Int. J. Highw. Eng. Vol. 22 No. 5 : 25-35 OCTOBER 2020
https://doi.org/10.7855/IJHE.2020.22.5.025

도로변 미세먼지 환경구현을 위한 소규모 챔버 기초 연구

Preliminary Study on Small-Scale Environment Chambers for Simulating Formation of Fine Particulate Matter at Roadsides

박 태 현	Park, Taehyun	한국외국어대학교 환경학과 박사과정 (E-mail : tpark@hufs.ac.kr)
반 지 희	Ban, Jihee	한국외국어대학교 환경학과 박사과정 (E-mail : ban@hufs.ac.kr)
이 태 형	Lee, Taehyoung	한국외국어대학교 환경학과 교수 (E-mail : thlee@hufs.ac.kr)
이 종 원	Lee, Jong Won	정회원 · 한국건설기술연구원 복합신소재연구센터 박사후연구원 (E-mail : asca28@kict.re.kr)
이 상 혁	Lee, Sang Hyuk	정회원 · 한국건설기술연구원 복합신소재연구센터 수석연구원 (E-mail : sanghyuklee8612@gmail.com)
박 희 문	Park, Hee Mun	정회원 · 한국건설기술연구원 복합신소재연구센터 연구위원 ·교신저자 (E-mail : hpark@kict.re.kr)

ABSTRACT

PURPOSES : A pilot experimental study on the formation of fine particulate matter through photochemical reactions using precursor gas species (volatile organic compounds (VOCs), NH_3, SO_2, and NOx) was conducted to evaluate the large-scale environment chamber for investigating the pathway of aerosol formation and the subsequent assessment techniques used for reducing fine particulate matter. Two small-scale environment chambers (one experimental group and one control group), each with a width, depth, and height of 3 m, 2 m, and 2.3 m, respectively, were constructed using ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) films.

METHODS : The initial conditions of the fine particles and precursor gases (NOx and VOCs) for the small-scale environment chamber were set up by injecting diesel vehicle exhaust. NH_3 and H_2O_2 were added to the small-scale environment chamber for the photochemical reaction to form organic and inorganic aerosols. The gas phase of the VOCs and the chemical compositions of aerosols were investigated using a proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer and the aerodyne high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer at 1 and 10 s time resolutions, respectively. Gas phases of NO and NO_2 were measured using Serinus 40 NOx at a 20 s time resolution.

RESULTS : The small-scale environment chambers built using ETFE films were proved to supply sufficient natural sunlight for the photochemical reaction in the environment chambers at an average of approximately 89% natural sunlight transmission at 300–1000 nm. When the intermediates of NH_3 and H_2O_2 for the atmospheric chemical reaction were injected for the initial condition of the small-scale environment chamber, nitrate and ammonium in the experimental group increased to 4747% and 1837%, respectively, compared to the initial concentrations (5.4 μg/m^3 of nitrate and 5.2 μg/m^3 of ammonium), indicating the formation of secondary inorganic aerosols of ammonium nitrate (NH_4NO_3). This implies that it is necessary to inject intermediates (NH_3 and H_2O_2) for the formation of fine particulate matter when simulating the atmospheric photochemical reaction for assessing the environment chamber.

CONCLUSIONS : This study has shown that small-scale environment chambers can simulate the atmospheric photochemical reaction for the reduction of fine particulate matter and the formation of the aerosol pathway. The results of this study can be applied to prevent time and economic losses that may be incurred in a full-scale environment chamber.

Keywords
Environment chamber, Smog chamber, Submicron particle formation, Photochemical reaction

Corresponding Author : Park, Hee Mun, Research Fellow
Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, 283, Goyangdae-ro, Ilsanseo-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, 10223, Korea
Tel : +82.31.910.0323 Fax : +82.91.910.0749
E-mail : hpark@kict.re.kr

International Journal of Highway Engineering
http://www.ksre.or.kr/
ISSN 1738-7159 (Print)
ISSN 2287-3678 (Online)
Received Jun. 22. 2020 Revised Jun. 24. 2020 Accepted Jul. 30. 2020

1. 서론

도로변 유동인구 밀집 지역의 초미세먼지(Particulate matter, $PM_{2.5}$)는 이동오염원 운행에 따른 비산먼지 뿐만 아니라 이동오염원에서 배출된 가스상 전구물질과 이동오염원 엔진의 불완전 연소과정에서 직접 배출된 $PM_{2.5}$ 등 복합적인 원인으로 발생한다(Sun et al., 2016; Shirmohammadi et al., 2017; Wong et al., 2019). 또한, 인체에 대한 유해성이 높아 미국, 유럽연합에서는 이에 대한 관리를 강화하기 위해 대기환경기준항목을 PM_{10}에서 $PM_{2.5}$로 변경하여 시행하고 있다(Oravisjärvi et al., 2003; Mugica et al., 2009).

도로변 초미세먼지는 버스정류장, 보도와 같이 사람이 머물거나 활동하는 환경에서 발생하기 때문에 인체에 직접적으로 악영향을 줄 수 있다(Khan et al., 2010). 도로변 초미세먼지를 저감하기 위해서는 초미세먼지의 구성성분과 생성 및 성장 과정 등 다양하고 정확한 정보가 제시되어야 하고, 도로변에서 직접 또는 간접적으로 초미세먼지를 저감할 수 있는 기술이 적용되어야 한다. 하지만 지금까지 도로변 초미세먼지의 저감은 초미세먼지 분석기술의 제한성으로 인해 이온 성분분석과 금속 성분분석에 대해서만 주로 진행되었으며(Shakya et al., 2017; Talbi et al., 2018; Guang et al., 2019), 이는 도로변 초미세먼지의 특성에 대한 정확한 정보를 제공하지 못하여 실효성 있는 저감기술을 도출하는데 한계로 작용한다. 또한, 개방된 공간에서 운행하는 이동오염원으로부터 배출된 가스상 전구물질과 초미세먼지는 일반 대기조건(자외선, 온도, 습도 등)에서 다양한 과정(gas to particle conversion, particle coagulation, particle growth) 등을 통해 초미세먼지의 발생 및 성장이 계속하여 이루어지기 때문에 초미세먼지 저감기술의 정량적 성능 평가 수행이 사실상 불가능하다(Li et al., 2017; Kaltsonoudis et al., 2019).

따라서 도로변 초미세먼지 저감기술의 정량적 평가를 위해서는 자외선, 온도, 습도, 가스상 전구물질, 직접 배출되는 초미세먼지를 생성 및 제어 등이 가능한 스모그 챔버 구축이 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 도로변 초미세먼지 저감기술의 정량적 평가를 위한 스모그 챔버를 small-scale로 제작하여, 스모그 챔버 내 시험환경 조성을 위한 초미세먼지 생성 가능성 유무를 평가하였다.

2. 연구배경 및 목적

2.1. 연구배경이론

2.1.1. 스모그 챔버

초미세먼지는 SO_X, NO_X, VOC_S, NH_3, O_3 등의 물리·화학적 반응에 의해 생성된 2차 유기입자(Secondary Organic Aerosol, SOA)와 2차 무기입자(Secondary Inorganic Aerosol, SIA)가 대부분을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(Jimenez et al., 2009; Zhang et al., 2011; Huang et al., 2014). 하지만 SOA의 생성과정 및 변환 메커니즘은 현재까지 충분히 규명되지 못하는데, 이는 일반 대기의 경우 자연토양에서의 질소 배출(biogenic soil N emission), 지역 오존생성, 자연 산림에서의 NO 및 N_2O 생성, 온도 및 기후 등의 외부변화를 계속해서 수반하기 때문이다(Li et al., 2017; Kaltsonoudis et al., 2019). 따라서 SOA의 생성과정 및 변환 메커니즘을 규명하기 위해서는 밀폐 시스템의 대기를 모사할 수 있는 연구시설인 스모그 챔버(smog chamber)가 필요하다.

2.1.2. 화학반응 개요

스모그 챔버 내에서 화학적 반응에 의해 생성되는 초미세먼지는 크게 SOA와 SIA로 구분된다. 선행연구에 따르면 스모그 챔버에서의 SOA생성은 크게 3가지 형태로 보고되고 있다(Lim et al., 2016). Fig. 1과 같이, 첫 번째는 기체 상태에서 대기산화물(OH radical, NO_3 radical, O_3)과 반응하여 생성된 반 휘발성 기체상 생성물이 기체-입자 분배(gas-particle partitioning) 과정을 거쳐서 입자화되는 것이다(Fig. 1(a)). 두 번째는, 이미 존재하고 있는 에어로졸 표면에서 acid catalyzation을 거쳐 분자량이 100~1000 범위로 큰 oligomer 입자로 되는 것이다(Fig. 1(b)). 세 번째는, 대기에서 많이 존재하는 수용성 유기화합물(Water Soluble Organic Compounds, WSOCs)이 구름/안개 액적이나 수분을 함유한 초미세먼지에 용해된 후 액상에서 화학반응(aqueous chemistry, 예: OH 반응, acid catalyzation)을 통해 입자화되는 것이다(Fig. 1(c)).

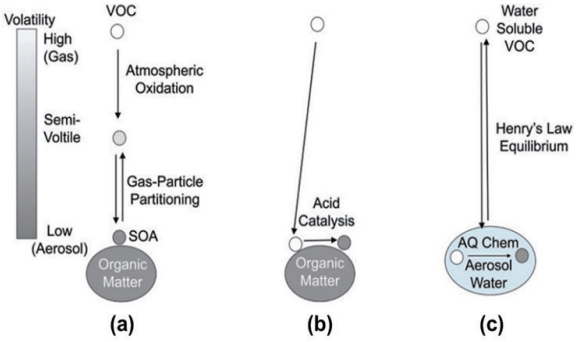


Fig. 1 Three type of SOA formations ((a) Gas-particle partitioning of SOA, (b) heterogeneous reactions on aerosol surface, (c) aqueous chemistry)(Reproduced from Lim et al., KOSAE, 2016)

일반 대기조건 모사를 위한 스모그 챔버에서의 SIA생성은 NOX, SOX, NH_3와 같은 가스상 전구물질이 화학반응을 통하여 생성된다(Squizzato et al., 2013; Huang et al., 2014; Lim et al., 2016). 일반 대기 중에 존재하는 대표적인 SIA는 NH_4NO_3와 $(NH_4)_2SO_4$가 있으며, 낮 시간의 도로변의 경우 이동오염원에서 주로 배출되는 NO_X에 의해 생성되는 NH_4NO_3가 지배적인 것으로 보고되고 있다 (Li et al., 2016; Ge et al., 2017). 낮 시간의 NH_4NO_3의 생성은 NO_X의 산화 과정에서 시작된다(Nowak et al., 2010). 이동오염원과 같이 NO_X 배출원에서 배출된 NO가 대기 중에서 O_3과 결합하여 NO_2를 형성하고, 형성된 NO_2와 대기 중의 OH radical과 반응하여 HNO_3를 형성한다. 이렇게 형성된 HNO_3는 NH_3와 결합하여 SIA인 NH_4NO_3를 형성한다.

2.2. 연구 방법

2.2.1. Small-scale의 스모그 챔버

스모그 챔버는 연구 목적에 따라서 다양한 재질과 크기로 제작된다(Tobias and Ziemenn, 2000; Jang et al., 2002; Claeys et al., 2004; Docherty et al., 2005; Paulot et al., 2009; Surratt et al., 2010). 본 연구에 사용된 small-scale 스모그 챔버는 너비 3m, 깊이 2m, 높이 2.3m로 제작된 철재 프레임 내측에 ETFE (Ethylene Tetra Fluoro Ethylene)막을 설치하여 제작되었다(Fig. 2(a)).

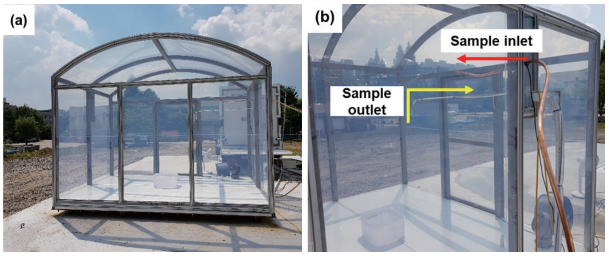


Fig. 2 Small-scale smog chamber(a), and inserted the sample inlet and outlet to inside smog chamber(b)

ETFE막은 매우 가볍고 강도가 높은 장점이 있어서 스모그 챔버 지붕에 설치하여도 안정성이 확보되며, 고정성의 물질인 유리에 비하여 유연성을 지니고 있어서 지진 및 강풍에 따른 잠재적 피해로부터 안전하다. 내화성과 방오성 및 보수성을 지니고 있어 장기간 외부에 방치되어도 오염이 적으며, 여름철 고온이나 강풍 또는 외부 충격에 파손되어도 보수가 용이하여 경제적인 이점이 있다(Fahlteich et al., 2017; Lamnatou et al., 2018) 설치된 ETFE 막은 철재 프레임에 고정하여 진동에 의한 정전기 발생을 최소화하였다. 제작된 스모그 챔버는 실제 태양광을 사용하는 실외 챔버로 제작되었으며, 실외 챔버의 특성상 외부 기상요인의 영향을 많이 받는다. 그 중 광원이 가장 중요하며, 이를 위해 스모그 챔버 내의 광화학반응을 모사하기 위해서는 높은 수준의 태양광 투과율이 요구된다. ETFE막은 투명도가 높아서 광화학반응에 필요한 태양광의 투과율이 기타 재질보다 매우 뛰어나기 때문에 스모그 챔버 막으로 사용이 가능할 것으로 판단된다(Fig. 3). 스모그 챔버 전면부에는 한 개의 여닫이문을 설치하여 내부 출입이 가능하게 제작되었으며, 여닫이문 기준으로 양쪽 옆면 중앙에 시료 주입과 채취를 위한 3개의 시료 채취구가 위치하고 있다(Fig. 2(a)).

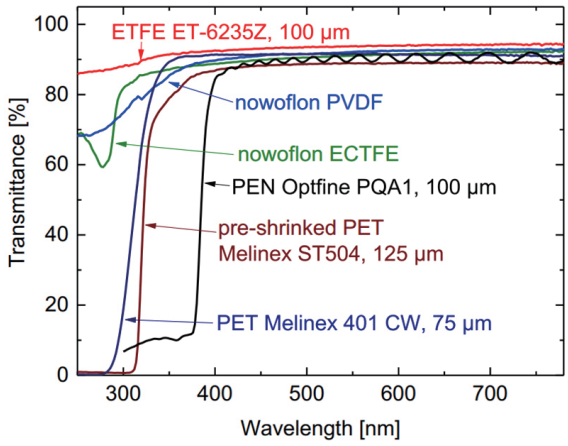


Fig. 3. Transmittance by the Difference in Films (Reproduced from Fahlteich et al., 2017)

2.2.2. Small-scale 스모그 챔버 검증을 위한 실험 구성

도로변 초미세먼지 저감기술의 평가와 시험을 위해서는 외부환경이 차단된 제한 조건 하에서 초미세먼지를 주입하여 시험을 진행해야 하며, 시험환경 조성을 위해서는 스모그 챔버 내 초미세먼지를 생성할 수 있는 방법이 필요하다. small-scale 스모그 챔버를 이용하여 초미세먼지 저

Fig. 4 The location of experiment site (Yellow star). The two of smog chamber installed at the Korea institute of civil engineering and building technology (KICT). (The image from Google Earth)

감 기술을 시험하기 위한 대기환경조성 가능 여부를 파악하기 위하여 동일한 크기(너비 3m, 깊이 2m, 높이 2.3m)의 스모그 챔버 2(실험군, 대조군)를 한국건설기술연구원(37.669°N, 126.739°E) 내 야외 실험부지에 설치하였다(Fig. 4). 스모그 챔버가 설치된 실험부지 주변에는 왕복 6차선 도로와 대형 주차장이 위치하고 있어서 이동오염원에서 배출된 대기오염물질이 스모그 챔버 주변에 분포할 수 있다.

동일한 크기로 제작된 두 개의 스모그 챔버 측면에 위치한 시료 유·출입구에 자동차 배기가스 주입과 광화학반응 후의 분석시료를 채취하기 위한 시료 추출관을 설치하였다(Fig. 2(b)). 자동차 배기가스 주입은 외경 0.9525mm 동관을 스모그 챔버 내부 4분의 1지점에 삽입하였으며, 시료추출을 위한 추출관은 외경 0.635mm의 스테인리스 관과 PTFE(PolyTetraFluoroEthylen) 관을 스모그 챔버 중앙까지 삽입하였으며, 이를 통해 각각 입자상 물질과 가스상 물질을 추출하였다. 스모그 챔버로 주입된 자동차 배기가스와 계속적으로 진행되는 화학반응을 보다 안정적으로 진행하기 위하여 스모그 챔버 내에 소형 공기 순환기를 설치하여 내부의 공기가 균일하게 분포할 수 있도록 공기를 순환시켰다.

2.3. 측정 방법

스모그 챔버에서 추출된 시료는 실시간으로 분석되며, 측정에 사용된 장비와 분석 항목을 Table 1에 나타냈다. 분석 물질 중 NO_X (NO, NO_2)의 경우 두 대의 동일한 장비를 활용하여 각 스모그 챔버에서 계속적으로 시료를 채취하였지만, HR-TOF-AMS와 PTR-TOF-MS의 경우 각 한 대의 장비를 사용하여 2분 간격으로 실험군과 대조군을 교차하여 채취 및 분석하였다. 분석 장비 별 측정방법에 대한 내용은 아래에 설명하였다.

Table 1. List of Instruments for Measuring Particle, Gases, and Irradiance

Instruments	Measurement species	Sampling time (second)
SILVER-Nova Super Range TE Cooled Spectrometer	Irradiance	-
High Resolution Time-Of-Flight Mass Spectro meter (HR-TOF-AMS)	Organics, nitrate, sulfate, ammonium	10
Serinus 40 NOx	NO, NO_2, NOx	20
Proton-Transfer-Reaction Time-Of-Flight Mass Spectrometer (PTR-TOF-MS)	Anthropogenic VOCs (Benzene, Toluene, Styrene, Xylene+Ethylbenzene) Oxygenated VOCs (Formaldehyde, Acetonitrile, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Acetic acid, Methyl ethyl ketone)	1

2.3.1. 외부 광원(태양광) 투과율

초미세먼지 저감기술 평가를 위한 스모그 챔버 내 시험환경은 광화학 반응을 통해 초미세먼지 생성이 가능하여야 한다. 따라서 스모그 챔버 내 광화학 반응여부가 중요하다. 광화학 반응은 화학물질이 특정 파장영역대에서 반응하기 때문에 외부 광원(태양광)이 스모그 챔버의 ETFE 막을 투과하여야 한다. 외부 광원(태양광)의 스모그 챔버에 사용된 ETFE막의 파장 별 투과율(200~1000nm)을 SILVER-Nova Super Range TE Cooled Spectrometer (StellarNet, INC., USA)를 이용하여 측정하였다.

2.3.2. 초미세먼지($PM_{1.0}$) 내 화학적 성분

초미세먼지($PM_{1.0}$)의 화학적 성분 분석은 High Re-solution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)가 이용되었다(DeCarlo et al., 2006). HR-ToF-AMS에 대한 자세한 설명은 많은 논문에서 찾을 수 있다(Jayne et al., 2000; Jimenez et al., 2003; DeCarlo et al., 2006; Drewnick et al., 2006; Canagaratna et al., 2007; Lee et al., 2015, Park et al., 2020). 측정방법을 간략히 설명하면, 대기 중 공기와 미세입자가 100μm 임계 오리피스를 통해 1.5cm^3/sec 유량으로 HR-ToF-AMS로 유입되고, 공기역학적 렌즈를 통과하며 빔과 같이 연속적인 형태를 유지하며 Vaporizer에 충돌하여 내화성이 낮은 미세입자(Non-Refractory PM_1; NR-PM_1)만 기화된다. 기화된 미세입자는 필라멘트에서 70eV로 방사된 전자와 충돌하며 이온화되고 비행시간 질량분석기(time of flight mass spectrometer)에서 운영 조건에 따라서 V 또는 W 모양을 가지고 이동하게 되며 MCP(Multi-Channel Plate, Photonis, U.S.A)를 통해 검출된 후 디지털 신호로 변환된다(Drewnick et al., 2005; DeCarlo et al., 2006). 본 연구에서는 비행시간 질량분석기의 V-mode만을 사용하였다. 취득된 자료는 HR-ToF-AMS의 자료 처리 소프트웨어인 SeQUential Igor data RetRiEvaL(Squirrel version 1.62G)과 Peak Integration by Key Analysis (PIKA version 1.22G)를 사용하여 분석되었다.

2.3.3. 가스상 전구물질

스모그 챔버 내 NO_X (NO, NO_2)는 Serinus 40(Ecotech,

Australia)를 사용하여 화학발광법(chemiluminescence)으로 분석되었다. VOCs는 Proton-Transfer-Reaction Time-Of-Flight Mass Spectrometer(PTR-TOF-MS, Ionicon, Austria)를 이용하여 분석하였다. PTR-ToF-MS는 H_3O^+와 VOCs 사이에서 양자 전이 반응(proton transfer reaction)을 통해 VOCs를 이온화하여 비행시간(Time-of-Flight) 질량분석기로 분석된다. 측정 질량 범위는 m/z 1에서 m/z 800 범위의 이온을 대상으로 분석하였다. 분석된 VOCs 결과는 Anthropogenic VOCs(AVOCs; Benzene, Toluene, Styrene, Xylene+Ethyl benzene)와 Oxygenated VOC(OVOCs; Formaldehyde, Acetonitrile, Acetaldehyde, Formic acid, Acetone, Acetic acid, Me-thyl ethyl ketone)로 그룹화한 후 합산하여 해석하였다.

2.4. 연구 구성

초미세먼지 저감기술 시험을 위한 스모그 챔버 내 시험 환경 조성 가능 여부를 확인하기 위한 광화학 반응 실험은 크게 3가지의 실험방법으로 진행되었으며, Table 2에 각 실험 조건을 나타냈다.

Table 2. The Conditions of Each Experiment for Producing Submicron Particle Using Small-scale Smog Chamber

Case	Experiment start time	Conditions	
		Sample	Reference
1	10:40	• Injected car emissions	• Installed light shield • Injected car emissions
2	11:06	• Injected car emissions • Injected NH_3 and H_2O_2	• Installed light shield • Injected car emissions • Injected NH_3 and H_2O_2
3	15:35	• Injected car emissions • Injected NH_3	• Injected car emissions • Injected H_2O_2

실험 1과 실험 2에서는 광화학반응 모사 여부를 확인하기 위하여 대조군으로 사용되는 1개의 스모그 챔버에 차광막을 설치하여 태양광이 유입되는 것을 막아서 광화학반응을 제한하였으며, 실험군으로 사용되는 다른 1개의 스모그 챔버에는 차광막을 미설치하여 광화학반응이 일어나도록 하였다(Fig. 5).

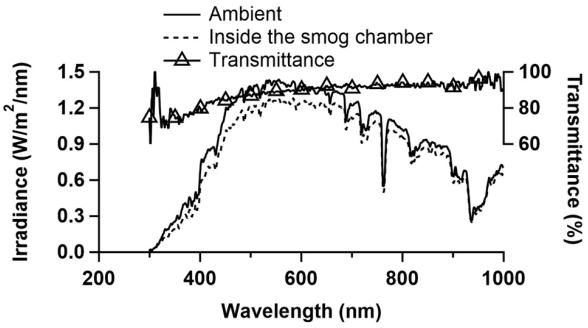
Fig. 5 Two of the small-scale smog chambers. One of the smog chambers(right side) covered with the light shield for a limit photochemical reaction

실험 1은 실험군과 대조군에 자동차 배기가스만 주입하여 스모그 챔버에서 광화학반응으로 초미세먼지의 생성 여부 실험을 진행하였다. 실험 2는 자동차 배기가스 외에 광화학반응에 필요한 중간매개체(가스상 전구물질 - NH_3, 산화제 - H_2O_2)를 실험군과 대조군에 주입하여 실험을 진행하였다. 실험 3은 실험군과 대조군 모두 광화학반응을 할 수 있도록 외부 광원을 제한하는 차광막을 설치하지 않고 실험2에 사용된 중간매개체를 실험군에는 NH_3만 주입하고, 대조군에 H_2O_2만 주입하여 스모그 챔버에서 초미세먼지 생성에 결정적인 역할을 하는 중간매개체를 확인하는 실험을 진행하였다.

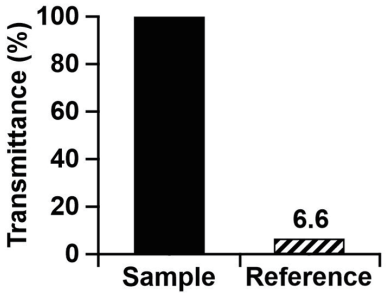
3. 결과 및 고찰

3.1. ETFE막의 외부 광원(태양광) 투과율

야외에서 측정된 파장영역별 일사량과 스모그 챔버 내에서 ETFE막을 투과하고 측정된 일사량과 비교하여 투과율을 Fig. 6에 나타냈다.



(a)



(b)

Fig. 6 The transmittance of small-scale smog chamber made with ETFE film (a), and comparison of transmittance between sample and reference smog chambers (b) (The reference smog chamber was covered with the light shield)

ETFE막의 투과율은 야외 측정 대비 전체 파장 영역(300~1000nm)에서 평균 약 89%로 관측되었다(Fig. 6(a)). 200~300nm 사이의 파장 영역에서는 야외와 스모그 챔버 내부 모두 검출한계로 인해 관측되지 않았다. 300~330nm

사이의 파장 영역에서는 측정값이 0.1W/m²/nm으로 매우 낮아서 다른 파장 영역 대비 투과율의 변동이 크지만, 이는 낮은 관측 값에 상대적으로 높은 불확도로 인한 결과로 판단된다. 광화학반응 실험의 비교를 위해 광화학반응을 제한한 대조군(Reference)의 일사량 투과율은 실험군(Sample) 대비 6.6%의 투과율로 관측되었다(Fig. 6(b)). 이는 차광막을 설치한 대조군에 대부분의 태양광이 투과하지 못하여 광화학반응이 제한될 수 있다는 것을 의미한다.

3.2. 스모그 챔버 검증을 위한 광화학 반응 실험

3.2.1. 실험 1(실험군, 대조군 - 자동차 배기가스)

실험 1은 실험군과 대조군 모두 자동차 배기가스만을 주입하여 실험을 진행하였다(Table 2). 실험군과 대조군의 초기농도를 Table 3에 나타냈다.

Table 3. The Initial Concentrations of Case 1

Speices	Case 1	
	Sample	Reference
Organics (μg/m³)	15.63	16.59
Nitrate (μg/m³)	0.31	0.33
Sulfate (μg/m³)	7.11	7.36
Ammonium (μg/m³)	2.20	2.21
AVOCs (ppbv)	14.87	13.50
OVOCs (ppbv)	187.91	172.27
NO (ppmv)	3.08	4.13
NO_2 (ppmv)	0.13	0.15
NOx (ppmv)	3.21	4.28

자동차 배기가스만을 주입한 실험 1 사례에서는 실험군과 대조군을 비교하였을 때, $PM_{1.0}$의 농도의 경우 초기농도 대비 전반적으로 감소하는 것으로 관측되었다(Fig. 7). 실험군에서 약간의 질산염 농도 증가(약 0.1μg/m³)가 관측되었지만(Fig. 7(a)), 매우 적은 수준의 농도 증가로 큰 의미를 부여하기 힘든 것으로 판단된다. $PM_{1.0}$의 성분들이 초기농도 대비 감소한 이유는 광화학반응에 의한 생성률보다 다른 요인에 의한 감소율이 크기 때문이다. 첫 번째 이유는, 스모그 챔버의 반응백이 외부 요인(바람, 진동 등)에 의해 정전기가 발생하여 스모그 챔버 내 존재하는 $PM_{1.0}$들이 반응백 벽면에 부착되어 wall-loss에 의해 감소한 것으로 사료된다(Trump et al., 2016; Wang et al., 2018). 두 번째 이유는 스모그 챔버 전면에 설치된 출입문의 접촉면이 제대로 밀폐되지 않아서 시료 포집으로 인해 비워지는 스모그 챔버 내부의 부피만큼 외부 공기의 유입되어 내부의 농도를 희석한 것으로 판단된다. NO_X(= NO + NO_2)의 경우, 실험군과 대조군에서 모두 감소하는 것으로 관측되었다(Fig. 7). 하지만 실험군과 대조군의 NO와 NO_2의 감소율과 증가율은 서로 상이하다. 실험군의 경우 광화학반응에 의해 NO가 NO_2로 산화되어 NO 감소율이 대조군보다 크고, NO_2의 증가율이 높은 것으로 관측되었다. 이는 대조군에 설치한 차광막으로 인해 대조군의 경우 NO의 광화학반응이 제한되어 NO_2로 산화되지 못하였지만, 실험군의 경우 스모그 챔버 내에서 발생한 광화학반응에 의해 NO에서 NO_2로 산화된 것으로 판단된다. 전환된 NO_2는 OH radical과 결합하여 HNO_3로 전환되었는지 확인하지 못했지만(HNO_3 미측정), 질산염의 증가율로

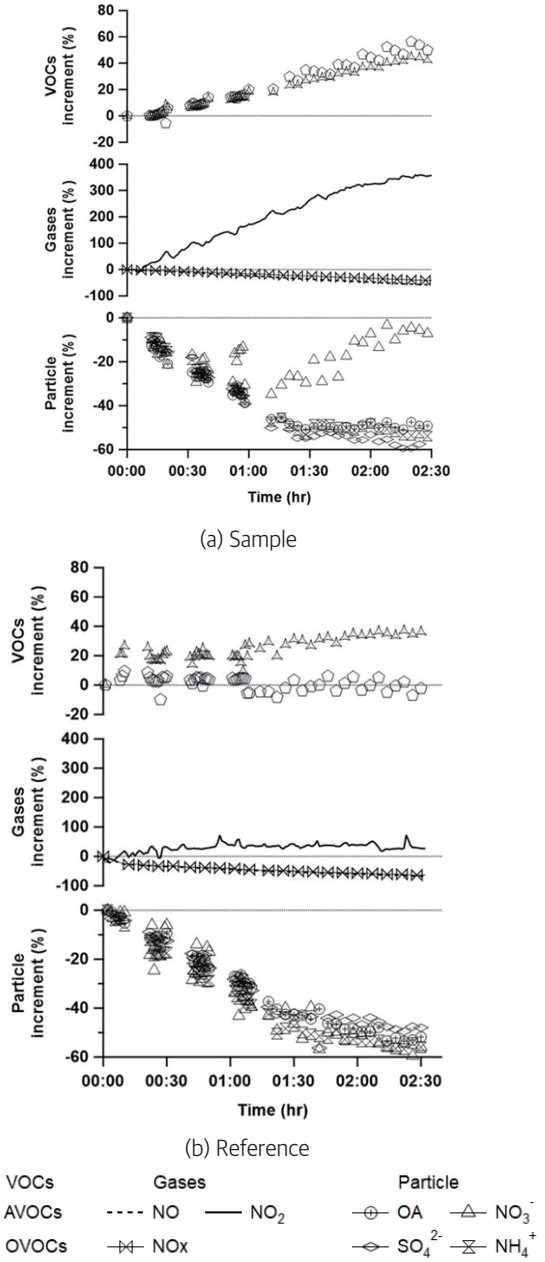


Fig. 7 The increments of particle, gases, and VOCs during the case 1 experiment. The case 1 started at 10:40 ((a) injected the car emission only, (b) injected the car emission and covered with the light shield)

비추어 보았을 때 질산염의 생성까지 유도되지 못한 것으로 판단된다.

OVOCs의 경우 실험군에서 지속적으로 증가하는 것으로 관측되었는데(Fig. 7(a)), 이는 다른 VOCs들이 광화학반응에 의해 OVOCs로 산화됐기 때문이다. 대조군의 OVOCs는 NO_X와 마찬가지로, 차광막으로 인해 제한된 광화학반응으로 다른 VOCs들이 OVOCs로 전환되지 못한 것으로 판단된다. AVOCs의 경우 최초 주입된 농도보다 증가한 것으로 관측되었는데, AVOCs는 배출원에서 직접적으로 배출되는 물질이기 때문에 스모그 챔버 내부에서 생성된 것보다 스모그 챔버 주변에 위치한 도로와 주차장을 이용하는 이동오염원에서 배출된 대기오염물질을 포함하고 있는 외부 공기의 유입으로 인해 농도가 증가한 것으로 판단된다.

3.2.2. 실험 2(실험군, 대조군-자동차 배기가스+H_2O_2+ NH_3)

실험 2는 자동차 배기가스와 함께 광화학반응에 필요한 중간매개체(가스상 전구물질-NH_3, 산화제-H_2O_2)를 실험군과 대조군 두 곳에 주입하여 실험을 진행하였으며(Table 2), 초기농도를 Table 4에 나타냈다.

Table 4. The Initial Concentrations of Case 2

Speices	Case 2	
	Sample	Reference
Organics (μg/m^3)	9.61	10.36
Nitrate (μg/m^3)	5.43	5.27
Sulfate (μg/m^3)	5.21	5.24
Ammonium (μg/m^3)	3.80	3.73
AVOCs (ppbv)	27.10	26.42
OVOCs (ppbv)	237.44	227.38
NO (ppmv)	1.31	1.32
NO_2 (ppmv)	0.11	0.17
NOx (ppmv)	1.42	1.49

자동차 배기가스와 함께 중간매개체인 NH_3와 H_2O_2를 주입한 실험 결과, 실험군의 경우 계속적인 광화학반응에의하여 $PM_{1.0}$의 화학성분 중 질산염, 암모늄, 유기미세입자가 급격히 증가하였다(Fig. 8(a)). 유기미세입자의 경우 휘발성 유기화합물이 공급된 H_2O_2에서 발생하는 OH radical과 스모그 챔버 내의 O_2와 결합하여 RO_2를 형성하고, 계속된 산화에 의해 유기미세입자 형성까지 진행되어 농도가 증가한 것으로 판단된다(Fig. 8). 실험군의 질산염과 암모늄의 경우도 광화학반응이 계속적으로 진행되어 미세입자 생성으로 농도가 대폭 증가한 것으로 관측되었는데, 이는 유기미세입자의 생성과는 조금 다른 기작에 의해 생성된 것으로 판단된다.

유기미세입자의 경우 휘발성 유기화합물(가스상 유기물)과 산화제가 결합하여 미세입자를 생성하지만, 질산염과 암모늄의 경우는 산화제 이외에 두 성분(HNO_3, NH_3)이 함께 존재해야만 발생된다(Squizzato et al., 2013; Seinfeld and Pandis, 2016). 질산염의 생성은 가스상 전구물질인 NO_X(NO, NO_2)에서 시작한다(Seinfeld and Pandis, 2016). 자동차 배기가스에서 배출된 NO는 O_3와 결합하여 NO_2를 생성하고 배출원에서 직접 배출되었거나

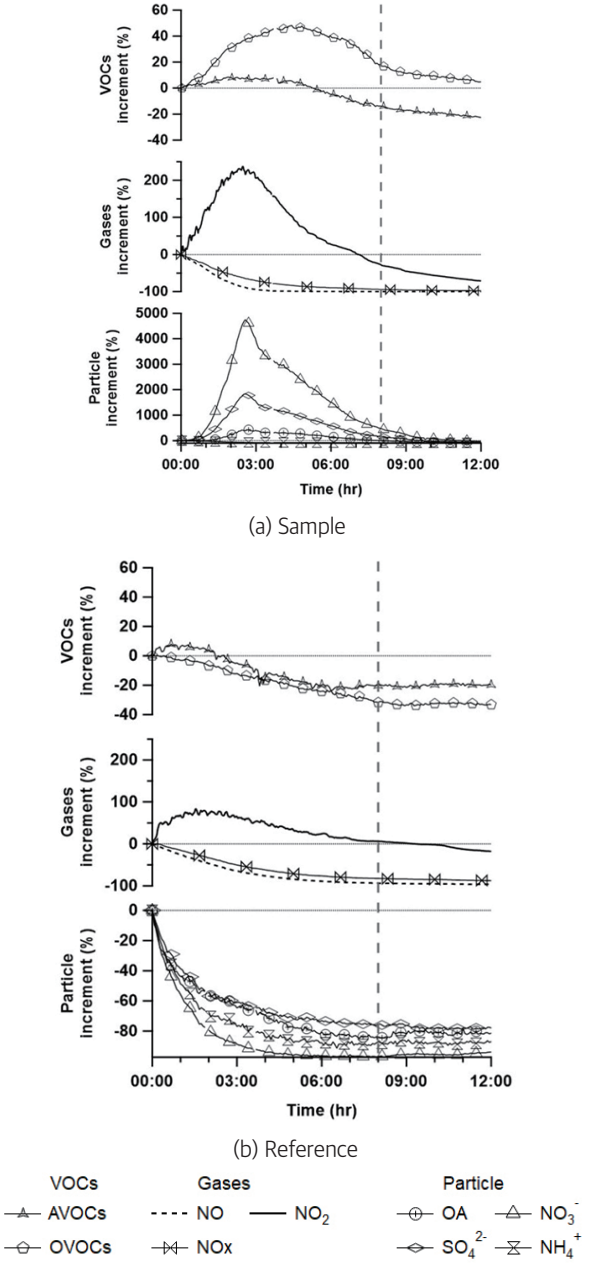


Fig. 8 The increments of particle, gases, and VOCs during the case 2 experiment. The case 2 started at 11:06 ((a) injected the car emission, NH_3, and H_2O_2, (b) injected the car emission, NH_3, and H_2O_2 and covered with the light shield. The gray dash line in the figure is the sunset time)

산화에 의해 생성된 NO_2는 대기 중의 OH(공급된 H_2O_2에서 발생한 OH)와 결합하여 HNO_3로 산화된다. HNO_3에서 질산염으로의 전환(미세입자의 생성)은 일반적인 산화 과정에서 발생될 수 없으며 가스상 전구물질인 NH3와 결합을 통해 입자 형태의 NH_4NO_3로 전환될 수 있다. 따라서 실험 1에서 발생되지 않았던 NH_4NO_3의 생성은 실험 2에서 H_2O_2와 NH_3의 주입으로 인해 최종적으로 NH_4NO_3의 생성까지 유도될 수 있었으며, 이는 도로변 초미세먼지 저감기술의 평가를 위한 실험방법을 계획함에 있어서 일반 대기 광화학반응을 모사에 필요한 중간매개체(NH_3, H_2O_2 등)의 주입이 필요함을 시사한다.

대조군의 경우 중간매개체인 NH_3와 H_2O_2를 주입하여도 실험 1의 결과와 마찬가지로 차광막에 의해 광화학반응이 제한되어 시간이 흐름에 따라 외부 공기 유입으로 인한 스모그 챔버 내 농도의 희석과 wall-loss에 의해 $PM_{1.0}$의 농도가 감소하는 것으로 관측되었다(Fig. 8(b)). 이는 실험군과의 차이를 통해 외부 광원(태양광)을 이용한 small-scale 스모그 챔버가 도로변 초미세먼지 저감 기술 평가 환경 조성을 위한 초미세입자의 생성이 가능함을 의미한다.

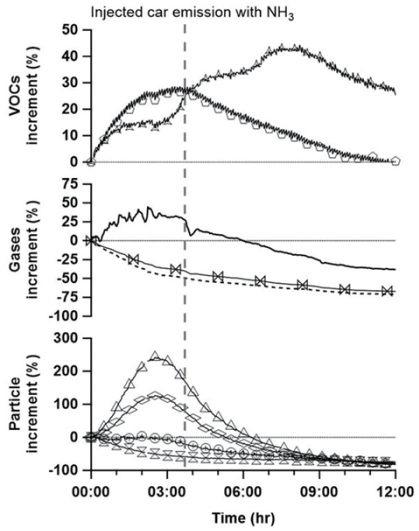
3.2.3. 실험 3(실험군-자동차 배기가스+NH_3, 대조군-자동차 배기가스+H_2O_2)

실험 3에서는 실험 2에서 주입된 중간매개체인 NH_3와 H_2O_2 중 어떤 물질이 미세입자 생성에 더 많이 기여하는지 확인하기 위하여 기존 대조군에 설치된 차광막을 제거하고 두 개의 스모그 챔버(실험군, 대조군)가 모두 광화학반응이 가능하도록 변경하였다. 그리고 실험군에는 자동차 배기가스와 NH_3만을 주입하고 대조군에는 자동차 배기가스와 H_2O_2만을 주입하여 실험을 진행하였으며(Table 2), 실험 3의 초기농도를 Table 5에 나타냈다.

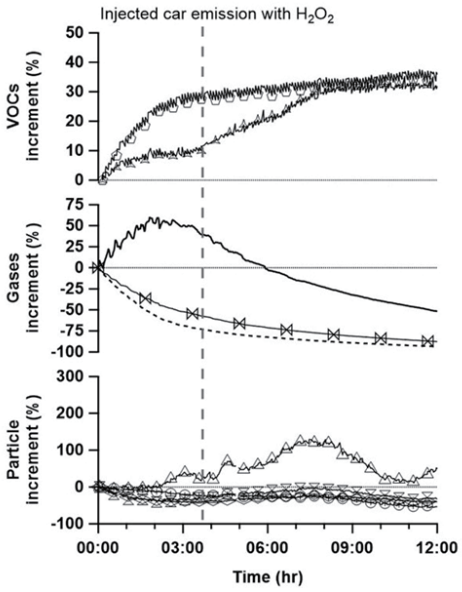
Table 5. The Initial Concentrations of Case 3

Speices	Case 3	
	Sample	Reference
Organics (μg/m^3)	8.87	7.21
Nitrate (μg/m^3)	9.76	0.34
Sulfate (μg/m^3)	4.60	3.56
Ammonium (μg/m^3)	3.94	1.36
AVOCs (ppbv)	21.87	19.01
OVOCs (ppbv)	170.10	155.37
NO (ppmv)	0.79	0.95
NO_2 (ppmv)	0.11	0.15
NOx (ppmv)	0.90	1.10

자동차 배기가스와 NH_3를 함께 주입한 실험군에서는 광화학반응이 가능한 낮시간에 질산염과 암모늄의 증가로 NH_4NO_3의 생성이 관측되었지만(Fig. 9(a)), 자동차 배기가스와 H_2O_2를 함께 주입한 대조군에서는 광화학반응이 가능한 낮시간에 NH_4NO_3의 생성이 관측되지 않았다(Fig. 9(b)). 이는 실험 2의 결과와 마찬가지로 광화학반응이 가능한 실험군에서 스모그 챔버 내 광화학반응으로 HNO_3가 생성되고, 생성된 HNO_3와 NH_3가 결합하여 NH_4NO_3을 형성하였기 때문으로 판단된다(Seinfeld and Pandis, 2016). 하지만 실험 2의 실험군과 비교하였을 때, 실험 3의 실험군의 질산염과 암모늄의 증가율(242%, 126%; 실



(a) Sample



(b) Reference

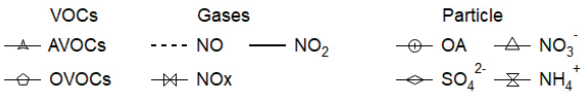


Fig. 9 The increments of particle, gases, and VOCs during the case 3 experiment ((a) injected the car emission, NH_3, and H_2O_2, (b) injected the car emission, NH_3, and H_2O_2 and covered with the light shield. The gray dash line in the figure is the sunset time)

험 시작 후 150분 시점)은 자동차 배기가스와 NH_3, H_2O_2를 함께 주입한 실험 2의 실험군(질산염 4,747%, 암모늄 1,837%; 실험 시작 후 158분 시점)보다 상대적으로 낮게 관측되었다. 이는 H_2O_2의 미주입으로 인해 NO_2를 HNO_3로 산화시키는 OH가 부족하여 가스상 전구물질에서 입자상 물질로의 전환이 느려졌기 때문에 질산염의 생성량이 실험 2에 비해 적은 것으로 사료되며, 배기가스와 H_2O_2만을 주입한 대조군의 결과를 바탕으로 부연설명이 가능하다. 대조군의 경우 주입된 H_2O_2에서 공급되는 H_2O_2의 양이 실험군보다 월등히 많기 때문에 NO_2에서 HNO_3로의 전환이 빠르다. HNO_3를 직접적으로 측정하지 않았기 때문에 정량적인 HNO_3의 농도를 확인할 수 없지만, Fig. 8(b)에서 NO_X(나비선)의 농도 감소율이 H_2O_2를 주입한 대조군에서 더 크게 관측되었다(실험군 -34%, 대조군 -48%; 실험 시작 후 150분 기준).

대조군 NOx(Fig. 9(b) 나비선)의 감소는 NO(Fig. 9(b) 점선)의 감소와 함께 일어나지만 NO_2(Fig. 9(b) 동그라미선)의 농도는 감소되는 수준만큼 증가하지 못하고, 질산염 또한 증가하지 않는 것으로 관측되었다. 이는 NO_2와 OH가 결합하여 제3의 물질인 HNO_3로 전환되었기 때문에 NO_X($NO+NO_2$)의 농도가 감소하였지만, 전환된 HNO_3가 미세입자로 전환되기 위한 NH_3의 부족으로 HNO_3 형태로 존재하여 NO_X의 농도는 감소하고 질산염이 생성되지 않은 것으로 판단된다. 정확한 결과를 도출하기 위해서는 추후 도로 미세먼지 저감장치 평가를 위한 실험방법 마련 시 HNO_3의 측정을 고려할 필요가 있다.

4. 결론

도로변 초미세먼지 저감 기술 평가를 위한 시험환경 조성 연구를 목적으로 마련된 두 개의 small-scale 스모그 챔버(실험군, 대조군 각 한 개)를 이용하여 초미세입자 생성 실험을 수행하였다. ETFE막을 사용하여 제작된 스모그 챔버의 광원 투과율 평균은 약 89%(300~1000nm 영역)로 스모그 챔버 내 광화학반응에 필요한 광원을 야외에서도 충분히 공급할 수 있음을 확인하였다. 스모그 챔버를 이용한 초미세입자 생성은 자동차 배기가스만을 주입하였을 때(실험 1)보다 대기화학반응에 필요한 중간매개체(NH_3, H_2O_2)를 주입한 경우(실험 2)에 많은 양의 2차 미세입자 생성이 관측되어, 향후 실대형 스모그 챔버를 이용한 미세먼지 저감 기술 평가를 위한 시험환경 구현 시 중간매개체(NH_3, H_2O_2)의 주입이 필요한 것으로 분석되었다.

도로변에서 배출되는 자동차 배기가스에 의해 주로 생성하는 미세입자는 NH_4NO_3로 관측되었지만, 중간물질인 HNO_3의 미관측으로 인해 정확한 광화학반응 정도를 관측하지 못하였다. 또한, 본 연구에 사용된 small-scale 스모그 챔버 전면에 위치한 출입문이 완벽하게 밀폐되지 않아서 외부 대기의 유입이 발생됐다. 따라서 실대형 스모그 챔버 제작 시 정확한 초미세먼지 저감기술 시험을 위한 평가환경을 만들기 위해서는 보다 균일한 내부 환경을 유지할 수 있도록 완전한 밀폐와 청정공기주입장치가 요구되며, 광화학반응의 중간 반응 물질들(HNO_3 등)을 관측할 수 있는 분석장비의 마련을 통해 더욱 깊이 있는 연구를 진행할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구의 small-scale 스모그 챔버는 소규모로 대기 상태를 모사하였기 때문에 실제 대기 상태와 차이가 있을 수 있지만, 본 연구에서 도출된 결과를 기반으로 large-scale 스모그 챔버를 제작한다면 보다 현실성 있는 대기 상태를 모사할 수 있을 것으로 판단된다. 이번 선행연구와 후행연구를 바탕으로 대규모의 미세먼지 실증 시험시설 환경구축을 통해 도로시설물 기반의 미세먼지 저감기술에 대한 평가의 신뢰성을 확보하고, 구축된 실증 인프라에 최적화된 측정기술의 사용 및 적용으로 인한 시간적 및 경제적 손실 방지할 수 있을 것으로 기대할 수 있으며, 도로변 초미세먼지 저감기술의 정량적 평가를 위한 실증 인프라 구축에 필요한 필수적 요소 적용 및 방법론으로 활용하여 국내·외적으로 도로변 초미세먼지 저감기술의 정량적 평가를 수행할 수 있는 실증 인프라 구축의 원천 기술 확보에 대한 파급 효과를 기대할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국건설기술연구원의 "도로변 유동인구 밀집지역 미세먼지 저감 및 실증 기술 개발"의 연구를 통해 수행되었습니다. 또한, 한국외국어대학교의 교내 학술연구(20201119001)를 통해 추가적인 데이터 분석 등을 수행하였습니다. 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

Babar, Z.B., Park, J.-H., Kang, J. and Lim, H.-J. (2017). "Characterization of a smog chamber for studying formation and physicochemical properties of secondary organic aerosol." *Aerosol and Air Quality Research*, vol.16, pp.3102-3113.

Canagaratna, M., Jayne, J., Jimenez, J., Allan, J., Alfarra, M., Zhang, Q., Onasch, T., Drewnick, F., Coe, H. and Middlebrook, A. (2007). "Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer." *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 26, pp.185-222.

Carter, W.P.L., Cocker, D.R., Fitz, D.R., Malkina, I.L., Bumiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C. and Song, C. (2005).

"A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation." *Atmospheric Environment*, vol.39, pp.7768-7788.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., and Maenhaut, W. (2004) "Formation of Secondary Organic Aerosols through Photooxidation of Isoprene." *Science*, vol. 303, pp.1173-1176.

DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T. and Docherty, K.S. (2006). "Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer." *Analytical chemistry*, vol. 78, pp.8281-8289.

Docherty, K.S., Wu, W., Lim, Y.B., and Ziemann, P.J. (2005) "Contributions of Organic Peroxides to Secondary Aerosol Formed from Reactions of Monoterpenes with O3." *Environmental Science & Technology*, vol.39, pp.4049-4059.

Drewnick, F., Hings, S.S., Curtius, J., Eerdekens, G. and Williams, J. (2006). "Measurement of fine particulate and gas-phase species during the new year's fireworks 2005 in mainz, germany." *Atmospheric Environment*, vol. 40, pp. 4316-4327.

Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L. and Borrmann, S. (2005). "A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (tof-ams)-instrument description and first field deployment." *Aerosol Science and Technology*, vol.39, pp.637-658.

Fahlteich, J., Steiner, C., Schiller, N., Miesbauer, O., Noller, K., Deichmann, K.-J., Mirza, M. and Amberg-Schwab, S. (2017). "Roll-to-roll thin film coating on fluoropolymer webs - status, challenges and applications." *Surface and Coatings Technology*, vol.314, pp.160-168.

Fry, J.L., Draper, D.C., Barsanti, K.C., Smith, J.N., Ortega, J., Winkler, P.M., Lawler, M.J., Brown, S.S., Edwards, P.M., Cohen, R.C. and Lee, L. (2014). "Secondary organic aerosol formation and organic nitrate yield from no3 oxidation of biogenic hydrocarbons." *Environmental Science & Technology*, vol.48, pp.11944-11953.

Ge, S., Xu, Y. and Jia, L. (2016). "Secondary organic aerosol formation from ethyne in the presence of nacl in a smog chamber." *Environmental Chemistry*, vol.13, pp.699-710.

Ge, X., He, Y., Sun, Y., Xu, J., Wang, J., Shen, Y. and Chen, M. (2017). "Characteristics and formation mechanisms of fine particulate nitrate in typical urban areas in china." *Atmosphere 2013*, vol.4, pp.1-16.

Guang, W., Li, L.-J. and Xiang, R.-B. (2019). "Pm2.5 and its ionic components at a roadside site in wuhan, china." *Atmospheric Pollution Research*, vol.10, pp.162-167.

Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.-F., Cao, J.-J., Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M. and Canonaco, F. (2014). "High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in china." *Nature*, vol.514, pp.218-222.

Jang, M., Czoschke, N.M., Lee, S., and Kamens, R.M. (2002). "Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions." *Science*, vol.298, pp.814-817.

Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E. and Worsnop, D.R. (2000). "Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles." *Aerosol Science and Technology*, vol.33, pp.49-70.

Jeffries, H., Fox, D. and Kamens, R. (1976). "Outdoor smog chamber studies: Light effects relative to indoor chambers." *Environmental Science & Technology*, vol.10, pp.1006-1011.

Jimenez, J., Canagaratna, M., Donahue, N., Prevot, A., Zhang, Q., Kroll, J., DeCarlo, P., Allan, J., Coe, H. and Ng, N. (2009). "Evolution of organic aerosols in the atmosphere." *Science*, vol. 326, pp.1525-1529.

Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X. and Smith, K.A. (2003). "Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012)*, vol.108.

Jorga, S.D., Kaltsonoudis, C., Liangou, A. and Pandis, S.N. (2020). "Measurement of formation rates of secondary aerosol in the ambient urban atmosphere using a dual smog chamber system." *Environmental Science & Technology*, vol.54, pp.1336-1343.

Kaltsonoudis, C., Jorga, S.D., Louvaris, E., Florou, K. and Pandis, S.N. (2019). "A portable dual-smog-chamber system for atmospheric aerosol field studies." *Atmos. Meas. Tech*., vol.12, pp.2733-2743.

Khan, M.F., Shirasuna, Y., Hirano, K. and Masunaga, S. (2010). "Characterization of pm2.5, pm2.5-10 and pm> 10 in ambient air, yokohama, japan." *Atmospheric Research,* vol.96, pp.159-172.

Lamnatou, C., Moreno, A., Chemisana, D., Reitsma, F. and Clariá, F. (2018). "Ethylene tetrafluoroethylene (etfe) material: Critical issues and applications with emphasis on buildings." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.82, pp.2186-2201.

Lee, T., Choi, J., Lee, G., Ahn, J., Park, J.S., Atwood, S.A., Schurman, M., Choi, Y., Chung, Y. and Collett Jr, J.L. (2015). "Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at baengnyeong island, korea using an aerosol mass spectrometer." *Atmospheric Environment*, vol.120, pp.297-306.

Li, H., Duan, F., He, K., Ma, Y., Kimoto, T. and Huang, T. (2016). "Size-dependent characterization of atmospheric particles during winter in beijing." *Atmosphere 2013*, vol.4, pp 1-16.

Li, K., Chen, L., Han, K., Lv, B., Bao, K., Wu, X., Gao, X. and Cen, K. (2017). "Smog chamber study on aging of combustion soot in isoprene/so2/nox system: Changes of mass, size, effective density, morphology and mixing state." *Atmospheric Research*, vol.184, pp.139-148.

Lim, Y.B., Lee, S.-B., Kim, H., Kim, J.Y. and Bae, G.-N. (2016). "Review of recent smog chamber studies for secondary organic aerosol." *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, vol. 32, pp.131-157. (in Korean).

Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J. and Alcántara, E. (2009). "Pm composition and source reconciliation in mexico city." *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 5068-5074.

Nowak, J.B., Neuman, J.A., Bahreini, R., Brock, C.A., Middlebrook, A.M., Wollny, A.G., Holloway, J.S., Peischl, J., Ryerson, T.B. and Fehsenfeld, F.C. (2010). "Airborne observations of ammonia and ammonium nitrate formation over houston, texas." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol.115.

Oravisjärvi, K., Timonen, K., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A., Heinänen, K. and Ruuskanen, J. (2003). "Source contributions to pm 2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works." *Atmospheric Environment*, vol.37, pp.1013-1022.

Park, T., Choi, Y., Choi, J., Ahn, J., Park, J., Lee, Y., Ban, J., Park, G., Kang, S., Kim, K., Seo, B.-K., Kim, J., Park, S., Kim, H., Jeon, H. and Lee, T. (2020). "Aircraft measurements of physicochemical evolution of atmospheric aerosols in air pollution plumes over a megacity and suburban areas." *Aerosol and Air Quality Research*, vol.20.

Paulot, F., Crounse, J.D., Kjaergaard, H.G., Kürten, A., Clair, J.M., Seinfeld, J.H., and Wennberg, P.O. (2009) "Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene." *Science*, vol.325, pp.730-733.

Pratap, V., Bian, Q., Kiran, S.A., Hopke, P.K., Pierce, J.R. and Nakao, S. (2019). "Investigation of levoglucosan decay in wood smoke smog-chamber experiments: The importance of aerosol loading, temperature, and vapor wall losses in interpreting results." *Atmospheric Environment*, vol.199, pp.224-232.

Qi, X., Zhu, S., Zhu, C., Hu, J., Lou, S., Xu, L., Dong, J. and Cheng, P. (2020). "Smog chamber study of the effects of nox and nh3 on the formation of secondary organic aerosols and optical properties from photo-oxidation of toluene." *Science of The Total Environment*, vol.727, 138632.

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.

Shakya, K.M., Peltier, R.E., Shrestha, H. and Byanju, R.M. (2017). "Measurements of tsp, pm10, pm2.5, bc, and pm chemical composition from an urban residential location in nepal." *Atmospheric Pollution Research*, vol.8, pp.1123-1131.

Shirmohammadi, F., Wang, D., Hasheminassab, S., Verma, V., Schauer, J.J., Shafer, M.M. and Sioutas, C. (2017). "Oxidative potential of on-road fine particulate matter (pm2.5) measured on major freeways of los angeles, ca, and a 10-year comparison with earlier roadside studies." *Atmospheric Environment*, vol. 148, pp.102-114.

Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G. and Pavoni, B. (2013). "Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: A case study in the po valley (italy)." *Atmos. Chem. Phys*., vol.13,. pp.1927-1939.

Sun, C., Lee, B.P., Huang, D., Jie Li, Y., Schurman, M.I., Louie, P.K.K., Luk, C. and Chan, C.K. (2016). "Continuous measurements at the urban roadside in an asian megacity by aerosol chemical speciation monitor (acsm): Particulate matter characteristics during fall and winter seasons in hong kong." *Atmos. Chem. Phys*., vol.16, pp.1713-1728.

Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Eddingsaas, N.C., Chan, M., Loza, C.L., Kwan, A.J., Hersey, P.S., Flagan, R.C., Wennderg, P.O., and Seinfeld, J.H. (2010). "*Reactive Intermediates Revealed in Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene*." Proceedings of the National Academy of Sciences, vol.107, pp. 6640-6645.

Talbi, A., Kerchich, Y., Kerbachi, R. and Boughedaoui, M. (2018). "Assessment of annual air pollution levels with pm1, pm2.5, pm10 and associated heavy metals in algiers, algeria." *Environmental Pollution*, vol.232, pp.252-263.

Tobias, H.J. and Ziemann, P.J. (2002). "Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O3 in the presence of alcohols and carboxylic acids." *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp.2105-2115

Trump, E.R., Epstein, S.A., Riipinen, I. and Donahue, N.M. (2016). "Wall effects in smog chamber experiments: A model study." *Aerosol Science and Technology*, vol. 50, pp. 1180-1200.

Wang, N., Jorga, S.D., Pierce, J.R., Donahue, N.M. and Pandis, S.N. (2018). "Particle wall-loss correction methods in smog chamber experiments." *Atmos. Meas. Tech*., vol.11, pp.6577-6588.

Wong, Y.K., Huang, X.H.H., Cheng, Y.Y., Louie, P.K.K., Yu, A.L.C., Tang, A.W.Y., Chan, D.H.L. and Yu, J.Z. (2019). "Estimating contributions of vehicular emissions to pm2.5 in a roadside environment: A multiple approach study." S*cience of The Total Environment*, vol.672, pp.776-788.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R. and Sun, Y. (2011). "Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol.401, pp.3045-3067.