

논문

# SIFT-MS를 이용한 부산시 대기 중 휘발성유기화합물의 오존생성기여도 산정

## A Study on the Ozone Formation Potential of Volatile Organic Compounds in Busan using SIFT-MS

황규철<sup>1),2)</sup>, 안준건<sup>1)</sup>, 이승현<sup>1),2)</sup>, 최원식<sup>3)</sup>, 임운혁<sup>1),\*</sup>

<sup>1)</sup>한국해양과학기술원 위해성분석연구센터,

<sup>2)</sup>부경대학교 지구환경시스템과학부 (환경대기과학전공),

<sup>3)</sup>부경대학교 환경대기학과

Kyuchoel Hwang<sup>1),2)</sup>, Joon Geon An<sup>1)</sup>, Seonghyun Lee<sup>1),2)</sup>,  
Wonsik Choi<sup>3)</sup>, Un Hyuk Yim<sup>1),\*</sup>

<sup>1)</sup>Oil and POPs Research Group, Korea Institute of Ocean Science and Technology,  
Geoje, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

<sup>3)</sup>Department of Environmental Atmospheric Sciences, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea

접수일 2020년 9월 4일  
수정일 2020년 9월 28일  
채택일 2020년 10월 19일

Received 4 September 2020

Revised 28 September 2020

Accepted 19 October 2020

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)55-639-8673

E-mail : uhyim@kiost.ac.kr

**Abstract** Diurnal variation of ozone and volatile organic compounds (VOCs) were monitored at representative urban and harbor sites in Busan during January and April 2019. A mobile laboratory equipped with selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS), cavity ring-down spectroscopy (CRDS), and ozone analyzer was used for close proximity measurement of region-specific sources. Field measurement method of VOCs by SIFT-MS was verified using tiered approach. Fifty-three kinds of VOCs including alkane, alkene, aromatic, alcohol, carboxylic acid, aldehyde, ketone and halogenated compounds were measured in this study. Carbon dioxide well reflected diurnal variation of car exhaust and showed good correlation with ozone concentration, implying that CO<sub>2</sub> can be a good tracer for local fossil fuel combustion and ozone contamination. Urban and harbor sites showed different VOCs characteristics, mainly affected by gasoline and heavy-duty diesel vehicle exhaust, respectively. Ozone formation potential (OFP) of VOCs was analyzed by group, in which carbonyl compounds including aldehyde, ketone and carboxylic acid accounted for more than 60 and 70% of OFP at urban and harbor site, respectively. Ozone production per concentration index (OPCI) was proposed to calculate relative contribution of individual compound's OFP to concentration. Formaldehyde showed the highest OPCI, followed by acrylic acid, aromatic compounds. This study mainly focused on method development of realtime field measurement of VOCs and their contribution to ozone formation, which is expected to provide methodological basis for observation based model study of photochemical reaction of VOCs.

**Key words:** Ozone, SIFT-MS, VOC, OFP

### 1. 서 론

휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs)은 대류권 화학과정에서 오존(O<sub>3</sub>) 및 2차 유기 에어로졸 (secondary organic aerosols, SOA) 생성에

관여하며, 이를 통해 국지적인 대기질 저해와 지구적 규모의 기후변화에도 중요한 역할을 한다 (Kumar *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2017; Sahu *et al.*, 2016b).

전 세계적으로 매년 약 1,200~1,600 TgC의 VOCs가 배출되며 자연적 배출원이 인위적 배출원보다 약

10배 이상을 차지한다(Zhao *et al.*, 2017). 하지만 인구 밀도가 높은 도심지역과 고도로 산업화가 된 지역에서는 인위적 기원 VOCs의 배출이 더 우세할 수 있다(Atkinson and Arey, 2003). 자연적 배출원은 주로 육상식물과 해양에서 배출되는 이소프렌과 모노터펜류이며, 인위적 배출원은 차량배출가스, 바이오매스연소, 산업활동 등을 통해 배출된다(Kumar *et al.*, 2017). VOCs 중 일부 할로겐화 화합물과 방향족 화합물은 발암물질로 알려져 있으며, 장기간 노출 시 감각기관 자극과 천식 등과 같은 인체에 유해한 피해를 일으킨다고 알려져 있다(Mellouki *et al.*, 2015).

최근 미세먼지 농도 증가는 한국과 중국을 포함하는 동북아시아뿐만 아니라 전 지구적으로 가장 심각한 대기오염 중 하나로 인식되고 있다(Choi and Kim, 2018). 세계보건기구(WHO)는 미세먼지를 1군 발암물질로 분류하고 2016년 미세먼지에 의한 사망자가 조기 700만명에 이를 수 있다고 발표했다(WHO, 2019). 미세먼지의 구성 성분 중 SOA가 40% 이상을 차지하며, 고농도 사례에는 80%에 이르기도 한다(Cho *et al.*, 2013). VOCs는 대류권 내 오존과 더불어 SOA의 전구물질로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2018). 이와 함께 오존은 대류권 화학과정에서 중요한 산화제 역할을 하여 대기수명을 조절할 뿐만 아니라, 온실가스 중 세 번째로 기여도가 높은 것으로 알려져 있다(Wang *et al.*, 2017a; Monks *et al.*, 2015).

현재 국내 관측망에서는 VOCs를 자동, 수동 두 가지 방식으로 측정하고 있다. 자동방식은 2시간 간격으로 연속측정하며, 수동방식은 월 1회 24시간 시료채취를 통해 측정하고 있다(MOE, 2019). 환경관리공단의 광화학오염물질 측정망은 자동연속측정방법으로 모니터링을 실시하고 있으나, 측정소의 수가 부족하며 측정소의 위치도 대부분 산업단지과 도심지역에 집중되어 있다. 이와 함께 분석대상물질도 유해화학물질 위주로 측정이 진행되어 지역별 오염원 추적은 어려운 상황이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 최근 PTR-MS (proton transfer reaction mass spectrometer)나 SIFT-MS (selected ion flow-tube mass spec-

trometer)와 같은 질량분석기를 활용한 실시간 현장 측정에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다(Son *et al.*, 2018; Drewnick *et al.*, 2012; Kolb *et al.*, 2004).

SIFT (selected ion flow-tube) 기술은 1976년에 처음 제안된 이후로(Adams and Smith, 1976), 이온 중립 반응 연구와 같은 이론연구를 시작으로 대기과 관련된 이온화 반응의 연구로 빠르게 확장되었다(Smith and Španěl, 2005). 최근에는 위해성평가를 위해 인체의 호흡 관련 연구가 활발히 진행되고 있으며, 환경·화학 분야 이외에 다양한 분야에서도 지속적인 기술의 발전이 이루어지고 있다(Smith and Španěl, 2011). SIFT 기술을 활용하여 다양한 VOCs에 대해 반응속도 상수 등 기본적인 데이터베이스를 확보하여 자체적인 라이브러리를 구축하였으며 라이브러리 상에 포함된 화합물은 SIFT-MS를 통해 자체적으로 절대 정량 분석이 가능하다.

본 연구에서는 SIFT-MS 및 가스분석장비를 탑재한 이동식 실험실을 이용하여 부산광역시와 도심지역과 향만지역을 포함한 네 지점에서 오존, 이산화탄소 및 VOCs를 실시간으로 관측하였다. 이를 통해 각 지역 오염물질의 일 변동, 오염원의 방향에 대해 분석하였으며, 개별 VOCs의 오존생성기여도를 산정하여 농도 대비 오존생성기여에 영향을 미치는 정도를 수치화하여 제시하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 관측 지역

부산광역시 내에 위치한 도심지역(2개 지점), 향만지역(1개 지점)과 배경지역(1개 지점)에서 약 24시간 관측을 실시하였다(그림 1). UC는 도심중심지역 지점으로 서면교차로 중심부에서 측정을 실시했으며, 차량의 통행이 많고 각종 상업단지와 금융단지가 위치한 지점이다. UR은 도심주거지역 지점으로 경남공업고등학교 내에서 측정을 진행했다. 동쪽으로 지하철결과 대로가 위치해 있으며, 서쪽으로 대규모 상가

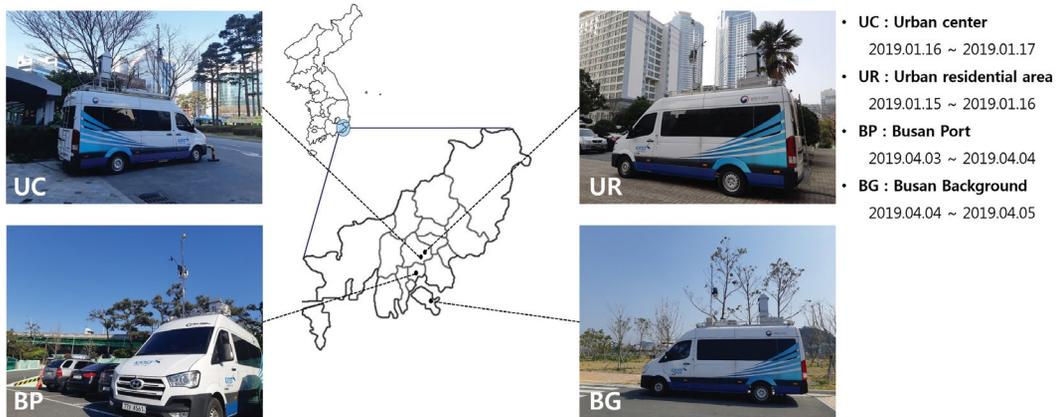


Fig. 1. Location of 1 day air monitoring sites at Busan.

Table 1. Weather conditions during air monitoring periods.

Site	Period	Temperature (°C)	Humidity (%)	Wind speed (m/s)	Wind direction
		Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD	
UC	2019.01.16~17	2.4 ± 1.9	39 ± 14	0.78 ± 0.72	NW, N
UR	2019.01.15~16	3.0 ± 4.5	45 ± 6	0.76 ± 0.62	W, SW, E
BP	2019.04.03~04	11.6 ± 2.8	37 ± 7	2.68 ± 1.61	W
BG	2019.04.04~05	13.4 ± 1.1	51 ± 14	5.26 ± 1.99	W, SW

단지가 위치해 있다. 항만지역 지점인 BP는 부산항 제 5부두 인접 지역에서 측정을 실시했다. 부산항 5부두와 백양터널을 통과하는 대형 트레일러차량의 유동이 활발한 지점이다. 배경지역 지점인 BG는 영도구 동삼동에서 측정을 실시했다. 차량, 산업시설, 항만 등에 의한 직접적인 영향이 제한적이지만, 주변에 모박하고 있는 선박과 항해 중인 선박에 의한 영향을 일부 받는 지역이다.

## 2.2 관측기간 및 기상상황

2019년 1월에 도심지점에서 4월에는 항만과 배경 지점에서 현장 관측을 실시하였다(표 1). 각 지점별로는 UC는 1월 16일 15시부터 1월 17일 15시까지, UR은 1월 15일 12시부터 16일 12시까지, BP는 4월 3일 16시부터 4일 16시까지, BG는 4월 4일 18시부터 5일 16시까지 관측이 수행되었다. 동계에 관측한 지점

UR, UC에서 평균 기온은 3.0°C, 2.4°C이고, 춘계에 관측한 지점 BP, BG의 평균 기온은 11.6°C, 13.4°C였다. 습도는 지점별로 큰 차이가 나타나지는 않았으나 해양에 인접한 지점 BG에서 평균 51%로 가장 높았다. 총 관측기간 중 풍속이 0.3 m/s 이하인 정온상태의 비율은 도심지점들이 20% 수준이었고, 항만 및 배경 지점은 1% 내외였다. 지점 UC는 관측기간 동안 북서풍계열이 지점 UR은 동, 서풍계열의 주풍향이 나타났으며 대부분 0~2 m/s로 비교적 낮은 풍속이었다. 지점 BG와 BP는 관측기간 동안 서풍계열의 바람이 주풍으로 나타났으며, 상대적으로 도심지점에 비해 더 강한 풍속이 관측되었다(그림 2).

## 2.3 관측 장비

현장에서 SIFT-MS (VOCIE 200 ultra, Syft Technologies)를 사용하여 실시간으로 VOCs를 관측하였다.

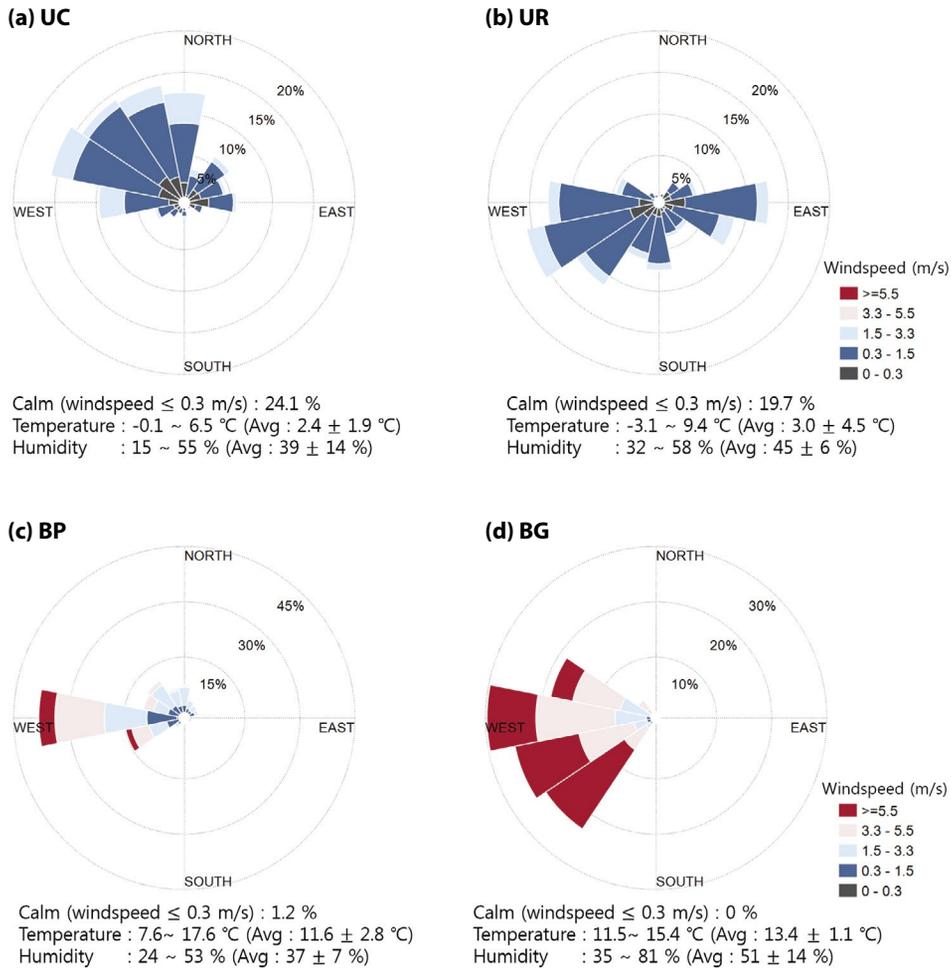


Fig. 2. Wind rose diagrams during 1 day air monitoring at each site.

SIFT-MS의 기본 원리는 기존에 알려진 PTR (Proton Transfer Reaction) 방식과 유사하다 (Steele *et al.*, 2011). 대기 중 질소, 산소와 자체적으로 공급한 수분을 마이크로파 플라즈마로 이온화시켜 3개의 반응이온을 생성 후 이를 이용해서 대기시료를 이온화시켜 질량 분석하는 방식이다. 생성이온 양과 반응 이온 양, 화합물의 고유 반응 속도 상수 등을 통해 화합물의 농도를 계산하는 절대정량법을 사용하며, 기기 분석원리에 대한 자세한 설명은 기존 논문에 제시된 바 있다 (Smith and Španěl, 2005). 관측기간 동안 총 53종의 VOCs를 20초 간격으로 실시간 측정하였다. 이와 함

께 이산화탄소의 측정은 CRDS (Cavity ring-down spectroscopy, G220-i, PICARRO) 방식의 장비를 이용하였으며, 오존 측정은 Ozone Analyzer (iQ Series 49, Thermo Scientific), 기상자료 측정은 AWS (Automatic Weather System, Vantage Pro2, DaVIS)를 사용하였다 (표 2). 관측 시에는 이동실험실 차량과 발전기에서 배출되는 배기가스의 영향을 제거하기 위해 외부 전원을 사용하여 장비를 구동하였다.

#### 2.4 CBPF 분석

오염원의 위치와 경로를 추적하기 위해 CBPF (con-

**Table 2.** Mobile laboratory instrumentation used for air monitoring in this study.

Species	Instrument (model)	Time resolution
VOCs	SIFT-MS (Syft Vocie 200 ultra)	20 s
CO <sub>2</sub>	CRDS (PICARRO G2201-i)	1 s
O <sub>3</sub>	Ozone analyzer (Thermo iQ Series 49)	5 s
Meteorology	AWS (DaVIS Vantage Pro2)	60 s

ditional bivariate probability function) 분석을 적용하였다. CBPF 분석은 CPF (Conditional probability function) 분석에 비해 확장된 개념으로 풍향, 풍속을 고려해 고농도 오염원의 위치를 추정할 수 있다. 통계에 기반을 둔 2차원의 확률 모델에서 농도의 수준을 포함한 3차원 개념으로 확장시킨 분석법이다 (Lee *et al.*, 2020; Uria-Tellaetxe and Carslaw, 2014; Kim and Hopke, 2004). 본 연구에 사용한 CBPF 모델은 R studio의 openair 패키지를 통해 분석이 이루어졌으며 계산은 아래의 식으로 수행되었다.

$$CBPF_{\Delta\theta, \Delta u} = \frac{m_{\Delta\theta, \Delta u} | y \geq C \geq x}{n_{\Delta\theta, \Delta u}}$$

이 식에서  $m_{\Delta\theta, \Delta u}$ 는 풍속과 풍향이 각각  $\Delta u$ ,  $\Delta\theta$ 일 때, 구간  $x$ 와  $y$  사이의 농도  $C$ 를 갖는 부문의 자료의 수이고,  $n_{\Delta\theta, \Delta u}$ 는 전체 풍향, 풍속 구간에서의 총 자료의 수이다. 본 연구의 분석에서는 각 지점의 오염물질별로 고농도의 방향에 대해 분석하기 위해 상위 30% 농도에 대해서 분석이 이루어졌다.

## 2.5 OFP 분석

오존생성기여도 (ozone formation potential; OFP) 분석을 위해 Carter (2010)가 챔버실험을 통해 계산한 최대증분반응성 (maximum incremental reactivity; MIR) 지수를 사용하였다. MIR 지수는 상자모형 (Box model)에 기초하여 24시간 동안 초기 조건에서 배출량을 변화시킬 때 나타나는 오존생성량의 변화이며 (Lee *et al.*, 2007), OFP는 아래의 식으로 계산된다.

$$OFP_i = VOC_i \times MIR_i$$

이 식에서  $i$ 는 특정 VOC  $i$ 종을 나타낸다. 이후 2010년에 Carter가 제시한 MIR 지수는 기존의 메커니즘을 새로 업데이트한 버전이다 (Carter, 2010). 기존의 MIR과의 차이는 특이치를 제외하면 10% 이내로 나타났다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 VOC 정도관리

본 연구에서는 환경부의 관리기준별로 대기오염물질 12종, 유해성대기감시물질 11종, 특정대기유해물질 9종, 휘발성유기화합물 13종, 악취물질 15종, 사고대비물질 14종을 분석하였다 (표 3). 단계적인 접근법으로 실시간 VOCs 측정을 위한 정도관리를 실시했다. 먼저 표준가스가 가용한 분석대상물질은 표준가스를 이용했으며, 표준가스가 없지만 기존 연구 결과가 있는 경우 기존 결과를 활용했다. 마지막으로 표준가스와 기존 연구 결과가 없지만 광화학반응에 주요한 화합물들의 경우 SIFT-MS의 라이브러리를 이용했다.

SIFT-MS를 이용한 VOCs의 검량특성 평가를 위해 TO-15 표준가스 (공칭 1 ppm)와 PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations) 표준가스 (공칭 1 ppm)를 이용했다. 두 종류의 표준가스를 N<sub>2</sub> gas (99.999%)를 이용해서 100 ppbv에서 0.5 ppbv까지 단계적으로 희석했으며, 희석 정밀도를 높이기 위해 MFC (mass flow controller, Bronkhorst High Tech B.V, Belgium) 2대를 동시에 사용하였다. 실제 대기조건에서의 농도를 고려하여 낮은 농도 범위를 고려하였으며, 검량특성 평가를 위해 직선성, 반복성, 검출한계를 계산하였다. 1~100 ppbv 구간에서 10단계의 검량특성평가 결과 분석대상화합물들의 결정계수는 0.97~0.99로 모두 우수한 직선성을 보였다. 동일한 조건에서 반복측정을 통해 분석의 정밀성을 평가하는 상대표준편차는 1.92~16%로 각 물질별로 다양한 범위를 보였다. 2-Propanol, n-hexane 등이 상대적으로

**Table 3.** QA/QC results for SIFT-MS measurements.

Compounds	Management category	Verification methods	Slope	R <sup>2</sup>	LOD (ppbv)
<b>Alcohol</b>					
Methanol	D, F	Reference			0.48
2-Propanol	D	TO-15	0.64	0.98	0.23
Ethanol		TO-15	0.44	0.97	1.14
<b>Alkane</b>					
i-Pentane		PAMS	2.63	0.99	1.75
n-Pentane		PAMS	2.63	0.99	1.75
i-Hexane		Library			2.33
n-Hexane	D	TO-15, PAMS	1.78	0.99	2.33
i-Heptane		Library			2.96
n-Heptane		TO-15	1.09	0.99	2.96
<b>Alkene</b>					
Isoprene		PAMS	1.25	0.99	0.07
1-Hexene		PAMS	2.47	0.99	0.42
<b>Alkyne</b>					
Acetylene	D	Library			0.06
<b>Aromatic</b>					
1,2,4-TCB		Library			0.44
Chlorobenzene		TO-15	0.85	0.97	0.34
Phenol	A, B, C, F	Library			0.12
Benzene	A, B, C, D, F	TO-15, PAMS	1.05	0.99	0.22
Toluene	D, E, F	TO-15, PAMS	1.15	0.98	0.11
C2-benzene		TO-15, PAMS	3.55	0.97	0.10
C3-benzene		TO-15, PAMS	2.29	0.94	0.06
Styrene	A, B, C, D, E	TO-15, PAMS	0.94	0.94	0.13
<b>Carboxylic acid</b>					
Formic acid	F	Library			1.14
Propanoic acid	E	Library			0.16
Acetic acid	D	Reference			0.37
Acrylic acid		Library			0.25
Butanoic acid	E	Library			0.22
Pentanoic acid	E	Library			0.16
<b>Ester</b>					
Methyl acetate		Library			0.25
Vinyl acetate	A, B	TO-15	1.02	0.98	0.55
Ethyl acetate	F	TO-15	0.77	0.97	0.16
<b>Halogenated</b>					
Carbon tetrachloride	A, B, C, D	TO-15	1.42	0.99	0.10
Methyl bromide		TO-15	1.24	1.00	1.64
Methyl chloride	F	TO-15	0.47	1.00	0.17
<b>Aldehyde</b>					
Formaldehyde	A, B, C, D, E	Library			1.38
Acetaldehyde	A, B, C, D, E	Reference			4.32
Propionaldehyde	E	Library			0.42
Butyraldehyde	E	Library			0.19
Valeraldehyde	E	Library			0.13

Table 3. Continued.

Compounds	Management category	Verification methods	Slope	R <sup>2</sup>	LOD (ppbv)
<b>Ketone</b>					
Acetone		Library			0.37
3-buten-2-one	F	Library			0.24
Butanone	D, E, F	TO-15	0.98	0.98	0.12
2-hexanone		Library			0.05
<b>Nitrile</b>					
Acrylonitrile	A, B, C, D	Library			2.45
N-Nitrosomorpholine		Library			0.92
<b>Sulfur</b>					
Carbonyl sulfide		Library			0.69
Hydrogen sulfide	A, E, F	Reference			0.45
Dimethyl sulfide	E	Reference			0.05
Dimethyl disulfide	A, B, C, D, E	Reference			0.15
<b>Others</b>					
Ammonia	A, B, E, F	Reference			9.86
Sulfuric acid	F	Library			1.22
Nitric acid	F	Library			0.15
Freon (11)		TO-15	1.01	0.99	0.18
Freon (12 + 113)		TO-15	2.59	0.99	0.28
Freon (114 + 113)		TO-15	2.47	1.00	0.28

A: Air pollutant, B: Air pollutants subject to watch for hazard, C: Specified hazardous air pollutant, D: Volatile organic compound, E: Designated malodor-producing substance, F: Substances requiring preparation for accidents

References: Lehnert *et al.*, 2019; Smith and Španěl, 2011; Prince *et al.*, 2010; Allardyce *et al.*, 2006; Smith *et al.*, 2003

Table 4. Summary of 1 day air monitoring results.

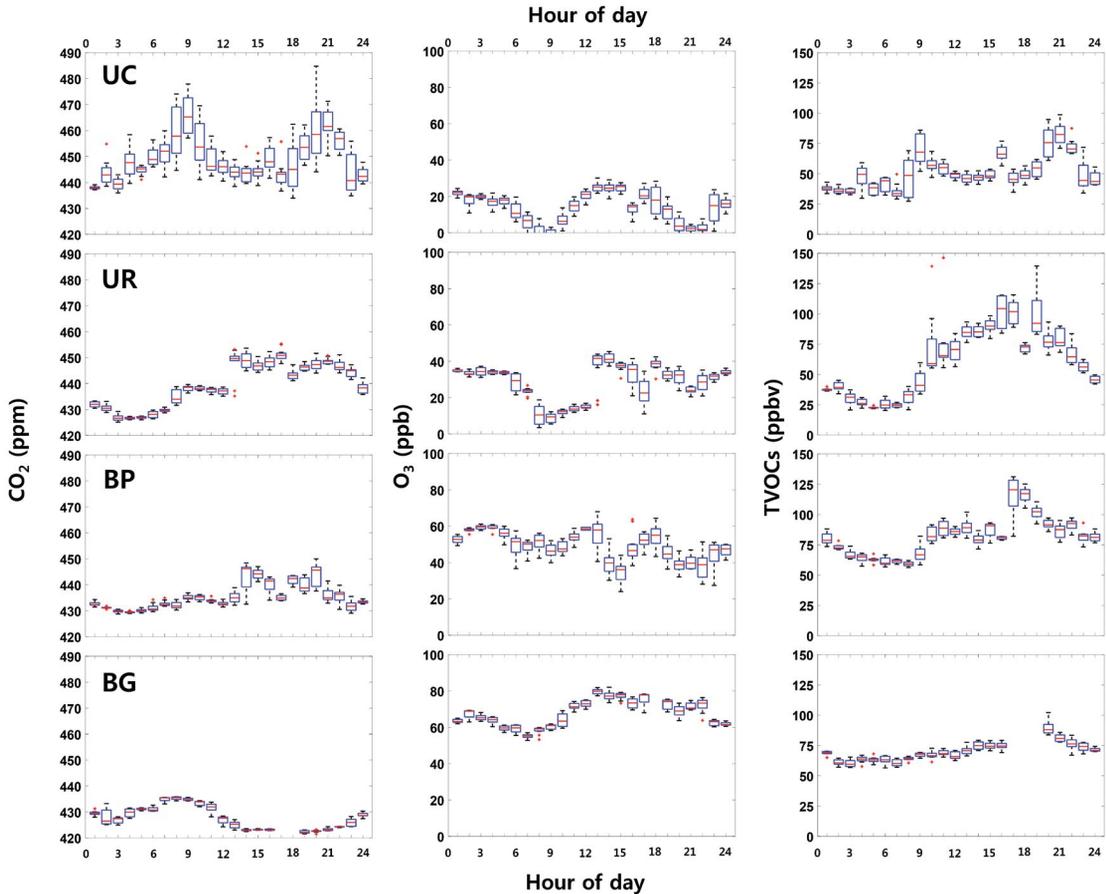
	CO <sub>2</sub> (ppm)		O <sub>3</sub> (ppb)		TVOCs (ppbv)	
	N	Mean ± SD*	N	Mean ± SD	N	Mean ± SD
UC	98368	449 ± 2.8	287	13.8 ± 1.6	1496	51.1 ± 3.8
UR	94236	439 ± 1.2	288	28.1 ± 2.3	1472	60.9 ± 8.0
BP	87856	435 ± 1.3	16292	49.2 ± 2.2	1464	81.1 ± 3.6
BG	79128	427 ± 0.7	15909	67.6 ± 0.9	1368	70.7 ± 1.1

\*SD: Standard deviation

높았지만, 모든 분석대상화합물질이 US EPA에서 권고하는 30% 이내의 우수한 반복성을 보였다(US EPA, 1999). 검출한계 (limit of detection, LOD) 계산을 위해 일반적으로 SIFT-MS 바탕시료분석법에 사용되는 고순도 질소가스(99.999%)를 사용하였다. 바탕시료 값(Blank) 7개의 평균값에 3을 곱한 값으로 검출한계(LOD)를 계산하였다.

### 3.2 오염물질의 일변동

각 관측지점별 분석물질의 자료 수, 평균농도, 표준편차를 표 4에 제시하였다. 관측자료의 수는 이산화탄소가 1초 단위로 가장 많으며, VOCs가 20초 간격으로 상대적으로 적다. 오존 측정의 경우 UC, UR에서는 5분 간격으로 BP, BG는 5초 간격으로 측정하여 자료의 수가 큰 차이를 보이고 있지만 실제 분석에 사용된 자료는 5분 평균한 자료가 사용되었다. 본 연구에



**Fig. 3.** Diurnal variation of pollutant concentration (lower end, middle line and upper end of the box indicating 25<sup>th</sup>, 50<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles, respectively; lower and upper whiskers indicating 25<sup>th</sup> percentile-1.5×interquartile range and 75<sup>th</sup> percentile+1.5×interquartile range, respectively).

서는 SIFT-MS를 이용하여 분석된 53종 VOC들의 합을 TVOCs (total VOCs)로 표기하였다. TVOCs는 대상화합물질의 수를 고려하면 지점별로 72,000개 이상의 자료가 관측되었다. 그림 3에 관측기간 동안 오염물질의 일 중 변동을 박스플롯(box plot)으로 제시했다. 각 관측지점별로 관측시작 시간의 차이가 있지만 0시로 자료를 재배열하여 비교 분석하였다.

### 3.2.1 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)

도심지점 UC, UR에서 이산화탄소의 평균농도는 각각 449 ppm, 439 ppm로 지점 BP, BG에 비해 최고

22 ppm 이상 높았다. 특히 차량의 통행이 많은 교차로 내에 위치한 지점 UC는 출·퇴근 시간 농도의 증가 경향이 뚜렷하게 나타나며, 최고농도는 485 ppm까지 관측되었다. 일반적으로 이산화탄소는 차량의 연소 배출에 의한 주요 추적자로 사용될 수 있으며, 이산화탄소의 배출량 중 차량에 의한 배출량은 20~30%를 차지하고 있는 것으로 보고된 바 있다(Silva *et al.*, 2009). 지점 UR의 경우 시간의 재배열과정에서 12시를 기준으로 농도변화가 과장되게 표현되는 오류를 보이고 있으나 전반적으로 출·퇴근 시간에 농도가 높아지는 경향을 보였다. 이와 달리 지점 BP의 경우 출근 시간

부터 상승한 농도가 감소하지 않고 퇴근 시간까지 유지되었다. 항만 지역의 경우 주로 출·퇴근 차량의 비중이 높은 도심과 다르게 일과시간에 항만지역을 출입하는 대형 트레일러 차량 등의 비중이 높기 때문에 낮 시간에도 지속적으로 농도가 유지되는 경향을 보였다. 지점 BG의 경우 이산화탄소의 일 중 평균농도와 표준편차가 가장 적었으며, 일변동 또한 새벽 3시부터 증가하기 시작하여 오전 9시부터 감소하는 경향을 보여 다른 세 지점과 다른 양상을 보였다. 한편 국내 배경지역인 안면도, 고산, 울릉도의 2019년 이산화탄소 평균농도는 각각 418 ppm, 417 ppm, 415 ppm으로 보고되었으며 (NIMS, 2020), 본 연구에서 관측한 부산 지점들은 국내 배경지역보다 9~34 ppm 높았다.

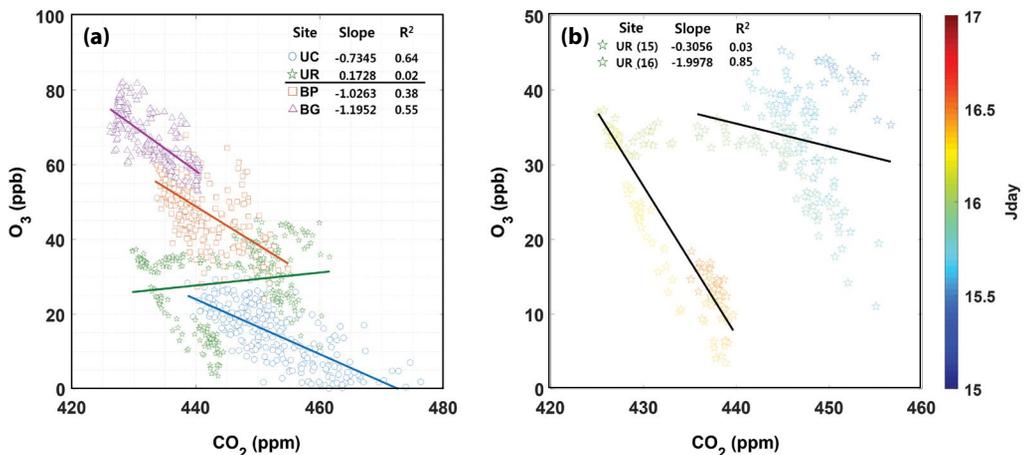
### 3.2.2 오존(O<sub>3</sub>)

관측기간 동안 오존 농도의 일변화는 이산화탄소와 반대의 경향을 나타냈다. 지점 UC, UR의 오존 평균농도는 각각 13.8 ppb, 28.1 ppb로, 지점 BP (49.2 ppb), BG (67.6 ppb)에 비해 낮았다. 도심지점들의 경우 동계에 관측이 진행되어 춘계에 관측이 진행된 BP와 BG 지점들에 비해 상대적으로 오존 농도가 낮게 유지되는 특성을 보이는 것으로 판단된다. 일반적으로 오존은 겨울철보다는 광화학활동이 활발해지는 봄과 여

름철에 더 높게 나타나는 경향이 있다 (Putero *et al.*, 2015).

상대적으로 차량의 통행이 많은 지점 UC, UR에서 질소산화물의 배출에 의해 오존이 소모된 후 광화학 반응에 의해 생성이 되지 않고 있음을 보여준다. 특히, 지점 UC의 경우 오존의 일변동 그래프에서 출·퇴근 시간 오존의 농도가 거의 0의 값에 수렴하여 질소산화물에 의한 오존 소모 경향을 잘 보여준다 (그림 3). 네 지점 모두 출·퇴근 시간 차량의 영향에 의한 일변동 특성이 잘 나타나지만, 지점별로 서로 상이한 농도 경향을 보여준다. 지점 BG의 경우 다른 지점들과 다르게 광화학 반응이 일어나지 않는 야간에도 60 ppb 이상의 높은 농도가 유지되어 외부에서 지속적으로 오존이 공급되고 있음을 지시하고 있다. 오존의 생성은 질소산화물과 휘발성유기화합물의 배출이 있는 상태에서 RO<sub>2</sub> 및 HO<sub>2</sub> 라디칼과 반응하여 생성되기 때문에 광화학반응이 활발한 낮 동안에 농도가 상승하고 광화학 반응이 없는 밤에 농도가 낮아지는 것으로 알려져 있다 (Brune *et al.*, 2016).

전체 관측지점에서 이산화탄소와 오존 농도의 상관관계를 확인하였다 (그림 4a). 지점 UR을 제외한 지점들에서는 모두 이산화탄소가 증가함에 따라 오존의 농도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 차량 활동이 가



**Fig. 4.** Correlation between O<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> during 1 day air monitoring at Busan (a), and at UR site alone (b). Color bar indicates Julian Day (Jday).

장 활발한 UC 지점에서 상관계수( $R^2$ )값이 0.64로 가장 높게 나타났으며, 이는 조사지역 내 이산화탄소의 주배출원이 질소산화물과 유사하게 차량 배출가스임을 지시한다. 지점 UR은 다른 세 지점과 다른 경향을 보였다. 즉, 이산화탄소 농도 증가에 따른 오존 농도 감소의 경향이 뚜렷한 경향과 함께 이산화탄소는 증가하지만 오존 농도의 변동은 크게 없는 경향이 동시에 관측되었다. 이는 도심주거지역인 지점 UR에서 지역적인 차량 활동 등에 의한 오염원 배출과 동시에 외부에서 유입된 오염원에 의한 영향을 받고 있음을 지시하고 있다. 그림 4b는 지점 UR에서 시간(Julian Day, Jday)에 따른 오존과 이산화탄소의 상관관계를 나타내고 있다. 관측기간 중 15일(Jday)이 16일에 비해 높은 농도를 보였으며(그림 3), 이는 국지적 오염보다는 외부유입 오염원에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다. 외부유입이 있었던 15일과는 반대로 16일은 다른 지점들과 마찬가지로 이산화탄소가 증가함에 따라 오존의 농도가 감소하는 일반적인 도심환경에서의 변화를 보여준다. 차량 통행이 활발한 인근 도심에서 발생된 질소산화물의 경우 배출 이후 즉각적인 반응을 통해 오존을 소모하지만, 동시에 배출된 이산화탄소의 경우 광화학반응 없이 주변 지역으로 확산되는 특성을 잘 보여주는 것으로 해석할 수 있다. 추가로 외부유입원에 대한 자료해석을 위해 주변에 위치한 도시대기 관측소 자료를 비교하였다. 세 지점의 자료를 비교하였으며, 먼저 전포동 관측소의 15일  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  평균농도는 각각  $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 23 ppb, 27 ppb, 417 ppb, 4 ppb로 16일 평균농도  $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 23 ppb, 188 ppb, 3 ppb보다 오존을 제외하고 1.4~3.9배 더 높은 농도를 기록하였다. 수정동 관측소도 16일에 비해 15일의 평균농도가 1.2~3.8배 더 높게 나타났으며, 초량동 관측소도 16일에 비해 15일의 평균농도가 1.3~4.2배 더 높게 나타났다.

### 3.2.3 휘발성유기화합물(VOCs)

지점별 TVOCs의 평균농도는 BP에서 81.6 ppbv로 가장 높았으며,  $BG > UR > UC$ 의 순이었다. 통계에 관

측된 도심지점에 비해 춘계에 측정된 향만과 배경지점의 농도가 전반적으로 높았으며, VOCs의 특성상 배출원에서 직접 배출되는 농도보다 기온의 영향이 크게 반영된 것으로 판단된다. 이에 따라 지점별 직접적인 농도 비교보다는 지점별 일변동 특성을 중심으로 자료를 해석했다.

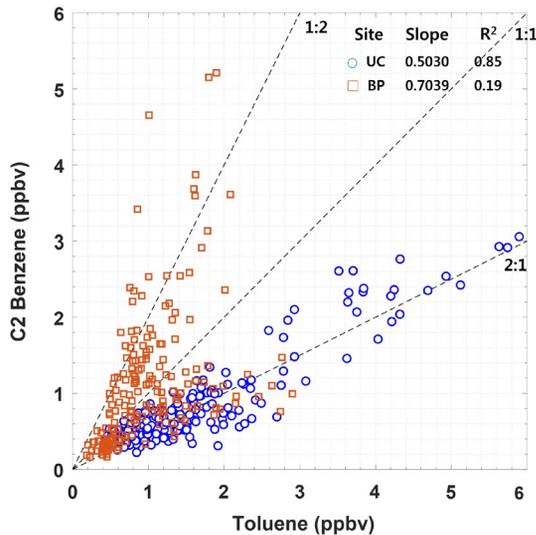
지점별로 서로 다른 TVOCs 일변동 특성을 보였다(그림 3). 지점 UC와 BP의 경우 이산화탄소의 일변동 경향과 유사하게 출·퇴근 시간에 증가하는 것으로 나타났다. 이와 달리 지점 UR은 출근 시간부터 농도가 지속적으로 증가하여 18시경에 최고 농도를 보이며, 이후 감소하여 새벽 시간대에 최저 농도를 유지하였다. 지점 BG는 급격한 일변화 특성을 보이지 않지만, 낮 시간대에 농도 증가폭은 적지만 지속적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 전술한 바와 같이 UR 지점의 경우 자체적으로 발생하는 오염뿐만 아니라 주변 지역에서 유입되는 오염에 의한 영향을 지배적으로 받는 지역이다. 낮 시간 동안 지속적으로 축적된 VOCs의 농도가 오존 농도를 상승시키는 경향이 관측되지 않은 것은 해당 시기에 VOCs의 광화학반응에 따른  $RO_x$  사이클이 작동되지 않음을 보여준다. 이와 함께 질소산화물의 증가가 오존을 소모하는 경향만 관측되어  $NO_x$  사이클에 의한 오존 생성 또한 미미한 것으로 확인되었다. 즉, 겨울에 관측한 지점 UC와 UR에서는 차량의 배출가스 오염이 지속적으로 발생하지만 광화학반응이 활발하지 않아 오존 농도의 증가로 연결되지 않음을 알 수 있다.

지점별 BTEX (benzene, toluene, xylene, ethylbenzene) 오염 특성으로 운행차량의 사용연료를 추정하였다(표 5, 그림 5). 본 연구에서는 SIFT-MS의 특성상 이성질체를 구별할 수 없어서 자일렌과 에틸벤젠의 합을 C2-벤젠으로 표시하였다. 벤젠의 평균농도는 네 지점에서 모두 0.5 ppbv 이하로 대기 기준 이하였으며, UR에서 다른 지점들에 비해 높은 농도를 나타냈다. 톨루엔은 도심지점들이 향만, 배경 지점에 비해 높았으며, 최고 1.17 ppb 이상 차이가 났다. 이와 달리 C2-벤젠의 경우 BP 지점에서 1.14 ppbv로 가장 높은

**Table 5.** Mean concentration of BTEX at each site. (unit: ppbv)

	Benzene	Toluene	C2-benzene*
UC	0.22 ± 0.11	1.65 ± 1.12	0.86 ± 0.61
UR	0.48 ± 0.33	1.45 ± 1.11	0.65 ± 0.48
BP	0.22 ± 0.14	0.99 ± 0.55	1.14 ± 0.90
BG	0.18 ± 0.10	0.48 ± 0.16	0.48 ± 0.37

\* C2-benzene: o-, m-, p-xylene + ethylbenzene

**Fig. 5.** Relationship between toluene and C2-benzene during 1 day air monitoring at UC and BP sites.

농도를 보였으며, UC > UR > BG 순이었다. 톨루엔 대 벤젠의 비율(T/B ratio)은 UC (7.5), BP (4.5), UR (3.0), BG (2.7) 순으로 UC에서 다른 지점들에 비해 높은 값을 보였다. 기존연구에서 차량배출이 우세한 도심 대기 중 T/B 비는 1.5~3.5 수준으로 보고된 바 있다 (Sahu *et al.*, 2016a; Zhang *et al.*, 2016). 한편, 2016년에 발표된 국내보고서에 의하면 부산광역시 내 톨루엔과 벤젠의 평균농도는 5.6, 0.5 ppb 수준으로 T/B 비가 10 이상이었으며, 공업지역뿐만 아니라 주거지역에서도 평균 T/B 비는 6.4 수준으로 높게 나타났다(NIER, 2016). T/B 비가 높은 지점들의 경우 다른 지점들에 비해 0.22 ppb 수준의 낮은 벤젠 농도 수준에 기인한 것으로, 기존 차량배출에 의한 영향과 다른 결과를 나

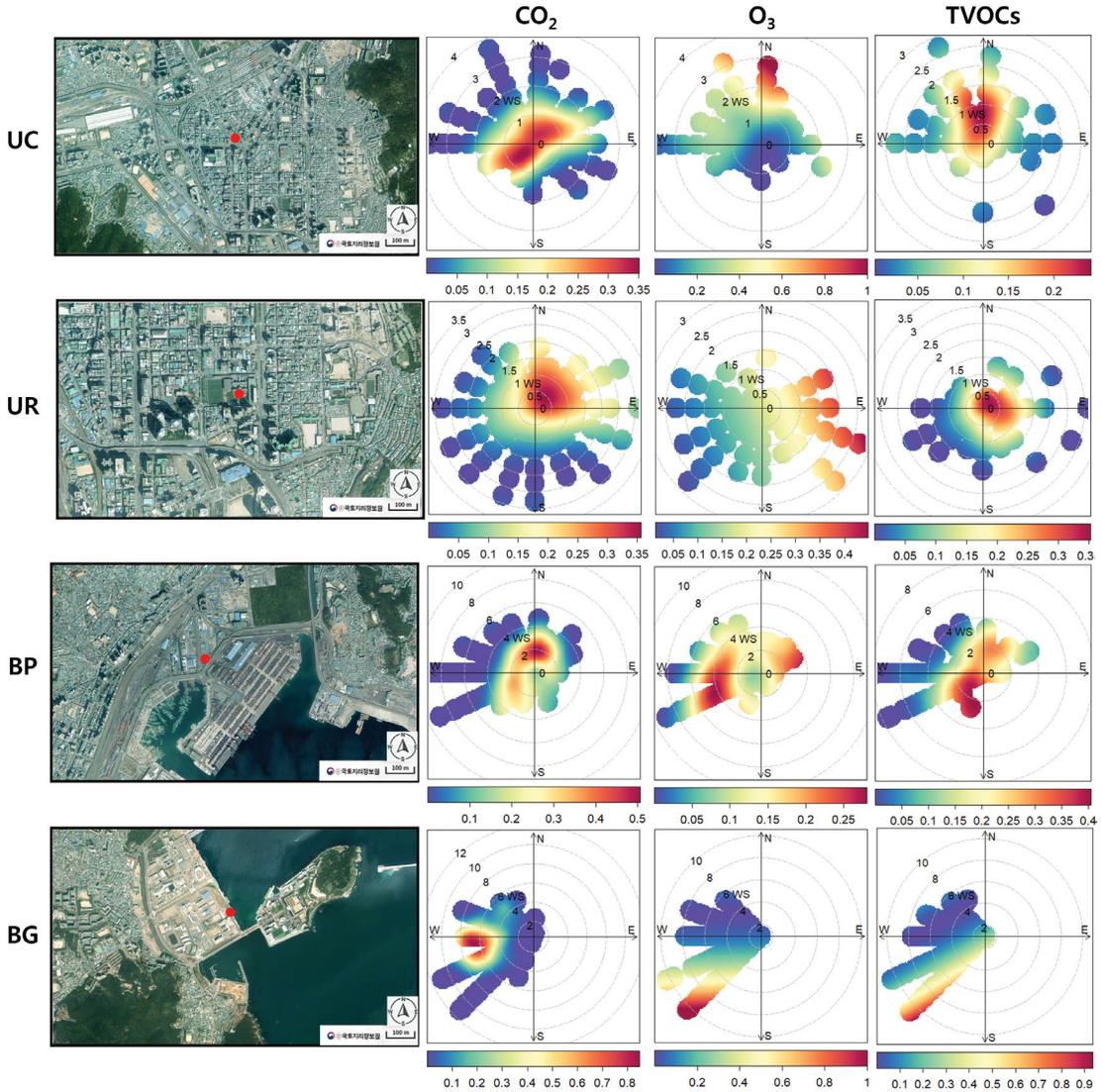
타낸다. 이는 최근 강화되고 있는 차량배출가스 규제 등에 의한 영향으로 판단되며, 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

C2-벤젠 대 벤젠의 비율(C2B/B ratio)은 BP (5.2), UC (3.9), BG (2.7), UR (1.3) 순으로 지점 BP에서 가장 높게 나타났다. Wang *et al.* (2017b)의 연구에 따르면 가솔린 연료 차량의 T/B 비는 1.9, C2B/B 비는 3.3 수준이고, 디젤 연료 차량에서는 각각 0.5, 10.2 수준이었다. 이를 C2-벤젠 대 톨루엔 비율(C2/T ratio)로 환산하면 각각 가솔린 1.9, 디젤 20.4로 뚜렷한 차이를 나타내, 이를 활용하면 가솔린과 디젤 차량의 배출가스를 구분할 수 있는 단서를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

T/B와 C2B/B 비가 각각 가장 높은 UC와 BP 지점을 대상으로 톨루엔과 C2-벤젠의 상관관계를 확인하였다(그림 5). 지점 UC와 BP의 기울기는 각각 0.50, 0.70이었으며, R<sup>2</sup> 값은 각각 0.85, 0.19로 서로 다른 상관관계를 나타냈다. 전술했듯이 두 지점 모두 차량의 영향을 많이 받는 지역이지만, 운행 차종이 서로 상이한 지역들이다. 지점 UC 지점의 경우 기울기가 0.5로 C2-벤젠에 비해 톨루엔이 2배 이상이며, 이는 운행 차량 중 가솔린 차량의 비율이 높은 것을 지시한다. 이와 달리 지점 BP의 경우 대부분 1:2선과 2:1선을 중심으로 분포하고, 일부 산포하는 특성을 보인다. UC 지점과 유사하게 가솔린 차량뿐만 아니라 C2-벤젠 함량이 높은 디젤 차량의 비율이 UC에 비해 상대적으로 높은 것을 잘 나타낸다. 즉, 항만을 출입하는 대형 트레일러 차량이나 항만 내 작업 차량 등의 디젤 연료 연소가 BP 지점에서 두드러지게 나타나고 있음을 지시한다.

### 3.3 CBPF 분석 결과

관측기간 동안 지점별로 오염원의 위치와 경로를 파악하기 위해 측정 성분의 농도, 풍향, 풍속자료를 이용해 CBPF 분석을 실시하였다(그림 6). 그림 6의 왼쪽에는 각 지점의 상세 위치가 나타나있고, 오른쪽에는 CBPF 분석 결과 그림이 나타나있다. 각 지점에서 오염원의 출처의 영향에 확인하기 위해 상위 30% 고



<CPF at the 75<sup>th</sup> percentile>

**Fig. 6.** CBPF results of CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and TVOCs at each monitoring site. Red points is sampling site at each sites (left). Red color represents high potential source areas affecting pollutants concentration (right).

농도에 대해 분석이 이루어졌다.

이산화탄소의 경우 지점 UC에서는 관측지점 중심부의 영향이 우세하여 외부유입에 의한 영향보다는 주변을 운행하는 차량 배출가스에 의한 영향을 많이 받는 것으로 판단된다. 지점 UR은 북동쪽에 위치한 대규모 도로시설과 상가단지의 영향이, 지점 BP는 인

접한 도로를 통행하는 대형 트레일러 차량에 의한 지배적인 것으로 나타났다. 지점 BG는 서풍계열의 바람이 불 때 농도가 높아지는 것으로 나타났지만 농도의 차이는 크지 않았으며, 해풍인 동풍계열 바람이 불 때 상대적으로 농도가 낮아지는 것으로 나타났다.

오존의 경우 지점 UC에서는 관측지점 중심부일수

록 오존의 농도가 낮게 나타났으며, 전술한 바와 같이 차량 배출가스 내 질소산화물 등에 의해 오존이 소모된 영향으로 판단된다. 지점 BP도 UC와 마찬가지로 관측지점 중심에 가까워질수록 오존의 농도가 감소하고 있어 지점 UC와 유사한 영향을 받고 있는 것으로 확인된다. 지점 BG는 이산화탄소와 상반된 결과가 나타나고 있으며, 오존이 소모될 수 있는 환경과 오존이 소모될 수 없는 환경으로 구분되어 해석이 가능하다. 주로 북서풍이 불 때, 외부에서 오존을 소모시킬 수 있는 물질도 함께 유입되어 오존을 소모시켜 농도가 낮아지는 것으로 나타나고 있으며, 반대로 남서풍이 불 때 반대의 경향을 나타내고 있다.

TVOCs의 경우 지점 UC에서는 이산화탄소와 마찬가지로 관측지 중심부에서 고농도의 빈도수가 높았지만, 북풍계열 바람이 불 때도 고농도의 빈도수가 높아져, 공통된 오염원과 서로 다른 오염원 모두 존재함을 지시하고 있다. 특히 3.2.3 절의 언급된 지점 UC의 상대적으로 높은 T/B 비는 차량의 배출 이외에 다른 소스가 톨루엔의 농도를 상승시켜 나타난 결과로 해석된다. 지점 UR은 이산화탄소와 마찬가지로 북동계열 바람이 불 때 농도가 상승하여 동일한 소스원임을 지시하고 있으며, 관측기간 동안 오염물질의 농도는 외부유입에 의한 오염이 지배적임을 알 수 있다. 지점 BP는 북풍, 남풍 두 방향에 대해서 높은 농도구배를 나타내고 있다. 지점 BP의 남쪽에는 부산 5부도가 위치해 있으며 부두 내 컨테이너 수송차량, 하역 장비, 선박의 직접적인 배출로 인한 고농도로 해석된다. 지점 BG는 이산화탄소와는 다르게 남서풍계열의 바람이 불 때 농도가 높아지는 경향을 보이고 있다. 지점 BG의 남서쪽에는 묘박지가 위치했으며, 묘박한 선박에 의한 영향으로 판단되며, 이산화탄소와 다른 구배를 보이고 있는 것은 차량과 선박의 배출 특성이 다를 수 있음을 지시하고 있다.

### 3. 4 오존생성기여도

#### (Ozone formation potential, OFP)

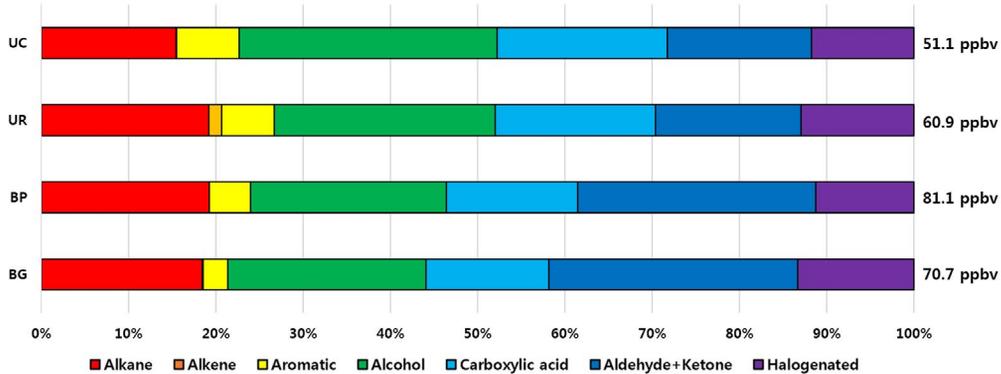
VOCs는 물질별로 광화학 반응성이 다르며 오염원

이 다양하기 때문에 화학종별로 오존생성기여도를 산출하고, 기여도가 높은 화학종 중심의 저감정책을 실시하면 효율적인 오존오염 대응정책 수립이 가능하다 (Lee *et al.*, 2007). 오존생성기여도는 Carter가 1994년 처음 도입하였으며, 상자모델을 이용하여 MIR (maximum incremental reactivity) 지수를 통한 오존생성기여도 산출을 제안하였고 (Carter, 1994), 이후에 Derwent와 Jenkin (1991)이 에틸렌의 오존생성량을 기준으로 다른 물질의 오존생성기여도를 표준화하여 POCP (photochemical ozone creation potential) 지수를 개발하였다. 본 연구의 분석에서는 장거리 이동에 의한 오염평가보다 지역 내 오염원에 대한 오염생성 인자를 분석하는 것에 초점을 맞추었기 때문에, Carter (2010)가 새롭게 제시한 MIR 지수를 이용하여 OFP를 계산하였다.

관측기간 동안 지점별로 농도에 대한 기여율과 오존생성기여율을 비교하였다 (그림 7). 농도비율은 네 지점 모두 알코올 그룹이 각각 29%, 25%, 22%, 22%로 가장 높은 비율을 차지했고, 그 다음으로 알칸 그룹이 높게 나타났다. 지점 UC와 UR은 카르복시산 그룹이 세 번째로 높게 나타났지만, 지점 BP와 BG는 알데히드+케톤 그룹이 세 번째로 높게 나타났다. 하지만 오존생성기여 비율에서는 네 지점 모두 알데히드+케톤 그룹이 가장 높은 비율을 차지하였다. 방향족과 카르복시산 그룹도 농도 대비 OFP 비율이 높았지만, 알칸, 알코올, 할로겐화 물질 그룹은 비율이 감소하는 것으로 나타났다.

관측지점 중 광화학적 조건과 주변 환경 조건이 뚜렷하게 다른 지점 UC와 BG에서 개별 물질의 농도 대비 OFP를 분석하였다 (그림 8). 이 그래프에서 기울기는 농도 대비 오존생성지수 (Ozone Production per Concentrations Index, OPCI)를 의미한다. 본 연구에서 농도 비율에 대한 오존생성 비율을 비교하기 위해 사용되었으며, 각 개별물질별로 오존생성기여도를 평가할 수 있다. 전체 분석대상화합물을 대상으로 지점 UC, BC의 농도 비율, OFP 및 OPCI 값을 계산했으며, 외국자료와도 비교했다 (표 6). UC 지점에서는 포름

## (a) Concentration



## (b) Ozone formation potential

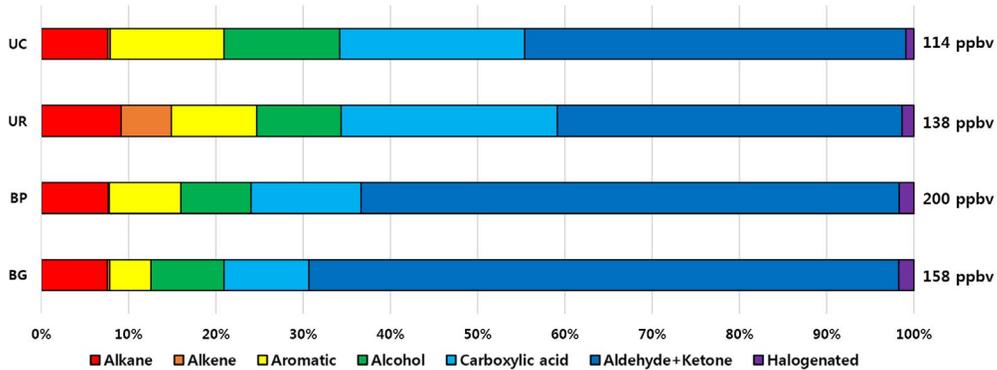


Fig. 7. Relative contribution of VOC groups to (a) concentration and (b) ozone formation potential.

알데히드의 기여도가 가장 높았으며, 뒤를 이어 아크릴산, 톨루엔, 벤젠 순이었다. BG 지점의 경우 도심과 달리 포름알데히드 외에 아세트알데히드의 기여도가 높았으며, 아크릴산이 뒤를 이었다. 반면에 에탄올, n-뷰테인, 포름산 등은 농도 범위에서는 높은 비율을 차지하였으나, OFP가 낮아서 낮은 OPCI 값을 나타냈다. 이상의 결과로 부산 도심과 항만 지역의 오존 오염 관리를 위해 우선적으로 관리가 필요한 VOCs를 확인할 수 있었다. 관측된 VOC 농도를 바탕으로 계산된 OFP와 오존과의 시계열을 나타내었다(그림 9). 일반적으로 낮에는 OH 라디칼, 밤에는 NO<sub>3</sub> 라디칼과의 반응을 통해 오존이 생성된다. 지점 UC는 총 OFP와 오존의 일 중 변화는 3시간의 시간지연(Time lag)이 나타났다. 지점 UC의 VOC 농도는 차량배출에 의

해서 지배되었고, 출·퇴근 시간에 상승하는 것으로 나타났다. 오전 9시에 출근 시간 차량의 NO 배출에 의해 오존은 NO<sub>2</sub>와 모두 반응하여 소모되었으며, 이후 NO<sub>x</sub> cycle이 재작동하여 오존이 재생산된 것으로 나타난다. 정오경 활발한 광화학반응으로 인해 오존은 일 중 최고농도를 기록하였다. VOC는 주간 광화학반응에 의해 HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼의 생성을 촉진시켜 대기 중 산화제 역할을 하여 오존의 농도상승에 영향을 준다(Xue *et al.*, 2016). 광화학 반응이 없는 야간에는 대기에 잔존해 있는 NO<sub>x</sub> 화합물과 VOC 그리고 NO<sub>3</sub> 라디칼과의 반응을 통해 오존이 재생산된다. 야간에 VOC의 농도가 주간과 다르게 일정하게 유지되는 이유는 야간의 NO<sub>3</sub> 라디칼 반응속도는 주간의 OH 라디칼 반응속도보다 느리기 때문이다(Xu *et al.*,

**Table 6.** Contribution of each VOC to concentration, OFP and calculation of OPCI.

Compounds	UC			BG			Other study
	Con. (%)	OFP (%)	OPCI	Con. (%)	OFP (%)	OPCI	OPCI
<b>Alcohol</b>							
Methanol	10.02	2.51	0.25	8.59	1.80	0.21	
2-Propanol	0.92	0.21	0.23	0.44	0.08	0.19	
Ethanol	18.10	10.37	0.57	13.38	6.41	0.48	0.43 <sup>b</sup>
<b>Alkane</b>							
i-Pentane	2.33	1.27	0.54	3.55	1.61	0.45	0.38 <sup>a</sup> , 0.40 <sup>b</sup>
n-Pentane	10.90	5.35	0.49	11.58	4.75	0.41	0.28 <sup>a</sup> , 0.40 <sup>b</sup>
n-Hexane	1.56	0.72	0.46	2.27	0.88	0.39	0.27 <sup>a</sup> , 0.35 <sup>b</sup>
Heptane	0.36	0.14	0.39	0.81	0.26	0.33	0.22 <sup>a</sup> , 0.31 <sup>b</sup>
<b>Alkene</b>							
Isoprene	0.07	0.29	3.97	0.07	0.24	3.32	2.49 <sup>a</sup>
<b>Aromatic</b>							
Benzene	0.52	0.14	0.27	0.38	0.09	0.23	0.12 <sup>a</sup>
Toluene	3.88	5.81	1.50	0.98	1.23	1.25	0.74 <sup>a</sup> , 1.15 <sup>b</sup>
C2-benzene	2.01	4.95	2.46	0.99	2.05	2.06	1.38 <sup>a</sup> , 1.69 <sup>b</sup>
C3-benzene	0.46	1.85	4.07	0.37	1.26	3.40	2.54 <sup>a</sup> , 2.98 <sup>b</sup>
Styrene	0.15	0.09	0.65	0.10	0.05	0.54	0.48 <sup>b</sup>
<b>Carboxylic acid</b>							
Formic acid	11.71	0.29	0.02	5.50	0.11	0.02	
Propanoic acid	0.44	0.20	0.46	0.56	0.22	0.38	
Acetic acid	1.20	0.30	0.25	4.98	1.06	0.21	
Acrylic acid	4.49	19.13	4.26	2.23	7.93	3.56	
Butanoic acid	1.34	0.91	0.68	0.62	0.35	0.57	
<b>Halogenated</b>							
Methyl acetate	2.52	0.07	0.03	7.53	0.17	0.02	
Vinyl acetate	0.39	0.47	1.20	1.48	1.48	1.00	
Ethyl acetate	1.17	0.28	0.24	0.37	0.07	0.20	
Methyl bromide	0.41	0.00	0.01	1.42	0.01	0.01	
Methyl chloride	7.06	0.10	0.01	2.35	0.03	0.01	
<b>Aldehyde + Ketone</b>							
Formaldehyde	10.60	37.53	3.54	18.51	54.81	2.96	1.97 <sup>a</sup>
Acetaldehyde	>0.01	>0.01	2.67	2.09	5.44	2.61	1.51 <sup>a</sup>
Propionaldehyde	0.65	1.72	2.65	1.18	2.61	2.22	
Butyraldehyde	0.62	1.39	2.23	0.93	1.73	1.87	1.45 <sup>a</sup>
Valeraldehyde	0.54	1.03	1.90	0.34	0.54	1.59	1.21 <sup>a</sup>
Acetone	1.68	0.23	0.13	3.01	0.34	0.11	0.15 <sup>a</sup> , 0.10 <sup>b</sup>
Butanone	2.16	1.20	0.55	1.09	0.51	0.46	0.41 <sup>b</sup>
<b>Others</b>							
Acrylonitrile	1.74	1.46	0.84	1.27	0.89	0.70	

<sup>a</sup>: Duan *et al.* (2008), <sup>b</sup>: Ou *et al.* (2015)

2017). 지점 UC의 오존의 농도 구배는 출·퇴근 시간 차량의 배출가스에 의한 영향이 큰 것으로 나타났

으며, VOC에서는 OVOCs 계열 물질의 영향이 큰 것으로 나타났다. 지점 BP의 OFP 및 오존농도는 출·퇴근

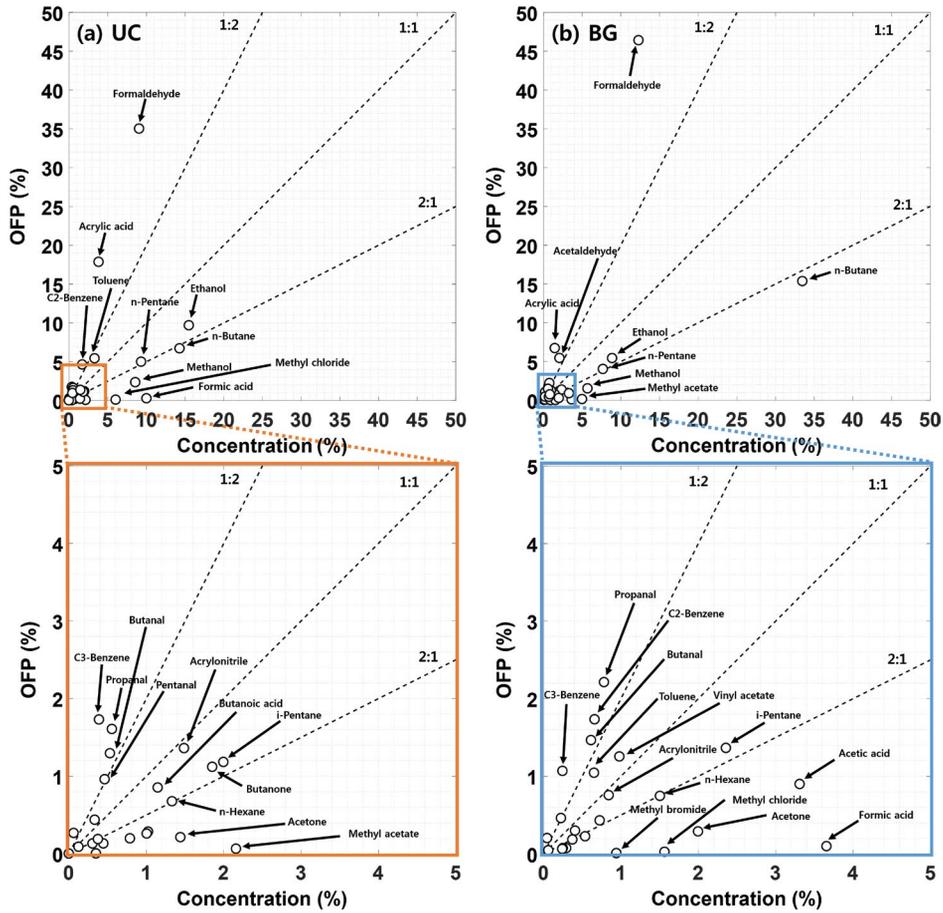


Fig. 8. Calculation of ozone production per concentrations index using relationship between VOCs concentration and OFP.

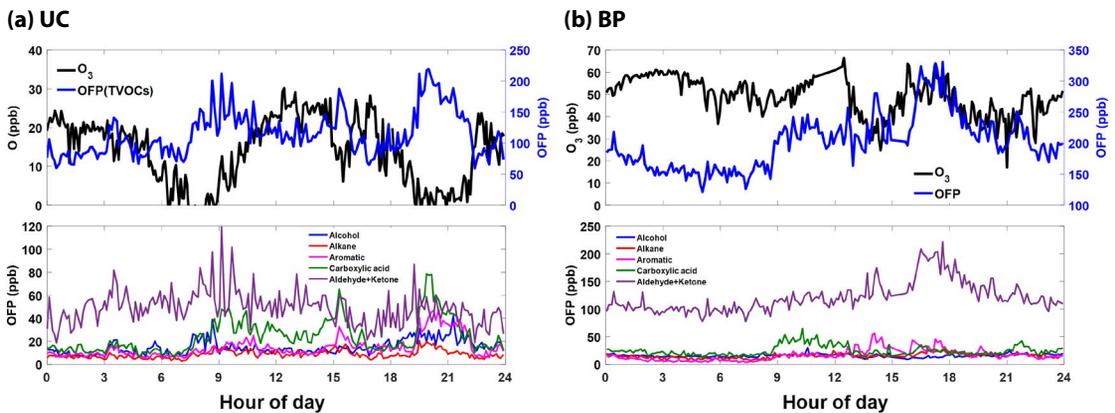


Fig. 9. Diurnal variation of ozone concentration and OFP at each sites.

시간에 따른 일 변화는 나타나지 않았으며 오후 17시경 오존과 OFP 값은 높은 값이 나타났다. 지점 BP는 지점 UC와 다르게 오존의 생성에 있어, NO<sub>x</sub> 화합물이 지배적이지 않은 것으로 나타났다. OFP의 농도와 유사한 시계열은 지점 BP에서 VOC가 광화학반응의 주요 산화제로서 작용하고 있음을 의미한다. 17시경의 오존의 최고농도는 광화학반응으로 인해 오존의 소모가 발생하지 않아 야간까지 높은 농도가 유지되는 것으로 나타난다. 향후 부산 지역 전체의 오존 오염관리를 위해서는 계절적인 변동특성 및 광화학반응 등이 고려된 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

최근 국내 대도시를 중심으로 미세먼지 오염과 더불어 고농도 오존오염 지속시간이 증가하고 있으나, 관련 연구들은 대부분 현황파악 중심으로 진행되어 오염저감대책 수립에 필요한 오염원, 생성기작 등의 과학적 연구가 부족한 상황이다. 특히, 부산의 경우 대도시 오염특성뿐만 아니라 향만 기여도가 커서 다른 대도시와 다른 오염특성을 보이는 것으로 알려져 있으나 상대적으로 오존 오염 및 생성특성에 대한 연구가 미진한 상황이다.

본 연구에서는 부산의 대표적인 도심과 향만에서 차량형 이동실험실을 이용하여 오염원 근접 측정을 통해 오존오염 특성 및 VOCs의 오존 생성기여도를 평가하였다. 먼저, 이산화탄소가 차량 배출가스 오염 특성을 잘 반영하고 오존농도와 좋은 상관성을 나타내, 이산화탄소 측정이 화석연료 연소 관련 국지적인 대기오염 및 오존 오염특성 연구에 유용함을 확인했다. 이와 함께 현장 VOC 분석 장비인 SIFT-MS를 활용하여 53종의 VOCs 실시간 측정기법을 확립하였으며, 오염원 판별 및 VOC 그룹별 오존생성 특성을 분석하였다. 도심과 향만에서 서로 다른 VOCs 오염특성을 보였으며, 도심은 가솔린 차량, 향만은 대형디젤 차량에 의한 영향이 지배적임을 확인했다. 그룹별 오

존생성기여도는 알데히드, 케톤, 카복실산 등의 카보닐 화합물이 도심 60% 이상, 향만 70% 이상이었고, 뒤를 이어 알코올, 방향족, 알칸 화합물 순이었다. 또한 농도 대비 오존생성기여도 평가를 위해 OPCI (ozone production per concentration index)를 새롭게 계산했다. 포름알데히드가 도심과 향만 모두에서 가장 높은 기여도를 나타냈으며, 뒤를 이어 아크릴산, 방향족 화합물이 다른 VOCs에 비해 높은 기여도를 보였다.

본 연구는 다종의 VOCs 현장 측정을 통한 오존 오염특성 파악을 위한 방법론 개발 중심으로 진행되었으며, 현장용 VOCs 측정장비의 유용성을 확인할 수 있었다. 하지만 본 연구는 각 지점마다 약 24시간의 비교적 짧은 관측시간만이 수행되어 부산의 대표적인 대기오염특성을 나타내기에는 한계가 있다. 향후 해당 방법론을 활용한 현장 장기 모니터링뿐만 아니라 관측기반 광화학반응모델 연구를 통해 부산 지역의 오존 및 VOCs 오존생성 특성에 대해 추가 연구를 수행할 예정이다.

#### 감사의 글

본 연구는 연구재단의 “부산 향만지역에서 미세먼지 발생과 거동에 대한 모니터링(PN68550)”과 “터널 내 이동관측 및 고정측정망을 통한 도로이동오염원의 상세 휘발성유기화합물 배출계수 프로파일 개발(2019R1A2C109035712)”의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- Adams, N.G., Smith, D. (1976) The Selected Ion Flow Tube (SIFT): A technique for studying thermal energy ion-neutral reactions, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 21(3-4), 349-359. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(76\)80133-7](https://doi.org/10.1016/0020-7381(76)80133-7)
- Allardyce, R.A., Langford, V.S., Hill, A.L., Murdoch, D.R. (2006) Detection of volatile metabolites produced by bacte-

- rial growth in blood culture media by selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS), *Journal of Microbiological Methods*, 65(2), 361-365. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2005.09.003>
- Atkinson, R., Arey, J. (2003) Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Brune, W.H., Baier, B.C., Thomas, J., Ren, X., Cohen, R.C., Pusede, S.E., Browne, E.C., Goldstein, A.H., Gentner, D.R., Keutsch, F.N., Thornton, J.A., Harrold, S., Lopez-Hilfiker, F.D., Wennberg, P.O. (2016) Ozone production chemistry in the presence of urban plumes, *Faraday Discussions*, 189, 169-189. <https://doi.org/10.1039/C5FD00204D>
- Carter, W.P.L. (1994) Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, *Air and Waste*, 44(7), 881-899. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467290>
- Carter, W.P.L. (2010) Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmosphere Environment*, 44(40), 5324-5335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>
- Cho, C., Park, G., Kim, B. (2013) An Effectiveness of Simultaneous Measurement of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1.0</sub> Concentrations in Asian Dust and Haze Monitoring, *Journal of Environmental Science International*, 22(6), 651-666. <https://doi.org/10.5322/JESI.2013.22.6.651>
- Choi, W., Kim, J.-J. (2018) Characteristics of Ultrafine Particles in Urban Areas Observed Worldwide and in Korea: Sources and Emissions, Spatial and Temporal Distributions, and Health Effects, *Korean Meteorological Society*, 28(3), 337-355, (Korean with English abstract). <https://doi.org/10.14191/Atmos.2018.28.3.337>
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E. (1991) Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and pan across Europe, *Atmosphere Environment*, 25(8), 1661-1678. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90025-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90025-3)
- Drewnick, F., Bottger, T., von der Weiden-Reinmuller, S.L., Zorn, S.R., Klicach, T., Borrmann, S. (2012) Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 5, 2273-2313. <https://doi.org/10.5194/amtd-5-2273-2012>
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S., Hao, J. (2008) Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88(1), 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.09.004>
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Friedrich, R. (2017) Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970-2012, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7683-7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>
- Kim, E., Hopke, P.K. (2004) Comparison between conditional probability function and nonparametric regression for fine particle source directions, *Atmospheric Environment*, 38(28), 4667-4673. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.05.035>
- Kolb, C.E., Herndon, S.C., McManus, B., Shorter, J.H., Zahniser, M.S., Nelson, D.D., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R. (2004) Mobile laboratory with rapid response instruments for real-time measurements of urban and regional trace gas and particulate distributions and emission source characteristics, *Environmental Science and Technology*, 38, 5694-5703. <https://doi.org/10.1021/es030718p>
- Korea Ministry of Environment (MOE) (2019) Guidelines of air pollutants measurement station installation and operation. <http://webbook.me.go.kr/DLI-File/NIER/09/024/5671447.pdf> (accessed on Jan. 1, 2019), 41 pp.
- Kumar, A., Singh, D., Anandam, K., Kumar, K., Jain, V.K. (2017) Dynamic interaction of trace gases (VOCs, ozone and NO<sub>x</sub>) in the rural atmosphere of sub-tropical India, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10, 885-896. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0478-8>
- Kumar, A., Singh, D., Kumar, K., Singh, B.B., Jain, V.K. (2018) Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: Temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment, *Science of The Total Environment*, 613-614, 492-501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.096>
- Lee, J.-H., Han, J.-S., Yun, H.-K., Cho, S.-Y. (2007) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 286-296, (Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2007.23.3.286>
- Lee, Y., Song, M., Kim, E., Oh, S.-H., Park, C., Choi, W., Lee, T., Shon, Z.-H., Bae, M.-S. (2020) Source Identification of PM<sub>2.5</sub> Major Elemental Components at the Harbor Industrial Area in Busan - Comparison of Trace Elemental Concentrations Using Two XRFs, *Korean Society for Atmo-*

- spheric Environment, 36(2), 216-227, (Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.2.216>
- Lehnert, A.S., Behrendt, T., Ruecker, A., Pohnert, G., Trumbore, S. (2019) Performance of SIFT-MS and PTR-MS in the measurement of volatile organic compounds at different humidities, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *15*, 13957-13971. <https://doi.org/10.5194/amt-2019-349>
- Liu, Y., Li, L., An, J., Huang, L., Yan, R., Huang, C., Wang, H., Wang, Q., Wang, M., Zhang, W. (2018) Estimation of biogenic VOC emissions and its impact on ozone formation over the Yangtze River Delta region, China, *Atmospheric Environment*, 186, 113-128. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.027>
- Mellouki, A., Wallington, T.J., Chen, J. (2015) Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate, *Chemical Reviews*, 115, 3984-4014. <https://doi.org/10.1021/cr500549n>
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., Schneidemesser, E.V., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L. (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889-8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) Monitoring of Hazardous Air Pollutants in the Urban Ambient Atmosphere (III), 165pp (in Korean).
- National Institute of Meteorological Science (NIMS) (2020) Report of Global Atmosphere Watch 2019, pp. 70-88 (in Korean).
- Ou, J., Zheng, J., Li, R., Huang, X., Zhong, Z., Zhong, L., Lin, H. (2015) Speciated OVOC and VOC emission inventories and their implications for reactivity-based ozone control strategy in the Pearl River Delta region, China, *Science of The Total Environment*, 530-531, 393-402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.062>
- Prince, B.J., Milligan, D.B., McEwan, M.J. (2010) Application of selected ion flow tube mass spectrometry to real-time atmospheric monitoring, *Rapid Communications In Mass Spectrometry*, 24(12), 1763-1769. <https://doi.org/10.1002/rcm.4574>
- Putero, D., Cristofanelli, P., Marinoni, A., Adhikary, B., Duchì, R., Shrestha, S.D., Verza, G.P., Landi, T.C., Calzolari, F., Busetto, M., Agrillo, G., Biancofiore, F., Di Carlo, P., Panday, A.K., Rupakheti, M., Bonasoni, P. (2015) Seasonal variation of ozone and black carbon observed at Paknajok, an urban site in the Kathmandu Valley, Nepal, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 15, 13957-13971. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13957-2015>
- Sahu, L.K., Pal, D., Yadav, R., Munkhtur, J. (2016a) Aromatic VOCs at Major Road Junctions of a Metropolis in India: Measurements Using TD-GC-FID and PTR-TOF-MS Instruments, *Aerosol Air Quality Research*, 16, 2405-2420. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.11.0643>
- Sahu, L.K., Yadav, R., Pal, D. (2016b) Source identification of VOCs at an urban site of western India: Effect of marathon events and anthropogenic emissions, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 121(5), 2416-2433. <https://doi.org/10.1002/2015JD024454>
- Silva, C., Ross, M., Farias, T. (2009) Analysis and simulation of "low-cost" strategies to reduce fuel consumption and emissions in conventional gasoline light-duty vehicles, *Energy Conversion and Management*, 50(2), 215-222. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.046>
- Smith, D., Španěl, P. (2005) Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis, *Mass Spectrometry Reviews*, 24(5), 661-700. <https://doi.org/10.1002/mas.20033>
- Smith, D., Španěl, P. (2011) Progress in SIFT-MS: Breath analysis and other applications, *Mass Spectrometry Reviews*, 30(2), 236-267. <https://doi.org/10.1002/mas.20303>
- Smith, D., Wang, T., Španěl, P. (2003) Analysis of ketones by selected ion flow tube mass spectrometry, *Rapid Communications In Mass Spectrometry*, 17, 2655-2660. <https://doi.org/10.1002/rcm.1244>
- Son, H.D., An, J.G., Ha, S.Y., Kim, G.B., Yim, U.H. (2018) Development of Real-time and Simultaneous Quantification of Volatile Organic Compounds in Ambient with SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry), *Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 393-405, (Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.3.393>
- Steele, D.A., Short, R.D., Brown, P., Mayhew, C.A. (2011) On the Use of SIFT-MS and PTR-MS Experiments to Explore Reaction Mechanisms in Plasmas of Volatile Organics: Siloxanes, Plasma Processes and Polymers, 8(4), 287-294. <https://doi.org/10.1002/ppap.201000123>
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Category for persistent, bioaccumulative and toxic new chemical substances, *Federal Register*, 64, 60194-60204.
- Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C. (2014) Conditional bivariate prob-

- ability function for source identification, *Environmental Modelling and Software*, 59, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>
- Wang, T., Xue, L., Brimblecombe, P., Lam, Y.F., Li, L., Zhang, L. (2017a) Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects, *Science of The Total Environment*, 575, 1582-1596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.081>
- Wang, H.L., Jing, S.A., Lou, S.R., Hu, Q.Y., Li, L., Tao, S.K., Huang, C., Qiao, L.P., Chen, C.H. (2017b) Volatile organic compounds (VOCs) source profiles of on-road vehicle emissions in China, *Science of The Total Environment*, 31, 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.001>
- World Health Organization (WHO) (2019) World Health Statistics Data Visualizations Dashboard. <http://apps.who.int/gho/data/node.sdg.3-9-viz-1?lang=en> (accessed on July 29, 2019).
- Zhang, Z., Zhang, Y., Wang, X., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Yang, W., Wang, Y., Zhang, Q. (2016) Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 121(11), 6669-6687. <https://doi.org/10.1002/2016JD025115>
- Zhao, Y., Mao, P., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Wang, S., Dong, Y., Xie, F., Yu, Y., Li, W. (2017) Improved provincial emission inventory and speciation profiles of anthropogenic non-methane volatile organic compounds: a case study for Jiangsu, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 7733-7756. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7733-2017>

## Authors Information

- 황규철 (한국해양과학기술원 위해성분석연구센터 연수생, 부경대학교 지구환경시스템과학부 석사과정)
- 안준건 (한국해양과학기술원 위해성분석연구센터 연구원)
- 이승현 (한국해양과학기술원 위해성분석연구센터 연수생, 부경대학교 지구환경시스템과학부 석사과정)
- 최원식 (부경대학교 환경대기과학과 교수)
- 임운혁 (한국해양과학기술원 위해성분석연구센터 책임연구원)

## SUPPLEMENTARY MATERIALS

**Table S1.** Summarized of VOCs concentrations measured at each sites. (unit: ppbv)

	UC	UR	BP	BG
	Mean $\pm$ Standard deviation			
<b>Alcohol</b>				
Methanol	4.26 $\pm$ 1.24	6.28 $\pm$ 9.28	5 $\pm$ 1.45	4.18 $\pm$ 0.66
2-Propanol	0.39 $\pm$ 0.22	0.56 $\pm$ 0.54	0.39 $\pm$ 0.17	0.22 $\pm$ 0.09
Ethanol	7.69 $\pm$ 3.89	5.57 $\pm$ 2.54	7.93 $\pm$ 1.52	6.51 $\pm$ 0.94
<b>Alkane</b>				
Isopentane	0.99 $\pm$ 0.45	1.14 $\pm$ 0.7	2.21 $\pm$ 0.95	1.73 $\pm$ 0.5
n-Pentane	4.63 $\pm$ 2.16	7.05 $\pm$ 5.27	7.47 $\pm$ 2.21	5.64 $\pm$ 1.56
Isohexane	0.58 $\pm$ 0.27	0.6 $\pm$ 0.33	0.78 $\pm$ 0.53	0.45 $\pm$ 0.14
n-Hexane	0.66 $\pm$ 0.3	0.95 $\pm$ 0.63	1.34 $\pm$ 0.67	1.1 $\pm$ 0.42
Heptane	0.15 $\pm$ 0.08	0.29 $\pm$ 0.21	0.39 $\pm$ 0.19	0.4 $\pm$ 0.2
Isoheptane	0.31 $\pm$ 0.19	0.42 $\pm$ 0.27	1.11 $\pm$ 0.54	1.18 $\pm$ 0.44
<b>Alkene</b>				
Isoprene	0.03 $\pm$ 0	0.73 $\pm$ 0.18	0.02 $\pm$ 0	0.03 $\pm$ 0.01
1-Hexene	0.09 $\pm$ 0.05	0.16 $\pm$ 0.07	0.61 $\pm$ 0.33	0.47 $\pm$ 0.22
<b>Alkyne</b>				
Acetylene	0.42 $\pm$ 1.06	0.46 $\pm$ 0.3	0.15 $\pm$ 0.08	0.1 $\pm$ 0.04
<b>Aromatic</b>				
1,2,4-TCB	0.1 $\pm$ 0.02	0.58 $\pm$ 0.36	0.09 $\pm$ 0.04	0.07 $\pm$ 0.02
Chlorobenzene	0.02 $\pm$ 0.01	0.29 $\pm$ 0.16	0.52 $\pm$ 0.19	0.48 $\pm$ 0.14
Phenol	0.02 $\pm$ 0.01	0.12 $\pm$ 0.09	0.13 $\pm$ 0.06	0.12 $\pm$ 0.06
Benzene	0.22 $\pm$ 0.11	0.49 $\pm$ 0.35	0.22 $\pm$ 0.14	0.18 $\pm$ 0.1
Toluene	1.65 $\pm$ 1.12	1.45 $\pm$ 1.11	0.99 $\pm$ 0.55	0.48 $\pm$ 0.16
C2-benzene	0.86 $\pm$ 0.61	0.66 $\pm$ 0.48	1.14 $\pm$ 0.9	0.48 $\pm$ 0.37
C3-benzene	0.19 $\pm$ 0.09	0.23 $\pm$ 0.16	0.4 $\pm$ 0.32	0.18 $\pm$ 0.08
Styrene	0.06 $\pm$ 0.05	0.13 $\pm$ 0.09	0.07 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.03
<b>Carboxylic acid</b>				
Formic acid	4.98 $\pm$ 3.11	4.32 $\pm$ 2.21	3.87 $\pm$ 1.05	2.68 $\pm$ 0.54
Propanoic acid	0.19 $\pm$ 0.13	0.41 $\pm$ 0.25	0.31 $\pm$ 0.24	0.27 $\pm$ 0.22
Acetic acid	0.51 $\pm$ 0.23	0.85 $\pm$ 0.58	2.37 $\pm$ 1.11	2.43 $\pm$ 1.22
Acrylic acid	1.91 $\pm$ 1.19	2.7 $\pm$ 2.18	1.9 $\pm$ 0.75	1.08 $\pm$ 0.24
Butanoic acid	0.57 $\pm$ 0.36	0.75 $\pm$ 0.5	0.5 $\pm$ 0.49	0.3 $\pm$ 0.15
Pentanoic acid	0.05 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.12	0.1 $\pm$ 0.08	0.12 $\pm$ 0.11
<b>Halogenated</b>				
Methyl acetate	1.07 $\pm$ 0.5	1.86 $\pm$ 1.33	3.22 $\pm$ 1.57	3.67 $\pm$ 1.85
Vinyl acetate	0.17 $\pm$ 0.11	0.37 $\pm$ 0.25	0.9 $\pm$ 0.25	0.72 $\pm$ 0.2
Ethyl acetate	0.5 $\pm$ 0.34	0.61 $\pm$ 0.45	0.34 $\pm$ 0.37	0.18 $\pm$ 0.1
Carbon tetrachloride	0.2 $\pm$ 0.11	0.42 $\pm$ 0.43	0.38 $\pm$ 0.23	0.37 $\pm$ 0.21
Methyl bromide	0.17 $\pm$ 0.12	0.42 $\pm$ 0.32	0.66 $\pm$ 0.31	0.69 $\pm$ 0.26
Methyl chloride	3 $\pm$ 0.72	3.1 $\pm$ 0.91	1.56 $\pm$ 0.5	1.15 $\pm$ 0.48
<b>Formaldehyde + Ketone</b>				
Formaldehyde	4.5 $\pm$ 1.47	4.5 $\pm$ 2.86	10.49 $\pm$ 2.29	9.01 $\pm$ 1.41
Acetaldehyde	0 $\pm$ 0	0.46 $\pm$ 0.12	1.61 $\pm$ 0.77	1.53 $\pm$ 0.57
Propanal	0.28 $\pm$ 0.18	0.35 $\pm$ 0.18	0.53 $\pm$ 0.38	0.57 $\pm$ 0.28

Table S1. Continued.

	UC	UR	BP	BG
	Mean $\pm$ Standard deviation			
Butanal	0.26 $\pm$ 0.12	0.3 $\pm$ 0.18	0.59 $\pm$ 0.25	0.45 $\pm$ 0.13
Pentanal	0.23 $\pm$ 0.13	0.25 $\pm$ 0.15	0.34 $\pm$ 0.29	0.17 $\pm$ 0.08
Acetone	0.72 $\pm$ 0.34	1.02 $\pm$ 0.53	1.74 $\pm$ 0.51	1.46 $\pm$ 0.17
3-buten-2-one	0.36 $\pm$ 0.18	0.42 $\pm$ 0.27	1.03 $\pm$ 0.49	0.74 $\pm$ 0.18
Butanone	0.92 $\pm$ 0.57	1.32 $\pm$ 1.08	0.92 $\pm$ 0.36	0.53 $\pm$ 0.12
2-hexanone	0.05 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.05	0.13 $\pm$ 0.09	0.07 $\pm$ 0.05
<b>Others</b>				
Acrylonitrile	0.74 $\pm$ 0.4	0.9 $\pm$ 0.66	0.29 $\pm$ 0.18	0.62 $\pm$ 0.29
N-Nitrosomorpholine	0.03 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.08	0.24 $\pm$ 0.16	0.18 $\pm$ 0.11
Carbonyl sulfide	0.33 $\pm$ 0.22	0.68 $\pm$ 0.5	1.76 $\pm$ 0.36	1.84 $\pm$ 0.32
Hydrogen sulfide	0.46 $\pm$ 0.49	0.83 $\pm$ 0.64	0.34 $\pm$ 0.22	0.39 $\pm$ 0.25
Dimethyl sulfide	0.05 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.1	0.07 $\pm$ 0.05	0.09 $\pm$ 0.07
Dimethyl disulfide	0.02 $\pm$ 0.01	0.1 $\pm$ 0.08	0.11 $\pm$ 0.05	0.1 $\pm$ 0.05
Ammonia	2.92 $\pm$ 0.49	1.54 $\pm$ 0.69	6.71 $\pm$ 1.93	7.9 $\pm$ 3.49
Sulfuric acid	0.73 $\pm$ 0.35	0.99 $\pm$ 0.59	4.37 $\pm$ 1.1	4.75 $\pm$ 1.34
Nitric acid	0.04 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.11	0.21 $\pm$ 0.13	0.32 $\pm$ 0.24
Freon 11	0.17 $\pm$ 0.08	0.32 $\pm$ 0.24	0.43 $\pm$ 0.19	0.43 $\pm$ 0.21
Freon 12 + Freon 113	1.13 $\pm$ 0.28	1.43 $\pm$ 0.68	1.49 $\pm$ 0.54	1.14 $\pm$ 0.28
Freon 114 + Freon 113	0.5 $\pm$ 0.2	0.83 $\pm$ 0.43	0.66 $\pm$ 0.26	0.72 $\pm$ 0.27
<b>Total VOCs</b>	51.1 $\pm$ 3.8	60.9 $\pm$ 8.0	81.1 $\pm$ 3.6	70.7 $\pm$ 1.1

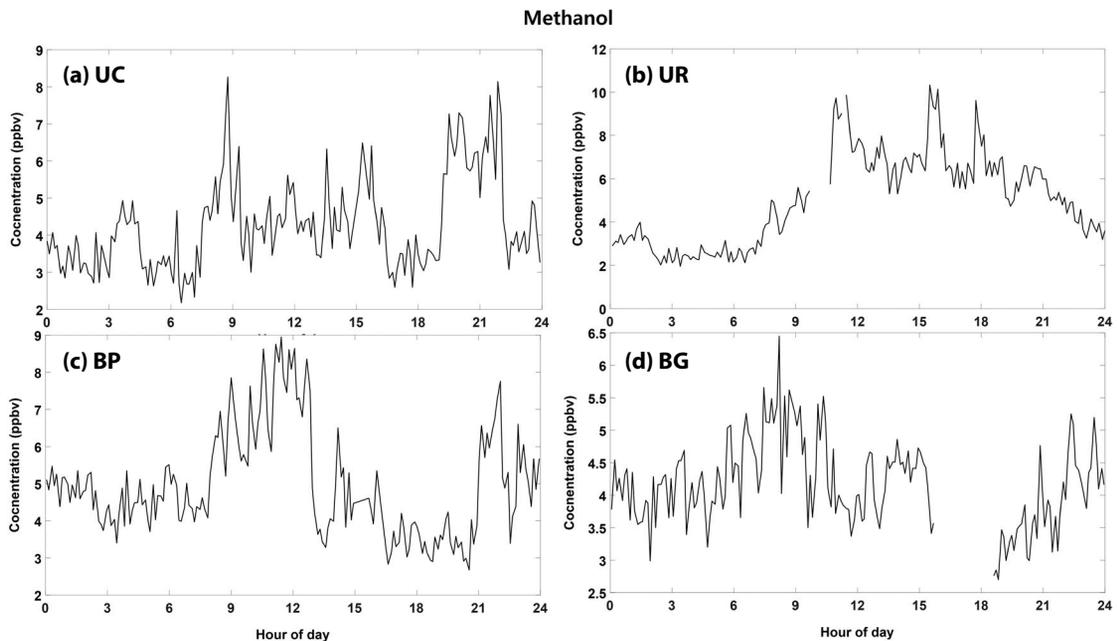
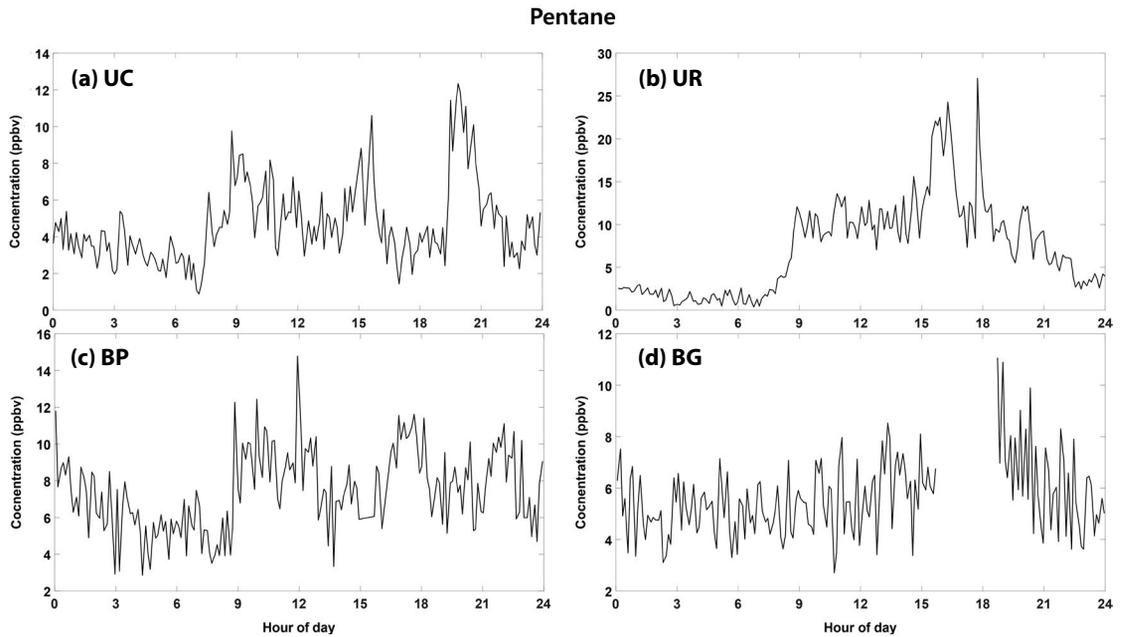
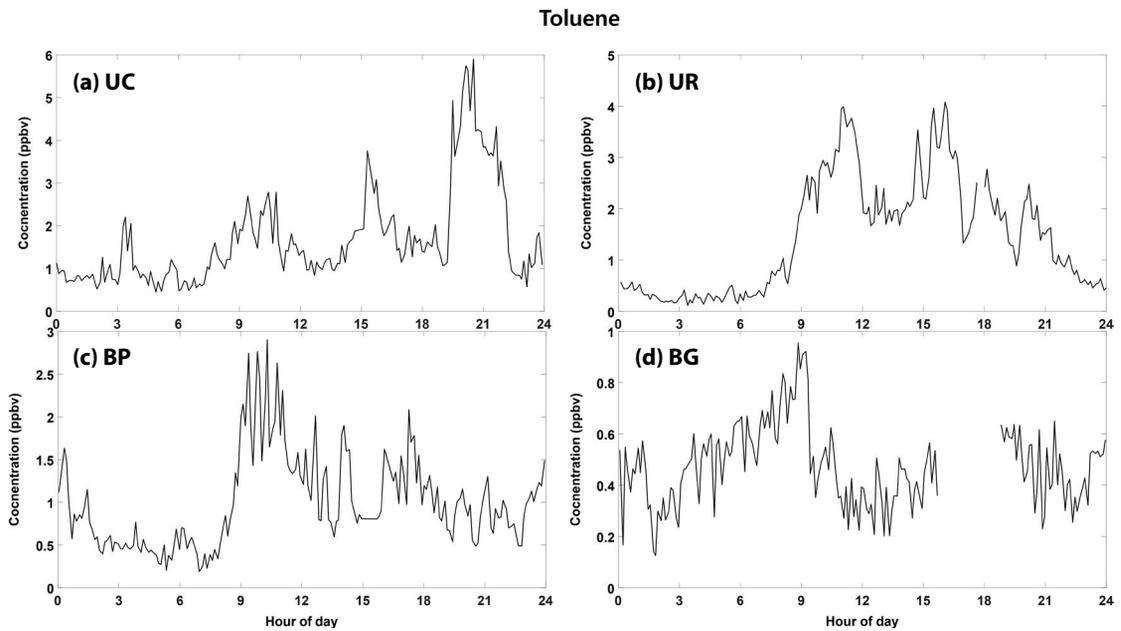


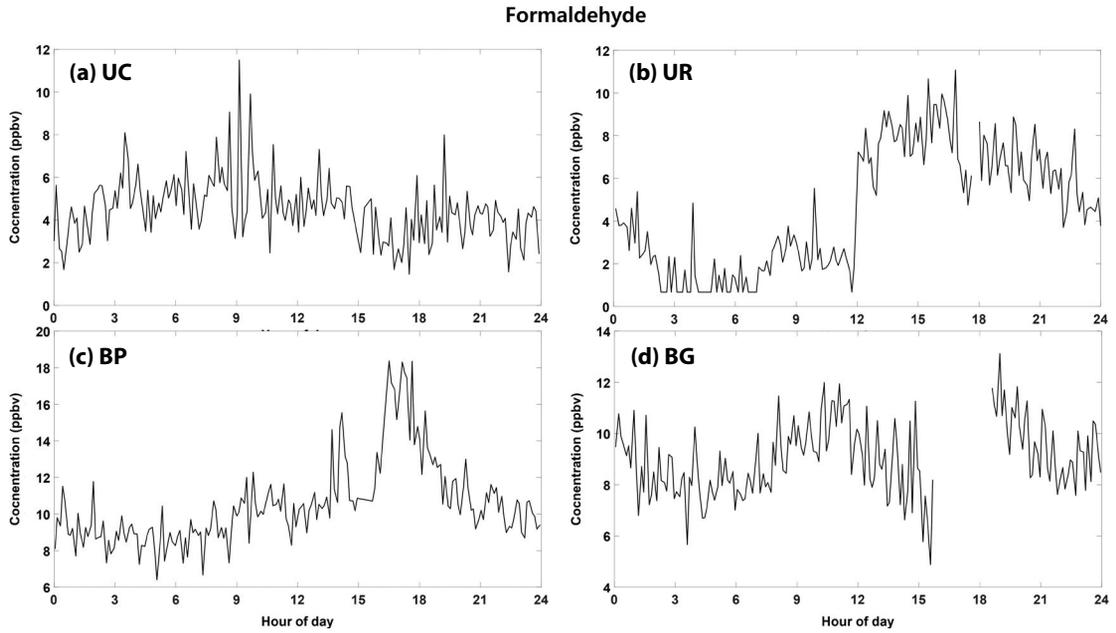
Fig. S1. Diurnal variation of Methanol concentration at each sites.



**Fig. S2.** Diurnal variation of Pentane concentration at each sites.



**Fig. S3.** Diurnal variation of Toluene concentration at each sites.



**Fig. S4.** Diurnal variation of Formaldehyde concentration at each sites.