

## AMS를 이용한 초미세입자의 서울지역 2014년 봄철 고농도 사례 특성 연구

박종성 · 송인호 · 박승명 · 신혜정<sup>†</sup> · 홍유덕  
국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

### Characteristics of Submicron Particle during High Concentration Episodes in Spring, 2014 at Seoul, Korea, using the Aerosol Mass Spectrometer

Jong-Sung Park, In-Ho Song, Seung-Myung Park, Hye-Jung Shin<sup>†</sup>, and You-Deog Hong

*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research, Seoul 122-706, Korea*

Received December 18, 2014/Revised January 27, 2015/Accepted February 11, 2015

This study is aimed to qualitatively estimate the source of high PM episodes in Seoul metropolitan area. The inorganic and organic composition of non-refractory PM<sub>1.0</sub> was measured by high resolution time of flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) during high PM episodes (Feb. '14~Mar. '14). The ionized mass spectrum data of organic matter was then analyzed by PMF (Positive Matrix Factorization) in order to identify the account of local emission and long range transport in high PM episodes and to provide scientific data for improvement of national air quality forecasting. As a result, six components of the organics were resolved including organic aerosols emitted from various primary combustion sources such as hydrocarbon-like organic aerosol (HOA), and cooking-related organic aerosol (COA) as well as three types of oxidized organic aerosols (OOAs), and nitrogen-rich organic aerosol (NOA). Real-time component analysis of fine particle (PM<sub>1.0</sub>) using AMS can identify the characteristics and cause of various air pollution cases and effectively measure the trend of air quality, making it a crucial component in national air quality forecasting. Through component analysis of high PM episodes, the effect of local emission and long range transport has been identified. Further, We believe this would provide important information required for validation and improvement of chemical model in national air quality forecasting.

**Key words:** High PM episode, AMS, Long range transport, Secondary aerosol formation, PM<sub>1.0</sub>, Seoul intensive atmospheric monitoring station

### 1. 서 론

우리나라는 동북아 지역의 최대 오염물질 배출원인 중국의 풍하방향에 위치하고 있어 중국에서 배출되는 오염물질과 황사와 같은 자연 배출원의 영향을 지속적으로 받고 있다.<sup>1,6)</sup> 특히, 수도권 지역은 장거리 이동 오염물질과 함께 대기오염물질 배출량과 자동차 등록대수가 국내 최대인 지역이며 이에 따라 대기환경기준 달성을 이 낮은 지역에 속한다.<sup>1,7)</sup> 국내발생원에 의한 일차오염

물질의 배출량 증가와 전구물질 증가로 인한 이차 생성 오염물질의 증가, 국내의 기류정체에 의한 오염물질 축적, 장거리 이동 오염물질의 유입 등 여러 인자의 영향을 복합적으로 받아 발생되는 고농도 사례(PM<sub>10</sub> 100 µg/m<sup>3</sup> 이상 6시간 지속)는 수도권에서만 2010년 연간 29회 발생한 이래 2013년은 연간 42회, 2014년은 연간 46회 발생하여 발생빈도가 지속적으로 증가하고 있는 추세이다.<sup>6)</sup>

2000년대 들어 수도권의 대기환경에 대한 관심이 높

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

아지면서 여러 대기개선 정책과 배출원 규제방안들이 제정·추진되고 있으며 수용모델을 이용하여 수도권 지역 대기 중 미세먼지 농도에 영향을 미치는 주요 인자들을 추정하는 연구가 지속적으로 수행되고 있다.<sup>8-10)</sup> 하지만 국내의 선행연구들은 대부분 단기간의 측정결과를 이용하거나 연속측정 장비가 아닌 수동측정 장비를 이용하여 산출된 자료를 사용하였기 때문에 시간 해상도가 낮아 여러 배출원의 영향을 동시에 받으며 짧은 시간동안 화학적 조성의 변화가 큰 고농도 미세먼지 사례가 빈번히 발생하는 수도권의 대기질을 평가하기에는 한계가 있다.<sup>11)</sup> 반면 외국의 경우 이미 여러 선행연구에서 1  $\mu\text{m}$  미만의 초미세입자에 대한 실시간 입경별 이온 및 유기물질 성분조성에 대한 정량분석을 위해 HR-ToF-AMS (high resolution time-of-flight mass spectrometer, Aerodyne Res. Inc., U.S.A.)를 사용하고 있으며 여기서 얻어진 고해상도의 유기물질 성분 농도를 수용모델에 적용함으로써 발생원별로 세분화된 유기물질의 농도를 산출하여 발생원별 기여도를 산정하였다.<sup>12-14)</sup> 따라서 수도권 지역의 다양한 고농도 사례 현상을 파악하고 대기오염물질의 효과적인 저감대책을 세우기 위해서는 시간 해상도가 높고 빠른 응답 속도를 가지는 실시간 장비의 활용이 필요하다.

본 연구에서는 2014년 2월 말부터 3월 중순까지 발생한 두 차례의 미세먼지 고농도 사례 기간 동안 HR-ToF-AMS로 측정된 비내열성 입자상 유기·무기물질의 성분 조성과 함께 유기물질의 이온화된 질량농도를 PMF (Positive Matrix Factorization) 분석에 적용하여 고농도 미세먼지 사례의 발생 원인을 정성적으로 추정하고 발생원별 기여도를 평가함으로써 향후 수도권 지역 고농도 미세먼지 사례의 발생 저감을 위한 대기질 관리대상을 선정하는데 과학적인 근거자료를 제시하고자 하였다.<sup>15)</sup>

## 2. 연구 방법

본 연구는 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기오염집중측정소(37° 61'N, 126° 93'E, 67 m a.s.l.)에서 2014년 2월 23일 04시부터 2월 28일 15시까지, 3월 18일 09시부터 3월 20일 08시까지 발생한 두 차례의 고농도 미세먼지 사례 기간 동안 HR-ToF-AMS를 사용하여 실시간 연속 측정된 결과를 사용하였다.

HR-ToF-AMS는 휘발성 입자물질 중 1  $\mu\text{m}$  이하 초미세입자의 실시간 입경별 화학성분 분석을 수행하는 장

비로 매우 빠른 응답속도와 초 단위의 시간 해상도를 가지며 무기물질과 유기물질의 단일 이온을 검출하여 실시간 스펙트럼 분석을 수행한다. HR-ToF-AMS의 분석 절차는 다음과 같다. PM<sub>1</sub> 사이클론을 통과한 에어로졸은 1  $\mu\text{m}$ 보다 큰 조대입자가 제거되어 100  $\mu\text{m}$  임계오리피스를 통해 1.5 cm<sup>3</sup>/s 유량으로 공기역학적 렌즈로 유입된다.<sup>16)</sup> 60~600 nm 범위에서 100% 통과효율을 가진 렌즈를 통과한 입자들은 폭이 좁은 선형의 입자빔 형태로 정렬되어 진공 챔버로 유입되면서 대부분의 가스상 물질은 제거되고 입자상 물질은 분석챔버로 유입된다.<sup>17,18)</sup> 초기의 진공챔버에서 150 Hz로 회전하며, 2%의 통과 슬릿(slit)을 가진 초퍼(chopper)에 의해 입자빔은 단락이 나뉘진다. 입경별로 일렬로 늘어선 입자들은 초퍼부터 검출장치까지 고정된 거리를 날아가는 시간차를 측정하여 입자의 크기가 결정된다. 그 후 입자빔은 600°C로 가열되는 기화기(vaporizer)로 유입되어 열적으로 기화되고 전자충돌방식(electron ionization, 70 eV)으로 이온화된 후 이온의 이동거리를 늘리기 위해 반사판이 포함된 질량분석 진공챔버로 가속·유입된다. 유입된 이온들은 비행시간챔버(TOF, Tofwerk, Switzerland) 질량분석기를 통과한 후 MCP(multi-channel plate, Photonis, U.S.A.)에서 신호가 증폭되고, 증폭된 신호는 자료수집장치(AP240, Agilent, U.S.A.)로 전송되어 디지털 신호로 변환되며 200 GHz의 속도로 처리된다.<sup>17)</sup>

HR-ToF-AMS로 측정된 성분별 질량농도 및 입경분포 데이터는 IGOR 기반의 분석 소프트웨어 템플릿(SQUIRREL v1.51H, PIKA v1.10H)을 사용하여 분석하였으며, 측정결과와 항목별 상대이온화효율(RIE, relative ionization efficiency) 값은 황산염(sulfate) 1.2, 질산염(nitrate) 1.1, 염화물(chloride) 1.3을 사용하였고, 암모늄염(ammonium)은 질산암모늄(ammonium-nitrate)으로 이온화효율 교정(IE calibration)을 수행하여 얻은 4.97을 사용하였다.<sup>19)</sup> 이는 기존 연구들에서 분석된 암모늄염의 RIE 값인 3.5~6에 적합한 수치이다.<sup>20,21)</sup> 렌즈를 통과하여 들어온 입자 중 이온화되어 신호를 발생하는 입자의 분율, 즉 입자의 회수율을 나타내는 수집 효율(CE, collection efficiency)은 일반적으로 0.5 이하의 값을 사용하는데 이번 연구에서는 이온성분측정기(MARGA, Monitor for Aerosols & Gases in Ambient Air, Applikon Analytical)로 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 이온성분 질량농도를 매시간별 PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> 부피비를 이용하여 환산한 PM<sub>1</sub> 이온성분 질량농도와 ToF-AMS의 PM<sub>1</sub>에 대한 측정치와의 비교를 통하여 산출한 CE 값인 0.3

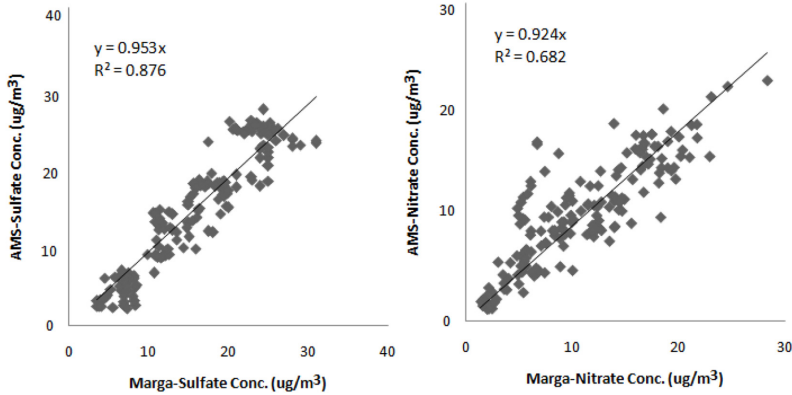


Fig. 1. Mass of ionic species from the AMS versus them from the MARGA.

을 사용하였다.<sup>21)</sup> 이때 PM<sub>1</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 평균밀도가 같다고 가정하였고 PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> 부피 비는 입자의 입경별 개수 및 부피농도를 측정하는 입도분포측정기인 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI)와 APS (Aerodynamic Particle Sizer, TSI)를 사용하여 측정하였다. 그 결과, Fig. 1과 같이 측정항목별로 차이는 다소 나타났으나 상관계수는 황산염 0.88, 질산염 0.68로 나타났고, 선형회귀직선의 기울기는 각각 0.95, 0.92로 나타났다.

PToF (Particle Time of Flight) 영역에서의 측정되는 입자의 입경에 따른 비행속도를 교정하기 위하여 입자를 입경별로 분리해주는 SMPS를 사용하여 질산암모늄을 각각 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 200, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 nm의 입경으로 분리·주입시켜 입자 크기 교정을 수행하였으며 진공공기동역학적 직경은 주입 입경에 질산암모늄의 밀도

(1.72)와 형상계수(0.8)를 곱하여 산출하였다. 그 결과는 Fig. 2와 같다. 입자의 속도와 진공공기동역학적 직경의 관계에 대한 함수인 Eq. (1)에 적용하여 Fig. 3을 작성하였으며 각 교정 인자를 산출한 결과 V<sub>L</sub> 555.12 m/s, D\* 12.13 nm, b 0.56, V<sub>I</sub> 29.46 m/s로 산정되었으며, 이를 적용하여 입자상 성분의 입경을 측정·분석하였다.<sup>17)</sup> 또한 airbeam correction과 기기의 안정화를 위하여 한 달 주기로 HEPA (high efficiency particulate air) filter를 이용하여 blank test를 수행하였으며 안정화된 filter air 기간의 airbeam을 reference로 설정하여 airbeam correction을 수행하였다.

$$V = V_I + \frac{V_L - V_I}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b}$$

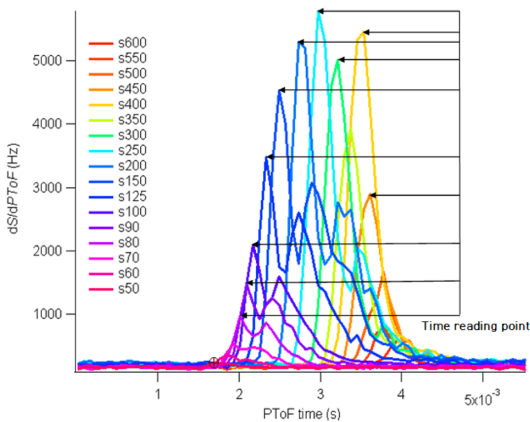


Fig. 2. Time of flight of Ammonium-nitrate by each size.

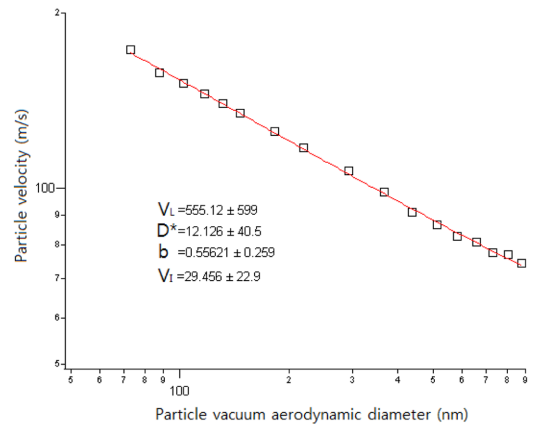
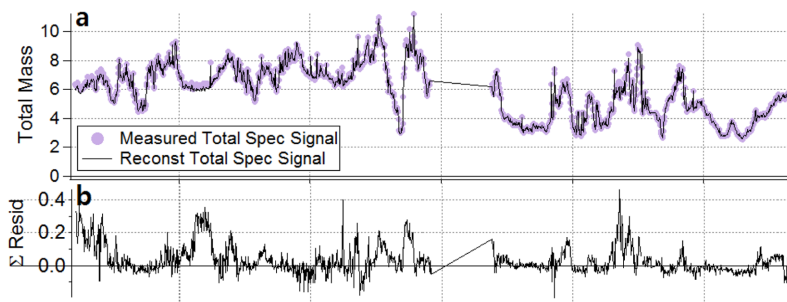


Fig. 3. Particle vacuum aerodynamic diameter.



**Fig. 4.** Summary of key diagnostic plots of the PMF results for HR-ToF-AMS dataset; (a) time series of the measured organic mass and the reconstructed organic mass, (b) variations of the residual (= measured - reconstructed).

여기서,  $V_L$  = velocity of gas after lens (m/s)  
 $V_I$  = velocity of gas in lens (m/s)  
 $D_{va}$  = vacuum aerodynamic diameter (nm)  
 $D^*$  = empirical parameter known as scale diameter (nm)  
 $b$  = empirical parameter

HR-ToF-AMS로부터 산출된 유기물질을 발생원별 특징으로 구분하는 인자분석은 AMS-PMF 템플릿(PET, PMF Evaluation Tool v2.06)을 사용하여  $m/z$  12~100까지의 질량 스펙트럼 분석을 수행하였다. 이때 입력자료는 PIKA v1.10H로 산출하였으며 유기물의 측정한계치(MDL)를  $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 계산하여 비정상치 값들을 제거하였다. 또한 SNR (signal to noise ratio)이 0.2~2인 시그널은 weak value로 간주하고 0.2 이하인 값은 bad value로 노이즈 처리하였으며  $m/z$  44(COO<sup>+</sup>)로 농도수준이 결정되는 성분들 또한 제외하고 Zhang (2011) 등이 서술한 PMF 분석 절차에 따라 인자 분석을 수행하였다.<sup>28)</sup> 그 결과 잔차(residual)는 약 -0.1~0.4로 나타났으며 유기물질의 실측값과 모델값의 비교 시

계열은 Fig. 4와 같다.<sup>28)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

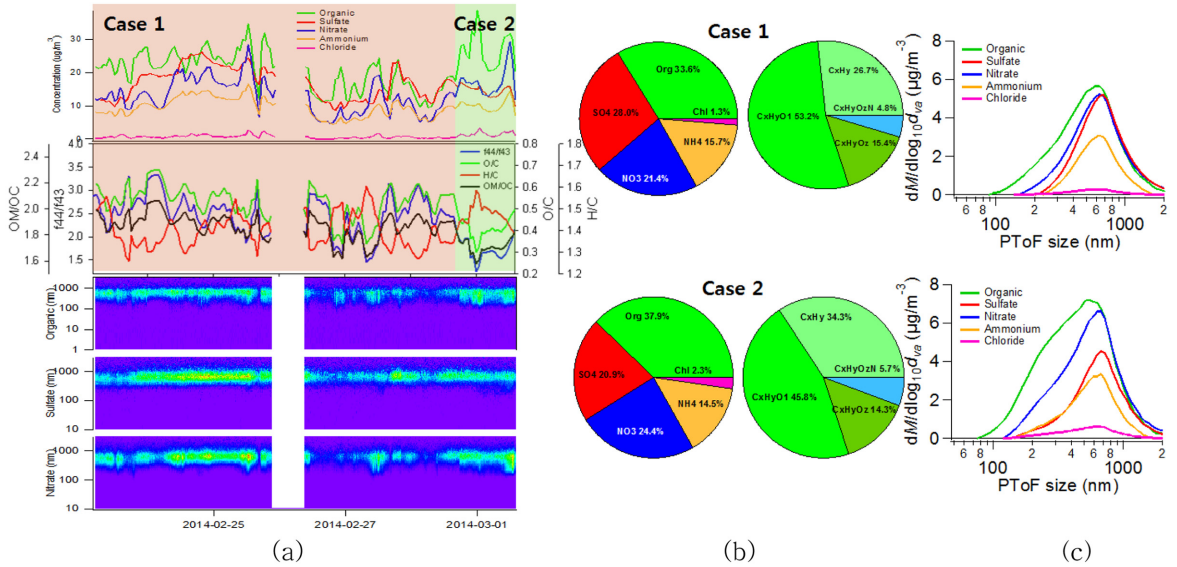
#### 3.1. 성분 조성

산화된 유기에어로졸(OOA)의 추적자로 사용되는  $m/z$  44(COO<sup>+</sup>)/유기에어로졸(OA)과  $m/z$  43(H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sup>+</sup>)/OA의 비( $f_{44}/f_{43}$ )는 산화 정도에 따라 그 값이 커지며,<sup>22)</sup> O/C 비는 유기물질의 산화정도 및 이차 에어로졸인 광화학 반응 정도에 대한 정보를 제공한다.<sup>23-25)</sup> 또한 H/C 비의 경우 일차 에어로졸인 직접 배출원의 영향이 클수록 증가한다.<sup>28)</sup> 유기물질을 산소, 탄소 및 질소와의 결합된 성분조성에 따라 그룹을 나누어 보면 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>1</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>N으로 구분할 수 있는데 장거리 오염원의 영향을 많이 받은 사례일수록 유기물질 중 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 형태의 산화된 유기물질의 비중이 커지며 직접배출 오염원의 영향과 이차에어로졸의 생성 등이 커지는 국지적인 사례는 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 형태의 산화되지 않은 탄화수소나 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>1</sub>의 덜 산화된 유기물질의 비중이 높아지는 경향이 있다.<sup>11,28)</sup>

**Table 1.** The average concentration of PM<sub>1</sub> chemical component measured by HR-ToF-AMS along with PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> mass concentration (unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

#	Organic	Sulfate	Nitrate	Ammonium	Chloride	*PM <sub>10</sub>	*PM <sub>2.5</sub>
Case 1 (14.02.23 04:00~14.02.28 15:00)	20.3 (33.6%)	16.9 (28.0%)	12.9 (21.4%)	9.5 (15.7%)	0.8 (1.3%)	151	119
Case 2 (14.02.28 16:00~14.03.01 14:00)	26.4 (37.9%)	14.6 (20.9%)	17.0 (24.4%)	10.1 (14.5%)	1.6 (2.3%)	143	113
Case 3 (14.03.18 09:00~14.03.19 00:00)	11.0 (40.7%)	7.6 (28.2%)	3.6 (13.3%)	4.6 (16.9%)	0.3 (1.0%)	209	67
Case 4 (14.03.19 01:00~14.03.20 08:00)	10.7 (40.9%)	6.0 (22.7%)	4.8 (18.3%)	4.4 (16.7%)	0.4 (1.4%)	141	64

\*PM mass monitoring instrument: BAM1020 (MetOne Ins., USA)



**Fig. 5.** (a) The time series of  $\text{PM}_{10}$  species concentrations and size segregated number concentration, (b) chemical composition of  $\text{PM}_{10}$ , (c) mean size distributions of  $\text{PM}_{10}$  species for Case 1 and Case 2.

본 연구에서는 2월과 3월에 각각 한차례씩 발생한 사례를 분석함에 있어서 각 사례의 전반과 후반의  $f_{44}/f_{43}$  비와 O/C 비, H/C 비가 다른 특성을 보여 하위 사례로 추가로 구분하였다(Table 2). 2월 사례를 Case 1('14.02.23 04:00~'14.02.28 15:00)과 Case 2('14.02.28 16:00~'14.03.01 14:00)로 구분하였고 3월 사례를 Case 3('14.03.18 09:00~'14.03.19 00:00)와 Case 4('14.03.19 01:00~'14.03.20 08:00)로 구분하여 총 4가지 사례에 대한 분석을 실시하였다.

Case 1은 1) 높은  $f_{44}/f_{43}$  비와 O/C 비를 가지며 2)  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_1$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$  등과 같이 산화된 형태의 유기물질이 70% 가량 존재하는 특징을 보여 장거리 이동 사례로 판단되며 Case 2의 경우는 1) H/C 비가 높고 2) 유기성분(37.9%)과 질산염(24.4%)이 높은 수준을 보이며 (Table 1) 3) 산화된 형태의 유기물질 성분이 감소하고

$\text{C}_x\text{H}_y$  형태의 산화되지 않은 탄화수소의 비가 증가하여 국내오염물질에 의한 직접적인 영향이나 국내에서 생성된 이차 오염물질의 영향을 받은 사례로 사료된다. 대부분의 성분들은 축적모드(accumulation mode)인 400~1000 nm 입경범위에서 피크 값을 보였으며 유기물질은 500~600 nm 입경범위에서 관찰되었는데 Fig. 5(c)의 Case 2의 경우를 보면 더 낮은 입경범위에서 유기물질이 분포하는 양상을 보이며 Fig. 5(a)의 이미지 플롯을 보면 Case 1에서 Case 2로 넘어가면서 황산염과 질산염이 더 낮은 입경범위에서 입자의 개수농도가 증가하는 것으로 보아 유기물질과 황산염, 질산염 입자가 전구물질로부터 새로이 생성된 것으로 판단된다.

Case 3의 경우는 사례 중 1) 가장 높은  $f_{44}/f_{43}$  비와 O/C 비를 나타내며 2) 낮은 H/C 비를 보이고 3)  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$  형태의 유기물질이 많아 직접배출원의 영향을

**Table 2.** The average atomic ratio measured by HR-ToF-SMA

#	N/C	H/C	O/C	OM/OC	$f_{44}/f_{43}$
Case 1 (14.02.23 04:00~14.02.28 15:00)	0.029	1.50	0.53	1.87	2.50
Case 2 (14.02.28 16:00~14.03.01 14:00)	0.028	1.61	0.42	1.72	1.75
Case 3 (14.03.18 09:00~14.03.19 00:00)	0.009	1.51	0.61	1.95	3.29
Case 4 (14.03.19 01:00~14.03.20 08:00)	0.012	1.67	0.56	1.91	2.86

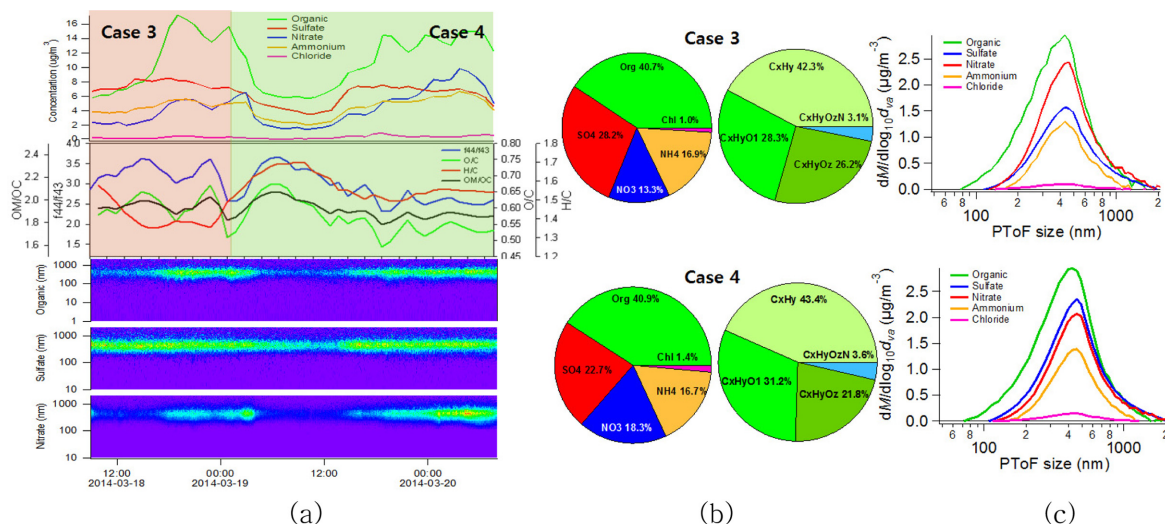


Fig. 6. (a) The time series of PM<sub>1</sub> species concentrations and size segregated number concentration, (b) chemical composition of PM<sub>1</sub>, (c) mean size distributions of PM<sub>1</sub> species for Case 3 and Case 4.

비교적 적게 받고 산화가 많이 진행된 장거리 이동에 의한 고농도 사례의 특징을 보인다.<sup>28)</sup> 반면 Case 4의 경우 다른 사례와는 달리 1) O/C 비와 H/C 비가 같이 증가하는 경향을 보이며 사례의 후반부로 갈수록 600 nm보다 작은 입경범위에서 2) 질산염의 농도가 관찰되고(Fig. 6(a)) 3) C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>의 조성비가 높아 Case 3에서 Case 4로 시간이 지남에 따라 직접 배출 오염원의 영향이 커진 것으로 사료되며 장거리 이동 오염물질과 더불어 국내 배출원에 의한 전구물질의 영향도 동시에 받은 복합적인 사례로 추정된다.

각 사례별 풍향과 풍속을 살펴보면 Case 1의 경우 빠른 풍속의 바람은 대부분 장거리 오염원이 유입되는 방향인 북서풍을 보이고 있으며, Case 2의 경우는 북서풍이 우세하지만 Case 1에 비해 북서풍의 빈도수가

감소하였으며 서울의 중심부에서 유입되는 남동풍이 증가하여 전체 유입 풍향의 약 9% 정도 나타내었다(Fig. 7). Case 4의 경우 측정기간이 짧아 바람장미에 적용하는 것이 무의미하여 Case 3과 함께 분석하였으며, 이 기간에는 북동풍과 남동풍이 비슷한 빈도수로 유입되었으나, 남동풍이 유입될 때 풍속이 강한 특징을 보였다. 따라서 각 사례 기간별 풍향, 풍속의 분포 특징은 앞서 유기물질의 산화 정도 및 성분비에 따른 특성으로 사례를 구분한 분석 결과를 잘 뒷받침해주었다.

각 사례별로 Van Krevelen diagram을 그려보면 Case 1, 2, 3 모두 기술키가 -0.44~-0.95로 O/C비와 H/C비 간에 반비례 경향을 보이고 있으며, Case 4의 경우만 O/C비와 H/C비 간에 정비례 관계를 보이고 있었다(Fig. 8). Van Krevelen diagram은 유기물질의 O/

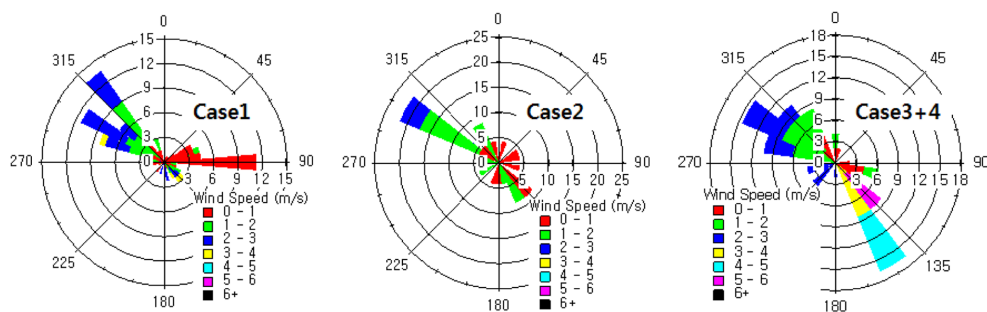


Fig. 7. Wind rose at Seoul atmospheric intensive monitoring station in high concentration episodes.

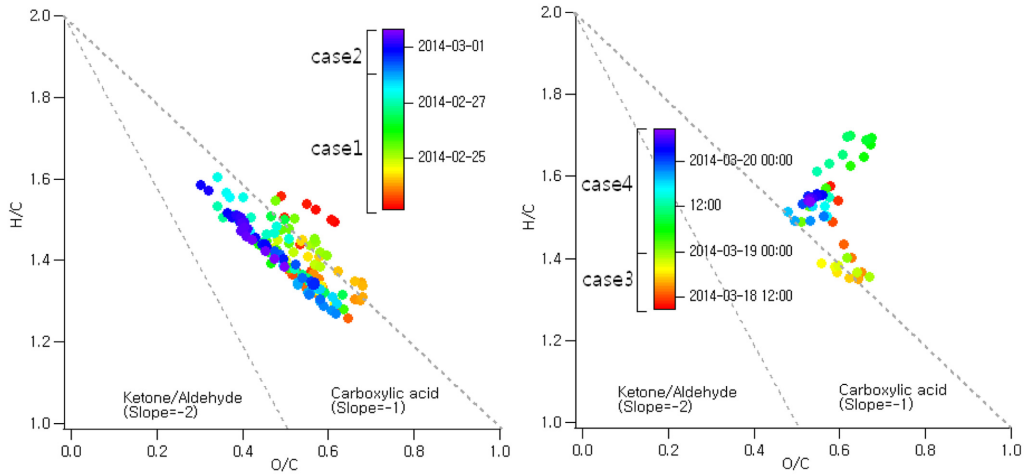


Fig. 8. The Van Krevelen diagram in high concentration episodes.

C비와 H/C비의 상관분포도로서 이를 통해 입자의 산화 정도와 발생특성을 유추해 볼 수 있다.<sup>14,26,27)</sup> 일반적으로 생체 연소(biomass burning)와 같은 직접배출원의 영향을 제외하고는 O/C비와 H/C비가 역상관 관계를 보이며 산화가 많이 진행된, 즉 체류시간이 긴 입자일수록 기울기가 낮아지는 경향을 보이고 산화 초기의 입자는 기울기가 커지는 경향을 보인다. 2월 사례의 경우 전반적으로 산화가 많이 진행된 형태의 H/C, O/C 분포를 보이고 있으나, 하위 사례를 살펴보면 Case 1의 경우 기울기가 낮다가 국내영향을 받은 Case 2로 갈수록 기울기가 높아지는 경향을 나타냈다. 또 다른 장거리 사례인 Case 3을 보면 Case 1과 비슷한 기울기를 나타내다가 Case 4로 가면서 O/C비와 H/C비가 비례관계로 바뀌는 경향을 나타내었다. Case 4 사례 시 유기물질 성분비가 사례 중 가장 높고 직접 배출원과 상관관계가 큰  $C_xH_y$ 의 성분비도 가장 높은 것과 같이 고려하였을 때, Case 4의 경우 자동차 배출원 같은 직접 배출원의 영향을 강하게 받은 사례인 것으로 판단된다.

### 3.2. AMS-PMF 분석

유기물질은 주로  $1\mu\text{m}$  이하의 입경에서 생성되고 산화되기 때문에  $\text{PM}_{10}$ 을 측정하는 AMS는 유기성분의 특성을 잘 설명하는 것으로 판단되며 서울지역의 경우  $1\mu\text{m}$  미만인 초미세입자 영역에서 유기물질이 차지하는 비율이 30% 이상으로 미세먼지 고농도 사례 발생 시 유기물질의 특성을 파악하는 것은 사례의 특성을 파악하는데 중요한 역할을 할 수 있다. 또한, 유기물질을 분

석함으로써 선행연구들과 같이 유기물질의 산화정도 즉, 체류시간에 따른 에어로졸의 특성 구분과 직접배출원에 의한 영향 등을 추측하는 것이 가능하며 다양한 일차 배출 유기물질 및 이차 생성 유기물질의 영향을 정량적으로 파악하여 이를 고농도 사례 발생원인 규명을 위한 근거자료로 활용할 수 있다.<sup>12-14,22,28)</sup> 이를 위해 2월 (Case1, Case2)과 3월(Case3+Case4)의 각 사례에 대한 HR-ToF-AMS의 유기성분 자료를 AMS-PMF 분석에 적용하였다. 2월 사례에 대한 분석 결과 수도권에서 나타나는 일차 배출원의 영향을 받는 유기물질 성분으로는 자동차 배출원의 영향을 많이 받는 HOA(hydrocarbon-like organic aerosol)과 음식 조리 시 발생하는 COA(cooking-related organic aerosol)가 분류되었고, 이차 생성 유기물질로는 산화된 유기물질인 OOA(oxidized organic aerosol)를 산화 정도에 따라 구분한 LV-OOA (low-volatile OOA)와 SV-OOA(semi-volatile OOA)가 관찰되었으며, 질소가스나 암모니아의 수소원자가 탄화수소 한 개 이상으로 치환되어 존재하는 유기물질인 아민류가 입자상 물질과 반응하여 생성되는 NOA(nitrogen-enriched OA)가 수도권의 입자상 물질 중 유기물질에 주요한 영향을 미치는 것으로 나타났다(Table 3).

Case 4의 경우 사례 기간이 짧은 이유로 인자 분석이 제대로 이루어지지 않아 Case 3과 한 사례로 묶어서 PMF 분석을 수행하였으며, 질량 스펙트럼 분석 결과 Case 3+4의 경우 6가지 인자로 PMF 분석을 수행하였을 경우에 가장 이상적인 스펙트럼을 얻을 수 있었으며 그 결과 OOA 계열 인자가 3가지 관찰되었다. 이는

**Table 3.** The average concentration of PMF-identified OA components (unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

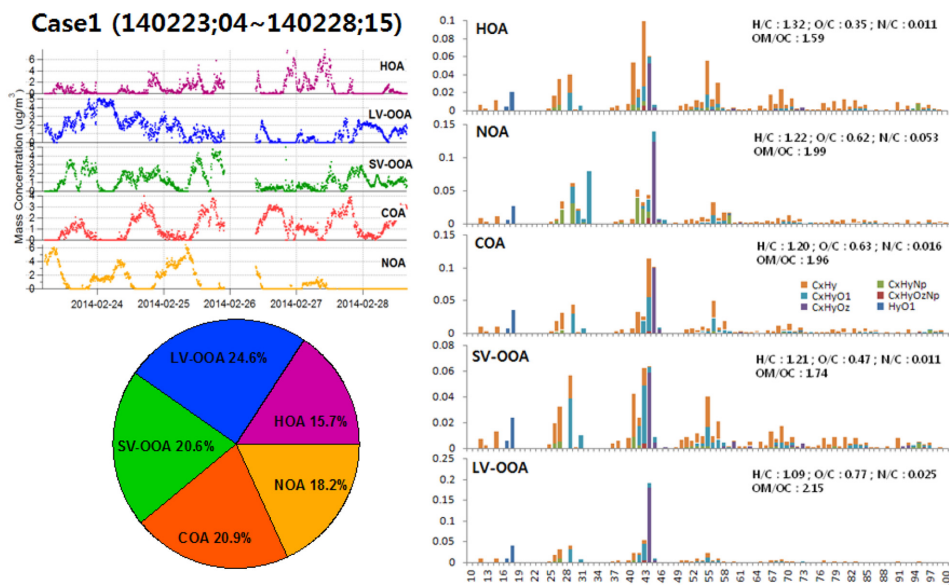
	Case 1	Case 2	Case 3+4
	(14.02.23 04:00~14.02.28 15:00)	(14.02.28 16:00~14.03.01 14:00)	(14.03.18 09:00~14.03.20 08:00)
HOA	0.92 (15.7%)	1.15 (15.1%)	0.32 (10.1%)
NOA	1.07 (18.2%)	1.91 (25.0%)	0.66 (20.8%)
COA	1.23 (20.9%)	2.20 (28.9%)	0.49 (15.3%)
SV-OOA	1.21 (20.6%)	0.94 (12.3%)	-
LV-OOA	1.45 (24.6%)	1.43 (18.8%)	0.47 (14.9%)
LO-OOA	-	-	0.44 (13.7%)
MO-OOA	-	-	0.80 (25.2%)

\*PMF analysis for  $m/z$  12~100 organic species.

SV-OOA가 체류시간의 정도에 따라 비교적 산화가 덜 진행된 형태인 LO-OOA(less oxidized OOA)와 산화가 더 진행된 MO-OOA(more oxidized OOA)로 한 번 더 구분되는 것으로 사료된다. SV-OOA 중 LO-OOA와 MO-OOA의 구분은  $f_{44}/f_{43}$  비의 특성으로 분류하였고, O/C 비가 가장 높고, H/C 비가 가장 낮으며 LV-OOA의 tracer로 알려진 sulfate<sup>28)</sup>와의 상관관계가 가장 높은 인자를 LV-OOA로 결정하였다. 나머지 산화된 형태의 OOA를 MO-OOA로 구분하여 총 6가지 인자(HOA, NOA, COA, LO-OOA, MO-OOA, LV-OOA)로 결정되었다(Figs. 9, 10, 11). 각 인자들은 독특한 질량 스펙트럼과 다음의 특징들을 가지고 있는 것으로 분석되었다.<sup>28)</sup>

1) HOA는 POA(primary organic aerosol)를 대표하는 인자로 화석연료의 연소 시 주로 생성된다. 그러므로 직접 배출원의 영향을 많이 받아 O/C 비가 OA 중 가장 낮은 반면 가장 높은 H/C 비를 가지며  $\text{C}_x\text{H}_y$  계열인  $m/z$  41( $\text{C}_3\text{H}_5$ ), 55( $\text{C}_4\text{H}_7$ ), 57( $\text{C}_4\text{H}_9$ )의 질량농도가 높게 나타났다. 또한  $\text{NO}_x$ ( $R^2=0.558$ )와 EC( $R^2=0.302$ ) 같은 일차 연소 배출 오염물질과 높은 상관관계를 보였다(Fig. 12).

2) NOA는 광화학 반응으로 낮 시간대에 많이 발생하는 산성을 띄는 미세입자에 아민류가 흡착하여 생성된 입자상 아민류로 인한 유기성분으로서 OA중 가장 높은 N/C 비를 가지며 아민류인  $m/z$  42( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ )와  $m/z$  58( $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ )의 농도가 높게 나타났다.<sup>29)</sup>



**Fig. 9.** (a) The time series of OA components (up) and average composition of OA components (down); (b) the mass spectra of OA components in Case 1.

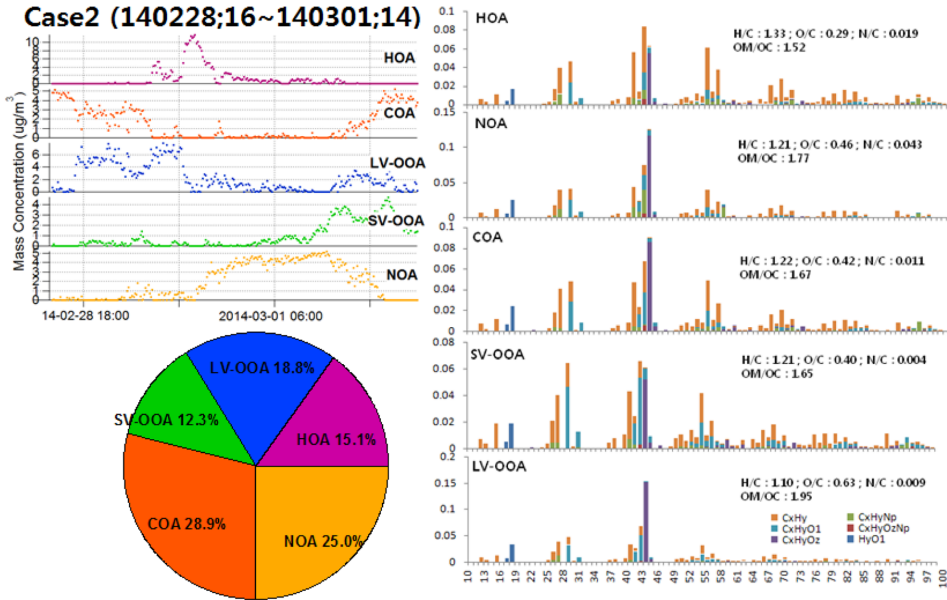


Fig. 10. (a) The time series of OA components (up) and average composition of OA components (down); (b) the mass spectra of OA components in Case 2.

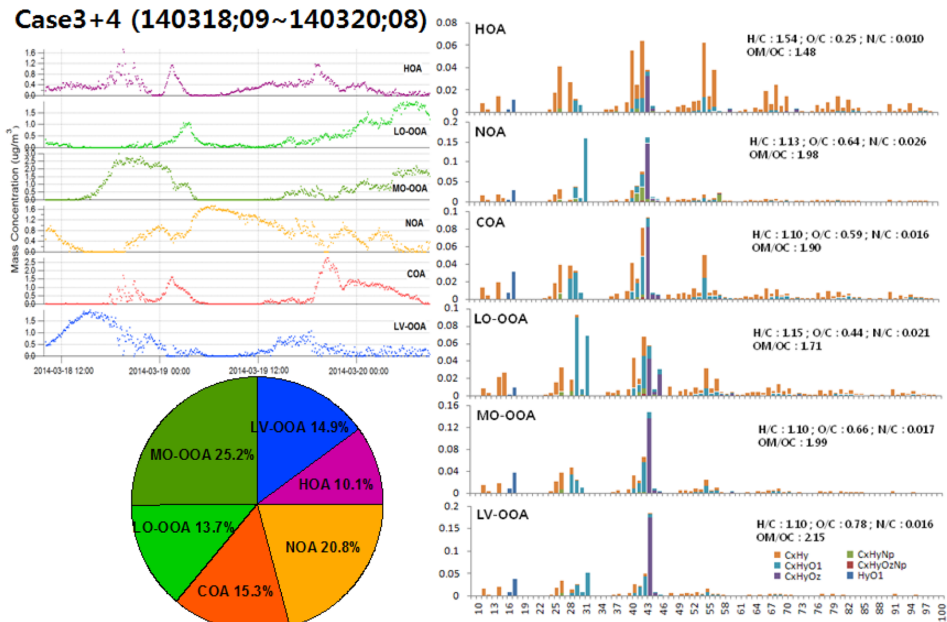


Fig. 11. (a) The time series of OA components (up) and average composition of OA components (down); (b) the mass spectra of OA components in Case 3+4.

3) COA는 POA 중 음식 조리 시 발생하는 오염물 질과 질량 스펙트럼이 유사하며 일변화 경향을 보면 주

로 음식조리가 많아지는 점심과 저녁 시간대에 높아지는 것이 관찰되었다.

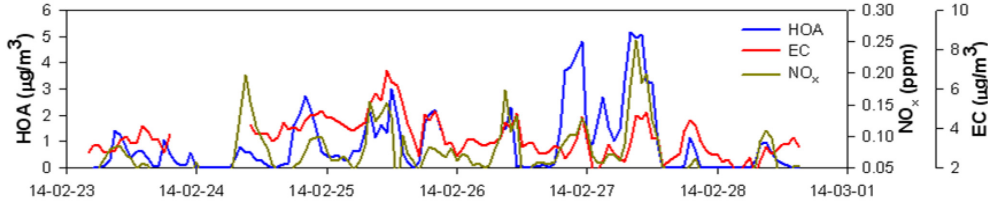


Fig. 12. The time series of HOA, NO<sub>x</sub>, and EC concentration in Case 1.

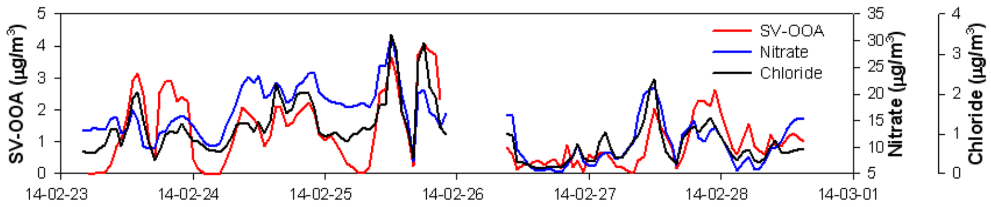


Fig. 13. The time series of SV-OOA, nitrate, and chloride concentration in Case 1.

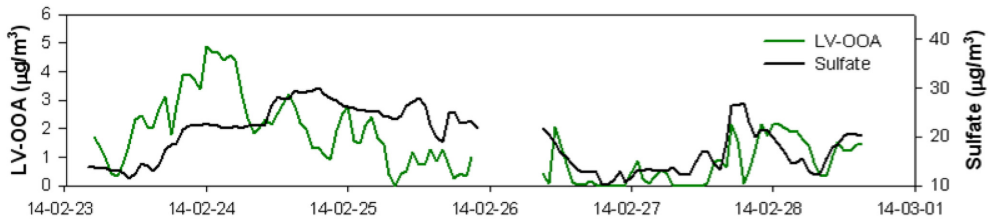


Fig. 14. The time series of LV-OOA, and sulfate concentration in Case 1.

4) SV-OOA는  $f_{43}$ 이 LV-OOA 보다 높은 경향을 보이며 주로  $C_xH_yO_1$ 과  $C_xH_yO_2$  계열의 유기성분으로 구성되어 있다. 또한 질산염( $R^2=0.489$ )과 염화물( $R^2=0.697$ )에 높은 상관관계를 나타내었다(Fig. 13).

5) LV-OOA는 산화가 가장 많이 진행된 OA로 가장 높은 O/C 비와 OM/OC 비를 가지며  $f_{44}$ 의 질량농도가 높게 나타났다. 선행 연구<sup>11,28)</sup>에서 LV-OOA의 tracer로 알려진 황산염과의 상관계수( $R^2=0.190$ )는 황산염과 다른 인자와의 상관계수 중에는 가장 높지만 다른 인자와 그에 해당하는 tracer 간 상관계수에 비해 비교적 낮은 상관관계를 보였으며, 이는 국내 발생된 황산염의 영향을 일부 받은 것으로 사료된다(Fig. 14).

Case 1의 경우 NOA가 18.2%로 가장 낮게 나타났으며 산화된 유기물질인 OOA 계열이 45.2%(LV-OOA 24.6%, SV-OOA 20.6%)로 Case 2의 31.1%(LV-OOA 18.8%, SV-OOA 12.3%)보다 높은 농도를 보여 장거리

이동에 의한 사례인 것으로 추정하였다. Case 2의 경우 연휴가 포함된 사례(14.02.23 04:00~14.03.01 14:00)로 COA(28.9%)와 NOA(25.0%)가 사례 중 가장 높은 농도를 보여 이 기간에 많은 취사활동과 함께 자동차 운행량의 증가로 인한 광화학 반응의 전구물질 증가로 인해 활발한 입자 생성이 있었으므로 추정된다. Case 3+4의 경우 체류시간과 연관성이 깊은 OOA 계열이 54.1%(LO-OOA 13.7%, MO-OOA 25.2%, LV-OOA 14.9%)로 사례 중 가장 높게 나타났으며 NOA 또한 20.8%로 나타나 장거리 이동의 영향과 국내생성 오염물질의 영향을 동시에 받은 것으로 사료된다.

풍향과 풍속에 따른 각 인자의 풍배도를 그려보면 HOA의 경우 측정 지점 남동쪽에 인접한 자동차도로의 영향으로 남동풍이 약하게 불 때 농도가 높아지는 것으로 나타났다(Fig. 15). NOA의 경우 국지적인 영향이 뚜렷이 나타났으며 COA의 경우 측정지점 북서쪽에 위

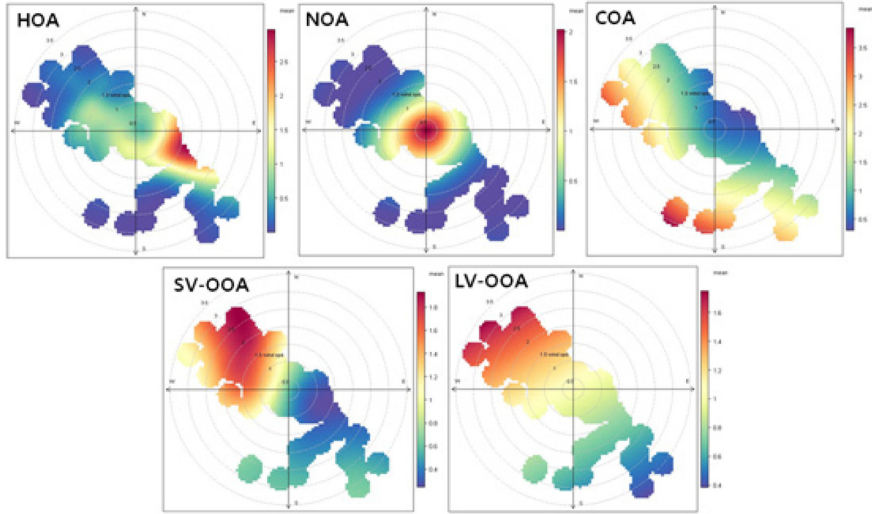


Fig. 15. The pollution rose of OA components in high concentration episodes.

치한 주거 밀집지역 및 식당가의 영향을 받은 것으로 사료된다. 반면, LV-OOA와 SV-OOA는 북서풍이 강하게 불 때 높은 수준의 농도를 보여 각 인자마다 뚜렷한 특징을 가지는 것이 관찰되었다.

PMF로 추출된 각 요소에 대한 일변화 경향을 보면 HOA는 출근과 퇴근 시간대인 아침과 저녁시간에 증가하였으며 COA는 취사 활동이 많은 점심과 저녁 시간에 농도가 높아졌다(Fig. 16). 특히, 고기구이 등 축정

지점 주변 음식점에서의 취사활동이 활발한 금요일 저녁 시간대에 가장 높은 농도를 보였다. NOA의 경우 선행연구의 일변화 경향은 정오 시간대에 피크를 보이는데 반해 이번 연구의 경우 오전 시간대에 높아지는 경향을 보였다. 본 연구의 경우 고농도 사례 시인 짧은 기간만 분석을 수행하여 일반적인 NOA의 일변화 경향과는 다를 가능성이 있으며 오전 출근시간대의 교통량 증가와 더불어 국내 기류정체에 따른 NOA 생성 전구

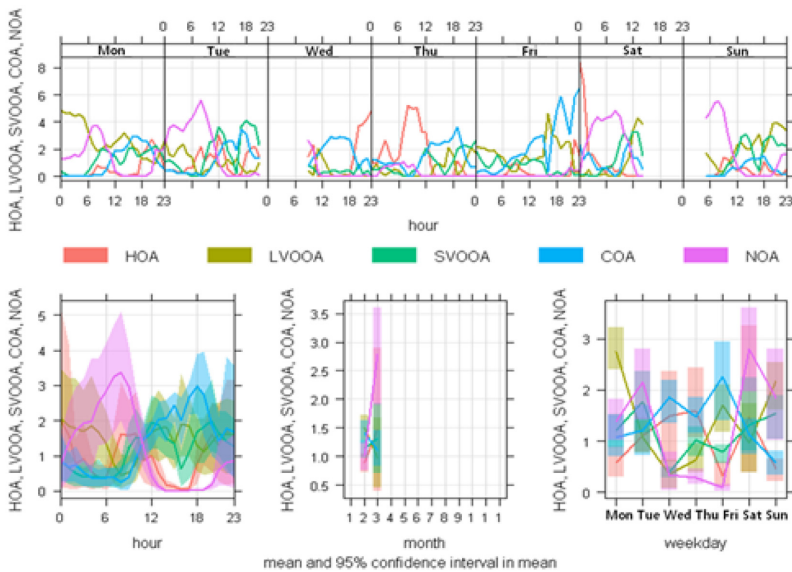


Fig. 16. Diurnal variation of OA components in high concentration episodes.

물질의 증가로 인해 오전 시간대에 증가하다가 정오에 기온이 올라가면서 혼합고의 증가 및 가스상 질산오염의 증발이 활발히 일어남에 따라 소멸기작이 생성기작을 압도하여 정오에 농도가 감소하는 경향을 보일 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

이번 연구에서는 입자상 무기물질의 성분 조성과 함께 다양한 연소 배출원의 영향을 받으며 대기 중 광화학 반응에 의해서도 생성되는 입자상 유기물질의 세분화된 성분 조성을 살펴봄으로써 에어로졸의 특성을 파악하고 발생원을 추정하였다. 이를 위해 2014년 2월 말부터 3월 중순까지 발생한 두 차례의 사례기간 동안 HR-ToF-AMS로 측정된 유기, 무기물질의 이온화된 성분농도를 분석하였으며 여기서 얻어진 성분별로 그룹화된 유기물질을 PMF 분석에 적용하였다. 2월과 3월의 사례를 분석함에 있어  $f_{44}/f_{43}$ , O/C, H/C 비를 이용하여 장거리 이동 오염물질의 영향을 받은 사례라 사료되는 Case 1과 Case 3, 지역적인 영향을 받은 사례인 Case 2와 국내와 국외의 복합적인 영향을 받은 Case 4로 각 사례를 구분하여 분석을 실시하였다.

Case 1의 경우 장거리 이동 사례로 높은  $f_{44}/f_{43}$  비와 O/C 비를 가지고 황산염의 농도가 높은 특징을 보였으며 Case 2의 경우 H/C 비가 높고 유기성분과 질산염이 높은 수준을 보이고, 낮은 입경범위에서 이차 유기물질과 황산염, 질산염과 같은 무기물질 생성이 관찰되어 측정지점 인근의 일차 배출원에 의한 직접적인 영향이나 국내에서 생성된 이차 오염물질의 영향을 받은 사례로 판단되었다. Case 3의 경우는 사례 중 가장 높은  $f_{44}/f_{43}$  비와 O/C 비를 보이고 낮은 H/C 비를 보여 전형적인 장거리 이동의 영향을 받은 사례의 특징을 보였다. 반면 Case 4의 경우 다른 사례와는 달리 O/C 비와 H/C 비가 같이 증가하는 경향을 보이는데 이는 장거리 이동 오염물질과 더불어 인근 자동차 배출에 의한 전구물질의 영향으로 600 보다 작은 입경범위에서 질산염의 생성이 관찰되어 국내 배출원 영향도 동시에 받은 복합적인 사례로 추정된다.

PMF 분석 결과 수도권에서 나타나는 일차 배출원의 영향을 받는 유기물질 성분으로는 자동차 배출원의 영향을 많이 받는 HOA가 출퇴근시간에 높은 농도를 보였으며 음식 조리 시 발생하는 COA는 점심과 저녁시간 때에 피크 값을 보였다. 이차 생성 유기물질로는 산

화된 유기물질인 OOA를 산화 정도에 따라 구분한 LV-OOA와 SV-OOA가 관찰되었으며, 자동차 배출가스등의 오염물질이 광화학 반응의 전구물질로 작용하여 생성되는 NOA가 수도권 입자상 물질 중 유기물질의 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

편서풍대에 위치한 우리나라는 중국으로부터 오염물질의 영향을 지속적으로 받고 있으며 특히 서울은 높은 인구밀도와 많은 배출원이 밀집한 지역으로 오염물질의 장거리이동과 함께 자체 배출되는 오염물질도 많은 대표적인 지역으로 효율적인 서울 대기의 오염물질 저감대책을 세우기 위해서는 각 사례의 배출원 및 특징을 파악하는 것이 우선시 되어야 할 것이다. 이번 연구를 통해 고농도 사례별 원인 분석과 국·내외의 기여도 평가에 대한 초석을 마련했다고 사료되며 향후 HR-ToF-AMS 자료의 신뢰도 향상과 PMF 해석의 경험이 쌓인다면 1) 유·무기 성분에 대한 다양한 측정 방법과의 비교·검증을 통해 상호 측정방법 및 결과에 대한 상호 신뢰도 향상에 기여할 수 있으며, 2) 실시간으로 무기성분 및 유기성분의 농도를 확인할 수 있어 사례의 특성을 빠르게 판단하는 기본 자료로 활용될 수 있으며, 이러한 노하우가 축적된다면 향후 미세먼지 예보 등에서 현상의 이해를 통한 통합적인 예보 판단에 도움을 줄 것으로 판단된다. 또한, 3) 전구물질에 대한 특성 파악과 병행하여 추가 연구가 진행된다면 2차 생성 입자에 대한 메커니즘의 이해와 이를 통한 궁극적인 국내 2차 생성 미세먼지 저감을 위한 대기질 개선 정책 수립을 위한 과학적인 기초자료의 제공에 가능할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 연구는 환경부 “대기오염측정망 구축·운영” 예산을 지원받아 국립환경과학원의 대기오염집중측정소 운영 결과를 활용하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. E. H. Kang, J. H. Han, M. H. Lee, G. W. Lee, and J. C. Kim, “Chemical characteristics of size-resolved aerosols from Asian dust and haze episode in Seoul Metropolitan City”, *Atmospheric Research*, **2013**, 127, 34-46.
2. 박진수, 한진석, 안준영, “황사의 국내 연구동향과 최근 에피소드 분석”, *한국대기환경학회지*, **2013**, 29(5),

- 553-5732.
3. 박승명, 문광주, 박종성, 김현재, 안준영, 김정수, “2009년 서울지역 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 미세먼지의 화학성분 특성”, *한국대기환경학회지*, **2012**, 28(3), 282-293.
  4. 김영성, “황사의 대기환경영향”, *한국대기환경학회지*, **2011**, 27(3), 255-271.
  5. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신, “질은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로졸 특성 -2009년 3월 15~17일-”, *한국대기환경학회지*, **2011**, 27(2), 168-180.
  6. 신혜정, 임용재, 김정훈, 정해진, 박승명, 박종성, 송인호, 서석준, 홍유덕, 한진석, “고농도 미세먼지 사례 특성 분석 -2014년 2월 사례를 중심으로-”, *한국도시환경학회지*, **2014**, 223-224.
  7. 국립환경과학원, “PM<sub>2.5</sub> 중 유기물질의 거동 및 배출기원에 관한 연구(II)”, **2011**, 1-29.
  8. 강충민, “서울시 미세입자 특성 및 CMB 모델을 이용한 배출원 기여도 산정에 관한 연구”, *건국대학교 환경공학과 박사학위논문*, **2001**, 183-188.
  9. 이학성, 강충민, 강병욱, 이상권, “수용모델을 이용한 서울지역 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)에 영향을 미치는 배출원 특성에 관한 연구”, *한국대기환경학회지*, **2005**, 21(3), 329-341.
  10. 김현재, 안준영, 문광주, 김중훈, 김정수, 이민도, 이석조, 전하은, 오준, 최진수, 박승명, 박종성, 이상욱, A. Loka, “PM<sub>2.5</sub>의 물리·화학적 특성에 관한 연구”, *환경관리학회지*, **2010**, 16(2), 81-88.
  11. 문광주, “수도권 대기오염집중측정소에서 준실시간 모니터링을 이용한 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 특성 및 배출원 연구”, *인하대학교 환경공학과 박사학위논문*, **2014**, 61-89.
  12. X. F. Huang, L. Y. He, L. Xue, T. L. Sun, L. W. Zeng, Z. H. Gong, M. Hu, and T. Zhu, “Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric fine particles during 2010 Shanghai World Expo”, *Atmospheric Chemistry Physics*, **2012**, 12, 4897-4907.
  13. L. Y. He, X. F. Huang, L. Xue, M. Hu, Y. Lin, J. Zheng, R. Zhang, Y. H. Zhang, “Submicron aerosol analysis and organic source apportionment in an urban atmosphere in Pearl River Delta of China using high-resolution aerosol mass spectrometry”, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **2011**, 116, D12304.
  14. T. L. Sun, Q. Zhang, J. J. Schwab, T. Yang, N. L. Ng, and K. L. Demerjian, “Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements”, *Atmospheric Chemistry Physics*, **2012**, 12, 8537-8551.
  15. 국립환경과학원, “수도권 지역 고농도 미세먼지 사례 발생원인 연구(I)”, **2012**. 41-42.
  16. X. Zhang, K. A. Smith, D. R. Worsnop, J. L. Jimenez, J. T. Jayne, C. E. Kolb, “A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens nozzle system. Part I: An individual lens or nozzle”, *Aerosol Science Technology*, **2002**, 36, 617-631.
  17. 김정호, 이태형, 윤관훈, 이정주, 서병량, 박진수, 안준영, 김신도, “ToF-AMS를 이용한 실내 환경중의 담배연기 에어로졸 입자에 관한 연구”, *한국도시환경학회지*, **2012**, 12(2) 99-106.
  18. J. T. Jayne, D. C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, and D. R. Worsnop, “Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition, analysis of submicron particles”, *Aerosol Science and Technology*, **2000**, 33, 49-70.
  19. F. Rubach, “Aerosol processes in the Planetary Boundary Layer: High resolution Aerosol Mass Spectrometry on a Zeppelin NT Airship”, *Forschungszentrum Jülich*, **2013**, 23-48.
  20. J. L. Jimenez, J. T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. Zhang, K. A. Smith, J. Morris, and P. Davidovits, “Ambient aerosol sampling with an Aerosol Mass Spectrometer,” *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **2003**, 108(D7):8425.
  21. M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, J. L. Jimenez, J. D. Allan, M. R. Alfarra, Q. Zhang, T. B. Onasch, F. Drewnick, H. Coe, A. Middlebrook, A. Delia, L. R. Williams, A. M. Trimborn, M. J. Northway, P. F. DeCarlo, C. E. Kolb, P. Davidovits, D. R. Worsnop, “Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer”, *Mass Spectrometry Reviews*, **2007**, 26, 185-222.
  22. Q. Zhang, D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, “Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh:insights into sources and processes of organic aerosols”. *Atmospheric Chemistry Physics*, **2005**, 5, 3289-3311.
  23. J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herson,

- A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger, and D. R. Worsnop, "Evolution of organic aerosols in the atmosphere", *Science*, **2009**, 326, 1525-1529, doi:10.1126/science. 1180353.
24. N. L. Ng, M. R. Canagaratna, Q. Zhang, J. L. Jimenez, J. Tian, I. M. Ulbrich, J. H. Kroll, K. S. Docherty, P. S. Chhabra, R. Bahreini, S. M. Murphy, J. H. Seinfeld, L. Hildebrandt, N. M. Donahue, P. F. DeCarlo, V. A. Lanz, A. S. H. Prevot, E. Dinar, Y. Rudich, and D. R. Worsnop, "Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric data sets from Aerosol Mass Spectrometry", *Atmospheric Chemistry Physics*, **2010**, 10, 4625-4641, doi:10.5194/acp-10-4625-2010.
25. N. L. Ng, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, P. S. Chhabra, J. H. Seinfeld, and D. R. Worsnop, "Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra", *Atmospheric Chemistry Physics*, **2011**, 11, 6465-6474, doi:10.5194/acp-11-6465-2011.
26. L. Y. He, Y. Lin, X. F. Huang, S. Guo, L. Xue, Q. Su, M. Hu, S. J. Luan, and Y. H. Zhang, "Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning", *Atmospheric Chemistry Physics*, **2010**, 10, 11535-11543.
27. C. L. Heald, J. H. Kroll, J. L. Jimenez, K. S. Doherty, P. F. DeCarlo, A. C. Aiken, Q. Chen, S. T. Martin, D. K. Farmer, and P. Artaxo, "A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere", *Geophysical Research Letters*, **2010**, 37, L008803, doi:10.1029/2010gl042737.
28. Q. Zhang, J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, I. M. Ulbrich, N. L. Ng, D. R. Worsnop, Y. Sun, "Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2011**, 401, 3045-3067.
29. F. W. McLafferty, and F. Turecek, "Interpretation of Mass Spectra", *University ScienceBooks*, MillValley, California, **1993**, 270-273.