (AtChem2)으로 수정되어 배포되고 있다. MCM 메커니즘을 기본 화학 메커니즘으로 사용하도록 설계되어 있지만, FACSIMILE (Curtis and Sweetenham, 1987) 포맷과 호환되는 형태이기만 하면 다른 화학 메커니즘도 사용할 수 있도록 되어 있다.

3.5 국내 상자모형 활용 연구 사례

상자모형을 이용한 국내 대류권 오존 연구는 2000년대 초반부터 본격적으로 수행되었다 (Lee *et al.*, 2020). 2000년대 국내 오존 생성 민감도 연구에 가장 널리 사용된 상자모형은 OZIPR이었다. Park and Kim (2002)은 1998년과 1999년 서울에서 고농도 오존 농도가 관측된 세 사례에 대해 상자모형 OZIPR을 적용하여 오존 생성 민감도를 파악하였다. RACM 메커니즘 (Stockwell *et al.*, 1997)을 사용하고 환경부 배출량 및 서울시 도로변측정망의 CO, NO₂ 농도 자료 등을 사용하여 수행한 EKMA 모의 결과는 세 사례 모두

VOCs 저감이 오존 농도 저감에 도움이 되는 반면 NO_x 저감은 오존 저감에 역효과를 가져오는 것으로 예상되었다. Hong *et al.* (2005) 역시 비슷한 방식의 상자모형 OZIPR 모의를 통해 서울 지역 오존 생성 민감도를 조사하였다. 2001년 CAPSS 배출량과 환경부 광화학평가측정망 데이터가 사용되었다. 유기용제와 수송 부문에서 배출되는 VOCs 배출을 줄이는 것이 오존 저감을 위해 가장 효과적인 대책으로 나타났다. Do *et al.* (2007)은 도시대기 측정소와 광화학 측정소 데이터를 활용하여 OZIPR 모형을 이용한 EKMA 모의를 수행하고, 2005년과 2006년 오존 고농도 사례 시 오존 생성 민감도를 조사하였다. 전체적으로 부산 지역의 오존 생성은 VOC-limited 특성을 보였으나 대상 사이트와 사례에 따라서는 NO_x -limited 특성이 나타나기도 했는데, 이는 기상 조건과 지역별 배출환경의 차이에서 비롯된 것으로 풀이되었다. Shin *et al.* (2012)은 국내 6대 대도시(서울, 인천, 부산, 대구, 대전, 광주)에서 low-pass KZ-filter를 이용하여 기상요소의 영향을 배제한 장기 오존 농도 변화 추이를 결정하고, 이를 OZIPR을 이용하여 전구체 배출 변화에 따른 오존 농도 변화와 배경 농도 변화에 따른 오존 농도 변화로 구분하였다. 서울의 경우 배경 농도 변화가 전구체 배출 변화보다 2001년~2008년 오존 농도 증가에 2.5배 더 큰 영향을 미친 것으로 해석되었다. 이상의 연구들은 모두 라그랑지안 상자모형 OZIPR을 사용했음에도 이류의 영향은 고려하지 않아, 사실상 오일러리안 상자모형처럼 사용했던 것으로 보인다.

Shon (2006)은 광정류상태 가정에 기반한 상자모형을 이용한 광화학반응 모의를 통해 2004년 6월 서울 지역 오존 고농도 사례들을 분석하였다. 기상관측 자료와 O_3 , NO_x , NO_y , HONO, CO, CH_4 , VOCs 등의 관측자료를 constraint로 사용한 상자모형 모의 결과는 오존 고농도가 주로 과산화 라디칼 고농도와 관련있음을 보였다. Shon *et al.* (2010)은 같은 상자모형 및 CSS 기법과 RB 기법을 이용하여 광양만권 지역의 오존 생성 민감도를 분석하고, 그 지역 오존 생성이 VOC-limited임을 보였다.

Kim *et al.* (2015)은 동아시아 대도시 근교에서의 HONO 및 isoprene의 영향을 파악하기 위해 2012년 6월 초 서울 근교 태화연구원에서 관측된 CO , NO_x , SO_2 , ozone, HONO, 인위배출 및 자연배출 VOCs 농도를 constraint로 이용하여 대기화학 모의를 수행하였다. MCM v3.2 메커니즘 기반의 상자모형 UWCM (University of Washington chemical box model) v2.1이 사용되었고, isoprene 화학의 영향을 살펴보기 위해 Peeters and Müller (2010) 및 Crounse *et al.* (2011)의 isoprene 메커니즘을 이용한 민감도 분석을 수행하였다. OH 반응도에 있어 관측된 모든 VOC 성분들 중 isoprene이 가장 큰 기여도를 보였다. 관측된 HONO 농도를 constraint로 사용하지 않을 경우 모든 라디칼 농도가 과소모의되는 현상이 발견되었다. 오전 시간대(아침 8시~정오)를 제외하고는 전반적으로 NO_x -limited 오존 생성 민감도를 보였으나 적용된 isoprene 메커니즘과 HONO 농도에 따라 화학 민감도의 정도는 크게 달랐다. RO_2 라디칼 농도가 OVOCs 생성과 높은 양의 상관관계를 보여, OVOCs 관측에 따른 constraint가 없을 경우 OH 반응도와 2차 유기에어로졸 생성이 과소모의될 수 있음을 보였다. 일련의 모형 모의를 통한 민감도 분석 결과는 지역 대기질 개선을 위한 연구에 라디칼 농도 관측을 constraint로 사용하는 것이 시급히 요구됨을 보여주었다.

Kim *et al.* (2018b)은 2015년 5~6월에 수행된 Megacity Air Pollution Studies-Seoul 캠페인 (MAPS-Seoul 2015) 관측 결과를 바탕으로 오존 전구체에 대한 오존 생성 민감도를 분석하였다. CO , NO_x , SO_2 , O_3 , VOCs 농도, OH 반응도, 기상 파라미터, NO_2 광분해속도가 측정되었다. 오존 농도가 높을수록 관측된 NO_x 및 오존 농도로부터 계산한 Leighton 상수 값이 큰 경향이 뚜렷하게 나타났으며, 이는 과산화 라디칼이 오존 생성에 미치는 영향이 컸다는 것을 의미한다. OH 반응도 역시 오존 고농도 시에 높았던 것으로 나타났으며, 관측 기간 내내 오후 시간에 VOC 성분 중 isoprene이 가장 큰 OH 반응도를 보였다. 상자모형 F0AM v3.1과 MCM v3.3.1 메커니즘을 사용한 일련의 수치모의를

통해 OFP를 평가하였다. 수치모의에 사용된 모든 광분해반응 속도상수는 관측된 NO_2 광분해속도 상수에 맞춰 조정하였다. VOCs와 NO_x 의 상대적인 OH 반응도가 오존 생성에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났으며, 오존 고농도 시기는 NO_x 보다는 VOCs의 영향이 더 큰 NO_x -saturated 상태였던 것으로 해석되었다.

Souri *et al.* (2020)은 오존 생성 민감도의 지시자로서 원격관측된 HCHO와 NO_2 의 총적분농도의 비(ratio)의 적합성을 논의하였다. KORUS-AQ 캠페인 기간 동안 서울에서 항공관측한 결과를 바탕으로 상자모형 F0AM v3.1을 이용하여 오존 생성 민감도를 분석하고, $L_N/Q \approx 0.73$ ($L_N/L_{\text{RO}_x} \approx 2.7$)이 NO_x -limited 영역과 VOC-limited 영역을 구분하는 기준이 될 수 있다고 제시하였다. 이를 Geostationary Trace gas and Aerosol Sensor Optimization (GeoTASO) 기기 (Nowlan *et al.*, 2016)로 측정된 HCHO와 NO_2 의 총적분농도 간 관계로 표현하면 $\text{HCHO} = a \times (\text{NO}_2 - b)$ 의 형태가 되는데, 이것이 오존 생성 민감도의 지시자로서 두 총적분농도의 비보다 더 적합하다고 주장하였다.

Schroeder *et al.* (2020)은 KORUS-AQ 캠페인에서 수행된 항공 관측 결과를 constraint로 사용하여 NASA Langley Research Center 광화학 상자모형으로 수치모의를 수행하고 오존 전구체들의 오존 생성 민감도를 분석하였다. O_3 , NO , NO_2 , CO , CH_4 , CH_2O , PAN, H_2O_2 , HNO_3 , VOCs 농도와 기상 파라미터, 광분해반응 속도가 측정되었다. 모든 계산된 성분 농도가 수렴된 일변화를 보일 때까지 수치적분을 수행하는 방식의 상자모형 수치모의를 통해, 라디칼을 비롯한 측정되지 않은 성분들의 일주기 정상상태(diurnal steady-state) 농도를 계산하였다. 이러한 상자모형 모의는 중간 생성물 중 CH_2O 농도는 잘 모의했으나 PAN, H_2O_2 , HNO_3 는 정확하게 모의하지 못했다. H_2O_2 와 HNO_3 모의의 부정확성은 오존 생성 예측에 큰 영향을 미치지 않았으나, 부정확한 PAN 농도 모의는 오존 생성을 40% 과대모의하는 결과를 낳았다. 이로부터 정확한 오존 민감도 분석을 위해서는 가능한 많은 미량 성분들의 농도 관측 결과를 constraint로

사용해야 한다는 점이 강조되었다. 도심에서 외곽으로 갈수록 오존 농도와 오존 생성률은 높아지는 반면 NO_x 농도는 낮아지는 경향을 보여 수도권 지역의 오존 생성이 VOC-limited임을 보였다. C7+ 방향족 화합물이 가장 큰 오존 생성 기여도를 보였으며, isoprene과 알켄족 화합물도 상당한 기여도를 나타냈다.

Kim *et al.* (2020)은 관측된 NO_x 및 VOCs 농도를 바탕으로 KORUS-AQ 기간 동안 오존 생성을 분석하였다. O_3/NO_y , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_y$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_z$, HCHO/NO_y , VOCs/ NO_x 등의 농도비에 근거한 PI 기법의 적용은 KORUS-AQ 기간 동안 서울 오존 생성이 NO_x -saturated이자 VOC-limited 영역이었음을 보여주었다. Trainer *et al.* (1993) 및 Kleinman *et al.* (2002)의 방법론에 따라 12:00~16:00 사이 O_x ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) 농도와 NO_2 농도 사이의 선형회귀 기울기로부터 결정된 OPE 값은 3.1~6.3 범위를 보였다. 중국 남부지역으로부터의 수송 영향이 강하게 나타난 기간 중에 OPE 값이 가장 높았으며, 이 기간 동안 NO_x 농도는 낮은 반면 NO_2/NO_y 비는 높아 OPE가 크고 오존 생성의 NO_x 민감도가 큰 시기의 전형적인 특성을 보였다. MCM v3.3.1 기반의 상자모형 F0AM 모의를 수행하여 NO_x 와 VOCs 배출 저감이 오존 생성에 미치는 영향을 분석한 결과, PI 기법의 결과와 같은 NO_x -saturated, VOC-limited 영역이 진단되었다.

Gil *et al.* (2021)은 KORUS-AQ 기간 동안 오존 생성에 미친 HONO의 영향에 집중하였다. 관측된 HONO 농도는 00:00~05:00 시간대에 가장 높았는데, 오존 고농도 기간 중에 특히 높은 농도를 유지했다. 아침 시간에 HONO로부터 생성된 OH 라디칼도 오존 고농도 기간 중에 50% 더 많은 것으로 나타나, 이른 아침 HONO에 의한 OH 라디칼 생성과 그로 인한 VOCs 산화가 활발한 오존 생성으로 이어지는 것으로 해석되었다. MCM v3.3.1 기반의 상자모형 F0AM 모의 결과와 인공신경 네트워크 모형 모의 결과는 모두 HONO의 주요 생성원이 에어로졸 표면에서 NO_2 의 비균질 반응임을 뒷받침하였다.

4. 상자모형을 활용한 광화학반응 연구 방향에 대한 제언

3.5절에서 살펴본 바와 같이 국내에서 상자모형을 이용한 광화학반응 연구는 그 역사가 오래지 않고 발표된 논문 수도 많지 않으며, 그중 상당수의 연구는 해외 기관에 소속된 연구자들에 의해 수행되었다. 이는 국내 모델링 연구자들이 주로 3차원 화학수송모델링 연구에 집중하는 경향과 관련이 있어 보인다. 그러나, 갈수록 오존을 비롯한 2차 대기오염물질들의 중요성이 높아지고 2차 대기오염 억제에 위해 전구체 배출 관리를 위한 과학적 이해 증진의 필요성이 높아지는 상황에서 광화학반응에 초점을 맞춘 상자모형의 적극적 활용이 절실하게 요구되고 있는 상황이다.

이러한 요구에 응답하기 위해 최근 상자모형 OCABOX가 개발되었다. OCABOX는 3차원 화학수송모형 CMAQ을 0차원 모형으로 변환하고 관측된 농도 값들을 constraint로 활용하는 모듈을 추가함으로써 개발되었다. OCABOX를 이용한 예비 실험의 결과는 수도권 대기오염에 2차 오염물질들의 영향이 매우 중요할 수 있다는 것과 상자모형의 효과적 활용을 위해 보다 다양한 관측자료의 확보가 절실하다는 것을 보여주었다(Lee *et al.*, 2022). 그 실험 결과와 이 지면을 통해 살펴본 상자모형 활용 연구 현황에 대한 분석을 토대로, 향후 상자모형을 활용한 국내 대기 광화학반응 연구 방향을 제시해 보고자 한다.

먼저, OH 라디칼을 비롯한 라디칼 성분들과 미량 성분들의 농도 측정이 필요하다. Lu *et al.* (2019a)은 라디칼 화학에 대한 과학적 이해를 증진시키기 위해 필요한 노력으로 신뢰할 수 있는 라디칼 측정 시스템 구축과 라디칼 생성원과 소멸원을 정량화할 수 있는 종합적 필드 연구를 꼽았다. 대기화학 분야 선진국들 뿐 아니라 중국에서도 최근 라디칼 성분들의 측정과 이를 활용한 상자모형 모의를 통해 대기 중 광화학반응 경로를 활발하게 연구하고 있다(Yang *et al.*, 2021b; Lu *et al.*, 2019a; Ma *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019b, 2017; Li *et al.*, 2014b; Hofzumahaus *et al.*, 2009; Shirley *et al.*,

2006; Martinez *et al.*, 2003). 특히 OH 라디칼은 대류권에서 가장 중요한 옥시던트로서 대기 중 광화학반응을 이해하는 데 열쇠가 되는 성분이다(Seinfeld and Pandis, 2016). 과산화 라디칼(HO_2 , RO_2) 농도의 측정도 상자모형의 검증과 오존 생성물의 정확한 산정을 위해 필요하다. 또한 HONO, HCHO, N_2O_5 , ClNO_2 , OVOCs, BVOCs 등 라디칼 및 오존 생성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 성분들(Sommariva *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021b; Ma *et al.*, 2019; Seinfeld and Pandis, 2016; Ehhalt, 1999)에 대한 상세 측정도 필요하다.

다음으로는 지역별로 오존 생성 특성을 파악하고 지역맞춤형 오존 관리 정책을 도출하기 위한 연구를 추진할 필요가 있다. Lee *et al.* (2020)은 국내 광화학 오존 연구의 현황을 정리하고, 앞으로의 연구 방향 중 하나로 오존 기준 미달성 지역에서의 오존 연구 수행을 꼽았다. 특히 오존의 경우 미세먼지보다 지역적 특성과 변동성이 더 크게 나타나기 때문에 보다 정밀한 배출자료의 확보와 라디칼 화학에 대한 연구가 지역별로 본격화되어야 함이 강조되었다. 지역 특성을 고려한 오존 생성 민감도 분석은 상자모형이 가지는 가장 큰 강점인데도 불구하고, 국내 상자모형 연구의 부족으로 이 분야 연구 성과는 아직 많지 않은 실정이다. 주의할 점은, 전구체의 배출량 변화가 오존과 2차 미세먼지 저감에 반대의 영향을 미치는 경우도 있기 때문에(Tan *et al.*, 2019a), 지역맞춤형 정책 마련을 위해 상자모형 모의를 이용할 경우 오존과 미세먼지를 함께 고려하는 연구를 수행할 필요가 있다.

마지막으로, 대기 측정 및 스모그챔버 실험 연구자들과 모델링 연구자들 간의 긴밀한 협업이 필요하다. 상자모형은 측정 결과를 활용하여 대기 중에서 일어나는 현상을 진단하는 도구이기 때문에, 현재 진행되고 있는 관측 연구들의 현황을 정확히 파악하여 이를 효과적으로 활용하는 일이 매우 중요하다. 또한, 상자모형의 활용도를 높이기 위해 어떤 성분들의 관측이 요구되고 있는지를 측정 전문가들에게 전달하는 일도 무척 중요하다. 이러한 연구자들 간의 협업이 원활하게 이루어지기 위해서는 각 분야의 연구자들이 정기

적으로 모여서 서로의 연구 현황을 공유하는 기회를 자주 가질 필요가 있다.

References

- Andersson, C., Führer, C., Åkesson, J. (2015) Assimulo: A unified framework for ODE solvers, *Mathematics and Computers in Simulation*, 116, 26-43.
- Ammann, M., Cox, R.A., Crowley, J.N., Jenkin, M.E., Mellouki, A., Rossi, M.J., Troe, J., Wallington, T.J. (2013) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VI - heterogeneous reactions with liquid substrates, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8045-8228. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8045-2013>
- Archibald, A.T., Jenkin, M.E., Shallcross, D.E. (2010) An isoprene mechanism intercomparison, *Atmospheric Environment*, 44(40), 5356-5364. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.016>
- Atkinson, R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmospheric Environment, Part A, General Topics*, 24(1), 1-41. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90438-5](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90438-5)
- Blanchard, C.L. (2000) Ozone process insights from field experiments - Part III: extent of reaction and ozone formation, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2035-2043. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00458-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00458-6)
- Blanchard, C.L., Lurmann, F.W., Roth, P.M., Jeffries, H.E., Korc, M. (1999) The use of ambient data to corroborate analyses of ozone control strategies, *Atmospheric Environment*, 33(3), 369-381. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00223-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00223-4)
- Cai, C., Kelly, J.T., Avise, J.C., Kaduwela, A.P., Stockwell, W.R. (2011) Photochemical modeling in California with two chemical mechanisms: model intercomparison and response to emission reductions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(5), 559-572. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.5.559>
- Cantrell, C.A., Lind, J.A., Shetter, R.E., Calvert, J.G., Goldan, P.D., Kuster, W., Fehsenfeld, F.C., Montzka, S.A., Parrish, D.D., Williams, E.J. (1992) Peroxy radicals in the ROSE experiment: Measurement and theory, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D18), 20671-20686. <https://doi.org/10.1029/92JD01727>
- Cantrell, C.A., Shetter, R.E., Calvert, J.G., Eisele, F.L., Williams, E., Baumann, K., Brune, W.H., Stevens, P.S., Mather, J.H. (1997) Peroxy radicals from photostationary state deviations and steady state calculations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment at Idaho Hill, Colorado, 1993, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D5), 6369-6378. <https://doi.org/10.1029/96JD01703>
- Cantrell, C.A., Shetter, R.E., Lind, J.A., McDaniel, A.H., Calvert, J.G., Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Buhr, M.P., Trainer, M. (1993a) An improved chemical amplifier technique for peroxy radical measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D2), 2897-2909. <https://doi.org/10.1029/92JD02842>
- Cantrell, C.A., Shetter, R.E., Calvert, J.G., Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Goldan, P.D., Kuster, W., Williams, E.J., Westberg, H.H., Allwine, G. (1993b) Peroxy radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D10), 18355-18366. <https://doi.org/10.1029/93JD01794>
- Cardelino, C.A., Chameides, W.L. (1995) An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(3), 161-180.
- Carter, W.P.L. (1990) A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmospheric Environment*, 24A(3), 481-518. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.061>
- Carter, W.P.L. (1994) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Air & Waste*, 44(7), 881-899. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467290>
- Carter, W.P.L. (2000) Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment, California Air Resources Board, pp. 95-308.
- Carter, W.P.L. (2003) The SAPRC-99 Chemical Mechanism and Updated VOC Reactivity Scales. <https://intra.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>
- Carter, W.P.L. (2009) Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, Riverside, CA, Open File Rep. California Air Resources Board Contract 07-339, 339pp.
- Carter, W.P.L. (2010) Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 44(40), 5324-5335.
- Carter, W.P.L., Atkinson, R. (1987) An experimental study of incremental hydrocarbon reactivity, *Environmental Science & Technology*, 21(7), 670-679. <https://doi.org/10.1021/es00161a008>
- Carter, W.P.L., Atkinson, R. (1989) Computer modeling study of

- incremental hydrocarbon reactivity, *Environmental Science & Technology*, 23(7), 864-880. <https://doi.org/10.1021/es00065a017>
- Carter, W.P.L., Pierce, J.A., Luo, D., Malkina, I.L. (1995) Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds, *Atmospheric Environment*, 29(18), 2499-2511. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00149-5](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00149-5)
- Chang, K., 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>
- Chang, T.Y., Chock, D.P., Nance, B.I., Winkler, S.L. (1997) A photochemical extent parameter to aid ozone air quality management, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2787-2794. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00086-1)
- Chang, T.Y., Rudy, S.J. (1990) Ozone-forming potential of organic emissions from alternative-fueled vehicles, *Atmospheric Environment*, 24(9), 2421-2430. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90335-K](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90335-K)
- Chen, X., Situ, S., Zhang, Q., Wang, X., Sha, C., Zhou, L., Wu, L., Wu, L., Ye, L., Li, C. (2019) The synergetic control of NO₂ and O₃ concentrations in a manufacturing city of southern China, *Atmospheric Environment*, 201, 402-416. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.021>
- Chock, D.P., Heuss, J.M. (1987) Urban ozone and its precursors, *Environmental Science & Technology*, 21(12), 1146-1153. <https://doi.org/10.1021/es00165a001>
- Choi, Y., Kim, H., Tong, D., Lee, P. (2012) Summertime weekly cycles of observed and modeled NO_x and O₃ concentrations as a function of satellite-derived ozone production sensitivity and land use types over the Continental United States, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(14), 6291-6307. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6291-2012>
- Choi, Y., Souri, A.H. (2015a) Chemical condition and surface ozone in large cities of Texas during the last decade: Observational evidence from OMI, CAMS, and model analysis, *Remote Sensing of Environment*, 168, 90-101. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2015.06.026>
- Choi, Y., Souri, A.H. (2015b) Seasonal behavior and long-term trends of tropospheric ozone, its precursors and chemical conditions over Iran: A view from space, *Atmospheric Environment*, 106, 232-240. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.012>
- Cohen, A.J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H.R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R. (2017) Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, 389(10082), 1907-1918. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6)
- Crounse, J.D., Paulot, F., Kjaergaard, H.G., Wennberg, P.O. (2011) Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(30), 13607-13613. <https://doi.org/10.1039/C1CP21330J>
- Curtis, A.R., Sweetenham, W.P. (1987) FACSIMILE/CHECKMAT user's manual, Harwell, UK.
- Dang, R., Liao, H. (2019) Radiative forcing and health impact of aerosols and ozone in China as the consequence of clean air actions over 2012-2017, *Geophysical Research Letters*, 46(21), 12511-12519. <https://doi.org/10.1029/2019GL084605>
- Daum, P.H., Kleinman, L., Imre, D.G., Nunnermacker, L.J., Lee, Y., Springston, S.R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J. (2000) Analysis of the processing of Nashville urban emissions on July 3 and July 18, 1995, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D7), 9155-9164. <https://doi.org/10.1029/1999JD900997>
- Derwent, R. (2017) Intercomparison of chemical mechanisms for air quality policy formulation and assessment under North American conditions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67(7), 789-796. <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1292969>
- Derwent, R.G. (2020) Representing organic compound oxidation in chemical mechanisms for policy-relevant air quality models under background troposphere conditions, *Atmosphere*, 11(2), 171. <https://doi.org/10.3390/atmos11020171>
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E. (1991) Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmospheric Environment*, 25(8), 1661-1678. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90025-3)
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. (1996) Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 30(2), 181-199. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00303-G](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00303-G)
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J., Simmonds, P.G., Passant, N.R., Dollard, G.J., Dumitrescu, P., Kent, A. (2003) Photochemical ozone formation in north west Europe and its control, *Atmospheric Environment*, 37(14), 1983-1991. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00031-1)

- Derwent, R.G., Parrish, D.D., Archibald, A.T., Deushi, M., Bauer, S.E., Tsigaridis, K., Shindell, D., Horowitz, L.W., Khan, M.A.H., Shallcross, D.E. (2021) Intercomparison of the representations of the atmospheric chemistry of pre-industrial methane and ozone in earth system and other global chemistry-transport models, *Atmospheric Environment*, 248, 118248. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118248>
- Derwent, R.G., Witham, C.S., Utembe, S.R., Jenkin, M.E., Passant, N.R. (2010) Ozone in Central England: the impact of 20 years of precursor emission controls in Europe, *Environmental Science & Policy*, 13(3), 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2010.02.001>
- Dimitriadis, B. (1977) Oxidant control strategies. Part I. Urban oxidant control strategy derived from existing smog chamber data, *Environmental Science & Technology*, 11(1), 80-88. <https://doi.org/10.1021/es60124a009>
- Do, W., Lee, H., Jung, W. (2007) A numerical simulation of high ozone episode using OZIPR in Busan, *Journal of Environmental Science International*, 16(8), 985-994. <https://doi.org/10.5322/JES.2007.16.8.985>
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., Hao, J. (2008) Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88(1), 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.09.004>
- Duncan, B.N., Yoshida, Y., Olson, J.R., Sillman, S., Martin, R.V., Lam-sal, L., Hu, Y., Pickering, K.E., Retscher, C., Allen, D.J. (2010) Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation, *Atmospheric Environment*, 44(18), 2213-2223. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.010>
- Dunker, A.M., Kumar, S., Berzins, P.H. (1984) A comparison of chemical mechanisms used in atmospheric models, *Atmospheric Environment*, 18(2), 311-321. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90105-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90105-7)
- Ehhalt, D.H. (1999) Photooxidation of trace gases in the troposphere, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(24), 5401-5408. <https://doi.org/10.1039/A905097C>
- Ehlers, C., Klemp, D., Rohrer, F., Mihelcic, D., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A. (2016) Twenty years of ambient observations of nitrogen oxides and specified hydrocarbons in air masses dominated by traffic emissions in Germany, *Faraday Discussions*, 189, 407-437. <https://doi.org/10.1039/C5FD00180C>
- Elshorbany, Y.F., Steil, B., Brühl, C., Lelieveld, J. (2012) Impact of HONO on global atmospheric chemistry calculated with an empirical parameterization in the EMAC model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20), 9977-10000. <https://doi.org/10.5194/acp-12-9977-2012>
- Emmerson, K.M., Carslaw, N., Carslaw, D.C., Lee, J.D., McFiggans, G., Bloss, W.J., Gravestock, T., Heard, D.E., Hopkins, J., Ingham, T. (2007) Free radical modelling studies during the UK TORCH Campaign in Summer 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(1), 167-181. <https://doi.org/10.5194/acp-7-167-2007>
- Emmerson, K.M., Evans, M.J. (2009) Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5), 1831-1845. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1831-2009>
- Fan, M., Zhang, Y., Lin, Y., Li, L., Xie, F., Hu, J., Mozaffar, A., Cao, F. (2021) Source apportionments of atmospheric volatile organic compounds in Nanjing, China during high ozone pollution season, *Chemosphere*, 263, 128025. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128025>
- Faraji, M., Kimura, Y., McDonald-Buller, E., Allen, D. (2008) Comparison of the carbon bond and SAPRC photochemical mechanisms under conditions relevant to southeast Texas, *Atmospheric Environment*, 42(23), 5821-5836. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.048>
- Feng, Z., Kobayashi, K., Li, P., Xu, Y., Tang, H., Guo, A., Paoletti, E., Calatayud, V. (2019) Impacts of current ozone pollution on wheat yield in China as estimated with observed ozone, meteorology and day of flowering, *Atmospheric Environment*, 217, 116945. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116945>
- Fleming, Z.L., Cooper, O.R., Von Schneidmesser, E., Malley, C.S., Cooper, O.R., Pinto, J.P., Colette, A., Xu, X., Simpson, D., Schultz, M.G. (2018) Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 12. <https://doi.org/10.1525/elementa.273>
- Frost, G.J., Trainer, M., Allwine, G., Buhr, M.P., Calvert, J.G., Cantrell, C.A., Fehsenfeld, F.C., Goldan, P.D., Herwehe, J., Hübler, G. (1998) Photochemical ozone production in the rural southeastern United States during the 1990 Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D17), 22491-22508. <https://doi.org/10.1029/98JD00881>
- Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W. (2000) Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81(7), 1537-1575.

- Gao, Y., Yan, F., Ma, M., Ding, A., Liao, H., Wang, S., Wang, X., Zhao, B., Cai, W., Su, H. (2022) Unveiling the dipole synergic effect of biogenic and anthropogenic emissions on ozone concentrations, *Science of The Total Environment*, 818, 151722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151722>
- Ge, S., Wang, S., Xu, Q., Ho, T. (2021a) CAMx simulations of the control of anthropogenic emissions on the reduction of ozone formation in Southeast Texas of USA, *Atmospheric Pollution Research*, 12(7), 101114. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101114>
- Ge, S., Wang, S., Zhang, J., Xu, Q., Ho, T. (2021b) Ozone pollution control strategies examined by Empirical Kinetics Modeling Approach over the Beaumont-Port Arthur region in Texas of USA, *Atmospheric Pollution Research*, 12(1), 403-413. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.09.021>
- George, L.A., Hard, T.M., O'Brien, R.J. (1999) Measurement of free radicals OH and HO₂ in Los Angeles smog, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D9), 11643-11655. <https://doi.org/10.1029/1998JD100113>
- Gery, M.W., Crouse, R.R. (1991) User's guide for executing OZIPR, Citeseer, Research Triangle Park, NC.
- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., Dodge, M.C. (1989) A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D10), 12925-12956. <https://doi.org/10.1029/JD094iD10p12925>
- Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., Platt, U. (2001) Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D8), 8013-8025.
- Gil, J., Kim, J., Lee, M., Lee, G., Ahn, J., Lee, D.S., Jung, J., Cho, S., Whitehill, A., Szykman, J. (2021) Characteristics of HONO and its impact on O₃ formation in the Seoul Metropolitan Area during the Korea-US Air Quality study, *Atmospheric Environment*, 247, 118182. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118182>
- Gipson, G.L. (1984) Guideline for using the carbon-bond mechanism in city specific EKMA, US EPA, Research Triangle Park, NC, Open File Rep. EPA-450/4-84-005.
- Goliff, W.S., Stockwell, W.R., Lawson, C.V. (2013) The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2, *Atmospheric Environment*, 68, 174-185. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.038>
- Gong, D., Wang, H., Zhang, S., Wang, Y., Liu, S.C., Guo, H., Shao, M., He, C., Chen, D., He, L., Zhou, L., Morawska, L., Zhang, Y., Wang, B. (2018) Low-level summertime isoprene observed at a forested mountaintop site in southern China: implications for strong regional atmospheric oxidative capacity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19), 14417-14432. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14417-2018>
- Hidy, G.M. (2000) Ozone process insights from field experiments Part I: Overview, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2001-2022. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00456-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00456-2)
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y. (2009) Amplified trace gas removal in the troposphere, *Science*, 324(5935), 1702-1704. <https://doi.org/10.1126/science.1164566>
- Hong, Y., Lee, S., Han, J., Lee, S., Kim, S., Kim, Y. (2005) A study on the reduction of photochemical ozone concentration using OZIPR in Seoul area, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 14(3), 117-126.
- Hui, L., Liu, X., Tan, Q., Feng, M., An, J., Qu, Y., Zhang, Y., Jiang, M. (2018) Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China, *Atmospheric Environment*, 192, 55-71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.042>
- Hui, L., Ma, T., Gao, Z., Gao, J., Wang, Z., Xue, L., Liu, H., Liu, J. (2021) Characteristics and sources of volatile organic compounds during high ozone episodes: a case study at a site in the eastern Guanzhong Plain, China, *Chemosphere*, 265, 129072. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129072>
- Jenkin, M.E., Young, J.C., Rickard, A.R. (2015) The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(20), 11433-11459. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11433-2015>
- Jeong, D., Seco, R., Gu, D., Lee, Y., Nault, B.A., Knote, C.J., McGee, T., Sullivan, J.T., Jimenez, J.L., Campuzano-Jost, P. (2019) Integration of airborne and ground observations of nitryl chloride in the Seoul metropolitan area and the implications on regional oxidation capacity during KORUS-AQ 2016, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(19), 12779-12795. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12779-2019>
- Jeong, Y., Lee, H.W., Jeon, W. (2020) Regional differences of primary meteorological factors impacting O₃ variability in South Korea, *Atmosphere*, 11(1), 74. <https://doi.org/10.3390/atmos11010074>
- Jimenez, P., Baldasano, J.M., Dabdub, D. (2003) Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling, *Atmospheric Environment*, 37(30), 4179-4194. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00567-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00567-3)

- Jin, J., Zhu, Y., Jang, J., Wang, S., Xing, J., Chiang, P., Fan, S., Long, S. (2021) Enhancement of the polynomial functions response surface model for real-time analyzing ozone sensitivity, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 15(2), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1323-0>
- Jin, X., Fiore, A.M., Murray, L.T., Valin, L.C., Lamsal, L.N., Duncan, B., Folkert Boersma, K., De Smedt, I., Abad, G.G., Chance, K. (2017) Evaluating a space-based indicator of surface ozone-NOx-VOC sensitivity over midlatitude source regions and application to decadal trends, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(19), 10439-10461. <https://doi.org/10.1002/2017JD026720>
- Jin, X., Holloway, T. (2015) Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the Ozone Monitoring Instrument, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(14), 7229-7246. <https://doi.org/10.1002/2015JD023250>
- Johnson, G.M. (1984) A simple model for predicting the ozone concentration of ambient air, in: *Proceedings of the 8th International Clean Air Conference*, Melbourne, Australia, 715-731.
- Jung, H., Moon, B., Wie, J. (2018) Seasonal changes in surface ozone over South Korea, *Heliyon*, 4(1), e00515. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00515>
- Kaiser, J., Li, X., Tillmann, R., Acir, I., Holland, F., Rohrer, F., Wegener, R., Keutsch, F.N. (2014) Intercomparison of Hantzsch and fiber-laser-induced-fluorescence formaldehyde measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(6), 1571-1580.
- Kalsoom, U., Wang, T., Ma, C., Shu, L., Huang, C., Gao, L. (2021) Quadrennial variability and trends of surface ozone across China during 2015-2018: A regional approach, *Atmospheric Environment*, 245, 117989. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117989>
- Killus, J.P., Whitten, G.Z. (1984) Technical discussions relating to the use of the carbon bond mechanism in OZIPM/EKMA, US EPA, Research Triangle Park, NC, Open File Rep. EPA-450/4-84-009.
- Kim, D., Kim, J., Oh, J., Sen, P. (2008) A case study on emission management for reducing photochemical pollution over the Osaka bay area, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 44(4), 341-349.
- Kim, H., Gil, J., Lee, M., Jung, J., Whitehill, A., Szykman, J., Lee, G., Kim, D., Cho, S., Ahn, J. (2020) Factors controlling surface ozone in the Seoul Metropolitan Area during the KORUS-AQ campaign, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 8, 46. <https://doi.org/10.1525/elementa.444>
- Kim, J., Ghim, Y.S., Han, J., Park, S., Shin, H., Lee, S., Kim, J., Lee, G. (2018a) Long-term trend analysis of Korean air quality and its implication to current air quality policy on ozone and PM₁₀, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 1-15. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.1.001>
- Kim, J., Lee, J., Han, J., Choi, J., Kim, D., Park, J., Lee, G. (2021) Long-term Assessment of Ozone Nonattainment Changes in South Korea Compared to US, and EU Ozone Guidelines, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 15(4), 20-32. <https://doi.org/10.5572/ajae.2021.098>
- Kim, S., Guenther, A., Apel, E. (2013) Quantitative and qualitative sensing techniques for biogenic volatile organic compounds and their oxidation products, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(7), 1301-1314. <https://doi.org/10.1039/C3EM00040K>
- Kim, S., Jeong, D., Sanchez, D., Wang, M., Seco, R., Blake, D., Meinardi, S., Barletta, B., Hughes, S., Jung, J., Kim, D., Lee, G., Lee, M., Ahn, J., Lee, S., Cho, G., Sung, M., Lee, Y., Park, R. (2018b) The controlling factors of photochemical ozone production in Seoul, south Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 18(9), 2253-2261. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.11.0452>
- Kim, S., Kim, S.-Y., Lee, M., Shim, H., Wolfe, G. M., Guenther, A.B., He, A., Hong, Y., Han, J. (2015) Impact of isoprene and HONO chemistry on ozone and OVOC formation in a semirural South Korean forest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4357-4371. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4357-2015>
- Kim, S., Sanchez, D., Wang, M., Seco, R., Jeong, D., Hughes, S., Barletta, B., Blake, D.R., Jung, J., Kim, D. (2016) OH reactivity in urban and suburban regions in Seoul, South Korea - an East Asian megacity in a rapid transition, *Faraday Discussions*, 189, 231-251. <https://doi.org/10.1039/C5FD00230C>
- Kim, Y.P., Lee, G. (2018) Trend of air quality in Seoul: Policy and science, *Aerosol and Air Quality Research*, 18(9), 2141-2156.
- Kirchner, F., Jeanneret, F., Clappier, A., Krüger, B., van den Bergh, H., Calpini, B. (2001) Total VOC reactivity in the planetary boundary layer: 2. A new indicator for determining the sensitivity of the ozone production to VOC and NOx, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D3), 3095-3110. <https://doi.org/10.1029/2000JD900603>
- Kleinman, L., Lee, Y., Springston, S.R., Lee, J.H., Nunnermacker, L., Weinstein-Lloyd, J., Zhou, X., Newman, L. (1995) Peroxy radical concentration and ozone formation rate

- at a rural site in the southeastern United States, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D4), 7263-7273. <https://doi.org/10.1029/95JD00215>
- Kleinman, L.I. (2000) Ozone process insights from field experiments - part II: Observation-based analysis for ozone production, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 2023-2033. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00457-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00457-4)
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee, J.H., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Sillman, S. (1997) Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 24(18), 2299-2302. <https://doi.org/10.1029/97GL02279>
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Weinstein-Lloyd, J., Rudolph, J. (2001) Sensitivity of ozone production rate to ozone precursors, *Geophysical Research Letters*, 28(15), 2903-2906. <https://doi.org/10.1029/2000GL012597>
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Weinstein-Lloyd, J., Rudolph, J. (2002) Ozone production efficiency in an urban area, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23), 4733. <https://doi.org/10.1029/2002JD002529>
- Knote, C., Tuccella, P., Curci, G., Emmons, L., Orlando, J.J., Madronich, S., Baró, R., Jiménez-Guerrero, P., Luecken, D., Hogrefe, C. (2015) Influence of the choice of gas-phase mechanism on predictions of key gaseous pollutants during the AQMEII phase-2 intercomparison, *Atmospheric Environment*, 115, 553-568. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.066>
- Kovacs, T.A., Brune, W.H. (2001) Total OH loss rate measurement, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39(2), 105-122. <https://doi.org/10.1023/A:1010614113786>
- Lapina, K., Henze, D.K., Milford, J.B., Travis, K. (2016) Impacts of foreign, domestic, and state-level emissions on ozone-induced vegetation loss in the United States, *Environmental Science & Technology*, 50(2), 806-813. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04887>
- Lee, G., Park, J.H., Koh, M.S., Lee, M., Han, J.S., Kim, J.C. (2020) Current status and future directions of tropospheric photochemical ozone studies in Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 419-441. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.4.419>
- Lee, H., Kim, D., Yeo, M., Kim, Y., Jung, C.H., Cho, S., Park, J.H., Shin, H.J., Park, S.H. (2022) A Box-Model Simulation of the Formation of Inorganic Ionic Particulate Species and Their Air Quality Implications in Republic of Korea, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 16(4), 54-79. <https://doi.org/10.5572/ajae.2022.119>
- Lee, J.H., Han, J.S., Yun, H.K., Cho, S.Y. (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. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2007.23.3.286>
- Lee, K., Kwak, K., Park, S., Baik, J. (2013) Sensitivity of ozone to NOx and VOCs in a street canyon, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(3), 307-316. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.3.307>
- Lei, W., Zavala, M., De Foy, B., Volkamer, R., Molina, L.T. (2008) Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(24), 7571-7581. <https://doi.org/10.5194/acp-8-7571-2008>
- Levy, H. (1971) Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173(3992), 141-143. <https://doi.org/10.1126/science.173.3992.141>
- Li, J., Lu, K., Lv, W., Li, J., Zhong, L., Ou, Y., Chen, D., Huang, X., Zhang, Y. (2014a) Fast increasing of surface ozone concentrations in Pearl River Delta characterized by a regional air quality monitoring network during 2006-2011, *Journal of Environmental Sciences*, 26(1), 23-36. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60377-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60377-0)
- Li, J., Zhai, C., Yu, J., Liu, R., Li, Y., Zeng, L., Xie, S. (2018) Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China, *Science of The Total Environment*, 627, 1442-1452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.010>
- Li, Q., Su, G., Li, C., Liu, P., Zhao, X., Zhang, C., Sun, X., Mu, Y., Wu, M., Wang, Q. (2020) An investigation into the role of VOCs in SOA and ozone production in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 720, 137536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137536>
- Li, X., Rohrer, F., Hofzumahaus, A., Brauers, T., Häseler, R., Bohn, B., Broch, S., Fuchs, H., Gomm, S., Holland, F., Jäger, J., Kaiser, J., Keutsch, F.N., Lohse, I., Lu, K., Tillmann, R., Wegener, R., Wolfe, G.M., Mentel, T.F., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A. (2014b) Missing gas-phase source of HONO inferred from Zeppelin measurements in the troposphere, *Science*, 344(6181), 292-296. <https://doi.org/10.1126/science.1248999>
- Li, Y., Li, J., Yang, Z., Chen, T., Wang, J., Ma, J., Gao, H., Huang, T. (2022) The transition from a nitrogen oxides-limited regime to a volatile organic compounds-limited regime in the petrochemical industrialized Lanzhou

- City, China, *Atmospheric Research*, 269, 106035. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106035>
- Lim, C.C., Hayes, R.B., Ahn, J., Shao, Y., Silverman, D.T., Jones, R.R., Garcia, C., Bell, M.L., Thurston, G.D. (2019) Long-term exposure to ozone and cause-specific mortality risk in the United States, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 200(8), 1022-1031. <https://doi.org/10.1164/rccm.201806-1161OC>
- Lin, X., Trainer, M., Liu, S.C. (1988) On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93(D12), 15879-15888. <https://doi.org/10.1029/JD093iD12p15879>
- Lindsay, R.W., Richardson, J.L., Chameides, W.L. (1989) Ozone trends in Atlanta, Georgia: Have emission controls been effective?, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 39(1), 40-43. <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466505>
- Liu, C., Zhang, L., Wen, Y., Shi, K. (2021a) Sensitivity analysis of O₃ formation to its precursors-Multifractal approach, *Atmospheric Environment*, 251, 118275. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118275>
- Liu, J., Li, X., Tan, Z., Wang, W., Yang, Y., Zhu, Y., Yang, S., Song, M., Chen, S., Wang, H., Lu, K., Zeng, L., Zhang, Y. (2021b) Assessing the ratios of formaldehyde and glyoxal to NO₂ as indicators of O₃-NO_x-VOC sensitivity, *Environmental Science & Technology*, 55(16), 10935-10945. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07506>
- Liu, S.C., Trainer, M., Fehsenfeld, F.C., Parrish, D.D., Williams, E.J., Fahey, D.W., Hübler, G., Murphy, P.C. (1987) Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D4), 4191-4207. <https://doi.org/10.1029/JD092iD04p04191>
- Liu, Y., Lu, K., Li, X., Dong, H., Tan, Z., Wang, H., Zou, Q., Wu, Y., Zeng, L., Hu, M., Min, K., Kecorius, S., Wiedensohler, A., Zhang, Y. (2019) A comprehensive model test of the HONO sources constrained to field measurements at rural North China Plain, *Environmental Science & Technology*, 53(7), 3517-3525. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06367>
- Liu, Y., Qiu, P., Li, C., Li, X., Ma, W., Yin, S., Yu, Q., Li, J., Liu, X. (2022) Evolution and variations of atmospheric VOCs and O₃ photochemistry during a summer O₃ event in a county-level city, Southern China, *Atmospheric Environment*, 272, 118942. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118942>
- Lou, S., Holland, F., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Fuchs, H., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., Wang, W., Hofzumahaus, A. (2010) Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta - China in summer 2006: measurement and model results, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22), 11243-11260. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11243-2010>
- Lou, S., Tan, Z., Gan, G., Chen, J., Wang, H., Gao, Y., Huang, D., Huang, C., Li, X., Song, R., Wang, H., Wang, M., Wang, Q., Wu, Y., Huang, C. (2022) Observation based study on atmospheric oxidation capacity in Shanghai during late-autumn: Contribution from nitryl chloride, *Atmospheric Environment*, 271, 118902. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118902>
- Lu, K., Guo, S., Tan, Z., Wang, H., Shang, D., Liu, Y., Li, X., Wu, Z., Hu, M., Zhang, Y. (2019a) Exploring atmospheric free-radical chemistry in China: the self-cleansing capacity and the formation of secondary air pollution, *National Science Review*, 6(3), 579-594. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwy073>
- Lu, K., Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Tan, Z., Wang, H., Zhang, L., Schmitt, S.H., Rohrer, F., Bohn, B., Broch, S., Dong, H., Gkatzelis, G.I., Hohaus, T., Holland, F., Li, X., Liu, Y., Liu, Y., Ma, X., Novelli, A., Schlag, P., Shao, M., Wu, Y., Wu, Z., Zeng, L., Hu, M., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Zhang, Y. (2019b) Fast photochemistry in wintertime haze: consequences for pollution mitigation strategies, *Environmental Science & Technology*, 53(18), 10676-10684. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02422>
- Lu, K., Zhang, Y., Su, H., Brauers, T., Chou, C.C., Hofzumahaus, A., Liu, S.C., Kita, K., Kondo, Y., Shao, M., Wahner, A., Wang, J., Wang, X., Zhu, T. (2010) Oxidant (O₃ + NO₂) production processes and formation regimes in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D7), D07303. <https://doi.org/10.1029/2009JD012714>
- Lu, K.D., Hofzumahaus, A., Holland, F., Bohn, B., Brauers, T., Fuchs, H., Hu, M., Häseler, R., Kita, K., Kondo, Y. (2013) Missing OH source in a suburban environment near Beijing: observed and modelled OH and HO₂ concentrations in summer 2006, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(2), 1057-1080. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1057-2013>
- Lu, K.D., Rohrer, F., Holland, F., Fuchs, H., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Häseler, R., Hu, M., Kita, K. (2012) Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3), 1541-1569.
- Lu, X., Hong, J., Zhang, L., Cooper, O.R., Schultz, M.G., Xu, X., Wang, T., Gao, M., Zhao, Y., Zhang, Y. (2018) Severe surface ozone pollution in China: a global perspective, *Envi-*

- ronmental Science & Technology Letters, 5(8), 487-494. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00366>
- Luecken, D.J., Phillips, S., Sarwar, G., Jang, C. (2008) Effects of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB4 chemical mechanism on model predictions: Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations, *Atmospheric Environment*, 42(23), 5805-5820. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.056>
- Lyu, X., Wang, N., Guo, H., Xue, L., Jiang, F., Zeren, Y., Cheng, H., Cai, Z., Han, L., Zhou, Y. (2019) Causes of a continuous summertime O₃ pollution event in Jinan, a central city in the North China Plain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(5), 3025-3042. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3025-2019>
- Ma, X., Tan, Z., Lu, K., Yang, X., Liu, Y., Li, S., Li, X., Chen, S., Novelli, A., Cho, C., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y. (2019) Winter photochemistry in Beijing: Observation and model simulation of OH and HO₂ radicals at an urban site, *Science of the Total Environment*, 685, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.329>
- Ma, Y., Lu, K., Chou, C.C.-K., Li, X., Zhang, Y. (2017) Strong deviations from the NO-NO₂-O₃ photostationary state in the Pearl River Delta: Indications of active peroxy radical and chlorine radical chemistry, *Atmospheric Environment*, 163, 22-34. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.012>
- MacGregor, L., Westberg, H. (1990) The effect of NMOC and ozone aloft on modeled urban ozone production and control strategies, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 40(10), 1372-1377. <https://doi.org/10.1080/10473289.1990.10466788>
- Mao, J., Yan, F., Zheng, L., You, Y., Wang, W., Jia, S., Liao, W., Wang, X., Chen, W. (2022) Ozone control strategies for local formation-and regional transport-dominant scenarios in a manufacturing city in southern China, *Science of The Total Environment*, 813, 151883. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151883>
- Martin, R.V., Fiore, A.M., Van Donkelaar, A. (2004) Space-based diagnosis of surface ozone sensitivity to anthropogenic emissions, *Geophysical Research Letters*, 31(6). <https://doi.org/10.1029/2004GL019416>
- Martinez, M., Harder, H., Kovacs, T.A., Simpas, J.B., Bassis, J., Leshner, R., Brune, W.H., Frost, G.J., Williams, E.J., Stroud, C.A. (2003) OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D19). <https://doi.org/10.1029/2003JD003551>
- Martins, L.D., Andrade, M.d.F. (2008) Ozone formation potentials of volatile organic compounds and ozone sensitivity to their emission in the megacity of São Paulo, Brazil, *Water, Air, and Soil Pollution*, 195(1), 201-213. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9740-x>
- McKeen, S.A., Mount, G., Eisele, F., Williams, E., Harder, J., Goldan, P., Kuster, W., Liu, S.C., Baumann, K., Tanner, D. (1997) Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D5), 6467-6493. <https://doi.org/10.1029/96JD03322>
- Meyer Jr, E.L., Summerhays, J.P., Freas, W. (1977) Uses, Limitations, and Technical Basis of Procedures for Quantifying Relationships between Photochemical Oxidants and Precursors, Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC, Research Triangle Park, NC, Open File Rep. EPA-450/2-77-021a.
- Milford, J.B., Gao, D., Sillman, S., Blossey, P., Russell, A.G. (1994) Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D2), 3533-3542. <https://doi.org/10.1029/93JD03224>
- Monks, P.S. (2005) Gas-phase radical chemistry in the troposphere, *Chemical Society Reviews*, 34(5), 376-395. <https://doi.org/10.1039/B307982C>
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E. (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>
- Mozaffar, A., Zhang, Y., Lin, Y., Xie, F., Fan, M., Cao, F. (2021) Measurement report: High contributions of halocarbon and aromatic compounds to atmospheric volatile organic compounds in an industrial area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(23), 18087-18099. <https://doi.org/10.5194/acp-21-18087-2021>
- Na, K., Moon, K., Kim, Y.P. (2005) Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul, *Atmospheric Environment*, 39(30), 5517-5524. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.005>
- National Research Council (1991) Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, The National Academies Press, Washington, DC.
- Nowlan, C.R., Liu, X., Leitch, J.W., Chance, K., González Abad, G., Liu, C., Zoogman, P., Cole, J., Delker, T., Good, W. (2016)

- Nitrogen dioxide observations from the Geostationary Trace gas and Aerosol Sensor Optimization (GeoTASO) airborne instrument: Retrieval algorithm and measurements during DISCOVER-AQ Texas 2013, *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(6), 2647-2668. <https://doi.org/10.5194/amt-9-2647-2016>
- Orlando, J.P., Alvim, D.S., Yamazaki, A., Corr  a, S.M., Gatti, L.V. (2010) Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area, *Science of The total environment*, 408(7), 1612-1620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.060>
- Park, J.Y., Kim, Y.P. (2002) On the optimum ozone control strategy in Seoul: case studies using OZIPR, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(5), 427-433.
- Parrish, D.D., Trainer, M., Williams, E.J., Fahey, D.W., Hübler, G., Eubank, C.S., Liu, S.C., Murphy, P.C., Albritton, D.L., Fehsenfeld, F.C. (1986) Measurements of the NO_x-O₃ photostationary state at Niwot Ridge, Colorado, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91(D5), 5361-5370. <https://doi.org/10.1029/JD091iD05p05361>
- Peeters, J., M  ller, J., Stavrakou, T., Nguyen, V.S. (2014) Hydroxyl radical recycling in isoprene oxidation driven by hydrogen bonding and hydrogen tunneling: The upgraded LIM1 mechanism, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(38), 8625-8643. <https://doi.org/10.1021/jp5033146>
- Peeters, J., M  ller, J. (2010) HO_x radical regeneration in isoprene oxidation via peroxy radical isomerisations. II: experimental evidence and global impact, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14227-14235. <https://doi.org/10.1039/C0CP00811G>
- Peeters, J., Nguyen, T.L., Vereecken, L. (2009) HO_x radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(28), 5935-5939. <https://doi.org/10.1039/B908511D>
- Peterson, P. (2009) F2PY: a tool for connecting Fortran and Python programs, *International Journal of Computational Science and Engineering*, 4(4), 296-305.
- Qu, H., Wang, Y., Zhang, R., Li, J. (2020) Extending Ozone-Precursor Relationships in China From Peak Concentration to Peak Time, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(22), e2020JD033670. <https://doi.org/10.1029/2020JD033670>
- Ren, X., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R.L., Oliger, A., Simpao, J.B., Brune, W.H., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., He, Y. (2003) OH and HO₂ chemistry in the urban atmosphere of New York City, *Atmospheric Environment*, 37(26), 3639-3651. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00459-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00459-X)
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Kajii, Y. (2005) Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 39(22), 8847-8852. <https://doi.org/10.1021/es049457p>
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Watanabe, K., Yoshioka, A., Wakazono, Y., Kanaya, Y., Kajii, Y. (2004) Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Review of Scientific Instruments*, 75(8), 2648-2655. <https://doi.org/10.1063/1.1775311>
- Schroeder, J.R., Crawford, J.H., Ahn, J., Chang, L., Fried, A., Walega, J., Weinheimer, A., Montzka, D.D., Hall, S.R., Ullmann, K. (2020) Observation-based modeling of ozone chemistry in the Seoul metropolitan area during the Korea-United States Air Quality Study (KORUS-AQ), *Elementa: Science of the Anthropocene*, 8, 3. <https://doi.org/10.1525/elementa.400>
- Schroeder, J.R., Crawford, J.H., Fried, A., Walega, J., Weinheimer, A., Wisthaler, A., M  ller, M., Mikoviny, T., Chen, G., Shook, M., Blake, D.R., Tonnesen, G.S. (2017) New insights into the column CH₂O/NO₂ ratio as an indicator of near-surface ozone sensitivity, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(16), 8885-8907. <https://doi.org/10.1002/2017JD026781>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Seo, J., Park, D.R., Kim, J.Y., Youn, D., Lim, Y.B., Kim, Y. (2018) Effects of meteorology and emissions on urban air quality: a quantitative statistical approach to long-term records (1999-2016) in Seoul, South Korea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(21), 16121-16137. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16121-2018>
- Shafer, T.B., Seinfeld, J.H. (1986) Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog - II. Sensitivity of EKMA to chemical mechanism and input parameters, *Atmospheric Environment*, 20 (3), 487-499. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90089-2)
- Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., Tang, X., Zhang, J., Zhong, L., Wang, B. (2009) Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production, *Journal of Environmental Management*, 90(1), 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.008>
- Shin, H.J., Cho, K.M., Han, J.S., Kim, J.S., Kim, Y.P. (2012) The effects of precursor emission and background concentration changes on the surface ozone concentration over Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 12(1), 93-103. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.09.0141>

- Shirley, T.R., Brune, W.H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Lamb, B. (2006) Atmospheric oxidation in the Mexico city metropolitan area (MCMA) during April 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9), 2753-2765. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2753-2006>
- Shon, Z. (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.
- Shon, Z., Song, S., Lee, G. (2010) Photochemical analysis of ozone levels in the Gulf of Gwangyang in the spring and summer of 2009, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 26(2), 161-176. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2010.26.2.161>
- Sillman, S. (1995) The use of NO_y, H₂O₂, and HNO₃ as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D7), 14175-14188. <https://doi.org/10.1029/94JD02953>
- Sillman, S., He, D., Cardelino, C., Imhoff, R.E. (1997) The use of photochemical indicators to evaluate ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity: Case studies from Atlanta, New York, and Los Angeles, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(10), 1030-1040. <https://doi.org/10.1080/10962247.1997.11877500>
- Sillman, S., Logan, J.A., Wofsy, S.C. (1990) The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95(D2), 1837-1851. <https://doi.org/10.1029/JD095iD02p01837>
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J.N., Lelieveld, J. (2008) The Comparative Reactivity Method - a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(8), 2213-2227. <https://doi.org/10.5194/acp-8-2213-2008>
- Sinha, V., Williams, J., Diesch, J.M., Drewnick, F., Martinez, M., Harder, H., Regelin, E., Kubistin, D., Bozem, H., Hosaynali-Beygi, Z., Fischer, H., Andres-Hernandez, M.D., Kartal, D., Adame, J.A., Lelieveld, J. (2012) Constraints on instantaneous ozone production rates and regimes during DOMINO derived using in-situ OH reactivity measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(15), 7269-7283. <https://doi.org/10.5194/acp-12-7269-2012>
- Sommariva, R., Cox, S., Martin, C., Borońska, K., Young, J., Jimack, P.K., Pilling, M.J., Matthaios, V.N., Nelson, B.S., Newland, M.J. (2020) AtChem (version 1), an open-source box model for the Master Chemical Mechanism, *Geoscientific Model Development*, 13(1), 169-183.
- Sommariva, R., Crilley, L.R., Ball, S.M., Cordell, R.L., Hollis, L.D.J., Bloss, W.J., Monks, P.S. (2021) Enhanced wintertime oxidation of VOCs via sustained radical sources in the urban atmosphere, *Environmental Pollution*, 274, 116563. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116563>
- Souri, A.H., Choi, Y., Jeon, W., Woo, J., Zhang, Q., Kurokawa, J. (2017) Remote sensing evidence of decadal changes in major tropospheric ozone precursors over East Asia, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(4), 2474-2492. <https://doi.org/10.1002/2016JD025663>
- Souri, A.H., Nowlan, C.R., Wolfe, G.M., Lamsal, L.N., Miller, C.E.C., Abad, G.G., Janz, S.J., Fried, A., Blake, D.R., Weinheimer, A.J. (2020) Revisiting the effectiveness of HCHO/NO₂ ratios for inferring ozone sensitivity to its precursors using high resolution airborne remote sensing observations in a high ozone episode during the KORUS-AQ campaign, *Atmospheric Environment*, 224, 117341. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117341>
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S. (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D22), 25847-25879. <https://doi.org/10.1029/97JD00849>
- Tan, Z., Fuchs, H., Lu, K., Hofzumahaus, A., Bohn, B., Broch, S., Dong, H., Gomm, S., Häseler, R., He, L. (2017) Radical chemistry at a rural site (Wangdu) in the North China Plain: observation and model calculations of OH, HO₂ and RO₂ radicals, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(1), 663-690. <https://doi.org/10.5194/acp-17-663-2017>
- Tan, Z., Lu, K., Dong, H., Hu, M., Li, X., Liu, Y., Lu, S., Shao, M., Su, R., Wang, H., Wu, Y., Wahner, A., Zhang, Y. (2018b) Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO_x-VOC sensitivities, *Science Bulletin*, 63(16), 1067-1076. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.07.001>
- Tan, Z., Lu, K., Hofzumahaus, A., Fuchs, H., Bohn, B., Holland, F., Liu, Y., Rohrer, F., Shao, M., Sun, K., Wu, Y., Zeng, L., Zhang, Y., Zou, Q., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Zhang, Y. (2019b) Experimental budgets of OH, HO₂, and RO₂ radicals and implications for ozone formation in the Pearl River Delta in China 2014, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(10), 7129-7150. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7129-2019>
- Tan, Z., Lu, K., Jiang, M., Su, R., Wang, H., Lou, S., Fu, Q., Zhai, C., Tan, Q., Yue, D., Chen, D., Wang, Z., Xie, S., Zeng, L., Zhang, Y. (2019a) Daytime atmospheric oxidation

- capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: a case study based on box model simulation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6), 3493-3513. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3493-2019>
- Tan, Z., Rohrer, F., Lu, K., Ma, X., Bohn, B., Broch, S., Dong, H., Fuchs, H., Gkatzelis, G.I., Hofzumahaus, A., Holland, F., Li, X., Liu, Y., Liu, Y., Novelli, A., Shao, M., Wang, H., Wu, Y., Zeng, L., Hu, M., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Zhang, Y. (2018a) Wintertime photochemistry in Beijing: observations of ROx radical concentrations in the North China Plain during the BEST-ONE campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16), 12391-12411. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12391-2018>
- Tham, Y.J., Wang, Z., Li, Q., Yun, H., Wang, W., Wang, X., Xue, L., Lu, K., Ma, N., Bohn, B., Li, X., Kecorius, S., Größ, J., Shao, M., Wiedensohler, A., Zhang, Y., Wang, T. (2016) Significant concentrations of nitryl chloride sustained in the morning: investigations of the causes and impacts on ozone production in a polluted region of northern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(23), 14959-14977. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14959-2016>
- Thornton, J.A., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C., Martinez, M., Harder, H., Brune, W.H., Williams, E.J., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Hall, S.R. (2002) Ozone production rates as a function of NOx abundances and HOx production rates in the Nashville urban plume, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D12), ACH 7-17. <https://doi.org/10.1029/2001JD000932>
- Topping, D., Connolly, P., Reid, J. (2018) PyBox: An automated box-model generator for atmospheric chemistry and aerosol simulations, *Journal of Open Source Software*, 3(28), 755. <https://doi.org/https://doi.org/10.21105/joss.00755>
- Trainer, M., Hsie, E.Y., McKeen, S.A., Tallamraju, R., Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Liu, S.C. (1987) Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D10), 11879-11894. <https://doi.org/10.1029/JD092D10p11879>
- Trainer, M., Parrish, D.D., Buhr, M.P., Norton, R.B., Fehsenfeld, F.C., Anlauf, K.G., Bottenheim, J.W., Tang, Y.Z., Wiebe, H.A., Roberts, J.M. (1993) Correlation of ozone with NOy in photochemically aged air, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D2), 2917-2925. <https://doi.org/10.1029/92JD01910>
- Turner, M.C., Jerrett, M., Pope III, C.A., Krewski, D., Gapstur, S.M., Diver, W.R., Beckerman, B.S., Marshall, J.D., Su, J., Crouse, D.L., Burnett, R.T. (2016) Long-term ozone exposure and mortality in a large prospective study, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 193(10), 1134-1142. <https://doi.org/10.1164/rccm.201508-1633OC>
- Unger, N., Bond, T.C., Wang, J.S., Koch, D.M., Menon, S., Shindell, D.T., Bauer, S. (2010) Attribution of climate forcing to economic sectors, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(8), 3382-3387. <https://doi.org/10.1073/pnas.0906548107>
- Volz-Thomas, A., Geiss, H., Hofzumahaus, A., Becker, K. (2003) Introduction to special section: Photochemistry experiment in BERLIOZ, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D4). <https://doi.org/10.1029/2001JD002029>
- Wang, T., Tham, Y.J., Xue, L., Li, Q., Zha, Q., Wang, Z., Poon, S.C.N., Dubé, W.P., Blake, D.R., Louie, P.K.K., Luk, C.W.Y., Tsui, W., Brown, S.S. (2016) Observations of nitryl chloride and modeling its source and effect on ozone in the planetary boundary layer of southern China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(5), 2476-2489. <https://doi.org/10.1002/2015JD024556>
- Wang, W., Yuan, B., Peng, Y., Su, H., Cheng, Y., Yang, S., Wu, C., Qi, J., Bao, F., Huangfu, Y. (2022) Direct observations indicate photodegradable oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) as larger contributors to radicals and ozone production in the atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(6), 4117-4128. <https://doi.org/10.5194/acp-22-4117-2022>
- Whitten, G.Z. (1983) The chemistry of smog formation: A review of current knowledge, *Environment International*, 9(6), 447-463. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(83\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0160-4120(83)90003-X)
- Whitten, G.Z., Hogo, H., Dodge, M.C. (1978) User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package, US EPA, Research Triangle Park, NC, Open File Rep. EPA-600/8-78-014a.
- Whitten, G.Z., Hogo, H., Killus, J.P. (1980) The carbon-bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog, *Environmental Science & Technology*, 14(6), 690-700. <https://doi.org/10.1021/es60166a008>
- Wolfe, G.M., Marvin, M.R., Roberts, S.J., Travis, K.R., Liao, J. (2016) The framework for 0-D atmospheric modeling (FOAM) v3.1, *Geoscientific Model Development*, 9(9), 3309-3319. <https://doi.org/10.5194/gmd-9-3309-2016>
- Wolfe, G.M., Thornton, J.A. (2011) The chemistry of atmosphere-forest exchange (CAFÉ) model - Part 1: Model description and characterization, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(1), 77-101.

- Xue, L.K., Saunders, S.M., Wang, T., Gao, R., Wang, X.F., Zhang, Q.Z., Wang, W.X. (2015) Development of a chlorine chemistry module for the Master Chemical Mechanism, *Geoscientific model development*, 8(10), 3151-3162. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-3151-2015>
- Yang, X., Lu, K., Ma, X., Liu, Y., Wang, H., Hu, R., Li, X., Lou, S., Chen, S., Dong, H., Wang, F., Wang, Y., Zhang, G., Li, S., Yang, S., Yang, Y., Kuang, C., Tan, Z., Chen, X., Qiu, P., Zeng, L., Xie, P., Zhang, Y. (2021b) Observations and modeling of OH and HO₂ radicals in Chengdu, China in summer 2019, *Science of The Total Environment*, 772, 144829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144829>
- Yang, Y., Li, X., Zu, K., Lian, C., Chen, S., Dong, H., Feng, M., Liu, H., Liu, J., Lu, K., Lu, S., Ma, X., Song, D., Wang, W., Yang, S., Yang, X., Yu, X., Zhua, Y., Zeng, L., Tane, Q., Zhang, Y. (2021a) Elucidating the effect of HONO on O₃ pollution by a case study in southwest China, *Science of The Total Environment*, 756, 144127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144127>
- Yang, Y., Shao, M., Keßel, S., Li, Y., Lu, K., Lu, S., Williams, J., Zhang, Y., Zeng, L., Nölscher, A.C., Wu, Y., Wang, X., Zheng, J. (2017) How the OH reactivity affects the ozone production efficiency: case studies in Beijing and Heshan, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(11), 7127-7142. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7127-2017>
- Yoshino, A., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Matsunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J. (2012) Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmospheric Environment*, 49, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.029>
- Yu, D., Tan, Z., Lu, K., Ma, X., Li, X., Chen, S., Zhu, B., Lin, L., Li, Y., Qiu, P., Yang, X., Liu, Y., Wang, H., He, L., Huang, X., Zhang, Y. (2020) An explicit study of local ozone budget and NOx-VOCs sensitivity in Shenzhen China, *Atmospheric Environment*, 224, 117304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117304>
- Zhang, C., Song, Y., Wang, H., Zeng, L., Hu, M., Lu, K., Xie, S., Carter, W.P.L. (2022) Observation-based estimations of relative ozone impacts by using volatile organic compounds reactivities, *Environmental Science & Technology Letters*, 9, 10-15. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00835>
- Zhu, J., Wang, S., Wang, H., Jing, S., Lou, S., Saiz-Lopez, A., Zhou, B. (2020) Observationally constrained modeling of atmospheric oxidation capacity and photochemical reactivity in Shanghai, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(3), 1217-1232. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1217-2020>

Authors Information

박성훈 (순천대학교 환경공학과 교수) (shpark@scnu.ac.kr)