

스모그 챔버를 이용한 이차 초미세유기먼지의 최근 연구 동향

Review of Recent Smog Chamber Studies for Secondary Organic Aerosol

임용빈^{1,2)} · 이승복^{1,3)} · 김화진^{1,3)} · 김진영^{1,3)} · 배귀남^{1,3),*}

¹⁾한국과학기술연구원 환경복지연구단, ²⁾럿저스대학교 환경과학과

³⁾과학기술연합대학원대학교 에너지환경융합공학전공

(2016년 2월 5일 접수, 2016년 4월 3일 수정, 2016년 4월 11일 채택)

Yong Bin Lim^{1,2)}, Seung-Bok Lee^{1,3)}, Hwajin Kim^{1,3)}, Jin Young Kim^{1,3)} and Gwi-Nam Bae^{1,3),*}

¹⁾*Center for Environment, Health and Welfare Research,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

²⁾*Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Jersey, USA*

³⁾*Department of Energy and Environmental Engineering,
University of Science and Technology, Daejeon, Korea*

(Received 5 February 2016, revised 3 April 2016, accepted 11 April 2016)

Abstract

A smog chamber has been an effective tool to study air quality, particularly secondary organic aerosol (SOA), which is typically formed by atmospheric oxidation of volatile organic compounds (VOCs). In controlled environments, smog chamber studies have validated atmospheric oxidation by identifying, quantifying and monitoring products with state-of-art instruments (e.g., aerosol mass spectrometer, scanning mobility particle sizer) and provided chemical insights of SOA formation by elucidating reaction mechanisms. This paper reviews types of smog chambers and the current state of smog chamber studies that have accomplished to find pathways of SOA formation, focusing on gas-particle partitioning of semivolatile products of VOC oxidation, heterogeneous reactions on aerosol surface, and aqueous chemistry in aerosol waters (e.g., cloud/fog droplets and wet aerosols). For future chamber studies, then, this paper discusses potential formation pathways of fine particles that East Asia countries (e.g., Korea and China) currently suffer from due to massive formation that gives rise to fatal health problems.

Key words : Smog chamber, Secondary organic aerosols, Volatile organic compounds, Aqueous chemistry

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail : gnbae@kist.re.kr

1. 서 론

최근 우리나라에서 가장 대표적인 환경문제는 초미세먼지(Particulate Matters <math>< 2.5 \mu\text{m}</math>, $\text{PM}_{2.5}$)에 의한 대기오염이라고 할 수 있다. 도심에서 자주 일어나는 연무(haze) 현상은 고농도의 초미세먼지에 의해 발생한다. 우리나라의 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 대기환경규제(연평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하; 24시간 평균 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하)는 2015년부터 시행되었고, $\text{PM}_{2.5}$ 가 직접적으로 건강에 영향을 미치기 때문에 국민적 관심이 커져 예보가 이루어지고 있다(Kim *et al.*, 2015). 좀 더 정확한 예보와 근본적인 초미세먼지 문제를 해결하기 위해서는 입자의 생성 원인과 이에 따른 입자의 특성을 파악하고, 예측모델의 개선, 원인물질의 배출을 줄이기 위한 규제 등을 시행하여야 한다. 즉, 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 가 생성, 성장, 제거되는 대기화학반응 및 물리적 현상 그리고 입자가 건강과 기후에 영향을 미치는 화학적 또는 광학적 특성에 관한 연구가 필요하다. 하지만 실제 대기는 시시각각으로 변하는 열린 시스템이기 때문에 제어된 실험이 불가능하므로, 닫힌 시스템의 대기를 모사할 수 있는 연구시설, 즉 스모그 챔버(smog chamber)를 초미세먼지 연구에 활용한다.

여기서는 스모그 챔버를 이용한 최근 초미세먼지 관련 연구들을 소개하되, 이차유기입자(secondary organic aerosol, SOA)의 생성 메커니즘 연구에 초점을 맞추었다. SOA는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 대부분을 차지하고 있으나 성분과 생성이 아주 복잡하여 아직까지도 생성 및 변환 메커니즘이 충분히 규명되지 못하였으므로(Huang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2007), 스모그 챔버를 이용한 SOA 연구의 최신 동향을 살펴보고, 동아시아(한국 및 중국)의 SOA를 포함한 초미세먼지 오염문제를 해결하기 위한 연구방향을 제안하였다.

2. 연구기관 및 챔버시설

1950년대부터 미국에서 시작된 스모그 챔버 연구는 1970년대 이후 University of California Riverside (UCR), California Institute of Technology (Caltech), University of North Carolina at Chapel Hill (UNC) 등에

서 중점적으로 수행되었고, 최근 Carnegie Mellon University (Presto *et al.*, 2005), Harvard University (King *et al.*, 2009), University of Florida (Im *et al.*, 2014), University of California Los Angeles (Kim and Paulson, 2013) 등에서 수행하고 있다. 미국 다음으로 1970년대 후반부터 일본과 호주에서 스모그 챔버 연구가 시작되었고(Hynes *et al.*, 2005; Takekawa *et al.*, 2003; Hess *et al.*, 1992; Akimoto *et al.*, 1979), 유럽의 경우 1990년대 이후에 본격적으로 스모그 연구가 시작되었다(Becker, 1996). 한국의 경우 2000년대 초반에 서울시립대에서 처음으로 스모그 챔버 연구가 시작되어 한국과학기술연구원(Korea Institute of Science and Technology)에서 국가지정연구실사업을 수행하면서 본격적으로 수행되었으며, 그 이후 국립환경과학원에서 일부 연구가 수행되었다(Lee *et al.*, 2013; Kim, 2002; Hong *et al.*, 2001). 중국의 경우 2000년대 중반에 칭화대학이 스모그 챔버 연구를 시작하였고(Wu *et al.*, 2007), 최근에 Chinese Academy of Science (CAS)와 Chinese Research Academy of Environmental Science (CRAES) 등에서 스모그 챔버 연구결과를 발표하고 있다(Li *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014). 또한, 중국은 베이징을 비롯한 대도시 미세먼지 오염문제를 해결하기 위해 세계 최대 규모의 스모그 챔버시설을 건설하겠다는 계획을 발표하며 있다(Chen, 2014).

스모그 챔버는 크게 하우징, 반응백, 광원, 청정공기 공급장치, 측정기기, 기타시설 등으로 구성된다. 표 1에 연구기관별로 현재 활용하고 있는 스모그 챔버의 주요 특징을 요약하였다. 표 1에서 보듯이 반응백의 재질로는 대부분 화학적으로 불활성이면서 투명하고 부피의 감소가 가능한 테플론 필름(Teflon film)을 사용하는데, 정전기가 상대적으로 심하여 미세먼지의 벽면손실이 크고 대기압 이외의 압력조건에서 사용할 수 없다는 단점이 있다(Wang *et al.*, 2011). 이러한 이유로 pyrex, quartz, 알루미늄, stainless steel 등의 소재로 고정된 부피를 가지는 챔버를 제작하여 에어로졸 반응기(aerosol reactor) 또는 구름 챔버(cloud chamber)로 활용하기도 한다(Wang *et al.*, 2011; Wagner *et al.*, 2009; Kamm *et al.*, 1999).

반응백에 사용되는 테플론 필름의 두께는 대부분 약 $54 \mu\text{m}$ 인데, 얇을수록 반응백의 제작이 용이하고 벽면에 흡착되는 오염(contamination)에 의한 영향을 줄일

Table 1. Features of world-wide smog chamber facilities.

Country	Institute/chamber ¹⁾	Reaction bag			Light source ^{5)/k₁⁶⁾ (min⁻¹)}	Reference	
		Number × size (m ³)	Material/t ²⁾ (μm)	Shape ³⁾			S/V ⁴⁾ (m ⁻¹)
USA	UCR	2 × 90	FEP/54	Rect	1.4	Ar+BL/0.26+0.19	Carter <i>et al.</i> (2005)
		1 × 6.6	PTFE/- ⁷⁾	-	-	BL/-	Lim and Ziemann (2005)
	Caltech	2 × 28	FEP/54	Rect	2.0	BL/1.5	Cocker <i>et al.</i> (2001b)
	UNC	2 × 135	FEP/35	Half Cyl	1.1	Sun/-	Lee <i>et al.</i> (2004)
	UCLA	1 × 28	FEP/54	Pillow	-	Sun/-	Kim <i>et al.</i> (2010)
	Carnegie	1 × 10	Teflon/-	Rect	2.8	BL/-	Presto <i>et al.</i> (2005)
	NCAR	1 × 10	FEP/125	Rect	-	None/-	Fry <i>et al.</i> (2014)
	Harvard/HEC	1 × 4.7	PEA/54	Rect	3.7	BL/-	King <i>et al.</i> (2009)
	U of Florida/UF-APHOR	2 × 52	FEP/125	Half Cyl	0.2	Sun/-	Im <i>et al.</i> (2014)
	Spain	CEAME/EUPHORE	2 × 200	FEP/130	Half Hem	1.0	Sun/-
Germany	ICG/SAPHIRE	1 × 270	FEP/125,250	Cyl	0.8	Sun/-	Rohrer <i>et al.</i> (2005)
	KIT/AIDA	1 × 84	Al/-	Cyl	-	None/-	Saathoff <i>et al.</i> (2003)
	TROPOS/LEAK	1 × 19	FEP/	Cyl	2.0	BL/-	Böge <i>et al.</i> (2013)
	Swiss	PSI/SCAC	1 × 27	FEP/125	Rect	2	Xe/0.12
France	LISA/CESAM	1 × 4.2	Stainless steel/-	Cyl	4.3	Xe/0.25	Wang <i>et al.</i> (2011)
Australia	CSIRO	1 × 18.1	FEP/75	Rect	2.4	BL/0.86	Hynes <i>et al.</i> (2005)
Japan	NIES	1 × 6.1	Stainless steel/-	Cyl	3.7	Xe/0.38	Akimoto <i>et al.</i> (1979)
	Toyota	1 × 2	Teflon/50	Rect	5	BL/0.24	Takekawa <i>et al.</i> (2003)
Korea	KIST	2 × 6	FEP/51	Rect	3.3	BL/0.55	Lee <i>et al.</i> (2010)
China	GIG-CAS	1 × 30	FEP/54	Rect	2.1	BL/0.49	Wang <i>et al.</i> (2014)

¹⁾ UCR: University of California, Riverside, Caltech: California Technology Institute, UNC: University of North Carolina, Carnegie: Carnegie Mellon University, NCAR: National Center for Atmospheric Research, HEC: Harvard Environmental Chamber, UF-APHOR: University of Florida Atmospheric Photochemical Outdoor Reactor, CEAM: Mediterranean Center for Environmental Studies Foundation, EUPHORE: European PhotoReactor, ICG: Institute for Chemistry and Dynamics of the Geosphere, SAPHIRE: Simulation of Atmospheric Photochemistry In a large Reaction Chamber, KIT: Karlsruhe Institute of Technology, AIDA: Aerosols Interaction and Dynamics in the Atmosphere, TROPOS: Leibniz Institute for Tropospheric Research, LEAK: Leipzig Aerosolkammer, PSI: Paul Scherrer Institute, SCAC: Simulation Chamber for Atmospheric Chemistry, LISA: Interuniversity Laboratory of Atmospheric Systems, Universités Paris-Est-Créteil et Paris Diderot, CESAM: French acronym for Experimental Multiphase Atmospheric Simulation Chamber, CSIRO: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, NIES: National Institute of Environmental Studies, Toyota: Toyota Central Research and Development Laboratories, KIST: Korea Institute of Science and Technology, GIG-CAS: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy Sciences.

²⁾ t: thickness, ³⁾ Rect: Rectangular parallelepiped, Cyl: cylinder, Hem: hemisphere, ⁴⁾ SV: surface-to-volume ratio, ⁵⁾ Ar: argon arc lamp, Xe: xenon arc lamp, BL: blacklight, ⁶⁾ k₁: NO₂ photolysis rate, ⁷⁾ - : not available

수 있으나, 외부 오염물질의 투과에 약할 수 있다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 반응백 주위를 하우징(housing) 또는 인클로저(enclosure)로 감싼 후 내부에 청정공기를 순환시키거나 반응백을 이중벽(double-wall)으로 제작하여 벽 사이의 공간에 청정공기를 공급하여 외부 오염물질에 의한 오염을 최소화하고 있다(Carter *et al.*, 2005; Rohrer *et al.*, 2005). 반응백을 보호하는 인클로저 및 하우징은 온도가 실험결과에 미치는 영향을 배제하기 위한 항온 기능도 한다.

반응백의 모양은 베개, 실린더, 육면체, 반구 등으로 제작하는데, 구형에 가까울수록 표면 대 부피 비율(surface-to-volume ratio)이 작아져서 반응백의 벽면이 화학반응 및 입자손실에 미치는 영향(wall effect)이 적어지기 때문에 바람직하다. 또한, 같은 모양일 때 표면대 부피비율은 반응백의 부피가 클수록 작아지므로 저농도 조건의 실험에서 벽면 영향을 최소화하기 위해 최근에 건설되는 스모그 챔버의 반응백은 대형화되고 있다. 중국에서 세계 최대 규모의 반응백을 제작하려는 계획을 가진 이유도 여기에 있다. 따라서 개별 연구자들마다 대형 스모그 챔버를 건설하거나 운영할 수 없으므로, 스페인의 EUPHORE (European Photoreactor), 독일의 SAPHIR (Simulation of Atmospheric Photochemistry in a Large Reaction Chamber), 스위스의 SCAC (Simulation Chamber for Atmospheric Chemistry) 등과 같은 대형 챔버를 포함하여 유럽에 있는 총 13개의 스모그 챔버들은 유럽의 Infrastructure Program인 Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes (EUROCHAMP-2)에 소속되어 있어서, 연구자들이 자신의 장비를 최신 스모그 챔버에 가져와서 Measurement Campaigns 및 Instrument Testing을 할 수 있도록 지원하고 있다(<http://www.eurochamp.org>). 따라서 한국도 국내 연구자들의 스모그 챔버 연구를 활성화시키고, 공동연구를 통한 시너지 효과를 유도함으로써 선진 연구 수준을 추격 및 선도하기 위해서는 스모그 챔버를 전문적으로 운영할 수 있을 뿐만 아니라 공동연구에 대한 중장기 계획 수립, 공동연구 수행 및 지원, 그리고 연구결과에 평가에 따른 계획을 조정할 수 있는 전문 연구센터의 설립이 필요한 시점이다.

스모그 챔버는 크게 광원의 종류에 따라 실제 태양광을 이용하는 실외 챔버(outdoor chamber)와 인공광

원을 이용하는 실내 챔버(indoor chamber)로 구분된다. 실외 챔버인 경우 날씨가 시시각각으로 변하기 때문에 재현성 실험이 어렵고, 시간에 따른 광도 및 기온의 변화를 고려해야 한다는 단점이 있다. 반면 실내 챔버의 경우 광도 및 기온을 일정하게 유지할 수 있고, 필요에 따라 조정이 가능하므로 재현성 실험이 가능한 장점이 있지만, 인공광원과 태양광의 차이를 고려해야 한다는 단점이 있다. 태양광의 자외선 영역대를 유사하게 모사할 수 있는 인공광원으로는 blacklight, Xenon arc lamp, Argon arc lamp 등이 있는데, blacklight에 비해 Xenon arc lamp와 Argon arc lamp가 태양광과 좀 더 유사하지만 매우 고가이면서 부대시설이 차지하는 공간이 크다는 단점이 있다. 가장 선진화된 연구시설을 갖추고 있는 연구기관 중 하나인 UCR의 경우 태양광을 잘 모사하기 위하여 blacklight와 Xenon arc lamp를 동시에 사용하고 있다(Carter *et al.*, 2005).

청정공기 공급장치는 스모그 챔버에 주입하는 공기 시료 중에 포함된 기체상 및 입자상 오염물질을 제거하여 측정기기의 검출한계 이하(수 ppb 이하의 기체, 수 particles/cm³ 이하의 입자)로 만드는 장치이다. 스모그 챔버의 성능을 평가하는 방법으로 청정공기만 주입하거나 미량의 질소산화물만 추가하여 광화학반응 실험을 수행하여 오존 및 입자 등의 생성량을 평가하기도 하였다(Lee *et al.*, 2013; Takekawa *et al.*, 2003) 대부분 연구의 경우 청정공기에 스모그의 전구물질인 질소산화물과 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)을 혼합시킨 제조공기시료를 사용하지만, 실제 외기공기시료를 직접 이용하거나 외기공기시료에 특정 전구물질을 추가하여 실험하는 연구도 수행되었다(Lee *et al.*, 2010; Bae *et al.*, 2008; Roberts and Friedlander, 1976). 이 경우에도 실험 전후에 반응백의 오염을 최소화하기 위해 수행하는 세정과정에 청정공기 공급장치가 사용된다. 또한, 많은 연구자들이 실험결과에 대한 정도관리의 일환으로 반응백의 세정과정에 대한 내용을 보고하였다(Fry *et al.*, 2014; Ng *et al.*, 2007a).

스모그 챔버 연구에 활용되는 측정기기는 크게 기체상 물질 측정기기와 입자상 물질 측정기기, 광의 세기 및 스펙트럼 측정기기, 기타 항목 측정기기(온도, 상대습도 등), 그리고 실험의 목적에 따라 광학적 특성, 물리적 특성 측정기기 등이 있으며 상세한 내용은 Carter *et al.*(2005)에 기술되어 있다. 전통적인 시료 채취 후 질

량 및 성분을 분석하는 off-line 측정기기와 광화학 반응의 진행 정도에 따른 변화를 관찰할 수 있는 실시간 on-line 측정기기로도 구분할 수 있다. 가장 기본적인 실시간 측정기기로는 수 초 이하 간격으로 오존, 질소 산화물을 연속적으로 측정할 수 있는 가스분석기(NO_x , Ozone, CO , SO_2 analyzers and Gas Chromatography)와 수십 nm에서 수백 nm 범위인 입자의 크기분포를 수 분마다 측정할 수 있는 scanning mobility particle sizer (SMPS)이다. 선진 연구그룹의 스모그 챔버 연구에서 활용하는 최신 측정기기는 기체상 반응 생성물을 관찰할 수 있는 proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS)와 입자의 크기별 화학조성을 측정할 수 있는 aerosol mass spectrometer (AMS) 등이므로, 국내 스모그 챔버 연구에서도 이와 같은 측정기기의 구축이 필요하다(Ehn *et al.*, 2014; Jimenez *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2007a; Robinson *et al.*, 2007).

기타 설비로는 습도 조절장치(humidifier), seed particle 발생장치(atomizer), 전구물질 공급장치 및 유량 제어 유닛, 공기시료 배출 유닛, 그리고 특정 실험 목적에 따라 경유 자동차 엔진과 같은 오염원 모사장치 등이 포함된다(Geiger *et al.*, 2002).

3. 연구 동향

대기 초미세먼지의 유해성과 기후변화 영향을 연구하기 위해서는 대기 초미세먼지의 생성(formation)과

그 후의 화학적 노화(chemical aging)를 아는 것이 필수적이다. 대기 초미세먼지는 주로 황산염(sulfate, SO_4^{2-}), 질산염(nitrate, NO_3^-), 암모늄염(ammonium, NH_4^+), 유기화합물로 이루어져 있는데(Zhang *et al.*, 2007), 이 중에서 유기화합물은 수백 가지 이상의 집합체이기에 그것들을 분석해서 생성 메커니즘을 규명하는 것은 매우 어려운 일이다(Seinfeld and Pankow, 2003; Turpin *et al.*, 2000). 또한, 대기화학은 반응 자체가 복잡하고 규명되지 않은 반응 메커니즘이 많아서 현장 측정(field measurement)을 통한 연구에는 한계가 있다. 따라서 통제된 환경(controlled environment)에서 VOC가 전구체(precursor)로서 어떠한 화학반응을 거쳐 어떠한 종류의 초미세먼지를 생성하는지, 그리고 궁극적으로 대기질(air quality)에 어떠한 영향을 끼치는지를 연구할 필요가 있다. 이를 위해 고안된 것이 스모그 챔버이다(Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). 스모그 챔버에서 VOC가 대기화학반응을 거쳐 SOA가 생성된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 현재까지 다음 세 가지의 SOA 생성 경로가 알려져 있다. 첫째, 그림 1에서 보듯이 기체상태에서 대기산화물(OH radical, NO_3 radical, 오존)과 반응하여 생긴 반휘발성(semivolatile) 기체상 생성물이 기체-입자 분배(gas-particle partitioning) 과정을 거쳐서 입자화된다(그림 1A). 둘째, 이미 존재하고 있는 미세먼지 표면에서 acid catalyzed를 거쳐 분자량이 100~1000 범위로 큰 oligomer 입자로 된다(그림 1B). 셋째, 대기에서 많이 존재하는 수용성 유기화합물(water soluble organic compounds, WSOCs)이 구름/안

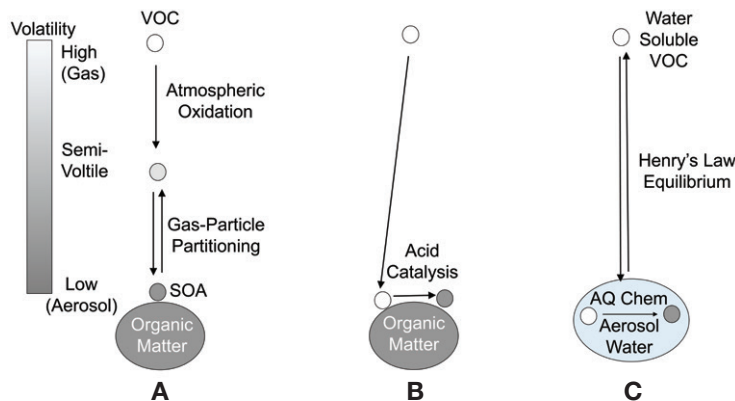


Fig. 1. SOA formation via gas-particle partitioning of semivolatile organic compounds (A), heterogeneous reactions on aerosol surface (B), and aqueous chemistry (AQ Chem) (C).

개 액적이거나 수분을 함유한 초미세먼지에 용해된 후 액상에서 화학반응(aqueous chemistry, 예: OH 반응, acid catalyzed)을 통해 입자화되기도 한다(그림 1C). 스모그 챔버를 이용하여 SOA 생성 연구가 어떻게 진행되어 왔는지 위의 세 가지 과정을 중심으로 살펴보았다.

3.1 Gas-particle partitioning of semivolatile products from atmospheric VOC oxidation

그림 1A에 나타난 SOA 생성은 기체상태에서 VOC의 산화와 기체-입자 분배의 두 가지 과정을 거친다.

3.1.1 VOCs의 기체상 반응

대기에서 VOCs(여기서는 비메탄계 VOCs(non-methane VOC, NMVOC)를 의미함)는 배출원(emission source)에 따라 크게 식생 VOCs(biogenic VOCs, BVOCs)와 인위적 VOCs(anthropogenic VOCs, AVOCs)로 나뉜다. BVOCs는 대부분 나무에서 배출되며, 전 세계 규모에서 전체 VOCs(즉, BVOCs와 AVOCs의 합)의 거의 90%를 차지하며, 그중에서 isoprene의 기여율이 전체 VOCs의 약 33%로 가장 높고, monoterpene의 기여율이 전체 VOCs의 약 10%로 두 번째로 높다(Virtanen *et al.*, 2010; Goldstein and Galbally, 2007; Kanakidou *et al.*, 2005; Guenther *et al.*, 1995). AVOCs는 인간에 의해 생성되는 것으로 도시지역에서는 AVOCs의 배출량이 BVOCs의 배출량을 초과하기도 하며, 미국 Los Angeles(LA)나 Boston 등의 도시지역에서는 VOCs 중 alkane이 40~45%, aromatic이 20%를 차지하는 것으로 알려져 있다(Atkinson and Arey, 2003).


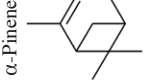
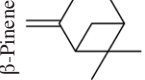



VOCs가 대기로 방출되면 기체상태에서 대기 산화제(atmospheric oxidants)인 OH radical, NO₃ radical, 오존과 반응한다. OH는 반응성이 높지만 광화학 반응으로 생성되어 주로 낮에 존재하며([OH] = 2 × 10⁶ molecules cm⁻³, 12시간 낮 평균), NO₃는 낮에 광분해되어 소멸되므로 밤에 존재하는 반면([NO₃] = 5 × 10⁸ molecules cm⁻³, 12시간 밤 평균), 오존은 낮과 밤에 항상 존재하여([O₃] = 7 × 10¹¹ molecules cm⁻³, 24시간 평균) VOC와 반응한다(Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

기체상태에서 VOCs의 대기산화반응 실험은 VOCs가 대기 산화제와 얼마나 빨리 반응하고, 어떠한 종류의 최종생성물을 얼마나 효율적으로 생성(yield)시키

고, 최종생성물이 생성되기까지 어떠한 반응 메커니즘(reaction mechanisms)을 거치는지를 알기 위함인데, 대표적으로 UCR의 Atkinson 그룹이 스모그 챔버로 이러한 연구를 수행하였다. 모든 종류의 VOCs(예, alkanes, alkenes, aromatics, carbonyls, alcohols)를 OH radical, O₃ 그리고 NO₃ radical과 반응시켜 GC-MS/MS로 분석하여 반응속도(kinetic rate)와 반응 메커니즘을 밝혀냈다(Atkinson *et al.*, 2006; Atkinson and Arey, 2003). 예를 들면, 프로펜(propene)의 OH, NO₃, O₃과의 반응속도는 298K에서 각각 2.63 × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, 9.49 × 10⁻¹⁵ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹, 1.01 × 10⁻¹⁷ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹인데, 프로펜의 수명(lifetime, 63.2%가 반응해서 사라지는 데 걸리는 시간)을 OH, NO₃, O₃과의 개별 산화반응에 대해 계산하면 각각 5.3시간, 2.4일, 1.6일이 된다. 즉, 프로펜은 낮에 OH와 반응하여 주로 소멸(sink)된다(Atkinson and Arey, 2003). 표 2에 isoprene을 포함한 주요 6종 VOCs에 대한 반응속도 및 수명을 정리하였다. 방대한 스모그 챔버 실험값을 바탕으로 VOCs의 분자구조만으로 반응상수(rate constant)를 구할 수 있는 방법(structure-reactivity relationship method)이 고안되어서 문헌에 없는 VOCs의 경우에도 반응속도 상수의 추정이 가능하다(Kwok and Atkinson, 1995).

VOC의 반응 메커니즘을 그림 2와 3에 나타내었다. VOC가 alkane일 경우 OH 반응은 OH가 탄소와 결합하고 있는 수소를 빼앗아(H-atom abstraction) 물이 되고, 수소를 잃은 alkane은 alkyl radical이 된다(그림 2의 R·). VOC가 alkene일 경우는 이중결합의 한 쪽 탄소에는 OH가 더해지고(OH addition), 나머지 다른 한 쪽 탄소에는 radical이 생긴다. 즉, 여기서 R·은 OH가 붙은 hydroxy-alkyl radical이다. NO₃ 반응은 alkane에는 일어나지 않고 alkene에만 일어나는데, 여기서도 OH와 마찬가지로 NO₃가 이중결합의 한 쪽 탄소에 더해지면서 R·이 생성된다. 즉, 여기서 R·은 NO₃가 붙은 alkylnitrate radical이다. 이렇게 생성된 다양한 R·은 산소와 반응하여 peroxy radical(ROO·)로 된다. ROO·은 NO, NO₂, HO₂, ROO· 등과 반응하게 된다. NO와 반응할 때는 alkylnitrate이 되거나 NO₂가 되면서 alkoxy radical(RO·)이 되는데, RO· 생성이 70% 이상 이루어지는 주된 경로(pathway)이다(Arey *et al.*, 2001). NO₂와 반응할 때는 peroxyxynitrate이 되지만, 이는 다시 빠르게 ROO·와 NO₂로 분해되므로(수명이 1~10초) 가역

Table 2. Atmospheric oxidation of VOCs and SOA yields.

	OH			NO ₃			O ₃		
	k _{OH} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Life-time	SOA yield	k _{NO3} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Life-time	SOA yield	k _{O3} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Life-time	SOA yield
Isoprene 	1e-10	1.4 h	5% ^a	7.0e-13	48 m	15% ^b	1.27e-17	1.3 d	1.4% ^c
α-Pinene 	5.23e-11	2.7 h	46% ^d	6.16e-12	5.4 m	16% ^e	8.4e-17	4.7 h	45% ^f
β-Pinene 	7.43e-11	1.9 h	16% ^g	2.51e-12	13 m	33% ^h	1.5e-17	1.1 d	32% ^f
n-Decane 	1.1e-11	13 h	14.6% ⁱ	2.8e-16	83 d	0	< 1e-23	> 4,500 y	0
1-Decene 	3.6e-11	3.8 h	31.7% ^j	1.2e-14	1.9 d	N/A	9.3e-18	1.8 d	N/A
Propene 	2.63e-11	5.3 h	0	9.49e-15	2.4 d	0	1.01e-17	1.6 d	0

h = hours, m = minutes, d = days, and y = years.
 All k values are from Atkinson and Arey (2003) except k_{OH} (1-Decene) from Kwok and Atkinson (1995) and k_{NO3} (1-Decene) from Forstner *et al.* (1997).
 All SOA yields are maximum as C_{OH} (in Eq4) approaches to ~100 or ~1000 μg/m³.
^a (Kroll *et al.*, 2006); ^b (Ng *et al.*, 2008a); ^c (Kleinodien *et al.*, 2007a); ^d (Ng *et al.*, 2007a); ^e (Spittler *et al.*, 2006); ^f (Doeherty *et al.*, 2005); ^g (Griffin *et al.*, 1999); ^h (Fry *et al.*, 2014); ⁱ (Lim and Ziemann, 2009b); ^j (Matsunaga *et al.*, 2009); N/A = not available

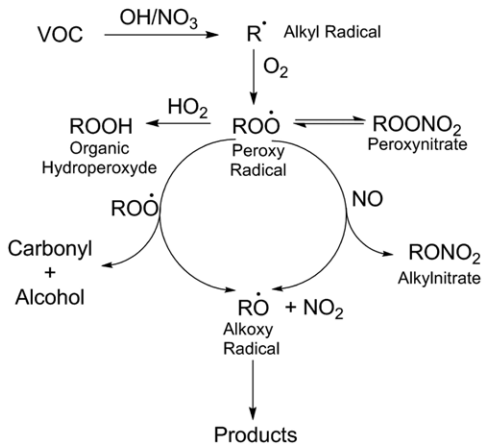


Fig. 2. OH and NO₃ radical reactions of VOC (alkane and alkene) (Atkinson and Arey, 2003).

반응(reversible reaction)이다(Atkinson and Arey, 2003). 그러나 VOC가 carbonyl인 경우는 ROO·와 NO₂ 반응에 의해 좀 더 안정한 반면 열분해 특성을 가지는 peroxyacyl nitrate (PAN)이 생성된다. 예를 들면, acetaldehyde의 산화 생성물인 PAN의 수명은 0°C 저온에서 하루가 넘고, 25°C 상온에서 약 40분으로, 온도가 높을수록 더 빨리 ROO·와 NO₂로 분해된다(Atkinson *et al.*, 2006). ROO·와 HO₂ 반응으로 organic hydroperoxide (ROOH)가 생성되고, 같은 ROO·끼리 반응하면 복잡한 화학반응을 거쳐 alcohol과 carbonyl이 생성된다(Głowacki *et al.*, 2012; Atkinson and Arey, 2003; Benson, 1965). Alkoxy radical (RO·) 역시 peroxy radical (ROO·)과 마찬가지로 반응 메카니즘에서 중요한 단계로 isomerization (1,4-hydride shift), decomposition, O₂ reac-

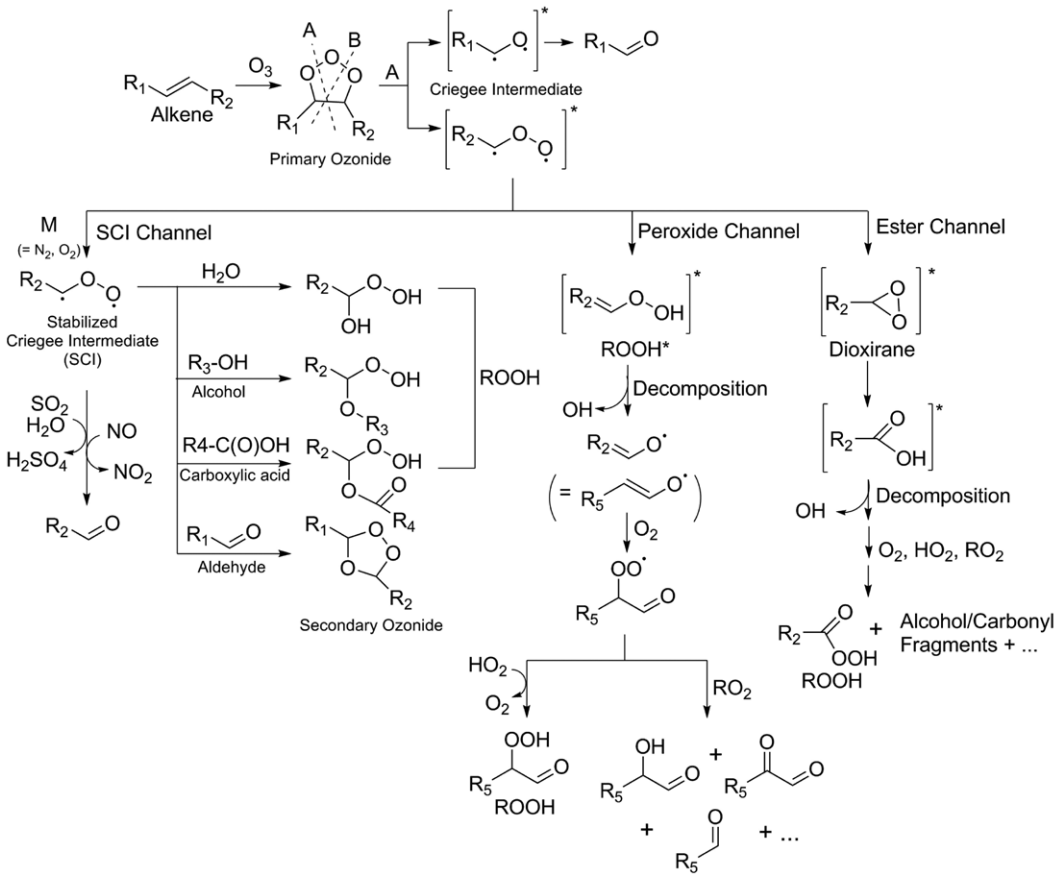


Fig. 3. O₃ reactions of VOC (alkene) (* = excited state).

tion과 같은 세 가지 화학반응을 거치는데, 실험으로 측정된 값을 바탕으로 RO·의 분자구조만으로 이 세 가지 화학반응에 대한 branching ratio (또는 세가지 경로 각각의 yield)를 이론적으로 구하는 방법이 고안되었다(Atkinson, 2007).

VOC와 오존의 반응을 그림 3에 나타내었다. 오존은 alkene과 반응하는데, C=C 이중결합에서 primary ozonide를 형성하며, 이는 불안정하여 A나 B로 곧 깨지게 된다(여기서는 A만 다룬다). 생성된 criegee intermediate는 biradical인데 excited된 상태이기에 역시 불안정하다. 두 개의 radical이 바로 옆에 있으면 radical끼리 결합하여 aldehyde ($R_1-C=O$)가 되지만, 탄소 하나를 가운데 두면 세 가지 경로가 생긴다. 첫 번째 경로에서는 공기 ($M=N_2, O_2$)와 충돌하여 안정화된 stabilized criegee intermediate (SCI)가 된다(그림 3에서 SCI channel). SCI는 다양하게 반응하는데, 물(water vapor), alcohol, carboxylic acid 등과 반응하여 organic hydroperoxide (ROOH)를, aldehyde와 반응하여 secondary ozonide를 생성하며, 또한 이산화황(SO_2)을 H_2SO_4 로, NO를 NO_2 로 산화시킨다(Taatjes *et al.*, 2013; Mauldin Iii *et al.*, 2012; Welz *et al.*, 2012; Neeb *et al.*, 1996; Hatakeyama and Akimoto, 1994; Lai *et al.*, 1990). 두 번째 경로는 peroxide channel(그림 3)인데, isomerization으로 δ 위치에 있는 탄소에 결합해 있는 수소원자를 빼앗아서(또는 1,4 hydride shift) organic hydroperoxide (ROOH)를 형성한다. 그런데 excited된 상태이기 때문에(즉, $ROOH^*$), RO-OH 결합이 깨져서 RO·(또는 $R_5-C=C-O\cdot$)가 되고 OH를 발생시킨다. RO·는 isomerization 되거나 O_2 와 반응하여 peroxy radical이 되어 organic hydroperoxide (ROOH)와 alcohol, carbonyl 등을 생성시킨다. 마지막 경로는 ester channel인데, 탄소의 radical과 산소의 radical이 결합하여 dioxirane이 된다. 여기서도 O-O가 분열되어서 acid 또는 ester가 되는데(그림 3에서는 acid), 역시 excited된 상태이기에 OH를 발생시키고 organic hydroperoxide, alcohol, carbonyl 등이 생긴다. 이렇듯 오존반응에서 OH가 생성되는데, 3-hexene을 오존반응시키면(OH yield가 30~56%), alkene 구조가 trans인 경우 거의 전부 peroxide channel에서 발생하는 반면, cis인 경우는 비록 대부분 peroxide channel이지만 30% 가량이 ester channel에서도 생성된다(Kroll *et al.*, 2002).

3.1.2 기체-입자 분배

VOC가 기체상태에서 대기산화를 거쳐 만들어진 유기생성물들은 산소 대 탄소 비율(oxygen-to-carbon ratio, O/C)이 높아져 휘발성(volatility)이 낮아진다. 증기압(vapor pressure)이 반휘발성 구간 이하(약 10^{-4} atm 이하)로 낮아지면 기체-입자 분배가 일어나 입자화된다. 여기에는 증기압뿐만 아니라 다른 변수들이 영향을 미치는데, Pankow (1994)는 기체-입자 분배를 반휘발성 유기생성물과 이미 입자상으로 존재하는 유기물질(organic matter, OM) 사이의 평형으로 보고(그림 1A) 평형상수를 분배계수(partitioning constant, K_p)로 공식화하였다. 식 (1)은 원래 공식에 있는 변환계수(conversion factor) 등의 상수를 없애 단순화시킨 것이다.

$$K_p = \frac{RT}{MW_{OM} P^0 \gamma} \quad (1)$$

여기서, R은 기체상수, T는 온도, MW_{OM} 은 OM의 분자량, P^0 는 분배되는 반휘발성 유기생성물의 증기압, γ 는 activity coefficient이다. 초미세먼지의 생성은 반휘발성 유기생성물이 얼마만큼 입자로 되었는지가 관건인데, K_p 를 이용하여 입자분율(particle fraction, C_p/C_T)을 식 (2)로 알 수 있다(Odum *et al.*, 1996).

$$\frac{C_p}{C_T} = \left[1 + \frac{1}{K_p C_{OM}} \right]^{-1} \quad (2)$$

여기서, C_p 는 유기생성물의 입자상 물질의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_T 는 유기생성물의 입자상과 기체상을 합친 전체 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_{OM} 은 OM의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)이다. C_p/C_T 를 유기생성물의 수율(yield)로 나타낼 수 있으며 - 원래 수율은 C_p 를 ΔROG (VOC가 반응한 양)로 나눈 값으로 정의하는데, 여기서는 C_T 가 ΔROG 와 같다고 가정한다(Seinfeld and Pankow, 2003) -, 같은 온도에서 K_p 가 상수이므로 수율은 C_{OM} 의 함수가 된다. 식 (1)에서 유기생성물(P_1)에 대한 수율(Y_1)은 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$Y_1 = \left[1 + \frac{1}{K_{p,1} C_{OM}} \right]^{-1} \quad (3)$$

일반적으로 VOC가 대기산화반응을 하면 유기생성물(P_1, P_2, \dots)이 stoichiometric coefficient 또는 branch-

Table 3. Individual contributions to overall SOA formation and four yield functions that represent SOAs from aromatic compounds (Odum *et al.*, 1997).

Aromatic VOC compound	[Aromatic] _i ¹⁾ (μg/m ³)	Δ[Aromatic] ²⁾ (μg/m ³)	Yield function	Y at C _{OM} = 28 μg/m ³	Δ[Aromatic] × Y (μg/m ³)
Toluene	663	266	Y ₁	0.049	13
m-Xylene	330	284	Y ₂	0.027	7.6
m-Ethyltoluene	105	89	Y ₁	0.049	4.4
n-Propylbenzene	40	16	Y ₁	0.049	0.8
1,2,4-Trimethylbenzene	162	147	Y ₂	0.027	3.9
Total					29.7

Yield function for aromatics

$$Y_1 = 0.071 \left[1 + \frac{1}{0.053C_{OM}} \right]^{-1} + 0.138 \left[1 + \frac{1}{0.0019C_{OM}} \right]^{-1}$$

$$Y_2 = 0.038 \left[1 + \frac{1}{0.042C_{OM}} \right]^{-1} + 0.167 \left[1 + \frac{1}{0.0014C_{OM}} \right]^{-1}$$

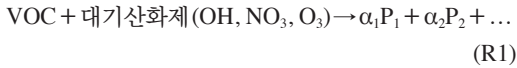
$$Y_3 = 0.083 \left[1 + \frac{1}{0.093C_{OM}} \right]^{-1} + 0.22 \left[1 + \frac{1}{0.0010C_{OM}} \right]^{-1}$$

$$Y_4 = 0.05 \left[1 + \frac{1}{0.054C_{OM}} \right]^{-1} + 0.136 \left[1 + \frac{1}{0.0023C_{OM}} \right]^{-1}$$

¹⁾Initial mass concentration of aromatic VOC

²⁾Reacted mass concentration of aromatic VOC during photooxidation experiment

ing ratio ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$)만큼 생기므로 (R1),



전체 유기생성물의 수율은 각각의 양에 branching ratio를 곱한 합이다. 이를 SOA 수율이라 한다(식 (4)) (Seinfeld and Pankow, 2003; Odum *et al.*, 1996).

$$\text{SOA yield for VOC} = Y(\text{VOC}) = \sum_i \alpha_i Y_i = \sum_i \alpha_i \left[1 + \frac{1}{K_{P,i} C_{OM}} \right]^{-1} \quad (4)$$

실제로 유기생성물 ($\text{P}_1, \text{P}_2, \dots$)을 전부 다 구하는 것은 힘들기 때문에, graph fitting을 통해서 단 두 개의 생성물 (P_1, P_2)로 수율을 나타내는 two-product model을 사용한다(식 (5)) (Odum *et al.*, 1996).

$$\begin{aligned} \text{SOA yield for VOC} = Y(\text{VOC}) &= \alpha_1 Y_1 + \alpha_2 Y_2 \\ &= \alpha_1 \left[1 + \frac{1}{K_{P1} C_{OM}} \right]^{-1} \\ &\quad + \alpha_2 \left[1 + \frac{1}{K_{P2} C_{OM}} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

Odum은 수율의 합이 되는 성질 (additive property)

을 이용하여 자동차 가솔린에 의한 미세먼지의 양은 가솔린의 구성성분인 각각의 aromatic 화합물의 수율(식 (6))을 측정함으로써 합하여 구할 수 있음을 밝혔다(Odum *et al.*, 1997). 즉, 표 3에서 보듯이, 먼저 12가지 aromatic 화합물을 실외 스모그 챔버에 각각 주입하고 NO_x 를 첨가하여 광화학반응에 의한 에어로졸 수율을 구한 후, 같은 곡선으로 나타낼 수 있는 몇 개씩을 묶어 4개 그룹의 수율함수(식 (6))로 분류하였다.

$$Y_i(\text{aromatic}) = \alpha_{1,i} \left[1 + \frac{1}{K_{P1,i} C_{OM}} \right]^{-1} + \alpha_{2,i} \left[1 + \frac{1}{K_{P2,i} C_{OM}} \right]^{-1} \quad (6)$$

그리고 이 중 5개의 aromatic 화합물 (toluene, *m*-xylene, *m*-ethyltoluene, *n*-propylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene)을 혼합하여 다시 같은 조건으로 실외 스모그 챔버 실험을 수행하여 5개 각각의 반응 전 aromatic 화합물 농도 ([aromatic])와 반응한 aromatic 화합물 농도 ($\Delta[\text{aromatic}]$)를 측정하였다. 5개 aromatic 화합물의 광화학반응에 의해 생성된 전체 SOA 농도의 측정값, 즉 C_{OM} 은 28 μg/m³이었다. 4가지 수율함수 중 5가지 각각의 aromatic 화합물에 해당하는 수율함수를 이용하여 C_{OM} 이 28 μg/m³일 때 수율 (Y)을 구하고 Y값에

$\Delta[\text{aromatic}]$ 을 곱하여 5가지 각각의 VOC에 의해 생성된 SOA의 농도를 추정하였다. 이를 전부 합하여 구한 전체 SOA 농도의 추정값은 $29.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 이는 전체 SOA 농도의 측정값인 C_{OM} 과 잘 일치하였다. Odum은 이렇게 가솔린에서 aromatic 성분이 초미세먼지를 발생시키는 데 매우 중요하다는 것을 보였고, 이는 더 나아가서 aromatic 구성성분에 따라 생성되는 초미세먼지의 양이 달라짐을 보여 도시지역에서 모델링 연구와 자동차 관련 환경법규 제정에 큰 영향을 끼쳤다.

앞에서는 기체상에서 입자상으로 분배되는 일반적인 과정을 살펴보았는데, 분배는 기체와 입자 사이의 평형상태이기 때문에 반휘발성 화합물은 입자상에서 기체상으로도 변환된다. 일반적으로 자동차 배기 미세먼지는 primary organic aerosol (POA)로 분류되는데, POA는 SOA와 달리 대기 오염원에서 배출될 때, 비휘발성(nonvolatile)으로 대기에서 산화반응 없이 단지 상변화(phase change)만으로 입자화된 에어로졸을 말한다. 그런데 Carnegie Mellon 대학에서는 POA의 비휘발성에 의구심을 나타내었다. 자동차 배기 미세먼지를 측정하기 위해서는 희석해야 하는데, 이때 미세먼지가 증발하기 때문이다. 이는 자동차에서 배출된 POA가 비휘발성이 아닌 반휘발성이므로 입자상이 기체상으로 증발하는 형태의 기체-입자 분배 현상이 일어났음을 의미한다(Shrivastava *et al.*, 2006). 결국 Carnegie Mellon 대학은 스모그 챔버 실험을 통해서 기체상태로 증발된 POA가 대기화학반응을 거쳐 SOA가 된다는 것을 규명하였다(Robinson *et al.*, 2007). 이로써 대기에서 일반적으로 SOA가 POA보다 많이 존재하는 이유를 설명할 수 있는 하나의 경로를 보여주었다. 무엇보다도 배출원 목록(emission inventory)이나 모델 연구에서 POA를 비휘발성으로 간주하였는데, POA의 일부가 SOA로 변환될 수 있으므로 이러한 과정을 다시 검토할 필요가 있다.

3.1.3 SOA formation from anthropogenic VOCs (alkanes with NO_x)

Alkane은 alkene에 비해 단일결합으로만 이루어진 탄화수소이기에 복잡한 SOA 생성을 연구하는 데 가장 이상적인 VOC이다(Lim and Ziemann, 2005). 게다가 alkane은 도시지역에서 제일 많은 AVOC이므로(Carlvert *et al.*, 2002), NO_x 존재 시 SOA 생성은 도심지역의

미세먼지 생성에 중요한 정보를 제공한다(Lim and Ziemann, 2005). UCR 대학의 Ziemann 그룹은 스모그 챔버 연구 시 독자적으로 개발한 thermal desorption particle beam mass spectrometer (TDPBMS)라는 에어로졸 질량 분석기로 실시간 측정은 물론 복잡하게 구성된 SOA를 휘발성에 따라 분리하여 정량적으로 측정하였다(Chatopadhyay *et al.*, 2001; Tobias *et al.*, 2000). 반응 메커니즘을 보면(그림 4), alkane은 기체상태에서 OH와 반응하여 O_2 , NO 반응을 거쳐 alkylnitrate, 1,4-hydroxynitrate, 1,4-hydroxycarbonyl을 생성하고, 주된 생성물인 1,4-hydroxycarbonyl (50% 이상)은 에어로졸 표면에서 acid catalyzed를 거쳐 cyclic hemiacetal로 된다(이 생성과정은 3.2에서 다룬다). Cyclic hemiacetal은 다시 dihydrofuran이 되면서 기체상태로 증발하여 OH와 다시 반응하여 2세대 생성물(2nd generation products)이 생긴다. 여기서 휘발성(또는 증기압 P^0)이 변수인 기체-입자 분배(식 (1))를 실험으로 입증할 수 있는데, alkane 시리즈 중 탄소 개수가 6개인 *n*-hexane (C_6)부터 17개인 *n*-heptadecane (C_{17})까지 반응시켜 휘발성이 제일 높은 alkylnitrate와 1,4-hydroxynitrate는 alkane이 C_{13} 이상일 때 반휘발성이 되어 입자상으로 분배되어 SOA가 생성되기 시작하고, cyclic hemiacetal은 C_{11} 이상부터 명백하게 SOA를 생성하며, 휘발성이 낮은 2세대 생성물로 인해 C_8 부터 SOA가 생성된다는 것을 알아냈다(Lim and Ziemann, 2005, 2009a). 그런데 alkane이 비슷한 휘발성을 가지더라도 분자구조에 따라 SOA 수율이 달라진다(Lim and Ziemann, 2009b). 그림 5에서 alkane이 linear일 경우 탄소 개수가 증가할수록 휘발성이 낮아져서 기체-입자 분배에 의해 SOA 수율이 증가한다. 그리고 동일한 탄소 개수에서는 linear alkane과 branched alkane의 휘발성이 거의 같다. 그러나 같은 휘발성이라도 branched alkane일 경우는 linear alkane보다 SOA 수율이 현저히 적다. C_{10} 에서 *n*-decane은 수율이 14.6%인 반면에 3,4-diethylhexane은 3.4% 밖에 되지 않고, C_{12} 에서 *n*-dodecane은 34.8%인 반면에 2,2,4,4-tetramethyloctane은 1.1%로 낮으며, C_{15} 에서 *n*-pentadecane은 62.7%인 반면에 2,6,10-trimethyldodecane은 35.0%으로 감소된다(그림 5A). 이는 alkane-OH 기체반응 메커니즘에서 중요한 단계인 alkoxy radical 반응에 의한 것인데, linear일 경우 isomerization이 일어나서 분자구조의 탄소 개수는 그대

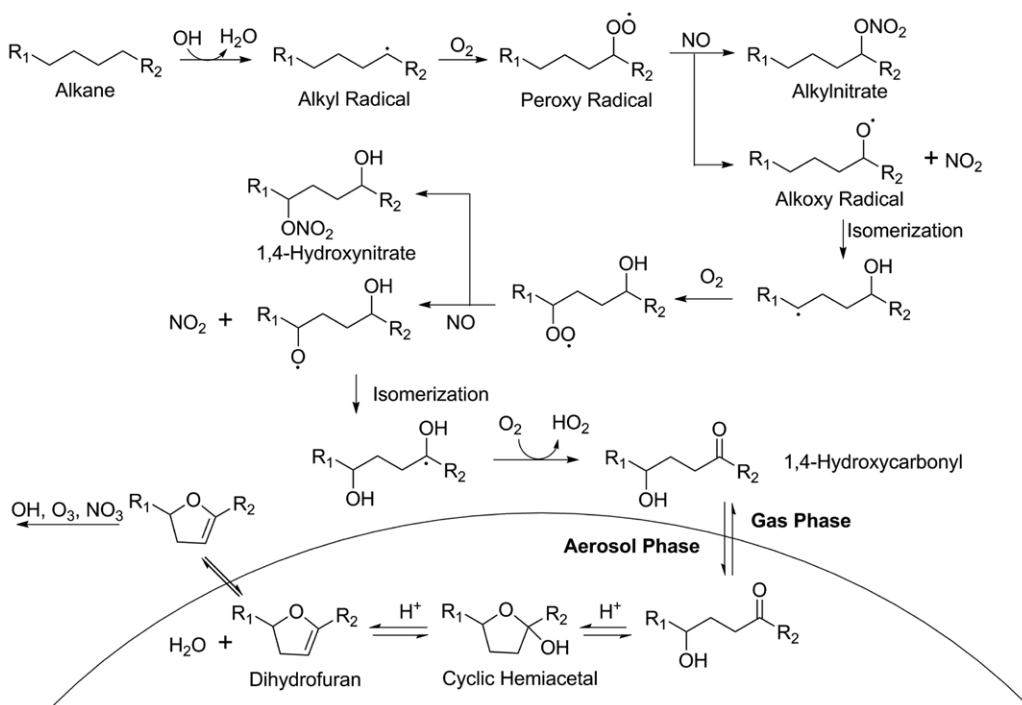


Fig. 4. SOA formation mechanism of alkane-OH reactions in the presence of NO_x.

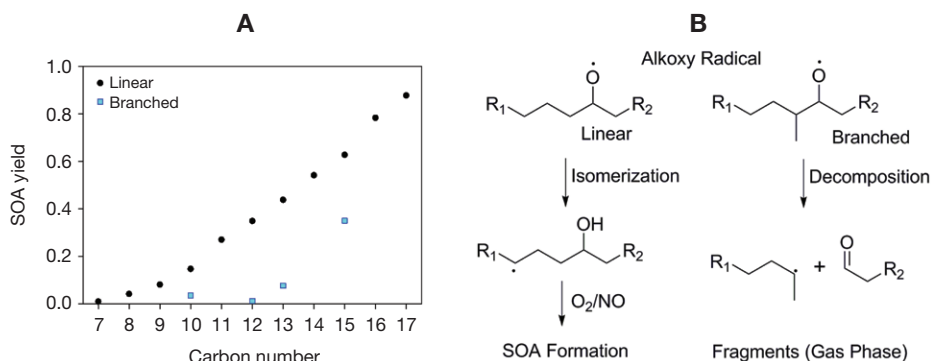


Fig. 5. SOA yields (A) and alkoxy radical reactions (B) for linear and branched alkanes (Lim and Ziemann, 2009b).

로 유지되면서 산화(functionalization)되어 SOA가 생성되는 반면에, branched일 경우는 decomposition으로 구조가 깨져 fragment가 되어서 휘발성이 높아져 기체 상태에 머무르게 된다(그림 5B).

스모그 챔버에서 VOC인 alkane 시리즈 C₆~C₁₇와 OH를 반응시켜 SOA 생성을 관찰하고 수율을 측정한

것은 앞에서 설명한 휘발성 즉, 증기압(P⁰)에 따른 기체-입자 분배 현상을 실험적으로 입증했다는 점에서 큰 의미를 가진다. 특히, 그림 5A에서 C₁₁(수율 27.0%)부터 SOA가 본격적으로 생성되는데, C₁₁(n-undecane)의 25°C에서 증기압은 6 × 10⁻⁴ atm으로 반휘발성이다. 그러므로 C₁₁ 이상에서 생성되는 SOA는 반휘발성 또

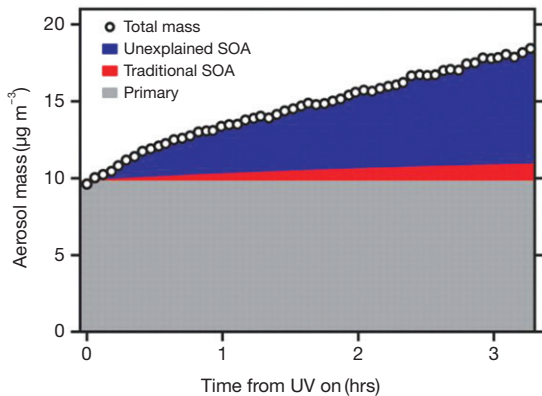


Fig. 6. Photo-aging of diesel exhaust in a smog chamber (Robinson *et al.*, 2007).

는 저휘발성(low volatile)인 유기화합물이 대기에서 어떻게 노화(aging)되면서 SOA를 생성하는지를 뒷받침해준다. 앞서 소개한 Odum *et al.* (1997)의 연구에서는 자동차 가솔린 연료의 aromatic 성분이 SOA 생성에 중요한 영향을 끼치는 것을 보았는데(표 3), Carnegie Mellon 대학에서는 자동차 디젤 배기가스(diesel exhaust: 즉, 디젤연료를 엔진에서 연소시킨 것)를 스모그 챔버에 주입하고 UV로 3시간 이상 광화학반응을 시켰더니(그림 6), 전체 에어로졸 농도(total mass)가 초기 농도($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 약 2배로 증가했다. 그림 4에서 전체 농도를 시간에 따라 살펴보면, 노화를 거치지 않은 primary, 즉 POA($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 3시간 동안 같은 농도로 유지되고, Odum *et al.* (1997)이 실험했던 aromatic이 노화되어 생긴 traditional SOA는 빨간 영역으로 겨우 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도 밖에 생성되지 않았다. 결국 대부분은 나머지 파란 영역인 unexplained SOA로서 semivolatile 또는 low volatile한 연소생성입자가 기체상태에서 노화하면서 생성된 SOA이다(Robinson *et al.*, 2007).

3.1.4 SOA formation from biogenic VOCs

앞에서 언급한 것처럼 BVOCs는 전체 VOC의 90%를 차지한다. 제일 많은 isoprene, 그 다음으로 많은 monoterpene (α -pinene, β -pinene) 모두 alkene이기에 OH, NO_3 , O_3 과 모두 반응한다. 표 2에 BVOCs (isoprene, α -pinene, β -pinene)와 C_{10} alkane과 alkene인 *n*-decane, 1-decene 등의 OH, NO_3 , O_3 와의 반응속도(rate), 수명, SOA 수율을 정리하였다.

VOC 중 제일 많은 isoprene은 스모그 챔버 실험에서 SOA를 잘 생성시키지 못한다. OH와의 반응에서 SOA 수율은 5% 미만이며(Kroll *et al.*, 2006), 오존과 반응하여도 1.4% 밖에 안된다(Kleindienst *et al.*, 2007b). 수율이 낮은 이유는 기본적으로 isoprene은 탄소 개수가 5개 밖에 되지 않기 때문에 휘발성이 높다(표 2에서 분자구조 참조). 참고로, alkane과 OH 반응에서 SOA 수율은 C_7 부터 생긴다(*n*-heptane의 SOA 수율은 0.9%) (Lim and Ziemann, 2009b). 그리고 isoprene은 OH 반응에서 SOA 수율이 NO_x 가 있는 경우 더 감소되었는데, 이는 생성 메커니즘으로 설명할 수 있다(그림 7). 즉, peroxy radical 단계일 때 NO와 반응하면 alkoxy radical로 생성되어 fragment로 되기 때문이다(Kroll *et al.*, 2006). NO가 없을 경우, peroxy radical은 HO_2 와 반응하여 organic hydroperoxide (ROOH)를 생성하고, 이것이 OH와 2차 반응하면서 SOA 생성을 향상시키는데, 여기서 epoxide라는 휘발성이 낮은 물질이 생성되며 OH가 재생산(recycle)되는 것이 밝혀졌다(Paulot *et al.*, 2009). Epoxide는 에어로졸에 uptake되면서 acid catalyization을 거쳐 oligomer를 생성하므로 SOA 생성이 증가되어 약 30%까지 SOA 수율이 높아진다는 것이 밝혀졌다(Surratt *et al.*, 2010). 이것은 acid-catalyzed heterogeneous reaction으로 이루어진 것으로 3.2에서 다룬다. Isoprene과 NO_3 의 반응은 15% SOA 수율로 상대적으로 OH나 O_3 반응에 비해 높은 편인데, 이것은 NO_3 와의 반응성이 OH나 O_3 보다 높고(수명이 48분으로 최단), 반응 메커니즘에서 peroxy radical일 때 HO_2 나 NO_x 반응이 아닌 $\text{ROO}\cdot\text{-ROO}\cdot$ 가 주된 반응이어서 ROOR' 로 dimer가 되기 때문이다(Ng *et al.*, 2008b).

Isoprene이 SOA를 거의 생성하지 못하는 반면에, monoterpene은 탄소의 개수가 많기 때문에(α -pinene, β -pinene 모두 10개) 휘발성이 낮아서 대기산화를 거쳐 SOA를 상대적으로 많이 생성한다. 이를 표 2에 있는 수율값을 통해 살펴볼 수 있다. α -pinene과 β -pinene 둘 다 밤에 NO_3 와 반응하며, SOA 수율도 각각 16%, 33%이다. 또한, 낮에도 OH와 반응하여 46%, 16%의 수율로 SOA를 생성한다. 오존 반응은 상대적으로 느린데, α -pinene은 SOA 수율이 15%인 데 반해, β -pinene은 3%밖에 안된다. 증기압에 의한 분배와 SOA 수율의 상관관계를 살펴보면, α -pinene과 β -pinene을 같은 C_{10} 인 *n*-decane과 1-decene의 OH 반응과 비교하면, rate이

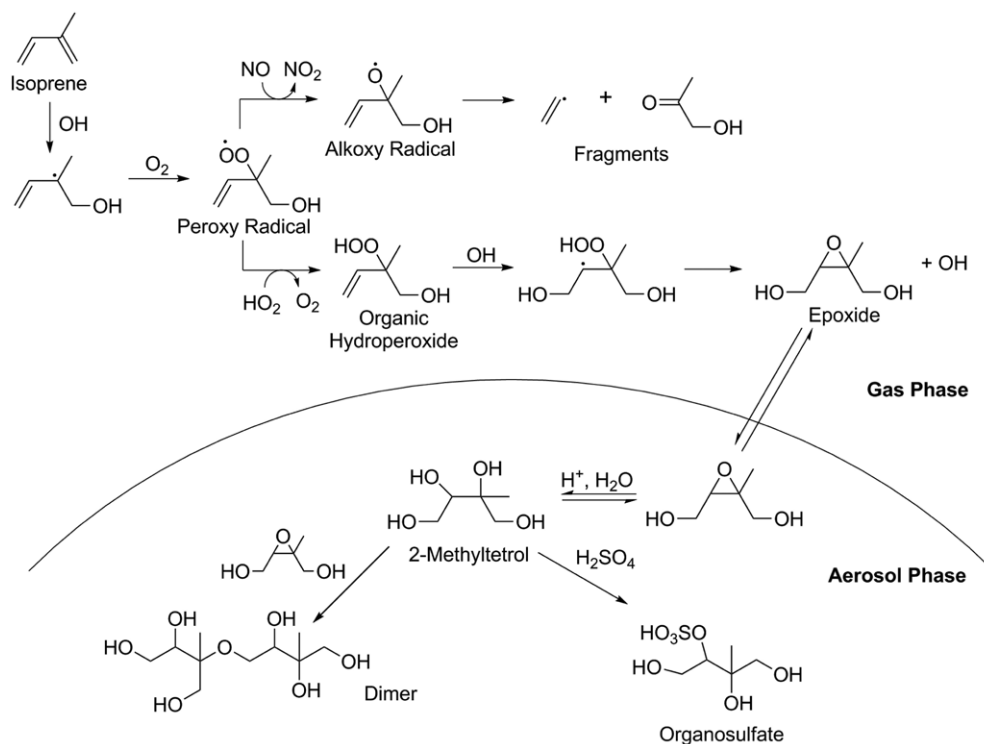


Fig. 7. Isoprene photooxidation leading to fragments through an alkoxy radical channel at NO_x conditions and epoxide formation through HO₂ (NO_x free) conditions, followed by the formation of acid-catalyzed oligomers and organosulfates.

전부 약 $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 로 같은 차수(order)이다. *n*-decane과 1-decene의 25°C에서 증기압은 각각 $1.85 \times 10^{-3} \text{ atm}$ (Lim and Ziemann, 2009b), $2.13 \times 10^{-3} \text{ atm}$ (Forziati *et al.*, 1950)으로 서로 비슷한데, SOA 수율은 각각 15%, 32%이다. 다시 말하면 VOC의 증기압이 약 10^{-3} atm 일 때 SOA 수율을 15~32% 정도로 예상할 수 있다. α -pinene과 β -pinene의 25°C에서 증기압은 각각 6.46×10^{-3} , $4.41 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 으로 (Hawkins and Armstrong, 1954), *n*-decane과 1-decene의 증기압과 같은 차수이다. 그리고 α -pinene과 β -pinene의 SOA 수율이 46%, 16%이므로 증기압에 의한 분배와 SOA 수율의 상관관계가 잘 들어맞는다고 볼 수 있다.

UCR 대학의 Ziemann 그룹은 monoterpene (α -pinene, β -pinene 등)을 오존과 반응시키는 스모그 챔버 실험을 수행했는데, TDPBMS로 생성물을 분석하여 organic hydroperoxide (ROOH)가 SOA의 주성분 (α -pinene 47%, β -pinene 85%)임을 밝혔다 (Docherty *et al.*, 2005).

특히, VOC와 오존 반응에서 생성되는 OH를 없애는 여러 가지 scavenger를 사용하여 ROOH가 peroxide channel을 통해 주로 생성됨을 밝혔다(그림 3). Scavenger는 OH와 반응하되 오존과는 반응하지 않아야 하므로 단일결합으로 이루어진 cyclohexane, 1-propanol, formaldehyde를 사용했다. 이들 scavenger는 OH와 반응하면서 HO₂를 발생시키는데, 발생량이 formaldehyde > 1-propanol > cyclohexane 순이다. 실험에서 β -pinene에서 cyclohexane (dry) > cyclohexane (50% RH) > 1-propanol (dry) > formaldehyde 순으로 SOA 수율과 ROOH 수율이 측정되었다(α -pinene의 경우 측정값들이 오차범위 내에 존재하여 통계적으로 의미가 없었다). 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. [HO₂]/[RO₂]가 작을수록 SOA 수율이 커지는데, 이것은 HO₂로 생성되는 ROOH는 휘발성이 높아 SOA가 되지 못하고 RO₂와 반응할수록 functionalization가 되면서 나중에 휘발성이 낮은 ROOH (peroxydic acid)가 생성되어

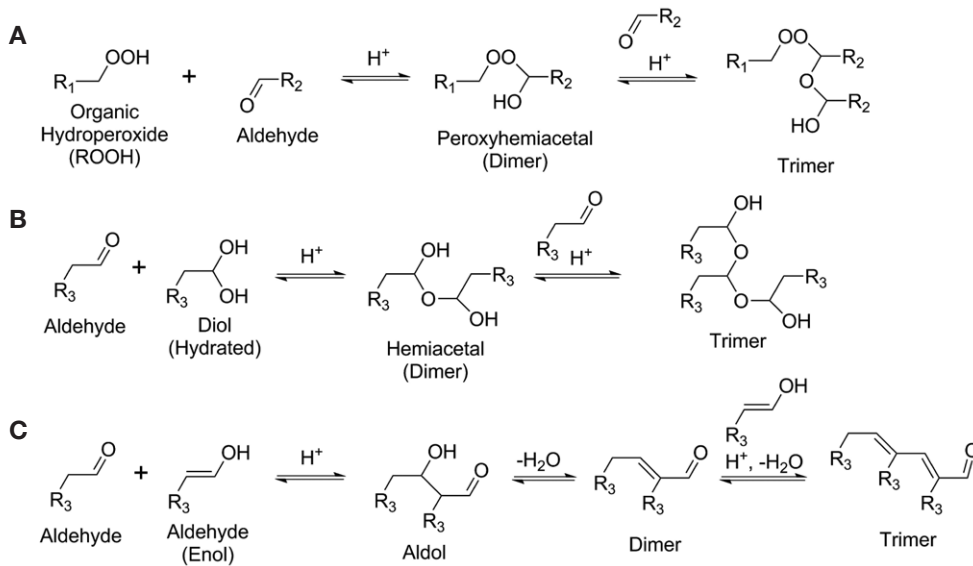


Fig. 8. Acid-catalyzed oligomerization via peroxyhemiacetal formation, hemiacetal formation and aldol condensation on aerosol surface.

SOA가 된다는 것이다. 여기서 ester channel은 고려되지 않았는데, 일반적으로 수율이 적고(위의 hexene의 예로, peroxide channel에서 OH 수율은 23~53%인데 반해, ester channel은 OH 수율이 0~10%) (Kroll *et al.*, 2002), TDPBMS 분석에서 thermal desorption profile에 따르면 ester 생성물이 ROOH와 aldehyde가 결합되어서 생긴 peroxyhemiacetal에서 나온 것을 보임으로써 ester channel이 아님을 설명했다.

3.2 Heterogeneous reactions on aerosol surface leading to oligomers

최초로 에어로졸 표면에서 oligomer 생성으로 SOA가 될 수 있음을 밝힌 것은 UCR 대학 Ziemann 그룹의 스모그 챔버 연구인데, 1-tetradecene이라는 linear이며 이중결합이 하나밖에 없는 단순한 alkene을 오존과 반응시키면, 앞에서 살펴보았듯이 organic hydroperoxide (ROOH)가 생성되고, 이것이 aldehyde와 결합하여 휘발성이 매우 낮은 peroxyhemiacetal이라는 dimer를 만들어 결국 oligomer로 발전됨을 밝혔다(그림 8A, Tobias and Ziemann, 2000). 이를 대기에 적용해서 monoterpene이 오존과 반응하면, 앞에서 보았듯이 ROOH가 SOA의 주성분인데 TDPBMS를 통해 peroxyhemiac-

etal form으로 존재함을 보였다(Docherty *et al.*, 2005).

UNC 대학 Kamens 그룹의 스모그 챔버 연구에서 glyoxal, hexanal, octanal, decanal 등의 aldehyde를 가지고 에어로졸 표면에서 생성되는 SOA 수율을 측정했는데, 에어로졸 표면이 산성일 때(즉, $(NH_4)_2SO_4$ 로 seed particle을 발생시킨 후 황산을 첨가하여 산성을 만듦) SOA 수율이 증가함을 보았다. 즉, acid catalyzed를 통한 SOA 생성을 보여준 것이다. 그리고 FTIR로 SOA를 분석하여 O-H, C-O-C, C-C-O stretch가 명백하고 C=O가 약해짐을 보이고, 이것이 hemiacetal 생성(그림 8B) 또는 aldol condensation(그림 8C) 반응이 일어나서 oligomer가 되는 것임을 의미한다(Jang *et al.*, 2002).

Paul Scherrer Institute (PSI) 연구소의 Kalberer *et al.* (2004)은 도시지역 대기에 적용시킨 스모그 챔버 연구를 수행했는데, AVOC인 aromatic compound (1,3,5-trimethylbenzene)를 OH와 반응시켜 생성된 carbonyl이 heterogeneous reaction을 통해 분자량이 큰 수많은 oligomer로 된다는 것을 레이저이온화 질량분석기(laser desorption ionization-mass spectrometer, LDI-MS)로 입증했다. 이것은 크게 두 가지 의미를 갖는데, 하나는 분자량이 수백 이상부터 천에 달하는 피크들이 관측되면서, Jang *et al.* (2002)에서 생성된 SOA가 정말로

oligomer임을 mass spectrometer로 측정된 분자량으로 증명한 것이다. 한편, 반드시 seed particle이 acidity를 가져야 하지는 않음을 보였다. 또 하나는 앞에서 기술한 aromatic compound에 관한 Odum *et al.* (1997)이 제안한 SOA 수율 이론이 수정되어야 한다는 것이다. 즉, 기체-입자 분배를 기반으로 하는 모델로는 SOA 수율이 실제보다 낮게 산출되고, 보정을 위해 oligomerization이 포함되어야 한다는 것이다. Kalberer *et al.* (2004)은 또한 산화가 아닌 oligomerization이므로 에어로졸의 화학적 조성이 바뀌기 때문에 광학적 특성(optical properties), 흡습성(hygroscopicity), 구름응결핵 가능성(cloud condensation nuclei activation potential) 등에 영향을 미쳐 기후변화 연구에 상당히 중요함을 제시하였다.

Isoprene과 OH 반응의 생성물은 3.1.4에서 언급한 것처럼 NO_x 가 없을 때 acidic aerosol에서 oligomer가 되어 SOA가 생성된다(Surratt *et al.*, 2010; Paulot *et al.*, 2009; Limbeck *et al.*, 2003). 원래 isoprene으로부터 SOA의 생성 가능성은 아마존 대기 에어로졸의 구성 성분 중에서 2-methyltetrol 등과 같이 탄소 5개에 isoprene의 기본구조를 갖는 물질이 발견되면서 제기되었다(Claeys *et al.*, 2004). 그리고 스모그 챔버 연구를 통해 이런 2-methyltetrol 등과 같은 물질은 그림 7에서 보듯이 acidic seed aerosol 표면에서 epoxide가 acid catalyzed를 거치면서 생성되는 것과 epoxide와 2-methyltetrol 등은 쉽게 oligomer를 형성한다는 것을 알아내었고(Paulot *et al.*, 2009), 에어로졸의 황산염 성분과 organosulfate를 생성하여 oligomer로 발전할 수도 있다는 것을 규명하였다(Surratt *et al.*, 2010).

Oligomer는 아니지만 alkane과 OH 반응에서 3.1.3에서 언급한 것처럼 에어로졸 표면에서 acid catalyzed를 통해서 휘발성이 낮은 생성물이 생겨 SOA가 될 수 있다. NO_x 가 존재하는 조건에서 alkane과 OH 반응의 생성물 중 50%가 1,4-hydroxycarbonyl이다(Lim and Ziemann, 2009b). 그리고 그림 4에서 보듯이 1,4-hydroxycarbonyl은 에어로졸 표면에서 acid catalyzed를 통해 cyclic hemiacetal이 된다. 즉, OH(hydroxy) 그룹과 =O(carbonyl)이 반응하여 hemiacetal이 되는 것인데(그림 8B), 1,4-hydroxycarbonyl 분자 내에서 이루어지기 때문에 cyclic이 되는 것이다. 생성된 에어로졸의 표면은 OH와 NO_2 의 반응으로 생성된 HNO_3 에 의해 산성이며 이로 인해 acid catalyzed가 일어난다

고 여겨진다(Lim and Ziemann, 2009a). Cyclic이 되면 일반적으로 linear일 때보다 휘발성이 감소된다. 예를 들면, 25°C에서 *n*-hexadecane의 증기압은 0.36 Pa인데 cyclohexane의 증기압은 0.04 Pa로 1/10 수준으로 감소하였다(Lim and Ziemann, 2009b). 그런데 C_{16} 에서 1,4-hydroxycarbonyl은 증기압이 0.012 Pa인데, cyclic hemiacetal은 무려 4.07×10^{-9} Pa로 감소되었다. 그 이유는 아직 밝혀지지 않았지만, cyclic hemiacetal은 스모그 챔버에서 반응이 시작할 때 처음 생성되는 SOA이며, 다른 반휘발성 생성물의 분배를 촉진시킨다고 볼 수 있다.

3.3 액상화학(aqueous chemistry)

물은 대기 에어로졸의 주요 성분 중 하나이다(Seinfeld and Pankow, 2003). 일반적으로 초미세먼지는 유기화합물 및 무기화합물(nitrate, sulfate, ammonium 등)이 혼합된 형태로 물(liquid water content, LWC)을 포함하고 있다. 구름과 안개는 수분 함량이 매우 높은 에어로졸이다. 그러므로 이 물을 매체로 하는 액상의 화학반응은 SOA를 이해하는 데 꼭 필요한 연구이다. 에어로졸의 수분 함량이 대기화학반응에 미치는 영향을 처음으로 고려한 스모그 챔버 연구는 Liggio *et al.* (2005)이라 할 수 있는데, Jang *et al.* (2002)의 영향을 받아 seed particle과 습도에 따른 glyoxal uptake를 조사하였다. 물론 높은 상대습도(약 90~100% RH)일 때는 산성(약 pH -0.5)인 seed particle의 glyoxal uptake coefficient (γ)가 pH 6일 때보다 3배 가량 높았지만, 약 50~60% RH일 때는 acidity와 glyoxal uptake의 상관관계가 별로 없었다. 즉, 55% RH, pH -0.73일 때 γ 는 2.9×10^{-3} 으로 60% RH, pH 7일 때 2.3×10^{-3} 과 별 차이가 없었다. 오히려 γ 는 acidity보다 상대습도와 더 상관관계를 보였다. 즉, 50% 이상 RH일 때 γ 는 약 1×10^{-3} 이며, 건조할 때(11% RH) γ 는 8×10^{-4} 로 낮아졌다. 이는 acid catalyzed로 인해 glyoxal oligomer가 되는 것보다 에어로졸에 함유된 LWC에 glyoxal이 Henry's law equilibrium에 따라 용해되는 현상이 더 중요한 인자임을 의미한다. Kroll *et al.* (2005)은 스모그 챔버를 이용하여 glyoxal 이외의 다른 aldehyde(formaldehyde, octanal, 2,4-hexadienal, methylglyoxal, glutaraldehyde)와 ketone(2,3-butanedione, 3,4-pentanedione, hydroxyacetone)이 seed particle에서 acid catalyzed를 거쳐 SOA가 생성되는 연구를 수행했는데, glyoxal만 제외하

고 SOA가 생성되지 않았다. 그리고 glyoxal의 SOA 생성도 acidity와 상관성이 없었다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seed particle 만 보면, $[\text{glyoxal}]_i \times [\text{seed particle volume}]_i$ ($[\text{glyoxal}]_i$ = initial gas-phase glyoxal concentration in ppb, $[\text{seed volume}]_i$ = initial seed particle volume in $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$; 즉, 이들의 곱은 seed particle에 분배할 수 있는 기체상 glyoxal의 농도를 나타낸다)에 따라 입자성장 (particle growth, $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)이 높은 상관관계 ($R^2=0.9469$)를 가지고 선형적으로 증가 ($y=0.0015x-1.2027$)하는데, 이 기울기가 곧 Henry's law equilibrium을 나타내며 Henry's law constant가 $2.6 \times 10^7 \text{ M/atm}$ 이 된다. 실제 glyoxal의 Henry's law constant는 $3.6 \times 10^5 \text{ M/atm}$ (Zhou and Mopper, 1990)으로 무려 거의 100배가 증가한 셈인데, 이는 암모늄염과 황산염 이온에서 생긴 ionic strength로 결론을 지었다. 그 후 Ip *et al.* (2009)은 seed particle로 NaCl, Na_2SO_4 등을 사용하여 glyoxal의 Henry's law constant를 측정했는데, NaCl에서 ionic strength를 0.05 M에서 4.0 M로 증가시켰는데도 Henry's law constant는 $1.9 \times 10^6 \text{ M/atm}$ 에서 $8.5 \times 10^5 \text{ M/atm}$ 으로 줄었고, Na_2SO_4 의 경우 ionic strength가 0.03 M일 때, $2.4 \times 10^7 \text{ M/atm}$ 으로 앞에서 언급한 Kroll *et al.* (2005)의 값과 거의 비슷하였다. 즉, 음이온의 종류에 따라 glyoxal uptake가 영향을 받으므로 이는 glyoxal과 solvent anion 사이의 상호작용에 의해 salting-in 또는 salting-out되는 현상으로 설명하였다 (Lim *et al.*, 2010).

Henry's law equilibrium에 의한 SOA 생성은 Volkamer *et al.* (2009)의 스모그 챔버 실험에서 잘 보여졌다. Volkamer는 먼저 Mexico City에서 differential optical absorption spectroscopy (DOAS)로 측정된 대기 미세먼지 중 glyoxal 농도값이 모델 (Master Chemical Mechanism v3.1)로 예측한 값보다 작고, glyoxal uptake 현상을 고려하여 보정한 측정값과 잘 일치한다고 보고하였다 (Volkamer *et al.*, 2007). Glyoxal은 휘발성이 높기 때문에 건조한 상태에서는 uptake (즉, 기체-입자 분배)가 일어나지 않는다. 그는 UCR 대학의 Ziemann 그룹의 스모그 챔버에서 상대습도를 16~88%로 조절하며, seed particle로 ammonium sulfate, ammonium bisulfate, fulvic acid, succinic acid, humic acid 등을 (때로는 2개 이상을 함께) 사용했는데, SOA 수율 (즉, glyoxal uptake)이 상대습도에 따른 seed particle에 포함된 LWC의 양에 비례하였다 (Volkamer *et al.*, 2009). SOA 수율

과 LWC의 상관관계는 결국 Henry's law equilibrium이다. 이는 실제 대기의 미세먼지 분석에서도 나타났는데, 미국 동부 Atlanta의 미세먼지에는 수용성 유기 화합물질이 많았고, 이들의 양은 LWC의 양에 비례하였다 (Hennigan *et al.*, 2009). 정리하면, 에어로졸 표면에서 일어나는 비균질 반응 (heterogeneous reaction)은 acid catalyzed가 맞지만, acidity가 높을수록 oligomer를 더 많이 생성하는 것은 아니다. 이는 glyoxal의 dimerization rate이 pH가 낮아질수록 오히려 느려지는 실험결과로도 설명된다 (Fratzke and Reilly, 1986). 즉, SOA 생성에서 acidity effect는 적고 (minor), Henry's law constant (또는 solubility)가 주된 (major) 인자이다 (Lim *et al.*, 2010). 그림 1C에서 수용성 유기화합물은 solubility에 따라 LWC와 Henry's law equilibrium을 이루며 분배 (또는 uptake)되며, 에어로졸에 있는 무기 이온 (inorganic ion)과 complex를 이루면서 salting-in effect를 일으켜 uptake가 더 증가된다. 그렇다면 aqueous chemistry에 의해 uptake가 증가될 수 있을까? 즉, Henry's law equilibrium이 aqueous chemistry에 의해서 uptake 쪽으로 이동 (shift)될 수 있는가? Glyoxal의 경우 acidity를 높여 oligomerization rate을 증가시킬 수는 없지만, glyoxal이 oligomer가 될 경우, 역반응으로 다시 glyoxal로 되어서 LWC에서 휘발하지는 않는 것으로 스모그 챔버 가역성 시험 (reversibility test)으로 밝혀졌다 (Galloway *et al.*, 2009). 이러한 비가역성 (irreversibility)은 최근에 미국 메릴랜드에서 측정된 대기 에어로졸 연구에서도 나타났다 (El-Sayed *et al.*, 2015). OH 반응의 경우 Henry's law constant는 $1 \times 10^7 \text{ M/atm}$ 정도로 증가하여 황산염 이온 (sulfate ion)에 의한 증가와 비슷하게 나타났다 (Ervens and Volkamer, 2010; Volkamer *et al.*, 2009). 다음으로 어떻게 수용성 유기 화합물이 액상에서 OH 반응을 하는지 살펴보았다.

Rutgers 대학의 Turpin 그룹은 대기 중에 존재하는 수용성 유기화합물의 휘발성이 높아서 반휘발성 성분처럼 기체-입자 분배는 일어나지 않지만, 물에 잘 녹기 때문에 그룹이나 안개에 녹아서 액상 반응을 통해 SOA가 생성될 수 있다는 가정을 세우고 (Blando and Turpin, 2000), 대기 산화제 중에서 물에서 반응성이 있는 OH radical과 수용성 유기화합물을 액상에서 반응시키는 연구를 위해 스모그 챔버 대신 reaction vessel을 이용하였다. OH radical은 Henry's law constant가 30 M/atm

밖에 되지 않기 때문에, 대기압 조건에서는 1×10^{-15} M에서 1×10^{-12} M 정도만 물에 녹을 수 있지만, 이 정도로도 수용성 유기화합물을 충분히 산화시킬 수 있다. H_2O_2 를 254 nm UV lamp로 광분해시켜서 OH radical을 만든 후 glyoxal, glycolaldehyde, pyruvic acid, methylglyoxal 등과 반응시켜 얻은 생성물의 화학조성을 electrospray ionization-mass spectrometer (ESI-MS), ion chromatography (IC), ultra-high resolution Fourier transform cyclotron resonance-mass spectrometer (FTICR-MS) 등으로 분석하였다(Tan *et al.*, 2012; Lim *et al.*, 2010; Perri *et al.*, 2010; Tan *et al.*, 2010; Tan *et al.*, 2009; Carlton *et al.*, 2006). 이때 주로 생성되는 oxalic acid는 구름 고도에서 비행기를 타고 채취한 샘플에서 다량으로 관찰되는 성분으로, 구름에서 수용성 유기화합물이 OH 반응(photooxidation)을 통해 생성되었음을 보여준다(Sorooshian *et al.*, 2010). 또한, glyoxal과 methylglyoxal의 농도가 구름에서의 농도(약 1~100 μ M)보다 높을 때, organic radical-radical 반응에 의해 oligomer가 생성됨을 FTICR-MS로 관찰하였는데, 이것은 LWC에서 oligomer가 생성되는 메커니즘으로 생각할 수 있다(Tan *et al.*, 2012; Lim *et al.*, 2010). 그리고 O/C를 조사했는데, glyoxal, methylglyoxal 모두 생성물들의 경우 약 0.7~1이었다(Lim *et al.*, 2013; Lim *et al.*, 2010). 이는 대기에 실제 존재하는 SOA 중 O/C가 높은 low volatility oxygenated organic aerosol (LV-OOA) (Jimenez *et al.*, 2009; Aiken *et al.*, 2008)이 액상 화학을 거쳐 생성될 수 있음을 시사한다(Lim *et al.*, 2010).

지금까지 스모그 챔버를 이용하여 SOA가 VOC의 대기산화로 반휘발성 생성물이 생긴 후 기체-입자 분배 과정을 거쳐 생성되거나(그림 1A), acid catalyzed에 의해 에어로졸 표면에서 low volatility 생성물이 되거나 oligomerization이 되는 것(그림 1B), 그리고 액상 화학을 통해 생성되는 것을 살펴보았다(그림 1C). 표 4는 연구기관별 SOA 연구를 정리한 것이다.

4. 향후 연구방향에 대한 제언

스모그 챔버의 주된 목적 중 하나는 대기에서 일어나는 초미세먼지의 생성과 노화를 일으키는 화학반응과

물리적 현상을 규명하는 것이다. 이렇게 얻은 대기화학 지식은 초미세먼지로 인한 대기오염을 해결하는 데 절대적으로 필요하다(Kulmala, 2015). 중국과 한국을 포함하는 동아시아 지역의 미세먼지 문제에 대처하기 위해서, (1) 선례로서 1940년대 이후로 심각했던 LA 스모그를 미국이 어떻게 대처했는지를 살펴보고, (2) 동아시아 미세먼지 문제를 해결하기 위한 스모그 챔버 연구를 제안하였다.

4.1 LA 스모그

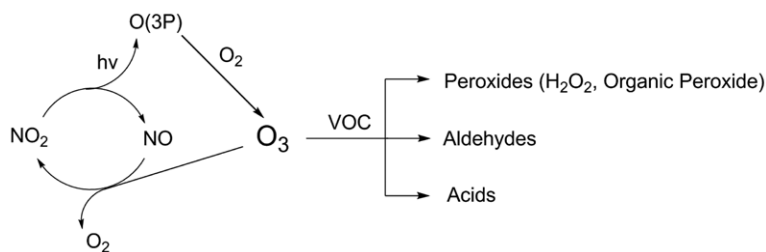
LA에 처음으로 스모그가 나타난 것은 1940년대 2차 세계대전 중이었다. 그때는 일본의 화생방 공격에 의해 스모그가 발생했다고 생각했지만, 그 이후로도(1970년대에도) 스모그가 없어지지 않았고, 농작물 피해, 눈 자극(eye irritation), 고무 열화(rubber deterioration) 등을 일으켰다. Caltech 대학의 Arie Jan Haagen-Smit는 이 스모그가 aldehydes, peroxides, organic acids 등의 성분을 가지는 에어로졸로, LA 지역 산업화에 의해 갑자기 증가된 NO_x 및 VOCs 등의 광화학 반응(photochemistry)에 의해 생성된다는 것을 밝혀냈다(Haagen-Smit, 1963; Haagen-Smit *et al.*, 1953; Haagen-Smit, 1952). 그림 9는 Haagen-Smit이 제안한 광화학 반응이다. 즉, 자동차 배기가스 등에서 방출된 NO_2 는 광분해(photolysis)되어 NO와 산소원자(O^3P)로 되고, 산소원자는 대기 중 산소분자(O_2)와 반응하여 오존이 된다. 이렇게 광화학적으로 생긴 오존은 배출된 VOCs와 반응하여 유해한 peroxides, aldehydes 및 acids를 생성하며, 이들의 휘발성이 낮을 때 에어로졸, 즉 스모그가 되는 것이다. California는 스모그 문제를 해결하기 위해서는 가장 큰 원인인 자동차 배출을 규제해야 함을 알고, 1960년초에 Motor Vehicle Pollution Control Board (MVPCB)를 설립하고 대기청정법(Clean Air Act)을 제정하여 스모그가 국가적인 문제임을 알렸고, 1966년에는 MVPCB를 Air Resource Board (ARB)로 확장하여 스모그 생성을 밝힌 Haagen-Smit을 초대 의장으로 임명하였다. Haagen-Smit는 단순히 오존만을 규제하는 것이 아니라, NO_2 에서 파급되는 대기화학반응의 모든 가능성을 염두해 두었다. 이런 그의 노력으로 NO_2 와 광범위한 질소성분의 공해물질(e.g., alkyl nitrates)을 규제하는 내용이 1970년 대기청정법에 포함되었다(Pitts and Stephens, 1978).

Table 4. Smog chamber studies for SOA formation.

Precursor organics	Reactions	Institution (Reference)	
Alkanes	OH	UCR (Lim and Ziemann, 2009b, a, c, 2005) Carnegie Mellon (Presto <i>et al.</i> , 2010)	
Linear alkenes	OH NO ₃	UCR (Matsunaga <i>et al.</i> , 2009) UCR (Gong <i>et al.</i> , 2005)	
1-Tetradecene	O ₃	UCR (Tobias and Ziemann, 2000)	
Mono-terpene	α-pinene	O ₃	UNC (Jang and Kamens, 1999) Caltech (Cocker <i>et al.</i> , 2001a; Griffin <i>et al.</i> , 1999) UCR (Docherty <i>et al.</i> , 2005)
		OH NO ₃	Caltech (Ng <i>et al.</i> , 2007a; Griffin <i>et al.</i> , 1999) Caltech (Ng <i>et al.</i> , 2008b; Griffin <i>et al.</i> , 1999) EUPHORE* (Spittler <i>et al.</i> , 2006) NCAR** (Fry <i>et al.</i> , 2014)
	β-pinene	O ₃	Caltech (Griffin <i>et al.</i> , 1999; Yu <i>et al.</i> , 1999) UCR (Docherty <i>et al.</i> , 2005)
		OH NO ₃	Caltech (Griffin <i>et al.</i> , 1999) Caltech (Griffin <i>et al.</i> , 1999) NCAR** (Fry <i>et al.</i> , 2014)
Isoprene	OH NO ₃ O ₃	Caltech (Paulot <i>et al.</i> , 2009; Kroll <i>et al.</i> , 2006) Caltech (Ng <i>et al.</i> , 2008a) UNC (Kamens <i>et al.</i> , 1982) EPA (Kleindienst <i>et al.</i> , 2007b)	
Cyclohexene	O ₃	Caltech (Kalberer <i>et al.</i> , 2000) UCR (Ziemann, 2002)	
Aromatics (Benzene, Toluene, etc.)	OH	UNC (Jang and Kamens, 2001) Caltech (Ng <i>et al.</i> , 2007c; Odum <i>et al.</i> , 1997)	
Aldehydes	Acid catalysis	UNC (Jang <i>et al.</i> , 2002) PSI (Kalberer <i>et al.</i> , 2004)	
Glyoxal	Aqueous chemistry	UCR (Volkamer <i>et al.</i> , 2009) Caltech (Galloway <i>et al.</i> , 2009)	

*European Photoreactor in Spain

**National Center for Atmospheric Research, Boulder CO in USA

**Fig. 9. Photochemical O₃ formation leading to LA smog through oxidation of VOC (Haagen-Smit, 1952).**

비록 아직도 California는 미국에서 가장 대기오염이 심한 주이지만, 심각했던 1970년대에 비하면 차량이 두 배 증가했음에도 불구하고, 오존 농도는 그때보다

60% 가량 줄었으며 (Gardner, 2014), PM_{2.5} 농도도 EPA 기준치 (35 μg/m³)를 만족시키고 있다.

4.2 동아시아의 미세먼지 생성 규명 - Aqueous Chemistry를 통한 SOA 생성 가능성

LA 스모그의 예에서 보았듯이 한국과 중국에서 일어나는 심각한 초미세먼지로 인한 대기오염을 해결하기 위해서는 초미세먼지가 생성되는 대기화학 반응을 밝히는 것과 반응을 주도하는 전구체를 찾아 대기 중 방출을 규제하는 법률을 시행하는 것이다. 중국과 한국 지역에서 스모그를 발생시킬 수 있는 대기화학반응을 살펴보았다.

최근에 중국의 도시(베이징, 상하이, 광저우, 시안)에서 초미세먼지를 분석하여 상당 부분이 SOA라는 연구결과가 발표되었다(Huang *et al.*, 2014). 그리고 측정되었던 POA 중 하나인 생물성 소각(biomass burning) 에어로졸을 전구체로 챔버에 주입하고 OH를 이용하여 광화학적으로 노화(photochemical aging)시키는 스모그 챔버 실험을 통해 SOA가 생성됨을 밝혔다. 물론, Huang *et al.* (2014)은 이 경로 이외에 다른 경로로도 SOA가 생성될 수 있음을 시사했다. 초미세먼지 성분 중에 황산염(SO_4^{2-})과 질산염(NO_3^-)이 많이 존재하였고 측정기간 동안 상대습도가 높아져(평균 약 60% RH, 최고 90% RH 이상), aqueous chemistry를 통한 SOA 생성의 가능성도 크다고 하였다. 앞에서 살펴보았듯이 aqueous chemistry의 전구체는 수용성 유기화합물이다. 그러므로 동아시아 지역의 수용성 유기화합물에 대한 배출원 목록이 있어야 한다. 초미세먼지 농도가 높은 지역에서 mist chamber나 PILS (Particle into Liquid Sampler)를 통해 수용성 유기화합물을 포집하여 분석할 수 있다(Sareen *et al.*, 2016; Hodas *et al.*, 2014). 또한, isoprene이나 aromatic 화합물 등 BVOCs, AVOCs 모두가 대기에서 NO_x 의 영향을 받아 광화학반응을 할 때는 수용성 유기화합물이 많이 생성되므로(Nishino *et al.*, 2010; Ervens *et al.*, 2008; Fu *et al.*, 2008), 이를 스모그 챔버 실험을 통해 분석하면 VOC 배출과 2차 생성물인 수용성 유기화합물의 상관관계를 알 수 있다. Aqueous chemistry의 실제적 반응을 살펴보기 위해서는 대표적인 수용성 유기화합물인 glyoxal을 그대로 전구체로 사용하거나(Galloway *et al.*, 2009), 광화학적으로 발생시켜서(Volkamer *et al.*, 2009) 스모그 챔버 연구를 수행할 수 있으며, 전구체를 methylglyoxal, glycolaldehyde 등으로 바꾸어 연구할 수 있다. 비록,

Turpin 그룹의 reaction vessel 실험으로 이러한 전구체들의 OH 반응은 정립되었지만, 에어로졸 상태인 condensed-phase에 대해서는 아직 이해가 부족하며 이를 통해 대기조건에서 aqueous chemistry를 통한 SOA 생성을 입증할 수 있다. 또한, 최근 스모그 챔버 연구(Ehn *et al.*, 2014)에 따르면, organic hydroperoxide (ROOH)가 extremely low volatility organic compound (ELVOC)로서 SOA 생성에 중요한 역할을 하는데, 현재 aqueous chemistry를 통한 ROOH 생성 연구가 flow tube나 cuvette을 이용해서 활발히 진행 중이며(Li *et al.*, 2016; Tong *et al.*, 2016; Badali *et al.*, 2015; Lim and Turpin, 2015), 이는 향후 대기조건에서 SOA 생성의 기여도와 진화(evolution)를 알기 위한 스모그 챔버 연구로 이어질 전망이다(Jimenez *et al.*, 2009).

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 브레인플 사업과 한국과학기술연구원의 기관과유사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

References

- Aiken, A.C., P.F. Decarlo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, J.A. Huffman, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, C. Mohr, J.R. Kimmel, D. Sueper, Y. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P.J. Ziemann, M.R. Canagaratna, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, A.S.H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger, and J.L. Jimenez (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478-4485.
- Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida, and M. Okuda (1979) Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 471-475.
- Arey, J., S.M. Aschmann, E.S.C. Kwok, and R. Atkinson (2001) Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO_x -air photooxidations of C_5 - C_8 n-alkanes, *J. Phys. Chem. A*, 105, 1020-1027.

- Atkinson, R. (2007) Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method, *Atmos. Environ.*, 41, 8468-8485.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003) Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, 103, 4605-4638.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, and J. Troe (2006) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625-4055.
- Badali, K.M., S. Zhou, D. Aljawhary, M. Antiñolo, W.J. Chen, A. Lok, E. Mungall, J.P.S. Wong, R. Zhao, and J.P.D. Abbatt (2015) Formation of hydroxyl radicals from photolysis of secondary organic aerosol material, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7831-7840.
- Bae, G.N., J.Y. Park, M.C. Kim, S.B. Lee, K.C. Moon, and Y.P. Kim (2008) Effect of light intensity on the ozone formation and the aerosol number concentration of ambient air in Seoul, *Part. Aerosol Res.*, 4, 9-10.
- Becker, K.H. (1996) The European Photoreactor EUPHORE: Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results: Final Report of the EC-Project: Contract EV5V-CT92-0059: Funding Period, January 1993-December 1995.
- Benson, S.W. (1965) Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reactions I, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 972-979.
- Blando, J.D. and B.J. Turpin (2000) Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, 34, 1623-1632.
- Böge, O., A. Mutzel, Y. Iinuma, P. Yli-Pirilä, A. Kahnt, J. Joutsensaari, and H. Herrmann (2013) Gas-phase products and secondary organic aerosol formation from the ozonolysis and photooxidation of myrcene, *Atmos. Environ.*, 79, 553-560.
- Carlton, A.G., B.J. Turpin, H.J. Lim, K.E. Altieri, and S. Seitzinger (2006) Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, 10.1029/2005gl025374.
- Carlvert, J.G., R. Atkinson, K.H. Becker, R.M. Kamens, J.H. Seinfeld, T.J. Wallington, and G. Yarwood (2002) The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press: New York.
- Carter, W.P.L., D.R. Cocker III, D.R. Fitz, I.L. Malkina, K. Bumiller, C.G. Sauer, J.T. Pisano, C. Bufalino, and C. Song (2005) A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation, *Atmos. Environ.*, 39, 7768-7788.
- Chattopadhyay, S., H.J. Tobias, and P.J. Ziemann (2001) A method for measuring vapor pressures of low-volatility organic aerosol compounds using a thermal desorption particle beam mass spectrometer, *Anal. Chem.*, 73, 3797-3803.
- Chen, S. (2014) China to build 'world's largest' smog chamber to solve pollution puzzle, *South China Morning Post*, Retrieved from <http://www.scmp.com/news/china/article/1436336/china-build-worlds-largest-smog-chamber-solve-pollution-puzzle?page=all>.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M.O. Andreae, P. Artaxo, and W. Maenhaut (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173-1176.
- Cocker, D.R., S.L. Clegg, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2001a) The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: alpha-pinene/ozone system, *Atmos. Environ.*, 35, 6049-6072.
- Cocker, D.R., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2001b) State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2594-2601.
- Docherty, K.S., W. Wu, Y.B. Lim, and P.J. Ziemann (2005) Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4049-4059.
- Ehn, M., J.A. Thornton, E. Kleist, M. Sipila, H. Junninen, I. Pullinen, M. Springer, F. Rubach, R. Tillmann, B. Lee, F. Lopez-Hilfiker, S. Andres, I.H. Acir, M. Rissanen, T. Jokinen, S. Schobesberger, J. Kangasluoma, J. Kontkanen, T. Nieminen, T. Kurten, L.B. Nielsen, S. Jorgensen, H.G. Kjaergaard, M. Canagaratna, M. Dal Maso, T. Berndt, T. Petaja, A. Wahner, V.M. Kerminen, M. Kulmala, D.R. Worsnop, J. Wildt, and T.F. Mentel (2014) A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, 506, 476-479.

- El-Sayed, M.M.H., Y. Wang, and C.J. Hennigan (2015) Direct atmospheric evidence for the irreversible formation of aqueous secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 5577-5586.
- Ervens, B., A.G. Carlton, B.J. Turpin, K.E. Altieri, S.M. Kreidenweis, and G. Feingold (2008) Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, *Geophys. Res. Lett.*, 35, 10.1029/2007gl031828.
- Ervens, B. and R. Volkamer (2010) Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8219-8244.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts Jr (1999) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic press.
- Forstner, H.J.L., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene, *Atmos. Environ.*, 31, 1953-1964.
- Forziati, A.F., D.L. Camin, and F.D. Rossini (1950) Density, refractive index, boiling point, and vapor pressure of 8 monoolefin (1-alkene), 6 pentadiene, and 2 cyclo-monoolefin hydrocarbons, *J. Res. Natl. Stand.*, 45, 406-410.
- Fratzke, A.R. and P.J. Reilly (1986) Thermodynamic and kinetic analysis of the dimerization of aqueous glyoxal, *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 775-789.
- Fry, J.L., D.C. Draper, K.C. Barsanti, J.N. Smith, J. Ortega, P.M. Winkler, M.J. Lawler, S.S. Brown, P.M. Edwards, R.C. Cohen, and L. Lee (2014) Secondary organic aerosol formation and organic nitrate yield from NO₃ oxidation of biogenic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11944-11953.
- Fu, T.-M., D.J. Jacob, F. Wittrock, J.P. Burrows, M. Vrekoussis, and D.K. Henze (2008) Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113, 10.1029/2007jd009505.
- Galloway, M.M., P.S. Chhabra, A.W.H. Chan, J.D. Surratt, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, and F.N. Keutsch (2009) Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3331-3345.
- Gardner, S. (2014) LA Smog: the battle against air pollution, Marketplace, Retrieved from <http://www.marketplace.org/topics/sustainability/we-used-be-china/la-smog-battle-against-air-pollution>.
- Geiger, H., J. Kleffmann, and P. Wiesen (2002) Smog chamber studies on the influence of diesel exhaust on photo-smog formation, *Atmos. Environ.*, 36, 1737-1747.
- Glowacki, D.R., J. Lockhart, M.A. Blitz, S.J. Klippenstein, M.J. Pilling, S.H. Robertson, and P.W. Seakins (2012) Interception of Excited Vibrational Quantum States by O₂ in Atmospheric Association Reactions, *Science*, 337, 1066-1069.
- Goldstein, A.H. and I.E. Galbally (2007) Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1514-1521.
- Gong, H.M., A. Matsunaga, and P.J. Ziemann (2005) Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of linear alkenes with NO₃ radicals, *J. Phys. Chem. A*, 109, 4312-4324.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1999) Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104, 3555-3567.
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100, 8873-8892.
- Haagen-Smit, A.J. (1952) Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1342-1346.
- Haagen-Smit, A.J. (1963) Photochemistry and smog, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 13, 444-454.
- Haagen-Smit, A.J., C.E. Bradley, and M.M. Fox (1953) Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2086-2089.
- Hatakeyama, S. and H. Akimoto (1994) Reactions of criegee intermediates in the gas phase, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 503-524.
- Hawkins, J.E. and G.T. Armstrong (1954) Physical and thermodynamic properties of terpenes. III. The Vapor pressures of α -pinene and β -pinene, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3756-3758.
- Hennigan, C.J., M.H. Bergin, A.G. Russell, A. Nenes, and R.J. Weber (2009) Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol in Atlanta, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3613-3628.
- Hess, G.D., F. Carnovale, M.E. Cope, and G.M. Johnson (1992) The evaluation of some photochemical smog reac-

- tion mechanisms - I. Temperature and initial composition effects, *Atmos. Environ.*, 26A, 625-641.
- Hodas, N., A.P. Sullivan, K. Skog, F.N. Keutsch, J.L. Collett, S. Decesari, M.C. Facchini, A.G. Carlton, A. Laaksonen, and B.J. Turpin (2014) Aerosol liquid water driven by anthropogenic nitrate: implications for lifetimes of water-soluble organic gases and potential for secondary organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11127-11136.
- Hong, Y.D., J.S. Han, J.D. Park, D.W. Jung, B.J. Kong, S.Y. Kim, and D.K. Lee (2001) A Study on the High-Ozone Episode and Photochemical Smog (I), National Institute of Environmental Research Report 2001-13-605.
- Huang, R.-J., Y. Zhang, C. Bozzetti, K.-F. Ho, J.-J. Cao, Y. Han, K.R. Daellenbach, J.G. Slowik, S.M. Platt, F. Canonaco, P. Zotter, R. Wolf, S.M. Pieber, E.A. Bruns, M. Crippa, G. Ciarelli, A. Piazzalunga, M. Schwikowski, G. Abbaszade, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, Z. An, S. Szidat, U. Baltensperger, I.E. Haddad, and A.S.H. Prevot (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218-222.
- Hynes, R.G., D.E. Angove, S.M. Saunders, V. Haverd, and M. Azzi (2005) Evaluation of two MCM v3.1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data, *Atmos. Environ.*, 39, 7251-7262.
- Im, Y., M. Jang, and R.L. Beardsley (2014) Simulation of aromatic SOA formation using the lumping model integrated with explicit gas-phase kinetic mechanisms and aerosol-phase reactions, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4013-4027.
- Ip, H.S.S., X.H.H. Huang, and J.Z. Yu (2009) Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophys. Res. Lett.*, 36, 10.1029/2008GL036212.
- Jang, M. and R.M. Kamens (1999) Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of alpha-pinene with ozone, *Atmos. Environ.*, 33, 459-474.
- Jang, M.S., N.M. Czoschke, S. Lee, and R.M. Kamens (2002) Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, 298, 814-817.
- Jang, M.S. and R.M. Kamens (2001) Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3626-3639.
- Jimenez, J.L., M.R. Canagaratna, N.M. Donahue, A.S.H. Prevot, Q. Zhang, J.H. Kroll, P.F. DeCarlo, J.D. Allan, H. Coe, N.L. Ng, A.C. Aiken, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, A.P. Grieshop, A.L. Robinson, J. Duplissy, J.D. Smith, K.R. Wilson, V.A. Lanz, C. Hueglin, Y.L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J.M. Tomlinson, D.R. Collins, M.J. Cubison, E.J. Dunlea, J.A. Huffman, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, P.I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, K. Dzepina, J.R. Kimmel, D. Sueper, J.T. Jayne, S.C. Herndon, A.M. Trimborn, L.R. Williams, E.C. Wood, A.M. Middlebrook, C.E. Kolb, U. Baltensperger, and D.R. Worsnop (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529.
- Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A.S.H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankovich, R. Zenobi, and U. Baltensperger (2004) Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662.
- Kalberer, M., J. Yu, D.R. Cocker, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2000) Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4894-4901.
- Kamens, R.M., M.W. Gery, H.E. Jeffries, M. Jackson, and E.I. Cole (1982) Ozone-Isoprene Reactions - Product Formation and Aerosol Potential, *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 955-975.
- Kamm, S., O. Möhler, K.H. Naumann, H. Saathoff, and U. Schurath (1999) The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol, *Atmos. Environ.*, 33, 4651-4661.
- Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, and J. Wilson (2005) Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.
- Kim, H., B. Barkey, and S.E. Paulson (2010) Real refractive indices of α - and β -pinene and toluene secondary organic aerosols generated from ozonolysis and photo-oxidation, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115,

- 10.1029/2010JD014549.
- Kim, H. and S.E. Paulson (2013) Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene, α -pinene and toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7711-7723.
- Kim, J. (2002) Photochemical Reactions of Real Gas in an Indoor Smog Chamber, M.D. Thesis, Department of Environmental Engineering, The University of Seoul.
- Kim, Y., J.Y. Kim, S.B. Lee, K.C. Moon, and G.N. Bae (2015) Review on the recent PM_{2.5} studies in China, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31, 411-429.
- King, S.M., T. Rosenoern, J.E. Shilling, Q. Chen, and S.T. Martin (2009) Increased cloud activation potential of secondary organic aerosol for atmospheric mass loadings, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2959-2971.
- Kleindienst, T.E., M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, C.W. Lewis, P.V. Bhave, and E.O. Edney (2007a) Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, *Atmos. Environ.*, 41, 8288-8300.
- Kleindienst, T.E., M. Lewandowski, J.H. Offenberg, M. Jaoui, and E.O. Edney (2007b) Ozone-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 10.1029/2006gl027485.
- Kroll, J.H., N.M. Donahue, V.J. Cee, K.L. Demerjian, and J.G. Anderson (2002) Gas-phase ozonolysis of alkenes: Formation of OH from anti carbonyl oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 8518-8519.
- Kroll, J.H., N.L. Ng, S.M. Murphy, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2006) Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1869-1877.
- Kroll, J.H., N.L. Ng, S.M. Murphy, V. Varutbangkul, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2005) Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110, 10.1029/2005JD006004.
- Kulmala, M. (2015) Atmospheric chemistry: China's choking cocktail, *Nature*, 526, 497-499.
- Kwok, E.S.C. and R. Atkinson (1995) Estimation of hydroxyl radical reaction-rate constants for gas-phase organic-compounds using a structure-reactivity relationship-an update, *Atmos. Environ.*, 29, 1685-1695.
- Lai, C.C., B.J. Finlayson-Pitts, and W.V. Willis (1990) Formation of secondary ozonides from the reaction of an unsaturated phosphatidylcholine with ozone, *Chem. Res. Toxicol.*, 3, 517-523.
- Lee, S.-B., G.-N. Bae, Y.-M. Lee, and K.-C. Moon (2013) Wall contamination of teflon bags used as a photochemical reaction chamber of ambient air, *Part. Aerosol Res.*, 9, 149-161.
- Lee, S.-B., G.-N. Bae, Y.-M. Lee, K.-C. Moon, and M. Choi (2010) Correlation between light intensity and ozone formation for photochemical smog in urban air of Seoul, *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 540-549.
- Lee, S., M. Jang, and R.M. Kamens (2004) SOA formation from the photooxidation of α -pinene in the presence of freshly emitted diesel soot exhaust, *Atmos. Environ.*, 38, 2597-2605.
- Li, H., Z. Chen, L. Huang, and D. Huang (2016) Organic peroxides' gas-particle partitioning and rapid heterogeneous decomposition on secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1837-1848.
- Li, H., X. Wang, W. Zhang, Y. Zhang, F. Bi, F. Xia, H. Li, and L. Meng (2014) Progress and prospective of atmospheric photochemical smog chamber simulation study in China, 4th Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, December 10th-13th, Lyon, France.
- Liggio, J., S.-M. Li, and R. McLaren (2005) Reactive uptake of glyoxal by particulate matter, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110, 10.1029/2004JD005113.
- Lim, Y.B., Y. Tan, M.J. Perri, S.P. Seitzinger, and B.J. Turpin (2010) Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10521-10539.
- Lim, Y.B., Y. Tan, and B.J. Turpin (2013) Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8651-8667.
- Lim, Y.B. and B.J. Turpin (2015) Laboratory evidence of organic peroxide and peroxyhemiacetal formation in the aqueous phase and implications for aqueous OH, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12867-12877.
- Lim, Y.B. and P.J. Ziemann (2005) Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9229-9236.
- Lim, Y.B. and P.J. Ziemann (2009a) Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in

- the presence of NO_x , *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 604-619.
- Lim, Y.B. and P.J. Ziemann (2009b) Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x , *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2328-2334.
- Lim, Y.B. and P.J. Ziemann (2009c) Kinetics of the heterogeneous conversion of 1,4-hydroxycarbonyls to cyclic hemiacetals and dihydrofurans on organic aerosol particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8029-8039.
- Limbeck, A., M. Kulmala, and H. Puxbaum (2003) Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 10.1029/2003GL017738.
- Matsunaga, A., K.S. Docherty, Y.B. Lim, and P.J. Ziemann (2009) Composition and yields of secondary organic aerosol formed from OH radical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO_x : Modeling and measurements, *Atmos. Environ.*, 43, 1349-1357.
- Mauldin Iii, R.L., T. Berndt, M. Sipila, P. Paasonen, T. Petaja, S. Kim, T. Kurten, F. Stratmann, V.M. Kerminen, and M. Kulmala (2012) A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide, *Nature*, 488, 193-196.
- Neeb, P., O. Horie, and G.K. Moortgat (1996) Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds, *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, 721-730.
- Ng, N.L., P.S. Chhabra, A.W.H. Chan, J.D. Surratt, J.H. Kroll, A.J. Kwan, D.C. McCabe, P.O. Wennberg, A. Sorooshian, S.M. Murphy, N.F. Dalleska, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2007a) Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5159-5174.
- Ng, N.L., P.S. Chhabra, A.W.H. Chan, J.D. Surratt, J.H. Kroll, A.J. Kwan, D.C. McCabe, P.O. Wennberg, A. Sorooshian, S.M. Murphy, N.F. Dalleska, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2007b) Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5159-5174.
- Ng, N.L., J.H. Kroll, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2007c) Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3909-3922.
- Ng, N.L., A.J. Kwan, J.D. Surratt, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, A. Sorooshian, H.O.T. Pye, J.D. Crouse, P.O. Wennberg, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2008a) Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO_3), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4117-4140.
- Ng, N.L., A.J. Kwan, J.D. Surratt, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, A. Sorooshian, H.O.T. Pye, J.D. Crouse, P.O. Wennberg, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2008b) Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO_3), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4117-4140.
- Nishino, N., J. Arey, and R. Atkinson (2010) Formation yields of glyoxal and methylglyoxal from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, xylenes, and trimethylbenzenes as a function of NO_2 concentration, *J. Phys. Chem. A*, 114, 10140-10147.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1996) Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, 276, 96-99.
- Paulot, F., J.D. Crouse, H.G. Kjaergaard, A. Kurten, J.M. St Clair, J.H. Seinfeld, and P.O. Wennberg (2009) Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene, *Science*, 325, 730-733.
- Paulsen, D., J. Dommen, M. Kalberer, A.S.H. Prévôt, R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner, and U. Baltensperger (2005) Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene- NO_x - H_2O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2668-2678.
- Perri, M.J., Y.B. Lim, S.P. Seitzinger, and B.J. Turpin (2010) Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies, *Atmos. Environ.*, 44, 2658-2664.
- Pitts, J.N. and E.R. Stephens (1978) The pioneers, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 28, 516-517.
- Presto, A.A., K.E. Huff Hartz, and N.M. Donahue (2005) Secondary organic aerosol production from terpene ozonolysis. 1. Effect of UV radiation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7036-7045.
- Presto, A.A., M.A. Miracolo, N.M. Donahue, and A.L. Robinson (2010) Secondary organic aerosol formation

- from high-NO_x photo-oxidation of low volatility precursors: n-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2029-2034.
- Roberts, P.T. and S.K. Friedlander (1976) Photochemical aerosol formation. Sulfur dioxide, 1-heptene, and NO_x in ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 573-580.
- Robinson, A.L., N.M. Donahue, M.K. Shrivastava, E.A. Weikamp, A.M. Sage, A.P. Grieshop, T.E. Lane, J.R. Pierce, and S.N. Pandis (2007) Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315, 1259-1262.
- Rohrer, F., B. Bohn, T. Brauers, D. Brüning, F.J. Johnen, A. Wahner, and J. Kleffmann (2005) Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2189-2201.
- Saathoff, H., O. Moehler, U. Schurath, S. Kamm, B. Dippel, and D. Mihelcic (2003) The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1277-1296.
- Sareen, N., A.G. Carlton, J.D. Surratt, A. Gold, B. Lee, F.D. Lopez-Hilfiker, C. Mohr, J.A. Thornton, Z. Zhang, Y.B. Lim, and B.J. Turpin (2016) Identifying precursors and aqueous organic aerosol formation pathways during the SOAS campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2016, 1-42.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics : from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, New York.
- Seinfeld, J.H. and J.F. Pankow (2003) Organic atmospheric particulate material, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 121-140.
- Shrivastava, M.K., E.M. Lipsky, C.O. Stanier, and A.L. Robinson (2006) Modeling semivolatile organic aerosol mass emissions from combustion systems, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2671-2677.
- Sorooshian, A., S.M. Murphy, S. Hersey, R. Bahreini, H. Jonsson, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2010) Constraining the contribution of organic acids and AMS m/z 44 to the organic aerosol budget: On the importance of meteorology, aerosol hygroscopicity, and region, *Geophys. Res. Lett.*, 37, 10.1029/2010GL044951.
- Spittler, M., I. Barnes, I. Bejan, K. Brockmann, T. Benter, and K. Wirtz (2006) Reactions of NO₃ radicals with limonene and α -pinene: Product and SOA formation, *Atmos. Environ.* 40, 116-127.
- Surratt, J.D., A.W.H. Chan, N.C. Eddingsaas, M.N. Chan, C.L. Loza, A.J. Kwan, S.P. Hersey, R.C. Flagan, P.O. Wennberg, and J.H. Seinfeld (2010) Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 6640-6645.
- Taatjes, C.A., O. Welz, A.J. Eskola, J.D. Savee, A.M. Scheer, D.E. Shallcross, B. Rotavera, E.P.F. Lee, J.M. Dyke, D.K.W. Mok, D.L. Osborn, and C.J. Percival (2013) Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH₃CHOO, *Science*, 340, 177-180.
- Takekawa, H., H. Minoura, and S. Yamazaki (2003) Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 37, 3413-3424.
- Tan, Y., A.G. Carlton, S.P. Seitzinger, and B.J. Turpin (2010) SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, 44, 5218-5226.
- Tan, Y., Y.B. Lim, K.E. Altieri, S.P. Seitzinger, and B.J. Turpin (2012) Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 801-813.
- Tan, Y., M.J. Perri, S.P. Seitzinger, and B.J. Turpin (2009) Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8105-8112.
- Tobias, H.J., P.M. Kooiman, K.S. Docherty, and P.J. Ziemann (2000) Real-time chemical analysis of organic aerosols using a thermal desorption particle beam mass spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 170-190.
- Tobias, H.J. and P.J. Ziemann (2000) Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ in the presence of alcohols and carboxylic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2105-2115.
- Tong, H., A.M. Arangio, P.S.J. Lakey, T. Berkemeier, F. Liu, C.J. Kampf, W.H. Brune, U. Pöschl, and M. Shiraiwa (2016) Hydroxyl radicals from secondary organic aerosol decomposition in water, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1761-1771.
- Turpin, B.J., P. Saxena, and E. Andrews (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34, 2983-3013.
- Virtanen, A., J. Joutsensaari, T. Koop, J. Kannosto, P. Yli-

- Pirila, J. Leskinen, J.M. Makela, J.K. Holopainen, U. Poschl, M. Kulmala, D.R. Worsnop, and A. Laaksonen (2010) An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, 467, 824-827.
- Volkamer, R., F.S. Martini, L.T. Molina, D. Salcedo, J.L. Jimenez, and M.J. Molina (2007) A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 10.1029/2007gl030752.
- Volkamer, R., P.J. Ziemann, and M.J. Molina (2009) Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907-1928.
- Wagner, R., C. Linke, K.-H. Naumann, M. Schnaiter, M. Vragel, M. Gangl, and H. Horvath (2009) A review of optical measurements at the aerosol and cloud chamber AIDA, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110, 930-949.
- Wang, X., T. Liu, F. Bernard, X. Ding, S. Wen, Y. Zhang, Z. Zhang, Q. He, S. Lu, J. Chen, S. Saunders, and J. Yu (2014) Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol formation, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 301-313.
- Wang, Y., H. Kim, and S.E. Paulson (2011) Hydrogen peroxide generation from α - and β -pinene and toluene secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.*, 45, 3149-3156.
- Welz, O., J.D. Savee, D.L. Osborn, S.S. Vasu, C.J. Percival, D.E. Shallcross, and C.A. Taatjes (2012) Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂, *Science*, 335, 204-207.
- Wu, S., Z. Lu, J. Hao, Z. Zhao, J. Li, H. Takekawa, H. Minoura, and A. Yasuda (2007) Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber, *Adv. Atmos. Sci.*, 24, 250-258.
- Yu, J.Z., D.R. Cocker, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1999) Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 34, 207-258.
- Zhang, Q., J.L. Jimenez, M.R. Canagaratna, J.D. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M.R. Alfarra, A. Takami, A.M. Middlebrook, Y.L. Sun, K. Dzepina, E. Dunlea, K. Docherty, P.F. DeCarlo, D. Salcedo, T. Onasch, J.T. Jayne, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama, N. Takegawa, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, P. Williams, K. Bower, R. Bahreini, L. Cottrell, R.J. Griffin, J. Rautiainen, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, and D.R. Worsnop (2007) Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 10.1029/2007gl029979.
- Zhou, X. and K. Mopper (1990) Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1864-1869.
- Ziemann, P.J. (2002) Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of O₃ with cyclohexene and homologous compounds, *J. Phys. Chem. A*, 106, 4390-4402.