

Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis법을 이용한 2001년 ACE-Asia 집중 측정 기간 중 제주도 고산에서의 입자상 물질의 특성분석

Single Particle Characterization of Aerosol Particles Collected at Jeju Island, Korea, During "ACE-Asia" Intensive Observation Period, Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis

안 용 훈 · 김 혜 경 · 노 철 언^{1)*}
한림대학교 화학과, ¹⁾인하대학교 화학과
(2004년 10월 11일 접수, 2004년 11월 30일 채택)

Yong Hoon An, HyeKyeong Kim and Chul-Un Ro^{1)*}
Department of Chemistry, Hallym University, ¹⁾Department of Chemistry, Inha University
(Received 11 October 2004, accepted 30 November 2004)

Abstract

Low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (low-Z particle EPMA) was applied to characterize aerosol particles collected at Gosan in Jeju island during an IOP (intensive observation period) for an international ACE-Asia project in April, 2001. Various types of atmospheric particles such as organics, carbon-rich, aluminosilicates, silicon oxide, sodium nitrate, sodium chloride, and ammonium sulfate were observed. The reacted sea salt particles such as sodium nitrate were the most abundantly encountered, but original sea salt particles were rarely observed. Since the Low-Z particle EPMA can provide quantitative information on the chemical composition of aerosol particles, many different particle types on the basis of their chemical compositions were observed and identified. In this study, it is demonstrated that the Low-Z particle EPMA can provide detailed information on the chemical compositions for the aerosol particles collected for six consecutive days in April, 2001, at Gosan super-site.

Key words : Low-Z particle EPMA, Single particle analysis, Sea salt, ACE-Asia

1. 서 론

우리가 숨쉬고 활동하는 대기 중에는 주로 해양이
나 토양 또는 인류 활동에 의해 만들어진 수많은 입

자상 물질 (aerosol particle)들이 존재한다. 대기 입자
는 크기나 화학종에 따라 지구 환경에 미치는 영향이
다른데, 대기 중의 빛을 산란 또는 복사시켜 직접적
또는 간접적으로 복사 강제 (radiative forcing)를 유발
하여 지구 복사평형에 영향을 주는가 하면 (Rudich *et*
al., 2002; IPCC, 2001; Rosenfeld *et al.*, 2001; Buseck
et al., 2000), 작게는 미세한 입자가 인체 내의 폐포

* Corresponding author
Tel : +82-(0)32-860-7676, E-mail : curo@inha.ac.kr

에 침착하여 여러 가지 호흡기 질환과 심혈 관계 질환을 유발하기도 한다(Schwartz, 1996). 또한 사하라 사막에서 발원한 모래 폭풍이 멕시코 연안까지 이르러 적조 현상 등의 피해를 주고 있고(NASA, 2001), 중국에서 발원한 황사가 한국과 일본을 지나 미국 북서부까지 이동함이 알려지면서 에어로졸의 지구 환경에 끼치는 영향이 적지 않음이 차츰 인식되고 있다. 특히 우리나라와 인접한 중국은 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x) 배출량이 세계 3위(Dignon, 1992)로 우리나라는 매년 3, 4월에 중국에서 발원한 황사에 의한 직접적인 영향을 받고 있어 이에 의한 국가적 손실을 정확히 파악하고 피해를 줄이는 정책 수립의 필요성이 강조되고 있다. 이러한 정책 수립을 위해서는 우리나라의 대기 에어로졸에 대한 배경 연구가 필수적이라 할 수 있다. 우리나라의 대표적인 배경 농도 측정소는 제주도과 강화도, 안면도에 위치해 있는데 이중 특히 제주도는 한반도, 중국대륙, 일본, 그리고 황해로 둘러싸여 있어서 대륙과 해양의 영향을 연구하기에 이상적인 장소로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1998).

지금까지 일반적으로 알려진 제주도 대기 에어로졸 조성은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 와 같은 음이온 성분과 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 같은 양이온성분으로 수용성 성분의 평균 농도는 계절별로 약간의 차이는 있으나 대체적으로 SO_4^{2-} , Na^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 순으로, 해안과 인접해있는 고산의 국지적인 특성으로 인해 Na^+ 와 Cl^- 의 농도가 다른 내륙 도시에 비해 상당히 높은 것으로 보고되고 있다(김용표 등, 1996). 이중 SO_4^{2-} 의 농도는 약 90% 이상이 비 해염 기원인 $nss\ SO_4^{2-}$ 로 황사가 부는 봄철에 계절 평균값의 최고치를 나타내는 것으로 보고 되었고(이호근 등, 1995), 조대영역에서는 주로 해염 기원에 의해 생성되고 미세영역에서는 인위적 기원에 의해 생성되는 것으로 보고 되었다(김용표 등, 1999). 또한 황산화물과 함께 대표적인 대기 오염물질인 질소산화물은 주로 조대영역에서 존재하고 주된 배출원이 자동차의 배기가스로 체류 시간이 짧아 황사와 같이 장거리 이동을 통해 영향을 미칠 가능성이 적은 것으로 보고 되고 있다(신혜정 등, 2002). 제주도 배경농도 측정은 주로 여지를 사용하여 대기 중 부유 분진의 총량(Total Suspended Particulate, TSP)을 측정하거나 다단 임팩터(cascade im-

pactor)를 사용하여 입경별 에어로졸의 화학조성 및 중량농도를 분석하는 전량분석법(bulk analysis)에 의존하여 왔다. 전량분석법은 여지에 채취한 입자상 물질들 전체를 하나의 시료로 취급하여 분석하고 입자상 물질의 평균적인 화학 조성만을 제공하기 때문에 실제 대기 중에 존재하는 입자들의 화학종을 구체적으로 밝히는 것이 어렵다. 이에 비하여 Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)를 이용한 단일입자분석법은 비파괴 분석법으로 Scanning Electron Microscopy (SEM)를 사용하여 개개 입자의 형태와 크기에 대한 정보를 얻을 수 있고 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)로 화학 조성에 대한 정보를 얻을 수 있어서 개개 입자의 물리적 화학적 성질을 구체적으로 파악할 수 있는 장점이 있다. 최근에 ultra-thin window EDX 검출기를 사용한 low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (low-Z particle EPMA) 단일입자분석법이 개발되어 C, N, O와 같은 low-Z 원소의 정량분석이 가능함으로써 황산염, 질산염, 암모늄염 및 유기입자 등의 대기 입자의 분석도 가능하다(Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999).

Low-Z particle EPMA 분석법을 이용한 1999년 제주도 고산과 1100고지에서 채취한 대기 입자의 분석 결과가 Ro *et al.* (2001b)에 의해 이미 보고 되었는데, 제주도 대기 입자를 구성하는 화학종은 주로 aluminosilicate, calcium carbonate, silicon oxide, iron oxide와 같은 토양 기원 입자들(soil-derived particles), carbon-rich, biogenic, organic과 같은 탄소질 입자들(carbonaceous particles)과 sodium nitrate와 같은 해염으로부터 파생된 입자들(marine aerosols), ammonium sulfate와 같은 인위적 기원의 입자들(anthropogenic particles)로서 해안에 인접하여 위치한 고산에서는 상대적으로 해양 기원 입자들이 풍부하였고, 내륙에 위치한 1100고지에서는 탄소질 입자들과 토양 기원 입자들이 풍부하여 지역에 따른 화학종의 분포에 차이를 보였다. 또한 이 연구에서 해염 입자가 대기 중의 NO_x 와 반응하여 질산염으로 변하는 대기화학 반응 기전을 직접적으로 증명한 바 있다.

에어로졸의 물리 화학적 특성을 통한 지구 기후 시스템에 주는 영향을 규명하고 정량화하기 위하여 국제 지권-생물권 프로그램(IGBP, International Geosphere-Biosphere Program) 산하 국제 대기 화학

프로젝트 (IGAC, International Global Atmospheric Chemistry)의 주관으로 Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) Project가 2001년 3월부터 5월까지 우리나라를 포함한 미국, 영국, 중국, 일본, 프랑스 등 12개국이 참가한 가운데 super-site로 지정된 제주도 고산을 중심으로 수행되었다 (Barry *et al.*, 2003). ACE-Asia 기간 중 David *et al.* (2004)은 이온분석을 통해 고산의 전체적인 이온농도가 인근의 오키섬과 오키나와보다 높은 상태에서 NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 의 농도는 제주도의 연평균과 비슷한 반면 Na^+ , Cl^- 는 이 기간 중 바람의 세기가 약해 농도가 적었다고 보고하였고, Ma *et al.* (2004)은 ACE-Asia 기간 중 수집된 황사 에어로졸들을 sea-salt rich, crustal rich, crustal/sea-salt/sulfur rich, crustal/sea-salt rich particle 등 4개의 그룹으로 분류하고 황사 에어로졸의 CaCO_3 일부가 장기간 이동하는 동안 H_2SO_4 와 반응하여 CaSO_4 로 변환한다고 보고하였다. 그 외에도 구름의 응결핵으로 작용하는 OC, EC에 관한 연구들 (Lim *et al.*, 2003; Schauer *et al.*, 2003)과 Lidar를 통한 관찰 (김상우 등, 2001), 황사 에어로졸의 이동과 확산에 관한 연구 (Gong *et al.*, 2003) 등 다양한 연구와 분석이 이루어졌다.

본 연구는 ACE-Asia Project 기간인 2001년 4월 중에 super-site로 지정된 제주도 고산지역에서 일주일동안 연속적으로 대기 에어로졸을 채취하여 low-Z particle EPMA를 이용한 단일입자분석을 수행하였다. 고산 대기 입자에 대하여 단일입자분석을 행함으로써 대기 입자 크기에 따른 각 화학종의 분포 비율을 파악할 수 있어, ACE-Asia 기간 중에 고산에서 측정된 다른 연구들과 더불어 대기 환경을 이해하는데 기여할 것으로 기대한다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취

대기 입자 시료 채취는 ACE-Asia Project의 1차

집중 관측기간 중의 2001년 4월 4일부터 9일까지 총 6일 동안 제주도 북제주군 한경면 수월봉에 위치한 고산 측정소에서 수행하였다. 시료 채취기간 동안의 기상조건은 표 1에서 보는 것과 같이 풍속이 연 평균과 월 평균보다 낮았고 4일부터 7일까지는 흐렸으며 8일 저녁부터 9일 오전까지 비가 내렸다. 시료 채취는 공기 역학적 분리 입경에 따라 입자상 물질을 포집하기 위하여 7단의 May cascade impactor를 사용하였다 (May, 1975). May cascade impactor에서 각 단의 채취 cut-off diameter는 유속 20 L/min에서 1단은 16 μm , 2단은 8 μm , 3단은 4 μm , 4단은 2 μm , 5단은 1 μm , 6단은 0.5 μm , 7단은 0.25 μm 이다. 이 중 7단의 입자는 low-Z particle EPMA로 측정하기에 부적합하여 채취하지 않았다. 대기 입자 시료 채취는 silver foil 위에 하였는데 glass slide (76 x 26 mm, 0.075 mm thickness, Menzel-Glaser)에 양면 테이프를 silver foil (0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)을 평평하게 밀착시켜 붙여서 사용하였다. 단일입자분석에 적당하도록 입자 시료를 채취하기 위하여 입자 채취 시 소요되는 시간은 cascade impactor의 각 단마다 차이가 있는데, 일반적으로 입자의 크기가 작아짐에 따라 대기 입자의 개수 농도는 기하급수적으로 증가하기 때문에 각 단의 분리 입경이 작을수록 시료 입자의 채취 시간이 짧아진다. 또한 개개 입자를 분석하기 위해서는 채취 입자들이 각각 떨어져 있어야하므로 채취 시 Ag foil 위에 입자들이 과밀하게 채취되지 않도록 주의하여야 한다. 따라서 시료 채취는 오전 12시부터 시작하여 대체로 6단은 약 1분, 5단은 약 10분, 1단은 약 3시간 정도씩 채취 시간을 늘려 채취하였다. 시료가 채취된 Ag foil은 밀봉하여 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다.

2.2 EPMA를 이용한 시료 분석

각 입자에 대한 X-ray data 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL Super-probe 733 SEM (Scanning Electron

Table 1. Meteorological parameters at Jeju Island, Korea, during Apr. 4~9, 2001.

Date	Apr. 4	Apr. 5	Apr. 6	Apr. 7	Apr. 8	Apr. 9	Monthly Ave.	Yearly Ave.
Ave. Wind speed (m/s)	3.9	3.4	4.0	2.8	4.7	5.6	6.1	7.4
Ave. Wind direction	NE	NNE	SSE	SE	SE	NNE	NNE	NNE
Ave. Temperature (°C)	11.9	12.8	15.0	15.8	17.0	16.2	13.9	15.6
Ave. Mean RH (%)	65.8	66.5	70.6	61.0	72.4	78.5	69.5	72.0

Microscopy)를 사용하였고 검출기의 분해능은 Mn-K α X-ray에 대해서 150eV로 각 입자에 대한 X-ray 스펙트럼은 CANBERRA S100 multichannel analyser를 사용하여 얻었다. 각각의 입자들은 point analysis mode로 분석하여 data 측정 시 가속전압은 10kV, beam current는 1.0nA, 개개 입자마다 10sec의 X-ray data acquisition time을 사용하였다. 또한 X-ray 분석 시 전자빔에 의한 시료의 손상을 최소화하고 휘발성이 강한 입자들의 측정을 위해 액체 질소를 사용하여 시료를 -193°C의 온도로 유지하였다. X-ray data의 기기조건에 대한 보다 자세한 설명은 다른 논문에 기재되어 있다(Ro *et al.*, 2001a; Ro *et al.*, 1999). 입자 크기별로 채취된 대기 입자는 각 단별로 300개씩(1단은 100개)의 입자를 분석하여 하루 동안의 채취 시료 당 1단부터 6단까지 총 1600개의 대기 입자에 대한 X-ray 스펙트럼을 얻었다.

2.3 측정된 X-ray data 처리 및 분류

측정한 data의 처리 및 분류에 관한 자세한 내용은 다른 논문에 자세히 기술되어 있다(Ro *et al.*, 2004; Ro *et al.*, 2003; 김혜경과 노철언, 2003; Ro *et al.*, 2001b; Ro *et al.*, 2000). 이를 간략히 서술하면 다음과 같다.

Ultra-thin window EPMA를 이용하여 얻은 수백 개의 개개 입자 X-ray 스펙트럼을 보다 효율적으로 정량 분석하기 위하여 Microsoft Excel program의 macro routine들을 개발하여 각 단계의 input 및 output data 처리에 활용하였다. 개개 입자 안에 있는 원소의 X-ray 스펙트럼으로부터 구성 원소들 각각의 X-ray 세기를 구하기 위해 AXIL program(Vekmans *et al.*, 1994)을 이용하였고, C, N, O와 같은 low-Z 원소들의 정량분석을 위하여 Monte Carlo calculation을 기반으로 하는 프로그램을 개발하여 사용하였다(Ro *et al.*, 1999). 대기 입자의 특성상 개개 입자가 한 가지 화학종으로 구성된 경우는 매우 드물기 때문에 입자 각각의 화학종의 분류를 신속하고도 신뢰성있게 처리하기 위하여 MS Excel software의 macro-program을 활용한 "expert system"이 최근 Ro *et al.* (2004)에 의해 개발되었다. 또한 expert system을 활용함으로써 시료 당 수천 개 입자들의 화학종 분류에 필요한 시간이 최대한 단축되었다.

3. 결과 및 고찰

ACE-Asia project의 집중 관측기간 중인 2001년 4월 4일부터 9일까지 6일 동안 채취한 고산 대기 입자의 단일 입자 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1은 시료를 채취한 May cascade impactor의 각 단에 분포하는 각 화학종의 개수 비율로서 May impactor 각 단의 cut-off diameter는 1단이 16 μm , 2단은 8 μm , 3단은 4 μm , 4단은 2 μm , 5단은 1 μm , 6단은 0.5 μm 이다. May cascade impactor로 채취된 시료는 1단에서 100개, 2~6단은 각각 300개씩의 입자를 분석하여 각 시료마다 총 1600개의 입자를 분석하였다. 고산의 대기 입자에서 다양한 화학종이 발견되는데 각 입자의 화학종으로의 분류기준은 다음과 같다. aluminum oxide와 silicon oxide가 주성분이면 aluminosilicate (AlSi)로, aluminosilicate와 carbon이 혼재되어있는 입자를 AlSi/C로, AlSi와 해염 기원 입자가 혼재되어있는 입자를 AlSi/sea로, 탄소와 산소 원소가 입자의 주된 구성원일 때 organic으로 분류하였고 그 중 탄소의 몰 조성이 산소의 3배 이상인 경우에는 carbon-rich입자로 분류하였다. (Na, Mg)Cl로 표기된 화학종은 해염 입자로서, NaCl이 주 구성원으로 알려진 해염에는 Mg, S, K, Ca 등의 원소가 미량 포함하고 있는데 Na에 대한 Mg와 S의 몰 비율이 각각 0.12와 0.06으로서(Lide, 2002), X-ray spectrum에서 이들 원소의 존재를 확인할 수 있기 때문에 순수 NaCl 입자와 구분하였다. 또한 이와 같은 이유로 해염 입자가 대기 중 질소산화물과 반응하여 생성된 nitrate 중에서 (Na, Mg)NO $_3$ 로 분류된 것도 있다. Na(NO $_3$, SO $_4$)는 NaNO $_3$ 와 Na $_2$ SO $_4$ 가 혼재되어있는 입자를 의미한다. others로 분류된 화학종은 분석한 전체 입자수의 2% 미만인 화학종을 모은 것으로 다양한 화학종이 발견된다.

제주도 고산 대기 입자를 구성하는 주요 화학종은 NaNO $_3$, Na(NO $_3$, SO $_4$), (Na, Mg)SO $_4$, (Na, Mg)NO $_3$, (Na, Mg)(NO $_3$, SO $_4$)과 같은 해염 기원 입자들과 aluminosilicate, AlSi/C, AlSi/sea, SiO $_2$ 와 같은 토양 기원입자들, organic, carbon-rich의 탄소 함유물(carbonaceous), (NH $_4$) $_2$ SO $_4$ 와 같은 인위적 기원의 입자들이다. 고산 대기 입자 중에 분포하는 화학종의 전반적인 분포 비율을 파악하기 위하여 분석한 전체 입자

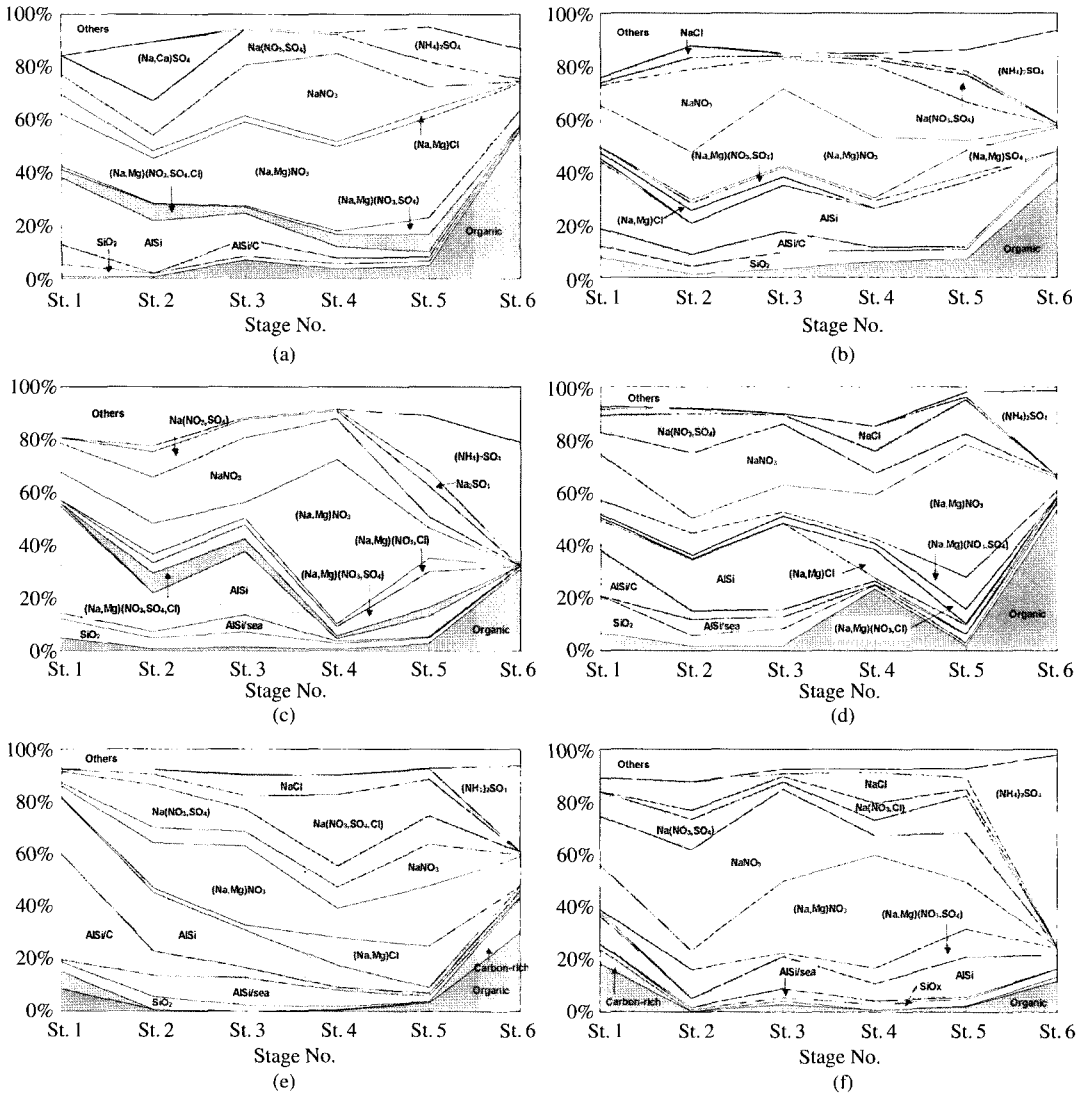


Fig. 1. Size-segregated relative abundances of chemical species for Gosan aerosols collected on (a) Apr. 4, 2001 (b) Apr. 5, 2001 (c) Apr. 6, 2001 (d) Apr. 7, 2001 (e) Apr. 8, 2001 (f) Apr. 9, 2001(Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively).

에서 발견한 각 화학종의 상대적인 개수 분포 비율을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 “Carbonaceous”에는 organic과 carbon-rich 화학종을, “Soil originated”에는 aluminosilicate와 SiO₂와 같은 화학종을, “Sea-salts originated”에는 NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), (Na,Mg)SO₄, (Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)(NO₃,SO₄) 등의 화학종을 묶어서 분류하였다. 고산의 대기 입자를 구

성하는 주요 화학종의 분포 비율은 해염 기원의 입자들이 전체입자의 50~65%를 차지하고 토양 기원의 입자가 12~25%, carbonaceous 입자는 5~13%, ammonium sulfate는 5~12%를 차지한다. 일반적으로 지역적 특성상 고산의 대기 중에는 SO₄²⁻를 제외한 해염 기원 입자의 농도가 가장 큰 비율을 차지하는 것이 전량분석의 결과로도 잘 알려져 있고(김용

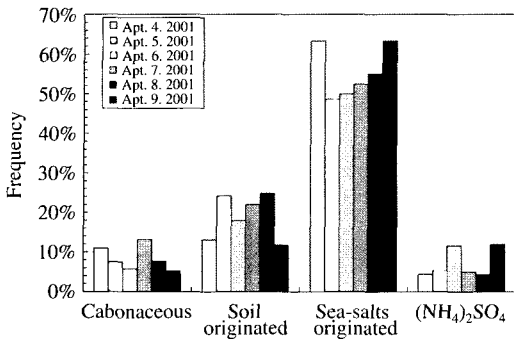


Fig. 2. Relative abundances of 4 major chemical species for Gosan aerosol samples collected in April, 2001.

표 등, 1996), 또한 1999년에 한차례 행한 low-Z particle EPMA 단일입자분석 결과도 비슷한 양상을 보인다(Ro *et al.*, 2001b). 고산의 대기 입자 화학종의 분포는 일반적인 도시의 분포와는 매우 다른 양상을 보이는데 일반적으로 한반도 내륙에 위치한 도시 대기 입자에서 가장 큰 분포를 차지하는 것은 토양 기원의 입자로서 30~60%를 차지하고 carbonaceous가 20~30%, 해염 기원의 입자들은 기후 조건에 따라 많게는 30%까지 분포한다(Ro *et al.*, 2002).

고산 대기 중 가장 큰 분포를 차지하는 해염 기원의 입자로 분류된 화학종에는 NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), (Na,Mg)SO₄, (Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)(NO₃,SO₄) 등의 화학종이 속해 있는데 이들은 해염 입자가 대기 중 NO_x 및 SO_x와 반응하여 생성된 화학종들이다. sodium nitrate를 포함하고 있는 입자들은 NaNO₃와 (Na,Mg)NO₃의 두 종류로 구별되어 발견되는데, 해염 성분인 Mg가 포함된 nitrate를 (Na,Mg)NO₃로 표기하였다. Mg를 포함하지 않는 NaNO₃ 입자도 해염 기원의 입자로 판단하는 이유는 다음과 같다. 이 두 입자는 서로 다른 재결정 과정을 거치는 것으로 생각되는데. 먼저 (Na,Mg)NO₃ 입자는 시료 채취 시 기질로서 사용하는 foil 위에 액적 상태로 채취된 후 수분이 증발하면서 결정화하여 해염입자의 성분인 Mg를 내포하고 있을 것으로 판단되고, NaNO₃ 입자는 대기 중에서 재결정 과정을 거친 후 입자 시료로써 채취된 것이라 판단된다(Ro *et al.*, 2001b). 이들 sodium nitrate를 포함하는 입자는 해염 기원의 입자 중 개수 분포로 65%를 차지하며, 전체 입자에 대해서도 26~41%로서 가장 큰 분포를 차지하는데, 고

산이 해안 지역임에도 불구하고 반응하지 않은 해염 입자인 NaCl, 또는 (Na,Mg)Cl 입자들의 개수 분포 비율은 0~10%로서 상대적으로 적은 개수로 발견되며, 6개의 시료 중 3개의 시료에서는 순수 해염 입자가 전혀 발견되지 않았다. 예전의 제주도과 부산의 대기 입자 조성 분석 결과(김혜경과 노철언, 2003)에서도 해염 기원 입자의 분포가 크에도 불구하고 반응하지 않은 해염 입자는 드물게 발견되었다. 해염 기원의 입자들의 크기 분포를 살펴보면 May impactor의 2~5단에 주로 분포하므로 1~8μm의 크기를 가짐을 알 수 있는데 해염 기원의 입자들이 조대입자 영역에 분포함이 잘 알려져 있다(David *et al.*, 2004; 김용표 등, 1999).

고산 대기 입자의 12~25%를 차지하는 토양 기원의 입자들의 분포는 일반 도시의 30~60%에 비해 상당히 적은 분포를 보인다. 또한 일반적으로 도시 지역에서는 aluminosilicate와 더불어 SiO₂, CaCO₃ 등의 입자도 상당량 발견되는데 고산 대기 중에서는 CaCO₃ 입자가 매우 드물게 발견되었다. 이는 분포가 적은 CaCO₃가 다양한 대기화학 반응이나 입자들 간의 응집으로 Ca(CO₃,NO₃), Ca(CO₃,SO₄), (Na,Ca)(CO₃,NO₃), (Na,Ca)(CO₃,SO₄), CaSO₄, Ca(NO₃)₂ 등 다양한 화학종으로 발견되는데 이들의 개수 분포가 적어서 others로 분류되었기 때문이다. aluminosilicate와 SiO₂는 그림 1에서 볼 수 있듯이 May impactor의 1~3단에 주로 분포하므로 주로 4μm 이상의 조대입자로 존재함을 알 수 있다.

고산 대기 중의 유기물이나 ammonium sulfate의 입자 개수 분포는 유기물이 5~13%, ammonium sulfate는 5~11%를 차지하는데 이들은 6단에서 가장 큰 분포를 차지하므로 미세입자로서 존재함을 알 수 있다. 제주도 대기 중 유기입자의 분포 비율은 풍향과 밀접한 관계가 있어 한반도 내륙으로부터 북풍이 불어 올 때는 유기입자의 분포 비율이 상대적으로 증가한다고 보고 되었다.(David *et al.*, 2004; 신혜정 등, 2002). 일반 도시 대기 입자에는 유기입자와 더불어 검댕과 같은 carbon-rich 입자들이 상당량 발견되는데 비해 고산 대기 중에서는 이들 입자가 거의 발견되지 않았다.

3. 1 2001년 4월 4일에 채취한 시료

2001년 4월 4일 시료에서는(그림 1(a) 참조)

NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), (Na,Mg)(NO₃,SO₄), (Na,Mg)(NO₃,SO₄,Cl), (Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)Cl 등의 해염 기원 화학종들과 AlSi, AlSi/C, SiO₂와 같이 토양에서 파생된 입자들, 그리고 (NH₄)₂SO₄, organic 등과 같이 인위적 기원에 의하거나 또는 탄소질 입자들이 발견되었다. 전체적으로 해염 기원의 입자들이 분석한 전체 입자 개수의 63%를 차지하며 4월 9일에 채취한 시료와 함께 다른 날에 비해 가장 풍부했던 날로 3, 4, 5단에서 가장 큰 분포를 보이고 있음을 알 수 있다. 가장 풍부한 화학종은 (Na,Mg)NO₃로 26%를 차지하였고 3, 4, 5단에 걸쳐 풍부하였다. 또한 Na(NO₃,SO₄)는 1에서 5단에 걸쳐 7~14%로 비교적 고른 분포를 보인다. 두 번째로 많이 발견되는 화학종은 토양 기원의 AlSi (9%), AlSi/C (3%), SiO₂ (2%) 등으로서 이날 분석한 전체 입자 개수의 13%를 차지하였다. (NH₄)₂SO₄와 organic은 각각 전체 개수의 4%와 11%를 차지하는데 주로 5~6단의 미세입자 영역에 분포하고 특히 organic은 6단의 56%를 차지한다. 이와 같이 조대입자 영역에서는 토양 기원의 입자들이, 미세영역에서는 인위적 기원인 (NH₄)₂SO₄와 organic 입자들의 분포가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 다른 날과는 달리 2단에서 Na₂SO₄와 CaSO₄가 혼재되어 있는 (Na,Ca)SO₄가 다량 발견된 것은 특이한 일이다. 일반적으로 해염입자가 NO_x와 반응하는 것에 비해 SO_x와는 반응이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있고 (Ro *et al.*, 2002), 실제로 해염 기원의 sodium sulfate는 매우 드물게 발견된다. CaSO₄ 입자는 CaCO₃의 반응으로부터 생성된 것으로서 Ma *et al.* (2004)은 황사기간 동안 장기간 이동한 CaCO₃의 일부가 marine 또는 biogenic 기원의 SO₂ 또는 H₂SO₄와의 화학적 반응을 통해 CaSO₄로 변환된다고 보고한 바 있다. others로 분류된 입자들로는 FeO_x, AlO_x, CaCO₃, CaSO₄, (Na,Ca)CO₃, (Na,Ca)SO₄, (Na,Ca)(CO₃,SO₄), Na₂SO₄, K(CO₃,NO₃), carbon-rich 등으로서 10개 내외의 화학종을 가진 입자들이 발견되었다.

3. 2 2001년 4월 5일에 채취한 시료

2001년 4월 5일 시료에서는 (그림 1 (b) 참조) (Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)SO₄, (Na,Mg)Cl, NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), AlSi, AlSi/C, (NH₄)₂SO₄, organic와 같은 입자들이 발견되었고 이날은 해염 기원 입자들이 전체 입자 개수의 49%로 가장 풍부했지만 다른 측정

일들에 비하여 이들의 분포가 가장 낮았다. 해염 입자 중 NaNO₃ (18%), (Na,Mg)NO₃ (17%)와 같은 해염이 반응하여 생성된 입자가 2, 3, 4단을 중심으로 가장 많이 관찰되었고, NaCl (2%)과 (Na,Mg)Cl (2%)의 반응하지 않은 해염 입자는 2단을 중심으로 소량이 관찰되었다. 이와 같이 제주도 고산지역이 바다와 인접한 장소임에도 불구하고 순수 해염 입자가 적게 분포된 것은 시료 채취 기간동안 고산지역의 풍속이 느렸기 때문일 것으로 생각된다 (표 1 참조). Chen *et al.* (1997)은 “해염 입자들은 풍속이 보다 빠른 겨울철에 그 발견 빈도가 증가 한다”라고 보고하였고 David *et al.* (2004)은 ACE-Asia 기간 중 NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺의 농도는 제주도의 년 평균과 비슷한 반면 Na⁺과 Cl⁻이온은 이 기간 중 바람의 세기가 약해 농도가 적었다고 보고한 바 있다.

이날 분석한 입자의 24%가 토양 기원 입자들로서 이 중 AlSi (16%), AlSi/C (4%), SiO₂ (4%)는 다른 날과 달리 6단을 제외한 1~5단에 이르기까지 고른 분포를 보이고 있다. Others로 분류된 입자에는 (Ca,Mg)CO₃, (Ca,Mg)(CO₃,NO₃), (Ca,Mg)(CO₃,SO₄), (Na,Ca)(CO₃,NO₃), (Na,Ca)NO₃, (Na,Ca)SO₄와 같은 CaCO₃가 반응한 입자들과, 토양 기원의 iron, aluminium, titanium의 산화물, 그리고 아주 미량이지만 미세입자로 발견된 K₂SO₄ 등이 있다.

3. 3 2001년 4월 6일에 채취한 시료

2001년 4월 6일 시료는 (그림 1 (c) 참조) 1단은 100개, 2~5단은 300개, 6단은 259개의 data를 수집하여 총 1559개의 data를 처리하였다. 이날 시료에서는 (Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)(NO₃,Cl), (Na,Mg)(NO₃,SO₄), (Na,Mg)(NO₃,SO₄,Cl), NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), AlSi, AlSi/sea, SiO₂, (NH₄)₂SO₄, organic 등의 화학종이 발견되었다. 이날도 역시 해양 기원 입자들이 전체의 50%를 차지하는데 이 중 (Na,Mg)NO₃와 NaNO₃의 분포는 각각 20%와 13%로 가장 큰 분포를 보이고 해염 입자의 반응을 직접적으로 확인할 수 있는 (Na,Mg)(NO₃,Cl)와 (Na,Mg)(NO₃,SO₄,Cl)과 같은 혼합 화학종이 각각 2%와 3%가 발견되었다. 그림에서 보듯이 각 단별로 NaNO₃는 2, 3단에서, (Na,Mg)NO₃는 4, 5단에서 풍부하게 관찰되었다.

토양 기원의 입자 중에서 AlSi가 12%로 가장 풍부하게 관찰되며 1, 2, 3단에 주로 분포됨을 알 수 있

다. 2, 3단에서 2%가 발견된 AlSi/sea는 토양 기원 입자인 AlSi와 해염 입자가 혼재되어있는 입자로 AlSi/NaNO₃, AlSi/(Na,Mg)NO₃, AlSi/(Na,Mg)(NO₃,SO₄) 등이 발견되었다. organic은 4, 5, 6일에 걸쳐 조금씩 감소함을 알 수 있다. Others로 분류된 화학종에는 (Na,Mg)Cl, NaCl, (Na,Mg,Ca)SO₄, Mg(CO₃,Cl), Mg(CO₃,NO₃), Mg(CO₃,SO₄), Mg(CO₃,NO₃,Cl), Mg(CO₃,NO₃,SO₄), (Na,Al)O_x, Na₂CO₃, (Mg,Ca)(CO₃,SO₄), (Mg,Ca)CO₃, (Mg,Si)O_x 등이 속한다.

3. 4 2001년 4월 7일에 채취한 시료

2001년 4월 7일 시료에서는(그림 1(d) 참조)(Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)(NO₃,SO₄), (Na,Mg)(NO₃,Cl), (Na,Mg)Cl, NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), NaCl 등의 해양 기원 입자와 AlSi, AlSi/C, AlSi/sea, SiO₂ 등의 토양 기원 입자, 그 외에 (NH₄)₂SO₄와 organic이 발견되었다. 이 날 역시 해염 기원 입자들이 전체 입자의 52%를 차지하여 가장 풍부하였다. 이 중 (Na,Mg)NO₃와 NaNO₃ 입자가 각각 19%와 13%를 차지하였고 (Na,Mg)NO₃는 5단에, NaNO₃ 입자는 2, 3단에 주로 분포함을 알 수 있다. 반면 순수 해염 입자인 NaCl과 (Na,Mg)Cl 입자는 각각 3%와 2%를 차지하고 주로 4단에서 발견되었다. 이날은 해염 기원 입자 중 조대영역에서 발견된 입자가 63%, 미세영역에서는 37%로 다른 날에 비해 미세영역에서 해염 기원 입자의 기여도가 가장 높다.

토양 기원 입자들은 총 입자 중에서 22%를 차지하였고, 그 중 AlSi 화학종이 12%로 2, 3단에 주로 분포한다. 이 날은 4, 5, 6일의 시료와 비교해 볼때 토양 기원 입자인 AlSi의 분포가 2, 3단을 중심으로 증가하고 있는데 이러한 현상은 8일 시료에도 비슷한 양상을 보였다. AlSi/sea는 주로 2, 3단에 분포하였는데 AlSi/(Na,Mg)NO₃, AlSi/NaNO₃, AlSi/(Na,Mg)(NO₃,SO₄), AlSi/(Na,Mg)(CO₃,NO₃), AlSi/Na(CO₃,NO₃)와 같은 화학종들이었다. Organic은 13%를 차지하는데 4단과 6단에 주로 분포한다. others로는 (Mg,Ca)CO₃, (Mg,Si)O_x, (Mg,Si,Ca)O_x, (Na,Ca)(SO₄,Cl), (Na,Ca)NO₃, (Na,Ca)SO₄, (Na,Mg)CO₃, (Si,Fe)O_x, Na₂SO₄, carbon-rich 등이 발견되었다.

3. 5 2001년 4월 8일에 채취한 시료

2001년 4월 8일 시료에서는(그림 1(e) 참조)(Na,

Mg)NO₃, (Na,Mg)Cl, NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), Na(NO₃,SO₄,Cl), NaCl 등의 해양 기원 입자들과 AlSi, AlSi/C, SiO₂, AlSi/sea 등의 토양 기원 입자들, organic과 carbon-rich와 같은 탄소질 입자들, 그리고 인위적 기원의 (NH₄)₂SO₄ 등이다. 이 중 가장 풍부한 화학종은 (Na,Mg)NO₃(18%)를 포함하는 해양 기원 입자들로 총 55%를 차지하였고 Na(NO₃,SO₄,Cl), (Na,Mg)Cl, NaCl과 같은 미 반응 혹은 반응 중인 해염 입자가 3, 4, 5단에 걸쳐 분포하며 이날 전체 해염 입자의 21%를 차지해 다른 날들의 4~9%에 비해 큰 분포를 보였다. 특히 해염 입자가 NO_x 및 SO_x와 반응하여 생성된 혼합 화학종인 Na(NO₃,SO₄,Cl)는 다른 날에는 볼 수 없었던 화학종으로 약 10%를 차지하는데 주로 4, 5단에서 발견되었다.

두 번째로 많이 발견된 토양 기원 입자들 중에 AlSi, AlSi/C, AlSi/sea와 같은 aluminosilicate 계통의 입자들이 전날들에 비해 1, 2단을 중심으로 크게 증가하였고 이날의 토양 기원 입자는 전체 입자 중 25%를 차지하여 다른 날들에 비해서 가장 풍부했다. Carbon-rich 입자가 비록 소량(2%)이지만 새롭게 발견되었고, 9일 시료에서도 소량 나타남을 알 수 있다. others로는 CaCO₃, Ca(CO₃,NO₃), CaSO₄, Ca(NO₃)₂, (Mg,Ca)(CO₃,NO₃), (Na,Mg,Ca)SO₄, (Mg,Ca)CO₃, (Na,Ca)SO₄, (Na,Ca)SO₄, (Na,Fe)O_x, (Si,Fe)O_x, (Mg,Si)O_x, Na₂CO₃, (Na,Mg)SO₄ 등이 발견되었다. 이 중 Ca(NO₃)₂는 CaCO₃가 대기 중의 HNO₃와 반응하여 형성된 것으로 보인다(Zhuang *et al.*, 1999).

3. 6 2001년 4월 9일에 채취한 시료

2001년 4월 9일 시료에서는(그림 1(f) 참조)(Na,Mg)NO₃, (Na,Mg)(NO₃,SO₄), NaNO₃, Na(NO₃,SO₄), Na(NO₃,Cl), NaCl 등의 해양 기원 입자들과 AlSi, AlSi/sea, SiO_x와 같은 토양 기원 입자들 그리고 organic과 carbon-rich 같은 탄소질 입자들과 (NH₄)₂SO₄ 등이 발견되었다. 이 날 시료에서 해염 기원 입자는 NaNO₃(21%)와 (Na,Mg)NO₃(20%) 등을 포함하며 총 시료의 63%로 가장 풍부한테 주로 2~5단에 분포한다. others로는 (Mg,Ca)CO₃, (Mg,Si)O_x, (Mg,Si,Fe)O_x, (Na,Ca)(CO₃,SO₄), (Na,Ca)CO₃, (Na,Fe)O_x, (Na,K)SO₄, AlO_x, (Na,Mg)(CO₃,Cl), (Na,Mg)(CO₃,SO₄), (Na,Mg,Ca)SO₄, (Na,Mg,Fe)O_x, (K,Ca)(NO₃,SO₄), (Si,Fe)O_x, MgSO₄, Na₂CO₃, (Na,Mg)CO₃ 등이 발견되

었다.

4. 결 론

ACE-Asia Project의 1차 집중 관측기간 중인 2001년 4월 4일부터 9일까지 총 6일 동안 super-site인 제주도 북제주군 한경면 수월봉에 위치한 고산 측정소에서 채취한 대기 입자 시료를 low-Z particle EPMA 단일 입자분석을 이용하여 개개입자의 화학종을 판별하고 입자 크기에 따른 각 화학종의 분포 비율을 파악하였다.

고산의 대기 입자에서는 NaNO_3 , $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$, $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{Cl})$, NaCl , $(\text{Na}, \text{Mg})\text{Cl}$, $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{Cl})$, $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$, $(\text{Na}, \text{Mg})\text{SO}_4$, $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$, $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})$ 와 같은 다양한 해염 기원의 화학종들이 분포하고, SiO_2 , AlSi , AlSi/C , AlSi/sea 와 같은 토양 기원 입자, organic과 carbon-rich와 같은 탄소질 입자, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 같은 인위적 기원의 입자 등, 다양한 화학종이 발견되었다. 고산이 제주도의 해안에 위치하므로 해염 기원의 입자들이 가장 풍부함을 알 수 있는데 이들의 분포는 전체 입자의 50~63%를 차지하였다. 해염 기원의 입자들 중에서 가장 큰 분포를 차지하는 화학종은 해염이 NO_x 와 반응하여 생성된 $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ (17~26%)와 NaNO_3 (7~21%)로서 해염 기원 입자의 60~70%를 차지하였다. 해염 기원의 nitrate 화학종이 큰 분포를 보이는데 반하여 해염 기원의 sulfate는 1% 미만의 미량이 발견된 뿐이고 nitrate와 sulfate가 섞여있는 혼합 화학종이 약 20%의 분포를 차지하였는데, 제주도 대기 중에서 해염 입자와 반응하는 NO_x 와 SO_x 에 대한 발생원에 대해서는 아직 충분한 정보가 제공되지 않고 있지만, 국지적인 영향과 더불어 한반도 내륙과 중국 대륙의 영향이 있을 것으로 생각된다. 순수한 해염 입자의 분포는 2% 정도로 매우 작은 분포를 보이는데 이와 같이 반응하지 않은 해염 입자의 분포가 작은 것으로부터 해염 입자의 대기 화학 반응이 빠른 속도로 일어남을 예측할 수 있다. 또한 해염 기원의 입자들은 1~8 μm 의 크기로 발견되어 주로 조대입자 영역에 분포함을 알 수 있다. 토양 기원 입자로는 aluminosilicate와 SiO_2 가 발견되었고 이들은 전체 입자 중 12~25%를 차지하며 주로 조대 영역에서 관찰된다.

인위적 기원으로 알려진 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 입자와 organic은 각각 전체입자의 4~12%와 4~13%를 차지하였고 주로 미세입자 영역에 분포한다.

고산 지역의 대기 입자 조성은 일반 도시 대기와는 다르게 토양 기원의 입자보다 해염 기원의 입자들이 가장 큰 분포를 보이고, 또한 해염 기원의 입자에는 매우 다양한 화학종이 발견되므로 해염 입자를 매개로 하는 대기화학 반응을 연구하기에 적합할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지역대학 우수과학지원 사업(R05-2004-000-10886-0)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김상우, 원재광, 이병일, 윤순창 (2001) ACE-Asia IOP 중 제주 고산에서 측정된 에어로졸 LIDAR 데이터의 해석, 한국기상학회 추계학술대회 논문집, 369-371
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 강창희, 허철구 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정된 입자상 오염물질의 이동 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주 (1999) 제주도 고산에서의 에어로졸 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 김혜경, 노철언 (2003) Low-Z Electron Probe Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기입자 분석, 한국대기환경학회지, 19(5), 503-513.
- 신혜정, 김지영, 최병철, 오성남, Jianzhen Yu, Keith Bower (2002) ACE-Asia 집중관측기간에 제주 고산에서 측정된 대기오염물질의 농도 분포특성, 한국대기환경학회지, 18(6), 487-501.
- 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- Barry, J.H., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and

- their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 23, 8633.
- Buseck, P.R., D.J. Jacob, M. Posfai, J. Li, and J.R. Anderson (2000) Minerals in the Air: an environmental perspective, *International Geology Review*, 42, 577–593.
- Chen, L.L., G.R. Carmichael, M.S. Hong, Ueda, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, and C. Kang (1997) Influence of continental outflows on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102, 28551–28574.
- David, T., H. Coe, G. McFiggans, R. Burgess, J. Allan, M.R. Alfarra, K. Bower, T.W. Choulaton, S. Decesari, and M.C. Facchini (2004) Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia, *Atmos. Environ.*, 38, 2111–2123.
- Dignon, J. (1992) NO_x and SO_x emissions from fossil fuels: a global distribution, *Atmos. Environ.*, 26 (6), 1157–1163.
- Gong, S.L., X.Y. Zhang, T.L. Zhao, I.G. Mckendry, D.A. Jaffe, and N.M. Lu (2003) Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 2. Model simulation and validation, *J. Geophys. Res.*, 108, 4262–4280
- IPCC (2001) Intergovernmental Panel on Climate Change: *The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Lim, H.J., B.J. Turpin, L.M. Russell, and T.S. Bates (2003) Organic and Elemental carbon Measurements during ACE-Asia Suggest a Longer Atmospheric Lifetime for Elemental Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (14), 3055–3061.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang (1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 32, 3905–3915.
- Lide, D.R. (2002) Editor-in-Chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Ed., CRC press, Boca-raton, FL 14–16.
- Ma, C.J., S. Tohno, M. Kasahara, and S. Hayakawa (2004) Properties of individual Asia dust storm particles collected at Kosan, Korea during ACE-Asia, *Atmos. Environ.*, 38, 1133–1143.
- May, K.R. (1975) An Ultimate Cascade Impactor for Aerosol Assessment, *J. Aerosol Sci.*, 6, 1–7.
- NASA (2001) NASA Science News. http://science.nasa.gov/headlines/y2001/ast30aug_1.htm
- 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 Ultra-thin Window EPMA, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3023–3030.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, J. Osan, J. Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2001a) Heterogeneity Assessment of Individual CaCO_3 - CaSO_4 Particles Using Ultra-thin Window Electron probe X-ray Microanalysis, *Anal. Chem.*, 73, 4574–4583.
- Ro, C.-U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y.P. Kim, C.B. Lee, K.H. Kim, J. Osan, J. de 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.
- Ro, C.-U., H.J. Kim, and R. Van Grieken (2004) An Expert System for Chemical Speciation of Individual Particles Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis Data, *Anal. Chem.*, 76, 1322–1327.
- Rosenfeld, D., T. Rudich, and R. Lahav (2001) Desert dust suppressing precipitation: A possible desertification feedback loop, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98 (11), 5975–5980.
- Rudich, Y., O. Khersonsky, and D. Rosenfeld (2002) Treating clouds with a grain of salt, *Geophys. Res. Letter*, 29 (22), doi:10.1029/2002GL016055.
- Schwartz, J. (1996) Air pollution and hospital admissions for respiratory disease, *Epidemiology*, 7, 20–28.

- Schauer, J.J., B.T. Mader, J.T. Deminter, G. Heidemann, M.S. Bae, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, R.A. Cary, D. Smith, B.J. Huebert, T. Bertram, S. Howell, J.T. Kline, P. Quinn, T. Bates, B. Turpin, H.J. Lim, J.Z. Yu, H. Yang, and M.D. Keywood (2003) ACE-Asia Intercomparison of a Thermal-Optical Method for the Determination of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (5), 993-1001.
- 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.
- 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.