

단일입자분석 (Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis)을 이용한 2000년, 2001년에 발생한 황사 입자의 특성분석

Single Particle Characterization of Aerosol Particles Collected During "Asian Dust" Storm Events in the Spring of 2000 and 2001, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis

황 희 진 · 김 혜 경¹⁾ · 노 철 언*
한림대학교 화학과, ¹⁾한림대학교 자연과학연구소
(2003년 2월 26일 접수, 2003년 6월 10일 채택)

Hee Jin Hwang, Hye Kyeong Kim¹⁾ and Chul-Un Ro
Department of Chemistry, Hallym University
¹⁾*Natural Science Research Center, Hallym University*
(Received 26 February 2003, accepted 10 June 2003)

Abstract

A single particle analysis, called low-Z electron probe X-ray microanalysis was applied to characterize the atmospheric aerosols collected during Asian Dust storm events in the year of 2000 and 2001. Most frequently encountered chemical species were the soil-originated species such as aluminosilicates, silicon dioxide, and calcium carbonate. Also various species such as carbon-rich, organics, sea salts, and some reacted calcium carbonate were identified. The observation of internally mixed particles of calcium carbonate, calcium nitrate and/or calcium sulfate shows the occurrence of the heterogeneous reaction between Asian Dust particles and NO_x and/or SO_x species in the atmosphere.

Key words : Asian Dust, Low-Z EPMA, Single particle analysis

1. 서 론

대기 중 부유 입자상물질(에어로졸)은 지구 대기 환경과 기후, 그리고 인체 건강에 영향을 미치는 까닭에 에어로졸을 효과적으로 분석하여 그 특성을 규명하는 연구는 매우 중요하다. 일례로 매년 봄, 주

로 3월과 5월 사이에, 중국의 중앙아시아 사막 지대에서 발원하여 동북부 아시아로 이동하는 황사(Asian Dust) 현상은 한국과 일본 등지에서 매우 중요한 관심 대상이다. 황사는 동북아시아 지역인 한국, 일본 뿐만 아니라 멀리는 태평양과 미국 서부 해안에까지 장거리를 이동한다는 사실이 잘 알려져 있다. 황사 입자는 중국의 공업 단지인 중국 북동부를 거쳐 장거리 이동을 하면서 황산염이나 질산염, 해염(海鹽, sea salt) 입자와 반응하거나, 반응하는 것

* Corresponding author
Tel : +82-(0)33-248-2076, E-mail : curo@hallym.ac.kr

으로 생각되고 있는데 (Song and Carmichael, 1999; Roth and Okada, 1998; Fan *et al.*, 1996; Mamane and Gottlieb, 1992) 이들이 한국이나 일본, 태평양으로 이동될 수 있다는 점에서 중요하게 여겨진다.

황사의 성분 및 대기 중 반응에 대하여 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있는데 아직까지 황사 현상시에 대기 입자 중에 평상시에 비하여 중금속이나 NO_3^- , SO_4^{2-} 등의 오염 물질의 농도가 현저히 증가하는지에 대하여는 상반된 논의가 있다 (Zhang *et al.*, 2001; Fang *et al.*, 1999; Zhuang *et al.*, 1999). 특히 황사 현상시에 대기 입자 중의 NO_3^- , SO_4^{2-} 의 농도가 증가한다는 보고는 (Zhuang *et al.*, 1999) 황사 입자의 SO_2 , NO_x 등과의 반응 때문으로 생각되어 황사 입자가 장거리 이동 중에 경험하는 대기화학 반응에 대한 많은 관심을 유발하고 있다.

국내의 황사 성분 분석에 대한 연구는 일본이나 중국의 연구에 비하여 상대적으로 덜 활발하였으나 점점 관심이 고조되는 추세에 있다. Choi *et al.* (2001)은 1998년 봄에 서울에서 채취한 황사 시료를 분석했는데, 그들은 “보통 황사”, “심한 황사”, “비황사”의 구간으로 분류하여 시료를 비교 분석하였다. “심한 황사” 시료의 경우 TSM과 PM10의 농도는 현저히 증가한 반면, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 세 가지 경우의 시료 중에서 가장 낮은 농도를 보였다고 발표하였다. 또한 Na, Mg, Ca, Fe, Mn 등의 농도가 크게 증가한 반면, 중금속 원소의 농도는 상당히 감소하였다고 보고하였다. 반면에 “보통 황사” 시료의 경우 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 매우 증가하였다고 보고하였다. 이들은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도 증가는 황사 입자가 중국 북동부의 공업단지를 거쳐 왔기 때문이라고 주장하였다. Kim and Park (2001)은 1999년 겨울에 발생한 황사를 서울, 강화, 원주, 울릉도 등에서 채취하여 분석하였는데 주된 화학 성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ 등이었으며, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 Ca^{2+} 의 농도와 좋은 상관관계를 보이고 있기 때문에 황사 중의 CaCO_3 입자와 대기오염물질이 반응한 것으로 주장하였다.

이러한 황사 및 도시 대기 입자에 대한 연구는 지금까지 주로 전량분석방법에 의존해 왔으며 이는 황사 입자의 특성을 파악하는데 많은 도움이 될 뿐 아니라 황사 입자가 이동 중에 어떠한 거동을 할 것인가에 대한 실마리를 제공한다. 하지만 이러한

전량분석만으로는 황사 입자가 가지고 있는 아주 중요한 의문점들에 대한 명확한 해답을 제공하지 못한다. 예를 들면, 황사 입자가 중국 동북부의 공업 지대를 통과하여 한반도로 도달할 때, 중국의 공업 지대에서 다량 배출되는 이산화황 (SO_2) 기체가 황사 입자 표면에서 반응을 일으켜 황산염 (sulfate) 형태로 한반도로 유입되는가의 여부를 직접적으로 확인할 수 없다. 또한 황사 입자가 황해를 거쳐 오면서 해염 입자와 어떻게 반응하는지의 여부도 명확하게 밝힐 수 없다. 비록 황사 발생시에 황산염의 농도가 증가한다는 관측 결과는 있지만 그러한 것들이 과연 황사 입자에 실려 오는 것인지, 어떤 화학종의 형태로, 다시 말하면 장거리 이동 중에 어떤 반응에 의해 황사 입자가 이러한 오염물질들을 수용하는 지에 대한 명백한 증거를 제공할 수 없다.

황사 입자가 장거리 이동 중에 겪을지 모르는 대기화학반응에 대한 명확한 증거를 얻기 위해서는 단일입자분석법으로 황사 입자를 분석할 필요가 있는데 지금까지 일본과 중국에서는 전량분석과 더불어 단일입자분석도 다수 행해져 왔다. Gao and Anderson (2001)은 1999년 봄에 중국 청도와 베이징에서 시료를 채취하여 에너지 분산 검출기를 장착한 주사형전자현미경 (SEM/EDX, Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometer)을 이용한 단일입자분석을 행하였다. 그들은 CaCO_3 가 반응하여 CaSO_4 로 된다고 주장하였으며, 황사 입자 시료에 여러 다양한 화합물들이 존재함을 밝혔다. 또 Zhang and Iwasaka (1999)는 1995년과 1996년에 발생한 5차례의 황사 시료를 북경에서 채취하여 SEM/EDX로 단일입자분석을 행한 결과, 질산염과 황산염을 포함하는 입자의 양이 비황사시에 비하여 오히려 크게 감소하였다고 보고하였는데 이는 황사 입자가 이동하는 도중에 황사 발생지와 북경 사이에서는 대기오염물질이 황사 입자와 반응하지 않는다는 주장인 것이다. Zhou *et al.* (1996)은 1993년 봄, 황사 발생시에 중국과 일본에서 시료를 채취하여 SEM/EDX 방법으로 단일입자분석을 행하였다. 중국 채취 시료의 경우 시료 중의 대기오염물질의 양은 황사 발생 전후보다 오히려 감소하지만, 일본 채취 시료의 경우 해염 입자와 대기오염물질이 다량 발견되었다고 주장하였다.

그러나 지금까지 SEM/EDX를 이용한 단일입자

분석방법을 적용하여 황사의 장거리 이동 중 어떤 반응을 경험하는지에 대한 의문점을 명백히 밝히는 것이 용이하지 않다. 그 이유는 통상적인 SEM/EDX 방법으로는 원자번호가 10 이하인 원소의 분석이 불가능하기 때문이다. C, N, O 등의 낮은 원자번호의 원소(low-Z 원소)로 이루어진 화합물이 환경문제에 있어서 중요한 역할을 함에도 불구하고 이들 화합물의 분석이 되지 않으므로 미세입자의 화학적 성분분석은 불확실성을 지니게 되고 따라서 통계적 방법으로 데이터를 처리하는 것이 일반적이다.

최근에 low-Z 원소들의 검출이 가능함과 동시에 이들 원소의 정량분석이 가능한 새로운 단일입자분석 방법인 low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis (이하 low-Z EPMA)가 개발되었다 (Osan *et al.*, 2001a; Osan *et al.*, 2001b; Osan *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 2000; Szaloki, *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999). Low-Z EPMA는 ultrathin window를 장착한 EDX 검출기를 사용하고 -190°C의 액체질소 온도에서 시료를 분석하는 것으로써 기존의 EPMA 방법으로는 분석할 수 없었던 C, N, O 등의 원소를 정량적으로 분석할 수 있어, 이들 low-Z 원소가 주 구성원인 대기 입자의 특성 및 반응기전 규명에 유용하게 사용되고 있다 (Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 2002; Ro *et al.*, 2001a; Ro *et al.*, 2001b; Ro *et al.*, 2001c).

본 연구에서는 low-Z EPMA 단일입자분석법을 사용하여 2000년과 2001년에 한반도에 발생한 황사의 화학적 조성을 밝히고 황사의 장거리 이동 중의 대기화학반응을 규명하고자 한다. 2000년과 2001년 봄철에 한반도에서는 각각 10일과 25일의 황사일 수가 관측되었는데 본 연구에서는 2000년 3월 7일과 4월 7일, 그리고 2001년 3월 22일과 5월 17일에 채취한 황사 입자를 분석 대상으로 하였다.

2. 연구방법

2.1 시료 채취 장소 및 방법

대기 입자 시료 채취는 황사가 발생했던 2000년 3월 7일과 4월 7일, 그리고 2001년 3월 22일과 5월 17일에 행하였다. 채취 장소는 강원도 춘천시 소재의 한림대학교 이공학관 옥상(해발 195 m)이다. 시료 채취는 공기 역학적 등가경에 따라 입자상 물질

을 채취하기 위해 7단의 May cascade impactor를 사용하였다 (May, 1975). Cascade impactor의 각 단의 채취 cut-off 입경은 유속 20 L/min에서 7단은 0.25 μm , 6단은 0.5 μm , 5단은 1 μm , 4단은 2 μm , 3단은 4 μm , 2단은 8 μm , 1단은 16 μm 이다. 그러나 7단에 채취되는 입자는 크기가 작아 EPMA로 분석이 쉽지 않아서 분석하지 않았다. 시료의 채취는 silver foil 위에 하였는데 glass slide (76 \times 26 mm, 0.075 mm thickness, Menzel-Glaser)에 양면테이프를 silver foil (0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)을 평평하게 밀착시켜서 붙였다. 개개 입자를 분석하기 위해서는 시료 입자들이 뭉쳐 있지 않고 하나씩 떨어져 있어야 하므로 입자들이 Ag foil 위에 over-loading 되지 않도록 주의해야 한다. 이를 위해 시료를 채취할 때 소요되는 시간은 입경에 따라 차이가 있는데, 일반적으로 대기 입자의 개수 농도는 입자의 크기가 작아짐에 따라 기하급수적으로 증가하기 때문에 입경이 작을수록 시료 입자의 채취 시간이 짧아진다. 각 단마다 대기 시료의 채취에 소요된 시간은 표 1에 나타내었다. 채취 시간이 각각 다른 것은 그날의 황사 발생 정도와 풍속 등을 고려하였기 때문이다. 채취된 시료의 Ag foil은 밀봉하여 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다.

Table 1. Cut-off diameters and sampling times for each stage of May impactor.

(a) Sample collected on Mar. 7, 2000.

Stage number	1	2	3	4	5	6
Cut-off diameter (μm)	16	8	4	2	1	0.5
Sampling time (min.)	208	88	88	43	13	5

(b) Sample collected on Apr. 7, 2000.

Stage number	1	2	3	4	5	6
Cut-off diameter (μm)	16	8	4	2	1	0.5
Sampling time (min.)	38	8	8	5	5	5

(c) Sample collected on Mar. 22, 2001.

Stage number	1	2	3	4	5	6
Cut-off diameter (μm)	16	8	4	2	1	0.5
Sampling time (min.)	53	30	30	15	20	2

(d) Sample collected on May 17, 2001.

Stage number	1	2	3	4	5	6
Cut-off diameter (μm)	16	8	4	2	1	0.5
Sampling time (min.)	195	75	22	17	17	2

2. 2 EPMA를 이용한 시료의 분석

각 입자의 X-ray 데이터 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL Superprobe 733 SEM을 사용하였다. 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 150 eV이고, 스펙트럼은 CANBERRA S100 multichannel analyser로 기록하였다. 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하였다. 또 10 kV의 가속전압과 1 nA의 beam current, 10초의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 또한 전자빔에 의한 미세입자의 손상을 최소화하고 휘발성이 강한 입자들의 측정을 위해 액체 질소를 사용하여 시료를 -193°C의 온도로 유지하면서 X-ray 분석을 행하였다. X-ray data 측정의 기기 조건에 대해서는 다른 논문에서 자세히 설명되어 있다 (Ro *et al.*, 2001a; Ro *et al.*, 1999).

2. 3 측정된 X-ray data 처리

2. 3. 1 X-ray spectrum으로부터 각 원소의 X-ray 세기 구하기

데이터를 얻은 후 화학적 정보, 예를 들면 개개 미세입자의 화학성분이나 조성 등을 데이터로부터 추출하기 위하여 먼저 AXIL program을 사용하였다 (Vekemans *et al.*, 1994). 이는 비선형 최소자승법에 의해서 개개 입자의 X-ray spectrum으로부터 구성 원소들 각각의 X-ray 세기를 구하는 것이다.

2. 3. 2 Monte Carlo calculation을 이용한 각 원소의 정량분석

개개 입자의 구성 원소들 각각의 X-ray 세기로부터 정량분석을 할 때 C, N, O 등의 low-Z 원소에서 발생하는 X-ray는 에너지가 매우 작기 때문에 입자 내에서 흡수될 수 있다는 점 (matrix effect)을 고려해야 한다. 이러한 matrix effect를 보정하기 위해 최근에 개발된 Monte Carlo 계산법을 이용하였다 (Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 1999). 이 계산법은 입자의 크기와 형태가 X-ray 발생에 미치는 효과와 생성된 X-ray가 입자 내에서 흡수되어 감소하는 효과를 보정할 수 있다. 따라서 기존의 화학 원소들과 함께 C, N, O 등의 low-Z 원소들의 정량분석이 가능하여 입자를 구성하고 있는 각 원소들의 몰 조성 %를 구할 수 있다. Monte Carlo 계산법 모사 계산 결과로 나온 각 원소마다의 X-ray intensity와 측정된

X-ray intensity가 같아질 때까지 반복적으로 모사 계산을 하여 input data로 넣은 최종 원소들의 농도가 입자를 구성하는 화학 원소들의 실제 분석 농도가 되는 것이다 (Osan *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2000). 이 방법에 의한 정확도는 실제 화학 조성을 알고 있는 표준 입자들을 대상으로 하여 검증하였을 때 12% 이내임을 알 수 있었다 (Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 2001b; Ro *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2000).

2. 3. 3 개개 입자의 화학종 판별 및 분류

개개 입자로부터 얻은 X-선 스펙트럼으로부터 각 원소의 특정 X-선 세기를 구하고, X-선 세기 데이터로부터 Monte Carlo 계산법을 이용하여 개개 입자에 존재하는 각 원소의 몰 조성 비율을 구했다. 이로부터 개개 입자의 화학 조성에 대한 정량분석이 가능하다. 예를 들어, 어느 입자가 Ca와 C, O의 세 가지 원소로 구성되어 있고 각 원소의 몰 조성 %가 각각 20%, 20%, 60%일 경우, 각 원소의 몰 비율은 1:1:3이므로 이 입자는 CaCO₃ 입자임을 알 수 있다. 또한 한 입자에 2가지의 성분이 혼재해 있는 경우에 어떤 성분이 어떤 비율로 존재하는지도 알 수 있다. 예를 들어, 어느 입자에 Ca와 C, N, O의 네 가지 원소로 구성되어 있고 각 원소의 몰 조성 %가 각각 16%, 11%, 10%, 63%일 경우, 이 입자는 CaCO₃와 Ca(NO₃)₂의 2가지 성분이 혼재되어 있고, CaCO₃ 55%, Ca(NO₃)₂ 45%로써 11:9의 비율로 존재한다는 것을 분석해 낼 수 있다. 이 과정에 대한 자세한 설명 및 예들은 다른 논문에서 다루어져 있다 (Ro *et al.*, 2001b; Ro *et al.*, 2000).

3. 결과 및 고찰

2000년도와 2001년 각각 2번씩, 총 4개의 황사 입자 시료를 low-Z EPMA 방법으로 분석한 결과를 표 2부터 표 5까지 나타내었다. 표 2부터 표 5까지는 각 단별로 분석한 시료를 화학종에 따라 발견된 입자의 개수와 백분율을 나타낸 것이다. 그리고 입자가 혼합 화학종으로 구성되어 있을 경우 주 구성 성분의 화학종을 우선으로 표기하였다. May impactor의 1단부터 6단까지의 cut-off diameter는 각각 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm 이므로 1단부터 4단까지의 입자는 조대입자 영역의 것으로, 5, 6단 이상은 미세입자 영

Table 2. Classification of individual aerosol particles of Asian Dust sample collected on Mar. 7, 2000 (cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively).

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Sum
Carbon-rich	—	2 1.0%	—	2 1.0%	9 3.0%	64 21.3%	77 5.5%
Organic	10 10.0%	2 1.0%	9 3.0%	11 5.5%	15 5.0%	28 9.3%	75 5.4%
SiO ₂	3 3.0%	10 5.0%	24 8.0%	13 6.5%	23 7.7%	11 3.7%	84 6.0%
AlSi/FeOx	2 2.0%	10 5.0%	12 4.0%	10 5.0%	12 4.0%	3 1.0%	49 3.5%
AlSi	5 5.0%	49 24.5%	78 26.0%	41 20.5%	94 31.3%	34 11.3%	301 21.5%
AlSi/C	51 51.0%	60 30.0%	92 30.7%	37 18.5%	25 8.3%	12 4.0%	77 19.8%
AlSi/CaCO ₃	9 9.0%	13 6.5%	19 6.3%	6 3.0%	15 5.0%	3 1.0%	65 4.6%
CaCO ₃	6 6.0%	7 3.5%	13 4.3%	7 3.5%	11 3.7%	6 2.0%	50 3.6%
Na ₂ SO ₄	—	2 1.0%	1 0.3%	13 6.5%	31 10.3%	38 12.6%	85 6.1%
Na (SO ₄ , NO ₃)	—	—	1 0.3%	9 4.5%	3 1.0%	18 6.0%	31 2.2%
AlSi/reacted sea-salts	—	4 2.0%	3 1.0%	4 2.0%	1 0.3%	2 0.7%	14 1.0%
Reacted sea-salts ¹	—	10 5.0%	4 1.3%	3 1.5%	5 1.7%	7 2.3%	29 2.1%
Others ²	2 2.0%	14 7.0%	28 9.3%	12 6.0%	37 12.3%	12 4.0%	105 7.5%
NEIC ³	12 12.0%	17 8.5%	16 5.3%	32 16.0%	19 6.3%	62 20.7%	158 11.3%
Sum	100 100.0%	200 100.0%	300 100.0%	200 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	1400 100.0%

¹Reacted sea-salts : reacted sea-salts 중 Na₂SO₄와 Na (SO₄, NO₃) 화학종은 이 시료에서 많이 발견되어 따로 표에 열거하였음. e.g. NaNO₃, Na (NO₃, Cl), Na (SO₄, Cl), Na (NO₃, SO₄, Cl), (Na, Mg)NO₃, (Na, Mg)SO₄, (Na, Mg) (NO₃, Cl), (Na, Mg) (SO₄, Cl), (Na, Mg) (NO₃, SO₄, Cl) 등

²Others : e.g. AlSi/Ca (CO₃, SO₄), AlSi/CaSO₄, AlSi/Ca (CO₃, NO₃, SO₄), Ca (CO₃, NO₃), Ca (CO₃, SO₄), CaSO₄, FeOx, (NH₄)₂SO₄, (Na, Mg) (Cl, NO₃) 등

³NEIC : 입자에 대한 X-ray 스펙트럼이 화학종을 분류하기 위한 정보를 충분히 갖고 있지 않음.

역으로 구별한다. 4개의 시료 모두 aluminosilicates 가 주종으로써 NO_x, SO_x와 반응한 황사 입자들, 그리고 해염 입자들을 확인할 수 있었다. 2000년에 채취된 2개 시료는 반응한 해염 입자가 상대적으로 많이 발견되었고, 2001년도에 채취된 시료에서는 CaCO₃가 반응하여 생성된 화학종들이 많이 발견되었다. 특히 2001년 5월 17일에 채취된 시료에는 K를 포함한 aluminosilicates가 다량 발견되는 특징 이외에도 미세입자 영역에서 K₂SO₄가 상당량 발견되었다.

3. 1 2000년 3월 7일에 채취, 분석한 시료

2000년 3월 7일 시료에서는(표 2 참조) carbon-rich, organic, silicon oxide, aluminosilicates (AlSi로 표기) 등의 화학종이 다량 발견되었다. 또한 AlSi/FeO_x, AlSi/C, AlSi/CaCO₃, AlSi/sea salts와 같이 aluminosilicates가 다른 화학종과 혼재되어 있는 입자들과 CaCO₃, Na₂SO₄, Na (SO₄, NO₃) 등이 발견되었다. Na (SO₄, NO₃)로 분류된 입자들은 Na₂SO₄와 NaNO₃ 화학종들이 internal mixture로 존재하는 입자들을 의미한다. 이 화학종들 중 조대입자 영역에서는 AlSi, AlSi/C, AlSi/CaCO₃와 같은 토양 기원

의 입자가 대부분을 차지하였다. 1단에서는 aluminosilicates와 carbon이 혼재되어 있는 입자가 51%를 차지하였는데 이때의 carbon은 토양의 부식질에서 기원한다(Ro *et al.*, 2001b). 또한 모든 영역에서 고르게 발견된 SiO_2 , AlSi/FeO_x , AlSi , CaCO_3 등도 토양 기원의 입자들이다. 미세입자 영역에서 유기입자(organic), 탄소입자(carbon-rich)들이 많은 부분(600개 중 116개: 19.33%)을 차지하는데 화학종들을 분류할 때 탄소를 포함하고 있는 입자를 유기입자(organic), 탄소입자(carbon-rich) 2가지 종류로 구별하였다. SEM/EDX를 사용하여 입자로부터 방출되는 X-ray를 분석하여 화학 원소를 정량 분석할 때, 수소 원소는 분석이 되지 않는다. 따라서 유기물을 포함하고 있는 입자들을 분석할 때 유기물질의 정확한 화학 조성을 분석하는 것은 불가능하다. 다만 탄소와 산소가 입자의 주된 화학종일 때(탄소와 산소의 양이 atomic fraction으로 90% 이상일 때) 탄소를 포함하는 유기물 입자로 분류할 수 있다. 그리고 탄소와 산소만이 발견될 때 탄소의 양이 산소의 양보다 3배 이상인 경우 그러한 입자를 carbon-rich로 분류하였고, 그 외의 유기물질 입자는 organic으로 분류하였다(Ro *et al.*, 2002; Ro *et al.*, 2001c; Ro *et al.*, 2000). 이들은 조대입자의 경우 토양에서 기원할 수 있고 미세입자의 경우 내연 기관의 운행, 소각, 화석연료 연소 등의 인위적 발생에 의한 것이 중요한 발생원이 된다. 그리고 조대 영역에서는 발견되지 않거나 거의 드물었던 해염이 대기 중에서 반응하여 생성된 Na_2SO_4 , $\text{Na}(\text{SO}_4, \text{NO}_3)$ 와 같은 입자들이 미세 영역에서 발견되었다. 이 중 Na_2SO_4 는 5단에서 10.3%, 6단에서 12.6%로써 반응한 해염 입자들 중에서 가장 주된 형태이다. 또한 Na_2SO_4 는 Na_2SO_4 와 NaNO_3 가 혼재된 입자인 $\text{Na}(\text{SO}_4, \text{NO}_3)$ 에서 더 주된 비율로 존재하였다. 이들 입자들의 기원을 해염이라 하는 이유는 $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{Cl}, \text{SO}_4)$ 입자가 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{Cl}$ 과 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{SO}_4$ 으로 혼재된 입자라써 해염 입자인 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{Cl}$ 이 대기 중의 SO_x 과 반응을 일으킨 것이라 볼 수 있기 때문이다. 해염 입자는 바닷물이 바람에 의해 포말을 생성하면서 대기 중으로 액적상태로 유입된다. 대기 중에 부유하는 동안 물이 증발하게 되면 NaCl 과 같은 입자상 물질이 된다. 해염 입자의 주성분은 NaCl 로 알려져 있으나 바닷물에는 Mg 이온도 존재

하고 Na 이온에 비하여 atomic fraction으로 12.6% ($\text{Mg}/\text{Na}=0.126$)가 존재하는 것이 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 low-Z EPMA 분석법은 해염 입자의 Na 와 Mg 의 비율을 정량적으로 분석할 수 있기 때문에 Na 와 Mg 의 비율을 분석하면 NaCl 입자가 바다에서 발생한 것인지 인위적으로 발생된 것인지 명확히 밝힐 수 있다(Ro *et al.*, 2001c). 시료 중의 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{SO}_4$ 입자 분석 결과 입자 내에 포함되어 있는 Mg 의 양은 해염 입자 중의 Na 에 대한 Mg 함유비율과 유사함을 보임으로써 대기 중 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{SO}_4$ 입자는 해염 입자가 대기 중 황산화물과의 반응에 의하여 생성된 것임을 알 수 있다. 또한 NaNO_3 , $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$, $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})$ 등 해염기원의 입자들이 발견되었다. 표 2에서의 others에는 $\text{AlSi}/\text{Ca}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ 와 같은 aluminosilicates가 반응한- CaCO_3 와 혼재되어 있는 입자들, $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$, $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ 와 같은 반응한- CaCO_3 , iron oxide, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 있다. 2000년 3월 7일에 채취한 황사 입자에는 반응한 해염 입자가 다량 포함되어 있으며 이들은 주로 미세입자 영역에서 발견되었다.

3.2 2000년 4월 7일에 채취, 분석한 시료

2000년 4월 7일 시료에서는(표 3 참조) carbon-rich, organic, silicon oxide, aluminosilicates와 AlSi/FeO_x , AlSi/C , $\text{AlSi}/\text{CaCO}_3$, $\text{AlSi}/\text{reacted sea-salts}$ 와 같이 aluminosilicates가 다른 화학종과 혼재되어 있는 입자들, 그리고 CaCO_3 , $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{Cl}, \text{SO}_4)$ 등이 발견되었다. 이들의 분포 양상이나 비율은 2000년 3월 7일의 시료와 사뭇 비슷하다. 그러나 CaCO_3 가 3월 7일 시료에서는 전체의 3.6%였으나 이 시료에서는 1.0%로써 보다 적게 발견되었다. 그리고 2000년 3월 7일 시료에서 전체의 2.1%에 불과했던 반응한 해염 입자가 5단에서 12%, 6단에서 13%로 발견되는 등 전체의 5.4%로 그 발견 비율이 2배 이상으로 증가하였다. 그러나 3월 7일 시료에서처럼 반응한 해염 입자의 주된 형태가 Na_2SO_4 는 아니었고 Mg 이 미량씩 포함된 $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ 와 같은 다양한 형태로 반응한 화학종들이었다. 또한 반응한 해염 입자가 AlSi 와 혼재된 형태로 5단에서 10% 발견되었다. 전체적으로 이 시료는 해염 기원의 입자들이 앞선 3월 7일의 시료와 비슷한 비율로 존재하지만 어떤 특정한 화학종이 아닌 다양한 형태로

Table 3. Classification of individual aerosol particles of Asian Dust sample collected on Apr. 7, 2000 (cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively).

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Sum
Carbon-rich	3 3.0%	3 1.5%	2 1.0%	—	1 1.0%	19 9.5%	28 2.5%
Organic	6 6.0%	6 3.0%	2 1.0%	3 1.5%	1 1.0%	30 15.0%	48 4.4%
SiO ₂	4 4.0%	16 8.0%	18 9.0%	28 14.0%	10 5.0%	15 7.5%	91 8.3%
AlSi/FeO _x	2 2.0%	3 1.5%	10 5.0%	10 5.0%	4 2.0%	2 1.0%	31 2.8%
AlSi	28 28.0%	74 37.0%	88 44.0%	83 41.5%	76 38.0%	37 18.5%	386 35.1%
AlSi/C	27 27.0%	56 28.0%	53 26.5%	37 18.5%	22 11.0%	27 13.5%	222 20.2%
AlSi/CaCO ₃	4 4.0%	10 5.0%	8 4.0%	11 5.5%	5 2.5%	2 1.0%	40 3.6%
CaCO ₃	1 1.0%	1 0.5%	2 1.0%	4 2.0%	1 1.0%	2 1.0%	11 1.0%
(Na, Mg) (Cl, SO ₄)	—	—	1 0.5%	3 1.5%	7 3.5%	1 0.5%	12 1.1%
AlSi/reacted sea-salts	—	1 0.5%	3 1.5%	—	20 10.0%	5 2.5%	29 2.6%
Reacted sea-salts ¹	—	1 0.5%	2 1.0%	6 3.0%	24 12.0%	26 13.0%	59 5.4%
Others ²	2 2.0%	11 5.5%	8 4.0%	10 5.0%	19 9.5%	18 9.0%	68 6.2%
NEIC ³	23 23.0%	18 9.0%	3 1.5%	5 2.5%	10 5.0%	16 8.0%	75 6.8%
Sum	100 100.0%	200 100.0%	200 100.0%	200 100.0%	200 100.0%	200 100.0%	1100 100.0%

¹Reacted sea-salts : e.g. NaNO₃, Na₂SO₄, Na(SO₄, NO₃), (Na, Mg)NO₃, (Na, Mg)SO₄, (Na, Mg)(NO₃, SO₄), (Na, Mg)Cl, (Na, Mg)(SO₄, Cl), (Na, Mg)(NO₃, Cl), (Na, Mg)(Cl, NO₃, SO₄) 등

²Others : e.g. AlSi/Ca(CO₃, NO₃), AlSi/CaSO₄, AlSi/Ca(CO₃, SO₄), AlSi/Ca(SO₄, NO₃), Ca(CO₃, NO₃), CaSO₄, (Na, Mg)(SO₄, Cl), Na(NO₃, Cl), (NH₄)₂SO₄ 등

³NEIC : 입자에 대한 X-ray 스펙트럼이 화학종을 분류하기 위한 정보를 충분히 갖고 있지 않음.

존재하였다. 표 3에서의 others에는 AlSi/Ca(CO₃, NO₃), AlSi/CaSO₄, AlSi/Ca(SO₄, NO₃)와 같은 aluminosilicates가 반응한-CaCO₃와 혼재되어 있는 입자들, Ca(CO₃, NO₃), CaSO₄와 같은 반응한-CaCO₃, (Na, Mg)(SO₄, Cl), Na(NO₃, Cl)과 같은 반응한 해염 입자, (NH₄)₂SO₄ 등이 있다.

3.3 2001년 3월 22일에 채취, 분석한 시료

2001년 3월 22일 시료에서는(표 4 참조) carbon-rich, organic, silicon oxide, aluminosilicates와 AlSi/FeO_x, AlSi/C, AlSi/CaCO₃, AlSi/reacted calcium carbonate와 같이 aluminosilicates가 다른 화학종과 혼재되어 있는 입자들, 그리고 CaCO₃, 반응한-

CaCO₃ (e.g., Ca(NO₃)₂, CaSO₄, Ca(NO₃, SO₄)) 등이 발견되는 등 2000년도의 시료에서처럼 토양 기원의 입자들이 많았다. 또한 이 시료에서는 organic 입자가 6단에서 52.3%, 전체적으로는 12.8%를 차지하여 2000년도 시료의 2배 이상 발견되었다. 그리고 SiO₂가 초대 영역 뿐만 아니라 미세 영역에서도 약 4% 정도씩 비율이 증가하여 전체의 10.5%를 차지하였다. 이 시료는 해염 기원의 입자 대신에 aluminosilicates와 혼재되어 있는 CaCO₃가 전체의 6.1%, aluminosilicates와 혼재되어 있는 반응한-CaCO₃ 0.7%, CaCO₃ 3.8%, 반응한-CaCO₃ 1.3%로써, CaCO₃와 반응한 -CaCO₃ 화학종들이 두드러지게 발견되었다. 표 4에서의 others에는 (Ca, Mg)CO₃, CaCO₃/SiO₂,

Table 4. Classification of individual aerosol particles of Asian Dust sample collected on Mar. 22, 2001 (cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm , respectively).

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Sum
Carbon-rich	—	1 0.3%	—	1 0.3%	7 2.3%	24 8.0%	33 2.1%
Organic	6 6.0%	8 2.7%	8 2.7%	6 2.0%	20 6.7%	157 52.3%	205 12.8%
SiO ₂	10 10.0%	27 9.0%	44 14.7%	36 12.0%	33 11.0%	18 6.0%	168 10.5%
AlSi/FeOx	1 1.0%	7 2.3%	7 2.3%	11 3.7%	12 4.0%	2 0.7%	40 2.5%
AlSi	9 9.0%	88 29.3%	58 19.3%	111 37.0%	68 22.7%	22 7.3%	356 22.3%
AlSi/C	61 61.0%	101 33.7%	120 40.0%	72 24.0%	82 27.3%	20 6.7%	456 28.5%
AlSi/CaCO ₃	5 5.0%	25 8.3%	25 8.3%	26 8.7%	16 5.3%	—	97 6.1%
AlSi/reacted CaCO ₃	—	3 1.0%	4 1.3%	2 0.7%	1 0.3%	1 0.3%	11 0.7%
CaCO ₃	—	7 2.3%	11 3.7%	11 3.7%	26 8.7%	5 1.7%	60 3.8%
Reacted CaCO ₃ ¹	1 1.0%	8 2.7%	2 0.7%	4 1.3%	5 1.7%	1 0.3%	21 1.3%
Others ²	4 4.0%	9 3.0%	12 4.0%	14 4.7%	27 9.0%	20 6.7%	86 5.4%
NEIC ³	3 3.0%	16 5.3%	9 3.0%	6 2.0%	3 1.0%	30 10.0%	67 4.2%
Sum	100 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	1600 100.0%

¹Reacted calcium carbonate : e.g. Ca (CO₃, SO₄), CaSO₄, Ca (CO₃, NO₃), Ca (CO₃, NO₃, SO₄) 등

²Others : e.g. AlSi/K (CO₃, NO₃), K₂SO₄, FeOx, (NH₄)₂SO₄, (Ca, Mg)CO₃, CaCO₃/SiOx, CaSO₄/SiOx, (Na, Mg)Cl, (Na, Mg) (CO₃, NO₃), (Na, Mg)SO₄, Na₂SO₄, Na (NO₃, SO₄) 등

³NEIC : 입자에 대한 X-ray 스펙트럼이 화학종을 분류하기 위한 정보를 충분히 갖고 있지 않음.

CaSO₄/SiO₂와 같은 토양 입자와 반응한 -CaCO₃, AlSi/K (CO₃, NO₃)와 같은 aluminosilicates가 반응한 K 포함 화학종과 혼재되어 있는 입자들, K₂SO₄, FeO_x, (Na, Mg)Cl, (Na, Mg) (CO₃, NO₃), (Na, Mg) SO₄, Na₂SO₄, Na (NO₃, SO₄)와 같은 반응한 해염 입자와 (NH₄)₂SO₄ 등이 있다. 이 시료에서는 비록 미량이었으나 앞선 2000년도 황사 시료에서는 볼 수 없었던 K 포함 화학종이 반응한 입자들이 발견되었다.

3. 4 2001년 5월 17일에 채취, 분석한 시료

2001년 5월 17일 시료에서는(표 5 참조) carbon-rich, organic, silicon oxide, aluminosilicates와 AlSi/C, AlSi/CaCO₃, AlSi/Ca (CO₃, NO₃), AlSi/reacted sea-salts와 같이 aluminosilicates가 혼재되어 있는 입자들, 그리고 CaCO₃, Ca (CO₃, NO₃), (Na, Mg)NO₃,

K₂SO₄ 등이 발견되었다. 주로 토양 기원의 입자들이며, 2001년 3월 22일 시료에서 발견 비율이 증가했던 SiO₂가 다시 2000년도의 시료와 비슷한 비율(5.8%)로 나타났다. 또한 CaCO₃가 대기 중 질소 산화물과 반응한 Ca (CO₃, NO₃) 입자들이 aluminosilicates와 혼재되어 있는 형태로 2.0%, Ca(CO₃, NO₃) 형태로 3.0% 발견되었다. 그리고 반응한 해염 입자인 (Na, Mg)NO₃ 1.0%, aluminosilicates와 혼재되어 있는 반응한 해염 입자 2.4%로 해염 기원의 입자들이 2001년 3월 22일 시료에서보다 더 많이 발견되었다. 그런데 이 시료는 다른 시료들과 한 가지 다른 양상을 보이고 있다. 이 시료에서의 aluminosilicates 입자는 K 원소를 다량 포함하고 있으며 미세 영역에서는 K를 포함한 화학종이 반응한 화합물들이 발견되었다는 점이다. K를 포함한 화학종

Table 5. Classification of individual aerosol particles of Asian Dust sample collected on May. 17, 2001 (cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively).

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4	Stage 5	Stage 6	Sum
Carbon-rich	3 3.0%	1 0.3%	4 1.3%	—	13 4.3%	26 8.7%	47 2.9%
Organic	2 2.0%	7 2.3%	9 3.0%	12 4.0%	25 8.3%	123 41.0%	178 11.1%
SiO ₂	3 3.0%	22 7.3%	24 8.0%	21 7.0%	13 4.3%	10 3.3%	93 5.8%
AlSi	22 22.0%	84 28.0%	78 26.0%	20 6.7%	47 15.7%	6 2.0%	257 16.1%
AlSi/C	30 30.0%	79 26.3%	77 25.7%	162 54.0%	38 12.7%	1 0.3%	387 24.2%
AlSi/CaCO ₃	2 2.0%	11 3.7%	14 4.7%	11 3.7%	3 1.0%	1 0.3%	42 2.6%
AlSi/Ca(CO ₃ , NO ₃)	1 1.0%	10 3.3%	14 4.7%	3 1.0%	4 1.3%	—	32 2.0%
CaCO ₃	1 1.0%	3 1.0%	3 1.0%	8 2.7%	6 2.0%	—	21 1.3%
Ca(CO ₃ , NO ₃)	2 2.0%	12 4.0%	7 2.3%	15 5.0%	12 4.0%	—	48 3.0%
(Na, Mg)NO ₃	—	1 0.3%	3 1.0%	11 3.7%	1 0.3%	—	16 1.0%
AlSi/reacted sea-salts ¹	4 4.0%	10 3.3%	8 2.7%	3 1.0%	13 4.3%	1 0.3%	39 2.4%
K ₂ SO ₄	—	—	—	—	10 3.3%	5 1.7%	15 0.9%
Others ²	4 4.0%	24 8.0%	32 10.7%	27 9.0%	89 29.7%	27 9.0%	203 12.7%
NEIC ³	26 26.0%	36 12.0%	27 9.0%	7 2.3%	26 8.7%	100 33.3%	222 13.9%
Sum	100 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	1600 100.0%

¹Reacted sea-salts : e.g. NaNO₃, Na₂SO₄, Na(NO₃, SO₄), (Na, Mg)NO₃, (Na, Mg)(SO₄, NO₃) 등
²Others : e.g. AlSi/Ca(CO₃, SO₄), AlSi/Ca(SO₄, NO₃), AlSi/Ca(NO₃)₂, AlSi/CaSO₄, AlSi/Ca(NO₃, SO₄, CO₃), Ca(CO₃, NO₃, SO₄), Ca(NO₃)₂, Ca(SO₄, CO₃), Ca(NO₃, SO₄), CaSO₄, AlSi/K₂SO₄, AlSi/K(CO₃, SO₄), AlSi/K(SO₄, NO₃), K(CO₃, NO₃), KNO₃, K(SO₄, NO₃), K(NO₃, SO₄, CO₃), AlSi/FeOx, FeOx, Na(NO₃, Cl), NaNO₃, Na₂SO₄, Na(SO₄, NO₃), (Na, Mg)NO₃, (Na, Mg)(NO₃, SO₄), (Ca, Mg)CO₃, (NH₄)₂SO₄ 등
³NEIC : 입자에 대한 X-ray 스펙트럼이 화학종을 분류하기 위한 정보를 충분히 갖고 있지 않음.

이 황사 시료에서 분석된 것은 저자의 지식으로는 처음이다. K를 포함한 화학종이 반응한 K₂SO₄ 입자는 5단에서 3.3%, 6단에서 1.7% 발견되었다. 이는 2000년도 황사에서는 발견되지 못했던 화학종이며 앞선 2001년 3월 22일 시료에서 others로 분류될 정도의 미량으로 처음 발견되었던 입자였는데 이번 2001년 5월 17일 시료에서 그 발견 비율이 늘어난 것이다. 표 5에서의 others에는 AlSi/Ca(CO₃, SO₄), AlSi/Ca(SO₄, NO₃), AlSi/Ca(NO₃)₂, AlSi/CaSO₄, AlSi/Ca(NO₃, SO₄, CO₃)와 같은 aluminosilicates가 반응한-CaCO₃와 혼재되어 있는 입자들, Ca(NO₃)₂, Ca(SO₄, CO₃), Ca(NO₃, SO₄), CaSO₄, Ca(CO₃, NO₃,

SO₄)와 같은 CaCO₃가 반응하여 생긴 화학종들, AlSi/K₂SO₄, AlSi/K(CO₃, SO₄), AlSi/K(SO₄, NO₃)와 같은 aluminosilicates가 반응한 K 포함 화학종과 혼재되어 있는 입자들, K(CO₃, NO₃), KNO₃, K(SO₄, NO₃), K(NO₃, SO₄, CO₃)와 같은 K를 포함한 화학종이 반응 결과 생긴 화학종들, Na(NO₃, Cl), NaNO₃, Na₂SO₄, Na(SO₄, NO₃), Na(NO₃, CO₃), Na(NO₃, CO₃, SO₄), (Na, Mg)(NO₃, CO₃), (Na, Mg)(NO₃, SO₄)와 같이 반응한 해염 입자들, AlSi/FeOx, FeOx, (Ca, Mg)CO₃, (NH₄)₂SO₄ 등이 있다.

2000년과 2001년에 황사 발생시 시료를 채취하여 분석한 결과를 보면 2000년도 황사에서는 반응

한 해염 입자들이 많이 발견된 반면에 2001년도 황사에서는 CaCO_3 가 반응하여 생성된 $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$, $\text{Ca}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ 와 같은 입자들이 많이 발견되었고, 2001년 5월 17일 시료에서 K를 다량 포함하고 있는 aluminosilicates와 K를 포함한 화학종이 반응한 결과 생성된 화학종들이 많이 발견되었다. 이것은 서로 다른 발원지를 가진 황사가 서로 다른 경로로 이동하였을 것이고, 장거리를 이동하는 동안 해염 입자와 CaCO_3 가 대기 중 NO_x , SO_x 와 반응이 일어난 것으로 판단된다. 이 결과는 해염 입자, 황사 입자가 대기 중에서 NO_x , SO_x 와 반응한다는 사실을 직접적으로 보이고 있는 분석 결과이다. 또한 각 시료마다 반응이 일어난 입자가 많이 혹은 적게 발견되었는데 이는 그 발원시기로부터 한국에 도달할 때까지 얼마나 걸렸는지, 어느 곳에서 얼마나 정체 현상을 보였는지 등 기상 상태와 연계하여 더욱 자세한 해석을 필요로 하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-041-D00303)에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18067-18074.
- Fang, M., M. Zheng, F. Wang, K.S. Chim, and S.C. Kot (1999) The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong - a multi-technique study, *Atmos. Environ.*, 33, 1803-1817.
- Fan, X.-B., K. Okada, N. Nimura, K. Kai, K. Arao, G.-Y. Shi, Y. Qin, and Y. Mitsuta (1996) Mineral particles collected in China and Japan during the same Asian dust-storm event, *Atmos. Environ.*, 30, 347-351.
- Gao, Y. and J.R. Anderson (2001) Characteristics of Chinese aerosols determined by individual-particle analysis, *J. Geophys. Res.*, 106, 18037-18045.
- Kim, B.-G. and S.-U. Park (2001) Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 3191-3201.
- Mamane, Y. and J. Gottlieb (1992) Nitrate formation on sea-salt and mineral particles - a single particle approach, *Atmos. Environ.*, 26A, 1763-1769.
- May, K.R. (1975) An Ultimate Cascade Impactor for Aerosol Assessment, *J. Aerosol Sci.*, 6, 1-7.
- Osan, J., I. Szaloki, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA, *Mikrochim. Acta*, 132, 349-355.
- Osan, J., J. Hoog, A. Worobiec, C.-U. Ro, K.Y. Oh, I. Szaloki, and R. Van Grieken (2001a) Application of chemometric methods for classification of atmospheric particles based on thin-window electron probe microanalysis data, *Analytica Chimica Acta*, 446, 211-222.
- Osan, J., J. Hoog, P. Van Espen, I. Szaloki, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2001b) Evaluation of energy-dispersive x-ray spectra of low-Z elements from electron-probe microanalysis of individual particles, *X-Ray Spectrom.*, 30, 419-426.
- Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, *Anal. Chem.*, 71, 1521-1528.
- Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, K.Y. Oh, H.K. Kim, and R. Van Grieken (2000) Determination of Chemical Species in Individual Aerosol Particles Using Ultrathin Window EPMA, *Environ. Sci. & Tech.*, 34, 3023-3030.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, J. Osan, J. Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2001a) Heterogeneity Assessment in Individual CaCO_3 - CaSO_4 Particles Using Ultrathin Window Electron Probe X-ray Microanalysis, *Anal. Chem.*, 73, 4574-4583.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Van Grieken (2001b) Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing "Asian Dust" deposited with rainwater in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 4995-5005.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y.P. Kim, C.B. Lee, K.H. Kim, C.H. Kang, J. Osan, J. Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2001c) Single-Particle Analysis of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z

- Electron Probe X-ray Microanalysis: A Direct Proof of Nitrate Formation from Sea Salts, *Environ. Sci. & Tech.*, 35, 4487-4494.
- Ro, C.-U., H.K. Kim, K.Y. Oh, S.K. Yea, C.B. Lee, M. Jang, and R. Van Grieken (2002) Single - Particle Characterization of Urban Aerosol Particles Collected in Three Korean Cities Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis, *Environ. Sci. & Tech.*, 36, 4770-4776.
- Ro, C.-U., J. Osan, I. Szaloki, J. Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2003) A Monte Carlo Program for Quantitative Electron-induced X-ray Analysis of individual particles, *Anal. Chem.*, 75, 851-859.
- Roth, B. and K. Okada (1998) On the modification of sea-salt particles in the coastal atmosphere, *Atmos. Environ.*, 32, 1555-1569.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (1999) The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport, *Atmos. Environ.*, 33, 2203-2218.
- Szaloki, I., J. Osan, C.-U. Ro, and R. Van Grieken (2000) Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window EPMA combined with iterative simulation. *Spectrochimica Acta B*, 55, 1017-1030.
- Vekemans, B., K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, and P. Van Espen (1994) Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments, *X-Ray Spectrom.*, 23, 278-285.
- Zhang, D. and Y. Iwasaka (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in Spring of 1995 and 1996, *Atmos. Environ.*, 33, 3213-3223.
- Zhang, J., Y. Wu, C.L. Liu, Z.B. Shen, Z.G. Yu, and Y. Zhang (2001) Aerosol characters from the desert region of Northwest China and the Yellow Sea in spring and summer: observations at Minqin, Qingdao, and Qianliyan in 1995~1996, *Atmos. Environ.*, 35, 5007-5018.
- Zhou, M., K. Okada, F. Qian, P.-M. Wu, L. Su, B.E. Casareto, and T. Shimohara (1996) Characteristics of dust-storm particles and their long-range transport from China to Japan -case studies in April 1993, *Atmos. Res.*, 40, 19-31.
- Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler (1999) Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 33, 4223-4233.