

## Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis를 이용한 2001년 서울시 대기 중 입자상 물질 분석

### Single Particle Analysis of Atmospheric Aerosol Particles Collected in Seoul, 2001, Using Low-Z Particle Electron Probe X-ray Microanalysis

구 희 준 · 김 혜 경 · 노 철 언<sup>1)\*</sup>

한림대학교 화학과, <sup>1)</sup>인하대학교 화학과

(2004년 10월 11일 접수, 2004년 12월 7일 채택)

Hee Joon Koo, HyeKyeong Kim and Chul-Un Ro<sup>1)\*</sup>

*Department of Chemistry, Hallym University, <sup>1)</sup>Department of Chemistry, Inha University*

(Received 11 October 2004, accepted 7 December 2004)

#### Abstract

Atmospheric aerosol particles collected in Seoul on four single days, each in every seasons of 2001, were characterized and classified on the basis of their chemical species using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis (low-Z particle EPMA). Low-Z particle EPMA technique can analyze both the size and the chemical species of individual aerosol particles of micrometer size and provide detailed information on the size distribution of each chemical species. The major chemical species observed in Seoul aerosol were aluminosilicate, silicon dioxide, calcium carbonate, organic, carbon-rich, marine originated, and ammonium sulfate particles, etc. The soil originated species, such as aluminosilicate, silicon dioxide, and calcium carbonate were the most popular in the coarse fraction, meanwhile, carbonaceous and ammonium sulfate were the dominant species found in the fine fraction. Marine originated species such as sodium nitrate was frequently encountered, up to 30% of the analyzed aerosol particles.

**Key words** : Urban aerosol particle, Low-Z particle EPMA, Single particle analysis

#### 1. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라 수도권을 비롯한 도시에서의 인구집중과 증가로 인한 운행 차량 수의 증가, 산업규모의 확대 등으로 인해 대기분진 중 호흡

성 또는 미세분진 농도의 증가가 관찰되고 있으며 이로 인한 주민 건강 위해의 가능성이 제기되고 있다. 대기 중의 입자상 물질은 토양이나 해염 기원의 비교적 크기가 큰 자연 발생적 입자와 자동차 배기가스나 화석 연료의 연소 등에 의한 인위적 발생의 입자로 구분할 수 있다. 인위적 발생의 입자들은 주로 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자로서 호흡 시 폐포 내 침착율이 높으며, 유해성 가스 및 중금속을 쉽게 흡착하

\*Corresponding author

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

여 인체에 전달하는 매체가 되기도 하고 빛을 산란시켜 시정을 악화시키는 것으로 알려져 있다 (Schwartz, 1996). 또한, 대기 입자는 지구에 유입되는 빛을 직·간접적으로 차단함으로써 복사 강제 (radiative forcing) 를 유발하여 지구 표면 온도를 낮추는 효과가 있어 지구 기후 변화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Rudich *et al.*, 2002; IPCC, 2001; Rosenfeld *et al.*, 2001; Buseck *et al.*, 2000). 대기 입자의 지구 환경에 미치는 영향은 그 크기와 화학조성에 의존하므로 대기 입자의 물리적·화학적 특성을 명확히 파악하는 것은 매우 중요하다.

국내 도시 대기 입자상 물질의 화학적 조성을 알아보기 위한 많은 전량분석이 행해졌고, 그로 인해 국내 도시 대기 입자의 화학 조성에 관해 비교적 많은 정보가 축적되어 있다 (Lee *et al.*, 2004; Park and Kim, 2004; 정창훈 등, 2003; 김미현 등, 2002; 신은상 등, 2002; 오진만 등, 2001; 김진영 등, 1999). 우리나라의 경우, 총부유분진에 대해서는 과거에 널리 측정되어 왔으며, PM<sub>10</sub>에 대하여는 1995년 1월부터 기준을 정하여 모니터링이 행해지고 있다. 지금까지의 대부분의 연구 결과는 일정 크기 이하의 대기 입자를 채취하여 전량분석을 행하므로 TSP나 PM<sub>10</sub> 등에 대한 기준들은 중량농도로만 나타내고 있으며, 많은 연구들에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등과 같은 이온이나 중금속들에 대한 평균적인 중량농도 data를 파악하고 있다. 그러나 대기입자는 크기와 형상 및 화학적 조성에 따라 대기 환경에서의 그 역할과 기여도에 차이가 있으므로 입자 크기에 따라 어떠한 화학종이 분포하고 있는지 파악하는 것이 필요하다. 또한 대기 입자들의 대부분은 대기화학반응 등에 의해 하나의 화학종이 아닌 두 가지 이상의 화학종이 내부적으로 혼재되어 존재하므로 전량분석 방법으로부터 얻어진 평균적인 정보로는 대기 입자의 특성을 명확히 파악하는데 충분하지 않다. 따라서 대기 입자상 물질의 발생원, 이동, 반응 등에 대해 명확한 정보를 얻기 위해서는 microanalysis를 이용한 단일입자분석법을 사용하여 개개 입자의 물리적, 화학적 특성을 파악하는 것이 필요하다.

마이크로미터 크기의 단일 입자를 분석하는 방법의 하나로서 Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)를 이용한 방법이 있는데, 이것은 Scanning Electron Microscopy (SEM)이나 Transmission Elec-

tron Microscopy (TEM) 등을 이용하여 개개 입자에 전자빔을 조사한 후 개개 입자에서 발생하는 X-ray를 energy dispersive X-ray (EDX) 검출기를 사용하여 분석함으로써 개개입자의 형상과 크기 및 화학 조성에 대한 정보를 동시에 얻는 분석방법이다. 기존의 EDX 검출기는 검출기 보호를 위해 사용하는 Be window가 대기 환경에서 중요한 C, N, O와 같은 low-Z 원소에 의한 X-ray를 흡수하기 때문에 이들 low-Z 원소를 검출할 수 없는 문제가 있었다. 하지만 근래에 ultra-thin window EDX 검출기를 이용하여 low-Z 원소를 정량분석할 수 있는 low-Z particle EPMA 단일입자 분석법이 개발되어, 대기 입자의 주요 구성원인 organic, sulfate, nitrate, ammonium 입자들을 정량적으로 분석할 수 있게 되었다 (Ro *et al.*, 2003; Ro *et al.*, 2000; Osan *et al.*, 2000; Szaloki *et al.*, 2000; Ro *et al.*, 1999). Low-Z particle 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 적용했을 때 대기 환경 중에 존재하는 다양한 화학종들의 크기에 따른 분포와 각 화학종의 발생 기원을 밝힐 수 있었다. Ro *et al.* (2002)은 low-Z particle EPMA 분석 방법을 이용하여 서울, 청주, 춘천 등 세 도시의 대기입자에 대해 분석한 결과를 보고하였는데, 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.

본 연구에서는 대도시의 특징이 잘 나타나는 서울에서 2001년도에 각 계절별로 1회씩 대기 입자 시료를 채취하여 low-Z particle EPMA 단일입자 분석을 행함으로써 서울 대기 중에 부유하는 대기 입자의 크기에 따른 다양한 화학종의 분포를 파악하고자 하였다.

## 2. 연구 및 내용

### 2.1 시료 채취 장소 및 방법

서울시 대기 중 입자상 물질 시료의 채취는 2001년 봄, 여름, 가을, 겨울 각 계절별로 1회씩 총 4회 채

**Table 1. Sampling durations (in min) for samples collected in Seoul.**

Sample	Stage number					
	1	2	3	4	5	6
Mar. 10, 2001	54	30	30	15	20	2
Jun. 22, 2001	220	100	60	25	8	1
Sep. 16, 2001	170	50	50	26	9	1
Dec. 3, 2001	170	50	50	25	10	1

취하였고, 시료 채취 날짜는 2001년 3월 10일, 6월 22일, 9월 16일, 12월 3일이었다. 시료 채취는 가톨릭 대학교 성모병원(서울특별시 영등포구 여의도동 62번지) 옥상(지상에서 약 30 m 높이)에서 행하였다. 대기 입자 시료 포집에 사용한 May cascade impactor의 각 단의 포집 cut-off diameter는 유속 20 L/min에서 1단부터 7단까지 차례로 16 µm, 8 µm, 4 µm, 2 µm, 1 µm, 0.5 µm, 0.25 µm이다. 시료 채취는 glass slide (76×26 mm, 0.075 mm thickness, Menzel-Glaser)에 양면 테이프로 silver foil(0.025 mm thickness, 99.95%, Aldrich)를 평평하게 붙여서 수행하였다. 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 날짜별 시료 채취에 소요된 시간을 표 1에 나타내었다. 단일 입자 분석을 위해서는 시료 입자들이 뭉쳐 있지 않고 하나씩 떨어져 있어야 하므로 입자들이 Ag foil 위에 over-loading 되지 않도록 주의해야 한다. 시료가 채취된 Ag foil은 밀봉하여 분석하기 전까지 실온의 데시케이터에 보관하였다.

**2. 2 EPMA를 이용한 개개 입자의 분석**

각 입자의 X-ray spectrum 측정은 Oxford Link SATW ultra-thin window EDX 검출기를 장착한 JEOL 733 electron probe microanalyzer를 사용하였다. 검출기의 분해능은 Mn-K<sub>α</sub> X-ray에 대해서 150eV이고 X-ray spectrum은 CANBERRA S100 multichannel analyzer로 기록하였다. 대기 시료 분석 시 low-Z 원소의 X-ray 검출 감도를 높이기 위한 최적의 조건으로서 전자빔의 에너지는 10kV, 전류는

1.0 nA를 사용하였다(Ro *et al.*, 1999). 개개 입자의 전자빔에 의한 손상을 최소화하며 충분한 X-ray data를 얻기 위하여 측정 시간은 개개 입자마다 1~5단은 10초, 6단은 5초로 설정하였다. 7단에 채취한 입자는 EPMA로 분석을 하기에는 크기가 너무 작아서 분석에서 제외하였다. 각 입자의 X-ray spectrum은 입자 중심의 한 곳에 전자빔을 쏘아 주어 X-ray data를 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. 채취한 대기 입자는 각 단마다 300개씩(1단은 100개), 즉 각 시료마다 총 1600개의 입자를 분석하였다.

**2. 3 X-ray spectrum으로부터 각 원소의 정량분석**

Ultra thin window EPMA를 이용하여 각 입자의 X-ray spectrum을 얻은 다음 이로부터 입자를 구성하는 각 원소를 정량 분석하여 입자의 화학적 조성을 파악하는데 여러 단계를 거쳐야 한다. 화학종 판별에 대한 자세한 과정은 다른 논문에서술되어 있는데(김혜경과 노철언, 2003; Ro *et al.*, 2002; Ro *et al.*, 2001a; Ro *et al.*, 2000) 간단히 요약하면 다음과 같다. 개개 입자의 X-ray spectrum으로부터 구성 원소들 각각의 X-ray 세기는 AXIL program(Vekemans *et al.*, 1994)을 이용하여 비선형 최소자승법에 의해서 구하고 SEM image에서 측정된 입자의 크기와 형상을 이용하여 입자를 구성하는 C, N, O 등의 low-Z 원소를 포함한 각 원소들을 정량분석 한다. 이 과정에 사용되는 프로그램은 Ro *et al.*(1999)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.

**2. 4 화학종의 분류방법**

개개 입자를 구성하는 각 원소의 몰 조성%로부터 입자의 화학종을 판별하는 과정은 최근에 개발된 expert system을 이용하였다(Ro *et al.*, 2004). 이 expert system은 MS Excel software에서 제공하는 macro

program을 적용한 것으로써, 입자의 화학종을 단시간 내에 판별할 수 있어, 수천 개 입자의 화학종을 판별하는데 매우 유용하다. 입자를 구성하는 화학종의 표기 방법과 분류 과정은 다음과 같다. 먼저 도시 대기에 가장 많이 분포하는 aluminosilicates (AlSi로 표기)는 aluminium oxide와 silicon oxide가 주 성분으로서 C, N, Na, Mg, K, Ca 등의 원소들을 미량 함유하는 경우가 대부분이다. 대기입자들이 단일 화학종으로만 구성되어 있는 경우는 극히 드물고 대부분은 두 가지 이상의 화학종이 내부적으로 혼재되어 있는데, 입자에서 한 가지 화학종의 몰조성이 90% 이상일 경우, 그 입자는 단일 화학종으로 구성되어 있다고 간주하였고, 여러 화학종이 혼재하는 경우, 예를 들어 CaCO<sub>3</sub>와 CaSO<sub>4</sub>가 혼재되어 있는 입자는 Ca(CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>)로 표기하였다. 대기 중에 해염에 의해 생성된 입자들의 분포가 상당히 큰데, NaCl이 주 성분인 해염입자는 순수한 NaCl 화학종과는 달리 Mg, S 등의 원소를 미량 포함하고 있어 X-ray spectrum으로 구분이 가능하다. 그러므로 해염입자는 (Na,Mg)Cl로 표기하였고 해염입자가 NO<sub>x</sub>와 반응하여 생성된 nitrate는 (Na,Mg)NO<sub>3</sub>로 표기하였다. 실제 대기입자 분석 결과 (Na,Mg)NO<sub>3</sub> 뿐만 아니라 NaNO<sub>3</sub> 입자도 같이 발견되는데 Mg를 포함하지 않는 NaNO<sub>3</sub>도 다음과 같은 이유로 해염기원의 입자로 사료된다. 반응한 해염입자가 액적 상태로 채취되면 impactor 기판에서 재결정을 이루어 (Na,Mg)NO<sub>3</sub>를 형성하고, NaNO<sub>3</sub>는 대기 중에서 재결정 과정을 거쳐서 입자 상태로 채취된 것으로 생각된다(Ro *et al.*, 2001b). 입자내 원소 중 C와 O의 몰조성이 전체의 90% 이상일 때는, carbon-rich와 organic으로 분류하였는데, 그 중 C의 몰조성이 O의 3배 이상일 경우에는 carbon-rich로 분류하고 나머지는 organic으로 분류하였다(Ro *et al.*, 2002; Ro *et al.*, 2001b; Ro *et al.*, 2000). 실제 대기 입자를 각 화학종으로 분류하는 과정에서 발견 개수가 전체 분석 입자 개수의 2% 이내인 화학종들은 모두 묶어서 Others로 분류하였다.

### 3. 결과 및 고찰

2001년 각 계절별로 1회씩 채취한 4개의 서울시 대기입자시료를 low-Z particle EPMA 단일입자 분석

법으로 분석하여 입자 크기에 따라 발견된 화학종의 개수분포 비율을 그림 1부터 그림 4에 각각 나타내었다. 각 stage의 cut-off diameter는 1단에서 6단까지 각각 16 μm, 8 μm, 4 μm, 2 μm, 1 μm, 0.5 μm이다. 그림 1-4에서 보는 바와 같이 서울 대기입자를 구성하는 주요 화학종은 aluminosilicates, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>), Ca(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>) organic, carbon-rich, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), (Na,Mg)NO<sub>3</sub>, (Na,Mg)(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, (Mg,Ca)CO<sub>3</sub> 등으로서 매우 다양하다. 서울 대기입자 중 각 화학종의 분포 비율을 파악하기 위하여 organic, carbon-rich, aluminosilicates, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>가 반응한 입자, 해염기원의 입자, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 화학종으로 분류하여 이들의 상대적인 개수 분포, 비율을

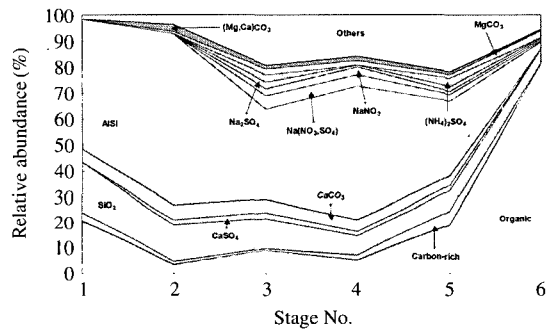


Fig. 1. Size-segregated relative abundances of chemical species for a sample collected on Mar. 10, 2001. (Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively.)

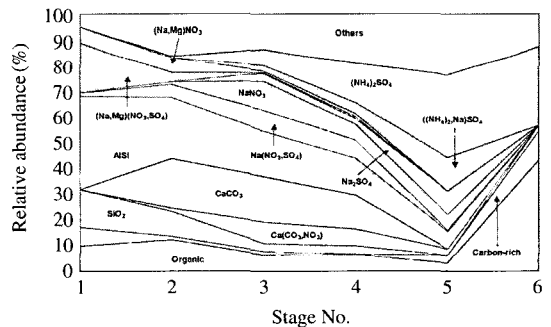


Fig. 2. Size-segregated relative abundances of chemical species for a sample collected on Jun. 22, 2001. (Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 μm, respectively.)

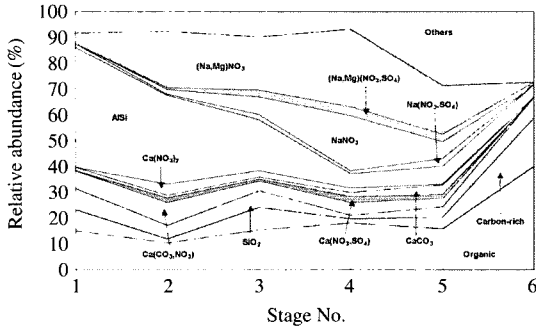


Fig. 3. Size-segregated relative abundances of chemical species for a sample collected on Sep. 16, 2001. (Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5  $\mu\text{m}$ , respectively.)

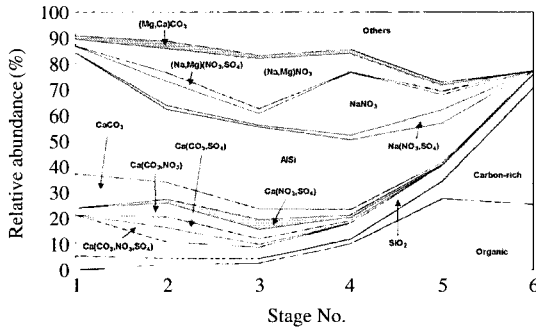


Fig. 4. Size-segregated relative abundances of chemical species for a sample collected on Dec. 3, 2001. (Cut-off diameters of stages 1 to 6 are 16, 8, 4, 2, 1, 0.5  $\mu\text{m}$ , respectively.)

그림 5에 비교하였다.

서울 대기입자에서 가장 많이 발견되는 화학종은 토양기원의 입자들로서 AISi이 18~38%를 차지하고 SiO<sub>2</sub> 입자가 5~10%, CaCO<sub>3</sub> 관련 입자가 5~11%로서 토양기원의 입자는 분석한 전체 입자의 33~53%를 차지한다. 토양기원 입자 중 CaCO<sub>3</sub>는 대기 중의 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등과 반응하여 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>를 생성하는데 더불어 Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>), Ca(CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), Ca(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>) 등의 혼합화학종이 발견되어 실제로 대기 중에서 화학반응이 일어나고 있음을 확인할 수 있다.

해염입자가 반응하여 생성된 nitrate, sulfate 등이 속한 해염기원의 입자들이 다량 발견되었는데 이들

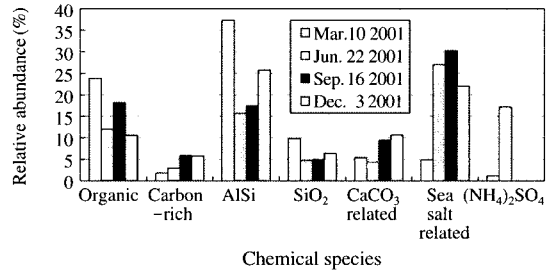


Fig. 5. Relative abundances of major chemical species observed for aerosol samples collected in Seoul.

해염기원의 입자들은 그 분포가 5~30%로서 측정일에 따라 큰 편차를 보인다. 서울이 해안 지역이 아니므로 대기 중 해염기원 입자의 분포는 풍향 및 풍속과 같은 기후 요소에 영향을 받을 것으로 생각된다. 해염기원 입자의 분포가 가장 작은 3월 10일과 풍부한 12월 3일의 back trajectory를 비교한 결과(그림 6) 2001년 3월 10일은 대기가 바다를 거치지 않고 북쪽으로부터 우리나라로 유입되어 해염입자의 분포가 작고 상대적으로 AISi와 같은 토양입자의 분포가 증가한 것으로 생각된다. 하지만 대기가 서해를 거쳐 유입된 12월 3일 시료에서는 해염기원의 입자가 전체의 22%로서 큰 비율을 차지한다. 서울보다 더 내륙에 위치한 춘천의 대기입자 분석결과(Ro *et al.*, 2002)에서도 해염기원 입자가 상당량 발견되는 것으로 보아 대기의 이동 및 정체에 따라서 대기입자의 조성 및 분포에 변화가 있을 것으로 생각된다. 서울 대기에서 발견된 해염기원 입자의 종류는 (Na,Mg)NO<sub>3</sub>, (Na,Mg)(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>) 등으로서 반응하지 않은 순수한 해염 입자는 거의 발견되지 않았다. 발견된 해염기원 입자 중 NaNO<sub>3</sub>와 (Na,Mg)NO<sub>3</sub>를 포함하는 입자가 약 90% 이상을 차지하여 가장 큰 분포를 보인다. 해염기원 입자의 분포가 전체의 50% 이상을 차지하는 제주도 고산 지역의 대기입자 분석결과(Ro *et al.*, 2001b)에서도 매우 다양한 해염기원 입자들이 발견되는데, nitrate 화학종이 가장 큰 분포를 차지하였고, 실제로 대기 중에서 해염입자를 매개로 하는 대기화학반응이 일어남을 직접적으로 증명하였다.

Carbonaceous종의 입자들은 organic 입자들과 carbon-rich 입자들로서 전체의 15~26% 정도의 분

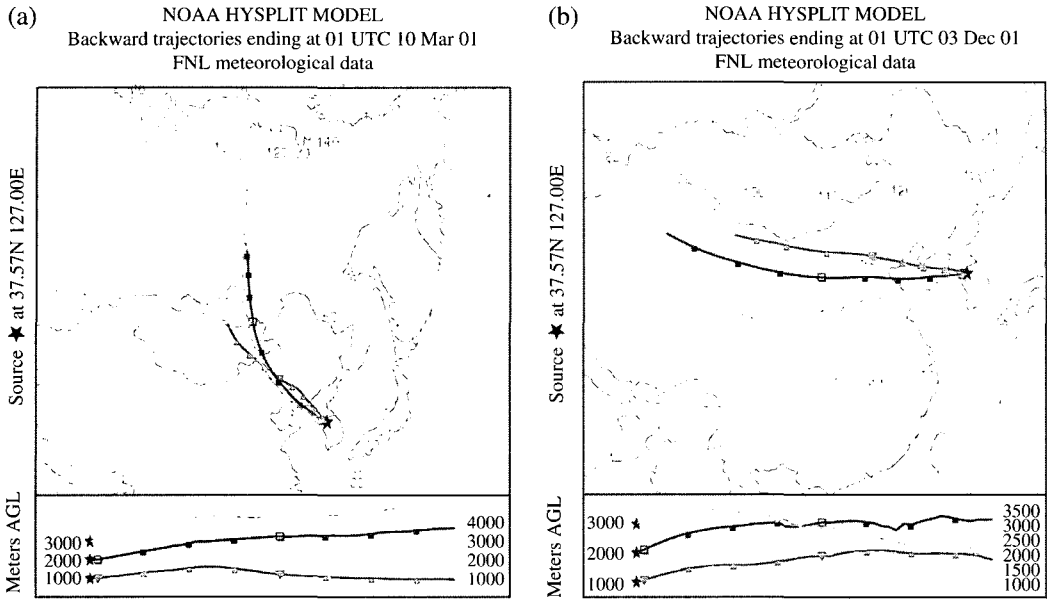


Fig. 6. Backward trajectories of (a) Mar. 10, 2001 and (b) Dec. 3, 2001 samples.

포를 갖는다. 하지만 이들 중 대부분이 organic 입자들이며 carbon-rich 입자들은 전체의 2~6%를 차지할 뿐이다. carbonaceous particle들은 elemental carbon (EC)과 organic carbon (OC)로 구분되는데, EC는 화석연료나 생물체의 연소에 의해 발생되며, OC는 일차적으로 생성되는 것과 이차적으로 대기 중에서 광화학반응을 통하여 생성된다.  $(NH_4)_2SO_4$ 의 분포는 0~18%로서 6월 22일을 제외한 다른 측정일에는 거의 발견되지 않았다.

도시대기 오염으로 인한 인체 건강에 미치는 영향에 대한 관심의 증가로 호흡에 의해 체내에 침착할 수 있는 미세입자의 화학 조성에 대한 관심이 크다. 대기 입자의 조대영역과 미세영역에 주로 분포하는 화학종이 무엇인지 알아보기 위하여 크기가 2  $\mu m$  이상인 입자를 조대입자로 2  $\mu m$  이하인 입자를 미세입자 구분하여 각 화학종의 상대적인 분포 개수 비율을 그림 7에 나타내었다. May impactor의 cut-off diameter가 1단에서 6단까지 각각 16  $\mu m$ , 8  $\mu m$ , 4  $\mu m$ , 2  $\mu m$ , 1  $\mu m$ , 0.5  $\mu m$  이므로 1~4단에 분포하는 입자를 조대입자로, 5단과 6단에 분포하는 것을 미세입자로 구분하였다. 그림 7(a)의 조대입자의 분포와 그림 7(b)의 미세입자 영역에서의 각 화학종의 상대

적인 분포 비율을 비교해 보면, AlSi,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  및  $CaCO_3$ 의 반응에 의해 생성된 입자들인 토양기원의 입자들은 조대입자 영역에서의 발견 비율이 68~79%로서 토양 기원의 입자들이 주로 조대입자로 분포함을 알 수 있다. 그러나 미세 영역에도 12~36% 분포하므로 미세입자도 상당량 존재함을 알 수 있다. 해양기원의 입자들은 조대입자와 미세입자 영역의 분포 비율에 별 차이가 없는데 이들은 May impactor의 2~5단에 걸쳐 발견되므로 주로 1~8  $\mu m$ 의 크기로 존재함을 알 수 있다. organic, carbon-rich 입자들은 미세영역에 주로 분포함을 알 수 있고 미세영역에서의 분포 비율은 30~53%이다.  $(NH_4)_2SO_4$  입자들 역시 대부분이 미세입자로 분포함을 알 수 있다.

단일입자 분석법을 이용한 도시대기입자의 화학적 특성에 대한 누적된 정보가 거의 없는 상황에서, 1999년 채취한 서울, 청주, 춘천의 대기입자 성분의 분석결과(Ro et al., 2002)를 보면 우리나라 도시대기 입자의 주요 구성원은 aluminosilicate,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  등의 토양기원 입자,  $NaNO_3$ 가 주종인 해양기원 입자, organic과 carbon-rich로 분류된 유기입자,  $(NH_4)_2SO_4$  등으로써 입자 크기에 따른 각 화학종의 분포비율은 시료마다 차이가 있음을 알 수 있었다. 서울 대기에

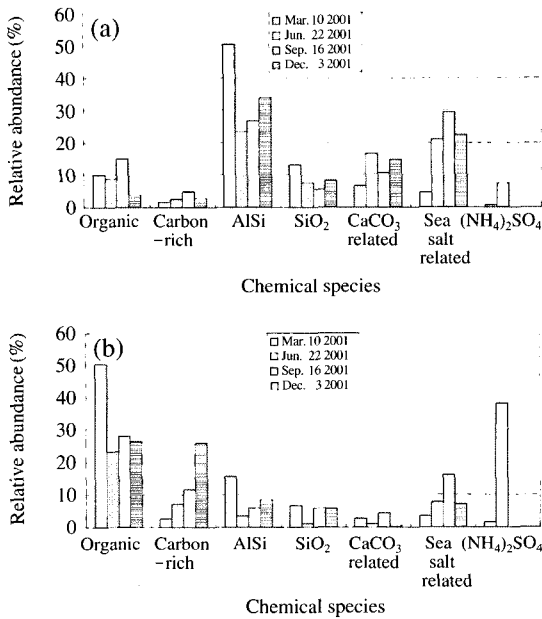


Fig. 7. Relative abundances of chemical species in the (a) coarse and (b) fine fractions for aerosol samples collected in Seoul.

서는 본 연구의 결과와 유사하게 타 도시에 비해 aluminosilicate 등의 토양기원 입자의 분포가 매우 컸고, 공업단지 부근에서 채취한 청주 대기시료는 미세입자 영역에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 유기입자보다 더 많은 분포를 보이는 등 대기환경에 따라서 화학종의 분포 비율에 차이가 있음을 알 수 있었다.

### 3.1 2001년 3월 10일 채취한 시료

2001년 3월 10일에 채취한 시료에서는(그림 1) AlSi, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, (Mg,Ca)CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), carbon rich, organic, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이 주로 발견되었다. 이 시료는 토양기원의 입자 분포가 전체의 52%로서 다른 시료에 비하여 토양입자의 분포가 큰데 이는 다른 시료들에 비해 상대적으로 해염기원의 입자들의 분포가 매우 작기 때문이다. AlSi이 차지하는 비율이 37%, SiO<sub>2</sub>는 약 10%를 차지하며 CaCO<sub>3</sub>가 반응한 입자들은 약 5%로 발견되었다. CaCO<sub>3</sub>는 다른 3개의 시료와는 다르게 상대적으로 적은 양이지만 1~5단까지 고르게 나타나고, 다른 시료에서는 거의 보이지 않는 CaSO<sub>4</sub>도 상당량 관찰되었다. CaSO<sub>4</sub>는 대기 중에서 CaCO<sub>3</sub>

가 SO<sub>x</sub>와 반응하여 생성된 것으로 사료된다(Ro *et al.*, 2002, 2001c). 해염기원의 입자들은 전체의 4%로서 17~30% 정도인 다른 시료들과 비교하면 매우 낮은 분포인데 이는 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 서해를 통해서 대기가 유입된 다른 측정일과는 달리 대기의 내륙을 통한 이동경로 때문인 것으로 생각된다. 해염기원 입자 중 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 일반적으로 nitrate와 혼합된 형태로 발견되는데, 이는 봄철 연료사용으로 인해 대기 중 SO<sub>x</sub>의 농도가 증가했기 때문으로 사료된다. 유기입자의 분포는 25%로서 다른 시료보다 큰 분포를 보이는데, 유기입자들은 화석연료 연소와 내연기관의 운행 등과 같은 인간의 산업 활동에 의해 생성된다는 것이 알려져 있고 유기입자의 탄소성분은 OC (organic carbon)로 carbon-rich의 탄소성분은 EC (elemental carbon)으로 구분할 수 있다. 특히 그림 7(b)에서 보는 바와 같이 이 날의 유기입자는 미세영역의 53%를 차지하며 큰 분포를 차지한다. 그림 1에 나타난 화학종 외에 MgCO<sub>3</sub> 입자나 Mg와 Ca가 혼재되어 있는 carbonate 입자가 많은 양은 아니지만 각각 1.8%, 1.4% 발견되었고, 반응한 해염입자로 보이는 (Na,Mg)NO<sub>3</sub>, (Na,Mg)SO<sub>4</sub>, (Na,Mg)(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>) 화학종, CaCO<sub>3</sub>가 반응하여 나타나는 Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>), MgCO<sub>3</sub>가 반응하여 나타나는 Mg(CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>), Mg(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), Mg(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), 그리고 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 이것이 반응한 입자들 등도 발견되었지만 낮은 비율이기 때문에 Others로 나타내었다.

### 3.2 2001년 6월 22일 채취한 시료

그림 2의 2001년 6월 22일 채취한 시료에서는 AlSi, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>), NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), (Na,Mg)NO<sub>3</sub>, (Na,Mg)(NO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>), organic, carbon-rich, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이 주로 발견되었다. AlSi의 경우, 시료들 중 가장 적은 16%를 차지했으며, SiO<sub>2</sub> 입자의 경우 조대영역에서는 8%로 나타나지만 미세영역에서는 1%만이 나타난다. CaCO<sub>3</sub>는 전체의 2%가 발견되었고, CaCO<sub>3</sub>와 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 혼재되어 있는 입자인 Ca(CO<sub>3</sub>,NO<sub>3</sub>) 또한 비슷하게 2%로 나타났는데, CaCO<sub>3</sub>보다 작은 크기로 분포하는 것으로 보아 CaCO<sub>3</sub>가 NO<sub>x</sub>와 대기 중에서 반응하는 것이 미세한 입자에서 더 쉽게 일어남을 알 수 있다(Ro *et al.*, 2002). 도시대기에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 입자는 주로 미세영역에서 발견되며 이 날의 시료에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 입자는

14% 발견되었는데, 이 입자는 대기 중 ammonia와  $\text{SO}_x$ 가 반응하여 생성된다는 것이 알려져 있다. 미세영역에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 함께 인위적 발생으로 알려져 있는 carbonaceous종은 전체의 26%를 차지하는데, 조대입자에서는 12%로 낮은 분포이지만 미세입자에서는 53%로 나타났다. 또한 이 시료에서는 해염입자가 반응한 것들이 약 27% 정도로 다량 발견되었는데, 그 종류는  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$  등이다. 이들의 개수 비율은 각각 전체의 11%, 5%, 4%, 5%, 3%인데, 다른 시료에서는 거의 나타나지 않는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 전체의 5%를 차지하였다. 소량 발견되어 Others로 분류된 화학종에는  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ,  $(\text{Mg}, \text{Ca})(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등이 있다.

### 3. 3 2001년 9월 16일 채취한 시료

2001년 9월 16일 채취한 시료에서는(그림 3 참조)  $\text{AlSi}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ , organic, carbon-rich 등이 발견되었다.  $\text{AlSi}$ 는 약 17% 발견되었는데 미세영역에서는 6%, 조대영역에서는 27%가  $\text{AlSi}$  입자였다. 대부분  $\text{AlSi}$ 과 함께  $\text{SiO}_2$ , 반응한  $\text{CaCO}_3$  등이 주 화학종인 토양기원의 입자는 전체의 32%로 발견되고,  $\text{SiO}_2$ 는 미세영역에서 6%, 조대영역에서 5%로 미세와 조대영역 모두에 고루 분포한다. 그리고 이 시료에서는  $\text{CaCO}_3$ 를 포함하여  $\text{CaCO}_3$ 가 반응하여 생성된 입자들이 약 9%로  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$  등이 발견되었는데 조대영역에서는 약 11%, 미세영역에서는 4% 정도를 차지하였다. Organic 입자는 전체에서 18%, carbon-rich 입자는 6% 정도 발견되었다. 특이한 점은 이 carbonaceous 입자들이 미세영역에서는 40%로 다른 시료들에 비해 높지 않은 편인데, 조대영역에서는 20%로 6~12%인 다른 시료들에 비하면 특별히 많은 비율로 나타난다는 것이다. 그리고 반응한 해염입자는 전체의 30%로서 4개의 시료 중 가장 많은 비율을 차지하는데, 6월 22일 시료와 마찬가지로 여러 종류의 입자가 조대입자에서는 30%와 미세입자에서는 16%로 고르게 발견되었다.  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ 가 시료 전체의 19%로 매우 높은 비율을 차지하고 있는데, 이는 앞서 말한 바와 같

이 재결정이 되기 전의 해염입자가 대기 중에서 반응을 한 것으로 생각되며,  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ 의 86%가 조대영역에서 발견되었다. 또한 이 해염기원 입자들 중 63%는  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ , 26%는  $\text{NaNO}_3$ 로서 해염기원 입자의 약 90% 정도가 nitrate 형태로 발견되었다. 반면에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 포함하는 입자는 드물게 발견되는데 이로부터 대기 중에서 해염입자와  $\text{NO}_x$ 와의 반응이  $\text{SO}_x$ 와의 반응보다 빠른 속도로 진행됨을 알 수 있다. Others로 포함된 입자들은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  입자들,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이나  $\text{TiO}_2$ 과 같은 금속산화물도 소수 존재한다.

### 3. 4 2001년 12월 3일 채취한 시료

2001년 12월 3일 시료에서(그림 4 참조) 주로 발견되는 화학종은  $\text{AlSi}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3)$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ , carbon-rich, organic 등으로써 다른 시료들과 비슷하다. 토양기원의 입자들은 전체의 43%로 발견되었는데, 이 중  $\text{AlSi}$ 이 26%,  $\text{SiO}_2$ 가 6%,  $\text{CaCO}_3$ 를 비롯해서  $\text{CaCO}_3$ 가 반응한 입자들은 6월 22일이나 9월 16일 시료와 비슷하게 11% 정도 발견되는데, 다른 시료에서는 거의 존재하지 않는  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ 와  $\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{NO}_3, \text{SO}_4)$ 가 각각 2%, 1% 나타나는 등 4개의 시료 중 가장 다양한 화학종이 발견되었다. Organic 입자가 11%, carbon-rich 입자가 6% 발견되었는데 이는 3월 10일 시료나 9월 16일 시료에 비하면 매우 적은 분포를 보인다. 하지만 미세입자 영역에서 두 가지를 합쳐 약 52%가 탄소 화합물인 것으로 보아 난방과 같은 인위적인 발생이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 해염기원 입자는  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{SO}_4)$  등과 같이 반응한 해염입자가 발견되었는데, 전체에서 22%의 비율로 나타나 3월 10일 시료를 제외한 다른 시료들과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 6월 22일 시료와 마찬가지로  $\text{NaNO}_3$ ,  $(\text{Na}, \text{Mg})\text{NO}_3$  등의 nitrate 입자가 해염기원 입자의 81%를 차지하고 나머지 19% 정도가 sulfate로 존재하였다. 이 시료 역시 다른 시료와 마찬가지로  $\text{AlSi}$ ,  $\text{SiO}_2$ , 반응한  $\text{CaCO}_3$ , 반응한 해염입자 등과 같은 자연 발생적 입자들은 조대영역에서 상대적으로 많이 발견되고, 주로 인위적 발생인 carbonace-



ous 입자들의 경우에는 미세영역에서 주로 발견되는 것을 알 수 있다. 또한  $\text{CaSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $(\text{Mg,Ca})\text{SO}_4$ ,  $(\text{Mg,Ca})(\text{CO}_3,\text{NO}_3)$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{Na,Mg})\text{Cl}$ ,  $\text{TiO}_2$  등의 화학종이 Others로 분류되었다.

#### 4. 결 론

Low-Z particle EPMA 단일입자 분석법을 이용하여 2001년 서울 대기입자의 크기에 따른 화학종의 개수분포 비율을 파악하였다. 서울 대기입자는 aluminosilicate,  $\text{SiO}_2$ , carbonaceous particle,  $\text{CaCO}_3$ 와 그 반응 생성물, 해염입자가 반응하여 생성된 nitrate 입자들,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  입자 등이 주종을 이루며, 대부분의 입자들이 한 가지 화학종이 아닌 두 가지 이상의 화학종이 혼재되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 서울 대기입자 중에서 가장 큰 분포를 차지하는 화학종은 aluminosilicate (16~37%),  $\text{SiO}_2$  (5~10%), 반응한  $\text{CaCO}_3$  (4~11%) 등의 토양기원입자로서 전체 입자의 25~52%를 차지하고 organic과 carbon-rich와 같은 carbonaceous 입자가 15~26%를 차지하였다. 해염기원의 입자의 분포는 5~30%로서 측정일에 따른 편차가 큰데, 이는 풍향 및 풍속과 같은 기후 인자에 따라 변동이 큼을 알 수 있었다. 입자 크기에 따른 각 화학종의 분포를 살펴보면 조대영역에서는 aluminosilicate,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  화학종과 같은 토양기원의 입자와 해염기원의 자연발생적 입자들이 주로 발견되었고, 인위적 발생의 유기입자와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 미세영역에서 주로 발견되었다.

본 연구 결과는 서울 대기입자를 각 계절별로 1회씩 수집하여 분석한 것이므로, 서울 대기입자의 평균적인 특성을 나타낸다고 할 수 없다. 그러나 low-Z particle EPMA 단일입자 분석방법을 이용하여 서울 대기 중에 구체적으로 어떠한 화학종이 분포하고 있는지, 또한 발견된 각 화학종은 어떠한 크기 범위로 대기 중에 부유하는지 등을 구체적으로 파악할 수 있었다. 일반적으로 전량분석을 하게 되면 대기입자 구성원의 분포를 질량농도로 나타내므로, low-Z particle EPMA 분석에 의한 입경별 각 화학종의 개수분포비율과 입자 개수농도를 이용하여 각 화학종의 입자를 입경별 중량농도로 변환하는 방안을 연구 중이다. 이 연구결과로 향후 전량분석에 의한 연구결

과와 단일입자 분석에 의한 결과가 상호 보완적으로 대기입자에 대한 물리·화학적 정보를 자세히 제공할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 기초과학연구 지원사업(KRF-2002-015-CS0063)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

김미현, 박상근, 백성욱(2002) 대도시 교통밀접지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.

김진영, 김영성, 김용표(1999) 서울·수도권 지역 주요 대기 오염물질 배출원 자료 현황 분석, 한국대기환경학회지, 15(6), 813-826.

김혜경, 노철연(2003) Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis 분석법을 이용한 해안인근 지역의 대기 입자 분석, 한국대기환경학회지, 19(5) 503-513.

신은상, 최민규, 선우 영, 정용삼(2002) 서울지역의 PM10 중 미량원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.

오진만, 김득수(2001) 군산지역 부유분진의 계절적 농도변화와 화학적 조성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 17(6), 475-485.

정창훈, 전영신, 최병철(2003) OPC(광학적 입자 계수기)로 측정된 2001년 서울지역 에어로졸의 입경 분포, 한국대기환경학회지, 19(5), 515-528.

Buseck, P.R., D.J. Jacob, M. Pösfai J. Li, and J.R. Anderson (2000) Minerals in the Air : an environmental perspective, International Geology Review, 42, 577-593, 2000.

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.

Lee, B.K., N.Y. Jun, and H. Kim (2004) Comparison of particulate matter characteristics before, during, and after Asian dust events in Incheon and Ulsan, Korea., Atmos. En-viron., 38, 1535-1545.

Osan, J., I. Szaloki, C.-U. Ro, and R.V. Grieken (2000) Light

- Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA. *Mikrochim. Acta*, 132, 349-355.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM<sub>2.5</sub> particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea. *Atmos. Environ.*, 38, 1459-1471.
- 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. 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., K.Y. Oh, J. Osan, J. Hoog, A. Worobiec, and R. Van Grieken (2001c) Heterogeneity Assessment in Individual CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> Particles Using Ultrathin Window Electron Probe X-ray Microanalysis, *Analytical Chemistry*, 73, 4574-4583.
- 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.K. Kim, and R. Van Grieken (2004) An Expert System for Chemical Speciation of Individual Particles Using low-Z Electron X-ray Microanalysis Data, *Anal. Chem.*, 76, 1322-1327.
- Rosenfeld, D., Y. 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, *Geophysical Research Letters*, 29(22), doi : 10. 1029/2002GL016055.
- Schwartz, J. (1996) Air pollution and hospital admissions for respiratory disease, *Epidemiology*, 7, 20-28.
- 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 Development, *X-ray Spectrom.*, 23, 278-285.