

환경 대기중 Nitrate의 생성에 관한 연구

A Study on the Formation of Nitrate in the Atmosphere

천 만 영 · 강 공 언 · 김 희 강

전국대학교 환경공학과
(원고접수 : 1992. 2. 6)

Man-Young Chun, Gong-Uen Kang and Hui-Kang Kim

University of Kon Kuk, Department of Environmental Engineering

(Received : 6 February 1992)

Abstract

A study on the formation of particulate nitrate(NO_3^-) and gaseous nitrate(HNO_3) in the atmosphere was carried out in Seoul from Oct 8 to 11 1991. To collect NO_3^- and HNO_3 in the ambient air, dual filter pack sampler(47mm ϕ) was used. In the dual filter pack sampler, the first filter was Teflon filter(poresize 1 μm) for collection of NO_3^- and the second filter was Nylon filter(poresize 0.45 μm) for HNO_3 . Particulate nitrate(NO_3^-) and Sulfate ions were analysed by Ion chromatography. HNO_3 concentration was higher in the day time (9.93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) than the night time(3.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), and Particulate nitrate(NO_3^-) concentration was higher in the night time and early morning(6.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) than the day time(4.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). The conversion rate of NO_x to total nitrate(NO_3^- , HNO_3) was 7.57%/hr in the day time and 4.79%/hr in the night time, and total average conversion rate was 5.60%/hr.

1. 서 론

인구의 증가, 산업의 발달 및 생활 수준의 향상으로 에너지 소비는 날로 증가되고 있다. 그러나 현재 원자력과 수력에서 필요한 에너지의 일부분을 얻고 있는 있으나 아직은 그 차지하는 비율이 낮고 대부분이 석유·석탄과 같은 화석 연료에 의존하고 있다(동력자원부, 1990). 이러한 화석 연료의 연소시에는 분진뿐만 아니라 SO_2 , NO_x 및 HC등이 다량 배출되며, 이것은 도시 대기오염의 주범인 광화학 Smog 및 산성비의 원인이 되고 있다(김 희강외, 1988).

화석 연료의 연소시 생성되는 NO_x 는 환경 대기중에서 복잡한 물리·화학적 변화를 거쳐 가스상 Nitrate(Nitric Acid : HNO_3)와 입자상 Nitrate(NO_3^-)를 생성한다(B. R. Appel et al., 1978 ; J. B. Milford

et al., 1987 ; T. Okita et al., 1976 ; C. W. Spicer et al., 1982 ; C. W. Wang et al., 1975 ; 角 脇 怡, 1980). 이 Nitrate는 현재 문제가 되고 있는 산성우의 중요한 원인 물질중의 하나일 뿐만아니라 광산란으로 시계를 감소시키고 체내에 흡입되어 각종 호흡기 질환을 유발시킨다. 또 금속, 섬유, 피혁, 고무 및 건축물을 부식시켜 재산상의 손실을 가져오며, 식물의 염록소와 기공 세포의 파괴 및 동물의 기관지를 자극 각종 질병을 유발시키는등 그 피해가 크다(김 희강외, 1988). 그럼에도 불구하고 국내에서는 아직 Nitrate 생성에 관한 연구는 거의 없을뿐만 아니라 외국의 경우도 Chamber실험, Simulation 등을 통한 단편적인 연구 결과는 보고된 바 있으나 환경 대기중에서 일사량, 기온, 습도 등의 여러 기상 인자와 O_3 , Sulfate등 다른 대기오염물과의 반응을 통한 총체적인 생성에 관한 연구는 아직 미흡

하다(김 회강외, 1986 ; J. B. Calvert, 1983 ; P. Middleton et al., 1979 ; A. E. Orel et al., 1977 ; C. W. Spicer, 1983).

이 연구는 도시 환경 대기중에서 가스상 및 입자상 nitrate생성에 영향을 미치는 여러 기상인자 및 타 대기오염물의 영향을 규명하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실 험

2. 1. 포집 장치

대기중의 입자상 Nitrate(NO_3^-)와 가스상 Nitrate(HNO_3 ; Nitric Acid)를 분리 포집하기 위하여 (그림 1)과 같은 2단 포집기(Norwegian사제, 47mm ϕ)를 사용하였다. 2단 포집기에 사용된 filter는 입자상 Nitrate 포집용으로 Teflon filter(Gelman사제, Poresize $1\mu\text{m}$)(Joh. W, 1978)를, 가스상 Nitrate 포집을 위하여 Nylon filter(Gelman사제, Poresize $0.45\mu\text{m}$)(J. Tesch et al., 1979)를 사용하였다.

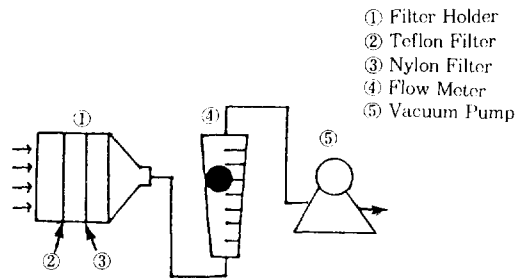


Fig. 1. Dual filter pack sampler

2. 2. 포집 및 분석방법

2단 포집기에 Teflon 및 Nylon filter를 순서대로 장착하고 포집유량 25L/min으로 포집하였으며, 포집이 끝난 즉시 filter를 비이커에 넣고 증류수 20ml를 가하여 초음파 세척기에서 40분간 추출하였다. 추출액을 Whatman 41 filter로 여과한 후 이 용액을 분석액으로 하여 NO_3^- 및 SO_4^{2-} 를 Ion chromatography(Dionex사제, 2010i)를 사용하여 분석하였다.

일사량, 기온 및 습도는 기상청의 자료를 이용하였고 NO, NO_2 및 O_3 의 자료는 서울시 성수동 자동 측정기 자료를 이용하였다.

2. 3. 시료 포집 장소 및 기간

시료 포집은 서울시 성동구 모진동 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)에서 91년 10월 8일부터

11일까지 72시간 동안 각 성분의 경시 변화를 보기 위하여 주간에는 2시간, 야간에는 3-6시간 간격으로 연속 포집하였다.

3. 결과 및 고찰

실험 기간중 상대습도(RH), 기온, 일사량등의 기상인자와 대기중의 NO, NO_2 , O_3 농도 그리고 2단 포집기로 포집한 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HNO_3 의 시간별 농도 변화를 표 1과 그림 2에 나타내었으며, 각 성분간의 상관관계는 표 2와 같다.

실험 결과 가스상 Nitrate(HNO_3)의 72시간 평균 농도는 $6.27\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 주간(09:00-17:00시)에는 $9.93\mu\text{g}/\text{m}^3$, 야간 및 이른 아침(20:00-06:00시)에는 $3.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주간이 야간보다 2.8배 더 높았다. 그리고 입자상 nitrate(NO_3^-)의 72시간 평균 농도는 $5.22\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 주간에는 $4.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, 야간 및 이른 아침에는 $6.21\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 야간 농도가 주간보다 1.5배 더 높았다.

HNO_3 농도와 일사량, O_3 , 기온 및 습도와와의 상관계수는 각각 0.8270, 0.6767, 0.6047 그리고 -0.5735로 HNO_3 농도와 일사량, O_3 및 기온과는 큰 상관성을 나타내었고 습도와는 역상관성을 보여 일사량이 많고 기온이 높으며 습도가 낮은 주간에는 HNO_3 농도가 높았고 습도가 높고 기온이 낮은 야간 및 이른 아침에는 농도가 낮았다.

광화학 활성이 큰 주간에 HNO_3 농도가 높은 것은 O_3 가 광해리되어 산소 Radical이 생기고 이것이 대기중의 수증기와 반응하여 OH radical을 생성하며 이 radical이 NO_2 와 반응하여 HNO_3 를 생성하기 때문이다. 또 OH radical은 주간에 탄화수소에 의하여 생성된 HO_2 나 H_2O_2 등의 과산화물에 의해서도 생성되지만 그 양은 많지 않은 것으로 알려져 있다(D. F. Miller et al., 1975 ; J. G. Calvert et al., 1983).

주간에는 광화학 작용에 의하여 O_3 , H_2O_2 등의 과산화물이 많이 생성되고(김 회강외, 1988 ; C. C. Wang et al., 1975)이 과산화물에 의하여 SO_2 가 기상산화되어 H_2SO_4 를 생성하게 되며(Orel. A. E. et al., 1977 ; S. P. Sander et al., 1976)이 H_2SO_4 는 입자상 Nitrate(NO_3^-)와 반응하여 HNO_3 와 Sulfate를 생성하는 것으로 알려져 있다(B. R. Appel et al., 1981). 이 외에도 주간에는 광화학 Oxidant인 알데히드(R-CHO)에 의하여 HNO_3 가 생성되며 기온이 높고 습도가 낮은 주간에는 NH_4NO_3 가 해리되어 HNO_3 를 생성하는 것으로 알려져 있다(J. G. Calvert et al., 1983 ; B. R. Appel, 1980).

Table 1. Variations of RH, Solar Radiation, Temperature and NO, NO₂, O₃, HNO₃, NO₃⁻ and SO₄²⁻ concentration in ambient air.

No	Sampling Period	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	RH	Temp (%)	S. R (0.01 MJ/m ²)	HNO ₃ (μg/m ³)	NO ₃ ⁻ (μg/m ³)	SO ₄ ²⁻ (μg/m ³)
1	'91,10,8,06-09	92.5	47.0	1.3	75	10.6	25.5	8.19	5.43	6.21
2	09-11	76.0	52.3	7.3	56	16.2	131.0	4.92	4.01	7.12
3	11-13	21.0	30.0	23.3	48	20.0	210.3	10.59	3.91	7.30
4	13-15	15.3	24.7	28.3	44	21.7	192.7	12.66	5.14	7.59
5	15-17	17.0	30.7	23.7	43	22.0	101.3	9.17	5.47	6.09
6	17-20	39.3	48.3	7.5	51	19.0	11.0	2.57	5.39	5.92
7	20-24	22.2	38.9	8.2	68	16.0	0.0	1.95	6.47	3.36
8	10,9,00-06	13.9	30.7	8.4	75	13.4	0.0	3.44	6.38	2.85
9	06-09	77.5	44.8	1.0	79	12.4	29.3	8.88	7.03	3.14
10	09-11	73.3	56.7	7.7	54	17.4	135.0	9.08	4.02	5.23
11	11-13	23.0	30.0	21.0	41	21.3	215.7	10.90	4.18	6.12
12	13-15	17.7	25.0	24.3	34	23.4	205.3	12.14	4.59	4.85
13	15-17	15.7	28.0	22.3	34	23.7	118.0	8.13	3.82	4.80
14	17-20	19.5	38.0	13.8	42	20.2	14.2	5.47	6.52	3.07
15	20-24	10.8	32.8	15.4	53	16.3	0.0	4.10	6.68	3.57
16	10,10,00-06	13.4	37.1	5.1	68	12.6	0.0	2.40	7.09	4.14
17	06-09	36.0	42.5	3.5	67	13.0	29.5	6.64	6.15	4.83
18	09-11	35.7	44.3	12.3	47	18.3	132.7	8.79	4.64	5.16
19	11-13	15.0	28.0	26.0	39	20.6	208.3	9.14	4.38	5.01
20	13-15	15.0	26.0	25.3	35	22.8	199.3	13.32	3.67	6.23
21	15-17	20.0	29.3	20.0	33	23.4	115.3	10.35	3.84	6.01
22	17-20	25.8	43.5	11.3	39	20.5	13.4	7.14	5.12	4.29
23	20-24	22.6	46.0	7.2	49	16.4	0.0	5.95	5.45	4.01
24	10,11,00-06	27.4	40.4	4.7	59	12.7	0.0	3.66	5.20	3.70
Ave								6.27	5.22	

S. R : Solar Radiation.

Table 2. Correlation coefficients.

NO ₂	1								
O ₃	-0.8136	1							
RH	0.4989	-0.8149	1						
Temp	-0.5734	0.8765	-0.9337	1					
S. R	-0.4765	0.7771	-0.6216	0.6679	1				
HNO ₃	-0.3031	0.6767	-0.5735	0.6047	0.8270	1			
NO ₃ ⁻	0.1711	-0.1357	0.6890	-0.6333	-0.7728	-0.6229	1		
SO ₄ ²⁻	-0.1319	0.4669	-0.3679	0.4132	0.6899	0.5763	-0.6800	1	
	NO ₂	O ₃	RH	Temp	S. R	HNO ₃	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	

HNO₃는 주로 주간에 생성되지만 일사량이 전혀 없는 야간 및 이른 아침에도 평균 3.50μg/m³ 존재하였다. 야간에 대기중에서 생성되는 HNO₃는 O₃와 NO₂가 반응하여 NO₃를 생성하고 이것이 다시 NO₂와 반응하여 N₂O₅를 생성하며 이 N₂O₅와 대기중의 수증기가 반응하여 HNO₃를 생성하기 때문이다. 실험 기간중에는 야간에도 O₃가 평균 약 8ppb정도 존재하므로 야간의 HNO₃는 이 메커니즘에 의하여 생

성된 것으로 생각된다(J. A. Ritter et al., 1979).

입자상 nitrate(NO₃⁻) 농도와 일사량, 기온 및 습도사이의 상관계수는 각각 -0.7728, -0.6333 및 0.6890으로 입자상 nitrate(NO₃⁻) 농도와 일사량, 기온과는 역상관성을 보였고 습도와는 큰 상관성을 나타내어 입자상 nitrate(NO₃⁻) 농도는 기온이 낮고 습도가 높은 야간 및 이른 아침에 높았고 일사량이 많아 기온이 높고 습도가 낮은 주간에는 낮았다.

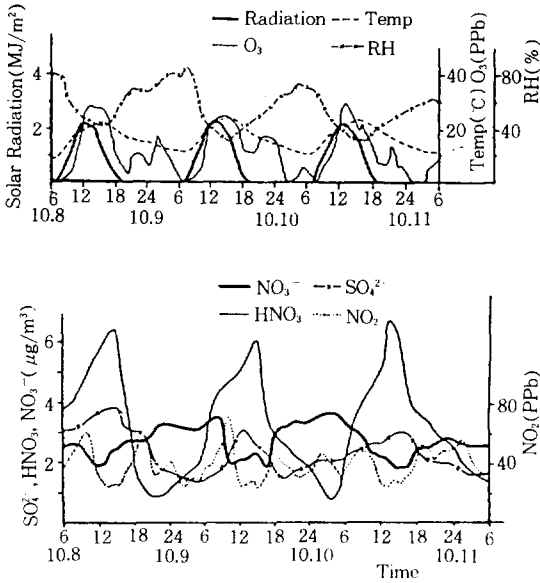


Fig. 2. Variations of solar radiation, RH, temperature, NO₂, O₃, HNO₃, NO₃⁻ and SO₄²⁻ concentration.

입자상 nitrate(NO₃⁻)농도가 주간보다 기온이 낮고 습도가 높은 야간 및 이른 아침에 높은 것은 기온이 낮아지면 액적에 대한 NO₂의 용해도가 커지기 때문이다. 뿐만아니라 대기중에 부유하고 있는 aerosol에 수증기가 응결하여 수분이 많은 액적을 형성하므로써 NO₂의 용해를 용이하게 하기 때문으로 생각된다(P. Middleton et al., 1979).

입자상 nitrate(NO₃⁻)는 NO₂⁻가 H₂O₂, O₃ 및 O₂ 등의 산화에 의하여 생성되기도 한다. H₂O₂는 산화력은 강하나 광화학 활성이 큰 주간에 생성되는 과산화물로 야간에는 그 농도가 거의 존재하지 않으며 O₂는 산화력이 약하여 NO₂⁻ 산화에는 별 기여를 하지 못하는 것으로 알려져 있다. 그러나 O₃는 산화력도 클 뿐만아니라 실험 기간중의 야간에도 평균 8ppb정도 존재하고 있으므로 NO₂⁻ 산화에는 그 기여도가 클 것으로 사료된다(P. Middleton et al., 1979 ; 板本和彦, 1981). 그러나 입자상 nitrate(NO₃⁻)와 O₃농도 사이의 상관계수는 -0.1357로 상관성이 아주 적게 나타나 이 메커니즘이 입자상 nitrate(NO₃⁻)생성에 미치는 기여도는 아주 미미한 것으로 나타났다.

또 입자상 nitrate(NO₃⁻)는 주간에 생성된 HNO₃가 해염입자 및 토양입자등과 반응하여 생성되기도 하는데 서울시 부유분진중의 해염입자의 기여도는 계절에 따라 다소의 차이는 있으나 대략 3-11%

정도이며(강 병욱, 1980). 토양 기여율은 20-40% 정도이므로(신 은상, 1990) 이 생성메카니즘에 의한 입자상 nitrate(NO₃⁻)양도 상당히 많을 것으로 생각된다(角 脇伶, 1980 ; J. P. Milford et al., 1987 ; A. E. Orel et al., 1977 ; C. W. Spicer et al., 1982).

입자상 nitrate(NO₃⁻)농도와 Sulfate(SO₄²⁻)농도 사이의 상관계수는 -0.6800으로 역상관관계를 보였고 Sulfate농도와 일사량간의 상관계수는 0.6899로 큰 상관성을 나타내었다.광화학 활성이 큰 주간에 생성된 H₂SO₄는 입자상 nitrate(NO₃⁻)와 반응하여 Sulfate와 HNO₃를 생성하므로 주간에 NO₃⁻가 감소되고 HNO₃가 증가하는 중요한 원인이 된다고 생각된다(J. G. Calvert et al., 1983 ; B. R. Appel, 1980).

HNO₃와 입자상 nitrate(NO₃⁻)농도 사이의 상관계수는 -0.6299로 역상관관계를 나타내었는데 일사량이 많고 기온이 높으며 습도가 낮은 주간에는 HNO₃농도가 높고 입자상 nitrate(NO₃⁻)농도는 낮았으며, 습도가 높고 기온이 낮은 야간 및 이른 아침에는 NO₃⁻ 농도가 높고 HNO₃ 농도가 낮아 HNO₃ 생성 조건은 입자상 nitrate(NO₃⁻) 감소의 원인이 되고 입자상 nitrate(NO₃⁻) 생성 조건은 HNO₃ 감소 원인이 되어 HNO₃와 NO₃⁻의 생성메카니즘은 서로 반대임을 알았다.

NO₂ 농도와 HNO₃ 및 NO₃⁻농도 사이의 상관계수는 각각 -0.3031과 0.1711로 별 상관이 없었다. NO₂가 HNO₃ 및 NO₃⁻의 선구물질이나 이 둘 사이에 별 상관성이 보이지 않는 것은 Nitrate생성은 O₃, 일사량, 기온 및 습도등의 기상인자 및 다른 대기오염물질과의 상호 반응 및 작용에 의하여 생성되기 때문에 이러한 여러 인자들의 농도 변화에 크게 좌우되기 때문으로 생각된다.

표 3 및 그림 3은 NO_x에서 Nitrate로의 변환율을 나타낸 것으로 변환율의 계산식은 식(1), (2) 및 (3)과 같다(板本和彦, 1981).

$$F_n = \frac{[HNO_3-N] + [NO_3^- - N]}{[NO-N] + [NO_2-N] + [HNO_3-N] + [NO_3^- - N]} \quad (1)$$

$$F_n' = \frac{[HNO_3-N]}{[NO-N] + [NO_2-N] + [HNO_3-N] + [NO_3^- - N]} \quad (2)$$

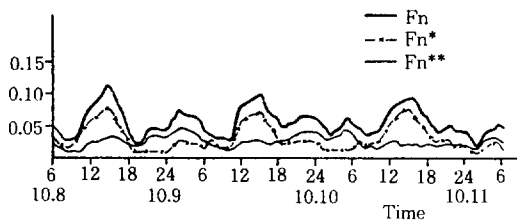
$$F_n'' = \frac{[NO_3^- - N]}{[NO-N] + [NO_2-N] + [HNO_3-N] + [NO_3^- - N]} \quad (3)$$

NO_x에서 총 Nitrate(HNO₃ + 입자상 nitrate(NO₃⁻))로의 변환율인 F_n은 평균 5.60%/hr, HNO₃로의 변환율인 F_n'는 평균 3.01%/hr, 그리고 NO₃⁻로의 변환율인 F_n''는 평균 2.59%/hr이므로 HNO₃로의 변

Table 3. Conversion rate of NO_x to HNO_3 and Particulate nitrate(NO_3^-).

(Unit : %/hr)

No	Fn	Fn'	Fn''	No	Fn	Fn'	Fn''	No	Fn	Fn'	Fn''
1	3.02	1.81	1.21	9	3.96	2.21	1.75	17	4.57	2.37	2.20
2	2.15	1.18	0.97	10	3.05	2.11	0.94	18	4.76	3.11	1.65
3	7.74	5.66	2.08	11	7.79	5.64	2.15	19	8.31	5.61	2.70
4	11.56	8.22	3.34	12	10.49	7.61	2.88	20	10.83	8.49	2.34
5	8.20	5.13	3.07	13	8.01	5.46	2.55	21	7.91	5.77	2.14
6	3.89	0.85	3.04	14	5.65	2.59	3.06	22	4.90	2.85	2.05
7	3.78	0.88	2.90	15	6.35	2.42	3.93	23	4.47	2.33	2.14
8	5.76	2.02	3.74	16	4.85	1.22	3.63	24	3.61	1.50	2.11
Average									5.60	3.01	2.59

Fig. 3. Conversion rate of NO_x to HNO_3 and Particulate nitrate(NO_3^-).

환율이 입자상 nitrate(NO_3^-)로의 변환율보다 1.2배 더 컸다. Fn은 광화학 활성이 큰 주간에는 평균 변환율이 7.57%/hr로 높았으나 야간에는 평균 4.79%/hr로 낮아서 주간에 NO_x 에서 Nitrate로의 변환율이 컸다.

주간에는 NO_x 에서 가스상 Nitrate(HNO_3)로의 변환율(Fn')이 5.33%/hr로 입자상 Nitrate(NO_3^-)로의 변환율(Fn'') 1.70%/hr보다 3.1배 더 커서 주간에는 NO_x 가 주로 HNO_3 로 변환되며, 야간에는 Fn' 이 3.09%/hr로 $\text{Fn}'' = 2.23\%/hr$ 보다 1.4배 더 커서 NO_x 가 주로 NO_3^- 로 변환되었다.

4. 결 론

1991년 10월 3일부터 10월 11일까지 2단 포집기를 사용하여 서울시 성동구 모진동 소재 건국대학교에서 가스상 nitrate(HNO_3) 및 입자상 nitrate(NO_3^-) 생성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가스상 nitrate(HNO_3)는 일사량이 많고 기온이 높으며 습도가 낮은 주간(09:00-17:00시)에는 농도가 평균 $9.93\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높고 야간 및 이른 아침(20:00-06:00시)에는 평균 $3.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도

가 낮았다. 주간에 가스상 nitrate의 생성에 영향을 미치는 인자는 O_3 농도, 일사량 및 기온으로서 NO_2 의 기상균일반응에 의한 것으로 사료된다.

2. 입자상 nitrate(NO_3^-)는 일사량이 많아 기온이 높고 습도가 낮은 주간에는 $4.31\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 그 농도가 낮았으나 습도가 높고 기온이 낮은 야간 및 이른 아침에는 NO_3^- 농도가 $6.21\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았다. 야간에 입자상 nitrate의 생성에는 기온 및 습도의 영향이 커 NO_2 의 액적반응에 의하여 생성되는 것으로 사료된다.

3. NO_x 에서 총 nitrate(HNO_3 + 입자상 nitrate)로의 변환율을 조사한 결과 주간에는 7.57%/hr로 변환율이 높았으나 야간 및 이른 아침에는 4.79%/hr로 낮아 주간에 변환율이 컸으며 총 Nitrate로의 평균 변환율은 5.60%/hr였다. 전체 변환율에 미치는 비율은 주간에는 HNO_3 가 5.33%/hr, NO_3^- 가 1.70%/hr로 NO_x 가 주로 HNO_3 로 변환하였으며, 야간 및 이른 아침에는 HNO_3 가 2.23%/hr, 입자상 nitrate가 3.09%/hr로 NO_x 는 주로 입자상 nitrate로 변환하였음을 알았다.

참 고 문 헌

- 강 병욱(1988) 도시대기중 해염입자의 부하에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문.
- 김 희강, 신 상은, 김 승학(1986) 도시대기중 황산염과 질산염의 입도분포에 관한 연구, 한국 대기보전학회지, 2(1), 33-39.
- 김 희강, 김 신도, 이 제근, 임 제빈(1988) 대기오염과 제어, 동화기술, 15-23, 319-391.
- 동력자원부(1990), 에너지 통계연보.
- 신 은상(1990) 대기 부유분진에 대한 토양입자의 기여율에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문.
- 角脇 恰(1980) 名古屋市大氣中における海鹽粒子の

- 舉動, 日本化學會誌, 1, 141-146.
- 板本和彦(1981) 浮游粒子狀物質に関する文獻學的調査, 日本科學技術情報センター, 環境聽委託調査報告書, 89-96.
- Appel, B. R., L. K. Evaldo, M. H. Emanuel, M. H. George and W. Jerome(1978) Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterization Experiment(ACHEX), Environ. Sci. Technol., 12(4), 418-425.
- Appel, B.R., S. M. Wall, Y. Tokiwa and M. Haik (1980) Simultaneous Nitric Acid, Particulate Nitrate and Acidity Measurements in Ambient Air, Atmos. Environ., 14, 549-554.
- Calvert, J. G., W. R. Stockwell(1983) Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, Environ. Sci. Technol., 17(9), 428A-443A.
- Middleton, P. and C. S. Kiang(1979) Relative Importance of Nitrate And Sulfate Aerosol Production Mechanisms in Urban Atmospheres, Ann Arbor Science, 269-288.
- Milford, J. B. and C. I. Davison(1987) The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review, JAPCA, 37(2), 125-134.
- Miller, D. F. and C. W. Spicer(1975) Measurement of Nitric Acid in Smog, JAPCA, 25(9), 940-942.
- Orei, A. E. and H. Seinfeld(1977) Nitrate Formation in Atmospheric Aerosols, Environ. Sci. Technol., 11, 1000-1007.
- Ritter, J. A., D. H. Stedman and T. J. Kelly(1979) Ground-Level Measurement of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ozone in Rural Air, Nitrogenous Air Pollutants, Ann Arbor Science, 325-343.
- Sander, S. P. and J. H. Seinfeld(1976) Chemical Kinetics of Homogeneous Atmospheric Oxidation of SO₂, Environ. Sci. Technol., 10(12), 1114-1123.
- Spicer, C. W., J. E. Howes, Jr. T. A. Bishop and L. H. Arnold and R. K. Stevens(1982) Nitric Acid Measurement Methods: An Intercomparison, Atmos. Environ., 16(6), 1487-1500.
- Joh. W(1978) Measurement of the Filtration Efficiencies of Selected Filter Type, Atmos. Environ., 12, 2015-2019.
- Tesch, J.(1979) Selective Collection and Measurement of Particulate Nitrate and Gaseous HNO₃ in Ambient Air, EPA-600/2-79-051, 67-77.
- Wang, C. C., L. I. Davis, Jr. C. H. Wu, S. Japar, H. Niki, B. Weinstock(1975) Hydroxyl Radical Concentration Measured in Ambient Air, Science, 189, 797-800.