

## 국내 대형 스모그의 챔버 구축 및 연구 동향

### A Review of Large-Scale Smog Chamber and Research Trends

송명기<sup>1</sup> · 김문수<sup>1</sup> · 박태현<sup>2</sup> · 이종원<sup>3</sup> · 이상혁<sup>3</sup> · 배민석<sup>1</sup> · 이태형<sup>2</sup> · 박희문<sup>3†</sup>  
Myoungki Song<sup>1</sup> · Moonsu Kim<sup>1</sup> · Taehyun Park<sup>2</sup> · Jong Won Lee<sup>3</sup> · Sang Hyuk Lee<sup>3</sup> ·  
Min-Suk Bae<sup>1</sup> · Taehyoung Lee<sup>2</sup> · Hee Mun Park<sup>3†</sup>

<sup>1</sup>국립목포대학교 환경공학과, <sup>2</sup>한국외국어대학교 환경학과, <sup>3</sup>한국건설기술연구원 도로교통연구본부,

<sup>1</sup>Dept. of Environmental Engineering, Mokpo National University

<sup>2</sup>Dept. of Environment Engineering, Hankuk University of Foreign Studies

<sup>3</sup>Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

(Received November 23, 2021; Revised December 5, 2021; Accepted December 24, 2021)

#### Abstract

This study reviewed the current research trends using smog chambers based on a pilot experiment on the formation of fine particulate matter through photochemical reactions. Among the recent major related studies, major issues on (1) gas phase reactions, (2) secondary organic matter formation, and (3) liquid phase reactions have been discussed. At last, design of Large-Scale Smog Chamber was suggested for the domestic construction to perform the secondary formation and reduction of precursor gases such as NO by titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), which is a relatively inexpensive, nontoxic, and easy to handle material for the further study. This study has shown that large-scale environment chambers can simulate the atmospheric photochemical reaction like-real-world for the reduction of fine particulate matter and the formation of the aerosol pathway.

**Keywords** : Environment chamber, Smog chamber, Submicron particle formation, Photochemical reaction, TiO<sub>2</sub>

## I. 서론

도시의 발전과 현대화로 인한 대기환경오염은 전 세계적으로 인간의 건강에 큰 위협이 되고 있다. 이 중 미세먼지 (Particulate Matters)는 인체 위해성 및 환경적 악영향으로 인하여 대표적인 대기환경문제라 할 수 있다. 미세먼지는 입자의 크기에 따라 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub>로 구분되면 각각 10 μm 및 2.5 μm 이하의 크기를 가지고 있다. 또한 근래에는 1 μm 이하의 입자를 극미세먼지로 구분하기도 한다. 최근 연구에 따르면 PM<sub>10</sub>이 10 μg/m<sup>3</sup> 증가할 경우 호흡기 사망률은 0.58% 증가하며, PM<sub>2.5</sub>가 10 μg/m<sup>3</sup> 증가할 경우 호흡기 질환 발병율은 2.07%, 입원율은 8% 증가하는 것으로 나타났다.<sup>1,2)</sup> 이렇게 미세먼지의 영향은 지역적으로 인체

에 유해할 뿐만 아니라, 전 지구적으로 기후변화 등 많은 문제를 야기하고 있다. 이에 발생원인 미세먼지의 정밀한 성분별 발생원에 대한 규명이 절실히 필요하다.

대기 중 미세먼지는 발생원에 따라 인위적 또는 자연적 발생으로 구분되며, 생성기작에 따라 1차 물질과 가스상 물질의 광화학반응을 통해 만들어지는 2차 물질로 분류된다.<sup>3,4)</sup> 특히 인체 위해성이 PM<sub>10</sub> 보다 높은 PM<sub>2.5</sub>는 가스상 물질의 물리·화학적 반응에 의해 생성된 이차유기입자 (Secondary organic aerosol, SOA)가 대부분을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>5-8)</sup> 따라서 인체 위해성이 높은 SOA를 저감하기 위해서는 SOA의 생성과정 및 변환 메커니즘을 이해할 필요가 있다. 현재까지도 SOA의 생성에 관한 다양한 연구가 수행되고 있지만 SOA 생성과정 및 변환 메

First author : Myoungki Song, Mokpo National University, Research Professor

Co-author : Moonsu Kim, Mokpo National University, Master's Researcher / Taehyun Park, Hankuk University of Foreign Studies, Research Professor / Jong Won Lee, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Ph.D / Sang Hyuk Lee, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Senior Researcher / Min-Suk Bae, Mokpo National University, Professor / Taehyoung Lee, Hankuk University of Foreign Studies, Professor

<sup>†</sup>Corresponding author : Hee Mun Park, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Research Fellow  
Tel : +82-31-910-0323 E-mail : hpark@kict.re.kr

커니즘은 충분히 규명되지 않은 상태이다. 여기에는 몇 가지 이유가 있겠지만 가장 큰 이유는 SOA 생성에 온도, 습도 및 기후 등의 다양한 환경 요인이 있기 때문이다. 따라서 통제된 환경이 아닌 열린 시스템에서의 대기는 다양한 SOA 생성의 상승 및 방해 작용에 의해 SOA 생성을 명확하게 확인하기 어렵다.<sup>9-11)</sup> 세부적으로 열린 시스템의 대기는 토양에서의 질소 배출, 오존생성, 자연환경에서의 NO 및 N<sub>2</sub>O 생성, 온도와 기후 등 다양한 환경 상태를 반영한다.<sup>12-15)</sup> 그러므로 열린 시스템에서는 2차 최종 생성 산물에 대한 중간 화학반응을 규명하는 것은 사실상 불가능하다. 따라서, SOA의 생성과정 및 변화메커니즘을 규명하기 위해서는 불특정한 환경 변화에 대한 인자를 배제할 수 있는 연구 시설인 스모그 챔버 (smog chamber)가 필요하다.<sup>16,17)</sup>

스모그 챔버는 열린 시스템에 해당하는 실제 대기와 달리 온도, 습도 등을 제어할 수 있는 닫힌 시스템으로 구성되어 있다. 따라서 스모그 챔버는 통제된 시스템에 의한 대기환경 조건을 이용하여 미세먼지 생성을 확인하기 위한 실험 등을 진행하고 있다. 하지만, 닫힌 시스템 기반의 스모그 챔버의 경우 크기가 작을 경우 챔버의 벽면에 의한 반응성분의 손실이 발생하며, 광화학반응을 모사할 수 있는 충분한 광량 등의 한계가 있기 때문에 스모그 챔버에 의해 만들어진 통제된 환경을 실제 대기와 유사하게 모사하기 위해서는 대용량 스모그 챔버가 필요하다. 본 연구에서는 스모그 챔버의 국내외 사용 현황 및 연구 동향을 소개하고, 초미세먼지 생성반응을 연구하기 위해 설치된 국내 대형급 스모그 챔버에 관해 소개하고자 한다.

## II. 본 론

### 2.1. 스모그 챔버의 구성

스모그 챔버는 크게 (1) 반응백, (2) 하우징, (3) 광원,

(4) 청정공기공급장치, (5) 측정기기, (6) 기타 시설로 구성된다.<sup>11,18-20)</sup> 반응백은 챔버 내벽을 구성하는 것으로서 주로 실린더, 육면체, 반구 등의 모양으로 제작된다. 반응백의 모양은 벽면에 대한 화학반응 및 입자손실을 최소화시킬 수 있는 표면 대 부피 비율이 적은 구형이 바람직한 것으로 알려져 있다.<sup>18,19,21)</sup> 또한, 표면 대 부피 비율의 영향을 최소화하기 위해서 최근 건설되는 챔버 반응백은 대형화되고 있다.<sup>21)</sup> 반응백의 재질은 테플론 필름 (Teflon film), 파이렉스 (Pyrex), 알루미늄, 스테인레스 등을 사용한다.<sup>22)</sup> 일반적으로 화학반응에 대한 내성 및 광량 투과 등을 고려하여 테플론 재질의 얇은 필름을 사용한다. 하지만 테플론 필름은 다른 재질과 비교하여 높은 정전기에 의한 입자의 벽면 손실이 발생한다는 단점이 있기 때문에 근래에는 알루미늄, 스테인레스 및 ETFE (ethylene tetra fluoro ethylene) 등의 소재를 이용하여 반응백을 제작하기도 한다.<sup>18,21,22)</sup> 일반적으로 챔버 외벽은 54 μm 정도로 매우 얇게 제작되기 때문에 챔버 내부의 온도 유지가 어렵고 외부 물질 유입 가능성이 있다.<sup>11)</sup> 이에 하우징은 반응백 바깥면으로 제작되며, 반응백과 하우징 사이에 청정공기를 정상상태로 유지하여, 광량투과의 감소율을 최소화시키고 외부 오염 공기 유입의 영향을 배제시킨다. 더 나아가, 정상상태의 공기는 챔버 내부의 일정 온도 및 습도를 유지시킴으로써 바깥 환경의 영향을 최소화 할 수 있다.

광원의 종류는 크게 실제 태양광과 인공광원으로 구분되며, 실제 태양광은 실외 챔버 (outdoor chamber), 인공광원은 실내 챔버 (indoor chamber)로 주로 사용된다.<sup>23-25)</sup> 실제 태양광을 이용하게 되면, 미세먼지의 생성과정을 실제 대기 환경의 조건하에서 현실에 가깝게 모사할 수 있다. 하지만 실제 태양광을 사용할 경우 기후 및 온도 등의 변화에 의해 실험의 재현성이 낮다는 단점이 있다.<sup>23-26)</sup> 이를 보완하고자 실내 챔버를 이용하며, 실내 챔버는 제어된 온도, 습도, 광도

Table 1. Characteristics of smog chamber facilities by major research institutes (Lim et al., 2016)

Country	Num×size (m <sup>3</sup> )	Material	Light	Reference
Korea	2×6	Teflon	Backlight	Lee et al. (2010) <sup>19)</sup>
	1×28	Teflon	Sun	Kim et al. (2010) <sup>14)</sup>
USA	1×10	Teflon	None	Fry et al. (2014) <sup>13)</sup>
	2×52	Teflon	Sun	Im et al. (2014) <sup>33)</sup>
Germany	1×19	Teflon	Backlight	Böge et al. (2013) <sup>6)</sup>
Swiss	1×27	Teflon	Xe	Paulsen et al. (2005) <sup>28)</sup>
France	1×4.2	Stainless steel	Xe	Wang et al. (2011) <sup>32)</sup>
Australia	1×18.1	Teflon	Backlight	Hynes et al. (2005) <sup>26)</sup>
Japan	1×2	Teflon	Backlight	Takekawa et al. (2003) <sup>30)</sup>
China	1×30	Teflon	Backlight	Wang et al. (2014) <sup>31)</sup>

하에 목적으로 하는 미세먼지 발생 조건을 설정할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 실제 태양광과의 차이에 대한 불확도를 감안해야 한다. 실제 태양광과 인공광원에 의한 불확도를 줄이기 위해서 근래에는 blacklight 및 xenon arc lamp 등과 같이 실제 태양광과 유사한 광원에 대한 사용이 증가하고 있다.<sup>26,27)</sup> 대표적으로 미국 University of California Riverside (UCR)에서는 blacklight와 xenon arc lamp를 동시에 사용하여 태양광을 모사하여 실험을 진행 중이다.<sup>24)</sup> 스모그 챔버에 사용되고 있는 주요 반응백 및 광원 특징을 연구기관별로 요약하여 Table 1에 나타내었다.

청정공기 공급장치는 스모그 챔버에 주입되는 공기를 정화하여 측정 항목에 따른 검출기기의 한계 이하까지 정화하는 장치이다. 또한 미세먼지 발생 목적에 따라 SO<sub>2</sub>, NO 등이 혼합된 공기를 정량 주입하여 반응 단계를 모사한다. 선행연구에서는 SOA 생성반응에 큰 영향을 미치는 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs) 및 질소산화물 등을 청정공기에 혼합하여 주입하지만, 실험에 따라서는 실제 대기상 공기를 직접 이용하거나 특정 성분을 추가적으로 주입하기도 한다. 챔버 연구에 활용되는 측정기기는 특별하게 정해지지는 않았으며, 실험 목적에 따라 측정기기의 종류가 선정된다. 다만 스모그 챔버를 이용하는 연구가 주로 미세먼지에 관한 것이기 때문에 입자상 물질 측정기기, SOA 등의 전구물질 측정을 위한 가스상 물질 측정기기 등이 주로 사용되며, 스모그 챔버 환경에 대한 평가를 위해 광의 세기, 온도, 상대습도 등의 측정기기를 추가하기도 한다. 선행연구에서 확인된 주요 측정기기를 살펴보면 실시간 측정기기로는 오존, 질소산화물, 황산화물 및 일산화탄소 등을 연속적으로 측정할 수 있는 가스분석기 (NO<sub>x</sub>, Ozone, CO, SO<sub>2</sub> analyzers and Gas Chromatography)와 입자 크기분포를 수십 nm에서 수백 nm 범위로 측정할 수 있는 입자 입경 분포 측정기 (scanning mobility particle sizer, SMPS) 등이 있다. 선진 연구그룹의 경우 기체상 물질간의 반응을 관찰할 수 있는 양전자 전달 반응 질량 분석기 (proton transfer reaction mass spectrometer, PTR-MS)와 입자의 크기에 따른 화학조성을 확인할 수 있는 분진 입경 및 농도 분석기 (aerosol mass spectrometer, AMS) 등을 추가하기도 한다.

## 2.2. 스모그 챔버를 이용한 연구 동향

초미세먼지의 효율적인 저감 대책을 수립하기 위해서는 초미세먼지의 생성 및 생성 후 화학적 노화 (chemical aging) 과정을 아는 것이 필요하다. 초미세먼지는 질산염 (nitrate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 황산염 (sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 암모늄염 (ammonium,

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 및 유기화합물 등으로 이루어져 있다.<sup>29,30)</sup> 이 중 유기화합물은 다양한 화학물질을 포함하고 있기 때문에 초미세먼지의 생성반응을 규명하는 것은 어려운 일이다. 또한 초미세먼지 생성반응은 다양한 화학반응 메커니즘에 의해 이루어지기 때문에 온도, 기후 등의 환경 변화가 크게 작용하는 열린 시스템에서의 현장 측정 (field measurement)으로는 확인하기 어렵다. 따라서 온도, 기후 등의 환경 변화를 배제한 통제된 환경 (controlled environment)에서의 연구가 필요하며, 이를 위해 스모그 챔버가 고안되었다.

스모그 챔버 연구는 미국, 일본, 호주 등 전 세계에서 수행되고 있다. 스모그 챔버를 이용한 최초의 연구는 1950년대에 미국에서 수행되었으며, 이후 1970년대 미국 캘리포니아 소재 대학인 University of California Riverside (UCR) 및 California Institute of Technology (Caltech)와 미국 노스캐롤라이나에 있는 대학인 University of North Carolina at Chapel Hill (UNC) 등에서 연구가 수행되었고 최근에는 미국 펜실베이니아, 메사추세츠주, 플로리다 및 로스 엔젤레스 등에 위치한 대학인 Carnegie Mellon University, Harvard University, University of Florida, University of California Los Angeles 등에서도 스모그 챔버를 설치하여 연구를 수행하고 있다. 스모그 챔버를 이용한 연구를 시기별로 살펴보면, 1970년대에는 일본과 호주, 1990년대에는 유럽, 2000년대에는 중국에서 연구가 시작되었다. 또한 중국의 경우 대도시 대기오염물질 관리를 위해 세계 최대 규모의 스모그 챔버 시설 설치 계획을 발표하였다.<sup>21,31,32)</sup> 우리나라에서 연구는 2000년대에 서울시립대에서 처음으로 연구가 시작되었으며, 이후 한국과학기술연구원에서 국가 지정연구실사업을 수행하면서 큰 관심을 가지게 되었다.<sup>33,34)</sup>

스모그 챔버를 이용한 대표적인 연구로 SOA 생성 연구가 있다. 스모그 챔버를 이용한 선행연구를 살펴보면 SOA 생성은 3가지 형태로 나타난다.<sup>35-37)</sup> 첫 번째는 기체상태에서 OH 라디칼, NO<sub>3</sub> 라디칼, 오존 등의 대기산화물로 인해 생성된 반휘발성 (semivolatile) 기체상 물질이 기체-입자 분배 (gas-particle partitioning) 과정에 의해 입자화한 것이다. 두 번째는 저중합체 입자 생성으로 대기 중에 존재하는 에어로졸 표면에서 acid catalyzed 반응이 일어나는 과정이다. 세 번째는, 액상화학 (aqueous chemistry) 반응에 의한 입자 생성으로 대기 중에 존재하는 수용성 유기화합물 (water soluble organic compounds, WSOs)이 구름 및 안개와 같은 수분에 용해된 후 일어나는 화학 반응이다.

스모그 챔버를 이용한 연구는 크게 주입 기체상의 광화학반응 등을 이해하는 연구와 이에 따른 2차 에어로졸의 생성반응으로 나뉜다. 대기 중 SOA 생성은 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 및 VOCs 등의 화학반응에 의해 이루어지며, 반응 메커니즘은

라디칼 물질(OH, NO<sup>·</sup> 등)에 의해 중간 생성물을 생성하고, 중간 생성물의 변화에 의해 최종적으로 SOA가 생성된다.<sup>8,23,38-40</sup> 스모그 챔버를 이용하여 기체상 반응을 연구한 대표적인 선행연구 목록을 Table 2에 제시하였다.

주요 선행연구 중 기체상 상태에서 대기산화제와 반응하여 SOA 생성 메커니즘을 규명한 연구는 UCR의 Atkinson 그룹이 스모그 챔버를 이용하여 수행하였다. VOCs의 발생원인은 식생 (biogenic)과 인위적 (anthropogenic) 배출로 나눌 수 있다.<sup>8,38</sup> 이 연구는 대기 상에 존재하는 VOCs와 대기 산화제의 반응을 연구한 것으로서 반응물과 생성물의 관계, 반응속도, 반응수율 등을 전반적으로 확인하여 최종적으로 VOCs와 대기 산화제의 반응 메커니즘 (reaction mechanisms)을 확인하였다.<sup>23,44</sup> 연구를 위하여 스모그 챔버 내에 alkanes, alkenes, alcohols, aromatics, carbonyls 등 다양한 VOCs를 대기 산화제인 OH 라디칼, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> 라디칼과 반응시켰다.<sup>39,45,46</sup> 연구 결과 확인된 VOCs와 대기 산화제의 대표적인 반응 결과를 Fig. 1에 나타내었다.<sup>35</sup>

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 SOA는 대기에 존재하는 에어로졸에 의해 생성된다. 주요 반응은 에어로졸 표면에 유기물이 집적된 후 실질적인 분율 중합체를 구성하는 것이다.<sup>47-50</sup> Table 3은 스모그 챔버를 이용하여 에어로졸에 의한 SOA 생성반응의 선행연구 목록을 나타낸 것이다.

주요 선행연구에서 SOA 생성반응의 한 가지는 isoprene 광산화 반응이다. 즉, Isoprene과 OH 반응은 NO<sub>x</sub>가 없을 때 acidic aerosol에서 저중합체가 되어 SOA가 생성된다.<sup>50-54</sup> 스모그 챔버 연구를 통해 저중합체의 생성반응을 두 가지로 제시하였다. 첫 번째는 acidic seed aerosol 표면

에서 에폭사이드 (epoxide)가 2-methyltetrol 등과 같은 물질과 acid catalyzed 반응으로 생성되는 것이며, 두 번째는 에어로졸에 함유된 황산염과 반응하여 organosulfate를 생성한 후 organosulfate가 저중합체로 aging 되는 것이다.<sup>51</sup> 상기 반응은 모두 스모그 챔버를 이용한 실험으로 확인된 에어로졸에 의한 이중반응의 SOA 생성이다.

SOA는 acid catalyzed 반응에 의한 저중합체 생성으로 발생한다는 것은 UCR 대학 Ziemann 그룹 연구로부터 증명되었다. 연구에서는 alkene 중 이중결합이 하나밖에 없는 1-tetradecane을 오존과 반응시켜 organic hydroperoxide (ROOH)을 생성시켰다. ROOH는 알데하이드와 결합하여 peroxyhemiacetal라는 dimer를 만들었으며, 시이 흐른 후 dimer은 저중합체로 변환되는 것을 나타내었다.<sup>55</sup> 또한, aldehyde 류를 이용하여 에어로졸 표면에서 생성되는 SOA

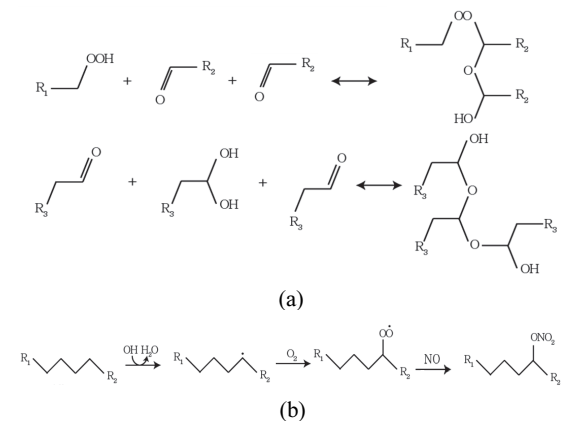


Fig. 1. SOA generation reaction by aerosol.<sup>35</sup>

Table 2. List of previous studies on gas phase reaction SOA generation using smog chamber

Contents	References
Reactivity of the Criegee intermediate CH <sub>3</sub> CHOO.	Taatjes et al. (2013) <sup>41)</sup>
Oxidant of sulphur dioxide	Mauldin Iii et al. (2012) <sup>42)</sup>
CH <sub>2</sub> OO Formed by reaction of CH <sub>2</sub> I with O <sub>2</sub>	Welz et al. (2012) <sup>43)</sup>
OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes based on NO <sub>x</sub>	Lim & Ziemann (2009) <sup>36)</sup>

Table 3. List of previous studies on liquid chemical reaction SOA generation using smog chamber

Contents	References
Glyoxal processing by aerosol multiphase	Ervens and Volkamer (2010) <sup>48)</sup>
Aqueous chemistry related to SOA formation	Lim et al. (2010) <sup>29)</sup>
SOA related to Acetylene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Volkamer et al. (2009) <sup>46)</sup>
Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol	Hennigan et al. (2009) <sup>49)</sup>
Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol	Galloway et al. (2008) <sup>25)</sup>

**Table 4.** List of previous studies on liquid chemical reaction SOA generation using smog chamber

Contents	References
Aqueous chemistry related to SOA formation	Lim et al. (2010) <sup>29)</sup>
SOA in aqueous particles	Ervens and Volkamer (2010) <sup>48)</sup>
SOA from C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in the aerosol aqueous phase	Volkamer et al. (2009) <sup>46)</sup>
Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol	Hennigan et al. (2009) <sup>49)</sup>
Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol	Galloway et al. (2009) <sup>25)</sup>
Formation of SOA	Volkamer et al. (2007) <sup>39)</sup>

반응 연구 결과, 산성 조건에서 SOA 수율이 증가한다는 것을 증명하였다. SOA는 O-H, C-O-C, C-C-O 등을 포함하여, 특히 C=O 밴드가 약해지는 것을 확인하였다. 이는 저중합체가 aldol condensation 반응 또는 hemiacetal 생성으로부터 기인한다.<sup>56)</sup> 결론적으로 이러한 결과들은 모두 acid catalyzed 반응이 SOA 생성에 큰 역할을 한다는 것을 보여준다. 추가적으로 도시지역 대기와 스모그 챔버를 이용한 연구에서는 OH 라디칼과 aromatic compound인 1,3,5-trimethylbenzene를 반응시켜 carbonyl이 heterogeneous reaction을 통해 저중합체로 된다.<sup>57)</sup> 이 연구 결과는 두 가지 중요한 점을 시사하고 있다. 첫 번째는 반응 결과물인 SOA를 mass spectrometer로 측정할 결과, 생성된 SOA가 저중합체임을 증명하였다. 두 번째는 기체-입자 분배를 기반으로 한 모델의 SOA 생성 수율은 실제 대기환경보다 낮게 산출되며, 이를 보완하기 위해 저중합체 생성반응을 추가해야한다. 추가적으로 산화 외의 저중합체 생성반응은 대기 중 에어로졸의 화학적 조성에 영향을 미치며, 이로 인해 에어로졸의 광화학적 특성 및 흡습성, 구름응결핵 가능성 등에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 결과적으로 산화 외의 저중합체 생성반응은 전지구적 기후변화와 큰 관련이 있다는 것을 제시하였다. Acid catalyzed는 저중합체 이외의 SOA 생성에 영향을 미치기도 한다. 대표적으로 alkane과 OH 라디칼 반응으로부터 생성된 1,4-hydroxycarbonyl은 에어로졸 표면과 acid catalyzed를 일으켜 cyclic hemiacetal이 된다.<sup>58)</sup> 즉, alkane과 OH 라디칼은 acid catalyzed를 통해 저휘발성 SOA가 생성되며, 이 반응은 스모그 챔버를 이용한 SOA 생성반응에서 가장 빠르게 이루지기 때문에 이후 생성되는 SOA 생성반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

대기 상에는 구름 및 안개를 포함한 많은 형태의 수분이 있다. 다양한 형태의 화학물질은 대기 상에 존재하는 수분에 의해 용해되고, 용해된 물질 액상의 화학반응을 통해 SOA를 생성한다.<sup>59)</sup> 초미세먼지 또한 유기성분, 무기성분과 함께 물이 혼합되어 존재한다. 따라서 액상 상태의 미세먼지와 관련된 반응을 이해하는 것은 2차 생성물에 대한

반응을 이해하는데 매우 중요하다. Table 4는 대표적인 액상화학 반응의 SOA 생성 선행연구 목록을 나타낸 것이다.

수분 함량이 대기화학반응에 미치는 영향을 처음으로 고려한 스모그 챔버 연구는 seed particle과 습도에 따른 glyoxal uptake를 조사하였다.<sup>60)</sup> 이 연구에서는 상대 습도와 pH에 따른 seed particle의 glyoxal uptake coefficient ( $\gamma$ )를 비교하였고, 상대습도가 높고(90~100 % RH) pH가 산성일 경우 glyoxal uptake coefficient ( $\gamma$ )가 증가하였지만, 상대 습도가 낮을(50~60 % RH) 경우 산도에 상관없이 glyoxal uptake coefficient ( $\gamma$ )가 생성되었다. 이는 SOA 생성 과정에서 acid catalyzed 보다 대기 중 수분에 의한 수용성 물질의 용해도가 더욱 중요하다는 것을 보여준다. 대기 중 수분에 의한 용해도의 척도는 헨리의 법칙으로 설명할 수 있으며, 대기 중 수분에 의해 용해된 물질로 인한 SOA 생성은 스모그 챔버를 이용한 Volkamer 등의 실험에서 잘 나타나 있다. Volkamer 등은 멕시코 시티의 미세먼지 중 glyoxal 농도를 측정하여 미세먼지 예측 모델 결과와 비교 하였다.<sup>46)</sup> 대기 중 glyoxal 농도는 differential optical absorption spectroscopy (DOAS)를 이용하여 측정하였으며, 모델은 Master Chemical Mechanism v3.1을 이용하였다. 비교 결과 glyoxal 농도는 실측 값이 모델 결과보다 낮게 나타났으며, 이를 보정하기 위해 glyoxal uptake 현상을 고려할 경우 실측 값과 모델 결과가 일치한다는 것을 확인하였다. 이는 휘발성이 높은 물질은 건조상태에서 기체-입자 분배가 일어나지 않는다는 것을 시사한다. 또한 이후 Volkamer은 상대습도에 따른 SOA의 생성 수율을 연구하였는데, 이 연구에서 SOA의 수율은 상대습도에 비례적인 관계가 있다는 것을 확인하였다. 즉, SOA 생성 수율과 LWC의 관계는 헨리의 법칙에 비례한다는 것을 증명하였다.<sup>46)</sup> 이에, 에어로졸 표면의 비균질 반응은 산도 (acidity) 및 올리고머(저중합체)와 관련성은 적으며, 수분에 대한 용해도가 중요한 인자이다.

**2.3. 국내 설치된 스모그 챔버의 구성 및 역할**

스모그 챔버는 열린 시스템에서 수행되기 어려운 초미세



Fig. 2. Smog chamber installed in Yeoncheon.

먼지의 생성반응을 평가하기 위한 닫힌 시스템의 통제된 환경연구 시설이다. 앞 절에서 살펴본 바와 같이 스모그 챔버를 이용한 다양한 선행연구가 있으며, 스모그 챔버를 활용한 연구의 중요성이 증가하고 있다. 이에 국내에서도 닫힌 시스템의 통제된 환경을 모사하기 위한 스모그 챔버가 제작되었다. 특히, 세계적 추세로 실제 대기의 여러 반응을 모사하기 위해서, 챔버의 대형화가 진행되고 있다. 이에 국내에서도 실제 대기 모사를 위한 대형 챔버가 설치되었으며, 본 연구에서는 국내에 설치된 챔버를 소개하고자 한다.

2.3.1. 국내 설치된 스모그 챔버의 구성

실제 대기를 모사하기 위한 대형 스모그 챔버는 2021년 한국건설기술연구원 주관으로 경기도 연천군 옥산리에 2021년 설치되었다(Fig. 2). 국내 설치된 스모그 챔버는 Fig. 3과 같이 면적 259.92 m<sup>2</sup>, 높이 5.7 m로 약 1,163 m<sup>3</sup>의 크기로 제작되었다(Fig. 3). 챔버 구성을 살펴보면 챔버 내 벽을 구성하는 반응벽은 대부분의 화학물질로부터 안정한 테플론 재질로 구성되어 있으며, 외벽은 벽과 내부에서의 반응과 빛의 투과성을 고려해 반응성이 거의 일어나지 않고 빛을 최대한 투과할 수 있는 이중(double membrane) ETFE막을 사용하였다. 스모그 챔버의 형태는 태양의 투과 광량을 최대화시키며, 벽면 화학반응 및 입자 손실을 최소화하기 위해 반구형태로 제작되었다. 또한, 반응벽과 하우스징 사이에 온도 조절을 위해 청정공기 순환장치 등이 설치되어 내부 공기의 균질성을 유지하였다. 광원은 실제 태양광을 사용하여 실제 대기환경과 유사한 조건을 모사하였으며, 16개 온도센서 설치하여 실시간으로 모니터링할 수 있도록 구축되어 있다. 또한 4대의 대형팬에 의한 공기 순환장치가 설치되었으며, 4대의 대형에어콘이 설치되어 향온, 향습 상태에서 운영할 수 있는 조건으로 제작되었다. 스모그 챔버의 기본 구성인 반응벽, 하우스징, 광원 외의 기타 시설로 국내에 설치된 스모그 챔버의 특징은 챔버

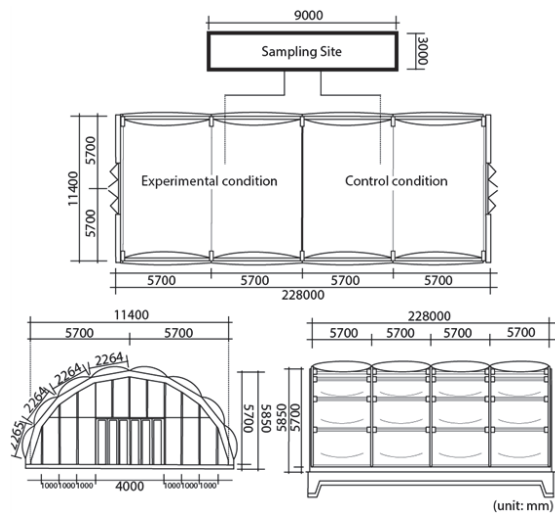


Fig. 3. Schematic diagram of smog chamber installed in Korea.



Fig. 4. Evaluation of SOA precursor reduction of TiO<sub>2</sub> coated blocks.

내부에 불투과성 벽이 있다는 것과 측정기기 비치를 위한 별도의 공간이 존재한다는 점이다. Fig. 4에서와 같이 국내 스모그 챔버는 내부에 불투과성 벽을 설치하여 스모그 챔버의 내부 공간을 2개로 분리하였다. 이는 실험군과 대조군의 비교를 위해 설치한 것으로서 국내 스모그 챔버는 앞서 설명한, 기체상태에서 OH 라디칼, NO<sub>3</sub> 라디칼, 오존 등의 반휘발성 기체상 물질의 입자화, 입자 표면의 acid

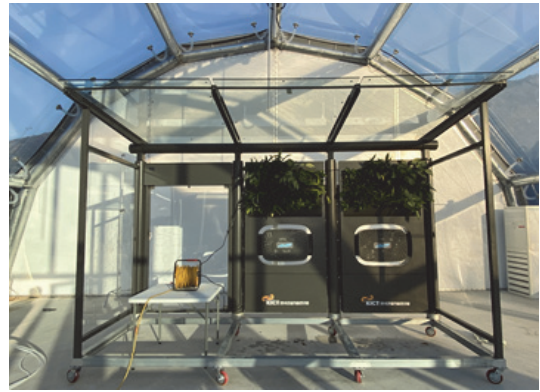


Fig. 5. Developed a modular vertical greenery system to reduce fine dust.

catalyzation, 액상화학 (aqueous chemistry) 반응에 의한 입자 생성 등 많은 연구에 적용하고자 한다. 이와 더불어, 선행연구에서는 거의 찾아볼 수 없는 대기오염물질 저감장치 효율 평가를 위한 연구를 고려하였다. 즉, 실험군에는 대기오염물질 저감장치를 비치하고 대조군은 바탕값 측정을 위한 공간으로 활용이 이루어진다. 이 때 동일 유량 동일 농도의 외기를 넣을 경우 실험군에 존재하는 대기오염물질 저감장치의 효율을 대조군과 비교하여 평가할 수 있다. 스모그 챔버 외부에 측정기기 비치를 위한 별도의 공간을 마련한 것은 다양한 측정기기를 연구 목적에 따라 선별적으로 비치하기 위해서이다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 스모그 챔버는 연구 목적에 따라 다양한 측정기기를 사용하게 된다. 또한 측정기기에 따라 고순도 가스 및 고유량을 요구하는 기기들이 있으며, 측정 장비에 따라 다양한 부피 차이가 발생된다. 기존 챔버 실험은 측정기기를 챔버 내부에 비치하는 경우가 있는데 측정기기의 종류, 부피 및 운영 방법에 따라 내부 순환공기의 유속과 농도 등이 미세하게 변화하게 된다. 이에 국내 스모그 챔버에 대해서는 측정기기 운영에 따른 영향을 최소화하기 위해 스모그 챔버 외부에 별도의 가건물을 구축하였다.

### 2.3.2. 대형 스모그 챔버 활용

향후, 국내 설치된 스모그 챔버의 주요 연구로는 SOA 생성연구 뿐만 아니라, 차량도로 개선용 TiO<sub>2</sub> 효율 평가, 공기청정기에 대한 미세먼지 저감 평가, 미세먼지 저감을 위한 버스정류장 수직녹화시스템 개발 등이 있다. 선행연구에 따르면 TiO<sub>2</sub>는 광화학 촉매반응에 의해 대기 중에 존재하는 NO<sub>x</sub> 및 VOCs를 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>로 변화시키며 일부 NO<sub>x</sub>는 질산염 형태로 흡착하는 것으로 알려져 있다.<sup>61)</sup> 또한 NO<sub>x</sub> 등은 차량 이동에 의해 배출되는 초미세먼지 생성 전구물질이다. 국내 스모그 챔버는 TiO<sub>2</sub>를 이용하

여 차량에 의해 배출되는 미세먼지 전구물질을 저감하는 평가와 더불어 이를 실도로에 활용하기 위한 TiO<sub>2</sub> 코팅물질에 대한 효율 평가가 수행되었다(Fig. 5).

공기청정기에 대한 미세먼지 저감 평가 및 수직녹화시스템 개발은 모두 도시지역 버스정류장에 설치할 목적으로 이루어졌다. 즉, 도로변에 위치한 버스정류장의 대기질을 개선하기 위하여 설치할 예정인 공기청정기와 수직녹화시스템에 대한 미세먼지 저감효율을 평가할 수 있다. 세부적으로 불투과성 벽에 의해 분리된 2개의 공간을 각각 실험군과 대조군으로 설정한 후, 실험군에는 미세먼지 정화장치인 공기청정기 및 수직녹화시스템 등을 비치한다. 이후 스모그 챔버에 도로변 대기질 구현을 위한 미세먼지 생성 기법을 적용하여 자동차 배출물질을 주입한 후 실험군과 대조군의 공기질을 비교하는 것으로 연구가 수행되었다. 즉, 대형 스모그 챔버를 이용하여 실제 대기에서의 미세먼지 저감장치의 효율을 측정하는 목적으로 연구가 수행되었다.

최근 국내에 설치된 스모그 챔버는 2021년에 완공된 것으로서 현재까지 다양한 연구를 위해 준비중에 있다. 실제 대기를 모사할 수 있는 크기 및 다양한 연구를 수행할 수 있는 시설을 구비하고 있다. 이에 (1) SOA 생성 반응, (2) 미세먼지 저감장치에 대한 효율 평가, (3) 입자의 거동 등 열린 시스템에서 수행하기 어려운 다양한 연구가 수행될 수 있기를 기대한다.

## III. 요약

본 연구에서는 스모그 챔버의 구성 및 국내의 연구 동향, 국내에 설치된 스모그 챔버의 특성을 살펴보았다. 스모그 챔버는 온도, 습도, 풍속 등이 시시각각으로 변화하는 열린 시스템에서 확인하기 어려운 초미세먼지의 생성 및 변화 과정을 연구하기 위한 목적으로 제작된 구조물이다. 스모

그 챔버는 닫힌 시스템으로 구성되어 있으며, 챔버를 구성하는 반응벽, 하우징, 광원 등의 조건에 따라 다양한 연구를 수행할 수 있다. 선행연구에서는 주로 SOA의 생성 및 변화에 중점을 두고 수행되었음을 확인하였다. 이를 바탕으로, 국내에서 제작 설치된 스모그 챔버는 크기를 제외한 반응벽, 하우징, 광원 등이 선행연구를 통해 도출된 최적의 구성으로 이루어진 것을 확인하였다. 또한 국내 스모그 챔버는 선행연구에서 주로 수행한 초미세먼지의 생성 및 변환 뿐만 아니라 대기오염물질의 저감시설에 대한 평가를 위한 목적 등이 추가되어 제작되었다. 향후 국내 스모그 챔버를 이용하여 대기오염물질을 저감할 수 있는 다양한 연구가 수행될 수 있기를 기대한다.

## 감사의 글

본 연구는 한국건설기술연구원의 “도로변 유동인구 밀집지역 미세먼지 저감 및 실증 기술 개발”의 연구를 통해 수행되었습니다. 또한, 국가연구시설 장비진흥센터의 연구장비 지원(2019R1A6C1020041) 및 한국연구재단 (2020M3G1A115000)의 지원을 받아 수행하였습니다.

## References

- Dimitriou, K., Kassomenos, P., Aerosol contributions at an urban background site in Eastern Mediterranean – Potential source regions of PAHs in PM<sub>10</sub> mass, *Science of The Total Environment*, 598, 563–571, 2017.
- Stein, A., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J., Cohen, M., Ngan, F., NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059–2077, 2015.
- Lee, Y., Kim, E., Oh, S., Park, M., Chong, J., Lee, H., Kim, K., Assessment between MSA and Land Originated Secondary Organic Products of PM<sub>2.5</sub> Using LC/MSMS in Gwangju Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(5), 636–646, 2019.
- Park, J., S., Kim, S., D., The Characteristics of Secondary Carbonaceous Species within PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Seoul and Incheon Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 21(1), 131–140, 2005.
- Arey, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S., Atkinson, R., Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO<sub>x</sub>-Air Photooxidations of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>n-Alkanes, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(6), 1020–1027, 2001.
- Boge, O., Mutzel, A., Iinuma, Y., Yli-Pirila, P., Kahnt, A., Joutsensaari, J., Herrmann, H., Gas-phase products and secondary organic aerosol formation from the ozonolysis and photooxidation of myrcene, *Atmospheric Environment*, 79, 553–560, 2013.
- Kim, H., Paulson, S. E., Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene,  $\alpha$ -pinene and toluene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15), 7711–7723, 2013.
- Zhou, X., Liu, Y., Liu, J., Alternately airtight/ventilated emission method: A universal experimental method for determining the VOC emission characteristic parameters of building materials, *Building and Environment*, 130, 179–189, 2018.
- Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M., Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber, *Environmental Science & Technology*, 13(4), 471–475, 1979.
- Babar, Z. B., Park, J. H., Kang, J., Lim, H. J., Characterization of a smog chamber for studying formation and physicochemical properties of secondary organic aerosol, *Aerosol and Air Quality Research*, 16(12), 3102–3113, 2016.
- Carter, W. P., Cocker III, D. R., Fitz, D. R., Malkina, I. L., Bumiller, K., Sauer, C. G., Song, C., A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation, *Atmospheric Environment*, 39(40), 7768–7788, 2005.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr, J. N., Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications: Elsevier, 1999.
- Fry, J. L., Draper, D. C., Barsanti, K. C., Smith, J. N., Ortega, J., Winkler, P. M., Cohen, R. C., Secondary organic aerosol formation and organic nitrate yield from NO<sub>3</sub> oxidation of biogenic hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 48(20), 11944–11953, 2014.
- Kim, H., Barkey, B., Paulson, S. E., Real refractive



- indices of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and toluene secondary organic aerosols generated from ozonolysis and photo-oxidation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D24), 2010.
15. Steinfeld, J. I., Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 40(7), 26~26, 1998.
  16. Hess, G., Carnovale, F., Cope, M., Johnson, G. M., The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms, Temperature and initial composition effects, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(4), 625~641, 1992.
  17. Luskow, F., Riisgard, H. U., In situ filtration rates of blue mussels (*Mytilus edulis*) measured by an open-top chamber method, *Open Journal of Marine Science*, 8(4), 395~406, 2018.
  18. Lee, S. B., Bae, G. N., Lee, Y. M., Moon, K. J., Wall Contamination of Teflon Bags Used as a Photochemical Reaction Chamber of Ambient Air, *Particle and Aerosol Research*, 9(3), 149~161, 2013.
  19. Lee, S. B., Bae, G. N., Lee, Y. M., Moon, K. C., Choi, M., Correlation between light intensity and ozone formation for photochemical smog in urban air of Seoul, *Aerosol and Air Quality Research*, 10(6), 540~549, 2010.
  20. Lee, S., Jang, M., Kamens, R. M., SOA formation from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene in the presence of freshly emitted diesel soot exhaust, *Atmospheric Environment*, 38(16), 2597~2605, 2004.
  21. Wu, S., Lu, Z., Hao, J., Zhao, Z., Li, J., Takekawa, H., Yasuda, A., Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber, *Advances in Atmospheric Sciences*, 24(2), 250~258, 2007.
  22. Bruns, E., El Haddad, I., Keller, A., Klein, F., Kumar, N., Pieber, S., Baltensperger, U., Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2315~2332, 2015.
  23. Atkinson, R., Arey, J., Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical reviews*, 103(12), 4605~4638, 2003.
  24. Hynes, R., Angove, D., Saunders, S., Haverd, V., Azzi, M., Evaluation of two MCM v3. 1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data, *Atmospheric Environment*, 39(38), 7251~7262, 2005.
  25. Galloway, M., Chhabra, P., Chan, A., Surratt, J., Flagan, R., Seinfeld, J., Keutsch, F., Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions, *Atmospheric Chemistry and Physics, Discuss*, 8, 20799~20838, 2008.
  26. Cocker, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environmental Science & Technology*, 35(12), 2594~2601, 2001.
  27. Silaev, F. C., Uridine as photochemical actinometer: application to LED-UV flow reactors. *European Chemical Bulletin*, 6(9), 405~409, 2017.
  28. Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prevot, A. S., Richter, R., Sax, M., Baltensperger, U., Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics, *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2668~2678, 2005.
  29. Lim, Y., Tan, Y., Perri, M., Seitzinger, S., Turpin, B., Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(21), 10521~10539, 2010.
  30. Takekawa, H., Minoura, H., Yamazaki, S., Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 37(24), 3413~3424, 2003.
  31. Wang, X., Liu, T., Bernard, F., Ding, X., Wen, S., Zhang, Y., Chen, J., Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(1), 301~313, 2014.
  32. Wang, Y., Kim, H., Paulson, S. E., Hydrogen peroxide generation from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and toluene secondary organic aerosols, *Atmospheric Environment*, 45(18), 3149~3156, 2011.
  33. Im, Y., Jang, M., Beardsley, R., Simulation of aromatic SOA formation using the lumping model integrated with explicit gas-phase kinetic mechanisms and aerosol-phase

- reactions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(8), 4013~4027, 2014.
34. Hong, Y., Han, J., Park, J., Jung, D., Kong, B., Kim, S., Lee, D., A Study on the High-Ozone Episode and Photochemical Smog (I), National Institute of Environmental Research Report, 13~605, 2001.
35. Lim, Y. B., Lee, S. B., Kim, H., Kim, J. Y., Bae, G. N., Review of Recent Smog Chamber Studies for Secondary Organic Aerosol, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(2), 131~157, 2016.
36. Lim, Y. B., Ziemann, P. J., Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>, *Aerosol Science and Technology*, 43(6), 604~619, 2009.
37. Lim, Y. B., Ziemann, P. J., Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9229~9236, 2005.
38. Ahlberg, E., Falk, J., Eriksson, A., Holst, T., Brune, W. H., Kristensson, A., Svenningsson, B., Secondary organic aerosol from VOC mixtures in an oxidation flow reactor, *Atmospheric Environment*, 161, 210~220, 2017.
39. Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., Molina, M. J., A missing sink for gas; phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 34(19), 2007.
40. Atkinson, R., Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmospheric Environment*, 41(38), 8468~8485, 2007.
41. Taatjes, C. A., Welz, O., Eskola, A. J., Savee, J. D., Scheer, A. M., Shallcross, D. E., Mok, D. K., Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH<sub>3</sub>CHOO, *Science*, 340(6129), 177~180, 2013.
42. Mauldin Iii, R., Berndt, T., Sipila, M., Paasonen, P., Petaja, T., Kim, S., Kulmala, M., A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide, *Nature*, 488(7410), 193~196, 2012.
43. Welz, O., Savee, J. D., Osborn, D. L., Vasu, S. S., Percival, C. J., Shallcross, D. E., Taatjes, C. A., Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) formed by reaction of CH<sub>2</sub>I with O<sub>2</sub>, *Science*, 335(6065), 204~207, 2012.
44. Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Crowley, J., Hampson, R., Hynes, R., Subcommittee, I., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3625~4055, 2006.
45. Docherty, K. S., Wu, W., Lim, Y. B., Ziemann, P. J., Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>, *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4049~4059, 2005.
46. Volkamer, R., Ziemann, P., Molina, M., Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6), 1907~1928, 2009.
47. Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Artaxo, P., Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303(5661), 1173~1176, 2004.
48. Ervens, B., Volkamer, R., Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(17), 8219~8244, 2010.
49. Hennigan, C. J., Bergin, M. H., Russell, A. G., Nenes, A., Weber, R. J., Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol in Atlanta, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(11), 3613~3628, 2009.
50. Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophysical Research Letters*, 30(19), 2003.
51. Surratt, J. D., Chan, A. W., Eddingsaas, N. C., Chan, M., Loza, C. L., Kwan, A. J., Seinfeld, J. H., Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6640~6645, 2010.

52. Paulot, F., Crouse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., Clair, J. M. S., Seinfeld, J. H., Wennberg, P. O., Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene, *Science*, 325(5941), 730~733, 2009.
53. Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Varutbangkul, V., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D23), 2005.
54. Kwok, E. S., Atkinson, R., Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *Atmospheric Environment*, 29(14), 1685~1695, 1995.
55. Tobias, H. J., Ziemann, P. J., Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O<sub>3</sub> in the presence of alcohols and carboxylic acids, *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2105~2115, 2000.
56. Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S., Kamens, R. M., Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, 298(5594), 814~817, 2002.
57. Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S., Zenobi, R., Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303(5664), 1659~1662, 2004.
58. Lim, Y. B., Ziemann, P. J., Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>, *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2328~2334, 2009.
59. King, S. M., Rosenoern, T., Shilling, J. E., Chen, Q., Martin, S. T., Increased cloud activation potential of secondary organic aerosol for atmospheric mass loadings, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9), 2959~2971, 2009.
60. Liggio, J., Li, S. M., McLaren, R., Reactive uptake of glyoxal by particulate matter, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D10), 2005.
61. Chen, H., Nanayakkara, C. E., Grassian, V. H., Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry, *Chemical Reviews*, 112(11), 5919~5948, 2012.