

과거 30년 우리나라 광화학 오염과 연구 현황

Photochemical Air Pollution of Seoul in the Last Three Decades

한지현 · 김학영 · 이미혜* · 김소영¹⁾ · 김세웅²⁾

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾국립환경과학원,

²⁾어바인 캘리포니아 주립대학교

(2013년 7월 2일 접수, 2013년 8월 6일 수정, 2013년 8월 6일 채택)

Jihyun Han, Hakyoung Kim, Meehye Lee*, Soyoung Kim¹⁾ and Saewung Kim²⁾

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

¹⁾*National Institute of Environmental Research*

²⁾*University of California, Irvine, USA*

(Received 2 July 2013, revised 6 August 2013, accepted 6 August 2013)

Abstract

In Korea, photochemical air pollution has drawn public attention as one of the major environmental issues since 1990s. To abate ozone and air pollution, new legislation was enacted and regulation was reinforced in conjunction with basic researches. As a result, the air quality has been much improved in terms of primary pollutant such as CO and the occurrence of extremely high ozone concentration. In Seoul, on the other hand, concentrations of ozone and exceedance hours of its national standard have increased since 2005, which is intimately coupled with NO₂ variations. It indicates the need for further research at long-term bases to improve our understanding on complex processes determining ozone concentrations. In this paper, the characteristics of ozone variation was analyzed with 13-year measurement data obtained in Seoul. In addition, the previous studies and their main results were summarized that have been performed in association with photochemical air pollution in Korea over the last three decades.

Key words : O₃, NO₂, VOCs, Aldehyde, H₂O₂, Photochemical air pollution

1. 서 론

우리가 숨쉬는 공기 중 99.9%를 차지하는 질소와 산소 그리고 아르곤은 반응성이 없는 기체로 지구

대기 중 농도가 균일한데 반해 지구환경과 인체 및 생태계에 영향을 미치며 환경 문제를 유발하는 성분들은 나머지 0.1% 중 미량으로 존재하며 주로 인간의 활동에 의해 과거 100여 년 동안에 급상승 하였다. 이런 미량 성분들의 농도는 앞으로도 계속 증가할 전망인데 이에 따라 대기질은 지속적으로 저하될 것인가? 이를 결정하는 핵심은 바로 O₃이다. 현재 대

*Corresponding author.

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

류권에서 O₃은 농도가 증가하며 오염기체로 또 온실기체로 취급되지만 원래 O₃의 역할은 대기로 유입된 오염물질을 제거하는 화학 자정장치를 가동시키는 것이다.

대류권에서 O₃은 광분해되어 OH기를 생성하는데 이 OH는 대기로 유입되는 거의 대부분의 물질을 산화시키는 화학반응을 개시한다(그림 1). 대기로 유입된 오염물질은 최종적으로 가장 산화가 많이 된 산의 형태로 변환되어 침적과정을 거쳐 대기에서 제거된다. 이 과정에서 O₃이 재생성 되며 다시 OH를 생성한다. 이러한 홀산소기(odd-oxygen)와 홀수소기(odd-hydrogen) 사이 순환반응과 그 효율은 CO, CH₄, NO_x, 휘발성유기탄소화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs) 등 오염기체에 의해 결정되며 OH 농도는 이들의 증가에 따라 증가할 수도 또는 감소할 수도 있다(Jacob, 1999). 이러한 대기 자정능력의 변화는 지구환경의 지속가능성을 유지하는 데 매우 중요하다(그림 2).

특히 대도시와 같이 VOCs와 NO_x가 풍부한 상황에서는 과도한 양의 O₃이 생성되어 대기질을 저하시키며 인체 호흡기에 악영향을 미치고(Patz *et al.*, 2005) 농작물 생산량을 감소시킬(예, Heagle, 1989) 뿐만 아니라 단수명 온실기체로서 기후변화에도 크게 기여하는 것으로 판명되었다(IPCC, 2007, 2001).

홀수소기, 홀산소기, 홀질소기(odd-nitrogen) 등 반응성이 매우 큰 여러 화학종들의 순환반응을 포함하는 O₃ 생성과 소멸의 화학 기작은 매우 복잡하다. 그러므로 이를 이해하고 O₃ 농도 변화의 원인을 정확하게 파악하기 위해서는 O₃과 전구물질을 비롯해 그 생성 과정에 관여하는 여러 중간 생성물에 대한 측정 모델, 위성관측 등을 아우르는 종합적인 연구가 필요하며, 이에 지난 50여 년 간 꾸준히 수행되어 왔다. O₃에 대한 연구는 그 생성과 소멸 과정의 이해를 위한 과학적 측면에서의 필요와 함께 적절한 저감정책 수립과 또 그 이후 정책의 실효성을 평가하기 위한 정책적 측면에서의 필요를 기반으로 한다(Fishman and Brackett, 1997).

우리나라에서는 1990년대 환경문제에 대한 중요성이 인식되기 시작하여, 1994년 여름 고온과 함께 고농도 O₃이 빈번히 발생해 다음해인 1995년 7월 서울을 시작으로 O₃ 경보제가 도입되어 실시되었다. 1994년 여름의 고농도 사례가 O₃에 대한 학계와 정

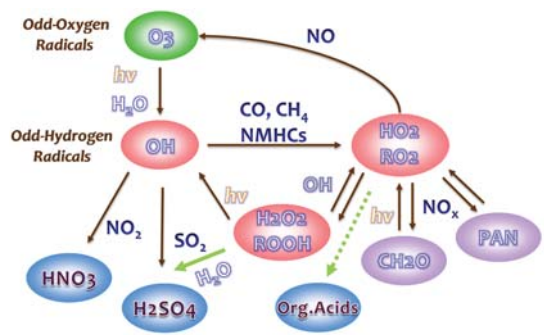


Fig. 1. Schematics of simplified tropospheric photochemistry.

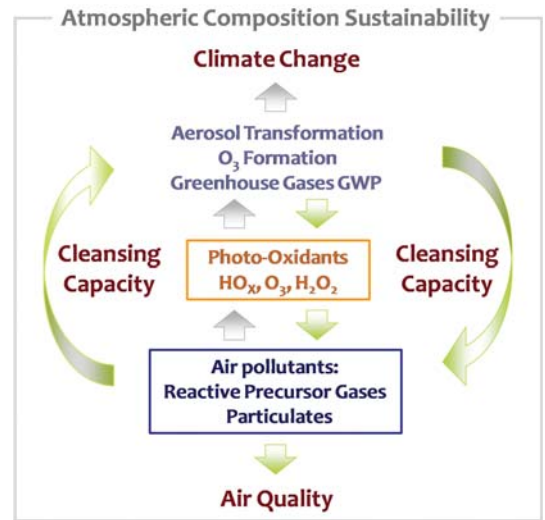


Fig. 2. Schematics of simplified tropospheric photochemistry.

부의 관심을 높이는 중요한 계기가 되었다면 일반 시민의 관심은 주로 O₃ 경보제 때문이었다. 이후 정부는 CNG (Compressed Natural Gas) 자동차 보급과 VOCs 배출 저감을 적극 추진하는 한편, 대기오염 측정망의 확충, 대기영향권역에 기초한 대기환경 관리 등 O₃으로 대표되는 2차 오염시대에 적합한 정책 기반을 조성하고자 노력하였다(MOE, 2000).

본 논문에서는 1990년대 이후부터 현재까지 국내의 학술지에서 발표된 국내에서 수행된 O₃과 관련된 광화학 연구 결과를 종합하고 환경부 산하 관측소에서 측정된 O₃의 농도를 분석하여 장기적인 변화 경

향과 농도 변화에 영향을 미치는 주요 변수를 파악하여 향후 관련 연구의 방향을 설정하는 데 도움이 되고자 하였다.

2. O₃ 농도 분석

O₃을 비롯한 오염기체의 농도를 감시하기 위하여 환경부에서 대도시를 중심으로 측정망을 확충하면서 측정 자료가 누적되기 시작하며 초기의 연구는 이들 자료 분석으로 시작되었다. 여러 지역에서 측정된 O₃의 시공간적 분포(년/계절/일변화 등) 특성과 O₃ 농도 변화에 영향을 주는 인자 또는 요소들과의 상관성이 분석되었다(Suh *et al.*, 1995; Kim, 1994; Mckendry, 1994, 1993; Shin *et al.*, 1992; Chung and Chung, 1991; Kato *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1989; Chung *et al.*, 1986; Chung, 1977). 주 관심지역은 서울과 수도권으로 이에 대한 연구로는 Chung and Chung (1991)의 서울 수도권 지역의 광화학 O₃, Ghim (1996)의 1991~1993년 사이 우리나라의 O₃ 농도 변화 특성, Yun *et*

al. (1999)에 의한 1990~1997년 사이 수도권 O₃ 농도 변화 등이 발표되었다. Oh and Kim (2002)는 우리나라 주요 대도시 지역에서 지표 O₃의 추세, 일변화, 월변화, 수평분포에 대해, Kim and Kim (2003)은 1996~2000년 관악과 시청의 요일별 O₃ 농도, Lee *et al.* (1993)은 서울 중심 광화문 지역 O₃ 오염도의 연도별 변화와 영향인자를 분석하였다. 수도권 외의 지역에 대한 연구로 Suh *et al.* (1995)는 청정지역과 도시지역의 O₃ 농도 특성을 비교하였으며 Ha *et al.* (2006)은 광양만권의 O₃ 분포 특성을 분석하였다.

고농도 O₃에 관한 연구는 서울을 포함한 수도권 지역과 부산시 그리고 대규모 산업단지가 위치한 울산 등을 중심으로 수행되었다(Kim *et al.*, 2007; Cho and Jeon, 2005; Shon, 2005; Oh *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002; Kim and Ghim, 2002; Park and Kim, 2002; Kim and Ghim, 2001; Ghim, 2000; Ghim and Oh, 1999). 서울에서는 풍하지역의 O₃ 농도가 높은 것으로 밝혀졌는데 이는 주풍인 서풍에 의해 O₃ 및 전구물질의 국지적 수송과 축적에 기인한 것이다(Ghim, 2000). Ghim and Oh (1999)는 1990~1997년 동안 서울과 수도권

Table 1. High ozone episodes reported in the Korea Air Pollution Research Association (Source: Ghim and Oh, 1999).

Source	Ozone episode (yymmdd)	Max. conc. (Date)	Major findings
Chung and Chung (1991)	890603~29	173 ppb (900830)	- High concentrations usually occurred under the influence of warm and moist southeasterly and southwesterly airflows at the back side of high pressure system (900830). - High concentrations resulted in the downwind side of the sea breeze owing to the channeling effect of Han River.
	890714, 890806~13 900606, 900730, 900807~15, 26, 30		
Han <i>et al.</i> (1996)	940608~09	128 ppb (940608)	- Protochemical smog associated with high pressure system.
Kim <i>et al.</i> (1995)	940611~16	164 ppb (940615)	- Along with the sea breeze, ozone concentration increased from the west and moved to the east (940611).
Kim <i>et al.</i> (1996a)	940711~13	141 ppb (940712)	- Model showed and high O ₃ concentration with northwesterly wind in the southeast of Seoul.
			- High O ₃ concentration was observed in Chunchon due to polluted air from the Seoul area.
Kim <i>et al.</i> (1999)	940721~29	188 ppb (940722)	- Model showed peak concentration in the southwest of Seoul due to easterly in the morning following westerly in the west seashore and weak winds in Seoul in the afternoon (950724).
Kim <i>et al.</i> (1996b)	950613~17 950707~22	167 ppb (950702)	- High concentrations at Bulgwang due to convergence of southeasterly wind. It moved to the northeast side of Seoul as wind changed to westerly (950722).
Lee and Bang (1997)	970612~18	144 ppb (970615)	- Higher daily maximum in later time in the eastern part of Seoul due to northwesterly winds associated with sea breeze.

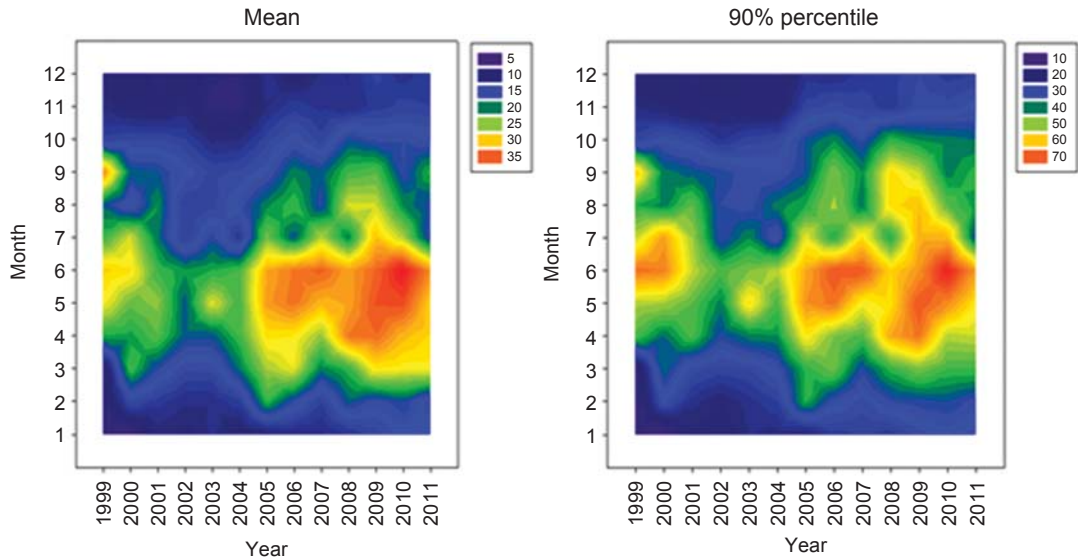


Fig. 3. Yearly and monthly variations of mean and 90th percentiles of O₃ from 1999 to 2011.

지역의 고농도 O₃ 사례를 대상으로 90년대 고농도 O₃ 발생 특성을 잘 분석하였다. 표 1은 Ghim and Oh (1999)에 발표된 논문의 고농도 O₃ 사례들에 대한 정보이다. 이들 연구를 통해 90년대까지는 광화학오염에 대한 관심이 서울과 수도권에 집중되고 있음을 알 수 있다.

3. 서울 O₃ 농도 변화

서울 전체의 농도 변화를 잘 반영하며 비교적 장기간 측정 자료가 산출되었으며 결측치가 적은 곳 중 하나가 변동 측정소이다(Han, 2008). 따라서 변동에서 1999~2011년까지 13년간 측정된 O₃과 전구물질 자료를 이용하여 O₃ 분포 특성과 13년간 변화 경향 그리고 그 원인을 분석하였다.

전체 측정자료의 평균과 90 백분위수의 연도별 달별 분포를 살펴보면 2000년대 초반 농도가 감소하다 2005년부터 증가 추세가 확실하게 나타난다(그림 3). 2005년 전과 후의 차이가 두드러지는데 여름뿐 아니라 봄과 가을에 농도가 증가하였다. 연도별 백분위수 농도를 비교하면 99와 95 백분위수는 2004년까지 감소하다 그 이후 증가하여 다시 최근 감소하는 경향

을 보였다(그림 4). 하지만 50 백분위수는 2004년에서 2006년 사이 급격히 증가하여 그 이후 유사한 수준을 유지하는 것으로 보인다.

서울과 같은 대도시의 경우 낮에는 O₃이 광화학 반응으로 생성되지만 밤에는 NO_x의 농도가 높아, 이에 의해 titration되어 O₃의 농도가 수 ppbv 수준으로 감소한다. 따라서 광화학에 의해 생성되는 O₃의 변화 특성을 더 자세하게 살펴보기 위해 12시에서 5시 사이의 자료를 추출하여 연도별 변화를 살펴보면 99와 90 백분위수의 경우 농도만 증가하고 변화 양상은 유사하다. 하지만 50 백분위수의 경우 증가하는 양상이 더 분명하며 13년간 약 10 ppbv 정도 농도가 증가한 것으로 나타난다.

그 13년 동안 서울의 대기 오염은 CO 농도를 기준으로 판단하면 상당히 개선되었다(그림 5). 2005년까지 급속히 감소하였고 그 이후 감소율은 줄었지만 지속적으로 감소하는 추세를 보인다. 이와는 대조적으로 NO₂는 2004년까지 변동이 심하다 그 이후 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

도시에서 주로 관찰되는 주간효과는 주로 평균값으로 보는데 50 백분위수에서 토요일과 일요일에 높았으며 NO₂와 상반된 양상을 보였다(그림 6).

위의 그림을 기반으로 O₃ 변화 양상이 크게 달라

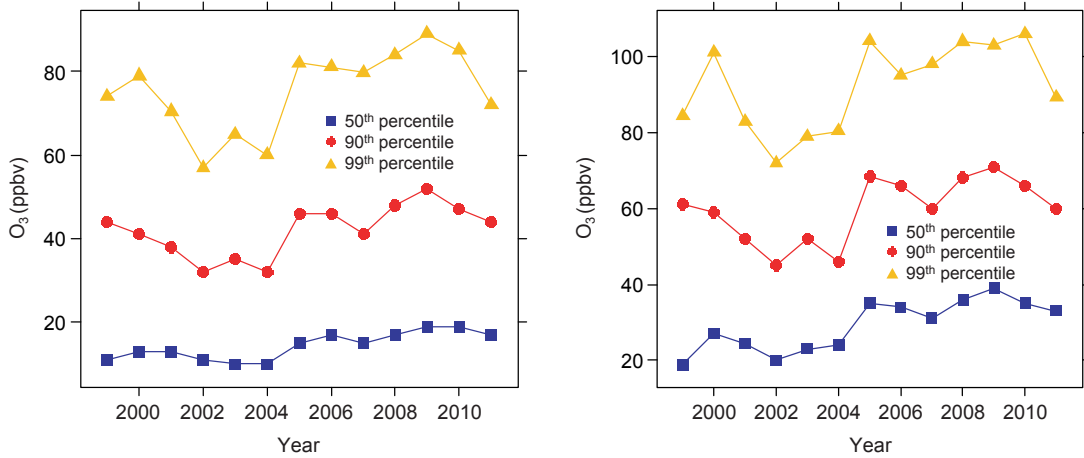


Fig. 4. Annual variations of O₃ for all data (left) and day time from 12 to 17 h (local time) (right) from 1999 to 2011.

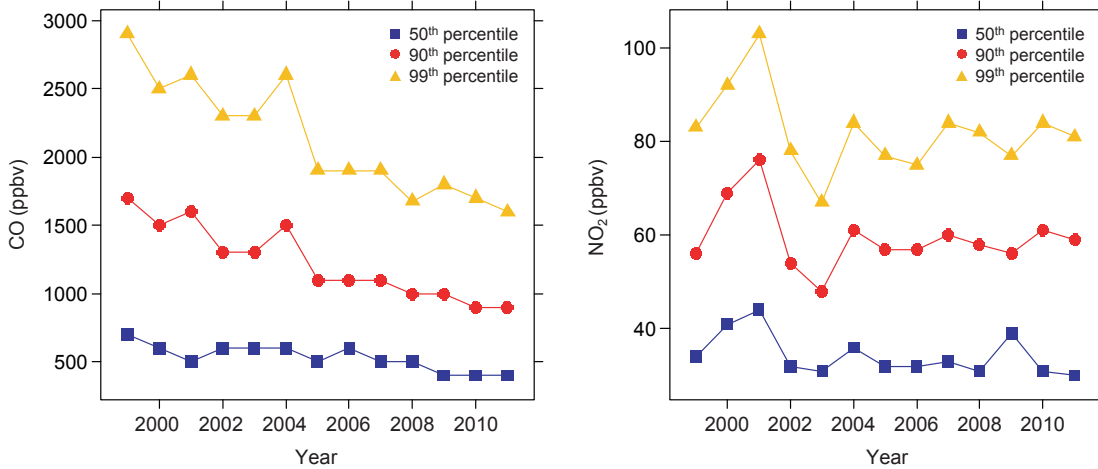


Fig. 5. Annual variations of CO and NO₂ from 1999 to 2011.

졌던 2005년을 기점으로 그 전(1999~2005)과 그 후(2005~2011) 두 기간으로 나누어 각각 7년 동안의 O₃ 농도를 비교하였다(그림 7). 두 기간의 평균은 t-test 결과 유의수준 $p < 0.001$ 로 서로 다르다고 할 수 있다. Tukey test 결과, 두 기간으로 분명하게 구분되지는 않았지만 2004년까지와 2005년 이후가 다른 것으로 나타났다. 따라서 2005년의 변화가 현저하게 나타나 이를 그 이전과 이후의 두 그룹에 모두 포함시켜 두 기간의 차이를 분석하였다(그림 7).

O₃의 백분위수 변화는 최근 7년(2005~2011)이

그 이전의 7년(1999~2005)보다 높았으며 고농도에서 더 큰 차이가 나타났다. NO₂에서는 반대의 경향이 나타났는데 최근의 7년 동안 NO₂ 농도가 더 낮아졌다. 이는 최근의 O₃ 농도 상승은 NO₃ 농도 특히 고농도의 감소와 관련이 있다는 것을 시사한다.

이러한 장기간 변화의 원인을 파악하기 위해 1999년에서 2005년까지와 2005년에서 2011년까지 두 기간에 대한 3~4월(봄), 5~6월(건조 여름), 7~9월(습한 여름), 10~11월(가을), 12~2월(겨울)의 5 계절별 O₃의 농도 변화를 살펴보았다. 이때 O₃의 생성

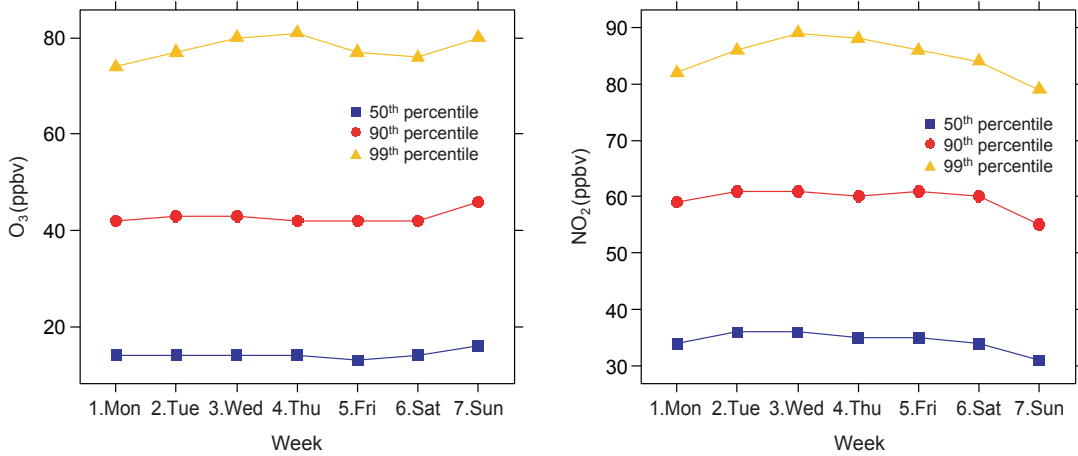


Fig. 6. Weekly variations of O₃ and NO₂ during 1999 and 2011.

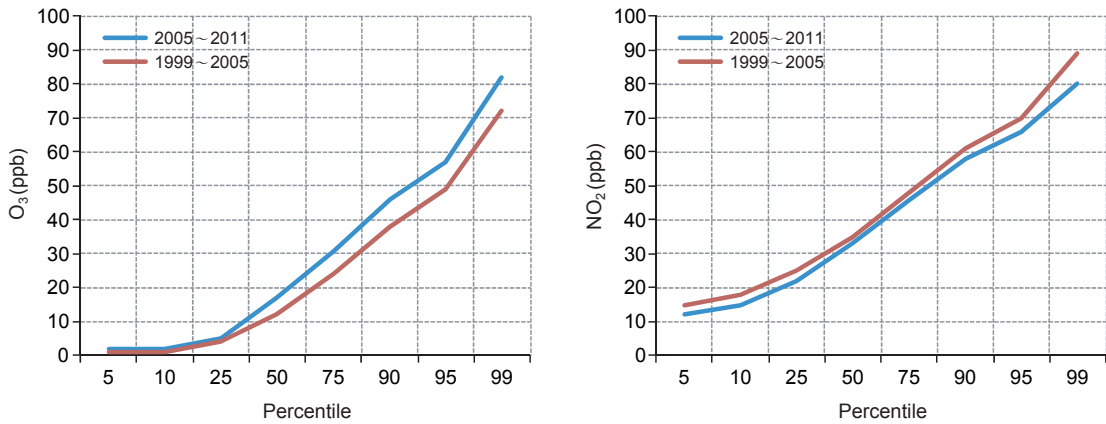


Fig. 7. Comparison of percentile distributions of O₃ and NO₂ between 1999~2005 and 2005~2011.

이 뚜렷한 낮시간 즉 12시부터 오후 5시 사이를 따로 구분하여 24시간 O₃ 농도와와의 차이를 비교하였다(그림 8).

전 계절에서 과거 7년보다 최근 7년 동안 O₃의 농도가 더 높으며 낮시간 자료만을 포함하면 10~12 ppbv, 전체 자료에 대해서는 6~10 ppbv 상승하여 낮시간 동안의 O₃ 증가가 더 컸다. 낮시간과 전체자료의 구분에서는 wet summer의 차이가 가장 컸는데 온도가 가장 높았음에도 불구하고 가장 노화가 많이 된 해양 기원의 공기체와 강수에 의한 영향을 반영하는 것이다. 이러한 계절적 차이는 O₃의 환경 기준

을 초과하는 시간과 일수의 분포에서도 잘 나타난다(그림 9, 10).

O₃ 환경 기준인 1시간 100 ppbv와 O₃ 주의보 발령 기준인 120 ppbv 초과 시간과 일수를 연도별로 달별로 구분하였다. 이 두 경우 모두 6월에 가장 현저하게 빈도수가 높았고 그 다음이 7~8월로 나타났다. 연별 경향에서도 2005년 이전에 비해 그 이후에 고농도 O₃ 빈도가 현저하게 높아졌다. 이는 국내 전체 O₃ 주의보 발생 현황의 연도별 추이와도 일치한다(www.airkorea.or.kr).

4. 광화학 연구

4.1 O₃

광화학적으로 O₃을 생성하는 반응은 퍼록시기(CH₃O₂, RO₂, HO₂ 등)과 NO와의 반응이다. 이 때 NO가 NO₂로 전환되고 NO₂가 광분해되며 O₃을 생성한다. O₃은 또한 광분해된 후 수증기(H₂O)와 반

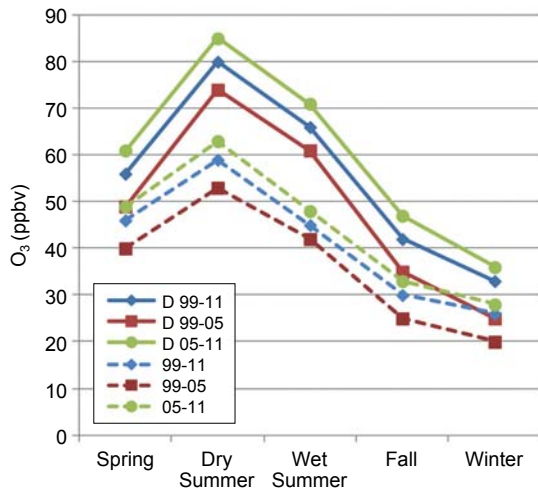
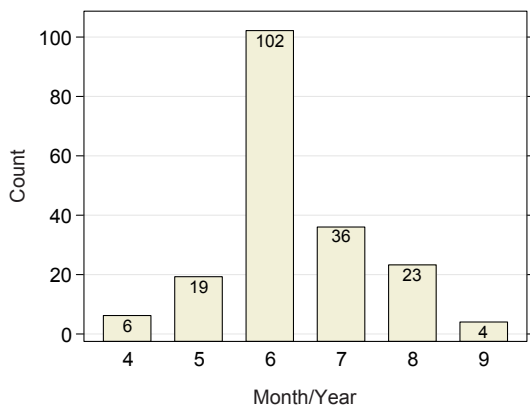


Fig. 8. Comparison of the 90th percentiles of O₃ concentrations during daytime (demoted as D) from 12:00 to 17:00 h (local time) and the whole day from 01:00 to 24:00 h in different seasons divided into the two periods of 1999~2005 and 2005~2011.



응하여 OH기를 만드는데 이는 가장 중요한 O₃의 소멸반응이다(Jacob, 1999). O₃의 생성과 소멸에 대한 광화학반응은 그림 1과 같이 간단하게 도시할 수 있다. 대류권 전체에서는 수소를 제공하는 HO₂와 CH₃O₂를 CO와 CH₄이 대부분 공급하지만 도시에서는 VOCs에 의한 영향이 우세하게 나타나 O₃ 생성반응이 더욱 복잡해진다. 대도시의 O₃을 저감하기 위한 정책을 수립하기 위해서는 이에 대한 이해가 기반이 되어야 하므로 O₃의 광화학을 이해하기 위한 연구는 우리나라의 경우 수도권 O₃ 저감 정책 수립을 목적으로 많이 수행되었다. 일반적으로 O₃의 저감 전략으로서 VOCs 또는 NO_x 농도 저감을 통해 O₃ 농도를 감소시키고자 한다. 따라서 VOCs 또는 NO_x, 아니면 두 가지 혼합에 의해 O₃ 농도가 제어되는지를 판별하는 것이 우선되어야 한다(Shon, 2006b). 측정과 모델 연구 결과에 의하면 도시지역 O₃ 생성은 일반적으로 NO_x보다는 VOCs 배출에 더 민감한 것으로 나타난다(Martins and Andrade, 2008; Lei *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2006). 서울 역시 VOCs 농도에 의해 O₃ 생성이 제한될 가능성이 높은 것으로 보고되었다(Lee and Hwang, 2005). 하지만 O₃ 생성률 (ozone production efficiency)은 NO_x의 농도에 반비례하기 때문에 자동차에 의한 NO_x 배출량이 많은 도시의 경우 NO_x 배출이 증가할수록 O₃ 농도가 감소하는 경향이 있다(Zavala *et al.*, 2009; Jenkin and Clemitshaw, 2000). 따라서 O₃ 생성이 NO_x와 VOCs 중 어느 종의

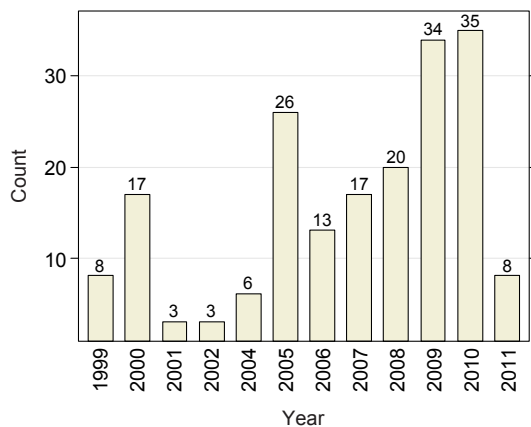


Fig. 9. The monthly and yearly distributions of number of hours for O₃ exceeding 100 ppbv, the national air quality standard.

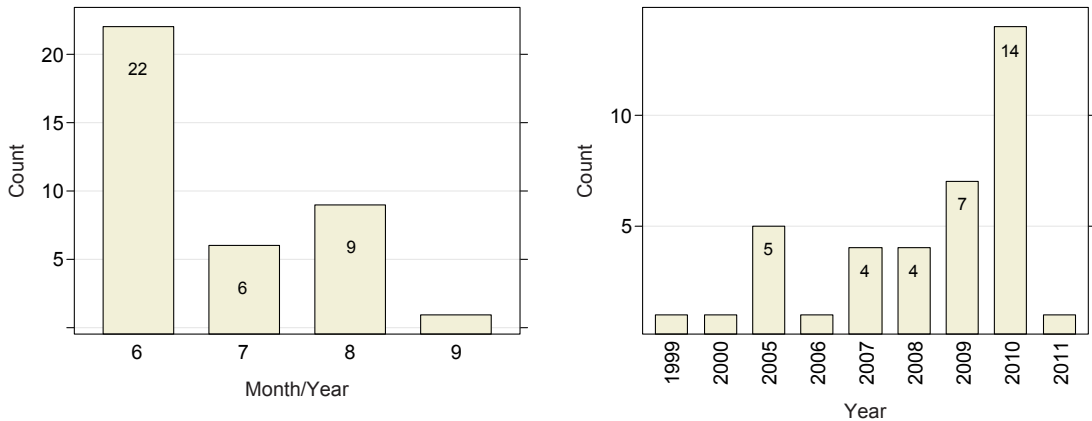


Fig. 10. The monthly and yearly distributions of number of hours for O₃ exceeding 120 ppbv, over which ozone warning is announced.

배출에 더 민감한지 분명하게 구분하기는 쉽지 않다. 이러한 VOCs 또는 NO_x 제한 조건은 지역에 따라 또 시기에 따라 달라질 수 있으므로 (Song *et al.*, 2012) 이를 결정하기 위해 NO_x, NO_y, VOCs, H₂O₂, HNO₃ 등의 측정자료를 기초로 O₃ 생성의 전구물질에 대한 민감도를 평가한다 (Shon *et al.*, 2010).

수도권의 O₃ 저감정책 수립에 대한 필요성에 의해 2000년대 초반 O₃ 생성과정을 이해하기 위한 종합적인 연구가 시작되어 O₃의 전구물질, 광화학 중간생성물에 대한 측정과 모델링이 정책적인 부분의 연구와 함께 수행되었다. 서울에서 측정에 기반한 연구 결과에 의하면 O₃ 생성에는 NO와 HO₂, CH₃O₂와의 반응이 가장 중요하였고, RO₂와 NO의 반응의 역할이 가장 작았다 (Shon, 2006a). 또한, 고농도 O₃이 나타나는 시간과 NO₂/NO의 비가 변하는 시점은 대체적으로 일치하였다. 또한 온도가 O₃ 생성에 매우 중요한 영향을 미치는 인자로서 일 최고온도와 O₃의 최고 농도 그리고 PAN 농도 사이 상관관계가 매우 좋았다 (Lee *et al.*, 2008a). 이때 포름알데히드와 O₃의 일 변화량 사이의 높은 상관성은 O₃ 생성에 포름알데히드가 중요한 역할을 했음을 지시한다 (Hwang *et al.*, 2006). 수도권 지역에서 VOCs의 O₃ 생성 기여도 분석 결과 톨루엔 (toluene)과 크실렌 (xylene)이 가장 높은 것으로 나타났다 (Lee *et al.*, 2007b). 한편 연안에 위치한 대도시인 부산은 해풍에 의한 영향 및 대기정체로 연안 지역의 O₃ 농도가 상승한다고 보고되

었으며 (Oh *et al.*, 2004), 광화학적 생성과 함께 지형과 풍계의 영향이 크게 작용하는 것으로 밝혀졌다 (Song and Shon, 2008). 일부 고농도 사례에서 O₃ 생성 속도와 일 평균 O₃ 농도 사이 선형관계가 보이지 않는 것은 O₃ 생성에 기상 특성 등에 의한 영향이 큰 것을 암시한다 (Shon *et al.*, 2010). 그 외 배경 지역인 제주도 고산에서 2005년 봄에 측정된 O₃ 농도는 새벽시간에 최고농도가 장거리 수송에 의한 영향임을 나타내며 (Lee *et al.*, 2007a), 이어도 해양과학기지에서 2003년부터 2006년까지 측정된 O₃ 농도는 근처 제주보다 높으며 특히 공기가 중국에서 이동해 올 때 농도가 높아 중국의 영향을 크게 받고 있음을 지시한다 (Shin *et al.*, 2007).

4.2 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)

VOCs의 중요성이 국내에 본격적으로 알려지기 시작한 것이 1990년대 말로 이에 대한 연구는 선진국에 비해 늦게 시작되었다. 환경부에서는 광화학 측정망 (Photochemical Assessment Monitoring Station, PAMS)을 구축하여 대도시에서 O₃ 생성에 기여하는 VOCs 중 56종의 광화학 오염물질을 선정하여 측정하고 있다 (MOE, 2010). VOCs의 농도는 지점에 따라 다양한 분포를 보였으며 일반적으로 겨울철에 농도가 높았으나 이소프렌은 여름철에 높았다. 톨루엔이 가장 농도가 높았고 벤젠 등의 방향족 화합물의

Table 2. Summary of VOCs studies.

Title	Source	Measurement time	Measurement site
Impact of biogenic volatile organic compounds on ozone production at Taehwa Research Forest near Seoul, South Korea	Kim <i>et al.</i> (2013)	May, Jun., and Sep. 2011	Taehwa Research Forest, Gyeonggi-do
Study on the Distributions of VOCs, Aldehydes, PAHs Concentration in Seoul Metropolitan Area	Han <i>et al.</i> (2006a)	—	Seoul
Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere	Na <i>et al.</i> (2003)	Sep. 8 ~ 13, 1998	Central Seoul
Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea	Na and Kim (2001)	Aug. 1998 ~ Jul. 1999	Seoul
Study on Improvement in Reliability of Analysis for VOCs and Aldehydes	Lee <i>et al.</i> (2006)		
Trends and Control Technologies of Volatile Organic Compound	Kim (2006)	2004 ~ 2006 Once every year	Jongro 3, Gangnam Station, Dondaemun, Jamsil, Seokchon Lake
A Study on the Source Profile of Volatile Organic Compounds from Major Emission Sources	Kim <i>et al.</i> (2001a)	—	—

경우 계절에 상관없이 전 지점에서 모두 검출되었다 (Han *et al.*, 2006a). 수도권 지역에서 PAMS에서 측정되는 56종의 VOCs 중 프로판, 톨루엔, 에탄이 주된 화학종인 것으로 판별되었다 (Han *et al.*, 2006b). 또한 O₃ 생성에는 이소프렌, 1-부텐, 톨루엔이 크게 기여하는 것으로 보고되었다 (Lee and Cho, 2004).

VOCs는 화학종별로 반응성 및 배출원이 상이하다. 따라서, VOC 화학종별로 O₃ 생성 기여도를 산출하고 기여도가 높은 화학종의 배출을 우선적으로 저감하면, 효율적으로 O₃ 생성을 억제할 수 있다 (Lee *et al.*, 2007b). 대도시에서 VOCs의 주요 배출원은 자동차 배기가스, 용매제 사용산업, 에너지 소비산업(산업 및 난방)인 것으로 알려져 있다 (Han *et al.*, 2006b). C₂~C₅는 주로 가솔린이나 디젤 자동차가 주 배출원이며 분자량이 비교적 큰 방향족 계열은 유기용제 사용시 발생된다. 이러한 VOCs의 총 배출량을 파악하고 각 배출원별 구성물질 성분비(source profile)를 정확하게 파악하는 것은 O₃ 농도 예측에 매우 중요하다 (Kim *et al.*, 2001a). 최근에는 유해대기오염물질 측정망 운영을 통해 분포에 대한 조사를 꾸준히 실시하고 있는데 이러한 물질들은 광화학 반응에 의한 간접적인 위해성뿐만 아니라, 그 자체로서 인체에 유해한 방향족 탄화수소(PAHs)나 할로겐화 탄화수소류와 같은 물질들을 포함하고 있다 (Han *et al.*, 2006a).

VOCs의 각 성분별 배출 구성비를 파악하는 것이 주요한 부분임에 틀림이 없다.

우리나라의 경우 산림지역이 국토면적의 70%를 차지하므로 대도시의 경우 산림에서 발생하는 자연적 휘발성유기화합물(Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs)도 인위적 VOCs와 함께 O₃ 생성에 기여할 수 있다. BVOCs는 인위적 VOCs에 비해 배출량이 훨씬 크며 광화학적 반응성도 더 높아 도시 지역에서도 인위적 VOCs에 비해 O₃ 생성에 더 큰 영향을 주는 것으로 보고되었으며 (Chameides *et al.*, 1988), O₃ 생성과 이차유기 에어로졸(Secundary Organic Aerosol, SOA) 생성을 통해 전지구적으로 영향을 미칠 수 있음이 알려지며 국외에서는 이미 이에 대한 활발한 연구가 수행되고 있다 (Goldstein and Galbally, 2007; Guenther *et al.*, 2006). 환경부에서도 이에 대한 중요성을 인지하고 생태계에서 배출되는 BVOCs에 대한 측정과 O₃ 생성에 대한 기여도를 평가하기 위한 연구 시설을 확충하였다 (Kim *et al.*, 2013). 표 2에 VOCs에 대한 연구를 정리하였다.

4.3 알데히드 (Aldehyde)

알데히드는 VOCs가 산화되면서 이차적으로 생성되는 중간물질로 광분해 되거나 OH와 반응하여 HO₂기를 생성함으로써 O₃ 생성에 기여한다(그림 1)(Jacob

Table 3. Summary of aldehyde studies.

Title	Source	Measurement time	Measurement site
Distributions of Formaldehyde in Seoul in June, 2005	Hwang <i>et al.</i> (2006)	Jun. 6 ~ 30, 2005	Korea Univ. campus in Seoul
Spatial and Temporal Variations of Atmospheric Concentrations of Carbonyl Compounds in Seoul Metropolitan Area	Seo <i>et al.</i> (2008)	Jun. & Aug. 2001 ~ 2003	Bucheon, SangAm-dong, BangE-dong, Hwado, Yangsoori
Airborne Measurement of formaldehyde (CH ₂ O) in Korea	Park <i>et al.</i> (2005)	Oct. 2004	Yellow Sea (airborne measurement)
Characteristics of Seasonal Source for Formaldehyde and Acetaldehyde in Metropolitan Areas	Yeo <i>et al.</i> (2002)	Oct. 1997 ~ Aug. 1998 7 ~ 10 days every season	Gwanghwamun Bucheon (Shimgog-dong)
Comparison of Chromotropic Acid Method and DNPH-HPLC Method for the Measurement of Formaldehyde in the Air	Hwang <i>et al.</i> (1998)	May 18 ~ 20, 1996	Yeungnam Univ. campus
Study on Improvement in Reliability of Analysis for VOCs and Aldehydes	Lee <i>et al.</i> (2006)	—	—
Determination of Trace Aldehydes in Ambient Air by Liquid Chromatography	Kim and Jung (1995)	—	Yonsei Univ. in Seoul and Wonju
Measurement of Formaldehyde in the Atmosphere using a Dual-channel Glass Coil Sampler	Park <i>et al.</i> (2006)	Sep. & Oct. 2001	Gwangju Inst. of Science & Techn. campus

et al., 1999; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). 이같이 2차적으로 대기중에서 광화학 반응에 의해 생성되기도 하지만 산불이나 연소 과정에서 직접 배출되기도 한다(Lee *et al.*, 1998, 1997). 또한 알데히드는 주요 실내 오염물질로 환경 기준이 설정되어 있으므로 이를 위한 표준 분석법이 지정되었고 따라서 비교적 연구가 많이 수행되었다. 알데히드 분석에는 DNPH (Dinitrophenylhydrazine)-HPLC이 가장 보편적으로 사용되며 국내에서는 실내 공기뿐 아니라 대기 분석에도 대부분 DNPH-HPLC 방법을 사용하고 있다. 2,4-DNPH 흡착제나 흡수용액을 이용해 유도체를 만들어 HPLC로 종별로 분리한 후 UV를 이용하여 정량하는 방법이다(Hwang *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2006). 하지만 알데히드의 광화학 생성 메커니즘과 변동 특성을 바로 이해하고 특히 대도시 O₃ 생성에 미치는 영향을 이해하기 위해서는 짧은 시간 분해능을 가진 방법을 이용한 실시간 연속 측정이 필요하다(Li *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2005).

포름알데히드 농도는 여름에 최대, 겨울에 최소가 되는 계절 변동을 보였는데 이는 겨울에는 직접 배

출의 영향이 지배적인 반면 여름에는 2차 생성의 영향이 상대적으로 컸기 때문인 것으로 판단되었다(Yeo *et al.*, 2002). 서울시에서 수행된 포름알데히드의 연구결과는 일변화 양상이 분명하여 여름철 대기 중 광화학 생성이 크게 기여하며 이때 포름알데히드의 증가가 O₃ 생성과 매우 밀접한 상관관계를 보여 O₃ 생성의 지시자 역할을 할 수 있음을 보였다(Hwang *et al.*, 2006).

4. 4 HNO₃, HONO, and PAN

HNO₃는 NO₂와 OH의 반응에 의해 생성되는데 이들은 O₃ 생성에 핵심 역할을 하는 odd-oxygen과 odd-hydrogen 기이다. 따라서 HNO₃ 연구는 이러한 O₃ 생성 과정에 대한 이해를 위해 주로 이루어졌으며 특히 O₃ 생성이 NO_x에 민감한지 VOCs에 민감한지를 결정하기 위한 목적으로 측정되었다(Sillman and Samson, 1995). NO_x의 농도가 높은 경우 HNO₃의 생성에 의한 표층으로의 침적이나 입자상으로의 변환은 O₃ 생성 효율을 감소시킨다(Jacob, 1999). HNO₃는 용해도가 매우 크며 표면에 잘 달라붙은 특성 때문

Table 4. Summary of PAN studies.

Title	Source	Measurement time	Measurement site
Measurements of Peroxyacetyl Nitrates at an Urban and a Rural Site in Korea	Kim <i>et al.</i> (2001b)	Apr. ~ Jun. 1999 in Seoul Jul. ~ Aug. 1999 in Donghae	Seoul National Univ. campus in Seoul & Donghae
Characteristic behavior of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Seoul megacity, Korea	Lee <i>et al.</i> (2008a)	Jun. 2004 ~ 2005	Korea Univ. campus in Seoul
Variations of regional background peroxyacetyl nitrate in marine boundary layer over Baengyeong Island, South Korea	Lee <i>et al.</i> (2012)	summer, fall, and winter 2010 spring 2011	Baengyeong Island

Table 5. Summary of H₂O₂ studies.

Title	Source	Measurement time	Measurement site
Distributions and Behaviors of H ₂ O ₂ Above the Yellow Sea in the Years Between 2002 and 2004	Kim <i>et al.</i> (2005)	spring & winter 2002 spring, summer, and fall 2003 & 2004	37 ~ 36° N 124° 10, 125° 30, 127° E 37 ~ 35° N 124° 30' E
Characteristic Variations of H ₂ O ₂ Concentrations Observed in Seoul	Kim <i>et al.</i> (2006)	Jan. 2002 ~ Apr. 2004 2 ~ 10 days every month	Korea Univ. campus in Seoul
Characteristics of atmospheric hydrogen peroxide variations in Seoul megacity during 2002 ~ 2004	Lee <i>et al.</i> (2008b)	2002 ~ 2004	Korea Univ. campus in Seoul
Hydrogen Peroxide Concentrations in Air in Seoul	Kang and Kim (2000)	Apr. 30, 1998 ~ Jan. 29, 1999 5 days every season	Mumrae-dong, Gwanghwamun in Seoul
Characteristics of Distribution and Concentrations of Hydrogen Peroxide in Seoul Metropolitan Area	Kang and Kim (2001)	Feb. 14, 16, and 19, Aug. 12 ~ 17, 1997	Mumrae-dong, Gwanghwamun, Jamsil, Ssangmun-dong in Seoul
Hydrogen peroxide concentrations in the ambient air of Seoul, Korea	Kang <i>et al.</i> (2002)	Feb. 12, 1998 ~ Sep. 16, 1999	Central Seoul

에 측정이 매우 까다로운 기체 중 하나로 측정과 모델 계산 결과 사이의 차이도 매우 크다. 한편 HNO₃는 암모니아 기체와 반응하여 NH₄NO₃의 입자상으로 변환되므로 에어로졸 생성에도 중요한 영향을 미친다(Seinfeld and Pandis, 1999). 우리나라에서는 기체상 연구보다는 주로 입자상 질산염에 대한 연구(예: Kim and Kim, 2008)가 이루어졌으며 기체상 HNO₃에 대한 연구는 주로 광화학 모델을 활용한 것으로 측정에 기반한 연구는 매우 드물다.

대도시에서는 HONO도 매우 중요한 질소산화물의 하나이다. HONO 생성 기작은 아직 분명하게 밝혀지지 않았으나 NO₂의 heterogeneous chemistry에 의해 생성된다는 연구 결과도 보고되고 있다(Jung,

2013; Park *et al.*, 2004). HONO는 광분해 되어 OH기를 생성하는데 도시에서는 이른 아침 OH기의 주요 생성원 역할을 한다(Jacobson, 1999).

PAN은 NO_x와 VOCs에 의해 O₃과 유사한 광화학 과정을 거치며 생성되므로 고농도 O₃ 발생 또는 대기 오염의 지시자 역할을 한다(Lee *et al.*, 2012). PAN의 전구물질인 peroxyacetyl 기는 VOCs, 특히 아세트 알데히드와 OH의 반응이나 아세톤의 광분해에 의해 주로 생성된다. PAN은 온도에 매우 민감해서 대기 중 수명이 표층대기에서는 1시간 이내로 매우 짧은 데 반해 상층에서는 수개월 정도 존재 가능하므로 PAN에 의한 NO_x의 장거리 수송이 가능하다. 열분해 되면 peroxy기와 NO₂를 공급하게 되어 O₃ 광화학 생

성에서 매우 중요하므로 우리나라에서는 서울을 중심으로 측정 연구가 수행되었다(Kim *et al.*, 2001b; Lee *et al.*, 2008a). PAN은 여러가지 방법으로 분석이 가능한데 농도가 비교적 높은 도시에서 짧은 시간 분해능이 가능한 GC-luminol 방법(Gaffney *et al.*, 1998)이 널리 이용되고 있으며 우리나라에서도 서울과 백령도 등에서 이 방법으로 PAN 분석 연구가 수행되었다(표 4). 서울에서는 O₃ 생성의 광화학 지시자로 고농도 O₃ 발생시 PAN의 고농도가 관측되었으나 백령도에서는 주변 대륙의 영향을 받은 공기에서 급격하게 PAN 농도가 증가하여 오염물질의 이동에 의한 영향으로 보고되었다.

4. 5 H₂O₂

O₃은 전구물질인 NO_x와 VOCs에 의해 생성되는데 이때 O₃의 광분해로 만들어진 OH가 HO₂로 산화되고 HO₂가 H₂O₂를 생성한다(Lee *et al.*, 2000). 따라서 H₂O₂는 odd-hydrogen 기의 저장소로 대기 중 광화학 활성도(photo-activity)를 나타내며 액상에서는 S(IV)를 S(VI)으로 산화시키는 가장 중요한 산화제로 OH, O₃, NO₃와 함께 대기의 산화능력을 결정하는 중요한 물질이다(그림 1). 대부분의 odd-hydrogen 기는 대기 중 수명이 ~초 정도로 짧아 측정이 매우 어렵는데 비해 H₂O₂는 수명이 1~2일이고 실시간 분석이 가능하므로 H₂O₂의 측정을 통해 대기의 산화상태를 파악할 수 있다. 도시대기에서 H₂O₂는 HNO₃와 함께 광화학 O₃ 생성과정에서 NO_x와 VOCs의 상대적인 중요성을 파악하는 지시자로 활용된다(Sillman and Samson, 1995). 국내 H₂O₂에 대한 연구는 주로 서울에서 수행되었으며 항공기를 이용한 관측도 실시되었다(표 5).

5. 요약 및 제언

대기 중 미량으로 존재하던 O₃의 농도가 인위적 요인으로 증가하며 오염에 의한 대기질의 저하뿐 아니라 전 지구적인 환경 및 기후변화에도 기여함이 밝혀지며 O₃의 광화학적 생성에 대해 더 큰 관심이 쏠리게 되었다(IPCC, 2007). 국내에서 O₃과 전구물질을 포함한 광화학 연구는 환경부의 O₃과 미세먼지 저감을 위한 정책 수립 필요 하에 지원되었으며 대기화

학 연구에 필수적인 첨단기기를 이용한 측정 기반 연구는 국립환경과학원을 중심으로 수행되었다. 이에 과거 30여 년 간 관측소가 확충되어 현재 전국 311개 측정소에서 O₃, NO₂, PM₁₀, CO, SO₂가 측정되며 자료가 실시간으로 제공되고 있으며 이를 기반으로 O₃ 주의보를 발령하고 있다. 또한 수도권 지역 대기환경을 개선하기 위한 전담기관인 수도권대기환경청이 발족되었고 “수도권 대기환경개선에 관한 특별법”이 제정되어 시행되고 있다. 이러한 노력의 결과로 CO와 같이 직접 배출되는 대기오염물질은 과거 20여 년 동안 급격하게 감소하였고 90년대 증가하였던 O₃ 농도도 2000년대 초반 감소하는 경향을 보였다. 하지만 O₃은 2005년을 기점으로 다시 증가하는 경향을 나타내어 2005년 전반기와 후반기의 7년간 O₃과 NO₂ 농도를 비교하면 후반 7년간의 O₃은 증가한 반면 NO₂는 감소하였다. 이는 O₃의 증가가 NO₂의 감소와 관련되며 이는 O₃의 광화학적 생성의 복잡성(nonlinearity)을 보여주는 것이다. 따라서 지금까지 수행되어 왔던 O₃과 O₃을 생성하는 광화학 과정에 대해 좀더 종합적이고 장기적인 연구가 필요하다. 특히 복잡한 광화학 과정을 이해하기 위해서는 연구 기반의 측정연구 그리고 측정 자료를 이용한 이론 모델 연구가 수행되어야 한다. 또한 우리나라 대기는 지역에 관계없이 종관장의 영향이 중요한데 이에 의해 공기의 기원과 이동 경로가 결정되기 때문이며 이에 따라 중국에서 이동되는 오염물질의 영향 정도가 달라지기 때문이다. 중국의 영향은 우리나라뿐 아니라 태평양 전체에 걸쳐 전지구적인 영향을 미치게 되므로 우리나라는 국제적인 대기환경 연구의 핵심 지역으로 지목되고 있다. 따라서 대기환경 개선을 위한 기반 연구를 국제적인 협력 연구의 틀 안으로 가져와 함께 수행한다면 우리나라의 대기환경 연구의 수준을 국제 수준으로 향상시키면서 더불어 대기환경 개선에도 크게 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 국립환경과학원의 “자연적휘발성유기화합물이 오존 및 유기에어로졸에 미치는 영향 연구”의 지원으로 작성되었습니다.

References

- Chameides, W.L., R.W. Lindsay, J. Richardson, and C.S. Kiang (1988) The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case-study. *Science*, 241, 1473-1475.
- Cho, Y. and E.-C. Jeon (2005) Analysis of Seoul Citizen's Perception and Decision Making for the Ozone Pollution, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 21(2), 205-213. (in Korean with English abstract)
- Chung, Y., J.Y. Jang, and S.P. Kwon (1986) An Analysis of Influencing Factors on Ozone Concentration in the Ambient Air in Seoul, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 2(1), 73-79.
- Chung, Y.-S. (1977) Ground level ozone and regional transport of air pollutants, *J. Appl. Meteor.*, 16, 1127-1136.
- Chung, Y.-S. and J.-S. Chung (1991), On Surface Ozone Observed in the Seoul Metropolitan Area during 1989 and 1990, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 7(3), 169-179. (in Korean with English abstract)
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts, Jr. (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques*, John Wiley, New York.
- Fishman, J. and V.G. Brackett (1997) The climatological distribution of tropospheric ozone derived from satellite measurements using version 7 Total Ozone Mapping Spectrometer and Stratospheric Aerosol and Gas Experiment data sets, *J. Geophys. Res.*, 102(D15), 19275-19278.
- Gaffney, J.S., R.M. Bornick, Y.H. Chen, and N.A. Marley (1998) Capillary gas chromatographic analysis of nitrogen dioxide and pans with luminol chemiluminescent detection, *Atmos. Environ.*, 32(8), 1445-1454.
- Ghim, Y.S. (1996) Variations of Ground-level Ozone Concentration in Korea during 1991 to 1993, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 12(1), 55-66. (in Korean with English abstract)
- Ghim, Y.S. (2000) Trends and Factors of Ozone Concentration Variations in Korea, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 16(6), 607-623. (in Korean with English abstract)
- Ghim, Y.S. and H.S. Oh (1999) Studies of High-Ozone Episodes in the Greater Seoul Area Between 1990 and 1997, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 15(3), 267-280. (in Korean with English abstract)
- Goldstein, A.H. and I.E. Galbally (2007) Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere., *Environmental Science & Technology*, 41, 1514-1521.
- Guenther, A., T. Karl, P., Harley, C. Wiedinmyer, P.I. Palmer, and C. Geron (2006) Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (model of emissions of gases and aerosols from nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210.
- Ha, H., S.-D. Lee, J.-K. Lee, C.-O. Park, and T.-R. Mun (2006) On Characteristics of Surface Ozone Concentration and Temporal · Spatial Distribution in Kwangyang-Bay, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(5), 642-652. (in Korean with English abstract)
- Han, J. (2008) Characteristics of PM₁₀ in Seoul, South Korea, Master's Thesis, Korea University, South Korea. (in Korea with English abstract)
- Han, J.S., I.S. Park, B.G. Kim, J.-S. Kim, H.W. Seo, J.G. Na, and D.-I. Choi (1996). A Case Study on the Smog Phenomenon in Seoul from June 8 to June 13 in 1996, Korean Society for Atmospheric Environment Fall meeting.
- Han, J.S., K.J. Moon, R.H. Kim, S.A. Shin, Y.D. Hong, and I.R. Jung (2006b) Preliminary Source Apportionment of Ambient VOCs Measured in Seoul Metropolitan Area by Positive Matrix Factorization, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(1), 85-97. (in Korean with English abstract)
- Han, J.-S., M.-D. Lee, Y.-J. Lim, S.-U. Lee, Y.-M. Kim, B.-J. Kong, J.-Y. An, and Y.-D. Hong (2006a) Study on the Distributions of VOCs, Aldehydes, PAHs Concentration in Seoul Metropolitan Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(5), 574-589. (in Korean with English abstract)
- Heagle, A.S. (1989) Ozone and crop yield., *Annual Review of Phytopathology*, 27, 397-423.
- Hwang, J., M. Lee, G. Lee, and J. Han (2006) Distributions of Formaldehyde in Seoul in June, 2005, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(1), 63-71. (in Korean with English abstract)
- Hwang, Y.-J., S.-G. Park, and S.-O. Baek (1998) Comparison of Chromotropic Acid Method and DNPH-HPLC Method for the Measurement of Formaldehyde in the Air, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 14(5), 519-524. (in Korean with English abstract)
- IPCC (2001) *Climate Change 2001: The Scientific Basis (Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change)*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp. Cambridge University Press, New York.

- IPCC (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis (Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change), Cambridge Univ. Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge Univ. Press, New York, 131-217.
- Jacob, D.J. (1999) Introduction to atmospheric chemistry, Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Jacobson, M.Z. (1999) Fundamentals of atmospheric Modeling, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Jenkin, M.E. and K.C. Clemitshaw (2000) Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Atmos. Environ.*, 34, 2499-2527.
- Jung, M. (2013) Variations of HONO at Gosan in March, 2011, Master's Thesis, Korea University, South Korea. (in Korea with English abstract)
- Kang, C.-M. and H.-K. Kim (2000), Hydrogen Peroxide Concentrations in Air in Seoul, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 16(1), 61-68 (in Korean with English abstract).
- Kang, C.-M. and H.-K. Kim (2001), Characteristics of Distribution and Concentrations of Hydrogen Peroxide in Seoul Metropolitan Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 17(1), 31-38. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.-M., J.-S. Han, and Y. Sunwoo (2002) Hydrogen peroxide concentrations in the ambient air of Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 36(35), 5509-5516.
- Kato, H., F. Shin-ichi, and S. Nishinomiya (1990) Mechanism of spring high oxidant episode - A meteorological analysis in and around the Hokuriku district, Japan, *Atmos. Environ.*, 26, 311-324.
- Kim, B.-G., J.S. Han, D.J. Hwang, and D.I. Choi (1995) A Study on the high Potential Episode of Ozone in Seoul Area, Korean Society for Atmospheric Environment Fall meeting.
- Kim, D.S. (1994) Role of odd nitrogen compounds (NO_x) in the photochemical formation of ozone, Electronics and Telecommunications Research Institute Seminar.
- Kim, J., H.-M. Cho, S. Kim, S.H. Cheng, and J.-C. Nam (1996b). Distribution of surface ozone concentration and its relation to surface wind field in Seoul, Korean Society for Atmospheric Environment Spring meeting.
- Kim, J.A., M. Lee, and Y.M. Kim (2006) Characteristic Variations of H₂O₂ Concentrations Observed in Seoul, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(3), 297-307. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.-C. (2006) Trends and Control Technologies of Volatile Organic Compound, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(6), 743-757. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H. and Y.P. Kim (2003) The Daily Ozone Concentrations at Gwanak and City Hall: Measurement Data between 1996 and 2000, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 19(5), 611-620. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.Y., Y.S. Ghim, and Y.P. Kim (1999) Analysis of the Present State of Air Pollutant Emission Data for the Greater Seoul Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 15(6), 813-824. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.Y. and Y.S. Ghim (2001) Modeling the 1997 High-Ozone Episode in the Greater Seoul Area with Densely-Distributed Meteorological Observations, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 17(1), 1-17. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.Y. and Y.S. Ghim (2002) Effects of the density of meteorological observations on the diagnostic wind fields and the performance of photochemical modeling in the greater Seoul area, *Atmos. Environ.*, 36, 201-212.
- Kim, M.Y., H.G. Kang, W.J. Lee, S.C. Lee, B.H. Chang, and S.B. Park (1989) Studies on the Behaviour of Ozone Concentration and the Influencing Factors, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 5(2), 55-71. (in Korean with English abstract)
- Kim, N.K. and Y.P. Kim (2008) Major factors affecting the ambient particulate nitrate level at Gosan, Korea, *Atmos. Res.*, 90, 104-114.
- Kim, S., G. Lee, and K.-R. Kim (2001b) Measurements of Peroxyacetyl Nitrates at an Urban and a Rural Site in Korea, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 17(2), 157-167. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.Y., J.S. Han, and H.K. Kim (2001a) A Study on the Source Profile of Volatile Organic Compounds from Major Emission Sources, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 17(3), 233-240 (in Korean with English abstract).
- Kim, S.-Y., X. Jiang, M. Lee, A. Turnipseed, A. Guenther, J.-C. Kim, S.-J. Lee, and S. Kim (2013), Impact of biogenic volatile organic compounds on ozone production at the Taehwa Research Forest near Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 70, 447-453.
- Kim, Y.G., C.H. Lee, and T.W. Kim (1996a). Air quality Modeling by Photochemical Dispersion Model in Seoul Metropolitan Area, Korean Society for Atmospheric Environment Spring meeting.
- Kim, Y.-K. and T.-W. Jung (1995) Determination of Trace Aldehydes in Ambient Air by Liquid Chromatography, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 11(4), 339-349.

- (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.-K., I.-B. Oh, Y.-H. Kang, and M.-K. Hwang (2007) Modeling of the Air Pollutant Recirculation using the MM5-CAMx on Ozone Episode in Greater Seoul Area during June, 2004, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 23(3), 297-310. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.-K., Y.-S. Moon, S.-K. Song, and I.-B. Oh (2002) Case Study of Surface Ozone Enhancement due to Vertical Transport of Tropospheric Ozone, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 38(4), 307-317.
- Kim, Y.M., S.A. Shin, J.S. Han, M.H. Lee, and J.A. Kim (2005) Distributions and Behaviors of H₂O₂ Above the Yellow Sea in the Years Between 2002 and 2004, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 21(6), 689-697.
- Lee, C.B. and S.Y. Bang (1997). Case study on the Episode of Ozone in Seoul Metropolitan Area on June 1997, *Korean Society for Atmospheric Environment Fall meeting*.
- Lee, C.B. and G.J. Hwang (2005). Evaluation of VOCs Emissions Using PAMS Data and MODEL-3/CMAQ, *Korean Society for Atmospheric Environment Spring meeting*.
- Lee, G., Y. Jang, H. Lee, J.-S. Han, K.-R. Kim, and M. Lee (2008a) Characteristic behavior of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Seoul megacity, Korea, *Chemosphere*, 73(4), 619-628.
- Lee, G., H.-S. Choi, T. Lee, J. Choi, J.S. Park, and J.Y. Ahn (2012) Variations of regional background peroxyacetyl nitrate in marine boundary layer over Baengyeong Island, South Korea., *Atmos. Environ.*, 61, 533-541.
- Lee, J.H. and S.Y. Cho (2004) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs, *Korean Society for Atmospheric Environment Fall meeting*.
- Lee, J.H., J.S. Han, H.K. Yun, and S.Y. Cho (2007b) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.-W., S.-P. Kwon, and Y. Chung (1993) Yearly Variation and Influencing Factors of Ozone Concentration in the Ambient Air of Seoul, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 9(1), 107-115. (in Korean with English abstract)
- Lee, M., B.G. Heikes, and D.J. Jacob (1997) Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 102, 1301-1309.
- Lee, M., B.G. Heikes, and D.J. Jacob (1998) Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles, *J. Geophys. Res.*, 103, 13201-13212.
- Lee, M., B.G. Heikes, and D.W. O'Sullivan (2000) Hydrogen peroxide and hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmos. Environmen.*, 34, 3475-3494.
- Lee, M., J.-A. Kim, Y.-M. Kim, and G. Lee (2008b) Characteristics of Atmospheric Hydrogen peroxide variations in Seoul Megacity During 2002~2004, *Science of the Total Environment*, 393, 299-308.
- Lee, M., M. Song, K.J. Moon, J.S. Han, G. Lee, and K.-R. Kim (2007a) Origins and chemical characteristics of fine aerosols during the northeastern Asia regional experiment (Atmospheric Brown Cloud; East Asia Regional Experiment 2005), *J. Geophys. Res.*, 112 (D22), D22S29.
- Lee, M.D., S.U. Lee, Y.J. Lim, Y.M. Kim, S.Y. Kim, K.J. Moon, J.S. Han, and I.R. Chung (2006) Study on Improvement in Reliability of Analysis for VOCs and Aldehydes, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(4), 468-476. (in Korean with English abstract)
- Lei, W., B. Foy, M. Zavala, R. Volkamer, and L.T. Molina (2007) Characterizing ozone production in the Mexico City metropolitan area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347-1366.
- Li, J., P.K. Dasgupta, and W.T. Luke (2005) Measurement of gaseous and aqueous trace formaldehyde. Revisiting the pentanedione reaction and field applications, *Analytica Chimica Acta*, 531, 51-68.
- Martins, L.D. and M.F. Andrade (2008) Ozone formation potentials of volatile organic compounds and ozone sensitivity to their emission in the megacity of São Paulo, Brazil, *Water, Air, and Soil Pollution*, 195, 201-213.
- Mckendry, I.G. (1993) Ground level ozone in Montral, Canada, *Atmos. Environ.*, 27, 93-103.
- Mckendry, I.G. (1994) Synoptic circulation and summertime ground-level ozone concentrations at Vancouver British Columbia, *J. Appl. Meteor.*, 33, 627-641.
- Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 35(15), 2603-2614.
- Na, K., Y.P. Kim, and K.C. Moon (2003) Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul

- atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37(6), 733-742.
- Oh, I.-B. and Y.-K. Kim (2002), Surface Ozone in The Major Cities of Korea: Trends, Diurnal and Seasonal Variations, and Horizontal Distributions, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 18(4), 253-264. (in Korean with English abstract)
- Oh, I.-B., Y.-K. Kim, and M.-K. Hwang (2004), Effects of Late Sea-breeze on Ozone Distributions in the Coastal Urban Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 20(3), 345-360. (in Korean with English abstract)
- Park, J.H., M. Lee, and J.S. Han (2005) Airborne Measurement of Formaldehyde (CH₂O) in Korea, Korean Society for Atmospheric Environment Spring meeting.
- Park, J.-Y. and Y.P. Kim (2002) On the Optimum Ozone Control Strategy in Seoul: Case Studies Using OZIPR, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 18(5), 427-433. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., S.B. Hong, J.H. Lee, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2006) Measurement of Formaldehyde in the Atmosphere using a Dual-channel Glass Coil Sampler, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(2), 259-266. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., S.B. Hong, Y.G. Jung, and J.H. Lee (2004) Measurements of PM10 aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 38(2), 293-304.
- Patz, J.A., D. Campbell-Lendrum, T. Holloway, and J.A. Foley (2005) Impact of regional climate change on human health, *Nature*, 438(7066), 310-317.
- Peng, Y.P., K.S. Chen, C.H. Lai, P.J. Lu, and J.H. Kao (2006) Concentrations of H₂O₂ and HNO₃ and O₃-VOC-NO_x sensitivity in ambient air in southern Taiwan, *Atmos. Environ.*, 40, 6741-6751.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1999), *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons.
- Seo, Y.-K., E.-H. Jeong, S.-J. Seo, Y.-J. Hwang, J.-S. Han, and S.-O. Baek (2008) Spatial and Temporal Variations of Atmospheric Concentrations of Carbonyl Compounds in Seoul Metropolitan Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 24(2), 206-219. (in Korean with English abstract)
- Shin, B., M. Lee, J. Lee and J.S. Shim (2007) Seasonal and Diurnal Variations of Surface Ozone at Jeodo in the East China Sea, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 23(6), 631-639. (in Korean with English abstract)
- Shin, C.-K., J.S. Han, and Y.S. Kim (1992) A Study on the Relationship of Air Pollution and Meteorological Factors - Focusing at Kwanghwamun in Seoul -, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 8(4), 213-220. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H. (2005) Case study of ozone photochemistry in the Seoul metropolitan area during the summer 2003, *J. of the Environ. Sciences*, 14(8), 749-760. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H. (2006a) Photochemical Analysis of Ozone Episodes in the Metropolitan Area of Seoul During the Summer 2004, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(3), 361-371.
- Shon, Z.-H. (2006b) Relative Contribution of the Oxidation of VOCs to the Concentrations of Hydroxyl (OH) and Peroxy Radicals in the Air of Seoul Metropolitan Area, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(6), 779-790. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H., S.-K. Song, and G. Lee (2010), Photochemical Analysis of Ozone Levels in the Gulf of Gwangyang in the Spring and Summer of 2009, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 26(2), 161-176.
- Sillman, S. and P.J. Samson (1995), Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, *J. of Geophys. Res.*, 100(D6), 11497-11508.
- Song, S.-K. and Z.-H. Shon (2008) Analysis of Chemical and Meteorological Effects on the Concentration Difference of Photochemical Air Pollutants between Coastal and Inland Regions in Busan, *J. of the Environ. Sciences*, 17(10), 1169-1182. (in Korean with English abstract)
- Song, S.-K., Y.-K. Kim, Z.-H. Shon, and J.-Y. Ryu (2012). Photochemical analyses of ozone and related compounds under various environmental conditions, *Atmos. Environ.*, 47, 446-458.
- Suh, M.-S., K.-Y. Park, H.-G. Lee, K.-M. Jang, C.-H. Kang, C.-G. Hu, and Y.-J. Kim (1995) A Study on the Characteristics of Rural and Urban Surface Ozone Concentrations, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 11(3), 253-262. (in Korean with English abstract)
- The Ministry of Environment (MOE) (2000), A countermeasure for ozone abatement in metropolis areas of Korea during summer.
- The Ministry of Environment (MOE) (2010), A Guideline for constructing and operating monitoring network of air pollutants Chameides, W.L., R.W. Lindsay, J. Richardson, and C.S. Kiang (1988) The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog Atlanta as a case-study, *Science*, 241, 1473-1475.

- Yeo, H.-G., K.-C. Cho, C.-S. Lim, M.-K. Choi, and Y. Sunwoo (2002) Characteristics of Seasonal Source for Formaldehyde and Acetaldehyde in Metropolitan Areas, Korean J. of Atmos. Environ., 18(1), 11-23. (in Korean with English abstract)
- Yun, S.-C., E.W. Park, and Y.-K. Jang (1999) Tropospheric Ozone Patterns in the Metropolitan Seoul Area During 1990~1997 Using Two Ozone Indices of Accumulation over the Threshold Concentrations, Korean J. of Atmos. Environ., 15(4), 429-439. (in Korean with English abstract)
- Zavala, M., W. Lei, M.J. Molina, and L.T. Molina (2009) Modeled and observed ozone sensitivity to mobile-source emissions in Mexico City, Atmos. Chem. Phys., 9, 39-55.