

논문

상자모형을 이용한 서울 겨울철 질산염 생성 메커니즘 분석

Analysis of Wintertime Nitrate Formation in Seoul Using Box Model Simulations

여민승¹⁾, 이지이²⁾, 신혜정³⁾, 남은정³⁾, 박정민³⁾, 박성훈^{1),4),*}

¹⁾국립순천대학교 환경공학과, ²⁾이화여자대학교 환경공학과,
³⁾국립환경과학원 대기환경연구과, ⁴⁾국립순천대학교 기후변화연구교육센터

Min Seung Yeo¹⁾, Ji Yi Lee²⁾, Hye Jung Shin³⁾, Eun Jung Nam³⁾,
Jung Min Park³⁾, Sung Hoon Park^{1),4),*}

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

²⁾Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, Republic of Korea

³⁾Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Seoul, Republic of Korea

⁴⁾Research and Education Center for Climate Change, Suncheon National University, Suncheon, Republic of Korea

접수일 2024년 5월 31일
수정일 2024년 7월 8일
채택일 2024년 7월 8일

Received 31 May 2024
Revised 8 July 2024
Accepted 8 July 2024

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

Abstract The concentrations of PM_{2.5} (particulate matter with an aerodynamic diameter less than or equal to 2.5 μm) components and their gaseous precursors measured during the Fine Particle Research Initiative in East Asia considering National Differences project in winter at the Seoul site were used for box modeling to investigate the characteristics of high PM_{2.5} concentration episodes. The measurement data showed that an ammonia-rich condition prevailed during the studied period and the secondary inorganic aerosol species, particularly ammonium nitrate, were the major contributors to the high PM_{2.5} concentration. A box model OCABOX (Observation Constrained Atmospheric BOX model) was used for the simulation of photochemical reactions and EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) analysis. OCABOX underestimated considerably the concentration of particulate nitrate particularly during the nighttime of the high PM_{2.5} period. Constraining the ozone concentration with measured data mitigated the underestimation of nighttime nitrate significantly. The model-predicted nighttime ozone concentration that was much lower than observation owing to the excessive titration by NO was pointed out to be the main reason for the serious underestimation of nocturnal nitrate formation. The EKMA analysis showed that the formations of ozone and nitrate were in the NO_x-saturated and the transition regimes, respectively. The NO_x-saturation characteristics of the ozone formation appeared even more severe during the high PM_{2.5} episode period because the high PM_{2.5} concentration was led by high NO_x concentration. Nitrate formation did not show the NO_x-saturation characteristics because of the underestimated nocturnal formation and the HONO constraint provided proportionally to the NO_x concentration in this study. Further investigation on the effects of the method of HONO constraining on the nitrate formation sensitivity is warranted.

Key words: Box model, Fine particulate matter, Secondary inorganic aerosol, EKMA analysis, Nitrate formation sensitivity

1. 서론

미세먼지는 인간과 동물의 건강에 유해하고 시정을 악화시키며 직접 혹은 구름 생성 촉진을 통해 태양빛의 흡수 및 산란에 변화를 가져오므로써 기후에도 영향을 미친다(Xie *et al.*, 2020; Thurston *et al.*, 2016; Ren-

Jian *et al.*, 2012; Ackerman *et al.*, 2000; Pincus and Baker, 1994; Twomey, 1974). 미세먼지는 다양한 성분들로 구성돼 있으나, 동아시아 지역의 미세먼지 고농도 사례의 경우 질산염, 황산염, 암모늄 등의 2차 무기 에어로졸 성분이 주요한 성분이라는 점이 잘 알려져 있으며(Qiu *et al.*, 2023), 최근에는 SO₂ 배출의 감소

로 황산염의 기여가 약화됨과 동시에 (Li *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2019), 질산염은 더 높은 기여도를 보이고 있다 (Wang *et al.*, 2020; Tian *et al.*, 2019). 동아시아뿐만 아니라 미국 캘리포니아 주와 유타 주에서도 겨울철 미세먼지 고농도 사례 때 $PM_{2.5}$ 내 질산암모늄의 비율이 매우 높았다는 것이 보고되기도 하였다 (Franchin *et al.*, 2018; Parworth *et al.*, 2017). 질산염은 석유나 석탄 같은 화석연료 연소에서 발생하는 질소산화물(NO_x)이 대기 중에서 산화됨으로써 생성된다. 갈수록 그 중요성이 대두되는 질산염의 기본적인 생성 메커니즘부터 연무 발생 시 $PM_{2.5}$ 내 질산염의 비율, 계절에 따른 전구물질의 기여도 차이에 이르기까지 다양한 관점에서의 연구가 진행되고 있다 (Wang *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2019a).

대기 현상의 이해를 위해 가장 널리 사용되는 대기 모형은 3차원 화학수송모형이지만, 대기 중 광화학반응의 결과로 생성되는 2차 오염물질의 거동 해석을 위해 매우 많은 횡수의 민감도 분석을 수행하고자 할 때 3차원 모형의 긴 계산 시간이 장애가 되는 경우가 많다. 0차원 상자모형은 3차원 모형에 비하여 계산 시간이 훨씬 짧기 때문에 매우 많은 횡수의 민감도 분석을 통한 진단을 할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점은 전구물질의 저감을 통한 2차 오염물질 생성 억제 효과를 반복적인 민감도 분석을 통해 정량적으로 파악하는 Empirical Kinetics Modeling Approach (EKMA) 분석에서 가장 뚜렷하게 구현된다. 본 연구에서 사용한 OCABOX (Observation Constrained Atmospheric BOX model) 모형은 3차원 화학수송모형 CMAQ (Community Multiscale Air Quality)을 수정하여 0차원 상자모형으로 개발된 모형이다 (Lee *et al.*, 2022). OCABOX는 여느 상자모형과 마찬가지로 배출과 수송의 영향을 크게 받는 1차 물질들은 관측값으로 처방해 (constrain) 주고, 화학반응의 영향을 크게 받는 2차 물질들의 변화를 주로 모의한다.

최근 동아시아 5개 지점 (서울, 서산, 중국 베이징, 몽골 울란바토르, 일본 노토)에서 “동북아 국제공동측정을 통한 고농도 초미세먼지 발생 특성 규명 연구”

의 일환으로 미세먼지 성분과 관련 기체상 성분들의 동시 집중관측 캠페인 (이하 ‘동북아 집중관측 캠페인’)이 수행되었다 (Kim *et al.*, 2022). 이 캠페인에서 생산된 관측자료는 $PM_{2.5}$ 성분별 농도뿐 아니라 HNO_3 , $HONO$, NH_3 같은 다양한 전구물질 농도까지 포함하고 있어서 상자모형 모의를 위한 입력자료로서 매우 유용하다. 이 관측 기간 동안 서울은 베이징 등 다른 지역에 비하여 미세먼지 고농도 사례 시 질산염 농도 및 비율이 더 높은 경향을 보였다. 질산염의 비율이 별로 높지 않은 울란바토르와 노토에 비해 서울, 서산, 베이징에서는 질산염과 유기에어로졸의 비율의 합이 70% 이상을 차지했는데, 서산과 베이징에서는 고농도 사례 시 질산염의 비율이 증가하기는 해도 여전히 유기에어로졸보다 작은 비율을 유지하는 데 반해 서울은 고농도 사례 시 질산염과 유기에어로졸 비율 간 비가 평소의 0.85~1.0 수준에서 1.57~1.63 수준으로 크게 증가하여 질산염의 증가가 미세먼지 고농도의 주요 원인으로 나타났다. 본 연구에서는 동북아 집중관측 캠페인 기간 동안 서울 지역에서 관찰된 미세먼지 고농도 사례를 분석하고 질산염 생성 특성을 파악하기 위해 OCABOX 모형을 이용하여 광화학반응 모의를 수행하였다. 또한 EKMA 분석을 수행하여 오존과 질산염 생성에 미치는 전구물질들의 영향을 파악함으로써 향후 질산염 생성을 억제하기 위한 전구물질 저감 정책의 방향을 수립하는 데 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 연구 방법

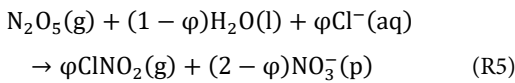
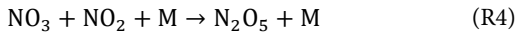
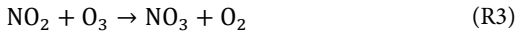
2.1 질산염 생성 메커니즘

입자상 질산염의 생성 경로는 주간과 야간이 다르다. 주간에는 NO_2 와 OH가 결합하여 기체상 질산이 생성되는 반응 R1이 주로 일어난다 (Calvert and Stockwell, 1983). 이 반응은 OH 라디칼을 소멸시킴으로써 O_3 생성 사이클을 종결하는 반응으로도 알려져 있다. 반응 R1에 의해 생성된 기체상 질산은 염기성

기체 분자들 및 입자상 성분들과 화학평형 관계를 이루면서 입자상 질산염으로 변환되는데, 암모니아가 풍부한 한국의 대기환경에서는 주로 반응 R2에 의해 이 과정이 주도된다.



야간에는 OH 농도가 낮아 R1 반응은 거의 없고, NO₃ 생성을 거친 N₂O₅의 비균질반응(R3~R5)이 주요 질산염 생성원의 역할을 한다(Riemer *et al.*, 2003; Platt *et al.*, 1984).

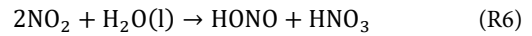


여기서 φ 는 ClNO₂ yield이다. 대개 에어로졸 표면에서 일어나는 비균질반응 R5의 속도 $k_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 는 다음과 같이 표현되는 N₂O₅의 흡수(uptake) 속도에 의해 결정된다(Brown and Stutz, 2012).

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

여기서 S_A 는 에어로졸 표면적 농도, $c_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 는 N₂O₅의 평균 분자속도, $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 는 흡수계수이다.

한편, NO₂의 비균질반응(R6) 및 N₂O₅의 균질 가수분해반응(R7)은 주간과 야간에 모두 일어난다.



2. 2 관측자료

동북아 집중관측 캠페인 기간 중 2020년 12월 15일부터 2021년 1월 9일(KST)까지 서울에 위치한 수도권 대기환경연구소(37.6105, 126.9333)에서 측정된 결과를 본 연구에서 사용하였다. 1월 10일부터 1월 15일까지는 관측은 이루어졌으나 황사의 영향을 크게 받은 기간으로 보고된 바 있어(Kim *et al.*, 2022), 상자모형을 이용하여 연구할 기간으로 보기에는 적절하지 않다고 판단하여 연구 대상에서 제외하였다.

입자상 물질에 대한 측정은 PM_{2.5} 총질량농도와 화학성분별 질량농도에 대해 수행되었다. PM_{2.5} 질량농도는 β -ray 흡수법을 이용하여 측정되었고 이온성분들의 농도는 온라인 AIM(Ambient Ion Monitors)으로 측정되었다. 원소탄소(Elemental Carbon: EC)와 유기탄소(Organic Carbon: OC) 또한 Semi-continuous carbon monitor를 이용하여 시간별로 측정되었다. 유기탄소 측정 결과는 관측 결과 분석 용도로만 사용하고 모델링 목적으로는 활용하지 않았다.

무기 기체상 물질은 Air Quality Monitoring System(AQMS)과 Monitor for Aerosols and Gases in ambient Air(MARGA)를 이용하여 시간별로 측정되었다. CO, NH₃, O₃, SO₂, NO, NO₂는 AQMS를 이용하여 측정되었고, HONO, HNO₃, HCl은 MARGA로 측정되

Table 1. Measurement data used as model inputs or for validation of model predictions in the present study.

| Purposes | Measured items | Measurement techniques |
|---------------------------------|--|---|
| Model inputs | PM _{2.5} ion components(SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻) | AIM |
| | EC | Semi-continuous carbon monitor |
| | CO, NO, NO ₂ , O ₃ | AQMS |
| | HCl | MARGA |
| | NH ₃ , SO ₂ VOCs | AQMS, MARGA Gas chromatography-mass spectrometry |
| Validation of model predictions | PM _{2.5} mass | β -ray absorption |
| | PM _{2.5} ion component(NO ₃ ⁻) | AIM |
| | O ₃ | AQMS |
| | HONO, HNO ₃ | MARGA |

었다. SO₂와 NH₃도 MARGA 측정이 이루어지긴 했으나, 측정기기에 대한 신뢰도가 더 높은 AQMS 측정 결과를 우선적으로 사용하되 결측된 시간대의 경우 MARGA 자료를 이용하였다. VOCs는 Gas chromatography-mass spectrometry를 이용하여 34개 종이 측정되었다.

표 1에 본 연구에서 모형 입력자료로 혹은 모의 결과 검증 용도로 사용한 관측자료에 대한 정보를 정리하였다.

기상 파라미터 중 풍속과 기온은 농도 관측이 이루어진 수도권 대기환경연구소에서 가까운 은평 방재기상관측소(37.64647, 126.94273)에서 측정되었다. 습도와 기압은 여기서 함께 측정되지 않아서, 수도권 대기환경연구소에서 동남쪽으로 5.1 km 떨어진 곳에 위치한 서울 종관기상관측소(37.57142, 126.9658)의 측정 결과를 이용하였다.

2.3 OCABOX 모형

OCABOX 모형은 3차원 대기 화학수송모형 CMAQ (Community Multiscale Air Quality)을 모체로 하여 0차원 상자모형의 구조로 수정하고, 일부 변수들의 값을 관측자료로 대체하는(ConSTRaining) 기능을 수행하는 CSTR 모듈을 추가함으로써 관측 기반 모델링이 가능하도록 개발된 상자모형이다. 3차원 격자 구조가 없어졌기 때문에 OCABOX는 오염물질에 의한 수송이나 확산의 영향을 정밀하게 고려할 수 없다는 한계가 있다. 그럼에도 불구하고 그 반대급부로 얻게 되는 계산의 효율성을 활용하여 물리·화학적 프로세스의 영향을 매우 빠른 계산속도로 분석할 수 있다는 상자모형 특유의 장점이 있다. 사용자가 모형 입력자료로 제공한 관측 데이터는 CSTR 모듈에서 읽어 들인 후 매시간 변수들의 값을 대체하는 데 사용된다. 이 기능은 배출, 수송, 확산의 영향이 중요하게 작용하는 1차 오염물질에 대한 모의 정확도가 낮은 상자모형의 단점을 완화시키는 데 큰 역할을 한다.

OCABOX 모형은 CMAQ 모형을 기반으로 개발되었기 때문에 여러 가지 측면에서 CMAQ과 유사한 기

능과 구조를 가진다. OCABOX 모형은 모든 물리·화학적 메커니즘을 구현하는 소스코드를 CMAQ과 공유하기 때문에, CMAQ 코드를 개선하고자 할 경우 먼저 박스모델에서 여러 초안 버전을 빠르게 테스트해본 후 최선의 버전을 CMAQ에 적용하는 방식으로 시간을 절약할 수 있다. 반대로, CMAQ 모형의 메커니즘이 개선될 때 이를 쉽게 OCABOX에 적용할 수 있다는 점도 OCABOX의 큰 장점이다. CMAQ이 제공하는 에어로졸 프로세스가 그대로 들어있어서 에어로졸의 상세 성분 및 크기분포를 추적할 수 있다는 점 역시 OCABOX의 강점 중 하나이다.

대기 중에서 일어나는 여러 프로세스들에 의한 오염물질 농도 변화를 추적하기 위해 OCABOX 모형에서는 다음과 같은 지배방정식을 시간에 대해 적분한다(Park, 2024).

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{E_i}{h} - \frac{v_{d,i}}{h} c_i + \frac{u}{\Delta x} (c_i^0 - c_i) - \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} (c_i - c_i^{FT}) + R_i \quad (2)$$

여기서, c_i 는 오염물질 i 의 농도, t 는 시간, E_i 는 배출량, h 는 혼합고로 결정되는 상자의 높이, $v_{d,i}$ 는 침적 속도, u 는 수평 방향 풍속, Δx 는 상자의 수평 방향 크기, c_i^0 와 c_i^{FT} 는 각각 배경(풍상 지역) 및 상층 대기(free troposphere)에서의 농도, R_i 는 기체상 화학반응 및 에어로졸 프로세스 등에 의한 c_i 의 변화율이다. 식 (2)의 우변에 있는 처음 세 항은 각각 배출, 침적, 이류에 의한 변화율이고, 네 번째 항은 혼합고의 변화에 따른 유입으로 인한 변화율이다.

Δx 의 값은 상자 안에서의 혼합이 완전하다는 가정으로 인한 오차가 크지 않을 만큼 충분히 작으면서도 한 지역의 평균적인 대기 특성을 반영할 수 있을 정도로 충분히 커야 하는데, 본 연구에서는 $\Delta x = 30$ km를 사용하였다. 혼합고는 기상모형 Weather Research and Forecasting v3.8로 모의한 결과를 사용하였다(Lee *et al.*, 2022). 배출량은 1차 오염물질의 농도를 모의하기 위해 필요한 입력자료인데 이번 연구에서는 관심 있는 모든 1차 오염물질들에 대한 관측자료를

확보하여 CSTR로 입력해 주었기 때문에 배출량 자료는 사용되지 않았다.

OCABOX 모의에 있어서 원칙은 1차 오염물질의 경우 관측 결과를 CSTR로 입력하고 2차 오염물질은 OCABOX로 모의한다는 것이다. 다만, 2차 오염물질의 경우에도 관측 결과가 존재하고 모의 결과가 관측 결과와 심한 차이를 보이는 경우에는 필요에 따라 관측 결과를 입력해주는 민감도 분석을 수행하였다. 이러한 원칙에 따라 NO, NO₂, CO, SO₂, NH₃, HCl, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, EC, VOCs 관측 결과를 CSTR로 입력하였고, O₃는 CSTR로 입력할 경우 질산염 모의 결과가 어떻게 달라지는지를 보는 민감도 분석에서만 CSTR 입력자료로 사용하였다(표 1). VOCs의 경우 측정된 34개 종을 본 연구에서 사용한 CB06 메커니즘에 맞춰 탄소 수에 따라 분류하여 정리한 결과를 CSTR 입력자료로 이용하였다. 기상 파라미터로는 풍속, 기온, 기압, 습도 측정 결과를 CSTR로 입력하였다.

상자모형 모의에서 겪게 되는 어려움 중 하나가 배경 농도 c_i^0 를 정확히 알기 어렵다는 점이다. 가장 쉬운 대안은 이를 0으로 가정하는 것인데, 모의 대상 지역이 상자의 수평 방향 크기보다 큰 대도시인 경우 c_i^0 는 0보다는 상자 내부의 농도 c_i 가 가깝게 마련이어서 이는 좋은 해결책이 되지 못한다. 많은 상자모형들이 수송과 침적의 영향을 고려하지 않는 대신 ($u=0$, $v_{d,i}=0$), 생성되는 2차 성분들이 계속 축적됨으로써 농도가 지나치게 높아지는 것을 막기 위해 적절한 수명 (lifetime) τ 를 가정하고 이에 따른 희석 프로세스를 추가해 주는 방식을 채택하고 있다(Liu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Yun *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2017). 수명 값은 대개 24시간 이내에서 모의 결과가 관측값과 가장 일치하도록 조율함으로써 결정한다. 그러나 이런 방식 역시 시간에 따라 변하는 풍속의 영향과 성분마다 다른 침적 속도의 영향을 고려하지 못한다는 근본적 한계를 안고 있다.

본 연구에서는 성분별로 계산된 침적 속도와 관측된 풍속을 사용함으로써 이런 문제를 해결하였다.

$c_i^0=0$ 을 가정하고, 이로 인해 이류의 영향이 과대 산정되는 것을 방지하기 위해, 민감도 분석(Supplementary Information)을 거쳐 관측된 풍속을 1.5로 나눈 값을 OCABOX에 입력하였다. 모의 기간 동안 평균 풍속은 2.43 m/s였고 이는 평균 수명 $\tau=3.42$ h에 해당한다. 풍속을 1.5로 나누어 입력하였다는 것은 평균 수명 값을 $\tau=5.13$ h로 조정해 주었음을 의미하며, $\Delta x=30$ km 대신 $\Delta x=45$ km를 사용하는 것과 같은 효과를 낸다. 오존의 경우에는 예외적으로 $c_i^0=0$ 대신 $c_i^0=30$ ppb를 사용하였는데, 이는 오염도가 높은 대도시의 주변 지역이 낮은 NO_x 배출 때문에 도심보다 오존 농도가 더 높은 경향을 반영하기 위한 것으로 동아시아 지역에서 수행된 상자모형 연구에서 널리 사용된 방법이다(Qiu *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2022).

시험 모의 결과, 2차 성분들 중 오존, 기체상 질산, 입자상 질산염의 생성 과정에서 중요한 역할을 하는 HONO의 생성이 OCABOX 모의에 의해 심하게 과소 모의되는 현상이 발견되었다. 이는 필연적으로 오존, 기체상 질산, 입자상 질산염 모두의 뚜렷한 과소모의로 귀결되었다. 한편, MARGA로 측정된 HONO 농도를 CSTR로 입력한 경우에는 오존, 기체상 질산, 입자상 질산염 모두가 지나치게 과대모의되었는데, 이는 MARGA로 측정된 HONO 농도가 실제보다 과다산정되었기 때문일 것으로 추정된다(Xu *et al.*, 2019b; Nie *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2002; Heland *et al.*, 2001). 본 연구에서는 불확도가 높은 것으로 알려진 MARGA로 측정된 HONO 농도 대신, Elshorbany *et al.* (2012)이 세계 여러 지역에서 측정된 결과를 바탕으로 추정된 전 지구 평균 HONO/NO_x 농도 비를 바탕으로, 관측된 NO_x 농도의 2%를 HONO CSTR 입력 농도로 사용하였다.

2.4 EKMA 분석

EKMA 분석은 US EPA에서 제시한 대기질 오존 정책 계획을 설정하기 위한 방안 중 하나이다. EKMA 분석이란 대기화학 모형을 이용하여 오존과 같은 대기 중 2차 오염물질 생성에 전구체 농도 변화가 미지

는 영향을 살펴보는 민감도 분석을 의미한다. EKMA 분석에서는 두 가지 전구체(대개 NO_x 와 VOCs)의 배출량 또는 농도를 변화시켜가면서 2차 오염물질 농도가 어떻게 변해가는지를 구하고, 그 결과를 등농도 다이어그램(isopleth)으로 표현한다(Dimitriades, 1977; Meyer Jr *et al.*, 1977). 배출량이 입력자료인 3차원 모형에서는 전구체의 배출량을 변화시켜가면서 EKMA 분석을 수행하는 데 반해, 관측 농도를 입력자료로 사용하는 상모형에서는 대개 전구체의 농도를 변화시켜가면서 EKMA 분석을 수행한다. 본 연구에서도 오

존과 질산염의 전구체인 인위적 배출 VOC 성분들(anthropogenic VOCs)과 NO_x 의 농도를 변화시켜가면서 EKMA 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 관측자료 분석

관측 기간 동안 미세먼지 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 평균 $21.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연평균 환경 기준 ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하였다.



Fig. 1. Time series of measured meteorological parameters and gas and particulate phase species concentrations. PE period is designated by red boxes.

그림 1은 모의 기간인 2020년 12월 15일부터 2021년 1월 9일까지의 기간 동안 관측된 기상 변수들과 주요 기체상 및 입자상 성분 농도의 시계열을 종합적으로 보여주고 있다. 전체적으로 2차 무기 에어로졸 성분 들인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 농도가 서로 매우 높은 상관 관계를 보이고 있다는 것이 관찰되었으며, NO_3^- 와 NH_4^+ 사이의 상관관계가 특히 높은 것으로 확인되었다. NO_x 와 HONO 사이에도 높은 상관관계가 관찰되었다.

모의 기간 중 풍속이 낮고 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 높았던 2020년 12월 21일 0시~12월 24일 11시 기간과 2020년 12월 26일 13시~12월 29일 14시 기간을 대기 정체로 인한 고농도 기간으로 규정하여 PM Episode (PE) 기간으로 명명하고, 그 외의 기간을 Non-PM Episode (NPE) 기간으로 명명하였다. 그림 1에 붉은색 직사각형으로 PE 기간을 표시하였다. 전 모의 기간 평균 풍속이 2.44 m/s였는데, PE 기간과 NPE 기간의 평균 풍속은 각각 1.91 m/s, 2.63 m/s였다.

그림 2는 각각 NPE와 PE로 분류된 기간의 시간대별 평균 기상 상태와 오염물질 농도를 보여주고 있다. 기상 특성을 확인하면, PE 기간에는 NPE 기간보다 온도와 습도가 모두 높은 것으로 나타나 시베리아 고기압의 영향이 약하게 나타나는 겨울철 대기 정체기의 특성을 보여주었다. 대기 정체로 인하여 PE 기간에 NO_x 농도가 높았고, NO_x 적정으로 인하여 O_3 농도는 오히려 더 낮아지는 경향을 보였다. 대기 산화 능력을 대변하는 $\text{O}_x(\text{NO}_2 + \text{O}_3)$ 농도는 PE 기간에 더 높아서 더 활발한 2차 성분 생성을 암시하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 NPE 기간에는 24시간 내내 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 시간대별 평균 농도를 보였으며 일평균 농도는 $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 반면, PE 기간에는 24시간 내내 $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 시간대별 평균 농도를 보였으며 일평균 농도는 $41.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기록하여 NPE 기간 대비 극명한 차이를 보였다. PE 기간 중 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도가 NPE 기간 대비 크게 증가하였고, 이들의 농도 일변화(diurnal variation)도 정오 무렵에 최대값을 보이는 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 일변화와 매우 유사한 패턴을 보여주었는데, 이는 광

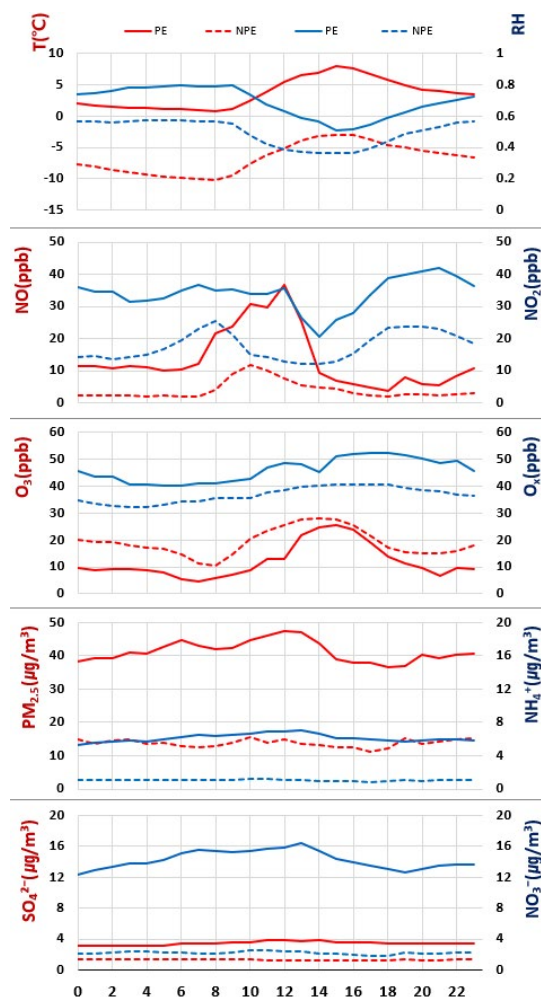


Fig. 2. Average diurnal variation of measured meteorological parameters and gas and particulate phase species concentrations.

화학반응의 결과로 생성되는 2차 성분인 질산암모늄의 증가가 대기 정체로 인한 미세먼지 고농도를 주도했음을 암시하였다.

초미세먼지의 성분별 분율을 비교하면 이러한 경향을 더 명확하게 확인할 수 있다(그림 3). NPE 기간에 비해 PE 기간에 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 분율이 크게 증가하는 반면 유기 에어로졸(OA)과 SO_4^{2-} 의 분율은 크게 감소하여 질산염과 암모늄이 미세먼지 고농도를 주도하였음을 확인할 수 있다.

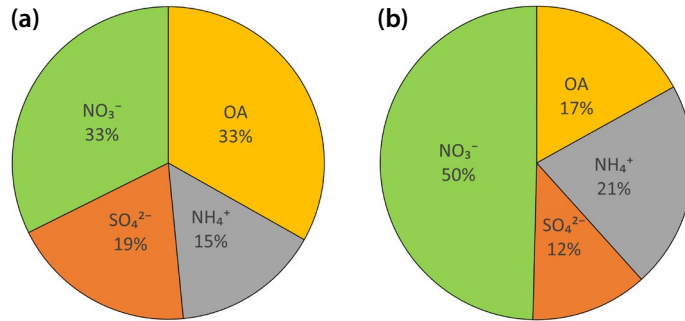


Fig. 3. Average composition of PM_{2.5}: (a) NPE period, (b) PE period.

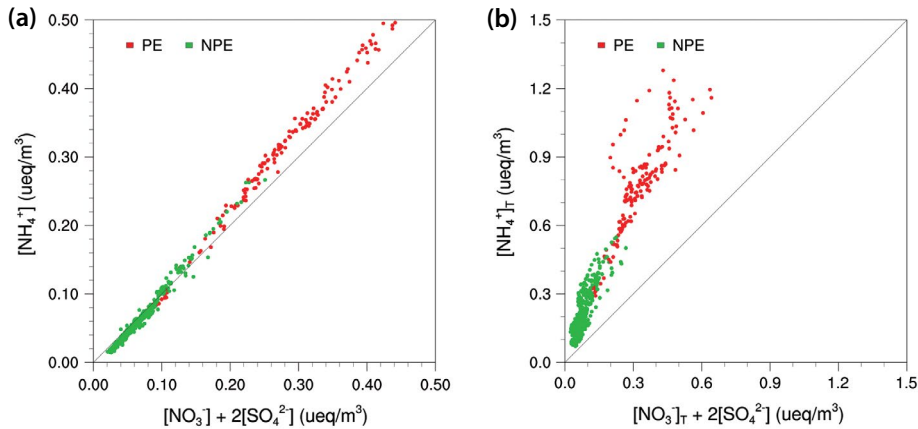


Fig. 4. Ion balance among NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ during PE and NPE periods: (a) particulate species, (b) gas + particulate species.

그림 4는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 사이의 양이온과 음이온 당량농도 균형 상태를 보여주고 있다. NPE 기간과 PE 기간 모두 입자상 성분들만 고려했을 때 $[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ 와 $[\text{NH}_4^+]_T$ 는 서로 거의 1:1 균형을 이루고 있었지만, 기체상 성분들까지 고려했을 때에는 $[\text{NH}_4^+]_T$ 가 항상 $[\text{NO}_3^-]_T + 2[\text{SO}_4^{2-}]_T$ 보다 커서 본 연구 기간에 암모니아 과잉 상태가 유지되었음을 확인할 수 있다. 여기서, 총 암모니아 몰농도 $[\text{NH}_4^+]_T$ 는 $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$, 총 질산 몰농도 $[\text{NO}_3^-]_T$ 는 $[\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]$ 이다.

그림 5는 총 질산이 기체상 질산(HNO_3)과 입자상 질산염(NO_3^-) 사이에 어떻게 분포하였는지를 보여주고 있다. NO_3^- 농도가 총 질산 농도에 비례해서 증가

하는 일관된 경향을 보여주는 데 비해 HNO_3 농도는 총 질산 농도와 큰 관련 없이 일정하게 작은 경향을 보였고, 그 결과 총 질산 농도가 높을수록 입자상의 비율이 커지는 경향을 보였다. 그림 4b에 나타난 것처럼 총 암모니아가 총 질산에 거의 비례하면서 과잉인 상황에서는 반응 R2의 속도가 대체로 질산 농도의 제곱에 비례하고, 평형 상황에서 총 질산의 상분배는 입자상 쪽으로 치우치게 되며 총 질산 농도에 관계 없이 입자상 비율은 일정하게 된다. 그림 5의 결과는 PM_{2.5} 농도와 총 질산 농도가 충분히 높은 고농도 기간에는 상평형이 빠르게 이루어지면서 생성된 대부분의 기체상 질산이 입자상으로 변환되었지만, PM_{2.5} 농도와 총 질산 농도가 낮을 때에는 반응 R2의 속도가 너무 낮

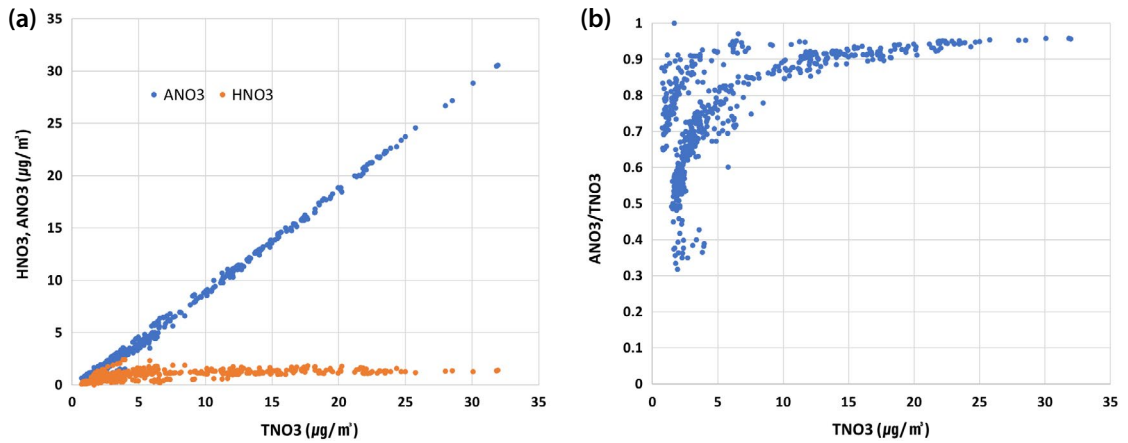


Fig. 5. Partitioning of total nitric acid (TNO₃) between gas-phase nitric acid (HNO₃) and particulate phase nitrate (ANO₃): (a) concentration in each phase, (b) fraction in particulate phase.

아서 기체상-입자상 상평형이 빠르게 이루어지지 못함으로써 입자상 질산염의 분율이 상대적으로 작았음을 의미한다.

3.2 전체 기간 모의 결과 분석

그림 6은 전체 분석 기간에 대해 시뮬레이션으로부터 얻은 오존, 기체상 질산 및 입자상 질산염의 농도와 관측 결과를 비교하고, 이를 OCABOX의 프로세스 분석(process analysis: PA) 기능 중 하나인 IPR (Integrated Process Rates) 분석 결과와 함께 보여주고 있다. IPR 분석은 모의 대상 물질에 대해 각각의 프로세스에 의한 시간당 농도 변화량을 계산한다. 그림 6a, 6b, 6c, 6d에서 각각 아래쪽 그래프(오른쪽 세로축)는 각 성분 농도의 모의 결과를 관측 농도와 비교한 결과이고, 위쪽 그래프(왼쪽 세로축)는 IPR 분석 결과이다.

먼저, 그림 6a, 6b, 6c는 관측 오존 농도를 CSTR로 입력하지 않은 상태로 모의하여 얻은 오존, 기체상 질산, 입자상 질산염의 농도를 각각 관측 결과와 비교하고 있다. HNO₃ (그림 6b)와 NO₃⁻ (그림 6c)의 IPR 결과를 눈여겨보면, 총 질산 생성의 대부분은 HNO₃ 생성을 통해 이루어지고, NO₃⁻는 에어로졸 모듈(AERO)에 포함된 열역학적 상평형 모듈 ISORRO-

PIA에 의한 HNO₃의 상변환을 통해 생성되었음을 알 수 있다. 이는 OCABOX에서 반응 R5를 구현하는 방식이 HNO₃ 생성 후 상변환의 경로를 따르기 때문이다. 또한, 그림 6b와 6c의 IPR 결과를 비교해 보면 화학반응에 의해 생성된 기체상 질산이 대부분 즉각적으로 입자상 질산염으로 상변환되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 겨울철 낮은 기온과 암모니아 과잉으로 인해 상평형이 입자상으로 쏠렸기 때문이다.

오존 농도는 12월 29~31일 기간 동안에 다소의 과대모의 경향이 나타났고 PE 기간 야간에 다소의 과소모의 경향이 나타난 것을 제외하면 관측된 주야간 일변화 경향을 상당한 수준으로 재현하고 있는 것을 확인할 수 있다(그림 6a). 반면, 질산염은 PE 기간 동안 과소모의 경향이 두드러지게 나타났는데(그림 6c), 특히 야간 생성을 거의 모의하지 못한 것을 그림 6b 및 6c에 나타낸 IPR 결과로부터 확인할 수 있다. 표 2에 그림 6a와 6c에 나타난 오존 및 질산염 모의 결과에 대한 통계 분석 결과를 정리하였다. 전반적으로 오존 예측이 질산염 예측보다 예측 정확도가 높은 가운데 두 성분 모두 PE 기간 야간에 정확도가 크게 낮아졌음이 확인된다. 이는 PE 기간 야간에 관측된 오존 농도의 과소모의가 질산염의 과소모의를 야기했을 가능성이 암시한다.

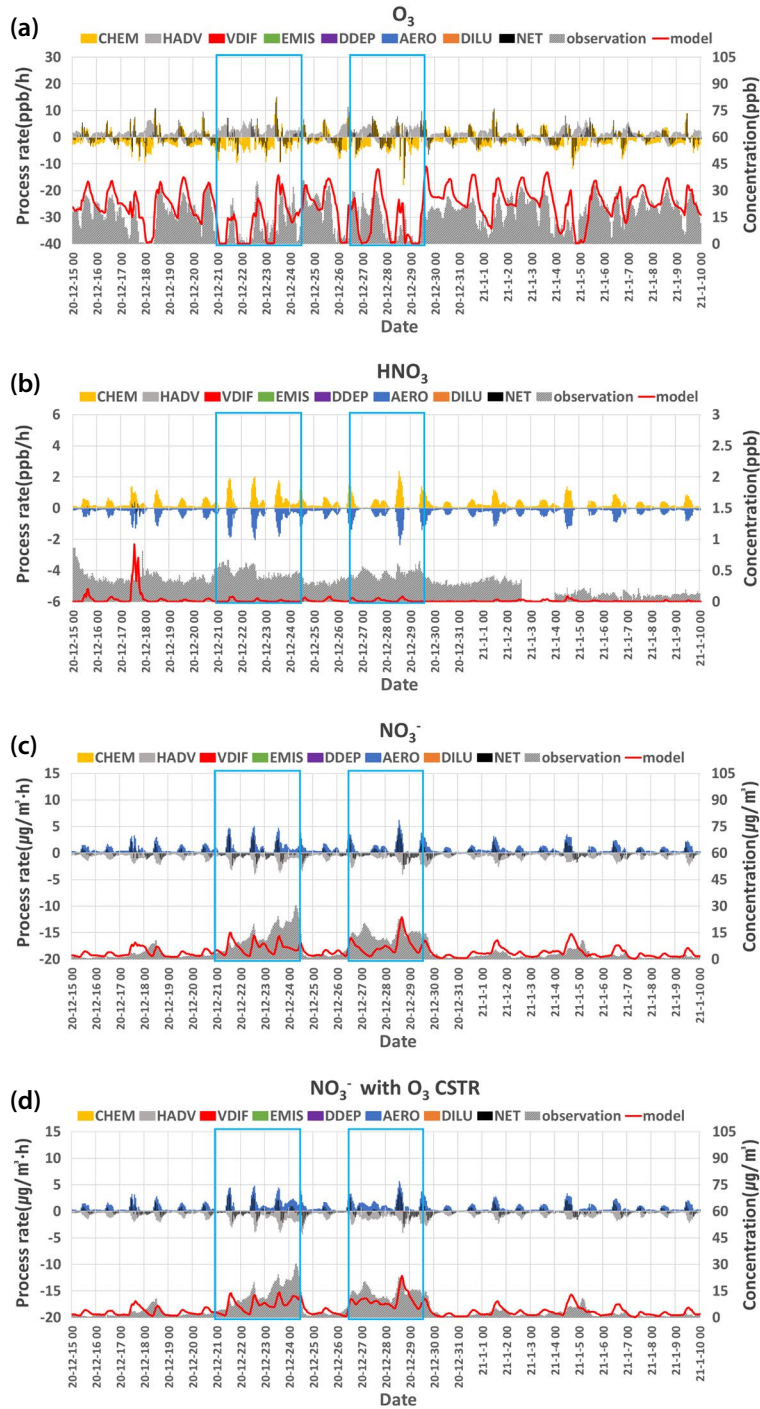


Fig. 6. Time-series of predicted species concentrations compared to measurement and IPR: (a) ozone, (b) nitric acid, (c) nitrate, (d) nitrate predicted with ozone CSTR. CHEM, HADV, VDIF, EMIS, DDEP, AERO and DILU mean the concentration changes for each hour due to gas-phase chemistry, horizontal advection, vertical diffusion, emissions, dry deposition, aerosol processes, and dilution, respectively, and NET means the sum of them.

Table 2. Correlation coefficient (R) and index of agreement (IOA) of the model predictions: (a) R, (b) IOA.

| (a) R | | | | | |
|-----------------------------------|--------------|------------|--------------|-------------|---------------|
| | Whole period | PE daytime | PE nighttime | NPE daytime | NPE nighttime |
| Ozone | 0.678 | 0.530 | 0.338 | 0.765 | 0.570 |
| Nitrate | 0.564 | 0.261 | 0.008 | 0.510 | 0.610 |
| Nitrate predicted with ozone CSTR | 0.774 | 0.468 | 0.591 | 0.466 | 0.615 |
| (b) IOA | | | | | |
| | Whole period | PE daytime | PE nighttime | NPE daytime | NPE nighttime |
| Ozone | 0.792 | 0.705 | 0.617 | 0.736 | 0.728 |
| Nitrate | 0.664 | 0.474 | 0.434 | 0.579 | 0.737 |
| Nitrate predicted with ozone CSTR | 0.805 | 0.568 | 0.585 | 0.585 | 0.771 |

민감도 분석의 일환으로 오존 관측 농도를 CSTR로 입력해주고 NO에 의한 오존의 야간 적정 반응을 인위적으로 10% 수준으로 제약해 준 경우(그림 6d)에는 이러한 야간 질산염 생성 과소모의 현상이 크게 완화되었다. 이는 표 2의 통계분석 결과에서도 확연히 나타난다. 야간 질산염 생성 과소모의가 오존 CSTR에 의해 완화된 구간(12월 23일 및 27일 새벽)들을 살펴보면 공통적으로 모형이 야간 오존 농도를 과소모의했던 시기임을 확인할 수 있었다. 이는 어떤 이유에 선가 모형이 야간에 질소산화물에 의한 오존의 적정을 과대모의하였고, 이로 인한 모형 내 오존의 고갈이 질산염 생성을 막았음을 의미한다. 그 이유로는 모형에서 사용하는 NO와 오존의 반응 속도가 너무 높았을 가능성 등이 있으나, 선부른 결정을 내리기에는 지금으로서는 단서가 너무 적어서 추가 연구가 필요한 부분이다. 한편, 12월 24일 오전처럼 오존을 CSTR로 입력해 준 경우에도 관찰되는 질산염의 과소모의는 야간 잔류층에서 생성 후 유입된 영향이 있을 것으로 생각되며, 이는 향후 OCABOX의 2층 구조로의 고도화에 의해 개선될 것으로 기대된다.

3.3 NPE 및 PE 기간의 일변화 특성

미세먼지 고농도가 형성되는 과정에 대한 보다 깊은 이해를 위해, 관측 결과와 OCABOX 모의 결과를 NPE 기간과 PE 기간에 대해 각각 시간대별 평균으로 재구성하여 그림 7에 나타냈다.

먼저 오존 생성과 VOCs 분해에 주요한 역할을 하는 라디칼 성분(OH, HO₂, RO₂)은 NPE 기간보다 PE 기간에 더 낮은 농도를 보였다(그림 7a, 7b, 7c). 이는 PE 기간에 높았던 NO_x 농도(그림 7d, 7e) 때문에 NO₂에 의한 라디칼 사이클의 종결(R1)이 촉진된 결과로 보인다. 낮은 과산화 라디칼 농도에 의한 순 오존 생성의 감소(Park, 2023)와 높은 NO 농도에 의한 적정 효과로 인해 PE 기간의 오존 농도는 NPE 기간보다 더 낮은 일변화를 보였다(그림 7f). 특히 야간에도 높은 농도를 유지한 NO 농도로 인해 PE 기간 중 야간의 오존 농도는 매우 낮은 경향을 보였으며, 이러한 현상은 관측 결과보다 OCABOX 모의 결과에서 특히 심하게 나타났다. 그림 7d와 7f를 보면 관측 결과에서는 자정 이후에도 NO와 오존이 어느 정도의 농도를 유지하면서 공존하는 데 반해 모의 결과에서는 CSTR로 입력되는 NO에 의한 적정으로 인해 오존 농도가 관측보다 훨씬 낮게 유지되었음을 확인할 수 있다. 이렇게 낮은 오존 농도와 그로 인한 낮은 N₂O₅ 농도(그림 7g)는 반응 R3, R4, R5를 통한 야간 질산염 생성의 과소모의로 이어져, 관측 결과와는 다르게 밤시간대 질산염 농도가 아침까지 지속적으로 감소하는 모의 결과를 낳았다(그림 7h).

그림 8은 NPE 및 PE 기간에 대해 질산염 생성 경로의 기여도를 평가하기 위해 프로세스 분석의 하나인 Integrated Reaction Rate (IRR) 분석을 수행한 결과를 보여준다. NPE 및 PE 기간의 ‘평균적인 상황’에서의

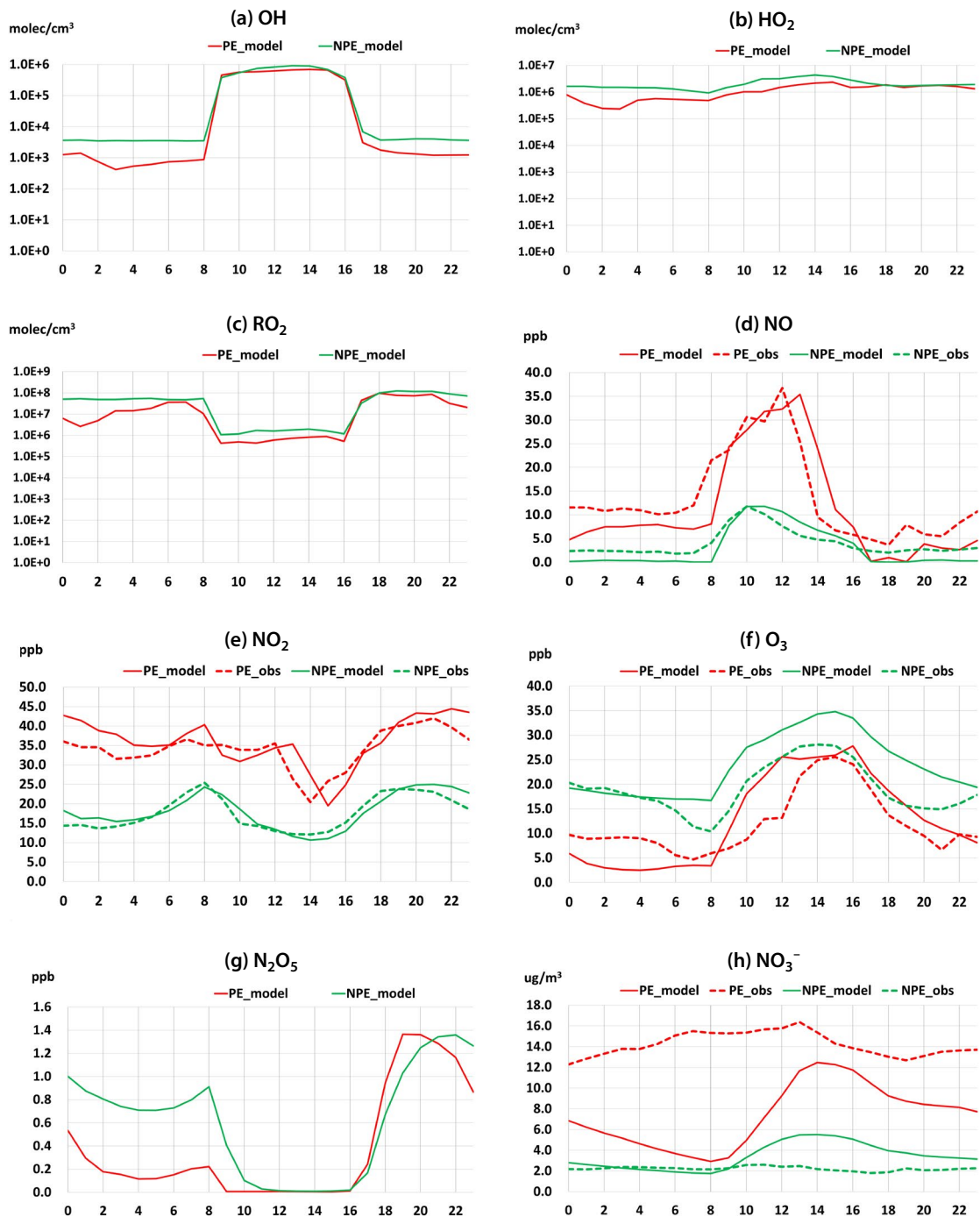


Fig. 7. Average diurnal variations of model-predicted species concentrations compared with available observations: (a) OH, (b) HO₂, (c) RO₂, (d) NO, (e) NO₂, (f) O₃, (g) N₂O₅, (h) NO₃⁻.

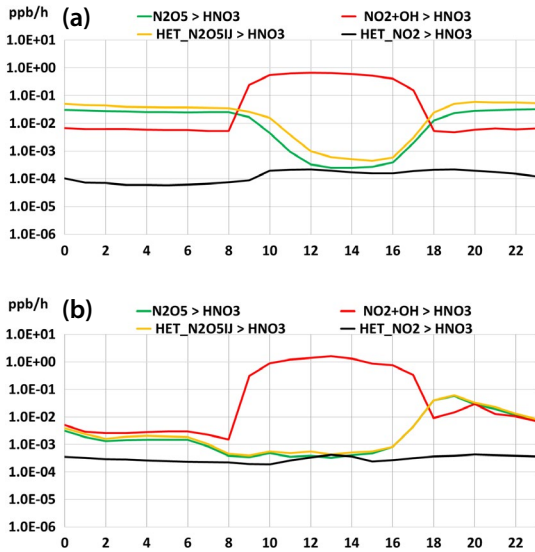


Fig. 8. IRR results for nitric acid: (a) NPE period, (b) PE period.

기여율을 평가하기 위해, NPE 기간과 PE 기간에 대해 각각 OCABOX 입력자료를 시간대별 평균으로 재구성하여 매일 반복 입력하고 5일 동안의 spin-up 기간을 두어 시뮬레이션을 수행함으로써, 정상상태(steady state) 일변화에 대한 모의 결과를 구하였다. NPE 기간(그림 8a) 및 PE 기간(그림 8b) 모두 주간 반응 R1의 기여도가 다른 반응들(R5, R6, R7)보다 월등히 더 크게 나타났다(NPE 및 PE 기간에 각각 R1의 일평균 기여율 79.8%, 95.7%). 특히 PE 기간에 오존과 N_2O_5 를 통한 야간 질산염 생성은 일몰 직후에 왕성히 일어나다가 N_2O_5 의 고갈(그림 7g 참고)로 인해 급격히 줄어드는 모습을 보였다. 이러한 결과들은 앞에서 살펴본 야간 오존 농도 과소모의 및 그에 따른 야간 질산염 생성 과소모의 결과와 일치한다.

3. 4 EKMA 분석

서울 지역 겨울철 오존과 질산염 생성이 전구체 제거에 따라 어떤 양상으로 변화하는지를 파악하기 위해, 연구 대상 기간 중의 평균적인 대기 상황을 대상으로 EKMA 분석을 수행하였다. 인위적 배출 VOCs (AVOCs) 성분들과 NO_x 의 농도를 조금씩 변화시켜

가면서 오존 낮최고농도와 질산염 일평균농도에 대한 EKMA 분석을 수행하였다. 질산염의 경우 암모니아도 중요한 전구체 성분이지만, 전체 분석 기간 내내 암모니아 과잉 상태가 지속되었기 때문에 본 연구에서는 암모니아를 EKMA 분석 대상에 포함시키지 않았다. EKMA 분석은 3.3절의 IRR 분석에서 설명한 방법대로 평균 일변화 관측 결과로 작성한 입력자료를 이용하여 수행하였다. 연구 기간 전체의 특성과 고농도 기간의 특성을 비교해 보기 위해 전 기간과 PE 기간에 대해 EKMA 분석을 따로 수행하였다.

그림 9는 2차원 등농도 곡선으로 표현한 EKMA 분석 결과를 보여주고 있다. 전 기간을 대상으로 하여 수행한 EKMA 분석에서 오존은 NO_x 포화 영역(그림 9a), 질산염은 전이 영역(그림 9b)에 있는 것으로 파악되었다. EKMA 분석 기간을 PE 기간으로 한정했을 경우, 오존은 NO_x 포화 특성(NO_x 농도의 증가가 2차 물질 생성을 오히려 방해하는 현상)이 더 강화되었고(그림 9c), 질산염은 전이 영역에서 NO_x 포화 영역으로 전환하는 듯한 경향이 포착되었다(그림 9d). 이는 위에서 살펴본 것처럼 겨울철 미세먼지 고농도가 NO_x 고농도에 의해 주도되었기 때문이다.

NO_x 농도가 너무 높아서 오존 생성이 NO_x 포화 특성을 보일 때에는 NO_x 가 오존과 라디칼의 생성을 방해함으로써 질산염의 생성 역시 NO_x 포화 특성을 보이는 경우가 흔히 발견된다(Park, 2024; Fu *et al.*, 2020; Dong *et al.*, 2014). 그러나 본 연구에서는 오존이 심한 NO_x 포화 특성을 보였는데도 질산염이 NO_x 포화 특성을 보이지 않았다. 그 이유로는 두 가지를 꼽을 수 있다. 먼저, NO_x 포화의 영향을 받는 오존에 의한 야간 질산염 생성 반응이 모형에 의해 잘 모의되지 못했기 때문이다. 향후 2층 구조의 도입을 비롯한 모형 개선에 의해 야간 반응 모의 능력이 향상될 경우 질산염에 대한 EKMA 분석 결과도 바뀔 가능성이 있음을 염두에 두어야 하겠다. 두 번째 이유는 본 연구에서 HONO CSTR 입력 농도로 HONO 관측값 대신 NO_x 농도의 2%를 사용하였다는 점이다. NO_x 고농도 시기에 HONO 농도가 그에 비례해서 높은 농도로 처방되

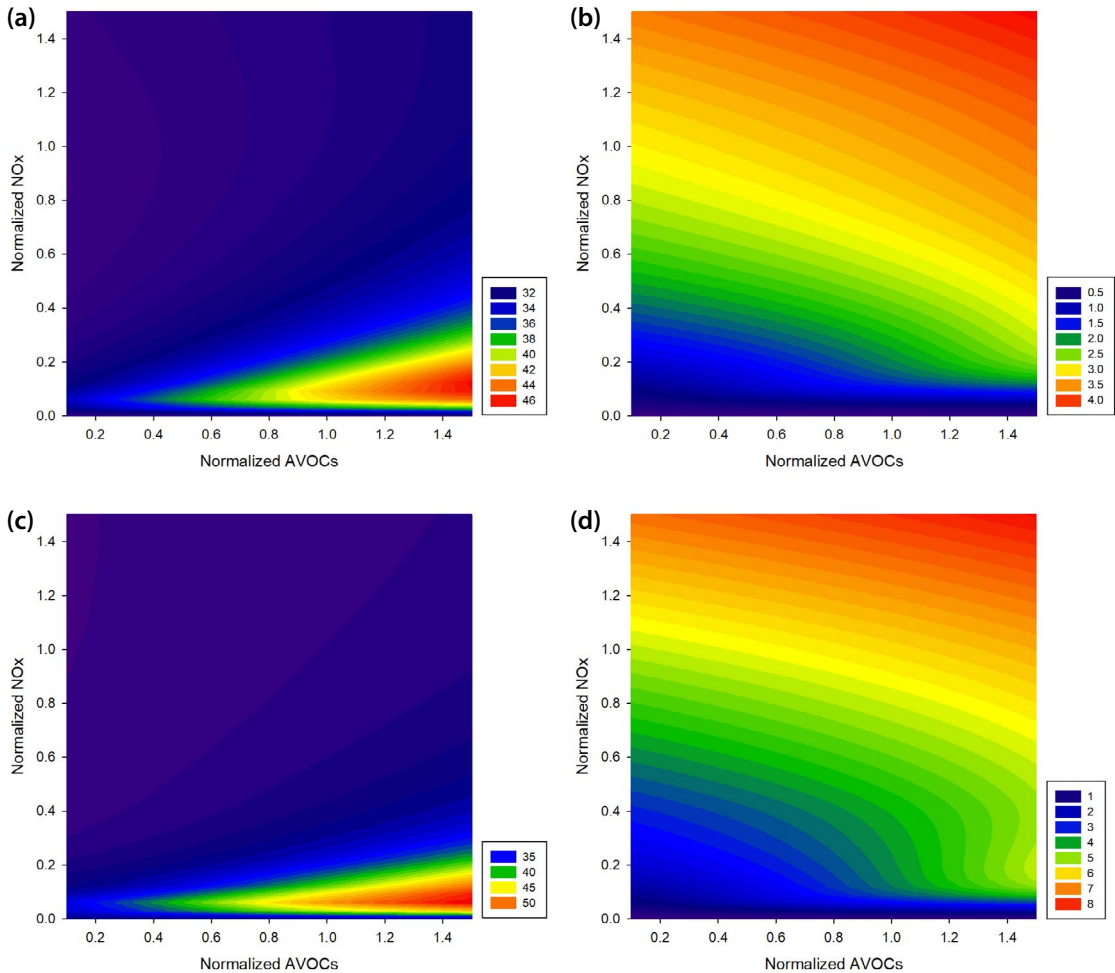


Fig. 9. EKMA results: (a) maximum ozone concentration for the whole period, (b) daily average nitrate concentration for the whole period, (c) maximum ozone concentration for the PE period, (d) daily average nitrate concentration for the PE period.

는 바람에 NO_x 포화 특성이 억제되는 효과가 발생했을 가능성이 있다. HONO CSTR 입력 농도를 다루는 방식에 따라 질산염 생성 민감도가 어떻게 영향을 받을 수 있는지에 대한 심도 있는 후속 연구가 필요하다.

4. 결 론

동북아시아 5개 지점에서 미세먼지 성분 및 관련 전구물질 성분들을 측정된 동북아 집중관측 캠페인의

측정자료 중 서울 지점 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질산염 분율이 다른 지점에 비해 높게 나타났다. 관측된 서울 지역 $\text{PM}_{2.5}$ 성분 분포는 연구 대상 기간 동안 암모니아 과잉 상태가 유지되었으며 질산염과 암모늄이 미세먼지 고농도를 주도하였음을 보여주었다. 이 고농도 사례를 분석하고 질산염 생성 특성을 파악하기 위해 OCABOX 모형을 이용하여 광화학반응 모의를 수행하였다. EKMA 분석을 수행하여 오존과 질산염 생성에 미치는 전구물질들의 영향을 파악하였다.

상자모형 모의에서 오존을 제외한 성분들의 배경농

도를 0으로 설정하는 대신 이류의 영향이 과대 산정되는 것을 방지하기 위해 민감도 분석을 거쳐 관측 풍속을 33% 낮춰서 OCABOX에 입력하였다. 대도시 주변 지역의 높은 오존 농도를 반영하기 위해 오존의 배경농도는 30 ppb로 설정하였다. 관측값의 불확도가 높은 HONO의 경우에는 관측된 NO_x 농도의 2%를 CSTR 입력 농도로 사용하였다.

상자모형은 오존 농도를 대체로 잘 재현한 반면 질산염은 크게 과소모의하였는데, 이러한 경향은 특히 PE 기간의 야간에 두드러지게 나타났다. 오존 관측 농도를 CSTR로 입력해준 경우에는 야간 질산염 생성 과소모의 현상이 크게 완화되었다. 야간에 NO와 오존이 어느 정도의 농도를 유지하면서 공존하는 모습을 보여준 관측 결과와는 다르게 상자모형 모의 결과는 NO에 의한 걱정으로 인해 오존 농도가 관측보다 훨씬 낮게 유지되었고, 이는 야간 질산염 생성의 심한 과소모의를 초래했다. 이에 따라 질산염 생성은 주간 반응에 의해 주로 이루어지는 모의 결과를 보였다.

EKMA 분석 결과, 오존 생성은 NO_x 포화 영역, 질산염 생성은 전이 영역에 있는 것으로 파악되었다. 오존 생성의 NO_x 포화 특성은 PE 기간에 특히 심하게 나타났는데, 이는 연구 대상 기간 동안의 미세먼지 고농도가 NO_x 고농도에 의해 주도되었기 때문이다. 오존과 달리 질산염이 NO_x 포화 특성을 보이지 않은 이유는 오존에 의한 야간 질산염 생성 반응이 과소모의된 점과 HONO CSTR 입력 농도가 NO_x 농도에 비례하도록 처방된 점이 꼽혔다. HONO CSTR 입력 방식과 질산염 생성 민감도 사이의 관계에 대한 후속 연구가 수행될 필요가 제기되었다.

공지사항

이 논문은 여민승의 국립순천대학교 환경공학과 석사 학위 논문(2024년)과 국립환경과학원 연구용역과제 “대기질 상세 해석 박스모델 고도화 및 권역별 고농도 초미세먼지 발생 메커니즘 분석 연구(II)” 최종 보고서(2024년)의 일부를 보완하여 작성하였습니다.

감사의 글

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

References

- Ackerman, A.S., Toon, O.B., Stevens, D.E., Heymsfield, A.J., Ramanathan, V., Welton, E.J. (2000) Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science*, 288(5468), 1042-1047.
- Brown, S.S., Stutz, J. (2012) Nighttime radical observations and chemistry, *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6405-6447. <https://doi.org/10.1039/C2CS35181A>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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>
- 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., 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>
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P. (2001) A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 35(15), 3207-3212. <https://doi.org/10.1021/es000303t>
- 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_{2.5} 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>
- 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://link.springer.com/article/10.5572/ajae.2022.119>
- 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>
- 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>
- 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, 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>
- 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.
- Nie, W., Ding, A.J., Xie, Y.N., Xu, Z., Mao, H., Kerminen, V.-M., Zheng, L.F., Qi, X.M., Huang, X., Yang, X.-Q., Sun, J.N., Herrmann, E., Petäjä, T., Kulmala, M., Fu, C.B. (2015) Influence of biomass burning plumes on HONO chemistry in eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(3), 1147-1159. <https://doi.org/10.5194/acp-15-1147-2015>
- 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).
- Park, S.H. (2024) Box model applications for secondary inorganic aerosol: a review focused on nitrate formation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 40(1), 1-26, (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>
- Pincus, R., Baker, M.B. (1994) Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer, *Nature*, 372(6503), 250-252.
- 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/es00123a015>
- 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.
- Ren-Jian, Z., Kin-Fai, H.O., Zhen-Xing, S. (2012) The role of aerosol in climate change, the environment, and human health, *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, 5(2), 156-161.
- Riemer, N., Vogel, H., Vogel, B., Schell, B., Ackermann, I., Kessler, C.,

- Hass, H. (2003) Impact of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 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>
- Su, H., Cheng, Y.F., Shao, M., Gao, D.F., Yu, Z.Y., Zeng, L.M., Slanina, J., Zhang, Y.H., Wiedensohler, A. (2008) Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D14), D14312. <https://doi.org/10.1029/2007JD009060>
- Thurston, G.D., Burnett, R.T., Turner, M.C., Shi, Y., Krewski, D., Lall, R., Ito, K., Jerrett, M., Gapstur, S.M., Diver, W.R. (2016) Ischemic heart disease mortality and long-term exposure to source-related components of US fine particle air pollution, *Environmental Health Perspectives*, 124(6), 785-794.
- 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>
- Twomey, S. (1974) Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment* (1967), 8(12), 1251-1256.
- 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>
- Wang, Y., Chen, Y., Wu, Z., Shang, D., Bian, Y., Du, Z., Schmitt, S.H., Su, R., Gkatzelis, G.I., Schlag, P. (2020) 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>
- Xie, Y., Wang, G., Wang, X., Chen, J., Chen, Y., Tang, G., Wang, L., Ge, S., Xue, G., Wang, Y. (2020) Nitrate-dominated $PM_{2.5}$ and elevation of particle pH observed in urban Beijing during the winter of 2017, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(8), 5019-5033.
- Xu, Q., Wang, S., Jiang, J., Bhattarai, N., Li, X., Chang, X., Qiu, X., Zheng, M., Hua, Y., Hao, J. (2019a) Nitrate dominates the chemical composition of $PM_{2.5}$ during haze event in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 689, 1293-1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.294>
- Xu, Z., Liu, Y., Nie, W., Sun, P., Chi, X., Ding, A. (2019b) Evaluating the measurement interference of wet rotating-denuder-ion chromatography in measuring atmospheric HONO in a highly polluted area, *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(12), 6737-6748. <https://doi.org/10.5194/amt-12-6737-2019>
- 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>
- Yun, H., Wang, W., Wang, T., Xia, M., Yu, C., Wang, Z., Poon, S.C.N., Yue, D., Zhou, Y. (2018) 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>
- 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., He, Y., Huang, G., Thornberry, T.D., Carroll, M.A., Bertman, S.B. (2002) Photochemical production of nitrous acid on glass sample manifold surface, *Geophysical Research Letters*, 29(14), 1681. <https://doi.org/10.1029/2002GL015080>

Authors Information

여민승 (국립순천대학교 환경공학과 석사후연구원)
(nicholas1313@naver.com)

이지이 (이화여자대학교 환경공학과 교수)
(yjiyi@ewha.ac.kr)

신혜정 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구관)
(shjoung@korea.kr)

남은정 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구사)
(ejnam@korea.kr)

박정민 (국립환경과학원 대기환경연구과 과장)
(ilikepaul@korea.kr)

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

Supplementary Materials

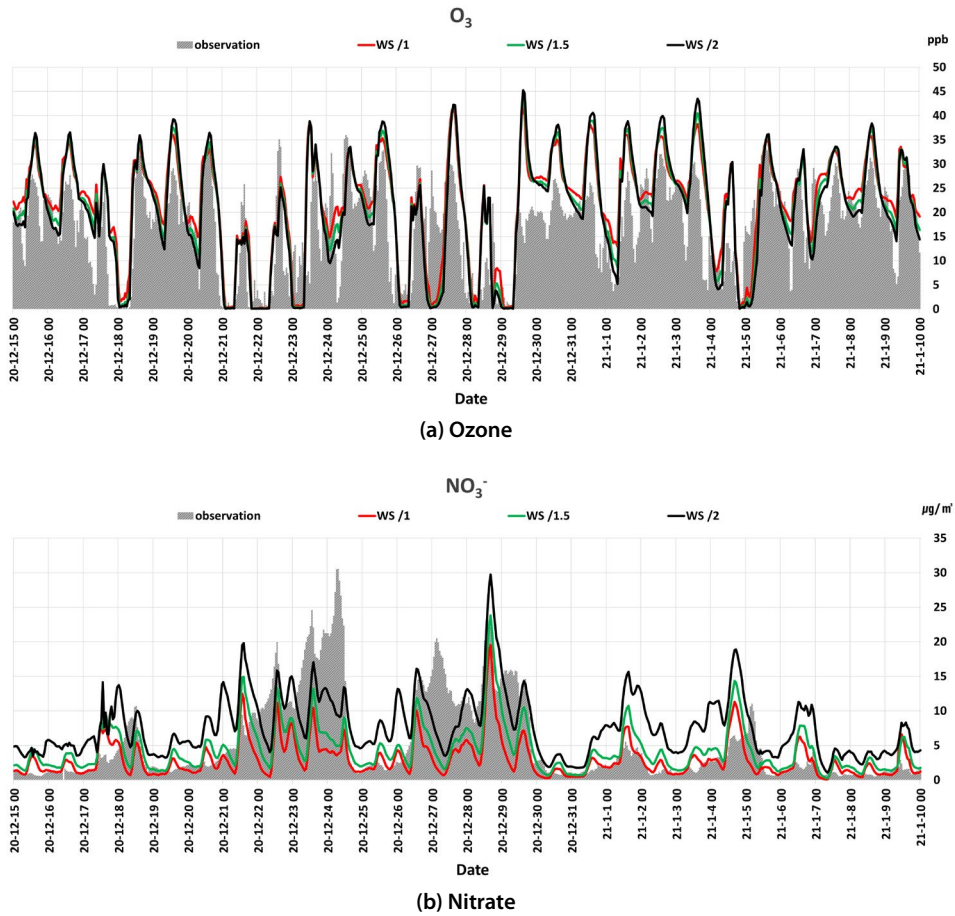


Fig. S1. Sensitivity analysis for the effect of wind speed on the modeled ozone and nitrate concentrations: (a) ozone, (b) nitrate.