

총 설

## 2차 무기 에어로졸 연구를 위한 상자모형의 적용: 질산염 생성을 중심으로

# Box Model Applications for Secondary Inorganic Aerosol: A Review Focused on Nitrate Formation

박성훈\*

순천대학교 환경공학과

Sung Hoon Park\*

Department of Environmental Engineering, Suncheon National University, Suncheon,  
Jeonnam, Republic of Korea

접수일 2023년 12월 11일  
수정일 2023년 12월 29일  
채택일 2023년 12월 29일

Received 11 December 2023  
Revised 29 December 2023  
Accepted 29 December 2023

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

**Abstract** More than a half of PM<sub>2.5</sub> mass is composed of secondary inorganic aerosol (SIA) species in East Asia, with nitrate being the most abundant one, particularly during fine particulate matter pollution episodes. Although nitrate is produced from the oxidation of its precursor NO<sub>x</sub>, the reduction of NO<sub>x</sub> emissions does not always decrease the atmospheric nitrate concentration because of the non-linearity of the nitrate formation. Box models can be efficient tools to analyze the sensitivity of nitrate formation to the concentrations of its precursors and suggest appropriate policy directions to reduce SIA. This review article summarizes recent studies that developed and used various box models to investigate the principles and mechanisms of nitrate production in the air. Measurement of OH radical, ammonia, and trace species involved in the nitrate formation processes, sensitivity analyses of nitrate formation accounting for regional characteristics to deduce science-based policies, and integrated approach to manage ozone and SIA together are suggested as future directions for effective utilization of box models as a policy making tool.

**Key words:** Box model, Secondary inorganic aerosol, Fine particulate matter, Nitrate, Sensitivity analysis

## 1. 서 론

동아시아 지역의 PM<sub>2.5</sub> 질량농도의 반 이상은 2차 무기 에어로졸 (secondary inorganic aerosol: SIA) 성분들인 황산염 (sulfate), 질산염 (nitrate), 암모늄 (ammonium) 등이 차지하고 있으며, 미세먼지 질량 농도에서 SIA가 차지하는 비율은 미세먼지 고농도 사례 시 더욱 증가하는 것으로 보고되고 있다(Qiu *et al.*, 2023). SIA 성분들의 농도는 그 전구체 (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, 등) 배출량 변화에 의해 큰 영향을 받는다. 한국과 중국을 비롯한 동아시아 지역에서는 SO<sub>2</sub> 배출에 대한 규제가 가장 강력하게 시행되었고, 최근 NO<sub>x</sub> 배

출 규제가 강화되고 있으며 NH<sub>3</sub> 배출 규제는 가장 느슨하게 진행되었다. 그 결과로, 대기 중 SO<sub>2</sub>와 황산염 농도의 급격한 감소가 이루어졌고(Li *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2019) 이는 지역에 따라 대기 중 암모니아 농도가 증가하는 결과를 낳았다(Liu *et al.*, 2018). SO<sub>2</sub> 저농도와 암모니아 과잉인 대기 상태는 상대적으로 질산염의 높은 기여도로 이어져 (Wang *et al.*, 2020b), 여러 지역에서, 특히 PM<sub>2.5</sub> 고농도 기간 중에, 질산염의 농도가 황산염의 농도를 넘어서는 경향을 보이고 있다(Uno *et al.*, 2020; Tian *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2015). 최근 서울에서의 관측 결과 역시 겨울철 PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례 시

주요 질량증가 성분이 질산염으로 나타나 질산염 생성 억제에 미세먼지 관리에 매우 중요함을 보여주었다(Kim *et al.*, 2022). 미국 California 주 San Joaquin Valley나 Utah 주 Salt Lake Valley 지역의 경우에도 겨울철 미세먼지 고농도 사례 시 암모니아 과잉인 상황에서 질산암모늄의 PM<sub>2.5</sub> 분율이 70% 혹은 그 이상에 이르기도 한다는 것이 보고되었다(Franchin *et al.*, 2018; Baasandorj *et al.*, 2017; Parworth *et al.*, 2017; Kuprov *et al.*, 2014).

입자상 질산염의 전구체가 NO<sub>x</sub>임에도 불구하고, NO<sub>x</sub> 배출 저감이 반드시 질산염 농도 저감으로 이어지지는 않는데(Fu *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Itahashi *et al.*, 2018), 이는 질산염 생성의 비선형성 때문이다(Le *et al.*, 2020; Leung *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2020). 예컨대, 중국 North China Plain 지역은 NO<sub>x</sub> 배출량의 급격한 감소에도 불구하고 겨울철 질산염으로 인한 짙은 연무(haze) 현상이 지속되고 있다(Chan *et al.*, 2021). 미세먼지 고농도의 주범으로 떠오르고 있는 질산염의 생성 메커니즘이 비선형적이라는 것은 질산염 생성을 억제하기 위한 방안을 찾는 데 있어 모델링을 이용한 면밀한 민감도 분석 작업이 꼭 필요하다는 것을 의미한다.

계산 시간이 짧아 많은 횟수의 반복 실험을 수행할 수 있는 장점을 가지는 상자모형(box model)은 이러한 목적의 민감도 분석 실험에 적합한 도구이다. 상자모형은 수송과 확산보다는 대기 중에서 일어나는 화학반응과 상변환이 오염물질의 생성과 변형에 큰 역할을 하는 대기 정체 시의 고농도 사례 발생 원인과 과정을 분석하는 데 유용하다. 오존 생성 메커니즘 규명을 위해 널리 사용돼 온 상자모형은 최근 질산염 생성 메커니즘을 밝히기 위한 목적으로도 광범위하게 활용되고 있으나, 국내에서 이 분야 연구는 아직 활성화돼 있지 않다.

최근 새로운 상자모형 Observation-Constrained Atmospheric BOX model (OCABOX)이 국내 연구진에 의해 개발되었다(Lee *et al.*, 2022). 이 모형 개발의 가장 큰 목적은 국내 각 지역의 2차 미세먼지 생성 메

커니즘과 고농도 사례 발생 원인을 분석하고 지역 맞춤형 미세먼지 정책에 도움을 주는 데 있다. 이 총설은 상자모형 OCABOX를 이러한 목적에 맞게 잘 활용할 수 있도록, 상자모형을 이용해 SIA 생성을 연구한 기존 연구들의 현황과 성과를 정리하고, 미세먼지 정책 마련을 위한 상자모형 활용 방안을 제시하고자 하는 목적으로 작성되었다.

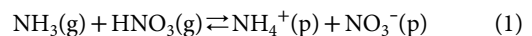
최근 동아시아 미세먼지 고농도 사례가 질산염 생성에 의해 주도되고 있는 현실을 반영하여, 이 총설에서는 상자모형을 이용하여 SIA, 특히 질산염 생성 메커니즘을 탐구한 연구들에 초점을 맞추었다. 상자모형을 이용한 오존 생성 메커니즘 연구들에 대한 총설은 최근 발표한 바 있으며(Park, 2023), 상자모형을 2차 유기 미세먼지 생성 메커니즘 연구를 위해 사용한 연구들에 대한 정리는 추후 다른 지면을 통해 발표할 계획이다.

2장에서는 상자모형의 활용과 밀접한 관련이 있는 대기 중 질산염 생성 이론을 돌아보고, 3장에서는 2차 무기 미세먼지 생성을 모의하기 위해 개발되고 사용된 상자모형들의 종류와 현황을 정리한다. 4장에서는 상자모형을 이용하여 2차 무기 미세먼지를 연구한 사례들을 연구 유형에 따라 2차 무기 미세먼지 생성 경로, 비균질반응 메커니즘 규명, 잔류층에서의 야간 생성 효과, 전구체에 대한 민감도 분석으로 구분하여 살펴본다. 5장에서는 정리한 리뷰 결과를 바탕으로 향후 국내 2차 미세먼지 생성 과정 규명을 위한 상자모형 활용 방향을 제시한다.

## 2. 대기 중 질산염 생성 이론

### 2.1 질산염 생성 기본 메커니즘

입자상 질산염의 상당부분은 기체상 암모니아와 질산이 만나면서 생성된다.

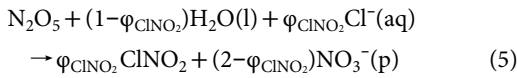
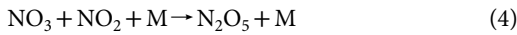


가장 중요한 HNO<sub>3</sub> 생성원은 낮시간에 주로 일어

나는 다음 반응이다(Calvert and Stockwell, 1983).



밤에는 광화학반응의 부재로 OH 라디칼의 공급이 없기 때문에 반응 (2)의 영향은 미미하며, 대신  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 비균질반응(반응 (3)~(5))이 주요 질산염 생성원이 된다(Riemer *et al.*, 2003; Platt *et al.*, 1984).



여기서  $\varphi_{\text{ClNO}_2}$ 는  $\text{ClNO}_2$  yield이다. 이 과정에서 생성되는  $\text{NO}_3$  라디칼은 야간에 매우 중요한 산화제로 작용하며(Stark *et al.*, 2007; Geyer *et al.*, 2001; Carslaw *et al.*, 1997),  $\text{NO}_3$ 에 의한 VOCs의 산화는 2차 유기 에어로졸의 주요한 생성 경로로 인식되고 있다(Mayorga *et al.*, 2021; Ng *et al.*, 2017; Kiendler-Scharr *et al.*, 2016; Browne and Cohen, 2012).



반응 (5)의 속도는  $\text{N}_2\text{O}_5$ 가 수분을 함유한 에어로졸 표면에 흡수(uptake)되는 속도에 의해 결정되는데, 이는 다음과 같이 분자운동론에 의한 충돌속도와 흡수계수(uptake coefficient)의 곱으로 표현된다(Brown and Stutz, 2012).

$$k_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{1}{4} S_A c_{\text{N}_2\text{O}_5} \gamma_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (7)$$

여기서  $S_A$ 는 에어로졸의 표면적 농도이고  $c_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 와  $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 는 각각  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 평균 분자속도와 흡수계수이다.

반응 (5)는 NO 배출이 많은 환경에서는 NO에 의한  $\text{O}_3$  및  $\text{NO}_3$ 의 적정효과(반응 (8), (9))로 인해 제약을 받을 수 있다(Chen *et al.*, 2020; Seinfeld and Pandis, 2016; Stutz *et al.*, 2004a; Geyer *et al.*, 2001). 이럴 경우, 반응 (5)에 의한 야간 질산염 생성은 경계층보

다는  $\text{NO}_x$  배출의 영향을 받지 않는 잔류층에서 더 활발하고(Wang *et al.*, 2018; Parworth *et al.*, 2017; Young *et al.*, 2016; Curci *et al.*, 2015; Benton *et al.*, 2010; Crowley *et al.*, 2010; Brown *et al.*, 2006), 이렇게 야간에 잔류층에서 생성된 질산염이 일출 후 혼합고가 높아질 때 경계층 내로 유입되면서 질산염 고농도가 나타나는 원인이 되기도 한다(Tan *et al.*, 2021; Baasandorj *et al.*, 2017; Prabhakar *et al.*, 2017; Young *et al.*, 2016). 반면, 높은 기온, 낮은 습도, 낮은 에어로졸 농도 및 산도 환경에서는 잔류층에서의 질산염 생성이 오히려 경계층에서 보다 약한 경우도 보고되었다(Tang *et al.*, 2021).



한편, 다음 두 반응은 주간과 야간에 모두 일어날 수 있다.



반응 (11)은 지표면 근처 젖어 있는 표면(눈, 토양, 식물 등)이나 수분을 포함한 에어로졸 입자 표면에서의 비균질 반응으로(Kleffmann *et al.*, 1998), HONO의 주요한 생성원 중 하나로도 인식되고 있다. 습도가 높을 때는 (11)의 반응속도가 크게 증가한다는 것이 여러 차례 보고된 바 있다(Qin *et al.*, 2009; Stutz *et al.*, 2004b; Finlayson-Pitts *et al.*, 2003). 낮시간대의 햇빛 역시 (11)의 반응속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다(Monge *et al.*, 2010; Ndour *et al.*, 2008; Stemmler *et al.*, 2007).

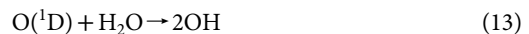
질산염의 생성은 주야간 특성이 다르기 때문에 일변동(diurnal variation)을 보이는데, 지역과 계절에 따라 일조량, 기온,  $\text{NO}_x$  배출량의 차이 등으로 인해 일변동 특성이 달라지며(Sun *et al.*, 2015), 고도에 따라서도 기온과 전구체 농도의 차이로 인해 일변동 패턴이 달라진다(Tan *et al.*, 2021). 2019년 7월 중국

Beijing에서의 관측 결과를 보고한 Yan *et al.* (2021)에 따르면, 오존과 NO<sub>3</sub>는 고도가 높아질수록 농도가 높아지는 경향을 보이는 반면 NO<sub>2</sub>는 고도가 높아질수록 농도가 낮아지는 경향을 보였으며, 오존은 낮에 농도가 높지만 NO<sub>2</sub>와 NO<sub>3</sub>는 밤에 농도가 높았다. 이러한 전구체별로 다른 시간 및 고도에 따른 농도 변화 특성 때문에 야간의 질산염 생성은 복잡한 양상을 띠게 되며, 총 질산염 생성에 대한 야간 생성의 기여율은 지역과 계절에 따라 다르다(Vicars *et al.*, 2013; Ambrose *et al.*, 2007).

Alexander *et al.* (2020)은 반응 (2), (5), (6), (10), (11)이 전지구 HNO<sub>3</sub> 생성의 88%에 기여하며, 특히 반응 (5)와 (2)가 각각 41~42%, 28~41%를 차지한다고 보고하였다. 일반적으로 반응 (5)와 (2)의 기여율은 계절에 따라 다른데, 여름에는 긴 낮시간과 활발한 광화학반응으로 인해 반응 (2)의 기여도가 더 높고 겨울에는 반대로 긴 밤시간, 낮은 기온으로 인한 반응 (4) 평형의 우변으로의 쏠림(Wagner *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2011) 등으로 인해 반응 (5)의 기여도가 더 높은 경향이 관찰된다(Shah *et al.*, 2020). Wang *et al.* (2019)에 따르면, 중국 Beijing 지역의 질산염 생성에 있어 반응 (5)의 기여율은 4계절 평균 68%로 반응 (2)의 기여율보다 높았으며, 봄에 73%, 여름에 59%, 가을에 75%, 겨울에 69%로 계절에 따라 달라지는 양상을 보였다. Chan *et al.* (2021)은 중국 North China Plain 지역의 겨울철 질산염 생성 메커니즘을 분석하고 반응 (5)가 주된 질산염 생성 경로를 보였다고 밝혔다. 미국 Great Lakes 지역에서도 반응 (5)가 겨울철 질산염 생성의 57%를 차지한다는 것이 보고된 바 있다(Kim *et al.*, 2014a). 한편 여름이나 가을에도 반응 (2)보다 반응 (5)의 기여도가 더 높았다는 결과가 보고되기도 했다(Wang *et al.*, 2017a; Wang *et al.*, 2017b; Tsai *et al.*, 2014; Stutz *et al.*, 2010).

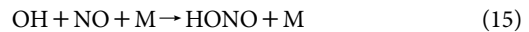
OH 라디칼의 가장 중요한 생성원이 오존의 광분해에 이은 수증기 분자와의 반응((12), (13))이므로(Seinfeld and Pandis, 2016), 오존 생성이 과도한 NO 배출에 의해 제약받는 조건(NO<sub>x</sub>-saturated condi-

tion)에서는 OH, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 생성이 모두 줄어 결국 질산염의 생성 역시 제약을 받게 된다. 이처럼, 질산염의 생성은 VOC-NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> 화학과 긴밀하게 연결되어 있어서, VOCs 배출 저감과 NO<sub>x</sub> 배출 저감 중 어느 쪽이 질산염 농도 저감에 더 효과적인지는 그 지역의 대기화학 상황에 따라 달라질 수 있다(Yang *et al.*, 2022).



## 2.2 질산염 생성 과정에서 HONO의 역할

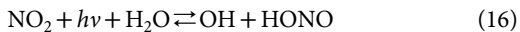
HONO의 광분해(14)는 도심에서 특히 이른 아침에 OH 라디칼의 주요한 공급원으로 작용한다(Czadler *et al.*, 2012; Mao *et al.*, 2010; Elshorbany *et al.*, 2009; Platt *et al.*, 1980). 해뜨기 전 HONO 농도가 높을수록 이른 아침 OH 생성이 촉진됨으로써 낮시간 오존 농도가 높아지는 경향이 있다는 사실은 비교적 잘 알려져 있다(Gil *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021). 반응 (14)가 총 RO<sub>x</sub> 라디칼(OH + HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) 생성에 미치는 기여도는 도시 지역에서는 19~86%, 비도시 지역에서는 25~92%에 달하는 것으로 보고되고 있으며, 그 값은 오염도가 심할수록 큰 경향을 보인다(Yang *et al.*, 2021 and references therein). 반면 OH 라디칼이 풍부한 환경에서는 그 역반응(15)이 HONO의 공급원 역할을 할 수도 있다(Pagsberg *et al.*, 1997; Stuhl and Niki, 1972).



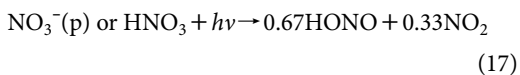
반응 (15)만으로는 도심 지역의 높은 낮시간대 HONO 농도를 충분히 설명하지 못하는 경우가 많다. 그래서 제안된 것이 비균질 반응(11)이다. Gil *et al.* (2021)은 HONO 농도가 높은 상대습도와 상관관계가 높았다는 관측 결과, 야간 HONO 생성물이 상대습도가 높을수록 커진다는 상자모형 모의 결과, NO<sub>x</sub> 농도, 에어로졸 표면적 농도, 상대습도가 HONO 농

도를 결정하는 주된 변수라는 인공신경망 모형 모의 결과로부터 NO<sub>2</sub>가 주요한 HONO 생성원으로 작용했을 것으로 추정하였다. 오전 0시~5시 시간대에 NO<sub>2</sub>의 HONO 전환율은 0.0088 h<sup>-1</sup>로 추정되었다. 또한, 오전 0시~5시 HONO 고농도가 오전 HCHO 고농도와 오후 오존 고농도로 이어지는 경향으로부터 아침 반응 (14)에 의한 HONO로부터의 OH 공급이 높은 대기산화능력 (atmospheric oxidation capacity, AOC) 및 오존 고농도에 기여하는 것으로 해석하였다.

반응 (11) 외에도 NO<sub>2</sub>의 균질반응 혹은 비균질반응에 의한 HONO 생성 경로들이 다수 제안되었다 (Zhang *et al.*, 2019; Diao *et al.*, 2016; Su *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2008; Aumont *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2001). 예컨대, Li *et al.* (2008)은 광여기된 NO<sub>2</sub>가 수증기와 반응하여 HONO를 생성하는 다음 반응을 제안하였다.



한편, 입자상 질산염 (Ye *et al.*, 2017; Ye *et al.*, 2016) 및 지표면에 침적된 질산 또는 질산염 (Baergen and Donaldson, 2013; Zhou *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2003)이 다음과 같은 광분해 반응을 통해 HONO를 생성할 수 있는 것으로 알려져 있다.



그러나 아직도 HONO 생성 경로와 각각의 기여율 파악에는 불확도가 큰 실정이며 (Gil *et al.*, 2021; Fu *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019), 이는 대기화학 모형에서 라디칼 농도 예측을 어렵게 하는 한 원인이 되고 있다. Kim *et al.* (2014b)은 미국 Weld County, Colorado에서 2011년에 수행된 Aerosol Composition, and Halogens on a Tall Tower 2011 (NACHTT-11) 캠페인에서의 관측 결과를 토대로 상자모형 (University of Washington chemical box model: UWCM v2.1) 모의를 수행하고, HONO 농도를 관측값으로 처방 (constrain) 하지 않을 경우 OH 라디칼 농도가 오전에 5.3배, 오

후에 3.2배 과소모의된다고 보고하였다. Kim *et al.* (2015) 역시 같은 상자모형을 사용하여 서울 태화연구팀에서의 관측값을 바탕으로 한 모델링 연구를 수행하고, HONO 관측값을 모형 constraint로 사용하지 않을 경우 주요 라디칼들 (OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)의 농도가 이른 아침부터 저녁까지 크게는 50% 정도까지 과소모의된다고 보고하였다. Gil *et al.* (2021) 역시 상자모형 F0AM (Wolfe *et al.*, 2016)을 사용한 광화학 모의에서 HONO 관측값을 constraint로 사용하지 않을 경우 HONO 최대농도가 50.3 ppb 줄어들고 최대농도가 나타나는 시각도 오후 3시에서 오전으로 바뀐다고 보고하였다.

Lee *et al.* (2016)은 MCM v3.2 메커니즘 (Saunders *et al.*, 2003)을 사용한 상자모형 모의에 8가지 HONO 생성 경로를 추가하고 지표면에서 일어나는 반응 (11)의 흡수계수 값을 증가시킴으로써 관측된 HONO 농도를 재현할 수 있었다. Liu *et al.* (2021)은 MCM v3.3.1 메커니즘 기반의 상자모형 F0AM을 사용한 광화학 모의에서 반응 (15) 이외의 알려진 HONO 생성 경로들을 추가하여 HONO 생성을 진단하였다. Fu *et al.* (2019)은 3차원 모형 CMAQ (Appel *et al.*, 2017)에 네 가지 HONO 추가 생성 경로 (상대습도에 의한 반응 (11)의 enhancement, 햇빛에 의한 낮시간대 반응 (11)의 enhancement, 반응 (17))를 추가함으로써 HONO 모의 결과가 향상되며 이로 인해 낮시간대 오존 농도가 70%까지 증가함을 보였다. Zhang *et al.* (2019)은 6가지 추가 HONO 생성 경로를 Weather Research and Forecasting model with Chemistry (WRF-Chem) 모델에 추가하여 HONO 생성 기여도를 평가하였으며, 그 밖에도 여러 연구자들이 3차원 화학수송모델에 HONO 생성 경로를 추가할 때 오존 생성에 미치는 영향을 연구하였다 (Zhang *et al.*, 2016; Czader *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2010; Lei *et al.*, 2004).

Kim *et al.* (2022)은 2020년 12월에 관측된 서울 지역 미세먼지 고농도사례를 분석하고 질산염의 급격한 증가에 의해 주도된 이 사례에서 HONO로부터

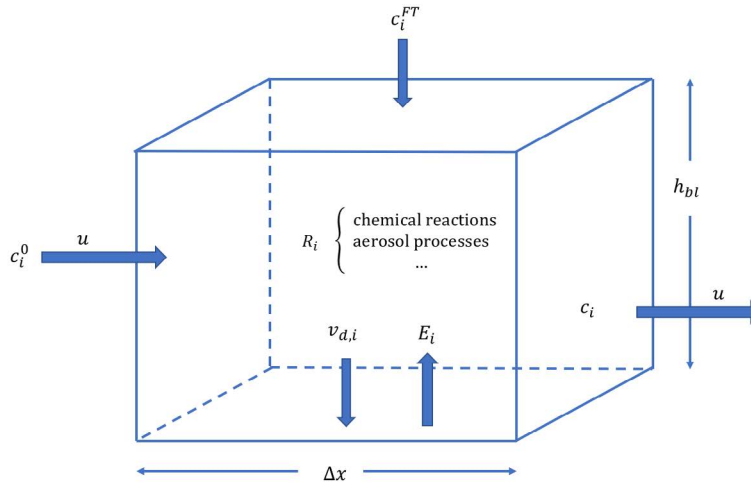


Fig. 1. Diagram of the physical and chemical processes accounted for in a box model.

공급된 OH 라디칼 (14)에 의한  $\text{NO}_2$ 의 산화 (2)가 질산염 생성의 주인인이었을 가능성을 제기하였다. 특히 야간 반응 (11)에 의한 HONO 생성이 매우 큰 역할을 했을 가능성을 언급하였다. 이러한 결과들은 이후 상자모형을 이용한 모델링 연구에 의해 뒷받침되었다(Lee *et al.*, 2022).

### 3. 2차 미세먼지 모의를 위한 상자모형

상자모형에서 오염물질 농도의 변화를 계산하기 위해 사용하는 지배방정식은 다음과 같은 형태를 가진다.

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{u}{\Delta x} (c_i^0 - c_i) + \frac{E_i}{h_{bl}} - \frac{v_{d,i}}{h_{bl}} c_i - \frac{1}{h_{bl}} \frac{dh_{bl}}{dt} (c_i - c_i^{FT}) + R_i \quad (18)$$

여기서,  $c_i$ 는 오염물질  $i$ 의 농도,  $t$ 는 시간,  $u$ 는 수평 풍속,  $\Delta x$ 는 상자의 수평방향 크기,  $c_i^0$ 는  $i$ 의 배경 농도,  $E_i$ 는 배출량,  $h_{bl}$ 는 상자의 연직방향 크기를 결정하는 혼합고,  $v_{d,i}$ 는 침적 속도,  $c_i^{FT}$ 는  $i$ 의 상층 대기 (free troposphere) 농도이다. 식 (18)의 우변에서 첫 번째, 두 번째, 세 번째 항은 각각 이류, 배출, 침적에 의한 변화율을 의미하고, 네 번째 항은 혼합고의 변화에

따른 희석 또는 유입에 의한 변화율을 뜻하며, 마지막 항  $R_i$ 는 기체상 화학반응 및 에어로졸 프로세스 등에 의한  $c_i$ 의 변화율이다. 그림 1은 이러한 상자모형의 이론적 원리를 나타낸 도식도이다.

식 (18)의 우변에서 마지막 항  $R_i$ 를 제외한 나머지 항들의 영향은 상자모형에서 정확히 산정하여 모의하는 것이 매우 어렵다. 그래서 상자모형을 이용한 모의는 대개 강수가 없어 침적의 영향이 적고 풍속이 낮아 이류의 영향이 크지 않은 대기 정체 시에 배출의 영향이 큰 1차 오염물질이나 수송 및 확산의 영향이 큰 장수명 성분들의 관측 농도는 constraint로 입력해 줌으로써, 주로  $R_i$ 에 의해 2차 오염물질들이 대기 중에서 어떻게 생성되고 소멸하는지를 파악하는데 집중하게 된다. 따라서, 대기 중에서 벌어지는 물리적, 화학적 변환의 영향을 파악하는 것이 상자모형 모의의 가장 중요한 목적이 된다.

상자모형이 널리 사용되기 시작했던 계기가 대기 중에서 가장 중요한 2차 오염물질인 오존의 생성 과정을 연구하기 위한 목적에 있었다는 점 때문에, 그동안 사용되어 온 상자모형의 대부분이 에어로졸 프로세스를 제외한 기체상 화학반응만을 다루는 경향이 있었다. 따라서 상자모형을 이용하여 에어로졸 프로세스나 비균질 (heterogeneous) 반응의 영향을 다루

고자 할 때에는 관련 메커니즘을 사용자가 직접 추가하여 사용하는 경우가 대부분이었다.

기체상 화학 메커니즘만 포함된 상자모형을 사용하면서 연구자가 필요에 따라 최소한의 에어로졸 프로세스를 직접 추가하여 사용하는 방법은 최근까지도 널리 사용되고 있다. Derwent *et al.* (2009)은 MCMv3.0 기반의 라그랑지안 상자모형 (Derwent *et al.*, 1996)에 SIA 생성 과정과 상변환 과정을 추가하여 영국 남부 시골 지역의 입자상물질 성분들의 생성 경향을 모의하고 암모니아 배출 저감이 최적의 SIA 저감 정책임을 보고하였다. Pathak *et al.* (2011)은 기체상 메커니즘 Regional Atmospheric Chemical Mechanism (RACM) (Stockwell *et al.*, 1997) 기반의 상자모형에 수용액 속에서 일어나는 라디칼 및 라디칼 이온에 의한 산화반응을 모의하는 메커니즘 CAPRAM (Herrmann *et al.*, 2000)을 추가하여  $N_2O_5$  비균질 가수분해 반응으로 인한 야간 질산염 생성을 모의하였다. Wen *et al.* (2018) 역시 기체상 메커니즘 RACM2 (Goliff *et al.*, 2013)와 수용액상 메커니즘 CAPRAM을 결합한 상자모형을 사용해 질산염 생성을 모의하였다. Wang *et al.* (2017c)은 RACM2 메커니즘에 비균질  $N_2O_5$  반응과 Cl 라디칼 메커니즘을 추가한 상자모형을 이용하여 반응 (3)~(5)에 의한 질산염 생성을 모의하였다. Yun *et al.* (2018a)은 관측자료를 바탕으로 기체상 화학 메커니즘 Master Chemical Mechanism (MCM v3.3.1)을 이용하여 반응 (2)에 의한 주간 질산염 생성량과 반응 (3)~(5)에 의한 야간 질산염 생성량을 산정하고 서로 비교하였다. Womack *et al.* (2019)은 Master Chemical Mechanism (Jenkin *et al.*, 2015)을 이용하여 기체상 화학반응을 모의하는 상자모형 Dynamically Simple Model for Atmospheric Chemical Complexity (DSMACC) (Edwards *et al.*, 2014; Emmerson and Evans, 2009)에 야간 잔류층에서의 SIA 생성의 영향을 모의할 수 있는 2층(two-layer) 연직 구조와 질산암모늄 생성 메커니즘을 추가하여 겨울철 야간 질산염 생성을 모의하였다. Tan *et al.* (2021)은 기체상 화학반응 메커니즘 RACM2에 몇

가지 비균질 반응을 추가하고 열역학 상평형 모듈 ISORROPIA-II (Fountoukis and Nenes, 2007)를 결합함으로써 새로운 상자모형을 만들어 질산염 생성을 모의하는 데 사용하였다. Qiu *et al.* (2023)은 상자모형 F0AM (Wolfe *et al.*, 2016)에 질산염 생성 및 기체상-입자상 상분배 과정을 추가하여 서울과 중국 Beijing에서의 질산염 생성을 모의하였다. 그 밖에도 4장에서 언급되는 상자모형들은 특별한 언급이 없는 한 기체상 메커니즘만으로 개발되었던 상자모형에 연구자가 필요에 따라 적절히 SIA 생성 및 상분배 과정을 추가함으로써 SIA 생성 연구에 사용된 것으로 이해하면 된다.

에어로졸 프로세스와 비균질(heterogeneous) 반응 메커니즘을 탑재함으로써 개발 단계에서부터 2차 에어로졸 생성 연구를 위해 개발된 상자모형과 이를 이용한 연구 사례는 상대적으로 드물다. 가장 대표적인 사례로, Cardelino and Chameides (1995)가 오존 생성 연구를 위해 개발했던 상자모형 Observation-Based Model (OBM)에 Xue *et al.* (2014a)이 에어로졸 성분들의 생성과 기체-미세입자-조대입자 간 상분배에 대한 계산을 추가함으로써 개발한 Observation-Based Model for Secondary Inorganic Aerosols (OBM-SIA)를 들 수 있다. 이 모형은 이후 Xue *et al.* (2016, 2014b) 등의 연구자들에 의해 2차 무기 미세먼지 생성 경로를 밝히는 연구에 사용되었다. OBM-SIA는 에어로졸 성분들을 미세입자( $PM_{2.5}$ ) 모드(mode)와 조대입자( $PM_{>2.5}$ ) 모드로 구분하기는 하지만 각 모드에서 일어나는 에어로졸 동력학 프로세스는 고려하지 않으며, Carbon Bond 계열의 메커니즘만을 탑재하고 있기 때문에 메커니즘 간 비교 연구에는 사용할 수 없다는 한계를 가지고 있다.

Clusius *et al.* (2022)은 MCM 기반의 기체상 화학 메커니즘과 섹션 기법에 기반한 에어로졸 모듈을 탑재한 오픈소스 상자모형 ARCA box를 개발하였다. 상세 핵화 모듈 Atmospheric Cluster Dynamics Code (ACDC) (McGrath *et al.*, 2012)가 새로운 에어로졸 생성(new particle formation) 계산을 위해 사용되었다.

그러나 이 모델에서는 에어로졸 화학 메커니즘과 에어로졸 수분의 영향이 고려되지 않는다는 한계가 있어 아직 추가적인 보완이 필요한 것으로 보인다.

최근 개발된 상자모형 Observation-Constrained Atmospheric BOX model (OCABOX) (Lee *et al.*, 2022)은 이러한 한계들을 넘어서기 위한 노력의 결과물이다. 3차원 화학수송 모형 CMAQ을 0차원 구조로 바꾸고 관측자료 기반 모의 기능을 추가함으로써 개발된 OCABOX는 Carbon Bond 계열, SAPRC 계열, RACM 계열의 기체상 메커니즘을 두루 탑재하고 있어서 메커니즘 간 비교가 가능할 뿐 아니라 상세한 에어로졸 모듈을 포함하고 있어서 2차 에어로졸 모의에 적합한 모형이다. OCABOX는 2차 미세먼지 모의를 위해 국내에서 개발된 사실상 최초의 상자모형인데다, 전구체 농도 변화에 따른 민감도를 파악할 수 있는 EKMA (empirical kinetic modeling approach) 분석 도구를 갖추고 있어서, 향후 상자모형을 이용한 국내 모델링 연구와 이에 기반한 지역 대기질 정책 방향 마련에 유용하게 활용될 것으로 기대되고 있다.

한편, 실험실 측정 결과를 해석하여 모델에 사용할 모수의 값을 결정해 주는 특별한 목적의 상자모형도 있다. Song *et al.* (2020)이 개발한 상자모형 Multiphase Reaction Kinetic (MARK)은 측정 결과를 해석하여 에어로졸 표면에서의 비균질 반응에 의한 HO<sub>2</sub> 흡수 계수를 계산해 내는 일을 수행하는 특수한 모형이다. 그러나 이런 형태의 모형은 총체적인 에어로졸 프로세스를 포함하고 있지 않으며, 따라서 대기 정책 목적으로 사용하기 어렵다는 한계가 뚜렷하다.

## 4. 상자모형을 이용한 2차 무기 미세먼지 생성 모의

### 4.1 2차 무기 미세먼지 생성 경로 연구

Xue *et al.* (2014a)은 상자모형 OBM-SIA와 2차 무기 입자상 성분 및 그 전구체들의 1시간 평균 관측 농

도를 이용하여 홍콩의 2차 무기 미세먼지 생성 경로를 연구하였다. 겨울철 홍콩의 미세먼지 고농도사례를 모의한 결과, 질산염 생성은 NO<sub>2</sub>와 OH 간 반응에 의해, 황산염 생성은 SO<sub>2</sub>와 OH 간 반응 및 O<sub>3</sub>에 의한 S(IV)의 액상 산화반응에 의해 주도되는 것으로 밝혀졌다.

Xue *et al.* (2014b)은 2009년 12월 홍콩의 고농도 사례 시 PM<sub>2.5</sub> 질량농도에서 가장 큰 분율을 차지한 질산염의 생성 기작을 연구하였다. 고농도 사례 기간 동안 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 148 µg/m<sup>3</sup>에 달해, 평소보다 평균 62.8 µg/m<sup>3</sup> 높았는데 그 중 80%가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도의 증가로 인한 것이었고, 특히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도가 평소의 1.4배인데 반해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 평소의 5.2배여서 질산염 생성 증가가 PM<sub>2.5</sub> 고농도에 가장 큰 기여를 했음을 보여주었다. 크기분포 측정에서도 고농도 기간 중 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]의 77%가 0.32~1.8 µm 구간(drop-let mode)에 속해 있는 것으로 나타났는데, 이는 평소에는 상당량의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 조대입자 모드의 Na<sup>+</sup>와 짝을 이루고 있는 것과 대비되었다. [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]는 2[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]보다 훨씬 컸지만 2[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]보다는 약간 작은 것으로 나타나, 암모니아가 PM<sub>2.5</sub> 고농도에 있어 중요한 기여를 했음을 보여주었다. 총질산(HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 생성에 있어 기체상 반응과 비균질반응의 기여도 분석에 상자모형 OBM-SIA가 이용되었다. 모든 주요 1차 오염물질들은 관측 농도를 constraint로 사용했기 때문에 배출은 고려하지 않았고, c<sub>f</sub><sup>FT</sup>도 모두 0으로 가정했다. 한낮에는 기체상 NO<sub>2</sub> + OH 반응 (2)에 의한 HNO<sub>3</sub> 생성이 주를 이루었으나, 오후부터는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비균질 가수분해 반응 (5)도 상당한 기여도를 보였는데 이는 NO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub> 농도가 동시에 높아서 NO<sub>3</sub> 생성이 촉진되었던 이 사례의 특징에서 기인한 것으로 해석되었다.

Xue *et al.* (2016)은 상자모형 OBM-SIA를 사용하여 중국 대도시의 연무-안개 사례 시 황산염 에어로졸의 생성을 연구하였다. SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub> 농도가 동시에 높고 에어로졸 pH가 높은(5~6) 연무-안개 사례 시에 수용액 상에서 일어나는 다음 산화반응이 주요 황산염 생



성 경로임을 제시하였다.



에어로졸 표면에서 일어나는  $\text{SO}_2$ 의 비균질반응이 그 다음으로 중요한 황산염 생성 경로로 나타났다. 높은  $\text{NO}_x$  농도로 인해  $\text{H}_2\text{O}_2$  생성이 억제돼,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 액상 산화의 영향은 작았다. 높은  $\text{Ca}^{2+}$  농도로 인한 높은 pH는 S(IV)의 평형 농도를 높이고 S(IV)와  $\text{NO}_2$ 의 액상 반응 속도를 높여 황산염 생성을 촉진시킨 것으로 해석되었다.

Wang *et al.* (2017c)은 2006년 여름 중국 Beijing 지역에서 수행된 Campaign of Air Quality Research in Beijing 2006 (CAREBeijing-2006) 캠페인(Wu *et al.*, 2011) 기간 동안에 관측된 데이터를 이용하여 상자모형을 구동하였다.  $\text{NO}_3$ 에 의한 VOCs 산화와 야간 비균질  $\text{N}_2\text{O}_5$  반응이 유기 및 무기 입자상 질산염 생성을 촉진시킴을 보였다. Chen *et al.* (2019)은 같은 상자모형을 이용해 2016년 8, 9월 Yangtze River Delta 지역에서  $\text{NO}_3$ 에 의한 야간 VOCs 산화가 유기 질산염 생성에 상당한 기여를 하였음을 보였다. 무기 질산염은 주간에는  $\text{NO}_2 + \text{OH}$  반응에 의해, 야간에는  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 비균질 반응에 의해 주로 생성되었다.

Yun *et al.* (2018a)은 중국 남부 Pearl River Delta 지역에서 겨울철 오존,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ClNO}_2$  등의 관측자료를 바탕으로  $\text{N}_2\text{O}_5$  비균질반응에 의한 질산염 생성량을 산정하고, 이를 Master Chemical Mechanism (MCM v3.3.1) 기반 상자모형 모의로부터 추정된 반응 (2)에 의한 질산염 생성률과 비교하였다. 질산염 생성량에 있어  $\text{N}_2\text{O}_5$  비균질반응이 반응 (2)와 비슷하거나 더 큰 기여도를 보였다고 보고하였다.

Chen *et al.* (2020)은  $\text{N}_2\text{O}_5$ 를 포함한 관측 결과와 상자모형 모의를 이용하여 반응 (2)에 의한 주간 질산염 생성과 반응 (3)~(5)에 의한 야간 질산염 생성의 기여율을 결정하였다. 도심과 교외 지역 모두 주간 생성이 약 75%를 차지하는 것으로 나타났다.

질산염의 주간 생성과 야간 생성의 기여도를 정량적으로 추정하는 유력한 방법으로 산소 동위원소 기

법이 있다. 이 기법은 어떤 화합물에 포함된 산소 동위원소들( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ )의 분포가 그 화합물의 생성 메커니즘에 따라 다르다는 원리(Savarino *et al.*, 2000; Thiemens, 1999)에 기반한다. 이 기법을 사용하여, Michalski *et al.* (2003)는 관측된 질산염 속 산소 동위원소 분포와 이에 기반한 상자모형 모의로부터 미국 La Jolla, California 지역의 겨울철 질산염의 90% 이상이  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 비균질반응으로부터 생성된 것임을 제안하였다. Savarino *et al.* (2013) 역시 질산염 산소 동위원소 측정과 상자모형 및 3차원 모형 모의 결과로부터 Cape Verde의 열대 해양 경계층에서  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 비균질반응을 통한 질산염 생성 기여도는 매우 낮음을 밝혔다. He *et al.* (2018)은 중국 Beijing 지역의 가을 및 겨울철 연무 발생 시 질산염 산소 동위원소 측정과 상자모형 모의 결과로부터  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 비균질반응을 통한 질산염 생성 기여도가 56~97%에 달한다고 추정하였다.

Wang *et al.* (2021)은 장기간(2013~2019년)에 걸친  $\text{NO}_3$  라디칼의 생성 및 소멸에 관여하는 성분들의 관측 결과를 분석하고 이를 토대로 상자모형 모의를 통해 여름철과 겨울철  $\text{NO}_3$  라디칼 수치(budget)와 이것이 2차 에어로졸 생성에 미치는 영향을 검토하였다. 겨울철에  $\text{N}_2\text{O}_5$  비균질반응이 강해지면서 겨울철 질산염 증가를 가져온 것으로 해석되었다.

Zang *et al.* (2022)은 MCM v3.3.1 기반의 상자모형을 이용하여 중국 Yangtze River Delta (YRD) 지역의 질산염 생성 메커니즘을 연구하였다. 반응 (2), (5), (6), (10), (11)을  $\text{HNO}_3$  생성 경로로 이용하였다. 겨울철 연무 기간 동안 전체 질산염 생성의 대부분이 반응 (5)와 (2)에 의해 이루어지는 것으로 보고되었는데, 이 두 반응이 도심 지역에서는 전체 질산염 생성의 69%와 29%를, 교외 지역에서는 63%와 35%를 각각 차지하는 것으로 보고되었다. AOC와 에어로졸 수분(aerosol water content, AWC)이 모두 높았던 것이 두 반응이 모두 효과적으로 일어나는 데 기여했던 것으로 해석되었다.

최근 동북아시아 5개 도시에서 2차 미세먼지 생성

특성이 어떻게 다른지 분석하기 위한 동시 관측 캠페인이 수행되었다(Kim *et al.*, 2022). Qiu *et al.* (2023)은 이 관측 결과를 바탕으로 서울과 중국 Beijing에서의 질산염 생성을 상자모형 F0AM을 이용한 모의를 통해 분석하였다. AOC를 대변하는  $O_x$  농도, 상대습도, pH가 높을수록 질산염 생성이 잘 이루어지는 것으로 해석되었다. 서울의 경우 미세먼지 고농도 사례가 질산염으로 대표되는 2차 무기 에어로졸 성분에 의해 주도된 반면, Beijing의 경우에는 질산염과 유기 에어로졸이 함께 고농도를 주도한 것으로 관측되었는데, 이는 Beijing보다 서울에서 상대습도와  $O_x$  농도가 더 높았기 때문이었던 것으로 해석되었다. 질산염 생성 메커니즘으로는 두 도시 모두 주간 기체상 반응 (2)가 총 질산염 생성의 약 60%를 기여하고 있는 것으로 모의되었다.

#### 4.2 비균질반응 메커니즘 규명 연구

에어로졸 입자 표면에서 일어나는 비균질반응은 에어로졸 입자의 특성과 대기 구성 성분을 동시에 변화시킨다. 예컨대, 황사 같은 토양 먼지 입자 표면에서의 비균질반응은 먼지 입자의 흡습성과 CCN 활동도의 변화를 가져오는 동시에(Tang *et al.*, 2016) 대기 중 반응성 미량성분의 농도와 대기 산화능력을 변화시킨다(Tang *et al.*, 2017; Dentener *et al.*, 1996). Pradhan *et al.* (2010)은 MCM 기반 상자모형을 이용해 토양 먼지 표면에서의 비균질반응이  $H_2O_2$  농도를 40%까지 감소시킨다는 것을 보고하였다. Matthews *et al.* (2014)은 MCM 기반 상자모형 모의를 바탕으로 토양 먼지 입자 표면에서의 반응이 대기 중  $HO_2$  농도를 10% 이상 감소시킬 수 있다고 보고하였다.

Pathak *et al.* (2011)은 상자모형 모의 결과를 이용하여 암모니아 저농도 상황의 중국 Beijing과 Shanghai에서 이례적으로 높은 질산염 농도가 야간  $N_2O_5$  비균질 가수분해 반응에 의한 생성으로 인한 것임을 보였다.  $\gamma_{N_2O_5}$  값의 높은 불확도를 감안하여 0.001~0.1 사이의 값으로 민감도 분석을 해가며 상자모형 모의를 수행하였다. 농도 관측 결과와 열역학적 상분배

모형 E-AIM (Clegg *et al.*, 1998)에 의해 모의된 산도와 AWC를 constraint로 사용한 상자모형 모의 결과는  $N_2O_5$  비균질 가수분해 반응이 밤시간 질산염 증가의 50~100%를 불러온 주요 원인임을 보였으며, 민감도 분석은 AWC의 증가가 입자상 질산염으로의 상분배를 강화함으로써 질산염 생성을 촉진함을 보여주었다.

$N_2O_5$  흡수계수  $\gamma_{N_2O_5}$ 는 질산염 생성을 예측하는 데 있어 가장 불확도가 큰 파라미터로 알려져 있다. 많은 초기 모델링 연구들이  $\gamma_{N_2O_5}$  값을 0.03~0.1 수준의 상수로 가정하거나(Schaap *et al.*, 2004; Makar *et al.*, 1998; Munger *et al.*, 1998; Dentener and Crutzen, 1993), 모수화를 통해 추정하는(Bertram and Thornton, 2009; Davis *et al.*, 2008; Anttila *et al.*, 2006; Evans and Jacob, 2005; Riemer *et al.*, 2003) 방법을 사용하였다. 그러나,  $\gamma_{N_2O_5}$  값은 기온, 상대습도, 에어로졸 입자의 크기와 성분, 에어로졸 수분량 등에 따라 다르며(Brown and Stutz, 2012), 특정 상황에서 개발된 모수화를 통해 산출한  $\gamma_{N_2O_5}$  값이 관측 결과를 바탕으로 결정된 값과 다른 경우들이 지속적으로 보고되었다(McDuffie *et al.*, 2018; Tham *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2018; Phillips *et al.*, 2016). 질산염이 2차 에어로졸에서 차지하는 중요성이 높아짐에 따라  $<10^{-4}$ 에서 0.1에 이르는 다양한 값이 보고되어 왔다(Wang *et al.*, 2020a and references therein). 야간 질산염 생성의 주된 경로인 비균질반응에서  $\gamma_{N_2O_5}$ 를 정확하게 추정하는 일이 중요해졌는데, 상자모형은 이러한 목적으로도 활용되었다.

Wagner *et al.* (2013)은 상자모형 모의 결과가 관측된  $N_2O_5$  농도와 같아질 때까지  $\gamma_{N_2O_5}$ 를 변화시켜가며 반복적으로 모의를 수행함으로써  $\gamma_{N_2O_5}$ 를 결정하는 방법론을 제안하였다. 이 방법은 이후 여러 연구자들에 의해 사용되었다(Wang *et al.*, 2020a; Yun *et al.*, 2018b). McDuffie *et al.* (2018)과 Yu *et al.* (2020)은 각각 이 방식으로 구한  $\gamma_{N_2O_5}$  값을 바탕으로 기존 대기 질모델에 사용되던 모수화 식들을 대체할 새로운 모수화 식을 제안하였다. Wang *et al.* (2017b)은 초가을

Beijing 지역의 미세먼지 및 오존 고농도 사례 시에  $N_2O_5$  역시 고농도를 보이는 현상을 해석하기 위해  $N_2O_5$ 의 비균질 가수분해 반응에 의한 입자상 질산염 생성을 분석하였다.  $N_2O_5$  농도가 정상상태에 있다는 가정 하에  $N_2O_5$ 의 수명을 구하고 에어로졸 표면적 농도와 선형회귀로부터  $\gamma_{N_2O_5}$ 를 구한 뒤, 이를 RACM2 기반 상자모형을 이용하여 검증하였다. 이렇게 구한 입자상 질산염 생성률은 평균  $57 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{night}$ 에 달했으며, 이는  $HNO_3$ 의 상분배에 의한 생성 기여분보다 더 컸다.

미국 Salt Lake Valley (SLV) 지역은 미세먼지 고농도 사례 시 질산염모음이  $PM_{2.5}$  질량농도의 70% 이상을 차지하며 (Baasandorj *et al.*, 2017; Kuprov *et al.*, 2014; Kelly *et al.*, 2013), 암모니아가 풍부해 질산염모음 생성 민감도가  $HNO_3$ -limited 특성을 보이는 것으로 잘 알려져 있다 (Franchin *et al.*, 2018; Kuprov *et al.*, 2014; Kelly *et al.*, 2013). McDuffie *et al.* (2019)은 이 지역에서 2017년 겨울에 수행된 Utah Winter Fine Particulate Study (UWFPS) 캠페인의 항공관측자료와 지표면관측자료를 바탕으로 상자모델링을 수행하고  $N_2O_5$  비균질반응을 통한 질산염 생성률,  $\gamma_{N_2O_5}$ 와  $\phi_{ClNO_2}$  값을 산정하였다. 주간 반응 (2)가 이 지역 겨울철 총질산 생성을 주도하는 것으로 해석되었던 과거 연구 결과 (Kuprov *et al.*, 2014)와는 다르게,  $N_2O_5$  비균질반응이 총질산 생성의 52~85%를 차지하는 것으로 평가되었다.

Song *et al.* (2020)은 상자모형 Multiphase Reaction Kinetic (MARK)을 이용하여 관측 결과를 해석함으로써  $HO_2$  흡수계수에 대한 모수화 식을 개발하였다. Song *et al.* (2021a)은 이 상자모형을 이용하여  $HO_2$  흡수계수를 구하고 관련된 비균질반응을 연구하였다. 미세먼지 규제 결과로  $HO_2$  흡수가 줄어들 경우 오존 생성 민감도가 VOC-limited 경향이 더 강해져서, 미세먼지 규제와 VOCs 규제가 함께 이루어질 경우 오존과 미세먼지를 함께 줄일 수 있는 가능성이 제기되었다. Song *et al.* (2021b)은 다시 이 모형을 개선하여 중국 North China Plain 지역의 여름철 및 겨울철 황산염 생성 기작을 연구하였다.

여름철과 겨울철 모두 액상 전이금속 촉매 산화 반응이 가장 중요한 황산염 생성 기작으로 나타났다. pH가 높은 안개 속에서는  $NO_2$ 에 의한 산화가, 구름 속에서는  $H_2O_2$  및  $O_3$ 에 의한 산화가 황산염 생성을 주도했다.

### 4.3 잔류층에서의 야간 생성 효과

낮시간대에는 태양빛에 의한 지표면 온도의 상승으로 대기의 대류가 강하게 발달하면서 1 km 이상에 달하는 혼합고 아래에서 오염물질의 연직확산이 활발하게 이루어진다. 그러나 저녁 무렵부터 복사냉각이 시작되면서 이 혼합층은 지표면 근처의 낮은 야간 경계층 (nocturnal boundary layer)과 그 위의 잔류층 (residual layer)으로 나누어진다. 야간경계층에서는  $NO_x$  적정으로 인해 오존 농도가 급감하면서  $N_2O_5$  비균질반응이 제한되지만,  $NO_x$  배출의 영향이 적은 잔류층에서는 밤시간 내내  $N_2O_5$  비균질반응이 활발하게 일어난다. 아침에 해가 뜨면서 야간경계층과 잔류층의 혼합이 일어나면서, 잔류층에서 생성돼 있던 질산염이 지표면으로 혼합되어 급격한 질산염 농도의 증가를 가져오게 된다 (Young *et al.*, 2016; Watson and Chow, 2002).

Prabhakar *et al.* (2017)은 2013년 겨울 미국 California 주 San Joaquin Valley 지역에서 수행된 DISCOVER-AQ (Deriving Information on Surface Conditions from Column and Vertically resolved observations relevant to Air Quality) 캠페인의 지표면 및 상공 관측 결과를 이용하여 야간경계층과 잔류층의 연직구조를 고려하는 “1차원 상자모형”을 구동하고, 야간과 이른 아침 질산염 농도의 연직 분포가 지표면 질산염 농도 변화에 미치는 영향을 분석하였다. 야간에 일어나는 잔류층 하부에서의  $N_2O_5$  비균질반응에 의한 질산염 생성이 아침에 일어나는 경계층과 잔류층의 혼합을 통해 낮시간대 지표면 질산염 농도에 큰 영향을 미치며, 특히 오전 중 질산염 농도의 약 80%를 공급한다고 보고하였다.

Wang *et al.* (2018)은 Beijing의 겨울철 심한 연무 이

벤트 중 고도별로 관측한  $\text{NO}_x$  및  $\text{O}_3$  농도 분포를 바탕으로 상자모형 모의를 수행한 결과,  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 야간 비균질반응을 통한 입자상 질산염 생성이 지표면 근처에서는 무시할 수 있을 만큼 작은 반면 150 m 이상 고도에서는  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 달해 다음날 아침 연직혼합에 의한 지표면 질산염 농도를  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가시키는 것으로 보고하였다.

Tan *et al.* (2021)은 상자모형을 이용하여 여름철 중국 North China Plain 지역 도시 Wangdu에서의 질산염 생성을 모의하였다. 암모니아 과잉인 환경에서 무기 이온 성분들이  $\text{PM}_{2.5}$  질량농도의 과반을 차지했던 고농도 사례를 모의하였다. 높은 암모니아 농도 때문에 총질산의 대부분이 입자상 질산염으로 존재한 것으로 관측되었고, 이러한 입자상으로의 쏠림 현상은 상자모형의 예측보다 더 심하게 관측되었다. 총질산 생성이 주로 반응 (2)와 (5)에 의해 이루어진다는 가정 하에,  $\text{N}_2\text{O}_5$  흡수계수와  $\text{ClNO}_2$  yield 값으로 0.022, 0.34를 각각 적용하였다. 상자모형은 반응 (2)에 의한 낮시간대 질산 생성은 과대모의하는 반면, 반응 (5)에 의한 밤시간대 질산염 생성은 과소모의하는 것으로 나타났다. 밤시간대 질산염 생성을 개선하기 위해, 야간 잔류층에서의 질산염 생성을 대변할 수 있는 것으로 알려진 초저녁(19:50~20:10 평균)  $\text{NO}_2$  및 오존 농도를 출발점으로 하여 (Wang *et al.*, 2018; Baasandorj *et al.*, 2017) 야간 잔류층에서  $\text{N}_2\text{O}_5$  비균질 반응을 통해 생성된 질산염이 오전 혼합고 상승으로 유입되는 영향을 고려하였다. 잔류층으로부터 유입되는 질산염의 영향은 아침 5시에 75%로 가장 높았으며 오전 10시에 이르면 40%로 감소하였다. 잔류층으로부터의 유입을 고려하자 상자모형에 의한 오전 질산염 농도 과소모의의 경향이 크게 개선되었다. 이 결과는 겨울철 잔류층으로부터의 질산염 유입이 80%의 기여도를 보였던 미국 사례 (Prabhakar *et al.*, 2017)에 비해서는 약하지만, 여름철에도 야간 질산염 생성이 상당한 수준이며, 질산염 생성의 정확한 모의를 위해 연직 분포의 관측이 꼭 필요함을 보여주었다. 반면, 관측된 지표면 HONO 농도를 20% 줄임으로써 고도

가 높아짐에 따라 HONO 농도가 감소하는 영향 (Kim *et al.*, 2014b)을 고려하자 낮시간대의 반응 (2)에 의한 질산 생성 과대모의 현상이 개선되었다.

Yang *et al.* (2022)은 중국 Pearl River Delta (PRD) 지역의 도심 (Guangzhou)과 교외 (Heshan)에서 기체상 성분들 ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , HONO,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ClNO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ),  $\text{PM}_{10}$  성분들 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OC}$ ,  $\text{BC}$ ), 비메탄 탄화수소, HCHO,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  등 산화 VOCs (OVOCs)의 농도를 지상 관측소 및 관측탑 위에서 측정하였다.  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , HCHO, HONO의 광분해빈도 (photolysis frequency) 역시 측정하였다. 지상 및 상공 측정 결과를 관측기반 상자모형 FOAM (Wolfe *et al.*, 2016)을 이용하여 해석하였다. 야간 경계층 (nocturnal boundary layer)과 잔류층 (residual layer) 사이의 질산염 이동을 살펴보기 위해 야간에는 상자를 둘로 나누어 모의하였다. 잔류층에서 지속적인  $\text{N}_2\text{O}_5$  비균질반응 (5)에 의한  $\text{HNO}_3$  생성이 아침 시간대 혼합고의 상승과 함께 지표면  $\text{HNO}_3$  공급에 큰 기여를 할 수 있음을 보였다.

Qiu *et al.* (2023)은 상자모형 FOAM을 이용한 질산염 생성 모의를 통해 NO 농도가 높은 서울에서는 야간 경계층에서의 비균질 반응 (5)의 기여도가 매우 낮기 때문에 야간 잔류층의 영향을 고려할 수 있는 2층(2-layer) 상자모형의 사용이 필요함을 보였다.

#### 4.4 전구체에 대한 민감도 분석

EKMA (empirical kinetic modeling approach) 기법은 주로 오존 생성 민감도가 VOC-limited인지  $\text{NO}_x$ -limited인지를 가려내는 용도로 널리 사용되어 온 방법이다 (Mozaffar *et al.*, 2021; Hui *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2018; Ehlers *et al.*, 2016; Dimitriadis, 1977; Meyer Jr *et al.*, 1977). 질산염 에어로졸은  $\text{NO}_x$ 의 산화물이기 때문에 질산염 에어로졸 생성 저감을 위해서는, 특히  $\text{NH}_3$ 가 풍부한 환경에서는,  $\text{NO}_x$  배출 저감이 우선적으로 고려되고는 한다 (Lin *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2018; Shah *et al.*, 2018). 하지만, 오존 생성 민감도가 VOC-limited인 경우,  $\text{NO}_x$  배출 저감이 VOCs의 산화

에 의한 오존과 OH 라디칼 농도를 증가시킴으로써 야간  $N_2O_5$ 의 비균질반응 (5)와 주간 반응 (2)를 촉진시켜 오히려 질산염 생성이 늘어날 수 있다 (Fu *et al.*, 2020; Hou *et al.*, 2019; Dong *et al.*, 2014). 이런 경우에는 VOCs가 질산염의 직접 전구체가 아니라 하더라도 VOCs 저감이  $NO_x$  저감보다 질산염 생성 억제에 효과적일 수 있다. 또한 질산염이 주로 질산암모늄의 형태로 존재한다는 점을 감안하면 암모늄염의 전구체인  $NH_3$  저감 역시 질산염 생성을 억제하는 한 방법일 수 있다. 따라서, 한 지역의 질산염 에어로졸 저감과 이를 통한 미세먼지 농도 저감을 위해 EKMA 기법을 질산염에 대해 적용하는 연구들이 최근 들어 활발하게 수행되고 있으며, 그 전구체로는  $NO_x$ , VOCs(또는  $O_3$ ),  $NH_3$ 가 주된 대상이 되고 있다.

Wen *et al.* (2018)은 상자모형을 사용해 중국 North China Plain 지역의 여름철 질산염 에어로졸 생성을 모의하였다.  $NO_x$ ,  $O_3$ , HONO,  $HNO_3$ ,  $NH_3$ , 황산염, 암모늄 등의 관측 결과가 모형 constraint로 사용되었다. 질산염 생성의 대부분이 주간에는 반응 (2)에 의한  $HNO_3$  생성과 뒤이은 입자상에서의 상변환에 의해, 야간에는  $N_2O_5$ 의 비균질반응 (5)에 의해 이루어졌다.  $NO_x$ ,  $O_3$ ,  $NH_3$  공급에 따른 질산염 생성의 민감도 분석을 위해 EKMA 분석이 수행되었다.  $NH_3$ 는 충분히 과잉으로 존재하고 있어서 50%까지의  $NH_3$  저감은 질산염 저감에 큰 역할을 하지 못하는 것으로 나타났다.  $NO_2$ 와 (OH와  $N_2O_5$ 를 공급하는)  $O_3$  저감 둘 모두가 질산염 저감에 효과적인 것으로 분석되었다.

Womack *et al.* (2019)은 미국 Salt Lake Valley 지역의 겨울철 입자상 질산암모늄 생성을 2층 상자모형 DSMACC으로 모의하여 암모니아 과잉,  $HNO_3$ -limited 상황에서의 질산암모늄 생성이 총 odd oxygen ( $O_{x, total}$ )과 밀접한 관련이 있음을 보였다.  $NO_x$  및 VOCs 배출량을 변화시켜가며  $O_3$ ,  $O_{x, total}$  총질산의 등농도곡선 (isopleth) 그래프를 그린 결과, 세 등농도곡선 모두 이 지역이  $NO_x$ -saturated 영역에 있음을 보였다. 직관과는 다르게  $HNO_3$ -limited ( $NH_3$  과잉) 상황에서의 질산암모늄 생성이  $NO_x$ -limited가 아니

라 VOC-limited일 수 있다는 이 결과는 질산암모늄의 직접적인 전구체가 아닌 VOCs의 저감이 광화학 반응을 통한 질산암모늄 생성 억제에 이어질 수 있다는 결론으로 이어졌다.

Lu *et al.* (2019)은 RACM2 메커니즘에 Peeters *et al.* (2014, 2009)이 제안한 Leuven isoprene mechanism (LIM)이 추가된 상자모형 RACM2-LIM1 (Tan *et al.*, 2017)을 사용하여 중국 Beijing 지역의 겨울철 연무 시 오존과 질산염 생성을 모의하였다. 높은 상대습도와 풍부한 암모니아 농도로 인한 높은 에어로졸 수분량은 총질산의 대부분이 입자상 질산염으로 상분배되는 결과를 낳았고, 그 결과 주간 반응 (2)에 의한 질산 생성이 총질산 생성에의 기여율 측면에 있어서 야간 비균질반응을 통한 질산염 생성보다 5배 큰 것으로 나타났다. 이러한 상황에서 오존의 민감도는  $NO_x$ -saturated이지만 질산염의 민감도는 전이영역에 있는 것으로 나타나서,  $NO_x$  배출 저감은 질산염의 생성을 억제할 수는 있겠지만 AOC를 증가시켜 오존 및 다른 2차 에어로졸 성분의 생성을 촉진시킬 우려가 있다고 보고하였다.

Yang *et al.* (2022)은 상자모형 F0AM (Wolfe *et al.*, 2016)을 이용한 EKMA 기법을 중국 Pearl River Delta (PRD) 지역의 질산염 생성 민감도 분석에 적용하였다. 인위적 VOCs (AVOCs) 및  $NO_x$  초기 농도를 변화시켜 가면서 오존과 질산염의 최고 농도의 변화를 등농도곡선 (isopleth)으로 표현하였다. 도심 지역의 경우 오존과 질산염 모두 VOC-limited 특성을 보인 반면 교외 지역의 경우에는 오존과 질산염 모두 전이영역에 속해 VOCs 저감과  $NO_x$  저감 둘 다 효과적인 것으로 보고되었다.

Qiu *et al.* (2023)은 서울과 Beijing에서 오존과 질산염 생성이 VOCs 농도와  $NO_x$  농도에 대해 보이는 민감도를 비교하기 위해 상자모형 F0AM을 이용해 EKMA 분석을 수행하였다. 두 도시 모두 오존과 질산염 농도를 줄이는 데 VOCs 저감이  $NO_x$  저감보다 효과적인 것으로 나타났지만,  $NO_x$  저감에 대해 보이는 민감도의 양상은 서울과 Beijing에서, 그리고 오존

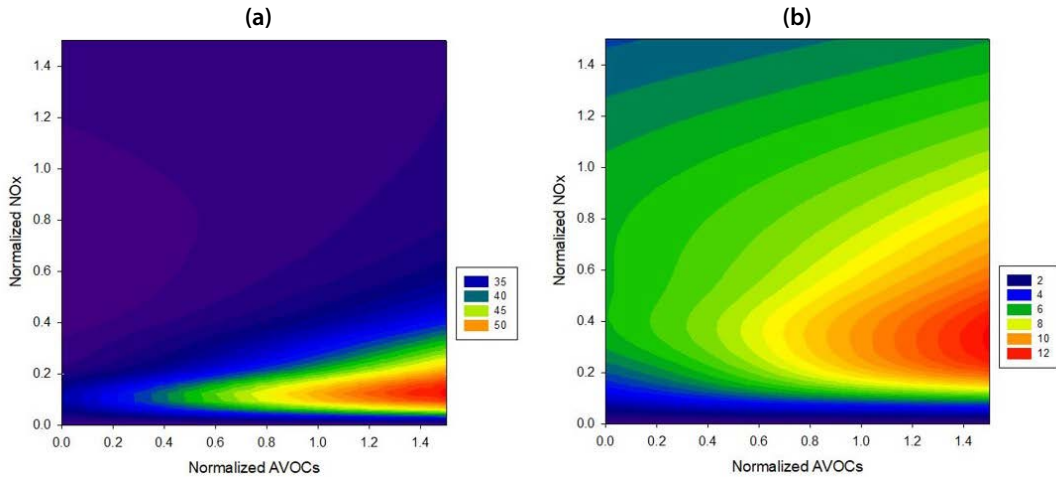


Fig. 2. An example of EKMA analysis results obtained using a box model: (a) ozone (ppb); (b) nitrate ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

과 질산염에 대해서 다소 다르게 나타났다. 서울은  $\text{NO}_x$  농도를 줄일 경우 오존 생성은 늘어나고 ( $\text{NO}_x$ -saturated) 질산염 생성은 큰 변화가 없는 (VOC-limited) 데 비해, Beijing은  $\text{NO}_x$  농도를 줄일 경우 오존 생성은 크게 변화가 없고 (VOC-limited) 질산염 생성은 줄어드는 (transition) 경향을 보였다. 두 도시 모두  $\text{NO}_x$  농도 저감이 오존보다는 질산염 저감에 더 유리한 경향을 보였으며, 이는  $\text{NO}_x$ 가 질산염의 직접적인 전구체인 데 반해 VOCs는 질산염의 직접 전구체가 아니라는 점에서 기인하는 것으로 보인다. 또한, 서울이 Beijing보다  $\text{NO}_x$  과잉의 경향이 더 강한 것으로 나타났는데, 이는 서울에서는 2차 무기 에어로졸이 미세먼지 고농도를 주도한 반면 Beijing에서는 유기 에어로졸의 영향이 더 컸던 것과 일맥상통하는 결과였다.

Yeo and Park (2023)은 상자모형 OCABOX를 사용하여 겨울철 서울의 오존 및 질산염 생성에 대한 EKMA 분석을 수행하였다. 오존뿐만 아니라 질산염도  $\text{NO}_x$  농도 저감에 의해 농도가 높아지는  $\text{NO}_x$ -saturated 특성을 보이는 것으로 나타나(그림 2) Qiu *et al.* (2023)과 약간 다른 결과를 보였는데, 이는 입력자료 가공 방법의 차이 및 야간 잔류층에서의 오존 생성 효과를 OCABOX가 아직 반영하지 못하는 한계에

따른 것으로 풀이된다.

상자모형을 이용한 연구는 아니지만 오존과 미세먼지에 대한 동시 EKMA 분석을 시도한 사례로 Xiang *et al.* (2020)의 연구를 들 수 있다. 이들은 3차원 화학수송모형 WRF-Chem을 이용하여, EKMA 기법을 오존뿐 아니라 미세먼지 ( $\text{PM}_{2.5}$ )에도 동시에 적용하는 통합 EKMA (Combined EKMA: CEKMA) 기법을 제안하였다. CEKMA 기법으로 분석한 중국 Beijing-Tianjin-Hebei 및 주변 지역의 오존 및 미세먼지 생성 특성에 따르면,  $\text{NO}_x$  저감에 집중할 경우 오존 오염이 더 심해질 우려가 있으며  $\text{NO}_x$ 와 VOCs를 같은 비율로 줄이는 것도 그다지 효율적인 대책이 아닌 것으로 나타났다. 1단계에서는 VOCs 배출을 약 60%,  $\text{NO}_x$  배출을 약 20% 줄이고 난 뒤, 2단계에서  $\text{NO}_x$ 와 VOCs를 같은 비율로 줄여가는 것이 오존과 미세먼지를 동시에 줄이는 가장 효과적인 방법으로 제시되었다.

## 5. 상자모형을 이용한 2차 무기 에어로졸 연구를 위한 제언

지금까지 질산염을 중심으로 하는 대기 중 2차 무

기 미세먼지의 생성 과정을 규명하고 전구체에 대한 민감도를 분석하는 데 상자모형을 활용한 연구 사례들을 살펴보았다. 미세먼지 농도의 지속적 저감을 위해서는 2차 무기 미세먼지 생성 경로를 파악하고 그 결과에 따라 생성 억제를 위한 적절한 대책을 마련해야 하는데, 이를 위해 가장 효과적으로 활용할 수 있는 수단인 상자모형을 활용한 연구가 아직까지 국내에서는 활성화되고 있지 못함을 확인할 수 있었다. 이런 경향은 2차 미세먼지의 영향 측면에서 한국과 유사점이 큰 중국에서 상자모형을 이용한 연구가 매우 활발하게 전개되고 있는 것과 대조적이다. 2차 대기오염물질 관리를 위해서는 그 생성 경로에 대한 과학적 이해가 필수적이라는 사실을 떠올려보면, 향후 미세먼지 대책 마련에 있어 상자모형의 활용이 가지는 중요성이 무척 크다는 것은 아무리 강조해도 지나치지 않다.

앞서 살펴본 2차 무기 미세먼지에 대한 상자모형 활용 연구 현황에 대한 분석을 바탕으로, 이번 장에서는 국내 미세먼지 고농도 사례의 주요 원인이 되고 있는 2차 무기 에어로졸 성분들의 저감을 위한 앞으로의 상자모형 활용 방향을 살펴보고자 한다.

먼저, 보다 상세한 대기 관측 데이터의 축적이 필요하다. 무엇보다도  $\text{NO}_x$ 로부터 질산염이 생성되기까지의 과정을 연결해 주는  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HNO}_3$  등 중간생성물과 OH 라디칼의 농도 측정이 요구된다. 주간 생성 경로와 야간 생성 경로가 뚜렷하게 구분되는 질산염의 특성으로 인해, 이 라디칼 및 중간생성물들의 농도 정보는 한 지역의 주요 질산염 생성 경로를 파악하는 데 큰 도움을 줄 수 있으며, 상자모형의 검증에도 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 이 성분들의 지표 관측 농도뿐 아니라 연직분포를 측정하고 이를 2층 구조의 상자모형으로 해석한다면 야간 질산염 생성 과정에 대한 통합적 이해 수준을 높일 수 있다. 아울러, 대기 중 황산화물과 질소산화물을 중화시켜 입자상으로 분배시키는 역할을 하는 암모니아 농도의 상시 측정 역시 꼭 필요하다.

다음으로, 상자모형을 활용하여 지역에 따라 질산

염 생성이 전구체 농도 변화에 어떻게 의존하는지 민감도 분석을 실시하고 그 결과에 따라 지역맞춤형 2차 미세먼지 관리 정책을 마련하는 연구를 수행할 필요가 있다. 질산염 생성에 영향을 미치는 직간접적인 전구체들인  $\text{NO}_x$ , VOCs, 암모니아에 대한 EKMA 분석은 지역에 따라 어느 전구체를 우선적으로 저감해야 할지를 결정하는 데 반드시 필요한 과정이다. 특히  $\text{NO}_x$ 와 VOCs는 오존의 전구체이기도 하기 때문에 지역맞춤형 정책 마련을 위한 상자모형의 활용 시에는 오존과 미세먼지의 통합 정책을 목표로 하는 것이 바람직하다.

마지막으로, 상자모형 활용에 있어 주의해야 할 점 한 가지를 언급하고자 한다. 대개의 상자모형에서는 대기 중 화학반응을 제외한 대부분의 물리적 프로세스들을 무시한 상태로 모의를 진행한다. 이 경우 문제가 될 수 있는 것이 여러 가지가 있겠지만 가장 중요한 것으로 다음 두 가지를 꼽을 수 있다. 첫째는 배출과 수송에 의해 농도가 크게 좌우되는 1차 오염물질의 모의가 불가능하다는 점이고, 두 번째는 수송과 침적의 고려가 없어서 2차 오염물질이 계속 축적됨으로써 농도가 지나치게 높아질 수 있다는 점이다. 첫 번째 문제점은 주요 1차 오염물질들을 관측자료를 이용하여 처방(constraining)해 줌으로써 해결되지만, 두 번째 문제점은 상자모형 모의의 주요 대상인 2차 오염물질에 대한 문제라서 같은 방식으로 해결할 수 없다. 그래서 많은 상자모형들이 채택하는 해결책이 적절한 수명(lifetime)을 가정하고 이에 기반한 물리적 희석 공정을 추가해 주는 것이다(Liu et al., 2021; Wang et al., 2021; Yun et al., 2018a; Lu et al., 2017). 이때, 수명 값은 대개 8시간과 24시간 사이에서 민감도분석을 통해 관측과 가장 일치하는 값으로 결정하며, 성분에 상관없이 하나의 값으로 결정한다. 이러한 방식은 시간에 따라 변하는 풍속의 영향을 정밀하게 고려할 수 없으며 침적 속도가 오염물질마다 크게 다를 수 있다는 점에서 근원적 문제를 안고 있다. 최근 국내에서 개발된 상자모형 OCABOX는 성분별로 건식 및 습식 침적 속도를 계산하여 침적에

의한 제거를 고려할 수 있고, 사용자가 제공한 풍속을 이용하여 수평 이류의 영향 역시 고려할 수 있다. 따라서, 향후 OCABOX를 이용하여 이류와 침적에 의한 제거를 구분하면서 2차 오염물질의 축적을 효과적으로 방지하는 방법론을 개발할 필요가 있다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다 (NIER-2023-04-02-072).

## References

- Alexander, B., Sherwen, T., Holmes, C.D., Fisher, J.A., Chen, Q., Evans, M.J., Kasibhatla, P. (2020) Global inorganic nitrate production mechanisms: comparison of a global model with nitrate isotope observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6), 3859-3877. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3859-2020>
- Ambrose, J.L., Mao, H., Mayne, H.R., Stutz, J., Talbot, R., Sive, B.C. (2007) Nighttime nitrate radical chemistry at Appledore island, Maine during the 2004 international consortium for atmospheric research on transport and transformation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D21), D21302. <https://doi.org/10.1029/2007JD008756>
- Anttila, T., Kiendler-Scharr, A., Tillmann, R., Mentel, T.F. (2006) On the reactive uptake of gaseous compounds by organic-coated aqueous aerosols: Theoretical analysis and application to the heterogeneous hydrolysis of  $N_2O_5$ , *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(35), 10435-10443.
- Appel, K.W., Napelenok, S.L., Foley, K.M., Pye, H.O.T., Hogrefe, C., Luecken, D.J., Bash, J.O., Roselle, S.J., Pleim, J.E., Foroutan, H. (2017) Description and evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 5.1, *Geoscientific Model Development*, 10(4), 1703-1732. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-1703-2017>
- Aumont, B., Chervier, F., Laval, S. (2003) Contribution of HONO sources to the  $NO_x/HO_x/O_3$  chemistry in the polluted boundary layer, *Atmospheric Environment*, 37(4), 487-498. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00920-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00920-2)
- Baasandorj, M., Hoch, S.W., Bares, R., Lin, J.C., Brown, S.S., Millet, D.B., Martin, R., Kelly, K., Zarzana, K.J., Whiteman, C.D. (2017) Coupling between chemical and meteorological processes under persistent cold-air pool conditions: Evolution of wintertime  $PM_{2.5}$  pollution events and  $N_2O_5$  observations in Utah's Salt Lake Valley, *Environmental Science & Technology*, 51(11), 5941-5950. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06603>
- Baergen, A.M., Donaldson, D.J. (2013) Photochemical renoxification of nitric acid on real urban grime, *Environmental Science & Technology*, 47(2), 815-820. <https://doi.org/10.1021/es3037862>
- Benton, A.K., Langridge, J.M., Ball, S.M., Bloss, W.J., Dall'Osto, M., Nemitz, E., Harrison, R.M., Jones, R.L. (2010) Night-time chemistry above London: measurements of  $NO_3$  and  $N_2O_5$  from the BT Tower, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(20), 9781-9795. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9781-2010>
- Bertram, T.H., Thornton, J.A. (2009) Toward a general parameterization of  $N_2O_5$  reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(21), 8351-8363. <https://doi.org/10.5194/acp-9-8351-2009>
- Brown, S.G., Hyslop, N.P., Roberts, P.T., McCarthy, M.C., Lurmann, F.W. (2006) Wintertime vertical variations in particulate matter (PM) and precursor concentrations in the San Joaquin Valley during the California Regional Coarse PM/Fine PM Air Quality Study, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(9), 1267-1277. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464583>
- Brown, S.S., Stutz, J. (2012) Nighttime radical observations and chemistry, *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6405-6447. <https://doi.org/10.1039/C2CS35181A>
- Browne, E.C., Cohen, R.C. (2012) Effects of biogenic nitrate chemistry on the  $NO_x$  lifetime in remote continental regions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(24), 11917-11932. <https://doi.org/10.5194/acp-12-11917-2012>
- Calvert, J.G., Stockwell, W.R. (1983) Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Environmental Science & Technology*, 17(9), 428A-443A. <https://doi.org/10.1021/es00115a727>
- 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.
- Carslaw, N., Carpenter, L.J., Plane, J.M.C., Allan, B.J., Burgess, R.A., Clemitshaw, K.C., Coe, H., Penkett, S.A. (1997) Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D15), 18917-18933. <https://doi.org/10.1029/97JD00399>
- Chan, Y., Evans, M.J., He, P., Holmes, C.D., Jaeglé, L., Kasibhatla, P., Liu, X., Sherwen, T., Thornton, J.A., Wang, X. (2021) Heterogeneous nitrate production mechanisms in intense haze events in the North China Plain, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(9), e2021JD034688
- Chang, W.L., Bhave, P.V., Brown, S.S., Riemer, N., Stutz, J., Dabdub, D. (2011) Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of  $N_2O_5$ : A review, *Aerosol Science and Technology*, 45(6), 665-695. <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
- Chen, X., Wang, H., Liu, Y., Su, R., Wang, H., Lou, S., Lu, K. (2019) Spatial characteristics of the nighttime oxidation capacity in the Yangtze River Delta, China, *Atmospheric Environment*, 208, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.012>
- Chen, X., Wang, H., Lu, K., Li, C., Zhai, T., Tan, Z., Ma, X., Yang, X., Liu, Y., Chen, S., Dong, H., Li, X., Wu, Z., Hu, M., Zeng, L., Zhang, Y. (2020) Field determination of nitrate formation pathway in winter Beijing, *Environmental Science & Technology*, 54(15), 9243-9253. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00972>
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S. (1998) Thermodynamic model of the system  $H-NH_4-SO_4^{2-}-NO_3^- -H_2O$  at tropospheric temperatures, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(12), 2137-2154. <https://doi.org/10.1021/jp973042r>
- Clusius, P., Xavier, C., Pichelstorfer, L., Zhou, P., Olenius, T., Roldin, P., Boy, M. (2022) Atmospherically Relevant Chemistry and Aerosol box model-ARCA box (version 1.2), *Geoscientific Model Development*, 15(18), 7257-7286. <https://doi.org/10.5194/gmd-15-7257-2022>
- Crowley, J.N., Schuster, G., Povesle, N., Parchatka, U., Fischer, H., Bonn, B., Bingemer, H., Lelieveld, J. (2010) Nocturnal nitrogen oxides at a rural mountain-site in southwestern Germany, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(6), 2795-2812. <https://doi.org/10.5194/acp-10-2795-2010>
- Curci, G., Ferrero, L., Tuccella, P., Barnaba, F., Angelini, F., Bolzacchini, E., Carbone, C., Denier van Der Gon, H.A.C., Facchini, M.C., Gobbi, G.P. (2015) How much is particulate matter near the ground influenced by upper-level processes within and above the PBL? A summertime case study in Milan (Italy) evidences the distinctive role of nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(5), 2629-2649. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2629-2015>
- Czader, B.H., Rappenglück, B., Percell, P., Byun, D.W., Ngan, F., Kim, S. (2012) Modeling nitrous acid and its impact on ozone and hydroxyl radical during the Texas Air Quality Study 2006, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(15), 6939-6951. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6939-2012>
- Davis, J.M., Bhave, P.V., Foley, K.M. (2008) Parameterization of  $N_2O_5$  reaction probabilities on the surface of particles containing ammonium, sulfate, and nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5295-5311
- Dentener, F.J., Crutzen, P.J. (1993) Reaction of  $N_2O_5$  on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of  $NO_x$ ,  $O_3$ , and OH, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D4), 7149-7163.
- Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P.J. (1996) Role of mineral aerosols as a reactive surface in the global troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D17), 22869-22889. <https://doi.org/10.1029/96JD01818>
- 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., Witham, C., Redington, A., Jenkin, M., Stedman, J., Yardley, R., Hayman, G. (2009) Particulate matter at a rural location in southern England during 2006: model sensitivities to precursor emissions, *Atmospheric Environment*, 43(3), 689-696. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.077>
- Diao, L., Roy, A., Czader, B., Pan, S., Jeon, W., Souri, A.H., Choi, Y. (2016) Modeling the effect of relative humidity on nitrous acid formation in the Houston area, *Atmospheric Environment*, 131, 78-82. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.053>
- Dimitriades, 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>
- Dong, X., Li, J., Fu, J.S., Gao, Y., Huang, K., Zhuang, G. (2014) Inorganic aerosols responses to emission changes in

- Yangtze River Delta, China, *Science of the Total Environment*, 481, 522-532. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.076>
- Edwards, P.M., Brown, S.S., Roberts, J.M., Ahmadov, R., Banta, R.M., DeGouw, J.A., Dubé, W.P., Field, R.A., Flynn, J.H., Gilman, J.B., Graus, M., Helmig, D., Koss, A., Langford, A.O., Lefer, B.L., Lerner, B.M., Li, R., Li, S., McKeen, S.A., Murphy, S.M., Parrish, D.D., Senff, C.J., Soltis, J., Stutz, J., Sweeney, C., Thompson, C.R., Trainer, M.K., Tsai, C., Veres, P.R., Washenfelder, R.A., Warneke, C., Wild, R.J., Young, C.J., Yuan, B., Zamora, R. (2014) High winter ozone pollution from carbonyl photolysis in an oil and gas basin, *Nature*, 514(7522), 351-354.
- 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., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J., Kleffmann, J. (2009) Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6), 2257-2273.
- 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>
- Evans, M.J., Jacob, D.J. (2005) Impact of new laboratory studies of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH, *Geophysical Research Letters*, 32(9).
- Finlayson-Pitts, B.J., Wingen, L.M., Sumner, A.L., Syomin, D., Ramazan, K.A. (2003) The heterogeneous hydrolysis of NO<sub>2</sub> in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(2), 223-242. <https://doi.org/10.1039/B208564J>
- Fountoukis, C., Nenes, A. (2007) ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4639-4659.
- Franchin, A., Fibiger, D.L., Goldberger, L., McDuffie, E.E., Moravek, A., Womack, C.C., Crosman, E.T., Docherty, K.S., Dube, W.P., Hoch, S.W. (2018) Airborne and ground-based observations of ammonium-nitrate-dominated aerosols in a shallow boundary layer during intense winter pollution episodes in northern Utah, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(23), 17259-17276. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17259-2018>
- Fu, X., Wang, T., Zhang, L., Li, Q., Wang, Z., Xia, M., Yun, H., Wang, W., Yu, C., Yue, D. (2019) The significant contribution of HONO to secondary pollutants during a severe winter pollution event in southern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(1), 1-14. <https://doi.org/10.5194/acp-19-1-2019>
- Fu, X., Wang, T., Gao, J., Wang, P., Liu, Y., Wang, S., Zhao, B., Xue, L. (2020) Persistent heavy winter nitrate pollution driven by increased photochemical oxidants in northern China, *Environmental Science & Technology*, 54(7), 3881-3889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07248>
- 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 O<sub>3</sub> 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>
- 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>
- Guo, H., Otjes, R., Schlag, P., Kiendler-Scharr, A., Nenes, A., Weber, R.J. (2018) Effectiveness of ammonia reduction on control of fine particle nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16), 12241-12256. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12241-2018>
- He, P., Xie, Z., Chi, X., Yu, X., Fan, S., Kang, H., Liu, C., Zhan, H. (2018) Atmospheric Δ<sup>17</sup>O (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) reveals nocturnal chemistry dominates nitrate production in Beijing haze, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19), 14465-14476. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14465-2018>
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P., Zellner, R. (2000) CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36(3), 231-284. <https://doi.org/10.1023/A:1006318622743>
- Hou, X., Chan, C.K., Dong, G.H., Yim, S.H.L. (2019) Impacts of transboundary air pollution and local emissions on PM<sub>2.5</sub> pollution in the Pearl River Delta region of China and the public health, and the policy implications, *Environmental Research Letters*, 14(3), 034005.

- <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaf493>
- 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>
- Itahashi, S., Yumimoto, K., Uno, I., Hayami, H., Fujita, S., Pan, Y., Wang, Y. (2018) A 15-year record (2001-2015) of the ratio of nitrate to non-sea-salt sulfate in precipitation over East Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(4), 2835-2852. <https://doi.org/10.5194/acp-18-2835-2018>
- 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>
- Kelly, K.E., Kotchenruther, R., Kuprov, R., Silcox, G.D. (2013) Receptor model source attributions for Utah's Salt Lake City airshed and the impacts of wintertime secondary ammonium nitrate and ammonium chloride aerosol, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63(5), 575-590. <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.774819>
- Kiendler-Scharr, A., Mensah, A.A., Friese, E., Topping, D., Nemitz, E., Prévôt, A.S.H., Äijälä, M., Allan, J., Canonaco, F., Canagaratna, M. (2016) Ubiquity of organic nitrates from nighttime chemistry in the European submicron aerosol, *Geophysical Research Letters*, 43(14), 7735-7744. <https://doi.org/10.1002/2016GL069239>
- Kim, Y.J., Spak, S.N., Carmichael, G.R., Riemer, N., Stanier, C.O. (2014a) Modeled aerosol nitrate formation pathways during wintertime in the Great Lakes region of North America, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(21), 12420-12445. <https://doi.org/10.1002/2014JD022320>
- Kim, S., VandenBoer, T.C., Young, C.J., Riedel, T.P., Thornton, J.A., Swarthout, B., Sive, B., Lerner, B., Gilman, J.B., Warneke, C. (2014b) The primary and recycling sources of OH during the NACHTT-2011 campaign: HONO as an important OH primary source in the wintertime, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(11), 6886-6896. <https://doi.org/10.1002/2013JD019784>
- 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, N.K., Kim, Y.P., Ghim, Y.S., Song, M.J., Kim, C.H., Jang, K.S., Lee, K.Y., Shin, H.J., Jung, J.S., Wu, Z., Matsuki, A., Tang, N., Sadanaga, Y., Kato, S., Natsagdorj, A., Tseren-Ochir, S., Baldorj, B., Song, C.K., Lee, J.Y. (2022) Spatial distribution of PM<sub>2.5</sub> chemical components during winter at five sites in Northeast Asia: High temporal resolution measurement study, *Atmospheric Environment*, 290, 119359. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119359>
- Kleffmann, J., Becker, K.H., Wiesen, P. (1998) Heterogeneous NO<sub>2</sub> conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications, *Atmospheric Environment*, 32(16), 2721-2729. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00065-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00065-X)
- Kuprov, R., Eatough, D.J., Cruickshank, T., Olson, N., Cropper, P.M., Hansen, J.C. (2014) Composition and secondary formation of fine particulate matter in the Salt Lake Valley: Winter 2009, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(8), 957-969. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.903878>
- Le, T., Wang, Y., Liu, L., Yang, J., Yung, Y.L., Li, G., Seinfeld, J.H. (2020) Unexpected air pollution with marked emission reductions during the COVID-19 outbreak in China, *Science*, 369(6504), 702-706. <https://doi.org/10.1126/science.abb7431>
- 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.D., Whalley, L.K., Heard, D.E., Stone, D., Dunmore, R.E., Hamilton, J.F., Young, D.E., Allan, J.D., Laufs, S., Kleffmann, J. (2016) Detailed budget analysis of HONO in central London reveals a missing daytime source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(5), 2747-2764. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2747-2016>
- Lei, W., Zhang, R., Tie, X., Hess, P. (2004) Chemical characterization of ozone formation in the Houston-Galveston area: A chemical transport model study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D12), D12301. <https://doi.org/10.1029/2003JD004219>
- Leung, D.M., Shi, H., Zhao, B., Wang, J., Ding, E.M., Gu, Y., Zheng, H., Chen, G., Liou, K., Wang, S. (2020) Wintertime particulate matter decrease buffered by unfavorable chemical processes despite emissions reductions in China, *Geophysical Research Letters*, 47(14), e2020GL087721. <https://doi.org/10.1029/2020GL087721>

- Li, G., Lei, W., Zavala, M., Volkamer, R., Dusanter, S., Stevens, P., Molina, L.T. (2010) Impacts of HONO sources on the photochemistry in Mexico City during the MCMA-2006/MILAGO Campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14), 6551-6567. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6551-2010>
- Li, H., Cheng, J., Zhang, Q., Zheng, B., Zhang, Y., Zheng, G., He, K. (2019) Rapid transition in winter aerosol composition in Beijing from 2014 to 2017: response to clean air actions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(17), 11485-11499. <https://doi.org/10.5194/acp-19-11485-2019>
- Li, S., Matthews, J., Sinha, A. (2008) Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *Science*, 319(5870), 1657-1660. <https://doi.org/10.1126/science.1151443>
- Li, Y., An, J., Min, M., Zhang, W., Wang, F., Xie, P. (2011) Impacts of HONO sources on the air quality in Beijing, Tianjin and Hebei Province of China, *Atmospheric Environment*, 45(27), 4735-4744. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.086>
- Lin, Y., Zhang, Y., Fan, M., Bao, M. (2020) Heterogeneous formation of particulate nitrate under ammonium-rich regimes during the high-PM<sub>2.5</sub> events in Nanjing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6), 3999-4011. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3999-2020>
- Liu, J., Liu, Z., Ma, Z., Yang, S., Yao, D., Zhao, S., Hu, B., Tang, G., Sun, J., Cheng, M. (2021) Detailed budget analysis of HONO in Beijing, China: Implication on atmosphere oxidation capacity in polluted megacity, *Atmospheric Environment*, 244, 117957. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117957>
- Liu, M., Huang, X., Song, Y., Xu, T., Wang, S., Wu, Z., Hu, M., Zhang, L., Zhang, Q., Pan, Y. (2018) Rapid SO<sub>2</sub> emission reductions significantly increase tropospheric ammonia concentrations over the North China Plain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(24), 17933-17943. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17933-2018>
- 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>
- 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. (2019) 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, X., Chen, N., Wang, Y., Cao, W., Zhu, B., Yao, T., Fung, J.C.H., Lau, A.K.H. (2017) Radical budget and ozone chemistry during autumn in the atmosphere of an urban site in central China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(6), 3672-3685. <https://doi.org/10.1002/2016JD025676>
- Makar, P.A., Wiebe, H.A., Staebler, R.M., Li, S.-M., Anlauf, K. (1998) Measurement and modeling of particle nitrate formation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 13095-13110
- Mao, J., Ren, X., Chen, S., Brune, W.H., Chen, Z., Martinez, M., Harder, H., Lefer, B., Rappenglück, B., Flynn, J. (2010) Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmospheric Environment*, 44(33), 4107-4115. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.013>
- Matthews, P.S.J., Baeza-Romero, M.T., Whalley, L.K., Heard, D.E. (2014) Uptake of HO<sub>2</sub> radicals onto Arizona test dust particles using an aerosol flow tube, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(14), 7397-7408. <https://doi.org/10.5194/acp-14-7397-2014>
- Mayorga, R.J., Zhao, Z., Zhang, H. (2021) Formation of secondary organic aerosol from nitrate radical oxidation of phenolic VOCs: Implications for nitration mechanisms and brown carbon formation, *Atmospheric Environment*, 244, 117910. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117910>
- McDuffie, E.E., Fibiger, D.L., Dubé, W.P., Lopez-Hilfiker, F., Lee, B.H., Thornton, J.A., Shah, V., Jaeglé, L., Guo, H., Weber, R.J. (2018) Heterogeneous N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uptake during winter: Aircraft measurements during the 2015 WINTER campaign and critical evaluation of current parameterizations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(8), 4345-4372. <https://doi.org/10.1002/2018JD028336>
- McDuffie, E.E., Womack, C.C., Fibiger, D.L., Dubé, W.P., Franchin, A., Middlebrook, A.M., Goldberger, L., Lee, B.H., Thornton, J.A., Moravek, A. (2019) On the contribution of nocturnal heterogeneous reactive nitrogen chemistry to particulate matter formation during wintertime pollution events in Northern Utah, *Atmo-*

- spheric Chemistry and Physics, 19(14), 9287-9308. <https://doi.org/10.5194/acp-19-9287-2019>
- McGrath, M.J., Olenius, T., Ortega, I.K., Loukonen, V., Paasonen, P., Kurtén, T., Kulmala, M., Vehkamäki, H. (2012) Atmospheric Cluster Dynamics Code: a flexible method for solution of the birth-death equations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5), 2345-2355. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2345-2012>
- 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.
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., Thiemens, M.H. (2003) First measurements and modeling of  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate, *Geophysical Research Letters*, 30(16), 1870. <https://doi.org/10.1029/2003GL017015>
- Monge, M.E., D'Anna, B., Mazri, L., Giroir-Fendler, A., Ammann, M., Donaldson, D.J., George, C. (2010) Light changes the atmospheric reactivity of soot, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6605-6609. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908341107>
- 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>
- Munger, J.W., Fan, S., Bakwin, P.S., Goulden, M.L., Goldstein, A.H., Colman, A.S., Wofsy, S.C. (1998) Regional budgets for nitrogen oxides from continental sources: Variations of rates for oxidation and deposition with season and distance from source regions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D7), 8355-8368.
- Ndour, M., D'Anna, B., George, C., Ka, O., Balkanski, Y., Kleffmann, J., Stemmler, K., Ammann, M. (2008) Photoenhanced uptake of  $\text{NO}_2$  on mineral dust: Laboratory experiments and model simulations, *Geophysical Research Letters*, 35(5), L05812. <https://doi.org/10.1029/2007GL032006>
- Ng, N.L., Brown, S.S., Archibald, A.T., Atlas, E., Cohen, R.C., Crowley, J.N., Day, D.A., Donahue, N.M., Fry, J.L., Fuchs, H. (2017) Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(3), 2103-2162. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2103-2017>
- Pagsberg, P., Bjergbakke, E., Ratajczak, E., Sillesen, A. (1997) Kinetics of the gas phase reaction  $\text{OH}+\text{NO}(+\text{M})\rightarrow\text{HONO}(+\text{M})$  and the determination of the UV absorption cross sections of HONO, *Chemical Physics Letters*, 272(5-6), 383-390. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00576-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00576-9)
- Park, S.H. (2023) Box model applications for atmospheric chemistry research: Photochemical reactions and ozone formation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 39(5), 627-660, (in Korean with English abstract).
- Parworth, C.L., Young, D.E., Kim, H., Zhang, X., Cappa, C.D., Collier, S., Zhang, Q. (2017) Wintertime water-soluble aerosol composition and particle water content in Fresno, California, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(5), 3155-3170. <https://doi.org/10.1002/2016JD026173>
- Pathak, R.K., Wang, T., Wu, W.S. (2011) Nighttime enhancement of  $\text{PM}_{2.5}$  nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: Plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{HNO}_3$  partitioning, *Atmospheric Environment*, 45(5), 1183-1191. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.003>
- Peeters, J., Nguyen, T.L., Vereecken, L. (2009)  $\text{HO}_x$  radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(28), 5935-5939. <https://doi.org/10.1039/B908511D>
- Peeters, J., Müller, J., Stavrou, 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>
- Phillips, G.J., Thieser, J., Tang, M., Sobanski, N., Schuster, G., Fachinger, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Bingemer, H., Lelieveld, J. (2016) Estimating  $\text{N}_2\text{O}_5$  uptake coefficients using ambient measurements of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ClNO}_2$  and particle-phase nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(20), 13231-13249.
- Platt, U., Perner, D., Harris, G.W., Winer, A.M., Pitts Jr, J.N. (1980) Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption, *Nature*, 285(5763), 312-314. <https://doi.org/10.1038/285312a0>
- Platt, U.F., Winer, A.M., Biermann, H.W., Atkinson, R., Pitts, J.N. (1984) Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, *Environmental Science & Technology*, 18(5), 365-369. <https://doi.org/10.1021>

- 21/es00123a015
- Prabhakar, G., Parworth, C.L., Zhang, X., Kim, H., Young, D.E., Beyersdorf, A.J., Ziemba, L.D., Nowak, J.B., Bertram, T.H., Faloon, I.C. (2017) Observational assessment of the role of nocturnal residual-layer chemistry in determining daytime surface particulate nitrate concentrations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(23), 14747-14770. <https://doi.org/10.5194/acp-17-14747-2017>
- Pradhan, M., Kyriakou, G., Archibald, A.T., Papageorgiou, A.C., Kalberer, M., Lambert, R.M. (2010) Heterogeneous uptake of gaseous hydrogen peroxide by Gobi and Saharan dust aerosols: a potential missing sink for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15), 7127-7136. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7127-2010>
- Qin, M., Xie, P., Su, H., Gu, J., Peng, F., Li, S., Zeng, L., Liu, J., Liu, W., Zhang, Y. (2009) An observational study of the HONO-NO<sub>2</sub> coupling at an urban site in Guangzhou City, South China, *Atmospheric Environment*, 43(36), 5731-5742. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.017>
- Qiu, Y., Wu, Z., Man, R., Zong, T., Liu, Y., Meng, X., Chen, J., Chen, S., Yang, S., Yuan, B., Song, M., Kim, C., Ahn, J., Zeng, L., Lee, J., Hu, M. (2023) Secondary aerosol formation drives atmospheric particulate matter pollution over megacities (Beijing and Seoul) in East Asia, *Atmospheric Environment*, 301, 119702.
- Riemer, N., Vogel, H., Vogel, B., Schell, B., Ackermann, I., Kessler, C., Hass, H. (2003) Impact of the heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D4). <https://doi.org/10.1029/2002JD002436>
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Pilling, M.J. (2003) Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1), 161-180. <https://doi.org/10.5194/acp-3-161-2003>
- Savarino, J., Lee, C.C.W., Thiemens, M.H. (2000) Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D23), 29079-29088. <https://doi.org/10.1029/2000JD900456>
- Savarino, J., Morin, S., Erbland, J., Grannec, F., Patey, M.D., Vicars, W., Alexander, B., Achterberg, E.P. (2013) Isotopic composition of atmospheric nitrate in a tropical marine boundary layer, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44), 17668-17673. <https://doi.org/10.1073/pnas.121663911>
- Schaap, M., Van Loon, M., Ten Brink, H.M., Dentener, F.J., Builtjes, P.J.H. (2004) Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(3), 857-874.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Shah, V., Jaeglé, L., Thornton, J.A., Lopez-Hilfiker, F.D., Lee, B.H., Schroder, J.C., Campuzano-Jost, P., Jimenez, J.L., Guo, H., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Green, J.R., Fiddler, M.N., Bililign, S., Campos, T.L., Stell, M., Weinheimer, A.J., Montzka, D.D., Brown, S.S. (2018) Chemical feedbacks weaken the wintertime response of particulate sulfate and nitrate to emissions reductions over the eastern United States, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(32), 8110-8115. <https://doi.org/10.1073/pnas.1803295115>
- Shah, V., Jacob, D.J., Li, K., Silvern, R.F., Zhai, S., Liu, M., Lin, J., Zhang, Q. (2020) Effect of changing NO<sub>x</sub> lifetime on the seasonality and long-term trends of satellite-observed tropospheric NO<sub>2</sub> columns over China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(3), 1483-1495. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1483-2020>
- Song, H., Chen, X., Lu, K., Zou, Q., Tan, Z., Fuchs, H., Wiedensohler, A., Moon, D.R., Heard, D.E., Baeza-Romero, M. (2020) Influence of aerosol copper on HO<sub>2</sub> uptake: a novel parameterized equation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(24), 15835-15850. <https://doi.org/10.5194/acp-20-15835-2020>
- Song, H., Lu, K., Dong, H., Tan, Z., Chen, S., Zeng, L., Zhang, Y. (2021a) Reduced aerosol uptake of hydroperoxyl radical may increase the sensitivity of ozone production to volatile organic compounds, *Environmental Science & Technology Letters*, 9(1), 22-29. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00893>
- Song, H., Lu, K., Ye, C., Dong, H., Li, S., Chen, S., Wu, Z., Zheng, M., Zeng, L., Hu, M. (2021b) A comprehensive observation-based multiphase chemical model analysis of sulfur dioxide oxidations in both summer and winter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(17), 13713-13727.
- Stark, H., Brown, S.S., Goldan, P.D., Aldener, M., Kuster, W.C., Jakoubek, R., Fehsenfeld, F.C., Meagher, J., Bates, T.S., Ravishankara, A.R. (2007) Influence of nitrate radical on

- the oxidation of dimethyl sulfide in a polluted marine environment, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D10), D10S10. <https://doi.org/10.1029/2006JD007669>
- Stemmler, K., Ndour, M., Elshorbany, Y., Kleffmann, J., D'anna, B., George, C., Bohn, B., Ammann, M. (2007) Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16), 4237-4248. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4237-2007>
- 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>
- Stuhl, F., Niki, H. (1972) Flash photochemical study of the reaction OH+NO+M using resonance fluorescent detection of OH, *The Journal of Chemical Physics*, 57(9), 3677-3679. <https://doi.org/10.1063/1.1678826>
- Stutz, J., Alicke, B., Ackermann, R., Geyer, A., White, A., Williams, E. (2004a) Vertical profiles of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub>, and NO<sub>x</sub> in the nocturnal boundary layer: 1. Observations during the Texas Air Quality Study 2000, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D12), D12306. <https://doi.org/10.1029/2003JD004209>
- Stutz, J., Alicke, B., Ackermann, R., Geyer, A., Wang, S., White, A.B., Williams, E.J., Spicer, C.W., Fast, J.D. (2004b) Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D3), D03307. <https://doi.org/10.1029/2003JD004135>
- Stutz, J., Wong, K.W., Lawrence, L., Ziemba, L., Flynn, J.H., Rapenlück, B., Lefer, B. (2010) Nocturnal NO<sub>3</sub> radical chemistry in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, 44(33), 4099-4106. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.004>
- Su, H., Cheng, Y.F., Cheng, P., Zhang, Y.H., Dong, S., Zeng, L.M., Wang, X., Slanina, J., Shao, M., Wiedensohler, A. (2008) Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China, *Atmospheric Environment*, 42(25), 6219-6232. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.006>
- Su, H., Cheng, Y., Oswald, R., Behrendt, T., Trebs, I., Meixner, F.X., Andreae, M.O., Cheng, P., Zhang, Y., Pöschl, U. (2011) Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals, *Science*, 333(6049), 1616-1618. <https://doi.org/10.1126/science.1207687>
- Sun, R., Hu, W., Duan, Z. (2001) Prediction of nitrogen solubility in pure water and aqueous NaCl solutions up to high temperature, pressure, and ionic strength, *Journal of Solution Chemistry*, 30, 561-573. <https://doi.org/10.1023/A:1010339019489>
- Sun, Y.L., Wang, Z.F., Du, W., Zhang, Q., Wang, Q.Q., Fu, P.Q., Pan, X.L., Li, J., Jayne, J., Worsnop, D.R. (2015) Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(17), 10149-10165. <https://doi.org/10.5194/acp-15-10149-2015>
- Sun, Y., Lei, L., Zhou, W., Chen, C., He, Y., Sun, J., Li, Z., Xu, W., Wang, Q., Ji, D. (2020) A chemical cocktail during the COVID-19 outbreak in Beijing, China: Insights from six-year aerosol particle composition measurements during the Chinese New Year holiday, *Science of the Total Environment*, 742, 140739. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140739>
- 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, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> 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. (2018) Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivities, *Science Bulletin*, 63(16), 1067-1076. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.07.001>
- Tan, Z., Wang, H., Lu, K., Dong, H., Liu, Y., Zeng, L., Hu, M., Zhang, Y. (2021) An observational based modeling of the surface layer particulate nitrate in the North China Plain during summertime, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(18), e2021JD035623. <https://doi.org/10.1029/2021JD035623>
- Tang, G., Wang, Y., Liu, Y., Wu, S., Huang, X., Yang, Y., Wang, Y., Ma, J., Bao, X., Liu, Z. (2021) Low particulate nitrate in the residual layer in autumn over the North China Plain, *Science of the Total Environment*, 782, 146845. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146845>
- Tang, M., Cziczo, D.J., Grassian, V.H. (2016) Interactions of water with mineral dust aerosol: water adsorption, hygroscopicity, cloud condensation, and ice nucleation, *Chemical Reviews*, 116(7), 4205-4259. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00529>
- Tang, M., Huang, X., Lu, K., Ge, M., Li, Y., Cheng, P., Zhu, T., Ding, A., Zhang, Y., Gligorovski, S., Song, W., Ding, X., Bi, X., Wang, X. (2017) Heterogeneous reactions of mineral

- dust aerosol: implications for tropospheric oxidation capacity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(19), 11727-11777. <https://doi.org/10.5194/acp-17-11727-2017>
- Tham, Y.J., Wang, Z., Li, Q., Wang, W., Wang, X., Lu, K., Ma, N., Yan, C., Kecorius, S., Wiedensohler, A. (2018) Heterogeneous  $N_2O_5$  uptake coefficient and production yield of  $ClNO_2$  in polluted northern China: roles of aerosol water content and chemical composition, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(17), 13155-13171. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13155-2018>
- Thiemens, M.H. (1999) Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system, *Science*, 283(5400), 341-345. <https://doi.org/10.1126/science.283.5400.341>
- Tian, M., Wang, H., Chen, Y., Zhang, L., Shi, G., Liu, Y., Yu, J., Zhai, C., Wang, J., Yang, F. (2017) Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in  $PM_{2.5}$  in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China, *Science of the Total Environment*, 580, 224-234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.048>
- Tian, M., Liu, Y., Yang, F., Zhang, L., Peng, C., Chen, Y., Shi, G., Wang, H., Luo, B., Jiang, C. (2019) Increasing importance of nitrate formation for heavy aerosol pollution in two megacities in Sichuan Basin, southwest China, *Environmental Pollution*, 250, 898-905. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.098>
- Tsai, C., Wong, C., Hurlock, S., Pikelnaya, O., Mielke, L.H., Osthoff, H.D., Flynn, J.H., Haman, C., Lefer, B., Gilman, J. (2014) Nocturnal loss of  $NO_x$  during the 2010 CalNex-LA study in the Los Angeles Basin, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(22), 13004-13025. <https://doi.org/10.1002/2014JD022171>
- Uno, I., Wang, Z., Itahashi, S., Yumimoto, K., Yamamura, Y., Yoshino, A., Takami, A., Hayasaki, M., Kim, B. (2020) Paradigm shift in aerosol chemical composition over regions downwind of China, *Scientific Reports*, 10(1), 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63592-6>
- Vicars, W.C., Morin, S., Savarino, J., Wagner, N.L., Erbland, J., Vince, E., Martins, J.M.F., Lerner, B.M., Quinn, P.K., Coffman, D.J. (2013) Spatial and diurnal variability in reactive nitrogen oxide chemistry as reflected in the isotopic composition of atmospheric nitrate: Results from the CalNex 2010 field study, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(18), 10567-10588. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50680>
- Wagner, N.L., Riedel, T.P., Young, C.J., Bahreini, R., Brock, C.A., Dubé, W.P., Kim, S., Middlebrook, A.M., Öztürk, F., Roberts, J.M. (2013)  $N_2O_5$  uptake coefficients and nocturnal  $NO_2$  removal rates determined from ambient wintertime measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(16), 9331-9350. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50653>
- Wang, Z., Wang, W., Tham, Y.J., Li, Q., Wang, H., Wen, L., Wang, X., Wang, T. (2017a) Fast heterogeneous  $N_2O_5$  uptake and  $ClNO_2$  production in power plant and industrial plumes observed in the nocturnal residual layer over the North China Plain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(20), 12361-12378. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12361-2017>
- Wang, H., Lu, K., Chen, X., Zhu, Q., Chen, Q., Guo, S., Jiang, M., Li, X., Shang, D., Tan, Z., Wu, Y., Wu, Z., Zou, Q., Zheng, Y., Zeng, L., Zhu, T., Hu, M., Zhang, Y. (2017b) High  $N_2O_5$  concentrations observed in urban Beijing: Implications of a large nitrate formation pathway, *Environmental Science & Technology Letters*, 4(10), 416-420. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00341>
- Wang, H., Lu, K., Tan, Z., Sun, K., Li, X., Hu, M., Shao, M., Zeng, L., Zhu, T., Zhang, Y. (2017c) Model simulation of  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  and  $ClNO_2$  at a rural site in Beijing during CAREBeijing-2006, *Atmospheric Research*, 196, 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.06.013>
- Wang, H., Lu, K., Chen, X., Zhu, Q., Wu, Z., Wu, Y., Sun, K. (2018) Fast particulate nitrate formation via  $N_2O_5$  uptake aloft in winter in Beijing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(14), 10483-10495. <https://doi.org/10.5194/acp-18-10483-2018>
- Wang, Y., Song, W., Yang, W., Sun, X., Tong, Y., Wang, X., Liu, C., Bai, Z., Liu, X. (2019) Influences of atmospheric pollution on the contributions of major oxidation pathways to  $PM_{2.5}$  nitrate formation in Beijing, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(7), 4174-4185. <https://doi.org/10.1029/2019JD030284>
- Wang, H., Chen, X., Lu, K., Tan, Z., Ma, X., Wu, Z., Li, X., Liu, Y., Shang, D., Wu, Y., Zeng, L., Hu, M., Schmitt, S., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A., Zhang, Y. (2020a) Wintertime  $N_2O_5$  uptake coefficients over the North China Plain, *Science Bulletin*, 65(9), 765-774. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.02.006>
- Wang, Y., Chen, Y., Wu, Z., Shang, D., Bian, Y., Du, Z., Schmitt, S.H., Su, R., Gkatzelis, G.I., Schlag, P. (2020b) Mutual promotion between aerosol particle liquid water and particulate nitrate enhancement leads to severe nitrate-dominated particulate matter pollution and low visibility, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(4), 2161-2175. <https://doi.org/10.5194/acp-20-2161-2020>



- Wang, H., Lu, K., Chen, S., Li, X., Zeng, L., Hu, M., Zhang, Y. (2021) Characterizing nitrate radical budget trends in Beijing during 2013-2019, *Science of The Total Environment*, 795, 148869. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148869>
- Watson, J.G., Chow, J.C. (2002) A wintertime PM<sub>2.5</sub> episode at the Fresno, CA, supersite, *Atmospheric Environment*, 36(3), 465-475. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00309-0)
- Wen, L., Xue, L., Wang, X., Xu, C., Chen, T., Yang, L., Wang, T., Zhang, Q., Wang, W. (2018) Summertime fine particulate nitrate pollution in the North China Plain: increasing trends, formation mechanisms and implications for control policy, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(15), 11261-11275. <https://doi.org/10.5194/acp-18-11261-2018>
- 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>
- Womack, C.C., McDuffie, E.E., Edwards, P.M., Bares, R., de Gouw, J.A., Docherty, K.S., Dubé, W.P., Fibiger, D.L., Franchin, A., Gilman, J.B. (2019) An odd oxygen framework for wintertime ammonium nitrate aerosol pollution in urban areas: NO<sub>x</sub> and VOC control as mitigation strategies, *Geophysical Research Letters*, 46(9), 4971-4979. <https://doi.org/10.1029/2019GL082028>
- Wu, Q.Z., Wang, Z.F., Gbaguidi, A., Gao, C., Li, L.N., Wang, W. (2011) A numerical study of contributions to air pollution in Beijing during CAREBeijing-2006, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(12), 5997-6011. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5997-2011>
- Xiang, S., Liu, J., Tao, W., Yi, K., Xu, J., Hu, X., Liu, H., Wang, Y., Zhang, Y., Yang, H. (2020) Control of both PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas, *Atmospheric Environment*, 224, 117259. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117259>
- Xu, Q., Wang, S., Jiang, J., Bhattarai, N., Li, X., Chang, X., Qiu, X., Zheng, M., Hua, Y., Hao, J. (2019) Nitrate dominates the chemical composition of PM<sub>2.5</sub> during haze event in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 689, 1293-1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.294>
- Xue, J., Yuan, Z., Yu, J.Z., Lau, A.K.H. (2014a) An observation-based model for secondary inorganic aerosols, *Aerosol and Air Quality Research*, 14(3), 862-878.
- Xue, J., Yuan, Z., Lau, A.K.H., Yu, J.Z. (2014b) Insights into factors affecting nitrate in PM<sub>2.5</sub> in a polluted high NO<sub>x</sub> environment through hourly observations and size distribution measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(8), 4888-4902.
- Xue, J., Yuan, Z., Griffith, S.M., Yu, X., Lau, A.K.H., Yu, J.Z. (2016) Sulfate formation enhanced by a cocktail of high NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, particulate matter, and droplet pH during haze-fog events in megacities in China: an observation-based modeling investigation, *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7325-7334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00768>
- Yan, Y., Wang, S., Zhu, J., Guo, Y., Tang, G., Liu, B., An, X., Wang, Y., Zhou, B. (2021) Vertically increased NO<sub>3</sub> radical in the nocturnal boundary layer, *Science of The Total Environment*, 763, 142969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142969>
- Yang, S., Yuan, B., Peng, Y., Huang, S., Chen, W., Hu, W., Pei, C., Zhou, J., Parrish, D.D., Wang, W. (2022) The formation and mitigation of nitrate pollution: comparison between urban and suburban environments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(7), 4539-4556. <https://doi.org/10.5194/acp-22-4539-2022>
- 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. (2021) Elucidating the effect of HONO on O<sub>3</sub> pollution by a case study in southwest China, *Science of The Total Environment*, 756, 144127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144127>
- Ye, C., Zhou, X., Pu, D., Stutz, J., Festa, J., Spolaor, M., Tsai, C., Cantrell, C., Mauldin, R.L., Campos, T. (2016) Rapid cycling of reactive nitrogen in the marine boundary layer, *Nature*, 532(7600), 489-491. <https://doi.org/10.1038/nature17195>
- Ye, C., Zhang, N., Gao, H., Zhou, X. (2017) Photolysis of Particulate Nitrate as a Source of HONO and NO<sub>x</sub>, *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6849-6856. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00387>
- Yeo, M.S., Park, S.H. (2023) Analysis of fine particulate matter episode in Seoul using a box model. *Proceedings of Annual Conference of Korean Society for Atmospheric Environment*. PF5, 26 October 2023, Busan, Korea.
- Young, D.E., Kim, H., Parworth, C., Zhou, S., Zhang, X., Cappa, C.D., Seco, R., Kim, S., Zhang, Q. (2016) Influences of emission sources and meteorology on aerosol chemistry in a polluted urban environment: results from DISCOVER-AQ California, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(8), 5427-5451. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5427-2016>
- Yu, C., Wang, Z., Xia, M., Fu, X., Wang, W., Tham, Y.J., Chen, T.,

- Zheng, P., Li, H., Shan, Y., Wang, X., Xue, L., Zhou, Y., Yue, D., Ou, Y., Gao, J., Lu, K., Brown, S.S., Zhang, Y., Wang, T. (2020) Heterogeneous  $N_2O_5$  reactions on atmospheric aerosols at four Chinese sites: improving model representation of uptake parameters, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(7), 4367-4378. <https://doi.org/10.5194/acp-20-4367-2020>
- Yun, H., Wang, W., Wang, T., Xia, M., Yu, C., Wang, Z., Poon, S.C.N., Yue, D., Zhou, Y. (2018a) Nitrate formation from heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide during a severe winter haze in southern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(23), 17515-17527. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17515-2018>
- Yun, H., Wang, T., Wang, W., Tham, Y.J., Li, Q., Wang, Z., Poon, S.C. (2018b) Nighttime  $NO_x$  loss and  $ClNO_2$  formation in the residual layer of a polluted region: Insights from field measurements and an iterative box model, *Science of the Total Environment*, 622, 727-734. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.352>
- Zang, H., Zhao, Y., Huo, J., Zhao, Q., Fu, Q., Duan, Y., Shao, J., Huang, C., An, J., Xue, L. (2022) High atmospheric oxidation capacity drives wintertime nitrate pollution in the eastern Yangtze River Delta of China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(7), 4355-4374. <https://doi.org/10.5194/acp-22-4355-2022>
- Zhang, J., An, J., Qu, Y., Liu, X., Chen, Y. (2019) Impacts of potential HONO sources on the concentrations of oxidants and secondary organic aerosols in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China, *Science of the Total Environment*, 647, 836-852. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.030>
- Zhang, L., Wang, T., Zhang, Q., Zheng, J., Xu, Z., Lv, M. (2016) Potential sources of nitrous acid (HONO) and their impacts on ozone: A WRF-Chem study in a polluted subtropical region, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(7), 3645-3662. <https://doi.org/10.1002/2015JD024468>
- Zhang, R., Sarwar, G., Fung, J.C., Lau, A.K., Zhang, Y. (2012) Examining the impact of nitrous acid chemistry on ozone and PM over the Pearl River Delta Region, *Advances in Meteorology*, 2012, 140932. <https://doi.org/10.1155/2012/140932>
- Zhou, W., Zhao, J., Ouyang, B., Mehra, A., Xu, W., Wang, Y., Bannan, T.J., Worrall, S.D., Priestley, M., Bacak, A. (2018) Production of  $N_2O_5$  and  $ClNO_2$  in summer in urban Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16), 11581-11597.
- Zhou, W., Gao, M., He, Y., Wang, Q., Xie, C., Xu, W., Zhao, J., Du, W., Qiu, Y., Lei, L. (2019) Response of aerosol chemistry to clean air action in Beijing, China: insights from two-year ACSM measurements and model simulations, *Environmental Pollution*, 255, 113345. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113345>
- Zhou, X., Gao, H., He, Y., Huang, G., Bertman, S.B., Civerolo, K., Schwab, J. (2003) Nitric acid photolysis on surfaces in low- $NO_x$  environments: Significant atmospheric implications, *Geophysical Research Letters*, 30(23), 2217. <https://doi.org/10.1029/2003GL018620>
- Zhou, X., Zhang, N., TerAvest, M., Tang, D., Hou, J., Bertman, S., Alaghmand, M., Shepson, P.B., Carroll, M.A., Griffith, S. (2011) Nitric acid photolysis on forest canopy surface as a source for tropospheric nitrous acid, *Nature Geoscience*, 4(7), 440-443. <https://doi.org/10.1038/ngeo1164>

## Authors Information

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