

## 2005년 6월의 서울시 대기의 포름알데하이드 농도분포 특징 Distributions of Formaldehyde in Seoul in June, 2005

황정훈 · 이미혜\* · 이강웅<sup>1)</sup> · 한진석<sup>2)</sup>

고려대학교 지구환경과학과, <sup>1)</sup>한국외대 환경학과, <sup>2)</sup>국립환경과학원

(2005년 11월 22일 접수, 2006년 1월 4일 채택)

Junghoon Hwang, Meehye Lee\*, Gangwoong Lee<sup>1)</sup> and Jinseock Han<sup>2)</sup>

*Department of Earth and Environmental Science, Korea University,*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Science, Hankuk University for Foreign Study*

<sup>2)</sup>*National Institute of Environmental Research*

(Received 22 November 2005, accepted 4 January 2006)

### Abstract

An automated carbonyl measurement system was constructed. Atmospheric carbonyl compounds were extracted onto DNPH containing collection solution while flowing through a glass coil. Each carbonyl species was separated on a HPLC column and quantified by UV absorption detector. Using this system, carbonyl compounds were continuously measured at the campus of Korea University in Seoul, Korea during June, 2005. Sampling resolution was 30 minutes and the detection limit of HCHO was 0.19 ppbv. Also, O<sub>3</sub>, its precursors, and meteorological parameters were measured.

The maximum, minimum, average, and median concentrations of HCHO during the whole experiment was 35.8 ppbv, 1.4 ppbv, 11.7 ppbv, and 9.3 ppbv respectively. Formaldehyde showed a distinct diurnal variation with a broad maximum around 13~15, which was 1~3 hours ahead of an ozone maximum. During a couple of days, however, HCHO concentrations were kept high through the night or increased concomitantly with NO<sub>x</sub> in the morning. These results imply that HCHO was mainly produced from the photochemical oxidation of VOCs, but local emission sources couldn't be ruled out.

The differences between daily maximum and minimum of O<sub>3</sub> and HCHO were calculated for 11 days of June, when typical diurnal variations were observed for the two species. A strong positive correlation was found between  $\Delta O_3$  and  $\Delta HCHO$  and the average mole ratio of  $\Delta HCHO$  to  $\Delta O_3$  was 2.6. It indicates that formaldehyde played a key role in O<sub>3</sub> production as an indicator species in Metropolitan Seoul during June, 2005.

**Key words :** Carbonyl compounds, Formaldehyde, Ozone, Photochemistry, NO<sub>x</sub>, VOCs, PAN

---

\*Corresponding author.

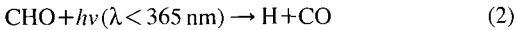
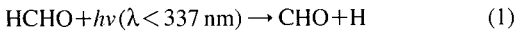
Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

### 1. 서 론

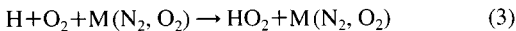
도시지역에서 오존은 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 광화학 반응을 통해 생성되며, 온도나 광량의 세기 같은 기상학적인 조건과도 직접적으로 관련이 있다 (Atkinson, 2003; NRC, 1991; Logan *et al.*, 1981; Chameides and Walker, 1973). 온도가 높을수록 일일 최고 오존 농도가 높아지는 것도 이 때문이다 (Davidson, 1993; NRC, 1991). 오존과 관련된 광화학 반응으로 생성되는 중간생성물 중 가장 안정된 물질은 카보닐 화합물이다 (Lelieveld, 2000). 포름알데하이드는 가장 간단한 카보닐 화합물로 대기 중 체류시간이 상대적으로 짧지만 (햇빛이 있는 조건에서 3시간 이하) (Wert *et al.*, 2003; Selmr *et al.*, 1996), 카보닐 화합물 중 농도가 가장 높다 (Jiménez *et al.*, 2000; Logan *et al.*, 1981).

포름알데하이드의 대기 중 배경농도는 오염되지 않은 경우 수십 pptv 정도이며 (Ayers *et al.*, 1997; Zhou *et al.*, 1996; Heikes, 1992; Arlander *et al.*, 1990), 오염된 대기의 경우 수십 ppbv에 이른다 (Grosjean and Williams, 1992; Harris *et al.*, 1989; Tanner and Meng, 1984; Neitzert and Seiler, 1981).

도시에서 대부분의 포름알데하이드는 인위적 혹은 생물 기원의 탄화수소류가 OH 라디칼과 오존에 의한 산화에 의해서 생성된다 (Atkinson, 2003; Fried *et al.*, 1997; Chameides and Walker, 1973). 포름알데하이드는 화석연료의 불완전연소로부터 직접적으로 방출되기도 하며, biomass burning으로부터도 대기로 방출된다 (Lee *et al.*, 1997). 포름알데하이드는 빛의 파장에 따라 (1)과 (2)번 반응을 거쳐 광분해된다 (Calvert *et al.*, 2000).



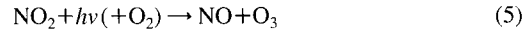
(1)과 (2)식에서 생성된 H 라디칼은 다음 식을 거치면서 HO<sub>2</sub> 라디칼을 생성시킨다.



생성된 HO<sub>2</sub> 라디칼은 대기 중 NO 또는 HO<sub>2</sub>와 반응하여 NO<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 생성시킨다.



최종적으로 (4) 반응에서 생성된 NO<sub>2</sub>은 광분해되며 O<sub>3</sub>을 생성한다.



결국 포름알데하이드로부터 광분해되어 생성된 H는 O<sub>2</sub>와 반응하여 HO<sub>2</sub> 라디칼을 생성하고 이것이 NO<sub>x</sub>와 반응하여 O<sub>3</sub>을 생성하게 되는 것이다 (그림 1). 이와 같은 일련의 광화학반응에서 포름알데하이드는 오존의 생성에 있어 중요한 역할을 함을 알 수 있다 (Brasseur *et al.*, 1999).

대기 중 포름알데하이드를 분석하는 방법은 크게 분광학적인 방법과 용액을 이용하는 방법으로 나뉘어진다. 분광학적인 방법으로는 파장 가변 다이오드 레이저 흡수 분광법 (TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer), 차등 흡수 분광법 (DOAS: Differential Optical Absorption Spectrometer), 그리고 레이저 유도 형광법 (LIF: Laser-Induced Fluorescence) 등이 있다. 반면 용액을 이용한 방법에는 DNPH 유도체화법 (2, 4-dinitrophenylhydrazine), 효소 형광법 (Enzyme Fluorescence), Hantzsch 용액법 등이 있다. 분광학적인 방법은 현장 측정이 용이하며 실시간 측정이 가능하지만, 휴대성이 떨어지고 검출한계가 상대적으로 높으며 보정이 힘들다는 단점이 있다. 이에 반해 용액을 이용한 방법은 정밀도가 크며 저농도도 측정이 가능하고 상대적으로 비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 실시간 측정이 힘들다는 단점이 있다

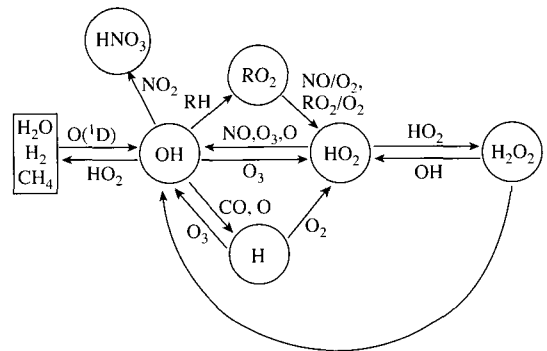


Fig. 1. Schematic diagram of the important reactions involving hydrogen compounds in the troposphere (after Brasseur *et al.*, 1999).

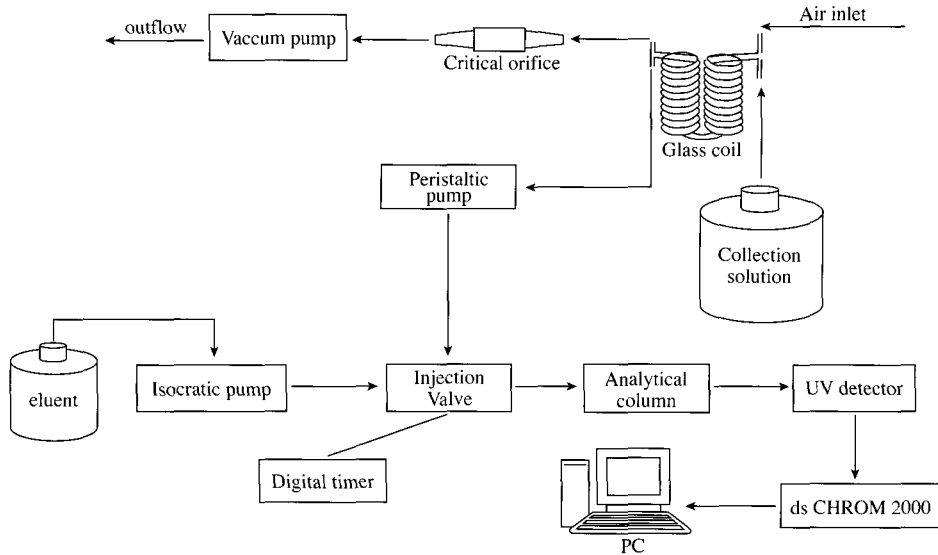


Fig. 2. Schematic diagram of the automated carbonyl analysis system.

(Skoog *et al.*, 1997). 용액을 이용한 방법 중 DNPH 유도체화법은 2~3시간에 한 번의 시료를 포집하고 실험실에서 다시 추출 후 분석해야 하는 번거로움이 있다(EPA, 1999). 그리고 효소 형광법은 연속 측정은 가능하지만 시약으로 사용되는 효소의 공급이 불안정하고 가격이 비싸다는 단점이 있다(Lazrus *et al.*, 1988).

본 연구에서는 대기 중 카보닐 화합물 측정을 위해 DNPH와 glass coil을 이용한 시료포집에서 HPLC를 이용한 분석과 자료수집까지 현장에서 자동 연속측정이 가능한 분석시스템을 구성하였다. 30분 간격으로 포름알데하이드를 포함한 총 12종의 카보닐 화합물이 분석된다. 본 연구의 목적은 이 시스템을 이용하여 여름철 서울시 대기의 포름알데하이드를 측정하고 농도분포의 특성을 규명하여 궁극적으로 광화학 오존 생성과정을 이해하는 것이다.

## 2. 실험 방법

2005년 6월 6일부터 6월 30일까지 서울시 성북구 안암동 5가 고려대학교 아산이학관 643호 대기환경 연구실에서 측정을 실시하였다. 6월에 측정을 실시한

이유는 서울시의 고농도 오존 발생이 이 기간에 가장 빈번하기 때문이다. 본 실험을 위한 자동화된 카보닐 분석 시스템의 기본 원리는 국립환경과학원에서 고시된 악취공정시험법의 '고효율막채취장치를 이용한 카보닐류의 연속측정 방법'에 기초하고 있다(국립환경과학원, 2005). 시료의 채취는 고효율막을 이용하지 않고 glass coil에 흡수액을 흘려보내는 방법을 이용하였다. 그 외 자동화된 HPLC system의 이용과 실험에 이용된 흡수액, 용리액, 그리고 표준용액의 제조는 명시된 고효율 막채취장치를 이용한 카보닐류의 연속측정 방법을 따랐다.

그림 2는 카보닐 화합물 분석을 위한 본 분석 시스템의 모식도이다. 외부 공기는 진공 펌프(GAST, IHAB-25-M100X)를 이용하여 inlet을 통해 흡수액이 흐르는 glass coil로 유입된다. 진공펌프의 유량은 critical orifice를 inlet에 연결하여 1.35 L/min로 일정하게 유지시켰다. 흡수액의 유량은 연동펌프(ISMA-TEC)를 이용하여 0.312 mL/min로 유지하였다. glass coil에서 포집된 시료는 injection valve (Rheodyne, EV750-100)에 의해 HPLC 시스템에 주입된다. injection valve는 digital timer에 연결하여 30분에 한번씩 시료가 자동으로 HPLC 시스템에 주입되도록 하였다. 용리액은 isocratic pump (Lab Alliance, Series

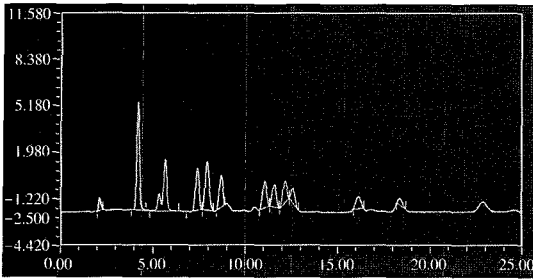


Fig. 3. Chromatogram carbonyl standard solution.

II)에 의해 HPLC 컬럼으로 주입된다. 분석컬럼 (Waters SymmetryShield RP18, 4.5 × 250 mm, 18.5 μm)에서 분리된 12종의 카보닐 화합물은 자외선 검출기 (Applied Biosystems, 785A)에서 신호로 그 양이 결정된다. HPLC 신호는 dsCHROM 2000 ((주) 도남)을 이용하여 수집·분석되었다(그림 3).

Carbonyl은 종별 특정 머무름 시간에 의해 다음과 같이 구분된다(괄호 안의 숫자는 분자량): formaldehyde (30.03) → acetaldehyde (44.05) → acrolein (56.06) → acetone (58.08) → propionaldehyde (58.08) → crotonaldehyde (70.00) → methacrolein (70.00) → butyraldehyde (72.11)+2-butanone (72.11) → benzaldehyde (106.12) → valeraldehyde (86.00) → m-tolualdehyde (120.00) → hexaldehyde (120.00). 머무름 시간이 커질수록 분자량이 큰 물질이 검출된다.

대기 중의 카보닐 화합물 채집을 위한 흡수액은 아세트나이트릴 (J.T. Baker, HPLC grade)에 인산 (Duksan, 85%)을 섞어 (3%, 질량비) DNPH (Sigma, 30% water)를 60.6 ppm (질량비)이 되도록 하였다. 용리액은 아세트나이트릴과 증류수를 6:4의 부피비로 섞어서 제조하였다 (국립환경과학원, 2005). 보정은 SUPELCO 표준용액 (Carbonyl-DNPH Mix)을 희석하여 실시하였다. 그리고 검출한계는 포름알데하이드의 경우 0.19 ppbv였다.

대기 중 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, 그리고 CO는 같은 기간 동안 Thermo Environmental Instrument의 49C O<sub>3</sub> Analyzer, 42C NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> Analyzer, 그리고 48C CO Analyzer를 이용하여 각각 측정하였다.

PAN은 GC-Luminol 법을 이용하여 측정하였다. 공기시료는 정량펌프로 흡입되고 6-way valve를 통해 시료관 (sample loop)에 채워지면 이후에 운반기

체에 의해 분리관으로 이동되어 PAN으로 분리된다. 분리된 시료가 reaction cell로 이동되어 luminol과 반응하여 발생된 빛을 PMT로 측정하였다.

VOCs는 광화학 측정망 자료를 이용하였고, 실험 지역과 지리적으로 가장 가까운 정동의 자료를 분석에 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전체 측정기간 동안 위해포름알데하이드, 오존, PAN, VOCs, NO<sub>x</sub>, 그리고 CO의 1시간 평균 시계열 분포를 그림 4에 나타내었다. 포름알데하이드는 6월 초에 농도가 20 ppbv 이하였는데, 점차 농도가 증가

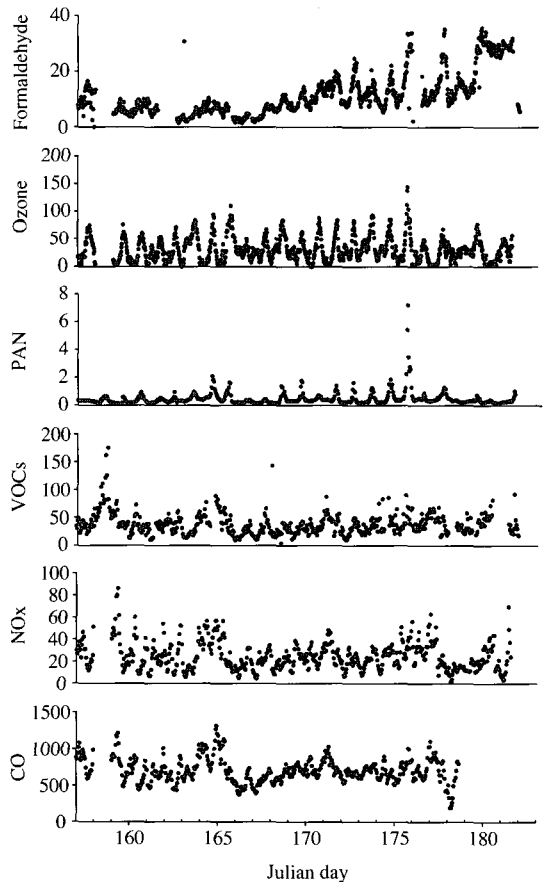


Fig. 4. Time-series distributions of HCHO, ozone, PAN, VOCs, NO<sub>x</sub>, and CO (ppbv).

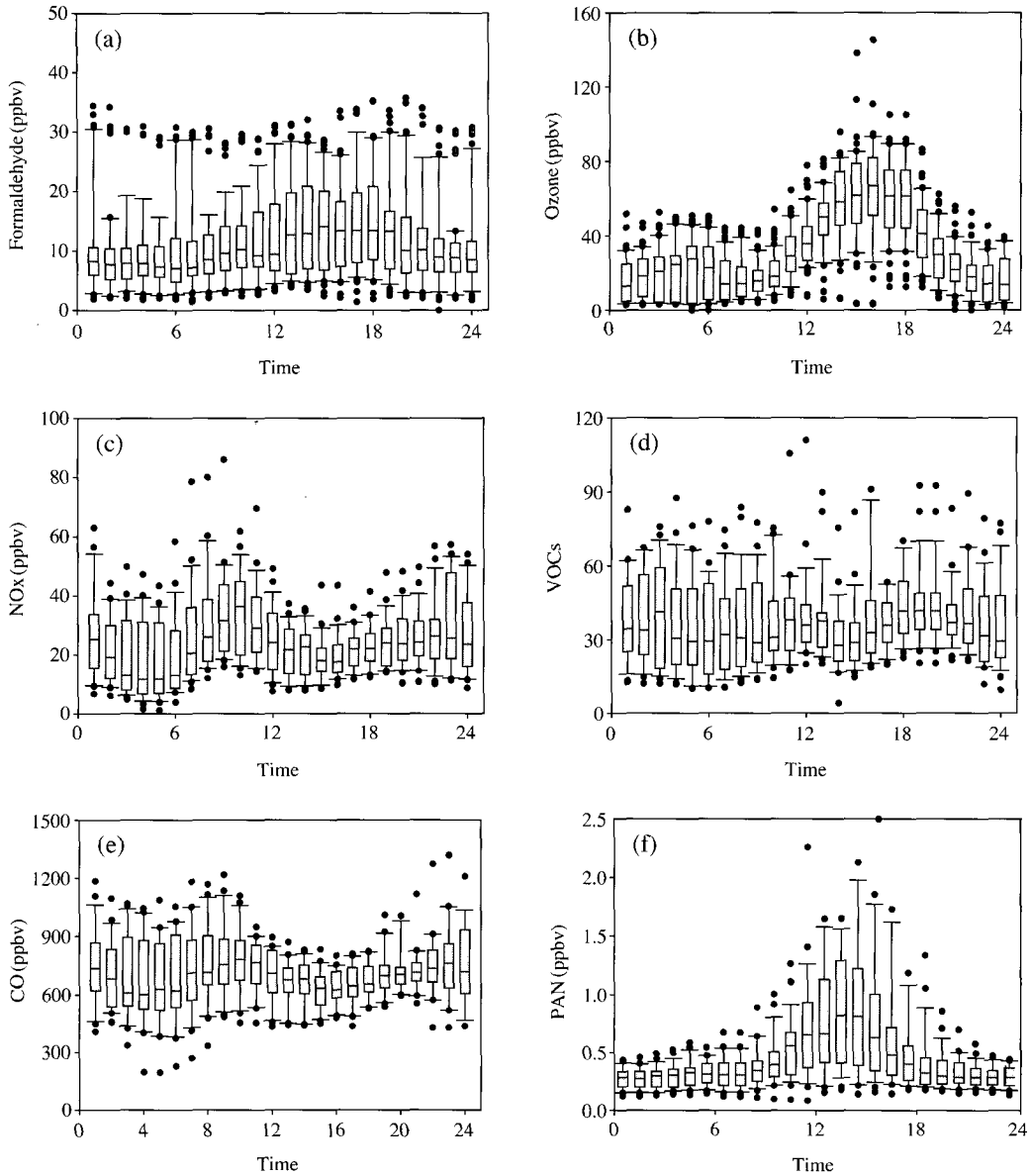


Fig. 5. Diurnal variations of formaldehyde (a), ozone (b), NOx (c), VOCs (d), CO (e), and PAN (f) concentrations for the whole period.

하여 측정 후기에는 거의 40 ppbv에 근접하였다. 특히 마지막 3~4일 동안은 밤낮에 상관없이 농도가 30 ppbv 이상을 보였다. 6월 한 달 동안 포름알데하이드의 최대 농도, 최소 농도, 평균 농도, 중간 농도는 각각 35.8, 1.4, 11.7, 9.3 ppbv였다. 오존 최고농도는

26일 (Julian Day 177일) 150 ppbv까지 상승하였고, 14일과 15일에는 100 ppbv, 그 외에는 모두 100 ppbv 이하였다. PAN은 오존의 최고농도가 나타난 26일에 최고 농도인 8 ppbv 가까이 상승하였고 대부분 2 ppbv 내외의 농도분포를 보였다. VOCs의 농도는 ethane,

ethylene, propane, toluene, isoprene, xylene 등 총 55 종의 물질의 농도를 산술적으로 합한 값이다. NOx, 정동 VOCs, 그리고 CO는 농도 변화 양상이 상당히 비슷한데, 이들 물질의 배출원이 주로 자동차의 배기가스인 것으로 보인다 (Batterman *et al.*, 2005; Abrantes *et al.*, 2004; Atkinson, 2003; McLaren *et al.*, 1996).

NOx나 VOCs같은 오존의 전구물질이나 광화학 생성물의 농도 변화를 통해 광화학 오존의 발생을 알 수 있다 (Na *et al.*, 2005; Atkinson, 2003; Basseur *et al.*, 1999; Chameides and Walker, 1973). 이런 특징적인 분포를 알아보기 위해 측정기간 동안 포름알데하이드, 오존, NOx, VOCs, CO, 그리고 PAN의 시간별 분포를 그림 5에 나타내었다. 그림 안의 상자는 25%와 75% 사이의 값을 나타내며, 선으로 표시된 것은 5%와 95%의 값을 나타낸다. 95%보다 큰 값은 점으로 표시되었고 상자 안의 가로선은 중간값을 의미한다. 포름알데하이드는 12~17시 사이에 가장 높은 농도를 보이고 있다. 오존은 최고 농도를 보이는 시간대가 포름알데하이드에 비해 약 1~2시간 늦게 나타나고 있다. NOx와 CO는 오전 8~12시에 최고 농도를 보이다가 급격히 감소하고 16시 이후로 다시 증가하는 경향을 뚜렷하게 보이고 있다. VOCs 역시

농도 변화는 약하지만 NOx, CO와 비슷한 변화를 보인다.

대도시에서 NOx의 농도는 출근시간과 퇴근시간에 높게 나타나는데 (Na *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 1995) 일반적으로 이는 출퇴근 시간에 승용차나 버스 같은 교통수단에 의해 NOx가 대량으로 방출되기 때문이다. 또한 차종에 따라 차이는 있으나 이런 교통수단은 다양한 종류의 탄화수소류를 방출한다 (Batterman *et al.*, 2005; Abrantes *et al.*, 2004; McLaren *et al.*, 1996). NOx의 농도가 출근시간대 이후 감소하는 것은 경계층이 확장되고 HNO3나 질산염으로 변환되거나 (Basseur *et al.*, 1999), NOx가 카보닐 화합물과 반응하여 PAN을 형성하였기 때문으로 생각된다 (Zhang *et al.*, 2005; Atkinson, 2003; Jacob, 1999). PAN은 NOx의 존재 하에 카보닐 화합물의 산화에 의해 대류권에서 생성되는 광화학 산물이다 (Basseur *et al.*, 1999; Jacob, 1999). 그러므로 오존과 유사하게 광량이 강한 12~16시에 높은 농도를 보이며 NOx와는 반대되는 경향을 보인다.

한 달간 포름알데하이드의 평균 일변화 분포에서는 오후에 최대값이 나타나므로 포름알데하이드는 주로 VOCs의 광화학 반응에 의해 생성되었음을 알 수 있다. 하지만 포름알데하이드는 오존이나 PAN에

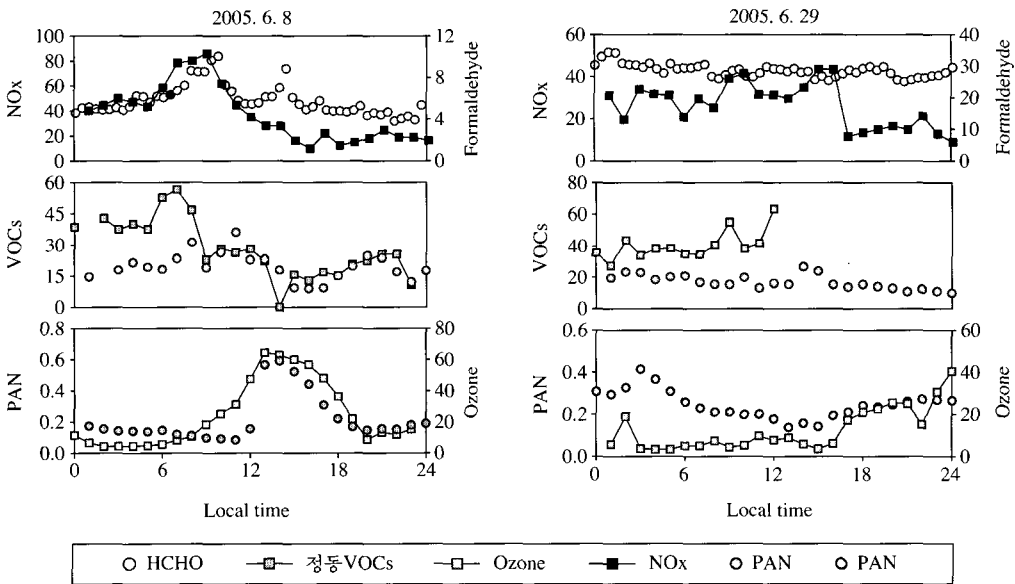


Fig. 6. Dirurnal variations of formaldehyde, ozone, NOx, VOCs, and PAN on the 8th and June, 29th of June 2005 (ppbv).

비해 최대값이 넓게 분포하며, 특히 30 ppbv 정도의 높은 농도가 경향성없이 전 시간대에 걸쳐 간헐적으로 나타나고 있으므로 직접적인 배출이나 공기의 이류 등에 의한 영향을 무시할 수는 없는 것으로 보인다.

측정기간 중 포름알데하이드가 오후에 최대값을 보이는 전형적인 일변화 분포를 따르지 않는 8일과 29일의 일변화를 그림 6에 나타내었다. 8일에는 오전의 피크는 10시 정도에 보이고 두 번째는 14시 정도에 나타났다. 오전에 나타나는 피크는 NOx와 같이 포름알데하이드 농도가 1차적인 배출에 의해 증가했을 가능성이 크다. 29일의 경우 광화학 반응과는 무관하게 포름알데하이드는 24시간 내내 30 ppbv에 가까운 농도를 보이고 있다. 이날은 오존도 주간에는 낮은 농도를 보이다가 17시를 전후로 증가하기 시작하여 자정에 가장 높은 농도를 보였다. PAN은 새벽에 가장 높은 농도를 보이다가 그 농도가 점차 감소하다 15시부터 다시 농도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그리고 29일의 경우 정동 VOCs의 자료 중 일부가 누락되어 불광의 자료를 함께 나타내었다. 포름알데하이드, 오존, PAN 모두 광화학과 관련된 전형적인 분포를 보이지 않는다. 이는 주변지역에서 오염물질의 이류에 의한 것으로 추측되지만 이에 대해서는 더 자세한 고찰이 필요하다.

오존 생성에 대한 포름알데하이드의 기여도를 알아보기 위해 오후에 최대값을 나타내는 전형적인 일변화를 보이지 않는 10일(8, 9, 13, 14, 19, 20, 27, 28, 29, 30)과 일부 자료가 누락된 4일(7, 10, 11, 25)을 제외한 11일(6, 12, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 26)에 대해 다음 분석을 실시하였다. 5~12시 사이에 포름알데하이드와 오존의 최저 농도인 HCHO<sub>min</sub>과 O<sub>3min</sub>, 12~20시 사이에 포름알데하이드와 오존의 최고 농도인 HCHO<sub>max</sub>와 O<sub>3max</sub>로부터 ΔHCHO (HCHO<sub>max</sub>-HCHO<sub>min</sub>)와 ΔO<sub>3</sub>(O<sub>3max</sub>-O<sub>3min</sub>)를 구하였다(표 1). 그리고 그림 7에 ΔHCHO와 ΔO<sub>3</sub>의 상관관계를 나타내었다. ΔHCHO와 ΔO<sub>3</sub>이 서로 양의 상관관계를 보이며 기울기는 2.6으로 나타났다. 이론적으로는 한 분자의 포름알데하이드가 광분해되며 최대 2개의 오존이 만들어 질 수 있는데 본 연구 결과는 ΔHCHO : ΔO<sub>3</sub>=1 : 2.6으로 나타났다. 이는 포름알데하이드와 그 전구물질인 VOCs의 산화에 의한 오존생성이 함께 포함되었기 때문인 것으로 생각된다(Na *et al.*,

Table 1. Daily maximum and minimum concentrations, and their differences (ppbv).

Julian day	HCHO			O <sub>3</sub>		
	HCHO <sub>min</sub>	HCHO <sub>max</sub>	ΔHCHO	O <sub>3min</sub>	O <sub>3max</sub>	ΔO <sub>3</sub>
157	7.1	15.5	8.4	16.2	69.8	53.6
163	3.1	6.3	3.2	40.8	83.2	42.4
166	1.8	4.9	3.1	15.6	51.0	35.4
167	2.9	8.4	5.5	7.4	69.3	61.9
168	5.5	11.8	6.3	26.4	84.7	58.3
169	6.1	14.6	8.6	9.3	64.7	55.4
172	7.9	24.7	16.9	13.6	83.8	70.2
173	7.9	17.1	9.5	27.2	93.7	66.5
174	5.3	22.1	16.8	19.7	85.4	65.7
175	9.5	33.8	24.3	10.0	145.3	135.3
177	12.3	35.2	23.0	3.0	70.0	67.0

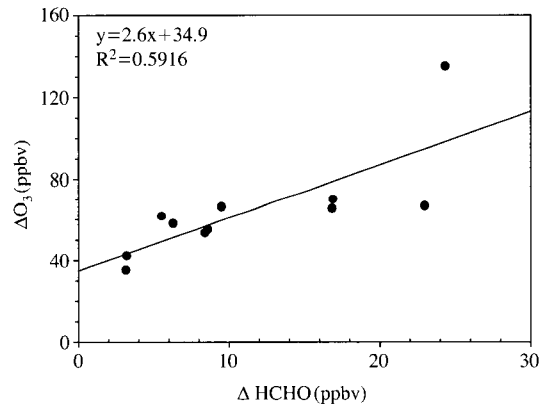


Fig. 7. ΔHCHO versus ΔO<sub>3</sub> (ppbv).

2005; Atkinson, 2003; Lelieveld and Dentender, 2000). 이는 포름알데하이드가 서울시 대기 중 오존 생성에 중요한 역할을 한다는 것을 확실하게 보여주는 결과이다. 비록 포름알데하이드만으로 대기 중 오존의 생성을 예측하기는 어렵지만, 포름알데하이드가 광화학 오존 예측의 지시자로서 중요함을 알 수 있다. 그림 7에서 ΔHCHO가 0임에도 ΔO<sub>3</sub>이 23.7 ppbv로 나타난 것은 대도시의 오존 배경농도와 이류 등으로 인한 오존의 유입으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 포름알데하이드를 포함한 12종의 카

보닐 화합물을 연속적으로 측정할 수 있는 자동화된 체제를 구성하였다. 이 장비를 이용하여 2005년 6월 한 달간 서울시 성북구 안암동 고려대학교 캠퍼스에서 대기 중 포름알데하이드의 농도를 성공적으로 측정하였다. 6월 한 달간 포름알데하이드의 최대 농도는 35.8 ppbv, 최소 농도는 1.4 ppbv였고, 평균은 11.7 ppbv, 중간값은 9.3 ppbv였다.

포름알데하이드는 오전 5~8시 사이에 증가하기 시작하였고 오존은 그보다 1~3시간 정도 늦은 오전 8~10시 사이에 그 농도가 증가하기 시작하였다. 최고농도는 포름알데하이드의 경우 정오~오후 3시 사이, 오존은 오후 2~5시 사이에 나타났다. 하지만 일부에서는 야간에도 포름알데하이드가 높은 농도로 지속되었고, 출근 시간대와 동일하게 농도가 증가하는 등 국지적인 영향이 큰 것으로 보이기도 했다.

포름알데하이드와 오존의 일일 최저치와 최고치의 차이 ( $\Delta\text{HCHO}$ ,  $\Delta\text{O}_3$ )는 좋은 선형관계를 보였으며  $\Delta\text{HCHO}/\Delta\text{O}_3=2.6$ 이었다. 이는 대기 중 포름알데하이드의 증가가 대도시 광화학 오존 발생에 매우 중요하다는 것과, 포름알데하이드가 광화학 오존의 주요 지시자임을 나타내는 결과이다.

## 참 고 문 헌

국립환경과학원 (2005) 약취공정시험방법, 국립환경과학원 고시 제005-1호

Abrantes, R.J., V. Assunção, and C.R. Pesquero (2004) Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust, *Atmospheric Environment*, 38, 1631-1640.

Arlander, D.W., D.R. Cronn, J.C. Farmer, F.A. Menzia, and H.H. Westberg (1990) Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 0148-0227.

Atkinson, R. (2003) Gas-phase tropospheric chemistry of organic chemistry: a review, *Atmospheric Environment*, 24A, 1-41.

Ayers, G.P., R.W. Gillett, H. Granek, C. de Serves, and R.A. Cox (1997) Formaldehyde production in clean marine air. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 401-404.

Batterman, S.A., Y.D. Yu, C. Jia, and C. Godwin (2005) Non-methane hydrocarbon emissions from vehicle fuel caps, *Atmospheric Environment*, 39, 1855-1867.

Brasseur, G.P., J.J. Orlando, and G.S. Tyndall (1999) *Atmospheric Chemistry and Global Science*, Oxford Univ. Press, 465-486.

Calvert, J.G., R. Atkinson, J.A. Kerrs, S. Madronich, G.K. Moortgat, T.J. Wallington, and G. Yarwood (2000) The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes, Oxford Univ. Press, pp. 371-379.

Chameides, W.L. and J.C.G. Walker (1973) A photochemical theory for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751-8760.

Davidson, A. (1993) Update on ozone trend in California's south coast air basin, *Journal of Air and Waste Management Association*, 43, 226-227.

Fried, A., S. McKeen, S. Sewell, J. Harder, B. Henry, P. Goldan, W. Kuster, E. Williams, K. Baumann, R. Shetter, and C. Cantrell (1997) Photochemistry of formaldehyde during the 1993 tropospheric OH photochemistry experiment, *J. Geophys. Res.*, 102, 6283-6296.

Grosjean, D. and E.L. Williams II (1992) A passive sampler for airborne formaldehyde, *Atmospheric Environment*, 26(16), 2923-2928.

Harris, G.W., G.I. Machay, T. Iguchi, L.K. Mayne, and H.I. Schiff (1989) Measurements of formaldehyde in the troposphere by tunable diode laser absorption spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, 8, 119-137.

Heikes, B. (1992) Formaldehyde and hydroperoxides at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, 97, 18001-18013.

Jacob, D.J. (1999) *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton Univ. Press.

Jiménez, R., A. Martilli, I. Balin, H. van den Bergh, B. Calpini, B.R. Larsen, G. Favaro, and D. Kita (2000) Measurement of formaldehyde (HCHO) by DOAS: Intercomparison to DNPH measurement and interpretation from Eulerian model calculations (paper 829), A&WMA 93<sup>rd</sup> Annual Conference and Exhibition Salt Lake City (USA), 18-22.

Lazrus, A., K. Fong, and J. Lind (1988) Automated fluorometric determination of formaldehyde in air, *Anal. Chem.*, 60, 1074-1078.

Lee, M., B.G. Heikes, D.J. Jacob, G. Sachse, and B. Anderson (1997) Hydrogen peroxide, organic peroxides, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 102, 1301-1309.

Lelieveld, J. and F.J. Dentener (2000) What controls tropospheric ozone?, *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3531-3551.



- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy (1981) Tropospheric chemistry : A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254.
- McLaren, R., D.L. Singleton, Y.K. Lai, B. Khouw, E. Singer, Z. Wu, and H. Niki (1996) Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the Southern Ontario oxidants study, *Atmospheric Environment*, 30, 2219-2232.
- Na, K., K.C. Moon, and Y.P. Kim (2005) Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul, *Atmospheric Environment*, 39, 5517-5524, 2005.
- National Research Council (1991) Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academy Press, Washington, District of Columbia, 50-65.
- Neitzert, V. and W. Seiler (1981) Measurement of formaldehyde in clean air, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 79-82.
- Selmer, J., W. Junkermann, and A. Volz-Thomas (1996) Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde, and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in Southern Germany, *Atmospheric Environment*, 30(21), 3776-3676.
- Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman (1997) Principles of instrumental analysis, 5th Ed., Brooks/Cole, U.S.A.
- Tanner, R.L. and Z. Meng (1984) Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 723-726.
- U.S. Environmental Protection Agency (1999) Determination of formaldehyde in ambient air using absorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography.
- Wert, B.P., M. Trainer, A. Fried, T.B. Ryerson, B. Henry, W. Potter, W.M. Angervine, E. Atlas, S.G. Donnelly, F.C. Fehsenfeld, G.J. Frost, P.D. Goldan, A. Hansel, J.S. Holloway, G. Hubler, W.C. Kuster, D.K. Nicks, J.A. Neuman, D.D. Parrish, S. Schauffler, J. Stutz, D.T. Sueper, C. Wiedinmyer, A. Wisthaler (2003) Signatures of terminal alkene oxidation in airborne formaldehyde measurements during TexAQS 2000, *J. Geophys. Res.*, 108(D), ACH 8 1-14.
- Zhang, L., J.R. Brook, R. Vet, A. Wiebe, C. Mihele, M. Shaw, and J.M. O'Brien, and S. Iqbal (2005) Estimation of contributions of NO<sub>2</sub> and PAN to total atmospheric deposition of oxidized nitrogen across Eastern Canada, *Atmospheric Environment*, 39, 7030-7043.
- Zhou, X., Y. Lee, L. Newman, X. Chen, and K. Mopper (1996) Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory, Photochemistry Experiment 2. *Journal of Geophysical Research*, 101, 14711-14719.