



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

제주도 강수 중 유기물질의 월별  
분포 특성과 침적량에 관한 연구

제주대학교 대학원

지구해양과학과

이 민 영

2019 년 12 월



제주도 강수 중 유기물질의 월별 분포 특성과 침적량에 관한 연구 이 민 영

2019



# 제주도 강수 중 유기물질의 월별 분포 특성과 침적량에 관한 연구

지도교수 김 태 훈

이 민 영

이 논문을 이학 석사학위 논문으로 신청함

2019 년 12 월

이민영의 이학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장           송 상 근           ①

위 원           문 재 홍           ①

위 원           김 태 훈           ①

제주대학교 대학원

2019 년 12 월

# The monthly distributions and depositional fluxes of organic matter in precipitation of Jeju Island

Min-young Lee

(Supervised by professor Tae-Hoon Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master  
of Science

December 2019

This thesis has been examined and approved.

.....  
Thesis director, Sang-Keun Song, Prof. of Earth Marine Sciences

.....  
Jae-Hong Moon, Prof. of Earth Marine Sciences

.....  
Tae-Hoon Kim, Prof. of Earth Marine Sciences

Date 2019. 12.

Department of Earth and Marine Sciences  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

## 목 차

목차 .....	i
List of Figures .....	ii
List of Tables .....	iv
Abstract .....	v
1. 서론 .....	1
2. 재료 및 방법 .....	7
2.1 연구지역 .....	7
2.2 연구방법 및 시료 분석 .....	9
3. 결과 및 고찰 .....	13
3.1 제주도 강수 중 유기탄소의 농도 .....	13
3.2 제주도 강수 유기탄소의 역궤적 분석을 통한 이동경로 추정 .....	20
3.3 제주도 강수의 광학적 특성 .....	24
3.4 제주도 강수 중 유기탄소와 유색용존유기물질의 침적량 .....	31
4. 요약 및 결론 .....	39
참고문헌 .....	42

## List of Figure

<b>Fig. 1.</b> A significant role of Atmospheric Organic Matter. ....	4
<b>Fig. 2.</b> Schematic illustration of Atmospheric Organic Matter. ....	5
<b>Fig. 3.</b> Rainwater Organic Carbon as a part of the Global Carbon Cycle. ....	6
<b>Fig. 4.</b> Location of the study site in Jeju, South Korea. ....	8
<b>Fig. 5.</b> Schematic diagram showing the procedures for determine of DOC and POC using HTO method. ....	12
<b>Fig. 6.</b> The monthly volume-weighted average concentration of DOC during the sampling period. ....	16
<b>Fig. 7.</b> The monthly volume-weighted average concentration of POC during the sampling period. ....	17
<b>Fig. 8.</b> The monthly volume-weighted average concentration of OC during the sampling period. ....	18
<b>Fig. 9.</b> The monthly proportion of VWA DOC and POC. ....	19
<b>Fig. 10.</b> 72h HYSPLIT air mass backward trajectories for precipitation in Jeju during 2018-2019. The precipitation events are categorized to three regimes: Asian continental (a), Marine (b), and Local (c). The frequency (expressed as percentage of total number of events) and average concentrations (VWA± SD) for each regime are also shown. ....	21
<b>Fig. 11.</b> The seasonal air mass backward trajectories. ....	22
<b>Fig. 12.</b> Excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) contour plots of each component determined by using the parallel factor analysis (PARAFAC) model. ....	25
<b>Fig. 13.</b> The monthly TFI during the sampling period. ....	26
<b>Fig. 14.</b> PARAFAC components :%C1, %C2, %C3, %C4, %C5. ....	27
<b>Fig. 15.</b> Correlations between intensity of Component 1 and Component 2, Component 3, Component 4 in individual precipitation samples collected during the sampling period. ....	28
<b>Fig. 16.</b> Correlation between concentration of DOC and Anthropogenic component, Component 5 in individual precipitation samples collected during the sampling period. ....	29

**Fig. 17.** The monthly variations of wet depositional DOC flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional DOC flux are presented in line and scatter plot. .... 32

**Fig. 18.** The monthly variations of wet depositional POC flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional POC flux are presented in line and scatter plot. .... 33

**Fig. 19.** The monthly variations of wet depositional FDOM flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional FDOM flux are presented in line and scatter plot. .... 36



## List of Tables

<b>Table. 1.</b> The monthly number of the samples. ....	11
<b>Table. 2.</b> Comparison of DOC and POC concentration and Flux .....	34
<b>Table. 3.</b> Three types of clusters of air mass backward trajectories. ....	35
<b>Table. 4.</b> The monthly PARAFAC component (C1-C5), wet depositional fluxes of CDOM. ....	37

## Abstract

In order to evaluate the distributions and fluxes of organic matter in the atmosphere, particulate organic carbon (POC) and dissolved organic carbon (DOC) were measured in Jeju Island, Korea, from January to December 2018. The concentrations of POC and DOC were in the range of 0.62-1567  $\mu\text{M}$  (AVG = 76  $\mu\text{M}$ , volume-weighted average (VWA) = 36  $\mu\text{M}$ ) and 14.8-991  $\mu\text{M}$  (AVG = 102  $\mu\text{M}$ , VWA = 53  $\mu\text{M}$ ), respectively. The highest concentration of POC and DOC were found in January 2018. This result seems to be associated with incomplete combustion of fossil-fuel during winter. According to back-trajectories (HYSPLIT model), the groups consist of events with air mass originated from the continent of asia (40%), ocean (51%), and local (9%). The colored dissolved organic matter (CDOM) components were characterized using the parallel factor analysis (PARAFAC) model. C1, C2, C3, and C4 were characterized anthropogenic sources such as humic-like substances and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), and C5 was characterized natural sources such as protein-like. The VWA DOC concentrations were positively correlated with anthropogenic component ( $R^2 = 0.75$ ) and natural component ( $R^2 = 0.7$ ). Atmospheric DOC in Jeju seems to be originated from anthropogenic and natural sources. The monthly wet depositional fluxes of POC and DOC at Jeju varied from 0.01-1.23  $\text{mmol cm}^{-2} \text{month}^{-1}$  and 0.24-1.31  $\text{mmol cm}^{-2} \text{month}^{-1}$ , respectively. The highest flux of POC was found in March due to the highest concentration of POC, and that of DOC was observed in September owing to the highest amount of precipitation. The lowest flux of POC was found in July due to the lowest concentration of POC, and that of DOC was observed in November, owing to the lowest amount of precipitation. The annual flux of POC was relatively higher than that in other regions, while the annual flux of DOC was relatively lower than that in other regions. The monthly wet depositional fluxes of CDOM at Jeju

varied from 0.4-7.6  $\mu\text{g QS month}^{-1}$ . The highest flux of CDOM was found January, while the lowest flux of CDOM was found December. The annual fluxes of CDOM was  $28 \times 10^{12} \mu\text{g QS yr}^{-1}$  and relatively lower than other sources such as Changjiang river, and organic sediments diffusion. In order to understand the behavior of organic matter in the atmosphere, extensive studies are necessary in the future over greater time-scale using various chemical tracers.

## 1. 서론

대기 중 유기물질은 지구 기후에 영향을 미칠 수 있는 복사강제력에 영향을 주고 대류권내의 오존 생산력과 구름 알베도에도 영향을 미친다. 또한 구름 응결 핵 증가, 강수의 산성도와 영양 상태가 제한적인(미생물의 생산 활동에 제한적인) 환경에서는 직접적인 유기물 유입원이 된다. 이 뿐만이 아니라 가시 문제와 인간의 건강에도 문제를 일으키기도 한다. 이렇듯 대기유기물질은 흔하지만 생지화학적이며 중요한 물질이다. (Seitzinger and Sanders, 1999; Seitzinger et al., 2003; Chung et al., 2012; Mladenov et al., 2010.) (Fig. 1.)

이러한 대기유기물질들은 두 가지의 다른 형태로 발생된다. 첫 번째는 primary organic aerosol (POA)이며 다른 하나는 secondary organic aerosol (SOA)이다. POA는 유입원으로부터 직접적으로 배출되어 대기로 유입된 유기물질을 말하며 예로는 대기 중으로 증발되는 휘발성유기화합물과 먼지와 황사, 동물, 꽃가루, 식생, 화산 폭발, 산불, 해염 등에 의한 자연적·생물학적 유입원이 있고 화석연료의 연소, 바이오매스 연소, 산업 공장, 자동차 매연 등의 인위적인 유입원이 있다 (Hallaquist et al., 2009; Gorzelska et al., 1997; Kenne et al., 1984; Mazurek et al., 1991; Novakov et al., 1993; Facchini et al., 1999; Seitzinger and Sanders, 1999). SOA는 대기로 방출된 POA가 광화학적 반응에 의해 변환된 2차의 유기화합물이다. SOA는 가스의 형태로도 변환되기도 하는데 이렇게 생성된 가스는 CO나 CO<sub>2</sub>의 형태로 변환되기도 한다(Kanakidou et al., 2005; Wozniak et al., 2012). 대기유기물질의 주된 제거 경로는 눈, 안개, 비와 같은 습식침적(wet deposition)과 공기괴(airmass)와 같이 건조된 상태로 장거리 운송되는 부유물 등이 제거되는 건식침적(dry deposition)이 있다. 침적되는 양을 100%라 가정하였을 때, 선행연구들에 의하면 습식침적에 의한 제거가 60%, 건식침적에 의한 제거가 40%이며 (Kanakidou et al., 2012), 습식침적 된 유기물의 90%가 수용성의 특성을 가지고 있는 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)형태이고 나머지의 10%는 입자성 유기탄소(Particulate Organic Carbon, POC)의 형태이다(Fig. 2.).

전 세계의 유기탄소 플럭스에 관한 선행연구를 살펴보면, 대기로부터 습식 침적되는 유기탄소의 플럭스는 306-580 Tg C yr<sup>-1</sup>의 범위를 보이며 그중에 용존 유기물은 276-522 Tg C yr<sup>-1</sup>로 대부분을 차지한다. 대기로부터 침적되는 유기탄소는 육지와 해양으로 유입이 되는데 육지에서는 186-276 Tg C yr<sup>-1</sup>의 용존유기탄소와 19-28 Tg C yr<sup>-1</sup>의 입자성유기탄소가 침적이 되고, 해양의 경우 90-246 Tg C yr<sup>-1</sup>의 용존유기탄소와 9-25 Tg C yr<sup>-1</sup>의 입자성유기탄소가 유입된다(Willey et al., 2000; Kanakidou et al., 2012; Wang et al., 2015; Lavorivska et al., 2016). 하지만 전지구적 습식침적 플럭스 계산은 오직 40개의 지역에서 진행이 되었고 아프리카와 오세아니아의 경우 1개 지역의 플럭스만 존재하고 아시아의 경우 대부분의 연구가 중국에서 진행되었다(Willey et al., 2000, Kanakidou et al., 2012; Wang et al., 2015; Lavorivska et al., 2016). 중국과 같이 화석연료 사용이 높고 대기로부터 유출되는 황사나 먼지의 양이 많은 지역에서는 유입되는 입자성유기탄소의 농도가 비교적 높다고 보고되었다(Gioda et al., 2008, Pan et al., 2010, Wang et al., 2016) (Fig. 3.).

유색용존유기물질(Colored Dissolved Organic Matter, CDOM)은 가시광선부터 UV파장의 빛을 흡수하는 유기물질이며 유해한 자외선을 흡수하지만 과할 시에는 광합성을 방해하기도 하는 특징을 가지고 있다. CDOM은 특정한 파장을 방출해서 파장을 받는 세기를 측정하여 그에 따른 파장 범위의 피크로 유기물의 기원을 파악할 수 있게 한다. 또한 이러한 물질들은 지배적으로 육상에서 기원이 되고 다양한 광화학 반응을 통해 유기물질들의 생물 이용가능성에도 영향을 미친다. 또한 용존유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)들이 뚜렷한 광학 특성을 보이기 때문에 CDOM이 해양에서는 DOM과 DOC를 나타내는 지표로 사용되어왔고(Kim et al., 2017) DOC가 유기물의 정량적인 분석이라면 CDOM은 유기물의 정성적인 분석에 용이한 것으로 알려져 있다(Coble, 2007).

하지만 이러한 탄소에 의한 기후변화에 대한 기존의 선행연구들을 보면 아직 까지도 대부분이 이산화탄소의 농도와 농도의 변화량, 요인에 관한 연구이다. 또한, 기존의 연구결과와 다르게 대기 중의 DOC와 POC의 농도나 플럭스에 관한 연구는 선행연구와 비교하였을 때 아주 미미하다. 특히나 국내에서는 Yan Ge (2015)와 Cha (2017)의 서울과 울진의 선행연구는 있지만 다른 지역의 연구는 없

다. 제주도의 지역 위치 특성상 동아시아국가의 중심에 존재하고 있고 제주도는 자체 에어로졸 발생이 다른 지역보다 적기 때문에 공기괴의 경로에 따른 유기물의 기원을 상대적으로 정확하게 확인 할 수 있고 그에 따른 아시아국가의 대기질을 비교 할 수 있는 장점을 가지고 있는 지역이다.

이 연구의 목적은 제주도의 강수 내의 유기물의 유기탄소를 측정하여 유기물의 정량적인 양을 산출하고 공기역학적 분석을 통하여 유기탄소의 기원과 그 기원(위치)에 따른 농도 변화를 확인하고 유색용존유기물을 분석하여 기원(위치)에 따른 유기물의 정성분석(유기물의 배출기원)을 통해 유기물의 배출 기원이 무엇인지를 알아내고자 한다.

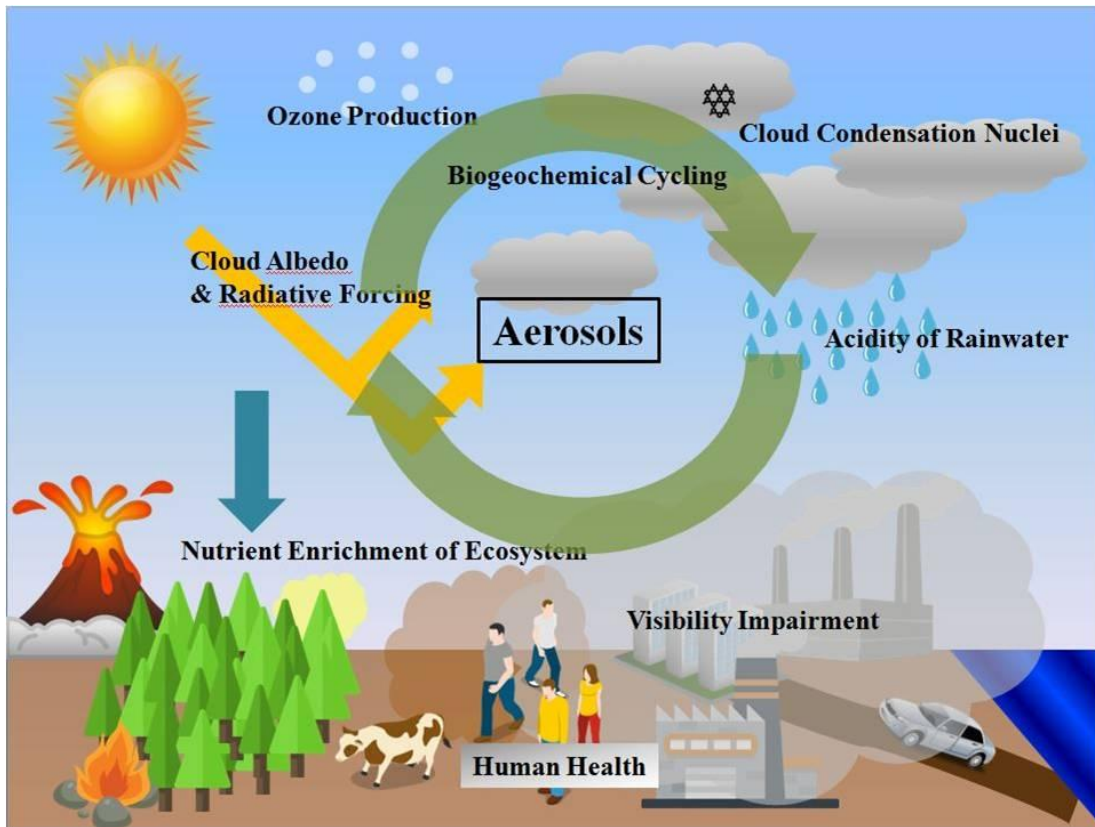


Fig. 1. A significant role of Atmospheric Organic Matter.

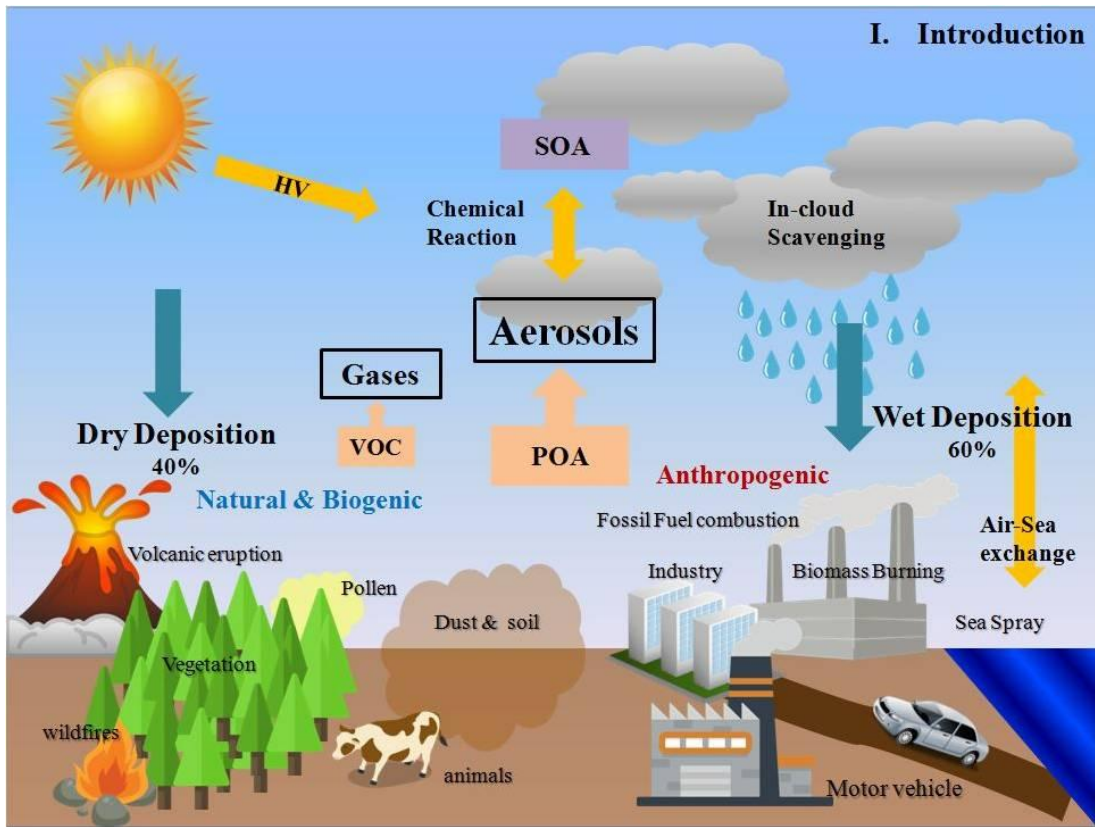


Fig. 2. Schematic illustration of Atmospheric Organic Matter.



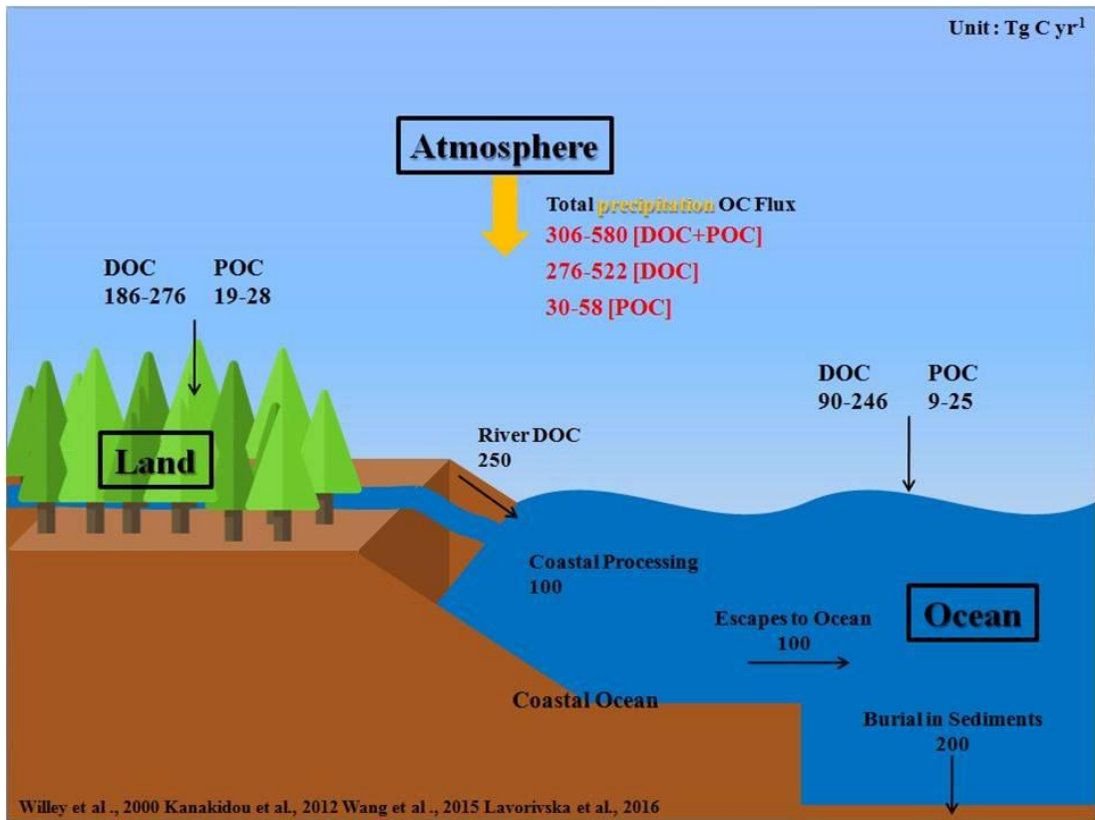


Fig. 3. Rainwater Organic Carbon as a part of the Global Carbon Cycle.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 연구지역

제주도는 한반도의 남쪽부분에 위치하였으며 사면이 바다로 둘러싸여 있고 약 1,830 km<sup>2</sup> 크기로 약 1,950 m의 한라산이 중앙에 존재하는 대한민국에서 가장 큰 화산섬이다. 연평균 강수량은 1500 mm로 다우지 중 한 지역이며 지각이 다공성의 특성을 가진 현무암과 조면암으로 이루어져있어 지표수가 부족하며 대부분의 하천이 건천의 형태로 존재한다.

제주도는 다른 지역과 달리 인위적인 요인들로부터 자체적으로 배출되는 물질이 상대적으로 적다는 지역성 특성을 가지고 있다. 또한 해양성 열대기단과 대륙성 열대기단의 영향을 받고 있으며 봄과 가을에는 주기적으로 화남지방에서 이동해 오는 기압골의 영향을 받는 경우가 많으며 남서몬순과 장마와 태풍의 영향을 제일 먼저 받는 곳이기도 하다(기상청).

시료 채취가 진행된 장소는 제주대학교 해양과학대학 3호관 옥상(북위 33°27'25.7", 동경 126°33'50.2")으로 제주도의 한라산과 가까운 중앙에 위치하여있고 도심과는 떨어져서 위치해 있다. 이런 특징으로 제주도내로부터 발생하는 유기물질의 유입이 덜해 도외에서 유입되는 유기물질을 확인할 수 있다(Fig. 4).

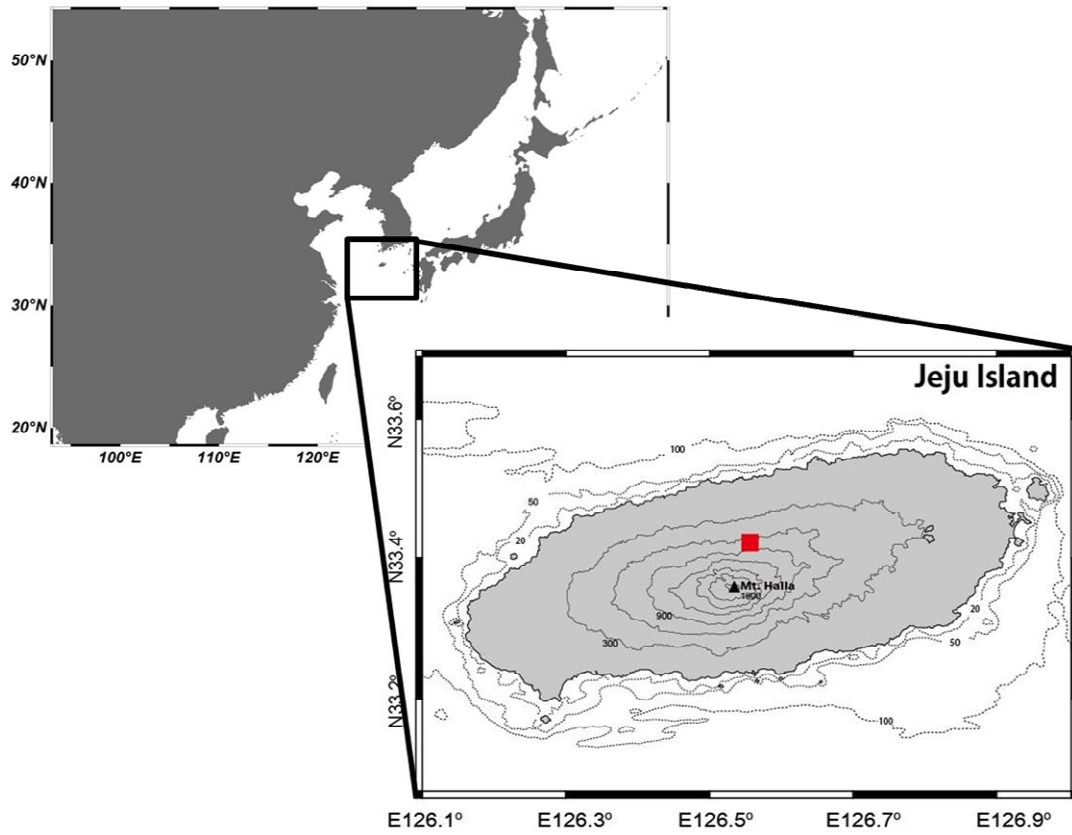


Fig. 4. Location of the study site in Jeju, South Korea.

## 2.2 연구방법 및 시료분석

본 연구는 2018년 1월부터 12월까지 강수 시에 해양과학대학 3호관 옥상에서 이루어졌다. 시료는 강수가 시작 된 후 그칠 때까지 azlon사의 2L polypropylene 비이커를 이용하여 채취 하였고 유기물질 제거를 위해 약산으로 세척 후 사용하였다. 바람에 의한 먼지와 시멘트 가루 등의 유입을 막기 위해 책상을 두고 그 위에 비이커를 설치하였다. 부득이하게 강수시간을 못 맞출 때엔 선행연구에서 제시한 건식 침적(Dry deposition)에 의한 영향이 적은 6시간을 기준으로 미리 설치해두거나 수거하는 방법을 통해 최대한 건식침적의 영향을 줄이려고 하였다(Cha 2017). 기상청에 따르면 제주도의 연평균 강수량은 약 1500 mm이고 2018년의 누적 강수량은 약 1298 mm로 다른 해보다는 비교적 적은 양이 내렸다. 하지만 제주대학교는 제주도에서 산간지역에 속해 기상청 누적강수량보다 많은 양의 강수가 내렸고 그 결과 138%되는 약 1791 mm의 강수시료를 채취하였다. 총 시료는 48개로 눈이 8개, 비는 40개를 차지하였다. 가장 많은 시료 채취 횟수는 1월이며 1월의 경우 9개의 시료를 채수하였고 그 중 8개의 시료가 눈이었다. 횟수가 가장 적은 달은 10월과 11월이며 각각 2개의 시료가 채수 되었다(Table. 1).

DOC, POC, CDOM을 분석하기 위해 시료는 수거 시 500°C에서 5시간 precombusted 된 GF/F filter paper (Whatman 0.7  $\mu\text{m}$ )를 이용하여 여과하였다. DOC의 경우 마찬가지로 precombusted 된 유리 앰플에 20 ml 채수 후 미생물 활동 억제제를 위해 염산을 20  $\mu\text{L}$ 를 첨가하여 pH를 2 이하로 낮춘 후 입구를 토치로 녹여 마감하여 실온에 보관하였다. POC는 여과하는데 사용되었던 GF/F filter paper를 페트리 디쉬에 넣어 분석 전까지 냉동 보관하였다. CDOM은 여과된 강수 시료를 앰버 바틀에 30 ml 채수 후 냉장 보관하였다.

강수 시료의 DOC는 Shimadzu사의 TOC-V<sub>CPH</sub> 장비의 고온 산화법을 이용해 측정하였고 아세트아닐리드(acetanilide) 용액을 이용하여 standard용액을 제조하여 농도에 따른 검정곡선을 그려 표준화 하였다. 또한 마이애미 대학교에서 제조하는 DOC 표준물질인 DSR와 비교하여 5% 이내의 오차 범위를 보여 측정한 값의 신뢰도를 확인하였다(Fig. 5).

POC는 Thermo Scientific사의 CHNS analyzer를 이용하였고 측정 전 냉동해두었

던 시료를 오븐에 건조하여 수분을 제거하고 데시케이터(Desiccator)에서 24시간 동안 훈증(fumigation)하여 입자성무기탄소를 제거하였다. DOC와 마찬가지로 고온연소법을 이용하여 측정하였고 Sulfanilamide와 L-Cystine 시약에 따른 검정곡선을 이용해 탄소의 무게(mg)를 계산하여 강수의 부피(L)로 나누어 농도를 구하였다(Fig. 5).

CDOM의 형광분석은 SINCO사의 FluoroMate FS-2의 scan mode로 시료의 형광세기(Intensity)를 측정하였다. 시료는 250-400 nm 범위의 excitation wavelength에서 5 nm 간격으로, 250-500 nm 범위의 emission wavelength에서 2 nm 간격으로 측정하였고, 석영 셀에 시료를 담아 기계에 넣어 분석하였다. 바탕 값의 보정과 라만 산란 피크의 제거를 위해 De-Ionized water의 형광세기를 측정하였고, 초당 카운트 단위로 표현되는 측정값은 Quinine sulfate 용액을 EX/EM = 350/450 nm에서 측정하여 ppb QSU로 변환해 주었다. 그렇게 나온 값은 MATLAB의 Savitsky-Goray filter법을 이용하여 보정하고 들뜸-방출 매트릭스(excitation-emission matrix, EEMs)로 표현하였다.

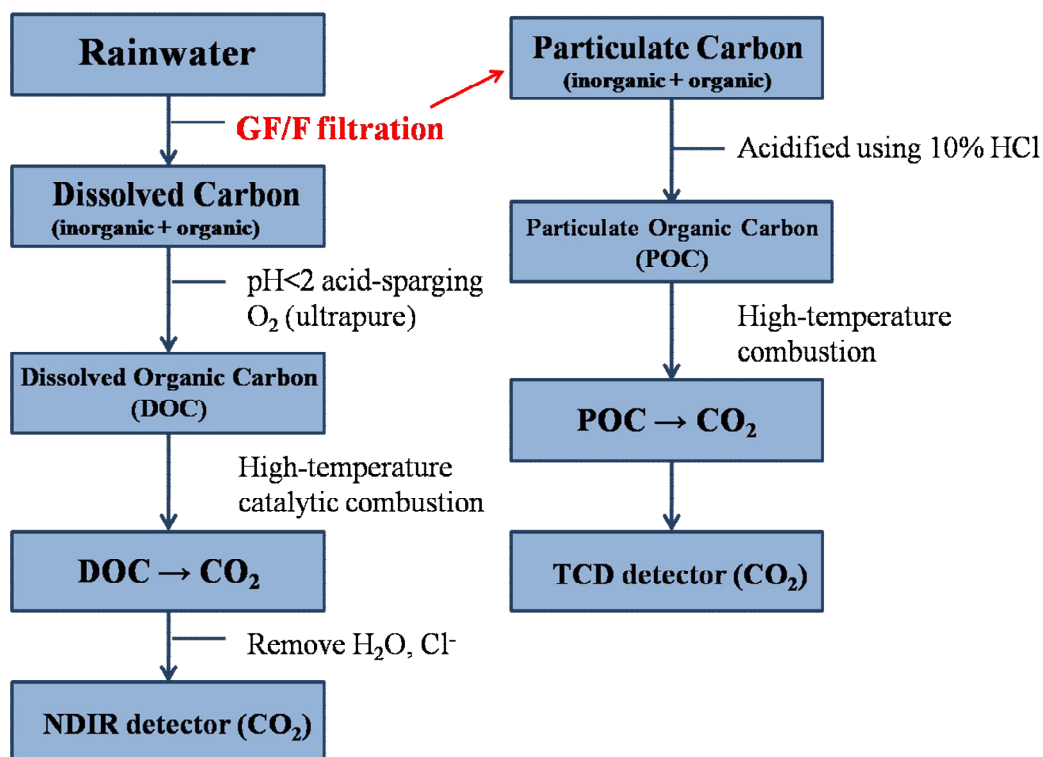
DOC와 POC의 농도는 강수량에 의한 희석을 normalize하기 위해 부피가중평균 (Volume Weighted Average, VWA)으로 계산하였다. VWA는 월별로 계산이 되었고 각 시료의 농도에 당시의 강수량을 곱해준 후 한 달 치 시료의 합을 한 달 누적 강수량으로 나눠서 구하였다. DOC, POC, CDOM의 습식 침적 플럭스는 각각의 농도에 강수량을 곱한 후 단위 면적당 침적되는 양으로 계산하였다.

강수 시료에 대한 공기과 이동 경로는 공기과 역궤적 분석을 통하여 계산되었다.

역궤적 분석은 미 국립 해양 대기청(NOAA)에서 개발한 Air Resources Laboratory의 Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT)-4모델(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT/php>)과 Global Data Assimilation System (GDAS) 데이터(<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>)를 사용하여 계산하였다. 습식 침적과 In-cloud 과정에 큰 기여도를 보일 가능성이 있는 해발고도 500m에서 강수 발생 72시간 전부터 시작되도록 설정하였다(Walker et al., 2000; Avery et al., 2006; Yan and Kim, 2012).

**Table. 1.** The monthly number of Sample

	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
#	9	3	5	3	4	5	4	4	3	2	2	4



**Fig. 5.** Schematic diagram showing the procedures for determine of DOC and POC using HTCO method.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제주도 강수 중 유기탄소의 농도

강수 중 DOC의 농도는 15  $\mu\text{M}$ 에서 992  $\mu\text{M}$ 의 범위를 보였다(Fig. 6.). 강수 중 POC의 농도는 0.6  $\mu\text{M}$ 에서 1567  $\mu\text{M}$ 의 범위를 보였다(Fig. 7.). 강수 중 유기탄소의 농도는 강수량에 따른 희석을 평준화(normalized)하기 위해 부피가중평균(volume-weighted average, VWA)으로 계산했다. VWA는 다음과 같이 계산된다.

$$VWA = \sum_{i=1}^n C_i \times P_i / \sum_{i=1}^n P_i,$$

여기서 C는 각각 샘플의 농도를 나타내며, P는 각각 샘플의 강수량을 나타낸다. 해당 달의 샘플 각각의 농도와 강수량을 곱해준 후 누적강수량을 나누어준다. 그렇게 계산된 1월부터 12월까지 DOC의 농도는 135  $\mu\text{M}$ , 37  $\mu\text{M}$ , 35  $\mu\text{M}$ , 42  $\mu\text{M}$ , 78  $\mu\text{M}$ , 24  $\mu\text{M}$ , 33  $\mu\text{M}$ , 43  $\mu\text{M}$ , 55  $\mu\text{M}$ , 45  $\mu\text{M}$ , 78  $\mu\text{M}$ , 70  $\mu\text{M}$ 를 보였다(Fig. 6.). POC의 농도는 110  $\mu\text{M}$ , 66  $\mu\text{M}$ , 43  $\mu\text{M}$ , 66  $\mu\text{M}$ , 4.8  $\mu\text{M}$ , 1.5  $\mu\text{M}$ , 2.5  $\mu\text{M}$ , 14  $\mu\text{M}$ , 13  $\mu\text{M}$ , 1.6  $\mu\text{M}$ , 24  $\mu\text{M}$ , 22  $\mu\text{M}$ 를 보였다. DOC의 VWA 농도는 53  $\mu\text{M}$ 를 보였고, POC의 VWA 농도는 36  $\mu\text{M}$ 을 보였다. DOC와 POC는 1월에 가장 높은 농도를 보였고 6월에 가장 낮은 농도를 보였다(Fig. 7.). 1월을 포함한 겨울의 높은 OC의 농도는 화석연료의 높은 사용량 때문이라고 보여진다. 또한 동아시아의 특성상 겨울에는 육지로부터 부는 육풍이 불기 때문에 높은 화석 연료의 사용과 더불어 중국으로부터 유입되는 바람에 의해 더 높은 농도가 나왔을 것이라 보여진다. DOC는 가장 높은 달의 농도와 가장 낮은 달의 농도 차가 약 6배 정도 나지만 POC는 가장 높은 달의 농도와 가장 낮은 달의 농도 차가 무려 약 11배이다.



11월부터 2월까지 계절적인 차이와 공기의 유입경로가 비슷한 기간 중 강수의 유형에 따른 침적효과를 확인하기 위해 눈(n=9)과 비(n=10)의 유기탄소 농도를 비교하였다. 겨울철 DOC의 경우 VWA 농도는 눈에서 105  $\mu\text{M}$ , 비에서 62  $\mu\text{M}$ 를 보였고, POC의 경우 VWA 농도는 눈에서 110  $\mu\text{M}$ , 41  $\mu\text{M}$ 로 DOC와 POC 둘다 눈에서 비에 비해 침적효과가 큰 것을 확인 할 수 있었다. Cha (2017)의 연구에 의하면 서울에서 눈과 비에 의한 침적효과를 비교했을 때 DOC는 본 연구와는 다르게 눈에서 142  $\mu\text{M}$ , 비에서 186  $\mu\text{M}$ 로 차이가 크지 않았지만, POC는 눈에서 110  $\mu\text{M}$ , 비에서 53  $\mu\text{M}$ 로 눈에 의한 세정효과가 높은 것으로 확인되었다. 제주도에서는 DOC와 POC 둘다 큰 영향을 미치며 그에 따라 강수형태가 9번 중 눈의 횟수가 8번이었던 1월에 DOC와 POC의 농도가 높게 나타났다고 추측할 수 있다.

총유기탄소(total organic carbon, TOC) (DOC + POC)의 농도는 1월에 245  $\mu\text{M}$ , 2월에 103  $\mu\text{M}$ , 3월에 78  $\mu\text{M}$ , 4월에 108  $\mu\text{M}$ , 5월에 83  $\mu\text{M}$ , 6월에 26  $\mu\text{M}$ , 7월에 35  $\mu\text{M}$ , 8월에 57  $\mu\text{M}$ , 9월에 68  $\mu\text{M}$ , 10월에 47  $\mu\text{M}$ , 11월에 102  $\mu\text{M}$ , 12월에 93  $\mu\text{M}$ 을 보였다(Fig. 8.). TOC 또한 1월에 가장 높고 6월에 가장 낮은 농도를 보였고 대부분의 달에서 POC의 농도가 DOC보다 낮지만 2월, 3월, 4월에는 POC의 농도가 DOC의 농도보다 높게 나타났다.

선행 연구를 살펴보면 습식침적에 의한 DOC와 POC의 비율은 9대 1 정도라고 알려져 있지만, 제주도 강수 중 VWA DOC와 POC 농도의 비율을 보면 11월부터 4월까지 POC의 비율이 11월에 24%, 12월에 24%, 1월에 45%, 2월에 64%, 3월에 55%, 4월에 61%의 비율을 보인다(Fig. 9.). 그러한 선행연구의 한계점은 인위적인 화석연료의 연소와 흙먼지의 유입이 그다지 많지 않은 지역에서 측정된 자료라는 것이다(Likens et al., 1983; Raymond, 2005; Willey et al., 2000). 인위적인 화석연료의 연소와 흙먼지로부터의 유기탄소 유입이 있는 지역에서는 DOC의 농도의 정확한 측정을 위해 여과지가 필요할 만큼 POC의 농도가 높았다(Gioda et al., 2008; Pan et al., 2010; Willey et al., 2000). 특히나 제주도는 2017년 기준 세계 국가별 석탄 사용량에서 1위를 차지하고 고비사막을 포함하여 약 264  $\text{km}^2$  (한국 국토 면적의 27배)가 사막으로 이루어진 중국의 우측에 위치하고 있으며 해당 연구지역의 11월부터 2월까지인 겨울철엔 중국에서부터 불

어오는 바람에 의해 많은 양의 POC가 유입이 되었을 것이라 판단되어 다른 계절에 비해 상대적으로 높은 POC 비율을 보였을 것이라 추측된다. 또한 제주도의 봄철엔 제주도에 중국의 고비사막으로부터 불어오는 황사가 강해져 높은 POC 분포를 보인다. 또한 제주대학교의 위치적인 특성상 반경 5 km내에 삼나무 숲이 존재하고 있어서 삼나무로부터 배출되는 꽃가루로 인해 POC의 농도가 추가적으로 높게 나왔다고 추측이 된다. 삼나무의 꽃가루는 2월부터 배출되어 4월에 최고조를 보인다. 이러한 이유 때문에 2월, 3월, 4월에 높은 비율을 보일 것이라 추측이 된다. 특히나 꽃가루의 경우 비슷한 자연적 기원인 황사와 비교하였을 때, 선행연구에 의하면 황사가 일어났을 때의 POC 농도는  $78 \mu\text{M}$ 이며, 꽃가루가 발생하였을 때는  $206 \mu\text{M}$ 의 농도를 보였다 (Cha, 2017). 따라서 샘플링 장소인 제주대학교의 위치적인 특성을 무시 할 수 없을 것이라 보여진다.

다른 국가 간의 유기탄소 농도분포를 비교해보면, 중국 북부지역에서는 DOC와 POC 각각의 농도는  $214 \pm 29 \mu\text{M}$ ,  $57 \mu\text{M}$ , 브라질의 Riveirao Preto에서 DOC의 농도는  $158 \pm 17 \mu\text{M}$ , Araraguara에서는  $261 \pm 61 \mu\text{M}$ , Piracicaba에서는  $79 \mu\text{M}$ , 아마존에서는  $138 \mu\text{M}$ 의 농도 분포를 보였다. 또한 미국의 펜실베이니아에서 DOC 농도는  $61 \mu\text{M}$ 를 보였고, wilmington north carolina에서는 DOC의 농도가  $114 \mu\text{M}$ , POC의 농도는  $11 \mu\text{M}$ 를 보였다. DOC의 경우 산업활동이 많고 인위적인 배출량이 많은 지역인 중국과 브라질에서 더 높게 나왔다. 하지만 POC의 경우 대부분의 선행연구가 이루어지지 않았고 DOC와 마찬가지로 배출량이 많은 지역에서의 농도가 더 높음을 확인할 수 있었다 (Pan et al., 2010; Coelho et al., 2008; Lara et al., 2001; Williams et al., 1997; Iavorivska et al., 2017; Willey et al., 2000).

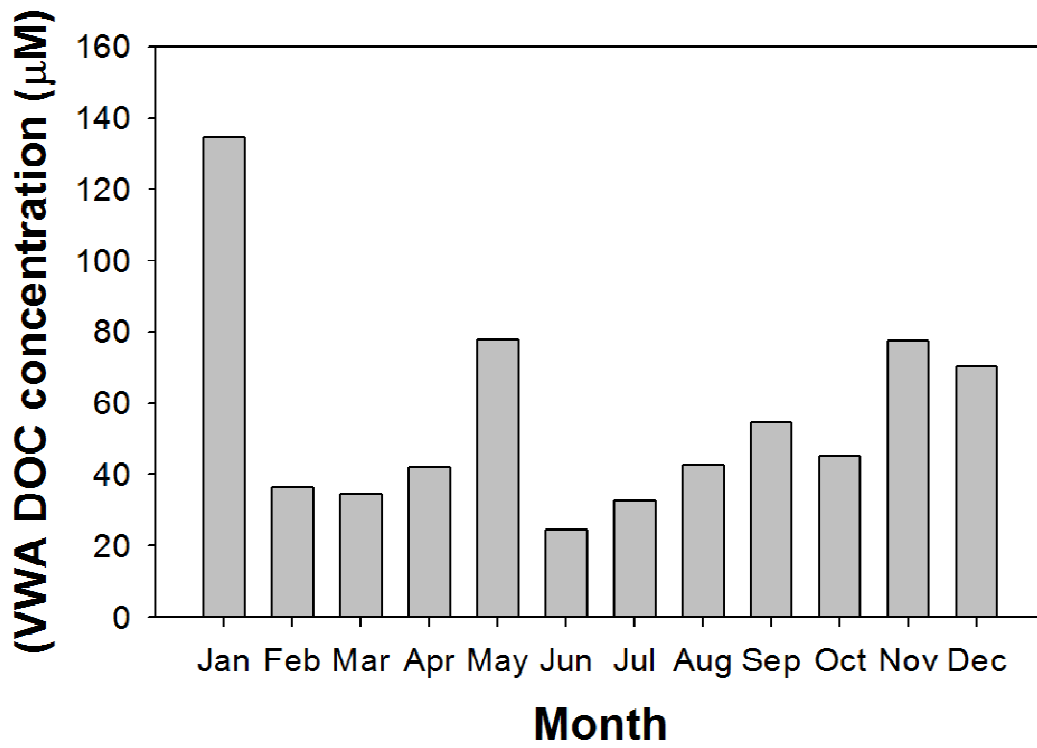


Fig. 6. The monthly volume-weighted average concentration of DOC during the sampling period.

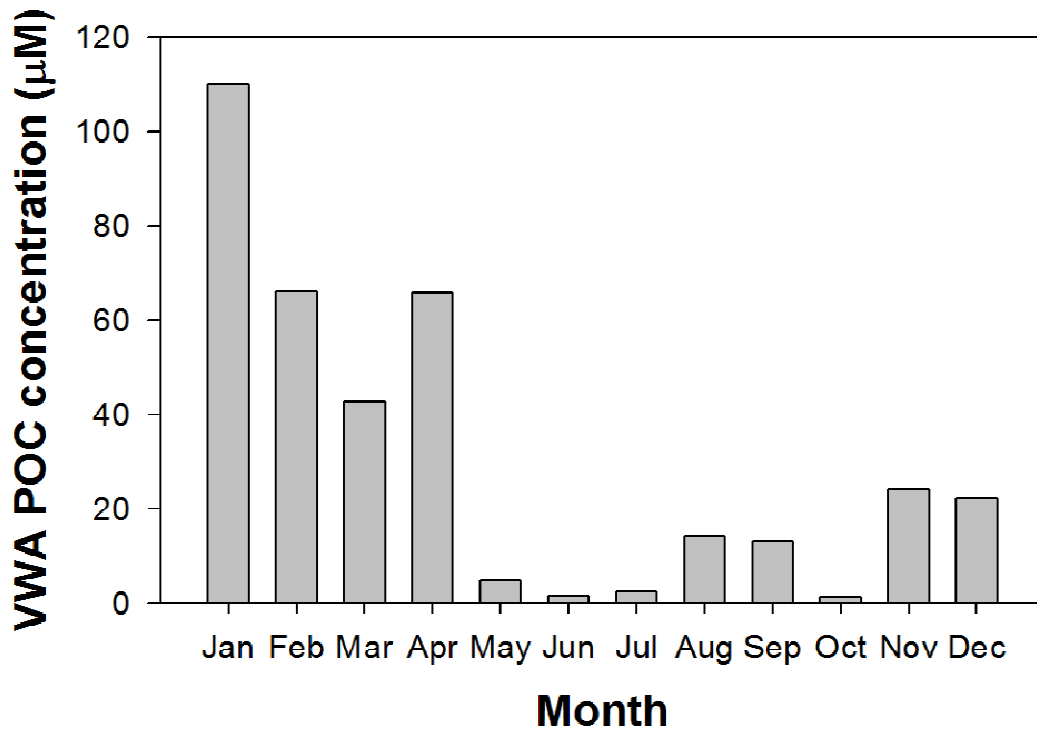
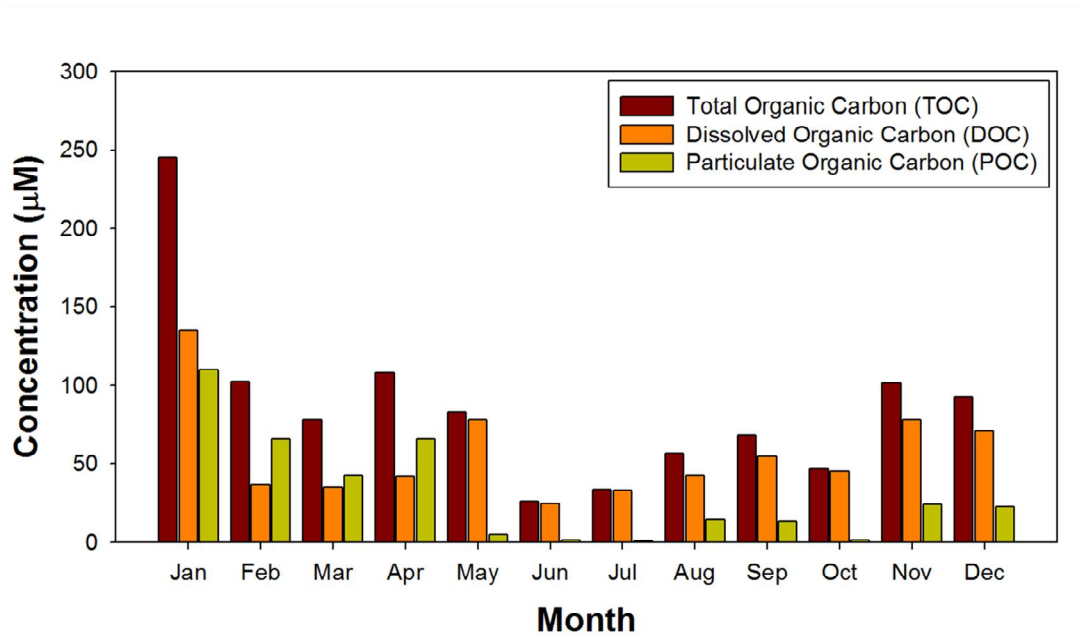


Fig. 7. The monthly volume-weighted average concentration of POC during the sampling period.



**Fig. 8.** The monthly volume-weighted average concentration of OC during the sampling period.

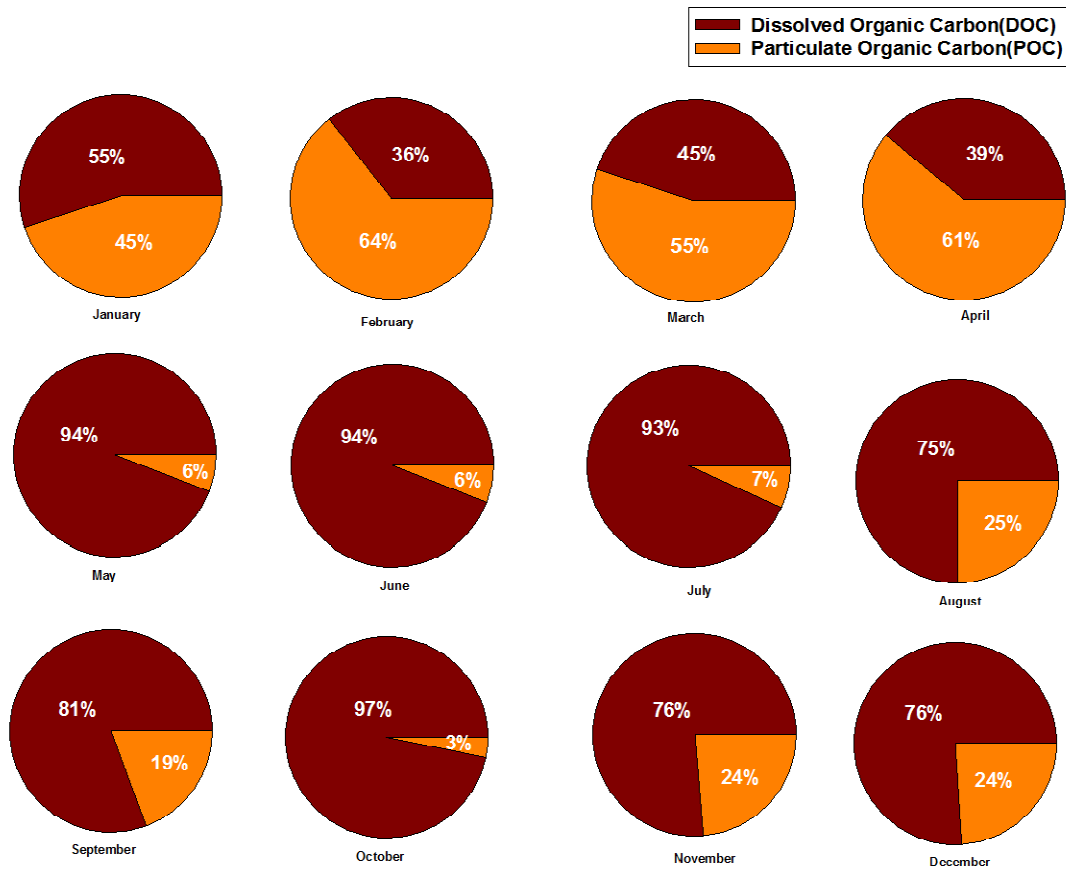


Fig. 9. The monthly proportion of VWA DOC and POC.

### 3.2. 제주도 강수 유기탄소의 역궤적 분석을 통한 이동경로 추정

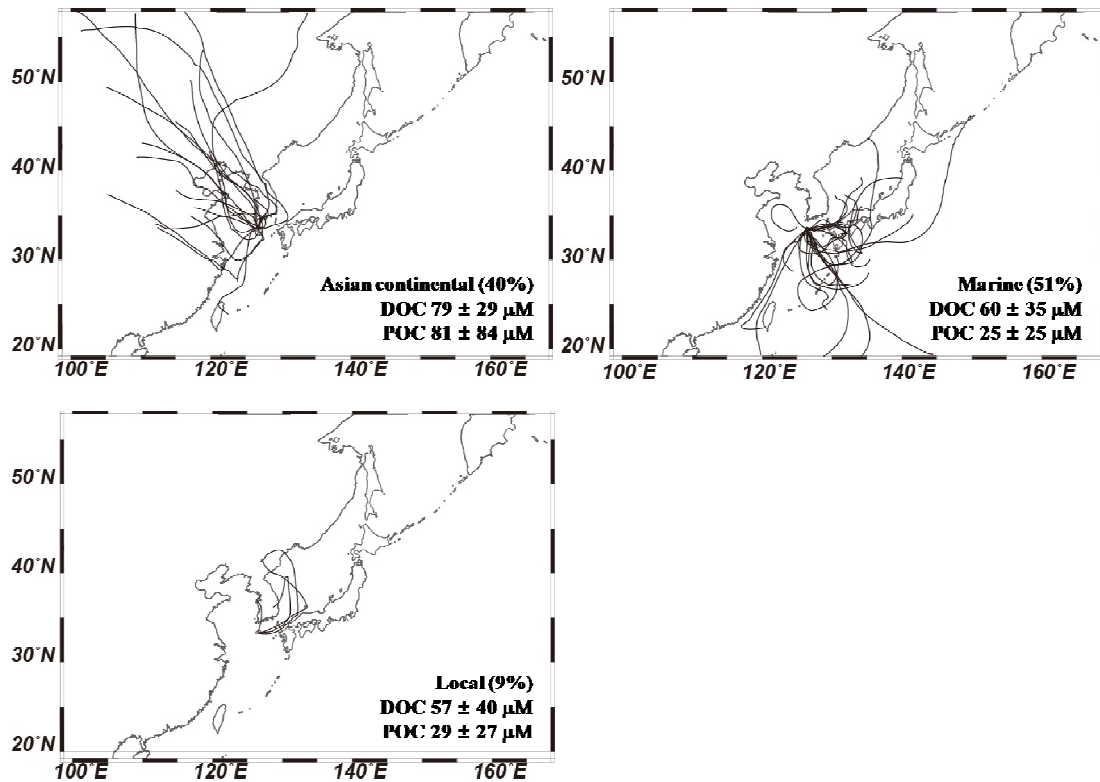
모든 강수에 대해서 유기탄소에 영향을 주는 요인의 기원을 보기 위해 공기와 이동 경로를 분석하였고 모든 역궤적 경로는 3가지로 분류되었다. 첫 번째 경로는 중국, 몽골, 러시아가 있는 서쪽과 북서쪽으로부터 불어오는 공기궤로 전체 강수 중 40%를 차지했고 두 번째 경로는 해양으로부터 유입되는 공기궤로 전체 강수 중 51%를 차지했으며, 마지막으로 세 번째 경로는 한국과 연안에서 유입되는 공기궤로 전체 강수 중 9%를 차지했다 (Fig. 10.). 각각의 경로의 DOC 농도는 79  $\mu\text{M}$ , 60  $\mu\text{M}$ , 57  $\mu\text{M}$ 를 보였고, POC 농도는 81  $\mu\text{M}$ , 60  $\mu\text{M}$ , 29  $\mu\text{M}$ 를 보였다. DOC, POC는 첫 번째 경로에서 가장 높은 농도를 보였고 두 번째 경로에서 가장 낮은 농도를 보였다.

역궤적 경로 각각의 농도 분포를 확인했고 계절별로 역궤적 경로를 확인해본 결과, 봄철(3월-5월) 총 12번의 강수 중 첫 번째 경로가 6번, 두 번째 경로가 5번, 세 번째 경로가 1번으로 확인 되었다. 여름철(6월-8월) 총 13번의 강수 중 첫 번째 경로가 0번, 두 번째 경로가 11번, 세 번째 경로가 2번이며, 가을 철(9월-11월) 총 6번의 강수 중 첫 번째 경로가 2번, 두 번째 경로가 3번, 세 번째 경로가 1번이며, 겨울철(12월-2월) 총 16번의 강수 중 첫 번째 경로가 13번, 두 번째 경로가 3번, 세 번째 경로가 0번으로 나타났다(Fig. 11.). 가장 높은 OC 농도를 보인 겨울철과 가장 낮은 농도를 보인 여름철을 비교하였을 때, 겨울철은 대부분이 고농도의 특징을 가진 첫 번째 경로가 우세하였으며, 여름철은 저농도의 특징을 가진 두 번째 경로가 우세한 것을 확인 할 수 있다.

위와 같은 역궤적 분석을 통해 겨울철에는 유기탄소 배출이 많은 중국과 같은 지역에서부터 불어오는 공기궤로부터 많은 양의 유기탄소가 유입이 됐을 것이라 보여지며, 그에 따라 강수 중의 유기탄소 농도도 높을 것이라 보여진다. 봄철엔 중국으로부터 불어오는 경로의 횟수가 6번으로 중국발 황사의 유입에 영향을 미쳤고 높은 POC 농도에 영향을 미쳤을 것이라 보인다. 여름철엔 겨울철과 비교하였을 때 유기탄소의 농도가 낮은 해양으로부터 공기궤가 유입되어 낮은 유기

탄소 농도를 보였을 것이라 추측이 된다.





**Fig. 10.** 72h HYSPLIT air mass backward trajectories for precipitation in Jeju during 2018-2019. The precipitation events are categorized to three regimes: Asian continental (a), Marine (b), and Local (c). The frequency(expressed as percentage of total number of events) and average concentrations (VWA± SD) for each regime are also shown.

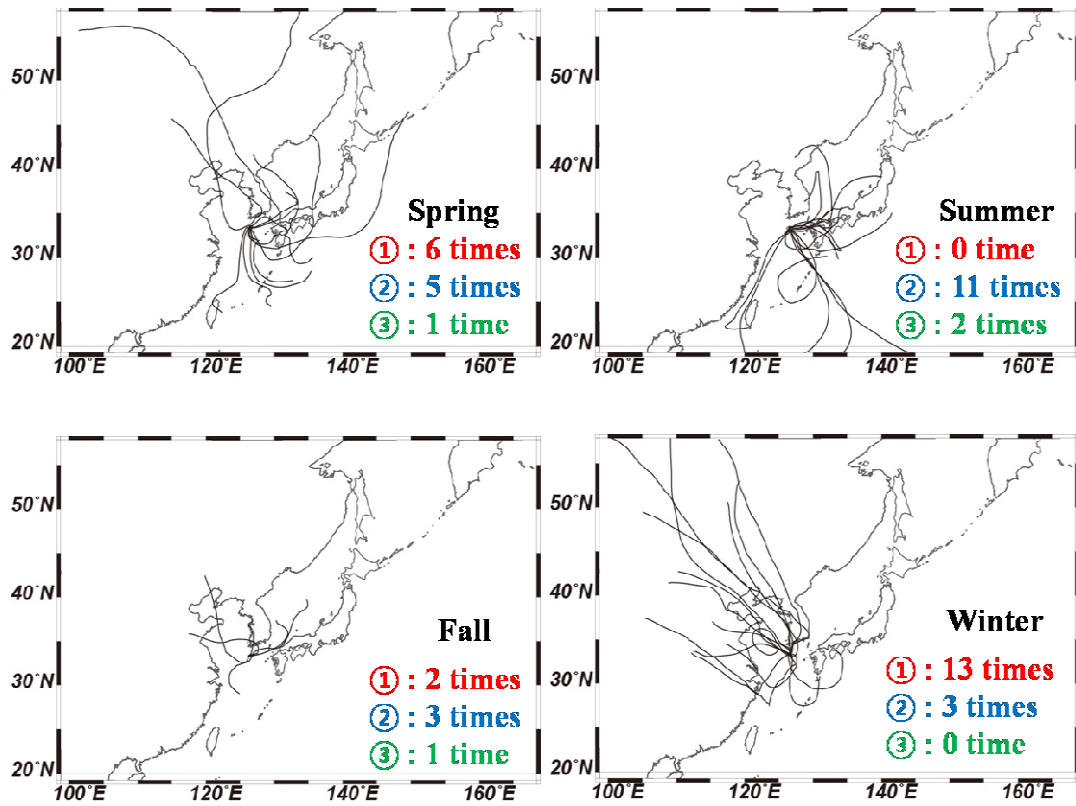


Fig. 11. The seasonal air mass backward trajectories: (1) Asian continental, (2) Marine, and (3) Local.

### 3.3. 제주도 강수의 광학적 특성

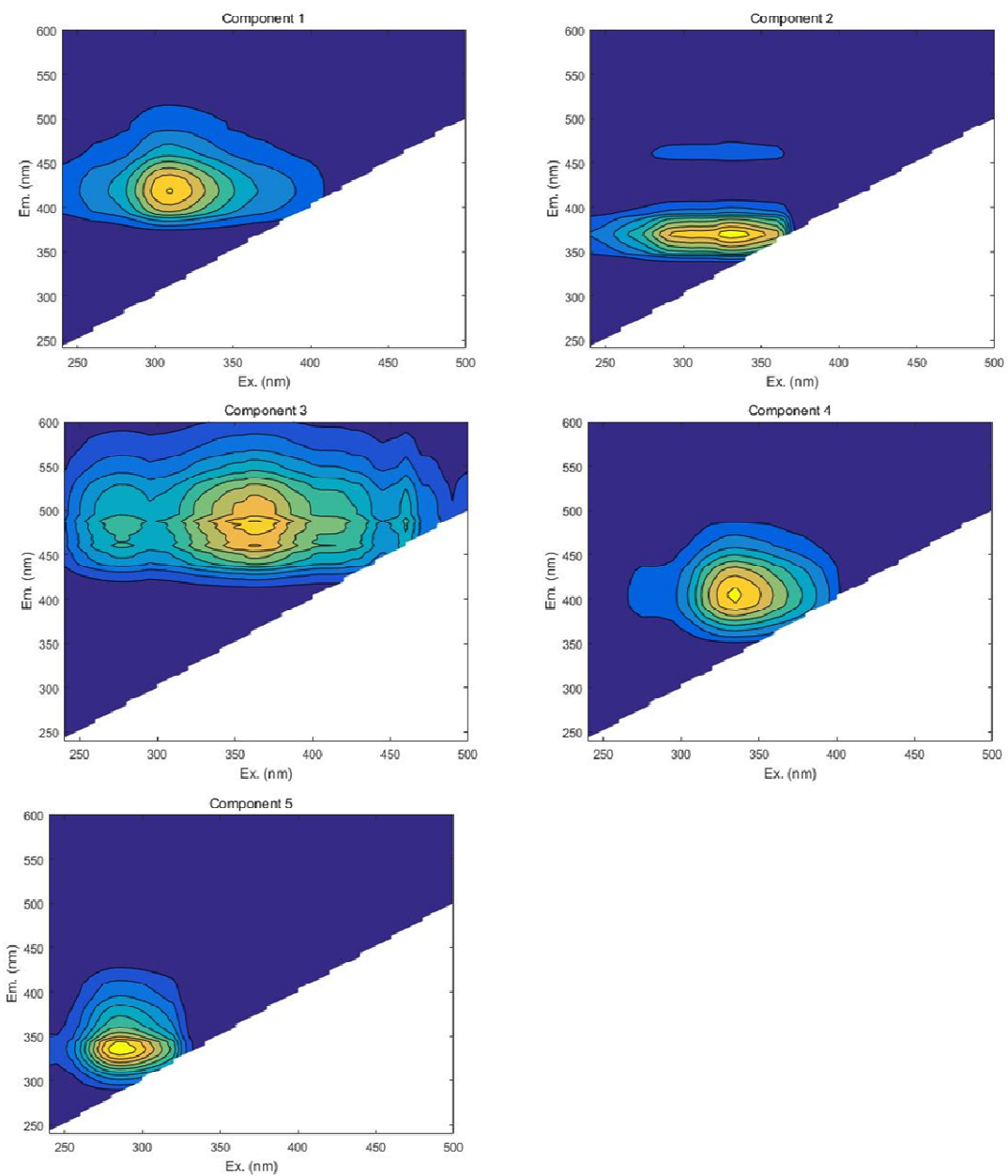
PARAFAC 모형으로 EEM을 분류한 결과, 5개의 components (C1, C2, C3, C4, C5)로 구분되었다(Fig. 12.). C1은 excitation/emission이 310nm/360nm에서 강한 피크를 보이며 폐수 및 농업유출로 인한 인위적인 휴믹계 물질(peak M)으로 추정되며, C2는 excitation/emission이 330nm/368nm에서 강한 피크를 보이며 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 중에서도 석탄을 고온건류할 때 부산물로 생기는 검은 유상액체인 콜타르에서 채취되는 Pyrene으로 추정된다. 이러한 PAHs는 지속성 오염물질로 자연적으로는 분해가 잘되지 않으며 오랫동안 대기, 토양 혹은 수중 환경에 존재하고 발암물질이며 생물섭취 시 악영향을 미친다(Ferretto et al., 2013). C3는 excitation/emission이 360nm/480nm에서 강한 피크를 보이며 육상 기원의 휴믹계 물질로 방향성이 높은 물질(peak C)로 추정된다. C4는 excitation/emission이 360nm/488nm에서 강한 피크를 보이며 C2와 마찬가지로 PAHs로 추정된다. C5는 excitation/emission이 285nm/336nm에서 강한 피크를 보이며 단백질계열의 물질(peak T)로 추정된다(Coble, 2007).

각각의 component의 세기(intensity)를 합한 값이 총형광강도 (total fluorescence intensity, TFI)이며 2-44 ppb QSU의 범위를 보였다. 월별 TFI를 보면, 1월에 44 ppb QSU, 2월에 15 ppb QSU, 3월에 6 ppb QSU, 4월에 5 ppb QSU, 5월에 6 ppb QSU, 6월에 2 ppb QSU, 7월에 4 ppb QSU, 8월에 3 ppb QSU, 9월에 4 ppb QSU, 10월에 12 ppb QSU, 11월에 11 ppb QSU, 12월에 16 ppb QSU를 보였다. TFI는 1월에 가장 높았으며, 6월에 가장 낮았다(Fig. 13.). TFI 또한 유기탄소와 마찬가지로 겨울철에 화석연료의 연소 등과 같은 인위적인 활동으로 인해 유기물질들이 중국으로부터 다량 배출되고 공기체를 통해 유입이 되면서 높은 세기를 보였을 것이라 보여진다. 또한 여름철에는 해양으로부터 공기체가 유입되기 때문에 낮은 세기의 TFI를 보인다.

인위적인 물질로 추정되는 C1, C2, C3, C4의 상관관계를 살펴보면, C1과 C2, C3는 좋은 양의 상관관계( $R^2 = 0.98$ ,  $R^2 = 0.87$ )를 보이고 C1과 C4는 다른 component보다는 상대적으로 낮은 상관관계( $R^2 = 0.5$ )를 보인다(Fig. 15.). 따라서 C1, C2, C3, C4는 인위적인 물질로 서로 비슷한 물질로 추정되며, 반대로 C5는 자연적인 물질로 추정이 된다.

월별 C1은 11-48%의 범위를 보였으며 겨울철에 높은 범위를 차지하였고 여름철에 비교적 낮은 범위를 차지하였다. C2는 3-33%의 범위를 보였고, C3는 1-10%의 범위를 보였고, C4는 0-35%의 범위를 보였다. C2, C3, C4 또한 C1과 비슷하게 겨울철에 높은 범위를 차지하였고 여름철에는 비교적 낮은 범위를 차지하였다. C5는 11-60%의 범위를 보였지만, 다른 component와는 다르게 겨울철에 낮고 여름철에 높은 범위를 보였다(Fig. 14.). C1을 비롯하여 C2, C3, C4는 인위적인 물질의 유입으로 인한 것으로 겨울철의 화석연료와 같은 인위적인 오염물질들의 사용 증가로 인해 여름철보다 겨울철의 형광 강도와 비율이 높을 것이라 보이며, C5는 전체적인 형광 강도는 여름철이 겨울철에 비해 낮지만 비율은 여름철이 높았다. 이는 C5는 해양의 식물플랑크톤으로부터 배출이 되며, 여름철 해양에서 불어오는 공기계로 인해 높은 형광광도를 보인다 추측된다.

DOC 농도에 따른 component를 보기 위해, DOC와 인위적인 component (C1+C2+C3+C4), 단백질계 물질(C5)의 상관관계를 살펴보았다. DOC와 인위적인 component는 좋은 양의 상관관계( $R^2 = 0.75$ )를 보였고 DOC와 단백질계 물질 또한 좋은 양의 상관관계( $R^2 = 0.7$ )를 보였다(Fig. 16.). 따라서 DOC는 인위적인 난분해(refractory)한 특성을 가지며 단백질계로 분해가 잘 되는(labile) 특성을 가진다고 추정된다.



**Fig. 12.** Excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) contour plots of each component determined by using the parallel factor analysis (PARAFAC) model.

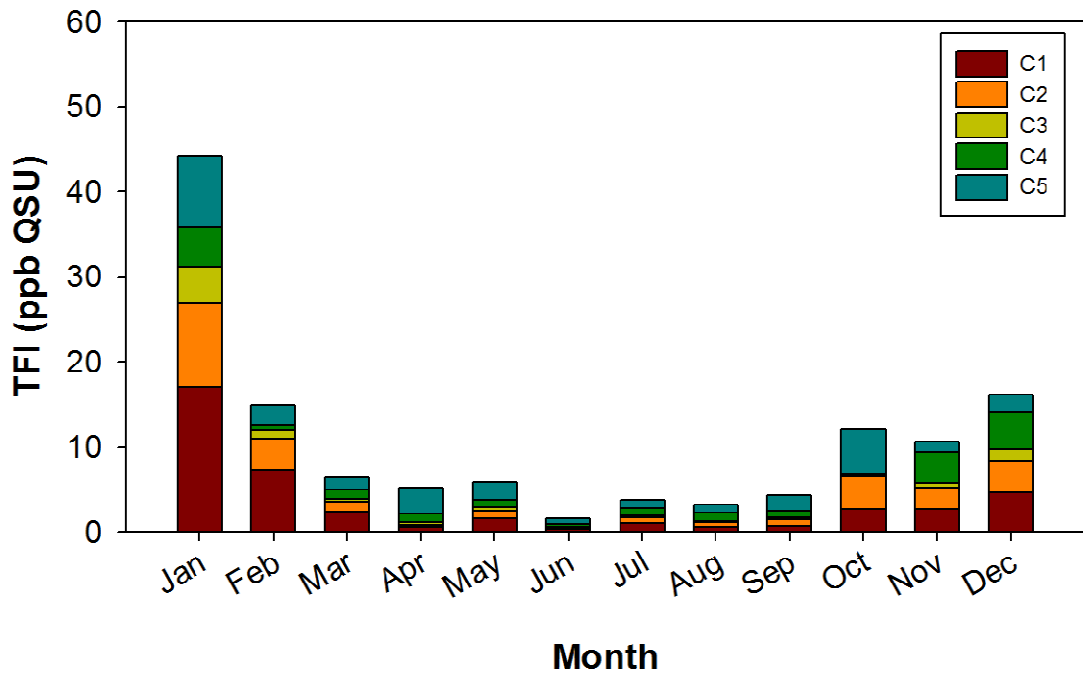


Fig. 13. The monthly TFI during the sampling period.

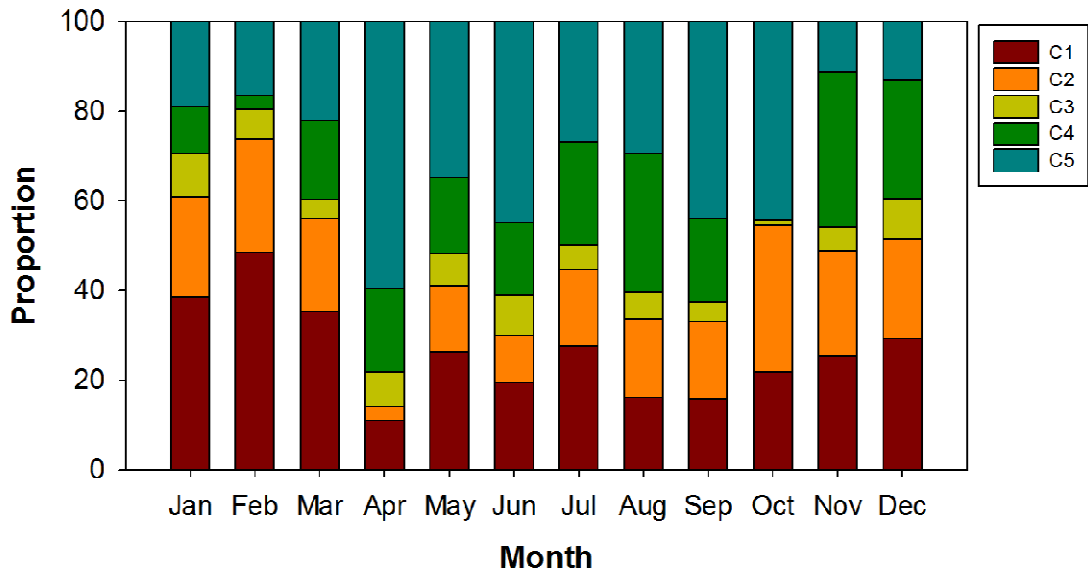
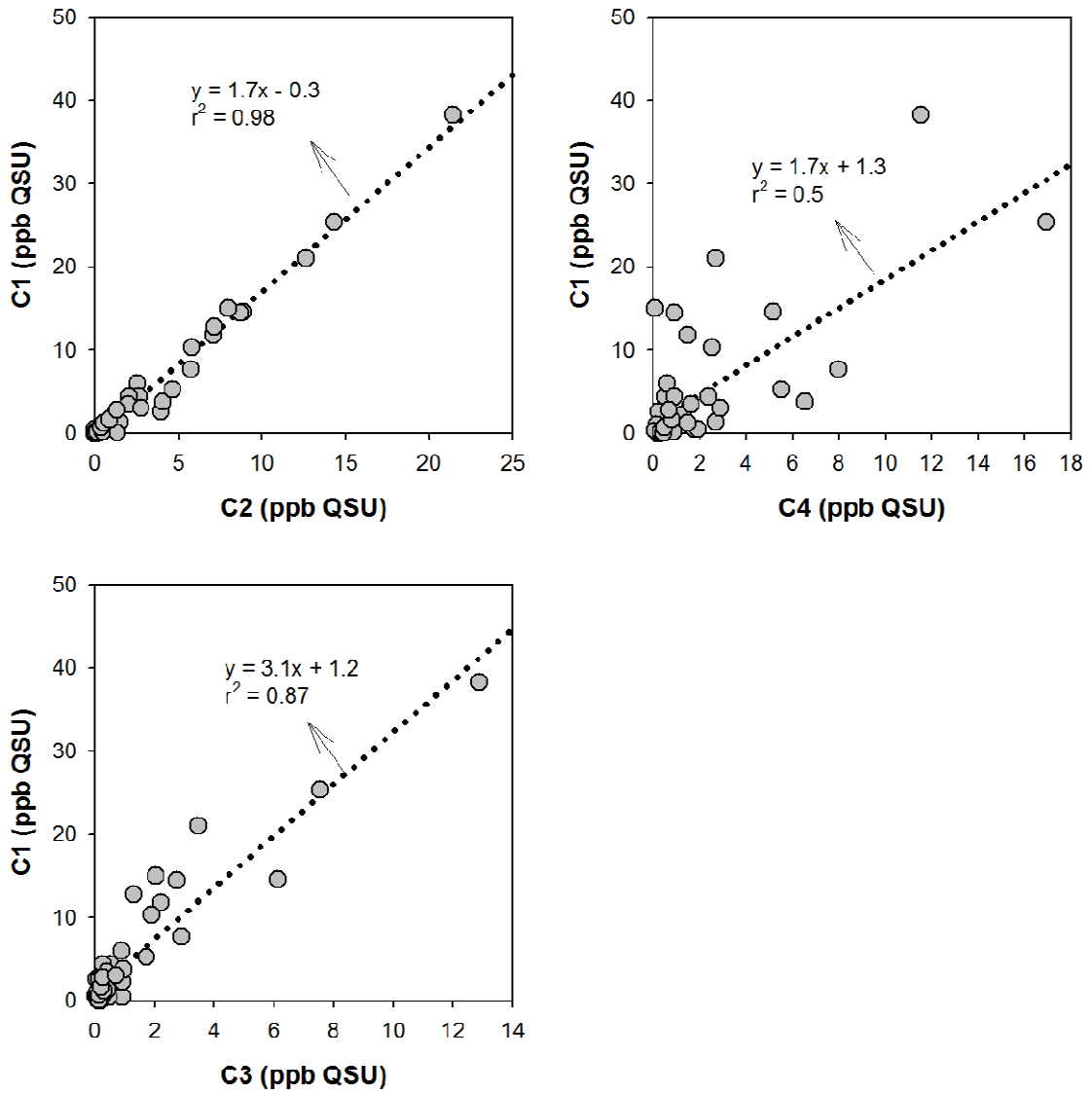
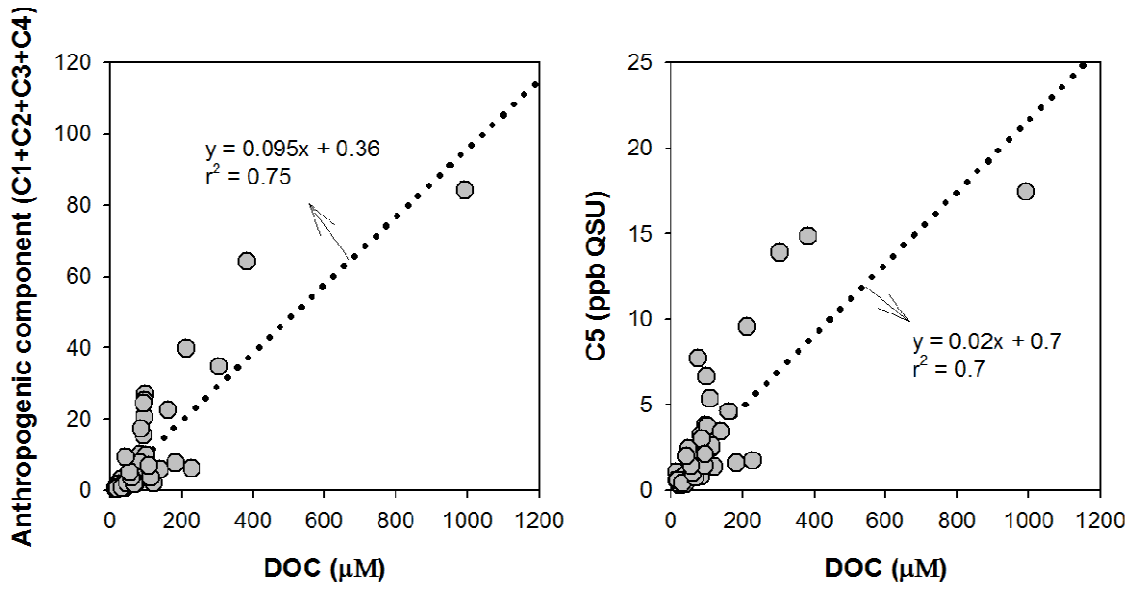


Fig. 14. PARAFAC components :%C1, %C2, %C3, %C4, %C5.



**Fig. 15.** Correlations between intensity of Component 1 and Component 2, Component 3, Component 4 in individual precipitation samples collected during the sampling period.





**Fig. 16.** Correlation between concentration of DOC and Anthropogenic component, Component 5 in individual precipitation samples collected during the sampling period.

### 3. 4. 제주도 강수 중 유기탄소와 유색용존유기물질의 침적량

강수에 의한 대기 중 유기탄소 침적량은 아래와 같은 식으로 계산되었다.

$$F = VWA \times \sum_{i=1}^n P_i / S / month$$

F는 침적량을 의미하며, VWA는 월별 VWA, S는 채수한 비이커의 면적을 의미한다. 월별 VWA에 누적강수량을 곱해준 후, 비이커의 면적을 나눠서 계산하였다.

계산된 강수에 의한 대기 중 DOC 월별 침적량은  $0.24-1.31 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 의 범위를 보이고, POC 월별 침적량은  $0.01-1.23 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 의 범위를 보였다. 강수 DOC 침적량은 누적 강수량과 비슷하게 높을 때 높고 낮을 때 낮은 패턴을 보였지만, 강수량이 가장 많고 농도가 가장 낮은 6월에 가장 높았다(Fig. 17.). POC 침적량은 강수 패턴과는 아주 다른 결과를 보였다. 강수가 두 번째로 높았고(289 mm), 농도가 네 번째로 높은 3월에 가장 높았다(Fig. 18.). POC는 농도 분포에서 DOC와 비교하였을 때 월별 최고농도와 최저농도 차이가 크게 나기 때문에 높은 강수량으로도 영향을 못 미쳤을 것이라 보여진다.

제주도 강수에 의한 대기 중 연중 침적량은 2018년 1월부터 2018년 12월까지의 기간을 대상으로 계산하였고, DOC 침적량은  $8.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , POC 침적량은  $5.1 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  이었다. DOC 침적량은 다른 지역과 비교하였을 때, 서울은  $15.8 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 울진은  $10.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 북중국은  $26.7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 미국 워싱턴은  $17.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 미국 이타카는  $15.8 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 로 다른 지역보다 낮은 침적량을 보였다. POC 침적량을 다른 지역과 비교하였을 때, 서울은  $3.1 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 북중국은  $4.2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 미국 워싱턴은  $0.31 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , 미국 이타카는  $4 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 로 상대적으로 높은 침적량을 보였다(Table. 2.).

제주도 내에서 해양으로 유입되는 기원을 확인해보면 크게 지하수와 강수가 있다. 다른 지역과 달리 대부분의 하천이 건천으로 존재하고 있기 때문에 결국

엔 강수로 부터 시작되는 기원들이 대부분이다. 지하수의 DOC 연중 배출되는 양은 약  $197 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 이며 이는 강수로 인한 습식침적의 20배 정도이다. 하지만 지하수의 배출을 항시인데 비해, 습식 침적은 이벤트적인 것을 고려하면 습식침적의 연중 침적량은 낮다고만은 할 수 없을 것이다(Kim et al., 2013).

역궤적 이동경로별 침적량을 보면, DOC 침적량은 1번 경로에서  $4.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ , 2번 경로에서  $6.2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ , 3번 경로에서  $1.0 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ 로 계산되었다. POC 침적량은 1번 경로에서  $4.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ , 2번 경로에서  $2.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ , 3번 경로에서  $0.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ 로 계산되었다 (Table. 3.).

계산된 강수에 의한 대기 중 CDOM의 월별 침적량은  $0.4\text{-}7.6 \mu\text{g QS month}^{-1}$  (unit :  $10^{12}$ )의 범위를 보였다(Fig. 19.). CDOM 또한 POC와 마찬가지로 강수의 패턴과는 다른 침적량 분포를 보였다. CDOM의 가장 높은 침적량을 보인 달은 누적강수량은 여덟 번째로 낮았지만 형광강도가 가장 높은 1월이며, 가장 낮은 침적량을 보인 달은 누적 강수량이 가장 낮고 농도는 네 번째로 높은 11월이었다.

제주도 강수에 의한 대기 중 연중 침적량은 2018년 1월부터 2018년 12월까지의 기간을 대상으로 계산하였고, CDOM 침적량은  $28 \times 10^{12} \mu\text{g QS yr}^{-1}$ 를 보였다. 이 양은 다른 CDOM의 유입원들의 침적량과 비교하였을 때, 양쯔강으로부터의 연간 C3의 유입은  $3.8 \times 10^{15} \mu\text{g QS yr}^{-1}$ 이며, 유기퇴적물로부터의 연간 C3의 유입은  $1.0 \times 10^{15} \mu\text{g QS yr}^{-1}$ 이며 약 1000배의 차가 난다(Kim et al., 2017).

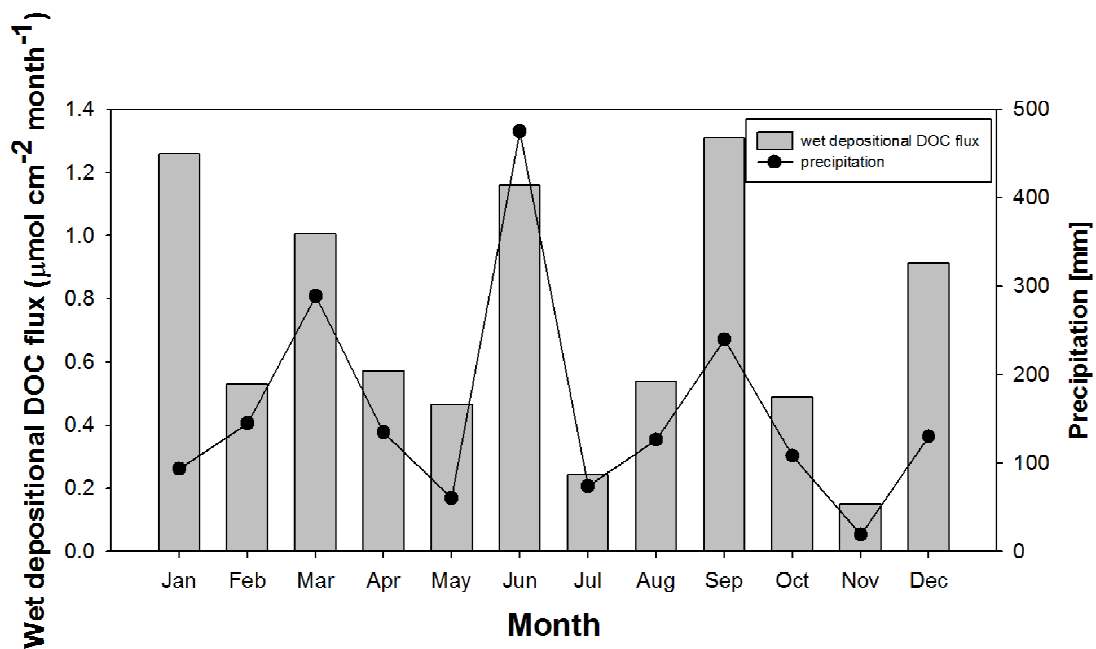
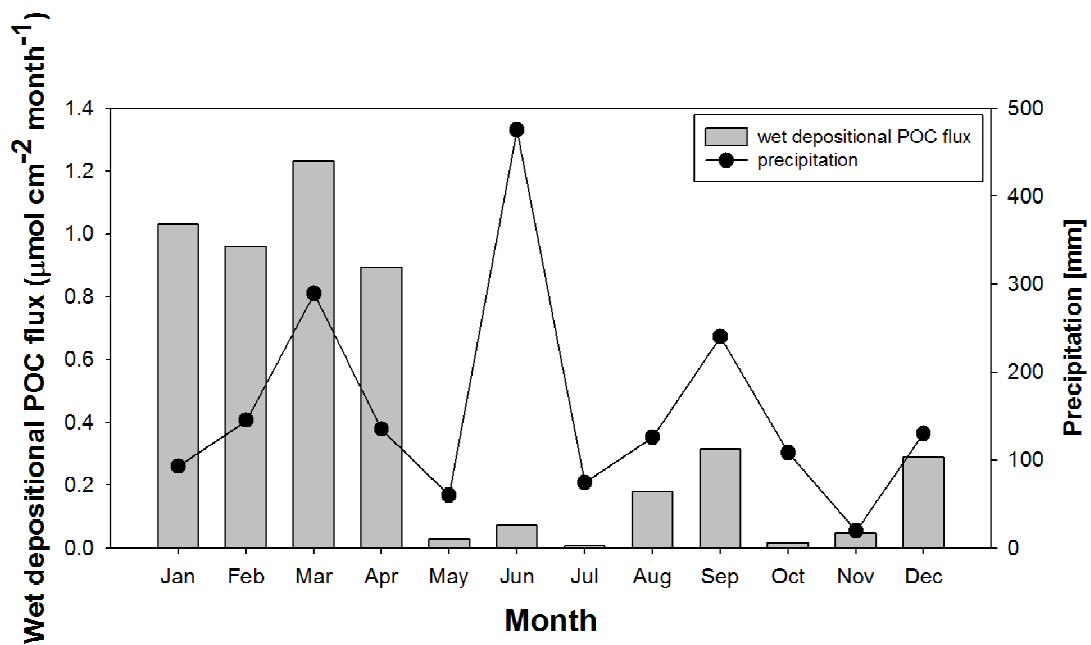


Fig. 17. The monthly variations of wet depositional DOC flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional DOC flux are presented in line and scatter plot.



**Fig. 18.** The monthly variations of wet depositional POC flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional POC flux are presented in line and scatter plot.

**Table. 2.** Comparison of DOC and POC concentration and Flux

	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>Mean</b>	<b>VWA<sup>1</sup></b>	<b>Flux</b>	<b>references</b>
<i>Jeju (N=47)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )	15	991	95.2	56.2	8.6	this study
POC ( $\mu\text{M}$ )	0.6	1567	63.2	30.6	5.1	this study
<i>Seoul</i>						
DOC( $\mu\text{M}$ )(N=37)	24	433	128	81	15.8	Yan et al., 2015
DOC( $\mu\text{M}$ )(N=33)	31	686	158	68	6.1	Cha et al., 2017
POC( $\mu\text{M}$ )	3	514	75	34	3.1	Cha et al., 2017
<i>Uljin (N=33)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )	9	849	215	98	10.6	Yan et al., 2015
<i>Northern China (N=483)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )				250	26.7	Pan et al., 2010
POC ( $\mu\text{M}$ )				66	4.2	Pan et al., 2010
<i>New zealand (N=7)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )				32		Willey et al., 2000
POC ( $\mu\text{M}$ )				12		Willey et al., 2000
<i>Wilmington, NC, USA (N=205)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )				114	17.5	Willey et al., 2000
POC ( $\mu\text{M}$ )				2	0.31	Willey et al., 2000
<i>Ithaca, NY, USA (N=47)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )				157	15.8	Linkens et al., 1983
POC ( $\mu\text{M}$ )				39	4	Linkens et al., 1983
<i>El Yuunque National Forest(N=17)</i>						
DOC ( $\mu\text{M}$ )				32	12.5	Gioda et al., 2008
POC ( $\mu\text{M}$ )				12	5	Gioda et al., 2008

<sup>1</sup>Volume-weighted averageflux ( $\mu\text{molcm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ )<sup>2</sup>Below detection limit.

**Table. 3.** Three types of clusters of air mass backward trajectories.

Type	%	Directions	Season	DOC		POC	
				Conc ( $\mu\text{M}$ )	Flux ( $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ )	Conc ( $\mu\text{M}$ )	Flux ( $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ cluster}^{-1}$ )
1	40	North-westernly, China, Mongolia, Russia	Winter	61.6	4.6	47.7	4.6
2	51	Southernly, Marine	Summer	40.0	6.2	16.6	2.6
3	9	Local and Seaside	Spring and Summer	27.9	1.0	34.7	0.5

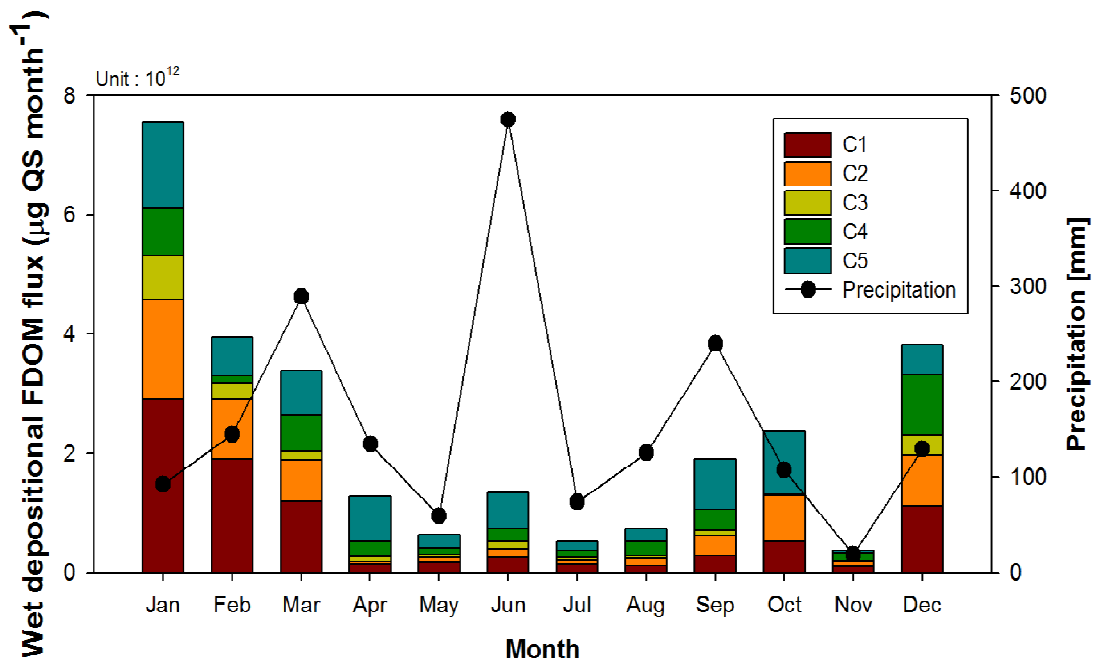


Fig. 19. The monthly variations of wet depositional FDOM flux and precipitation. The precipitation are presented in bar. The wet depositional FDOM flux are presented in line and scatter plot.



**Table 4.** The monthly PARAFAC component (C1-C5), wet depositional fluxes of CDOM.

Month	C1			C2			C3			C4			C5		
	QSU	%	Flux	QSU	%	Flux	QSU	%	Flux	QSU	%	Flux	QSU	%	Flux
January	17.0	38	0.16	9.8	22	0.09	4.3	10	0.04	4.6	11	0.04	8.4	19	0.08
February	7.2	48	0.10	3.8	25	0.05	1.0	7	0.01	0.5	3	0.01	2.5	16	0.04
March	2.3	35	0.07	1.3	20	0.04	0.3	4	0.01	1.1	18	0.03	1.4	22	0.04
April	0.6	11	0.01	0.2	3	0.00	0.4	8	0.01	1.0	19	0.01	3.1	60	0.04
May	1.5	26	0.01	0.9	15	0.01	0.4	7	0.00	1.0	17	0.01	2.0	35	0.01
June	0.3	19	0.01	0.2	11	0.01	0.1	9	0.01	0.3	16	0.01	0.7	45	0.03
July	1.0	27	0.01	0.7	17	0.00	0.2	6	0.00	0.9	23	0.01	1.0	27	0.01
August	0.5	16	0.01	0.6	17	0.01	0.2	6	0.00	1.0	31	0.01	1.0	30	0.01
September	0.7	16	0.02	0.8	17	0.02	0.2	4	0.00	0.8	19	0.02	1.9	44	0.05
October	2.6	22	0.03	3.9	33	0.04	0.1	1	0.00	0.0	0	0.00	5.4	44	0.06
November	2.7	25	0.01	2.5	23	0.00	0.6	5	0.00	3.7	35	0.01	1.2	11	0.00
December	4.7	29	0.06	3.6	22	0.05	1.4	9	0.02	4.3	26	0.06	2.1	13	0.03
AVG	3.4	26.2	0.04	2.3	18.9	0.03	0.8	6.3	0.01	1.6	18.1	0.02	2.6	30.5	0.03

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 제주대학교 해양과학대학 3호관 옥상에서 제주도의 강수에 대하여 유기물질의 농도를 측정하고 이에 따른 대기 중 유기물질의 습식 침적량을 구하였다. 또한 강수의 광학적 특성을 조사하여 월별로 생지화학의 특성과 기원을 추정하였다. 유기물질의 습식침적량은 해당지역의 강수량에 의해, 유기물질의 농도에 의해 직접적으로 영향을 받는다. 제주도는 동아시아의 세 국가의 중심에 있으며 계절풍에 의한 유기물질의 농도를 기원지에 따라 비교할 수 있다는 장점을 가지고 있는 지역이다.

제주도 강수 중 유기탄소의 농도를 확인한 결과, 1월에 DOC와 POC는 135  $\mu\text{M}$ , 110  $\mu\text{M}$ 으로 높은 농도를 보였으며 6월에 DOC와 POC는 24  $\mu\text{M}$ , 1.5  $\mu\text{M}$ 로 낮은 농도를 보였다. 겨울철엔 중국으로부터 불어오는 계절풍 때문에 대기 중 유기탄소의 유입이 증가하였고, 눈에 의한 세정효과로 인해 높은 농도를 보인다고 추측된다. 여름철엔 해양으로부터 불어오는 계절풍 때문에 대기 중 유기탄소 유입이 감소하고, 높은 강수량으로 인해 희석의 영향 또한 있을 것이라 추측된다.

이러한 계절풍과 같은 각자 다른 유기물질의 유입경로에 따라 어떠한 차이가 있는지 HYSPLIT model로 확인해본 결과, 강수 중 40%가 중국, 몽골, 러시아와 같은 지역에서 불어오는 아시아대륙형(첫 번째 경로)으로 DOC는 79  $\mu\text{M}$ , POC는 81  $\mu\text{M}$ 의 농도를 보였다. 51%는 해양으로부터 불어오는 해양형(두 번째 경로)으로 DOC는 60  $\mu\text{M}$ , POC는 25  $\mu\text{M}$ 의 농도를 보였다. 9%는 한국, 근해로부터 불어오는 지역형(세 번째 경로)으로 DOC는 57  $\mu\text{M}$ , POC는 29  $\mu\text{M}$ 의 농도를 보였다. 계절별로 경로의 횟수를 보면 봄철엔 총 12번의 강수 중 6번이 아시아대륙형이며, 5번이 해양형, 1번이 지역형이었다. 여름철엔 총 13번의 강수 중 11번이 해양형, 2번이 지역형이었고 가을철엔 총 6번의 강수 중 2번이 아시아대륙형, 3번이 해양

형, 1번이 지역형이었다. 마지막으로 겨울철엔 총 강수 16번 중 13번이 아시아대륙형, 3번이 해양형이었다. 위와 같은 결과로 유기탄소의 농도 분포의 뚜렷한 차이의 이유를 알 수 있었다.

제주도 강수 중 DOC 월별 침적량은  $0.24-1.31 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 의 범위를 보이고, POC 월별 침적량은  $0.01-1.23 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 의 범위를 보였다. DOC의 월별 침적량은 DOC의 월별 농도가 크게 약 6배정도 밖에 차이하지 않기 때문에 누적강수량의 영향을 많이 받았고, POC의 월별 침적량은 POC의 농도가 높은 달과 낮은 달이 약 100배 이상 차이이기 때문에 누적강수량보다 농도에 의한 영향이 더 크게 나타났다.

DOC와 POC의 연간 습식 침적량은 DOC의 경우  $8.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , POC의 경우  $5.1 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  이었다. DOC는 다른 지역과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 농도를 보였지만, POC는 다른 지역과 비교하였을 때 상대적으로 높은 농도를 보였다. 이는 계절풍의 영향도 있겠지만 지역적 특성인 삼나무 꽃가루에 의해서 높게 나타나는 POC의 영향으로 보여진다.

제주도 강수 중의 유색용존유기물질의 분포를 보면 PARAFAC 모형에 의해 component를 분류한 결과 5개의 component로 분류가 되며 C1, C2, C3, C4는 인위적인 휴믹계 물질들로, PAHs의 형태와 육상기원 물질로 보여지고 C5는 단백질계열의 물질(peak T)로 보여진다. 월별 TFI를 살펴보면 2-44 ppb QSU의 범위를 보이며, 1월에 가장 높은 강도를 보이며 6월에 가장 낮은 강도를 보였다. 이 또한 계절에 따른 유입경로 차이로 보여진다. 각각의 component의 비율을 살펴보면 인위적인 물질들은 겨울철에 높은 비율을 보였으며 단백질계 휴믹물질인 C5는 생물 활동이 활발한 여름에 높은 비율을 보였다. CDOM과 DOC간의 상관관계를 살펴본 결과 인위적인 형태인 component (C1+C2+C3+C4)와의 상관관계는 좋은 양의 상관관계( $R^2= 0.75$ )를 보였고 자연적인 형태인 component (C5)와의 상관관계 또한 좋은 양의 상관관계가 나타남으로서 DOC는 인위적인 형태와 단백질계 휴믹물질의 자연적인 형태의 특성을 보인다고 추정된다.

CDOM의 습식 침적량을 계산해보면  $0.03-0.41 \mu\text{g QS cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 의 범위를 보였다. CDOM 강도 또한 계절별 차이가 크기 때문에 강수의 영향보단 강도에 따른 침적량 차이가 나타났다. 1월에 가장 높은 침적량을 보였으며, 11월에 가

장 낮은 침적량을 보였다. CDOM의 연간 습식 침적량은  $1.53 \mu\text{g QS cm}^{-2} \text{ month}^{-1}$ 로 계산됐다.

높은 농도의 유입은 대부분 화석연료 등의 사용과 같은 인위적인 활동이 많은 도심지역에서 배출된다. 특히나 근접해있는 중국은 화석연료의 연소와 PAHs 배출이 가장 높은 나라로 알려져 있다(Zhang and Tao, 2009). 이렇듯 높은 유기탄소 농도를 결정하는 대부분의 기원이 인위적이고 자연적인 배출로 인한 유기탄소 농도보다 훨씬 높다면, 더 증가하는 화석연료의 사용 때문에 지속적으로 농도의 정량분석은 필요할 것이라 보여진다. 특히나 제주도와 같이 해양으로의 유입되는 유기물질의 기원이 다른 지역보다 적은 지역에선 강수에 의한 유기물질 침적량에 연구는 필요할 것으로 보인다. 또한 강수량, 강수 기간, 세기에 따라 서도 습식 침적량이 달라지기 때문에 후속 연구가 계속 진행되어야 할 것이라 보여진다. 제주도에만 국한된 것이 아니라 대부분의 선행연구가 너무 기간이 오래되었고 그 기간 동안 변화한 양에 대한 연구도 필요함을 시사한다.

## 참고문헌

- Avery Jr, G. B., Willey, J. D., & Kieber, R. J. (2006). Carbon isotopic characterization of dissolved organic carbon in rainwater: Terrestrial and marine influences. *Atmospheric Environment*, 40(39), 7539-7545.
- Chung, C. E., Ramanathan, V., & Decremer, D. (2012). Observationally constrained estimates of carbonaceous aerosol radiative forcing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(29), 11624-11629.
- Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chemical reviews*, 107(2), 402-418.
- Coelho, C. H., Francisco, J. G., Nogueira, R. F. P., & Campos, M. L. A. M. (2008). Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmospheric Environment*, 42(30), 7115-7121.
- Facchini, M. C., Mircea, M., Fuzzi, S., & Charlson, R. J. (1999). Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 401(6750), 257.
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Redon, R., & Goutx, M. (2014). Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation–emission matrices and parallel factor analysis. *Chemosphere*, 107, 344-353.
- Gioda, A., Mayol-Bracero, O. L., Reyes-Rodriguez, G. J., Santos-Figueroa, G., & Collett, J. L. (2008). Water-soluble organic and nitrogen levels in cloud and rainwater in a background marine environment under influence of different air masses. *Journal of atmospheric chemistry*, 61(2), 85-99.
- Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. (1991). Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high-resolution gas chromatography. *Environmental science & technology*, 25(7), 1311-1325.
- Iavorivska, L., Boyer, E. W., & DeWalle, D. R. (2016). Atmospheric deposition of

- organic carbon via precipitation. *Atmospheric environment*, 146, 153-163.
- Iavorivska, L., Boyer, E. W., & Grimm, J. W. (2017). Wet atmospheric deposition of organic carbon: An underreported source of carbon to watersheds in the northeastern United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(5), 3104-3115.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., ... & Swietlicki, E. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 1053-1123.
- Kanakidou, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Baker, A. R., Benitez-Nelson, C., Dentener, F. J., ... & Sarin, M. (2012). Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3).
- Keene, W. C., & Galloway, J. N. (1986). Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91(D13), 14466-14474.
- Kim, T. H., Kwon, E., Kim, I., Lee, S. A., & Kim, G. (2013). Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: Importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. *Journal of sea research*, 78, 18-24.
- Kim, J., Cho, H. M., & Kim, G. (2018). Significant production of humic fluorescent dissolved organic matter in the continental shelf waters of the northwestern Pacific Ocean. *Scientific reports*, 8(1), 4887.
- Lara, L. B. L. S., Artaxo, P., Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Camargo, P. B. D., Krusche, A., ... & Ballester, M. V. (2001). Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4937-4945.
- Likens, G. E., Edgerton, E. S., & Galloway, J. N. (1983). The composition and deposition of organic carbon in precipitation 1. *Tellus B*, 35(1), 16-24.
- Mladenov, N., Williams, M. W., Schmidt, S. K., & Cawley, K. (2012). Atmospheric deposition as a source of carbon and nutrients to an alpine catchment of the Colorado Rocky Mountains. *Biogeosciences*, 9(8), 3337-3355.
- Mullaugh, K. M., Byrd, J. N., Avery Jr, G. B., Mead, R. N., Willey, J. D., &

- Kieber, R. J. (2014). Characterization of carbohydrates in rainwater from the Southeastern North Carolina. *Chemosphere*, 107, 51-57.
- Novakov, T., & Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365(6449), 823.
- Pan, Y., Wang, Y., Xin, J., Tang, G., Song, T., Wang, Y., ... & Wu, F. (2010). Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2350-2357.
- Raymond, P. A. (2005). The composition and transport of organic carbon in rainfall: Insights from the natural ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ) isotopes of carbon. *Geophysical Research Letters*, 32(14).
- Seitzinger, S. P., Styles, R. M., Lauck, R., & Mazurek, M. A. (2003). Atmospheric pressure mass spectrometry: a new analytical chemical characterization method for dissolved organic matter in rainwater. *Environmental science & technology*, 37(1), 131-137.
- Seitzinger, S. P., & Sanders, R. W. (1999). Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 44(3), 721-730.
- Walker, J. T., Aneja, V. P., & Dickey, D. A. (2000). Atmospheric transport and wet deposition of ammonium in North Carolina. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3407-3418.
- Wang, B., & Laskin, A. (2014). Reactions between water-soluble organic acids and nitrates in atmospheric aerosols: Recycling of nitric acid and formation of organic salts. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(6), 3335-3351.
- Wang, L., Liu, Z., Sun, Y., Ji, D., & Wang, Y. (2015). Long-range transport and regional sources of PM<sub>2.5</sub> in Beijing based on long-term observations from 2005 to 2010. *Atmospheric Research*, 157, 37-48.
- Wang, X., Ge, T., Xu, C., Xue, Y., & Luo, C. (2016). Carbon isotopic ( $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. *Journal of Atmospheric Chemistry*,

73(2), 207-221.

- Willey, J. D., Kieber, R. J., Eyman, M. S., & Avery Jr, G. B. (2000). Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1), 139-148.
- Williams, M. R., Fisher, T. R., & Melack, J. M. (1997). Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, 31(2), 207-217.
- Wozniak, A. S. (2010). Characterization and deposition of aerosol organic matter in the eastern United States.
- Yan G. (2015). Biogeochemical characteristics and fluxes of wet depositional organic matter in urban versus rural regions (Doctoral dissertation, 서울대학교 대학원).
- Yan, G., & Kim, G. (2012). Dissolved organic carbon in the precipitation of Seoul, Korea: implications for global wet depositional flux of fossil-fuel derived organic carbon. *Atmospheric environment*, 59, 117-124.
- Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812-819.