

Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기입자 분석

Characterization of Individual Atmospheric Particles, Collected in Busan, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis

김혜경·노철언^{1)*}

한림대학교 자연과학연구소, ¹⁾한림대학교 화학과
(2003년 1월 28일 접수, 2003년 7월 25일 채택)

HyeKyeong Kim and Chul-Un Ro^{1)*}

Natural Science Research Center, Hallym University

¹⁾Department of Chemistry, Hallym University

(Received 28 January 2003, accepted 25 July 2003)

Abstract

A single particle analytical technique, called low-Z electron probe X-ray microanalysis (low-Z EPMA) was applied to characterize atmospheric particles collected in Busan, Korea, over a daytime period in Dec. 2001. The ability to quantitatively analyze the low-Z elements, such as C, N, and O, in microscopic volume enables the low-Z EPMA to specify the chemical composition of individual atmospheric particle. Various types of atmospheric particles such as organics, carbon-rich, aluminosilicates, silicon oxide, calcium carbonate, iron oxide, sodium chloride, sodium nitrate, ammonium sulfate, and titanium oxide were identified. In the sample collected in Busan, sodium nitrate particles produced as a result of the reaction between sea salt and nitrogen oxides in the atmosphere were most abundantly encountered both in the coarse and fine fractions. On the contrary, original sea salt particles were rarely observed. The fact that most of the carbonaceous particles were distributed in the fine fraction implies that their origin is anthropogenic.

Key words : Single particle analysis, Light element analysis, EPMA, Sea salt

1. 서 론

대기 입자의 주요 구성성분은 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등의 음이온과 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 등의 양이온, 검

댕과 같은 탄소 성분과 유기화합물 및 미량의 중금속 등으로서 지역적 특성에 따른 각 성분의 보편적인 중량농도가 잘 알려져 있다(Harrison *et al.*, 2002; Zhang and Friedlander, 2000; Lee *et al.*, 1999). 이것은 지금까지 일반적으로 행하고 있는 전량분석(bulk analysis)의 누적된 결과로서 전량분석 방법은 채취한 대기 입자 전체를 하나의 시료로 취급하기 때문

* Corresponding author

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

에 대기 입자의 조성에 대한 평균적인 정보만을 제공하게 된다. 그러나 대기 입자는 직접 방출되거나 기체의 응축에 의한 입자로의 변환(gas-to-particle conversion)과 같은 과정을 거쳐 생성된 후에 입자들이 서로 응집하거나 대기 중의 기체상 물질과 다양한 대기 화학반응을 경험하며 크기와 조성이 균일하지 않은 다분산계(polydispersive)를 구성한다. 따라서 평균적인 화학적 조성을 아는 것으로는 대기 입자 구성원에 대한 충분한 정보를 얻을 수 없다. 개개 대기 입자의 크기 및 화학적 조성에 따라 대기 환경에서의 그 역할과 기여도에 차이가 있기 때문에 단일입자분석법과 같은 microanalysis를 이용한 개개 입자의 물리적, 화학적 특성 파악이 절실히 요구된다.

단일입자 분석방법으로서 대기 입자 분석에 사용되고 있는 대표적인 것으로는 ATOFMS (Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry)라고 하는 질량분석기를 이용한 방법과 Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)를 이용하는 방법이 있다. ATOFMS 분석 방법은 두 개의 레이저를 이용하여 개개 입자의 진행 속도를 측정하여 크기에 대한 정보를 얻고, 다시 Nd-YAG 레이저를 사용하여 입자를 기화시켜 이온화 한 후에 그 질량 스펙트럼을 측정함으로써 개개 입자의 화학 조성에 대한 정보를 얻는 방법이다 (Angelino *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2000). ATOFMS는 개개 입자를 실시간으로 분석할 수 있고 이동도 가능하며, 질량분석기로 분석하므로 감도도 매우 뛰어나서 대기 입자의 분석에 매우 유용하게 활용되고 있다. 그러나 이온화를 위하여 쏘주는 laser의 power가 개개 입자 전체를 이온화시키기 어렵고, 각 화학종마다 이온화 효율이 다르기 때문에 현재로서는 개개 입자의 정량 분석이 불가능하다는 단점이 있다. EPMA를 이용하는 단일입자분석법은 주사형전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM)이나 투과형전자현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 등을 이용하여 개개 입자에 전자빔을 조사한 후 개개 입자에서 발생하는 X-ray 스펙트럼을 분석하는 것이다. 이 방법은 입자를 구성하는 화학 원소에 대한 정량적인 정보와 더불어 전자현미경을 사용하기 때문에 개개 입자의 형태나 크기에 대한 정보를 동시에 얻을 수 있어 지난 20여 년 동안 실제 대기 입자의 분석에 유용하게 사용되어 왔다 (Buseck

and Posfai, 1999; Posfai *et al.*, 1999; Jamber and Grieken, 1997; Hoornaert *et al.*, 1996; Jamber *et al.*, 1996). 그러나 기존의 EPMA 방법은 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) 검출기의 표면을 보호하기 위하여 사용하는 Be window가 원자번호가 11 이하인 원소들(이하 low-Z 원소)이 방출하는 낮은 에너지의 X-ray를 대부분 흡수하기 때문에 low-Z 원소들을 분석할 수 없는 단점이 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 ultra-thin window, 혹은 windowless EDX 검출기가 개발되어 low-Z 원소의 X-ray 검출과 분석이 가능하게 되었다. 특히 대기 입자는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , 유기입자, 탄소 입자 등이 주요 성분으로서 입자 내 C, N, O 등의 low-Z 원소들의 함유 비율이 높기 때문에 대기 입자의 특성을 명확히 규명하기 위해서는 low-Z 원소의 X-ray를 검출할 수 있는 것이 매우 중요하다.

지금까지 ultra-thin window EDX 검출기가 기기 회사에서 개발되어 상용화된 지 10여 년이 넘었지만 대기 입자 분석에 적극적으로 응용할 수 없었던 이유는 대기 입자로부터 검출된 low-Z 원소의 X-ray data를 정량화할 수 있는 방법이 개발되지 않았기 때문이었다. 검출된 X-ray data로부터 원소들의 정량 분석을 위해서는 방출된 X-ray가 검출되기 전에 시료 내에서 일부 흡수되는 현상인 matrix effect를 보정해 줄 필요가 있다. 지금까지 일반적으로 사용되고 있는 matrix effect의 보정 방법은 ZAF와 $\rho(z)$ 를 기반으로 하는 것으로서 시료의 표면이 평평하고 조성이 균일한 bulk 시료의 분석에 적합한 보정 방법이다. 그러나 대기 입자는 bulk 시료와는 달리 입자마다 크기와 형상 및 조성이 같지 않기 때문에 보정해 주어야 할 matrix effect와 geometric effect가 입자마다 서로 다르게 된다. 또한 low-Z 원소들은 아주 낮은 에너지의 X-ray를 방출하므로 시료의 크기가 마이크로미터 정도의 작은 입자일 경우에도, 이들 X-ray가 방출되는 도중에 입자 그 자체 내에서 강하게 흡수되므로 matrix effect가 상당히 크게 된다. 따라서 low-Z 원소의 정량분석을 위해서는 matrix effect와 geometric effect를 정확하게 보정할 수 있는 data 처리 방법을 개발하는 것이 필요하였다.

근래에 입자의 matrix effect와 geometric effect를 보정할 수 있는 분석 방법이 개발됨으로써 C, N, O 등의 low-Z 원소들을 포함한 원소들의 정량 분석이

가능하게 되었다 (Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999a; Ro *et al.*, 1999b). 새로 개발된 방법은 Monte Carlo calculation을 기반으로 하는 CASINO 프로그램 (Drouin *et al.*, 1997; Hovington *et al.*, 1997)을 적용한 것으로서 크기가 0.2 μm 까지의 입자를 분석할 수 있다. 이 방법은 C, N, O 등의 low-Z 원소의 정량분석이 가능하기 때문에 'low-Z EPMA'라고 명명하여 사용하고 있다. low-Z EPMA 분석방법을 이용하여 CaCO_3 , SiO_2 , NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등의 표준입자에 존재하는 각 원소를 정량 분석한 결과, 입자를 이루는 각 원소의 구성 비율은 실제 값과 비교해 보았을 때 3~10%의 상대 오차를 보임으로써 low-Z EPMA 분석법의 실제 대기 입자에의 응용 가능성을 검증하였다 (Osan *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 2000). low-Z EPMA 분석 방법을 황사 입자 (Ro *et al.*, 2001a), 해염 입자 (Ro *et al.*, 2001b) 및 도시 대기입자 (Ro *et al.*, 2002) 등과 같은 실제 대기 입자들의 분석에 적용함으로써 대기 환경 중에 존재하는 다양한 화학종들의 크기에 따른 분포와 각 화학종의 발생 기원을 밝힐 수 있었다.

해마다 많은 연구가 국내 도시 및 세계 여러 도시의 대기 입자의 화학 조성에 대하여 광범위하게 수행되고 있다. 지금까지 이러한 연구의 대부분이 전량 분석방법을 채택하고 있고 도시 대기 입자의 특성에 대한 정보는 이에 의존하고 있지만, 개개의 대기 입자를 구성하는 화학종을 구체적으로 밝힐 수 있다면 도시 대기 입자 특성을 더욱 명확히 파악할 수 있을 것이다. 최근에 low-Z EPMA 단일입자 분석방법을 이용하여 서울, 청주, 춘천 세도시의 대기 입자를 분석한 결과, 도시 대기 입자는 토양입자와 같은 자연 발생적인 입자와 유기입자와 같은 인위적 발생 입자 등 다양한 화학종들로 구성되어 있음을 명확히 밝힐 수 있었고, 또한 각 도시 시료마다 대기 입자를 구성하는 화학종의 분포 비율에 상당한 차이가 있음을 알 수 있었다 (Ro *et al.*, 2002).

본 연구에서는 2001년 12월 부산에서 대기 입자를 채취하여 low-Z EPMA 단일입자분석법을 이용하여 대기 입자 크기에 따른 화학조성의 분포를 파악하였다. 본 연구는 2002년 9월 29일부터 10월 14일까지 약 2주일동안 해안 도시인 부산에서 개최된 아시안 게임 전후로 집중적으로 시행한 부산 대기 입자 특성 분석을 위한 예비적 성격으로서 부산 대

기 입자에서는 어떠한 화학종이 주로 존재하는지 윤곽을 파악하기 위함이다. 아시안 게임 기간 동안에 원활한 차량 소통을 위하여 부산 전 지역에서 차량 2부제가 시행되었는데, 이러한 인위적인 차량 통제로 인한 대기 입자의 물리적, 화학적 특성에의 차이를 보기 위하여 아시안 게임 전후로 집중적인 부산 대기 입자 특성 분석이 행하여졌다. 본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로 2001년 12월 22일에 채취한 부산 대기 입자의 입자 크기에 따른 화학종의 분포를 파악하고 더불어 입자계수기를 사용하여 대기 입자의 크기에 따른 입자수 분포를 측정함과 동시에 8-stage Anderson cascade impactor로 중량 분포를 측정함으로써 대기 입자의 물리적, 화학적 특성에 대한 포괄적이 정보를 얻고자 하였다.

2. 연구 및 내용

2.1 시료 채취 장소 및 방법

대기 입자 시료 채취는 2001년 12월 22일 오전 9:30부터 오후 1:30 사이에 부산시 동래구에 위치한 구서 초등학교 건물 옥상에서 행하였다. 시료 채취 당일 날씨는 맑았으며 평균 기온 1.5°C, 평균 습도 41%, 평균 풍속 4 m/s의 북서풍이 불었다. 입자 크기에 따른 시료 채취를 위하여 7단으로 구성된 May cascade impactor (May, 1975)를 사용하였다. 20 L/min의 유속으로 시료 채취시에 각 단의 공기역학적 분리 입경 (aerodynamic cut-off diameter)은 표 1(a)에 나타내었다. 대기 입자 시료는 silver foil 위에 채취하였는데 glass slide (76 × 26 mm, 0.075 mm thickness, Menzel-Glaser)에 양면 테이프를 silver foil (0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)를 평평하게 붙여서 사용하였다. 단일입자 분석에 적당하도록 입자 시료를 채취하기 위하여 소요되는 시간은 cascade impactor의 각 단마다 차이가 있는데, 일반적으로 대기 입자의 개수 농도는 입자의 크기가 작아짐에 따라 기하급수적으로 증가하기 때문에 각 단의 분리 입경이 작을수록 시료 입자의 채취 시간이 짧아진다. 각 단마다 대기 시료의 채취에 소요된 시간을 표 1(a)에 나타내었다. 단일 입자 분석을 위해서는 시료 입자들이 뭉쳐 있지 않고 하나씩 떨어져 있어야 하므로 입자들이 Ag foil 위에 과밀하게 채취되지 않도록 주의

Table 1. Cut-off diameters and sampling times for (a) May impactor. Cut-off diameters for (b) 8-stage Anderson cascade impactor and (c) Optical Particle Counter.

(a) May impactor								
Stage number	1	2	3	4	5	6	7	
Cut-off diameter (μm)	16	8	4	2	1	0.5	0.25	
Sampling time (min.)	240	73	73	30	13	2	2	
(b) 8-stage cascade impactor								
Stage number	0	1	2	3	4	5	6	7
Cut-off diameter (μm)	9.0	5.8	4.7	3.3	2.1	1.1	0.65	0.43
(c) Optical Particle Counter								
Channel number	1	2	3	4	5	6	7	8
Cut-off diameter (μm)	10	6.06	3.67	2.23	1.35	0.82	0.5	0.3

해야 한다. 시료가 채취된 Ag foil은 밀봉하여 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다.

단일입자분석을 위한 대기 입자 채취와 동시에 입자 크기별 중량농도 측정을 위하여 오전 9:30부터 24시간 동안 8-stage Anderson cascade impactor (Tisch Environ. Inc., USA)를 사용하여 대기 입자를 채취하였다. 시료 채취에 사용한 필터는 직경 81 mm의 유리섬유 필터로서 측정전후에 24시간 동안 데시케이터에 보관한 후 분해능이 0.01 mg인 전자저울 (HM-202, A&D)로 질량을 측정하였다. 유속 28.3 L/min에서 cascade impactor 각 단의 분리입경은 표 1 (b)에 보이는 바와 같다. Back-up 필터에서는 입경이 0.43 μm 보다 작은 입자를 채취한다.

시료를 채취하는 동안에 국지적 영향에 의한 대기 입자 개수농도의 변화 여부를 확인하기 위하여 광산란 입자계수기 (Optical Particle Counter; Model HIAC/ROYCO 5230, 이하 OPC라 함)를 이용하여 매 시간마다 입자의 크기에 따른 개수 농도를 측정하였다. OPC에 의해 측정 가능한 입경 범위는 0.3~25 μm 로서 입경에 따라 8개의 구간으로 나누어 입자 개수를 측정하였다. 흡입 유속 28.3 L/min에서 각 구간의 최소 입경은 표 1 (c)에 나타난 바와 같다.

2. 2 EPMA를 이용한 시료의 분석

각 입자의 X-ray 스펙트럼 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL 733 electron probe microanalyzer를 사용하였

다. 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 133 eV이고 X-ray 스펙트럼은 CANBERRA S100 multi-channel analyzer로 기록하였다. 대기 시료 분석시 low-Z 원소의 X-ray 검출 감도를 높이기 위한 최적의 조건으로서 전자빔의 에너지는 10 kV, 전류는 1.0 nA를 사용하였다 (Ro *et al.*, 1999a). 개개 입자의 전자빔에 의한 손상을 최소화하며 충분한 X-ray 데이터를 얻기 위하여 측정 시간은 개개 입자마다 10초로 설정하였다. 입자 크기별로 채취된 대기 입자를 각 단마다 300개씩의 입자 (1단은 100개)를 분석하여 각각의 X-ray 스펙트럼을 얻는데 1단부터 6단까지 총 1,600개의 대기 입자에 대한 X-ray 스펙트럼을 얻었다. 7단에 채취한 입자는 크기가 작아 EPMA로 분석이 적당하지 않아서 제외하였다. 각 입자의 X-ray 스펙트럼은 입자 중심의 한 곳에 전자빔을 쏘아 주어 X-ray 데이터를 얻는 point analysis mode를 사용하여 자동화 시스템으로 측정하였다. 분석하는 동안에 주사하는 전자빔에 의한 개개 미세 입자의 손상을 최소화하기 위하여 액화 질소 가스를 사용하는 cold stage를 장착하여 시료의 온도를 -193°C로 낮추어 분석하였다.

2. 3 측정된 X-ray data 처리

Ultra thin window EPMA를 이용하여 각 입자의 X-ray 스펙트럼을 얻은 다음 이로부터 입자를 구성하는 각 원소를 정량 분석하여 입자의 화학적 조성을 파악하는데 여러 단계를 거쳐야 한다. May cascade

impactor를 사용하여 채취한 대기 입자 중 1,600여 개의 개개 입자에 대한 정량분석을 행하기 때문에 많은 양의 데이터를 효율적으로 처리하기 위하여 Microsoft Excel 프로그램의 macro routine들을 개발하여 활용하였다. 다음에 기술하는 각 단계마다 사용하는 input 및 output data를 macro routine을 이용하여 1600개의 데이터를 반복 처리한다.

2.3.1 X-ray spectrum으로부터 각 원소의 X-ray 세기 구하기

개개 입자의 X-ray 스펙트럼으로부터 구성 원소들 각각의 X-ray 세기는 AXIL 프로그램 (Vekemans *et al.*, 1994)을 이용하여 비선형 최소자승법에 의해서 구한다. 또한 computer controlled data acquisition 시에 backscattered electron image로부터 측정된 개개 입자의 크기는 각 원소의 X-ray 세기로부터 원소의 농도를 계산할 때 input data로서 사용된다.

2.3.2 Monte Carlo calculation을 이용한 각 원소의 정량분석

입자의 크기와 형상 및 각 원소의 X-ray 세기로부터 입자를 구성하는 C, N, O 등의 low-Z 원소들을 포함한 각 원소들을 정량분석 한다. 이 과정에 사용되는 프로그램은 Ro *et al.* (1999a)에 의해 개발된 것으로서 Monte Carlo calculation을 기반으로 한 것이다. 이 방법을 사용하면 개개 입자를 구성하는 화학 원소들의 정량 분석이 가능하기 때문에 입자를 구성하고 있는 각 원소의 몰 조성%를 구할 수 있다. X-ray 세기 data로부터 원소 농도를 정량 분석하는 방법의 핵심은 Monte Carlo 계산법을 이용하여 모사 계산 결과로 나온 각 원소마다의 X-ray 세기와 측정된 X-ray 세기가 같아질 때까지 반복적으로 모사 계산을 행하는 과정이다. 마지막 모사 계산이 끝났을 때, 즉 모사한 X-ray 세기와 측정된 X-ray 세기의 값들이 서로 같을 때, input data로 넣은 최종 원소들의 농도가 입자를 구성하는 화학 원소들의 농도가 되는 것이다 (Osan *et al.*, 2001; Ro *et al.*, 2001a; Szaloki, *et al.*, 2000). 다양한 크기의 CaCO₃, SiO₂, NaCl, (NH₄)₂SO₄ 등의 표준입자를 정량 분석한 결과, 입자를 이루는 각 원소의 구성 비율은 이론적 값과 비교해 보았을 때 3~10%의 상대오차를 보였다 (Osan *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 2000). 프로그램에 대한 자세한 설명 및 사용법 등은 다른 논문에 기술되어 있다

(Ro *et al.*, 2003).

2.3.3 개개 입자의 화학종 판별 및 분류

Monte Carlo calculation으로 계산한 입자를 구성하는 원소 성분들의 몰 조성 비율로부터 입자의 화학종을 판별할 수 있는데 그 과정은 다음과 같다. 예를 들어 계산결과 어느 입자가 Na와 N, 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 NaNO₃ 입자임을 알 수 있다. 그림 1(a)는 부산 대기 중에서 관측한 2.23 μm 크기의 NaNO₃ 입자의 X-ray 스펙트럼이다. X-ray 스펙트럼에 나타나는 Ag에 의한 X-ray 피크는 대기 입자 시료를 채취한 Ag foil에 의한 것이다. 그림 1(b)의 스펙트럼은 그림 1(a)와 비슷하지만 Na, N, O 원소 외에 Mg, S, Cl 등의 원소가 소량 함유되어 있음을 알 수 있는데 이는 해염입자(NaCl)가 대기 중의 질소산화물과 반응하여 생성된 NaNO₃ 입자임을 알 수 있다. NaCl이 주성분인 해수에는 Mg, S, K, Ca 등의 원소가 미량 포함되어 있는데 Na 원소에 대한 Mg와 S의 해수에서의 존재 비율은 각각 0.12와

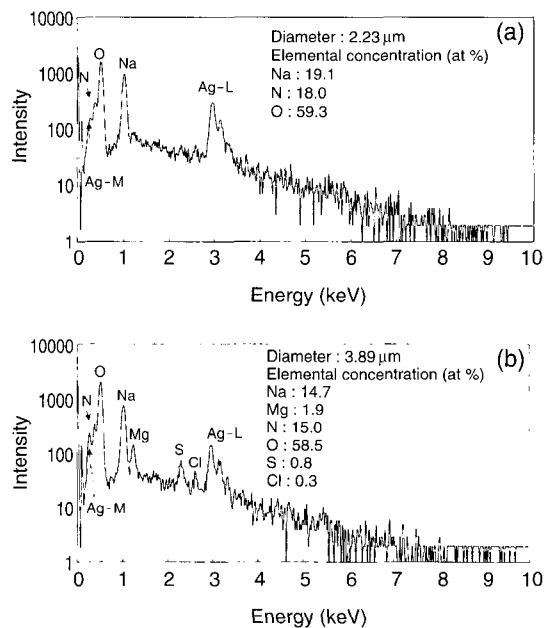


Fig. 1. X-ray spectra of (a) pure NaNO₃ and (b) (Na, Mg)NO₃ of sea salt origin. (X-ray peaks of Ag are due to the Ag foil used as a sampling substrate)

0.060이다(Lide, 2002). 그림 1(b) 입자의 정량분석 결과 입자에 포함된 Na에 대한 Mg와 S원소의 몰 비율은 각각 0.13과 0.054로서 해수 중 두 성분의 몰 비율과 매우 유사한 사실로부터 이 입자는 해염이 대기 중에서 반응하여 생성된 해염 기원의 입자임을 직접적으로 보이고 있다. 최근에 low-Z EPMA 방법으로 대기 중 NaNO_3 입자를 분석한 결과 이들은 해염 입자(주로 NaCl 로 대표됨)가 대기 중 질소산화물과 반응하여 생성됨을 직접적으로 밝힐 수 있었는데(Ro *et al.*, 2001b) 이는 주종이 NaNO_3 인 개개입자를 분석한 결과 이 입자에 미량 포함된 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 의 몰 비율이 바닷물에 함유된 NaCl 과 MgCl_2 의 몰 비율인 0.12와 일치한다는 사실을 정량적으로 분석함으로써 가능했다. 이와 같이 low-Z EPMA 분석방법은 균일 혼합물로 이루어진 미세 입자의 화학 조성을 명확히 분석할 수 있는 방법으로서, 대기 입자는 대기 중으로 방출 혹은 생성된 후에 입자들이 서로 응집하거나 주위의 기체 상 물질들과 다양한 화학반응을 경험하므로 입자가 한가지 화학종으로 구성된 경우는 드물고 두 가지 이상의 화학종이 섞여 있는 경우가 대부분이므로, low-Z EPMA 분석방법으로 submicrometer 크기의 개개 입자에 두 가지 이상의 화학종이 균일하게 섞여(homogeneous mixture) 있을 때 각 화학종의 조성 비율을 밝힐 수 있어 대기 입자의 생성 과정 및 대기 화학 반응 기전에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있다. low-Z EPMA를 이용한 균일 혼합물로 구성된 미세입자에 대한 분석과정은 Ro *et al.* (2000)에 의해 자세히 설명되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자 크기별 개수 농도 및 질량농도 측정 결과

대기 입자 시료를 채취하는 9:30부터 13:30 사이에 한 시간마다 5회에 걸쳐서 OPC를 이용하여 입경에 따른 입자 수 농도를 측정하였다. OPC에 의한 입경은 공기 시료에 레이저빔을 쏘아서 입자들에 의해 산란되는 산란광의 강도로부터 입자의 크기 분포를 측정한다. 그림 2는 측정 시간에 따른 입자 크기별 입자 개수 농도 분포를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 부산 시료의 입자 개수농도는 입

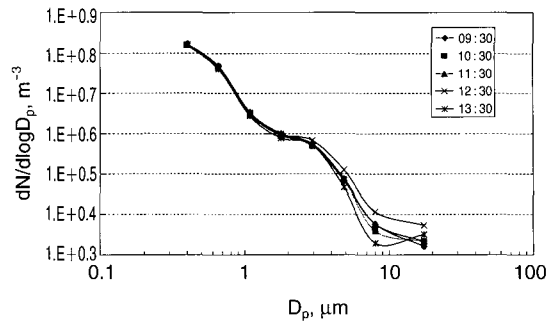


Fig. 2. Particle number distributions of Busan sample measured using Optical Particle Counter in Dec. 22, 2001.

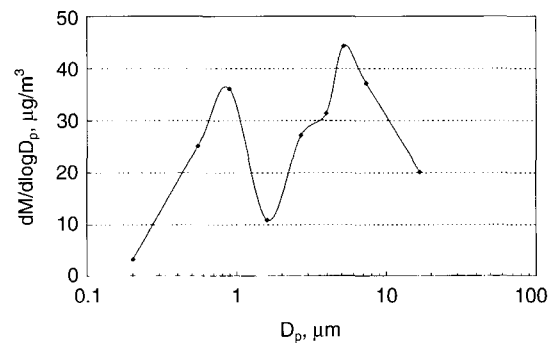


Fig. 3. Mass distribution of Busan sample measured using Anderson sampler in Dec. 22, 2001.

자 크기가 작을수록 기하급수적으로 증가하는, 전형적인 도시 대기 입자의 크기별 분포 특성을 보인다. 측정된 입자 개수 농도의 평균값은 입경 범위 $0.3 < D_p < 0.5 \mu\text{m}$ 에서 $1.68 \times 10^6 \text{개}/\text{m}^3$ 이고 입경 범위 $10 < D_p < 25 \mu\text{m}$ 에서는 약 $1,000 \text{개}/\text{m}^3$ 이다. 그림 3을 보면 입경이 $2 \mu\text{m}$ 이하인 미세 입자는 시간에 따라 입자 수 농도의 변화가 거의 없는데 반하여 조대 입자는 시간에 따른 입자 수 농도의 변화 폭이 큰 것을 알 수 있다. 이는 입자의 크기가 클수록 대기중 체류 시간이 짧고 또한 분쇄나 파손 등과 같이 인간 활동에 의해 조대 입자의 발생 가능성이 크기 때문으로 생각된다. 대기 시료를 채취하는 동안의 입경에 따른 입자 개수 농도가 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않기 때문에 시료 채취 기간 동안에 대기 입자 조성에 영향을 미칠만한 상황이 주위에서 발생하지

않았다고 판단할 수 있다. 즉 단일입자 분석방법으로 분석한 대기 입자의 조성은 적어도 9:30에서 13:30 사이의 약 4시간 동안의 시료 채취 장소의 대기 입자에 대한 전형적인 값이라 생각할 수 있다.

8-stage Anderson cascade impactor로 채취한 공기 역학적 입자 크기별 질량농도분포를 그림 3에 나타내었다. 시료 채취 당일의 부산 대기 입자의 크기에 따른 질량분포는 도시 대기 입자의 특성인 이산형분포(bimodal distribution)를 보이는데 미세입자 영역에서는 입경 0.5 μm에서 최대값을 보이고 조대입자 영역에서는 입경 5 μm에서 최대 농도를 보인다. 크기가 25 μm 이하인 입자의 질량농도는 52 μg/m³로 측정되어 도시 대기 입자의 일반적인 농도값에 비하여 작은 값을 보이는데 이는 시료 채취 전 날 비가 왔기 때문으로 사료된다.

3. 2 단일입자분석 결과

채취한 부산 대기 입자 시료 중에서 1단에서는 100개, 2~6단에서는 각각 300개씩의 입자를 분석하여 총 1600개의 입자를 low-Z EPMA 정량적 단일입자 분석법을 이용하여 분석하였다. 표 2는 화학종에 따라 발견된 입자의 개수를 각 단별로 나타낸 것이다. 부산 대기 입자는 organic, carbon-rich, biogenic 등 탄소 포함의 입자, aluminosilicates, silicon oxide, calcium carbonate, iron oxide, sodium chloride, sodium nitrate, ammonium sulfate, titanium oxide 등의 다양한 화학종들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 1,600개의 대기 입자를 분석한 결과 대다수의 입자는 두 가지 이상의 화학종의 혼합물로 이루어져 있었다. 표 2는 입자가 혼합 화학종으로 구성되어 있을 경우에 주 구성 성분의 화학종을 기준으로 하여 분류한 것이다. 그림 4에 각 단별로 발견된 화학종의 상대적인 개수 분포를 나타내었다. May impactor의 1단부터 6단까지의 분리 입경은 각각 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm이므로 1단부터 3단까지는 조대 입자 영역으로, 4단 이상은 미세 입자 영역으로 구별하여 논의하고자 한다.

먼저 입자 크기에 관계없이 이번 부산 대기 입자 시료에서 가장 많이 관측된 화학종은 해염 기원의 입자들로서 표 2의 (Na, Mg)Cl, NaNO₃, (Na, Mg)NO₃ 등이 이에 속한다. (Na, Mg)Cl로 표기된 입자는 해염입자로서, 이는 바닷물이 바람에 의해 포말을 생성하면서 대기 중으로 액적 상태로 유입되어 대기 중

Table 2. Classification of individual aerosols of Busan sample collected in Dec. 22, 2001. The number of particles and the relative abundances are shown in each column. (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
Organic	4 4.0%	2 0.7%	14 4.7%	9 3.0%	40 13.3%	116 38.7%	185 11.6%
Carbon-rich	23 23.0%	2 0.7%	10 3.3%	6 2.0%	15 5.0%	89 29.7%	145 9.1%
Biogenic	8 8.0%	2 0.7%	7 2.3%	9 3.0%	9 3.0%	0 0.0%	35 2.2%
Alumino-silicates	24 24.0%	92 30.7%	61 20.3%	20 6.7%	26 8.7%	2 0.7%	225 14.1%
SiO ₂	4 4.0%	16 5.3%	9 3.0%	3 1.0%	11 3.7%	9 3.0%	52 3.3%
CaCO ₃	4 4.0%	24 8.0%	7 2.3%	1 0.3%	1 0.3%	0 0.0%	37 2.3%
CaSO ₄	0 0.0%	2 0.7%	1 0.3%	4 1.3%	1 0.3%	0 0.0%	8 0.5%
FeO _x	3 3.0%	9 3.0%	10 3.3%	12 4.0%	10 3.3%	1 0.3%	45 2.8%
(Na, Mg)Cl	0 0.0%	21 7.0%	9 3.0%	8 2.7%	8 2.7%	0 0.0%	46 2.9%
NaNO ₃	0 0.0%	1 0.3%	2 0.7%	33 11.0%	7 2.3%	6 2.0%	49 3.1%
(Na, Mg)NO ₃	1 1.0%	100 33.3%	150 50.0%	148 49.3%	98 32.7%	11 3.7%	508 31.8%
Mg(CO ₃ , NO ₃ , Cl)	0 0.0%	5 1.7%	7 2.3%	30 10.0%	40 13.3%	0 0.0%	82 5.1%
(NH ₄) ₂ SO ₄	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	6 2.0%	10 3.3%	16 1.0%
Ti-containing Oxide	1 1.0%	6 2.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	8 0.5%
Others	13 13.0%	8 2.7%	2 0.7%	11 3.7%	13 4.3%	13 4.3%	60 3.8%
Ambiguous	15 15.0%	10 3.3%	11 3.7%	5 1.7%	15 5.0%	43 14.3%	99 6.2%
Sum	100 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	300 100.0%	1600 100.0%

에 부유하는 동안 수분이 증발하면서 생성된다. 해염 입자는 토양 입자와 더불어 자연 발생적인 입자의 대부분을 차지하는 것이 알려져 있다. 해염입자의 주 성분은 NaCl로 알려져 있지만 소량의 Mg와 미량의 S, Ca 및 K 등의 원소가 함유되어 있는데 그 중 Na에 대한 Mg의 몰 조성 비율은 0.12이다. 해염입자를 low-Z EPMA 단일입자분석 방법을 이용하여 분석

하면 순수한 NaCl 입자에서는 Na와 Cl원소에 의한 X-ray 만이 관측되는 것과 달리, Mg원소에 의한 X-ray도 관측되므로 순수한 NaCl과 구분하여 해염 입자는 (Na, Mg)Cl로 표기하였다. 관측된 화학종 중에서 가장 큰 분포를 차지하는(총 분석 입자의 32%) 해염 기원의 (Na,Mg)NO₃ 입자는 해염입자가 대기 중에서 HNO₃나 NO_x 등과 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다(Zhuang *et al.*, 1999; Gard *et al.*, 1998; Kerminen *et al.*, 1998). 최근에 청정 해안 지역인 제주도 고산에서 채취한 대기 입자를 분석하여 대기 중 NaNO₃ 입자가 해염입자의 반응에 의해 생성됨을 low-Z EPMA 분석방법을 이용하여 직접적으로 밝힌 바 있다(Ro *et al.*, 2001b). 부산 대기 중 (Na, Mg)NO₃ 입자 분석 결과 입자 내에 포함되어 있는 Mg의 양은 해염입자 중의 Na에 대한 Mg 함유 비율과 유사함을 보이는데 이로서 대기 중 (Na, Mg)NO₃ 입자는 해염입자가 대기중 질소산화물과의 반응에 의하여 생성된 것임을 알 수 있다(그림 1 (b) 참조). (Na, Mg)NO₃ 입자는 1단과 6단을 제외한 2-5단에서 발견되는데, 특히 3단과 4단(cut-off diameter: 각각 4 μm와 2 μm)에서는 분석한 입자의 약 50%를 차지한다. 반응하지 않은 상태로 발견된 순수한 해염입자(표 2와 그림 4에서 (Na, Mg)Cl 입자로 표현되어 있음)의 개수는 상대적으로 매우 작아서 2~5단에서 소수가 관측될 뿐이다. 부산이 해안 도시임에도 해염입자가 반응하여 생성된 (Na, Mg)NO₃가 반응하지 않은 해염입자보다 월등히 많다는 사실은 상당히 흥미롭다. 제주도 고산 지역의 대기 입자에서도 (Na, Mg)NO₃ 입자의 분포 비율이 반응하지 않은 해염입자에 비해 월등히 많음이 보고되었다(Ro *et al.*, 2001b). (Na, Mg)NO₃와 더불어 Mg가 포함되지 않은 순수한 NaNO₃ 입자도 종종 발견되는데(총 분석 입자의 3%), 이들 NaNO₃ 입자도 다음과 같은 이유로 해염 기원의 입자로 사료된다. NaNO₃와 (Na, Mg)NO₃는 서로 다른 재결정 과정을 거치는 것으로 예측되는데, NaNO₃ 입자는 대기 중에서 재결정 과정을 거친 후 입자 시료로서 채취된 것이고 (Na, Mg)NO₃는 시료 채취시에 Ag foil 위에 액적 상태로 채취된 후에 수분이 증발하면서 결정화 과정을 거치서 해염입자의 성분인 Mg를 내포하고 있을 것으로 판단된다. 이와 같은 가정 하에서는 두 입자의 형상에 뚜렷한 차이가 있을 것으로 생각되는데 차후의

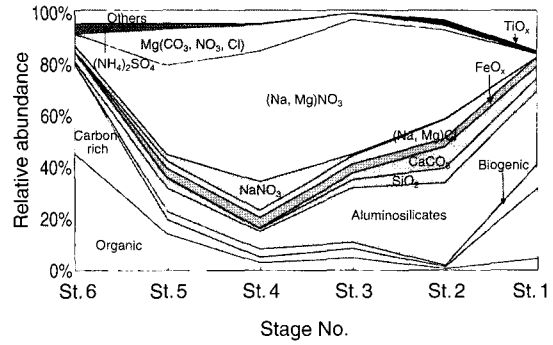


Fig. 4. Size-segregated relative abundances of the chemical species for Busan sample collected in Dec. 22, 2001. (Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively)

부산 아시안 게임을 전후로 행할 부산 대기 입자의 조성 변화에 대한 연구 진행시에 이들 두 종류의 입자의 조성 및 형상에 대한 자세한 비교 분석을 행하고자 한다.

해염 기원의 입자들 다음으로 많이 관측되는 입자는 탄소를 주된 원소로 포함하는 입자인데 low-Z EPMA 분석방법은 탄소 원소보다 원자량이 큰 원소들만이 분석 가능하여 유기물에 함유되어 있는 수소를 분석할 수 없어 유기물 입자의 화학종을 밝힐 수 없는 문제점이 있다. 이 때문에 다음과 같은 임의적인 기준을 적용하여 탄소가 함유된(carbonaceous) 입자를 유기입자(organic), 탄소 입자(carbon-rich), 생물학적 기원 입자(biogenic)의 3가지 종류로 구분하였다(Ro *et al.*, 2000). 먼저 분석 결과 탄소와 산소 원소가 입자의 주된 구성원일 때는(탄소와 산소의 몰 조성%의 합이 90% 이상일 때) 유기입자(organic)로 분류하고, 그 중에서 탄소 몰 조성이 산소의 3배 이상인 경우에는 carbon-rich 입자로 분류하였다. 따라서 organic 입자의 탄소는 유기 탄소(OC), carbon-rich 입자의 탄소는 원소 탄소(EC)와 연관된다. 또한 유기물 입자 중에 N, P, K, Ca, S 등 원소의 일부가 소량 포함되어 있을 때는 꽃가루, 곰팡이, 포자, 박테리아 등의 생물학적인 기원에 의한 biogenic 입자로 분류하였다. 특히 organic 입자와 carbon-rich 입자는 미세입자 영역인 5단과 6단에서 다량 발견된다. 6단의 경우 전체의 약 70%의 입자가 organic과 carbon-rich 입자들로 이루어 졌음을 알 수 있다. 미세 입

자 영역에서의 유기 입자들은 화석연료 연소와 내연기관의 운행 등과 같은 인간의 산업활동에 의해 생성된다는 것이 알려져 있다.

aluminosilicate는 aluminium oxide와 silicon oxide가 주성분으로서 조대입자의 경우는 토양에서 기원하는 것이 대부분이고, 미세입자의 경우에는 소각 등에 의하여 발생하는 fly-ash 입자일 가능성이 매우 높다. aluminosilicate로 분류된 입자의 대부분은 K, Na, Fe, Ca, Mg 등의 원소들 중 몇 가지가 미량 섞여 있는 다양한 종류가 관찰되는데 이들을 모두 aluminosilicate 화학종으로 분류하였다. SiO₂, CaCO₃, FeO_x 등의 입자는 aluminosilicate와 비슷하게 조대입자는 토양 기원의 입자가 대부분을 차지하고 미세 입자의 경우에는 fly-ash 입자일 가능성이 매우 높는데 FeO_x는 상당량이 미세입자 영역에서 발견되었다.

일반적으로 (NH₄)₂SO₄ 입자는 도시 대기의 미세입자 영역의 주된 화학종 중의 하나로 알려져 있는데 이번 부산 시료에서는 미세 입자 영역인 5단과 6단에서 소량만이 발견되었다. 이는 시료 채취 전날 부산 지역의 강우로 인하여 수용성인 화학종이 상당량 제거되었을 가능성과 시료 채취 시에 부산 대기 중 (NH₄)₂SO₄ 입자의 양이 실제로 적게 발생하여 존재했을 가능성이 둘 다 있다. 마지막으로 부산 시료의 특징은 Ti 원소를 포함하는 입자가 상당량 발견된다는 점인데 이들이 토양 기원의 입자인지 주변 공장에서 배출된 것인지 그 발생 기원에 대한 것은 확실하지 않다.

본 연구에서는 대기 입자 분석을 위하여 전자현미경을 사용하기 때문에 입자의 이미지로부터 이차원적인 입자의 크기를 직접 측정할 수 있다. 그림 5는 전자현미경의 영상 이미지로부터 측정된 입자의 크기 분포를 May impactor의 각 단계로 나타낸 것이다. May impactor의 각 단계는 공기역학적 분리 입경에 따라 입자가 채취되기 때문에, 대기 입자와 같이 조성이나 밀도, 형상 등의 물리적, 화학적 특성이 다양한 입자가 섞여 있는 불균일한 혼합시료일 경우에, 전자현미경으로 직접 관측한 입자의 크기 분포와 입자의 밀도가 1g/mL로 가정한 공기역학적 분리 입경에 의해 채취된 입자의 크기 분포에 차이가 있을 것으로 생각된다. 그림 5에서 2~6단에서는 전자현미경으로 측정된 입자 크기의 분포가 공기역학적 분리 입경의 범위에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있

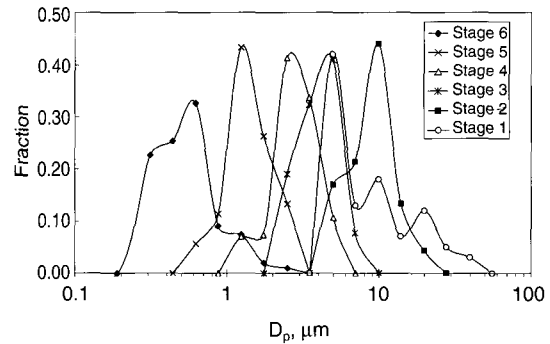


Fig. 5. The size distributions of Busan sample measured using scanning electron microscope.

는데, 1단의 경우에는 공기역학적 분리 입경인 16μm보다 작은 크기의 입자가 상당량 분포함을 알 수 있다. 이는 조대입자 영역에 토양입자와 같이 밀도가 큰 입자들이 많이 분포하기 때문에 분리 입경보다 크기가 작은 입자들이 상당량 채취되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

2001년 12월 22일에 부산 동래구 소재의 구서 초등학교 옥상에서 입자 크기별로 대기 입자 시료를 채취하여 low-Z EPMA 단일입자분석을 이용하여 입자 크기별로 화학종을 판별하고 그 분포를 파악하였다. 부산 대기 입자는 organic, carbon-rich, biogenic 등의 탄소를 포함하는 입자, aluminosilicates, silicon oxide, calcium carbonate, iron oxide, sodium chloride, sodium nitrate, ammonium sulfate, titanium oxide 등의 다양한 화학종들로 구성되어 있고 대부분의 입자는 단일 화학종이 아닌 두 가지 이상의 화학종이 혼합되어 구성되어 있음을 알 수 있었다.

분석한 입자 중 가장 많이 발견된 화학종은 NaNO₃ 입자로서 분석한 전체 입자의 32%를 차지하였다. Low-Z EPMA를 이용하여 NaNO₃ 입자를 정량 분석한 결과 입자를 구성하는 Na와 Mg의 몰 비율 (Mg 몰 수/Na 몰 수)은 0.12로서 이는 해염입자에 포함되어 있는 Na와 Mg의 몰 비율과 같음을 알 수 있었다. 이로부터 부산 대기 중에 존재하는 NaNO₃ 입자는 해염 기원의 입자임을 알 수 있다. NaNO₃ 입자는 2단에서 5단까지 다양한 크기로 관측되었다.

유기 입자와 탄소 입자 수는 분석한 전체 입자의 약 20%를 차지하는데 대부분이 입경이 $2\mu\text{m}$ 이하의 미세입자 영역에서 발견되어 인간 활동에 의한 인위적 기원임을 알 수 있다.

토양 기원의 입자들인 aluminosilicate, SiO_2 , CaCO_3 , FeO_x 입자들은 주로 조대입자 영역에서 발견되는데 미세입자 영역에서 발견되는 것은 fly-ash일 가능성이 크다.

도시 대기의 미세입자 영역에서 상당량 존재하는 것으로 알려진 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자가 예상외로 소량 발견되었는데 이는 시료 채취 전 날의 강우에 의한 영향이거나 대기 중 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농도가 상대적으로 낮았기 때문으로 판단된다.

이 연구는 2002년 9월에 부산에서 개최된 아시안 게임 기간에 실행된 부산 지역 대기 입자 구성 성분의 분포 변화에 대한 집중 관측을 위한 예비 실험의 성격을 가지고 있어 이번 일회 측정이 부산 지역 대기 입자의 대표적인 특성을 나타내는 것으로 볼 수는 없다. 아시안 게임 기간 동안에 차량의 원활한 소통을 위한 차량 2부제가 부산시 전 지역에서 실시되었는데 이와 같은 인위적 교통정책으로 대기 입자 구성 성분 분포에 어떠한 변화가 있는지 파악하기 위해서는 대기 입자의 물리적, 화학적 특성의 변화를 구체적으로 명확히 규명하는 것이 필요하다. Low-Z EPMA 단일입자 분석방법은 대기 입자의 입경 크기별 화학종 분포에 대한 명확한 자료를 제공하므로 대기 구성 성분과 인체 건강과의 연관성 및 도시 대기의 오염 방지와 질적 개선을 위한 정책 자료로서 진요하게 사용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업(세부과 명명: 환경역학에 기초한 대기분진에 대한 통합적 비교위해 및 관리효과분석)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Angelino, S., D.T. Suess, and K.A. Prather (2001) Formation of Aerosol Particles from Reactions of Secondary and Tertiary Alkylamines: Characterization by Aerosol Time of Flight Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3130-3138.
- Buseck, P.R. and M. Posfai (1999) Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3372-3379.
- Drouin, D., P. Hovington, and R. Gauvin (1997) CASINO: a new Monte Carlo code in C language for electron beam interactions-part II: tabulated values of the Mott cross section, *Scanning*, 19, 20-28.
- Gard, E.E., M.J. Kleeman, D.S. Gross, L.S. Hughes, J.O. Allen, B.D. Morrical, D.P. Fergenson, T. Dienes, M.E. Galli, R.J. Johnson, G.R. Cass, and K.A. Prather (1998) Direct Observation of Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere, *Science*, 279, 1184-1187.
- Harrison, R.M., J. Yin, D. Mark, J. Stedman, R.S. Appleby, J. Booker, and S. Moorcroft (2002) Studies of the coarse particle ($2.5\sim 10\mu\text{m}$) component in UK urban atmospheres, *Atmos. Environ.*, 35, 3667-3679.
- Hoornaert, S., H. Van Malderen, and R. Van Grieken (1996) Gypsum and Other Calcium-Rich Aerosol Particles above the North Sea, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1515-1520.
- Hovington, P., D. Drouin, and R. Gauvin (1997) CASINO: A New Monte Carlo Code on C Language for Electron Beam Interaction. Part I: Description of the Program, *Scanning*, 19, 1-14.
- Jamber, W., L. De Bock, and R. Van Grieken (1996) Application of microanalysis to individual environmental particles, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 521-527.
- Jamber, W. and R. Van Grieken (1997) Single Particle Characterization of inorganic suspension in Lake Baikal, Siberia, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1525-1533.
- Kerminen, V.-M., K. Teinila, R. Hillamo, and T. Pakkanen (1998) Substitution of chloride in sea-salt particles by Inorganic and Organic anions, *J. Aerosol Sci.*, 29, 929-942.
- Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.-K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
- Lide, D.R. (2002) Editor-in-Chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 14-16.
- 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 (2001) Application of chemometric methods for classification of atmospheric particles based on thin-window electron probe microanalysis data, *Analytica Chimica Acta*, 446, 211-222.
- Posfai, M., J.R. Anderson, P.R. Buseck, and S. Herman (1999) Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, 104, D17, 21685-21693.
- Ro, C.-U., J. Osan, and R. Van Grieken (1999a) Determination of Low-Z Elements in Individual Environmental Particles Using Windowless EPMA, *Anal. Chem.*, 71, 1521-1528.
- Ro, C.-U., S. Hoornaert, and R. Van Grieken (1999b) Assessment of homogeneity of candidate reference material at the nanogram level and investigation on representativeness of single particle analysis using electron probe X-ray microanalysis, *Analytica Chimica Acta*, 389, 151-160.
- 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. Technol.*, 34, 3023-3030.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R.V. Grieken (2001a) 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 (2001b) 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. Technol.*, 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. Technol.*, 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.
- Schwartz, J. (1996) Air pollution and hospital admissions for respiratory disease, *Epidemiology*, 7, 20-28.
- Silva, P.J. and K.A. Prather (2000) Interpretation of Mass Spectra from Organic Compounds in Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 72, 3553-3562.
- 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, Z. and S.K. Friedlander (2000) A Comparative Study of Chemical Databases for Fine Particle Chinese Aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4687-4694.
- 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.