

논문

형광 스펙트럼과 기류 분석을 활용한 해안 산업지역 WSOM의 성분 특성 및 수송 경향 분석

Characterization of Aerosol WSOM in a Coastal Industrial City using Fluorescence Spectroscopy and Air Mass Trajectory Analysis

정준영, 이상림, 장지이*

전남대학교 환경시스템공학과

JunYoung Jung, SangRim Lee, JiYi Jang*

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University, Yeosu, Republic of Korea

접수일 2026년 1월 9일
수정일 2026년 2월 1일
채택일 2026년 2월 23일

Received 9 January 2026
Revised 1 February 2026
Accepted 23 February 2026

*Corresponding author
Tel : +82-(0)61-659-7261
E-mail : jiyi.jang@jnu.ac.kr

Abstract Water-soluble organic matter (WSOM) is a key component of atmospheric aerosols, influencing their physicochemical properties and atmospheric behavior. In this study, the fluorescence characteristics and transport-related features of WSOM were investigated in Yeosu, a coastal industrial city in southern Korea affected by both continental and marine air masses. A total of 63 aerosol samples were collected at 8-h intervals from April to May 2025 and analyzed using excitation—emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor analysis (PARAFAC). This analysis resolved three components, including two protein-like (C1 and C2) and one humic-like (C3) component. Additionally, fluorescence indices (FI, BIX, and HIX) and 48-h backward trajectory analysis using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT) model were applied to examine general source characteristics and transport patterns. Notably, no statistically significant differences in fluorescence components or indices were observed among trajectory clusters. This points to a potential homogenization process in which active air-mass mixing overrides initial source-specific signals. Despite this homogenization, trajectory-based spatial analyses (CWT) suggested limited component-dependent transport tendencies, particularly for the more stable humic-like component. Overall, this study indicates that the observed homogeneity is a distinctive characteristic of WSOM processing in a complex coastal-industrial atmosphere. Furthermore, integrating fluorescence characteristics with air-mass transport may provide deeper insights into these source—processing relationships.

Key words: Water-Soluble Organic Matter (WSOM), Parallel Factor Analysis (PARAFAC), Fluorescence Indices, Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT), Concentration-Weighted Trajectory (CWT)

1. 서론

대기 에어로졸(aerosol)은 대기 중에 부유하는 고체 또는 액체 상태의 미세 입자이다. 이러한 에어로졸은 지구 복사 수지에 직·간접적인 영향을 미치며, 구름 응결핵(cloud condensation nuclei, CCN) 형성과 기후 조절뿐 아니라 인체 건강과 대기질에도 중대

한 영향을 미치는 주요 대기오염 물질이다(Yu *et al.*, 2021). 이들 에어로졸의 주요 구성 성분 중 하나인 유기 에어로졸(Organic Aerosol)은 1차 유기 에어로졸(Primary Organic Aerosol, POA)뿐만 아니라 대기 중 광화학 반응을 통해 생성되는 2차 유기 에어로졸(Secondary Organic Aerosol, SOA)을 포함한다(Yu *et al.*, 2021; Fu *et al.*, 2015). 유기 에어로졸 중 수용성 유

기물(Water-Soluble Organic Matter, WSOM)은 전체 유기탄소의 30~70%를 차지하며, 에어로졸의 수분 흡습성, 빛 흡수 특성, 반응성 등에 중요한 역할을 한다(Yu *et al.*, 2021). 이러한 수용성 유기물은 대기 중 광화학 반응, 생물학적 배출, 연소, 해양 및 토지 기반 기원 등 다양한 복합적인 경로를 통해 유입되기 때문에, 이들의 상대적 기여를 규명하는 것은 에어로졸의 거동과 기후 영향력을 정확히 이해하는 데 필요하다(Yu *et al.*, 2021; Fu *et al.*, 2015).

WSOM은 고유한 형광 특성을 지니므로, 형광 분석을 통해 구성 유기물의 기원, 반응성, 대기 내 거동을 간접적으로 규명할 수 있다. 특히, 여기-방출 행렬(Excitation-Emission Matrix, EEM)과 병렬요인분석(Parallel Factor Analysis, PARAFAC)을 결합한 3차원 형광 분석 기법은 복합 유기물 혼합물 내 주요 형광 성분을 수학적으로 분해하고 정량화할 수 있는 효율적인 도구로 활용되어 왔다(Stedmon and Bro, 2008; Del Castillo *et al.*, 1999; Mayer, 1999; Coble *et al.*, 1998). 이러한 형광 기반 접근법은 주로 강, 호수, 해양 등 수환경 연구에서 광범위하게 적용되어 왔으나(Stedmon and Bro, 2008; Yamashita and Jaffé, 2008), 대기 환경을 대상으로 한 사례는 상대적으로 제한적이다(Wu *et al.*, 2021). 이는 대기 중 WSOM이 매우 낮은 농도로 존재할 뿐만 아니라, 기상 조건의 급변성, 다양한 배출원, 광화학 반응 등 복합적인 요인으로 인해 형광 신호의 해석이 복잡해지기 때문으로 알려져 있다(Cao *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2021). 이러한 한계를 극복하기 위해서는 형광 분석 결과를 대기 수송 경로 및 기상 조건과 통합적으로 해석하는 접근이 요구되며, 최근에는 형광 특성과 기류정보를 결합하여 대기 중 WSOM의 기원과 거동을 규명하려는 연구가 점차 증가하고 있다(Jung *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2021).

연구 대상 지역인 여수시는 남해안에 위치한 해안 도시로, 동아시아 대륙 기단과 해양 기단의 영향을 동시에 받는 지역적 특성을 지닌다(Parent *et al.*, 2023). 이러한 해안 지역은 육상 기원, 해양 기원 및 혼합 기단이 동시에 존재하며, 기단 간 혼합이 빈번하게 발생

하는 환경으로 알려져 있다(Parent *et al.*, 2023). 또한 여수국가산업단지에는 석유화학, 정유, 화학제품 제조업체 등이 밀집해 있어 다양한 유기 에어로졸 전구 물질이 지속적으로 배출되고 있다(Choi and Kim, 2023). 이처럼 혼합 기단과 복합 배출원이 공존하는 지역은, 서로 다른 기원 신호가 동시에 관측될 가능성이 높아, WSOM의 기원을 규명하고 해양 및 산업 영향의 상대적 기여를 평가하기에 적절한 연구 사례를 제공할 수 있다.

이에 본 연구에서는 해안 및 산업 복합 환경을 지닌 여수시를 연구 대상 지역으로 설정하여, 대기 중 WSOM의 형광 특성과 기원적 특성, 그리고 성분별 수송 특성을 종합적으로 규명하고자 하였다. 이를 위해 EEM-PARAFAC 모델을 적용하여 대기 중 WSOM의 주요 형광 성분을 분리·특성화하고, 형광 지표(FI, BIX, HIX)를 활용하여 성분별 기원 특성과 부식화 상태를 해석하였다. 또한, 대기 입자 이동 및 확산 추적 모델(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT) 기반 역궤적 분석과 이를 활용한 농도 가중 궤적(Concentration-Weighted Trajectory, CWT) 및 잠재 소스 기여 함수(Potential Source Contribution Function, PSCF) 분석을 통해 WSOM 성분별 잠재 기여 지역의 공간적 특성을 탐색하였다. 본 연구의 목적은 1) WSOM 형광 성분 및 형광 지표가 국지적 배출과 장거리 수송, 그리고 대기 중 광화학 변형 과정에 어떻게 반응하는지를 규명하고, 2) 단순 평균 형광 신호 비교로는 설명하기 어려운 해안 산업지역 WSOM의 성분별 기여 특성을 보다 정밀하게 해석하는 데 있다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 및 전처리

2025년 4월 13일부터 5월 3일까지 전남대학교 여수캠퍼스(34.7736°N, 127.6980°E)에서 8시간 간격으로 총 63개의 대기 에어로졸 시료를 채취하였다. 채

취에는 진공펌프 (PU-300, DAIHAN, Taiwan, 20 L·min⁻¹)와 직경 47 mm, 공극 크기 0.2 μm의 트랙 에칭 폴리카보네이트 필터 (Polycarbonate Track-Etched, PCTE) (GVS, ME, USA)를 사용하였으며, 건물 3층 높이(약 10 m)에서 채취를 수행하였다. 본 연구에서는 PM_{2.5} 또는 PM₁₀ 임팩터나 사이클론과 같은 입경 선별 장치를 적용하지 않고 시료를 채취하였으며, 지표 대기 에어로졸의 통합 시료(bulk aerosol)를 대상으로 분석을 수행하였다. 이 조건에서 8시간 동안 약 9.6 m³의 공기가 필터를 통과하였고, 이후 채취된 필터는 즉시 -80°C에서 냉동 보관하였다. 본 연구는 입경 선별 장치를 적용하지 않은 조건에서 시료를 채취하였으므로, 연구에서 관측된 WSOM 형광 특성은 특정 입경 분획에 국한된 결과라기보다는 미세 입자와 초대입자를 포함한 지표 대기 에어로졸의 통합적 특성을 일부 반영하는 것으로 해석될 수 있다. 특히 해안 지역 특성상 초대입자에 포함된 해염 또는 토양 기원 유기물이 형광 신호에 일부 기여했을 가능성을 고려할 필요가 있다.

한편, 본 연구에서는 형광 분석(EEM-PARAFAC)을 핵심 분석 기법으로 적용함에 따라, 저농도 WSOM 형광 신호의 해석에 영향을 줄 수 있는 배경 형광(background fluorescence), Rayleigh 및 Raman 산란, 그리고 저신호 영역의 잡음(noise) 관리가 중요하다 판단하였다. 선행연구에서도 EEM-PARAFAC 기반 형광 분석에서 이러한 광학적 간섭 요소의 제어가 결과의 신뢰성에 중요한 영향을 미친다는 점이 제기되어 왔다(Stedmon and Bro, 2008; Lakowicz, 2006; Ohno, 2002). PCTE 필터는 균질한 기공 구조를 갖는 비섬유성 막(membrane) 재질로, 섬유 기반 필터에 비해 추출 과정에서의 유기성 용출 가능성이 상대적으로 낮을 수 있다는 점이 언급되었으며(Murphy *et al.*, 2014), 대기 WSOM의 형광 분석을 수행한 일부 연구에서는 polycarbonate 계열 필터를 사용함으로써 필터 기재 기원의 형광 간섭을 최소화하려는 방법론적 접근이 적용된 사례가 보고되어 있다(Wu *et al.*, 2020). 이에 따라 본 연구에서는 저농도 WSOM 형광

신호의 해석 과정에서 발생할 수 있는 배경 형광 기여 가능성을 고려하여, PCTE 필터를 채택하였다.

분석 전, 각 필터는 비저항 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 초순수(ultrapure water) 5 mL에 넣어 30분간 초음파 추출(sonication)하고, 추출 중 발생된 큰 입자들을 제거하기 위해 0.45 μm 멸균 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES) 시린지 필터(DAIHAN, Korea)로 여과하였다. 또한, 배경 오염을 보정하기 위해 동일 장비로 5분간 펌프 전원을 가동하지 않고 블랭크 시료를 채취한 뒤, 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석에 활용하였다. 블랭크와 실제 시료의 샘플링 시간 차이에 따른 대표성 문제를 검증하기 위해, 5분 및 8시간 조건에서 획득한 블랭크 EEM 형광 스펙트럼을 비교 분석하였다. 그 결과, 두 블랭크는 전체 EEM 영역에서 매우 높은 상관성을 보이며 형광 패턴의 구조적 차이는 관찰되지 않았다(그림 S1). 측정 시간 증가에 따라 형광 강도의 스케일 차이는 일부 확인되었으나, 이는 해당 차이가 새로운 형광 구조의 형성에 따른 것이 아니라 측정 시간 증가에 따른 신호 적분(integration time) 효과와 저강도 영역에서 상대적으로 증가하는 검출기 잡음(baseline and readout noise)의 영향에 기인한 것으로 해석된다(Lakowicz, 2006; Janesick, 2001). 또한 Rayleigh 및 Raman 산란 영역을 마스킹한 EEM 비교 결과, 두 블랭크 간 형광 분포의 공간적 패턴과 피크 위치는 전반적으로 매우 유사하게 나타났다. 또한 특정 형광 성분 영역에서 선택적으로 증가하거나 새롭게 형성된 피크는 관찰되지 않았다(그림 S2). 이런 미소한 강도 차이는 형광 신호의 구조적 변화라기보다는 계측 조건에 따른 배경 신호 수준의 변동으로 판단되며, 본 연구의 WSOM 형광 특성 해석에는 실질적인 영향을 미치지 않는 수준으로 평가된다.

2.2 형광 스펙트럼 측정(EEM) 및 병렬요인 분석(PARAFAC)

WSOM 추출물은 형광 분광광도계(RF-6000, Shimadzu, Japan)를 이용하여 EEM을 측정하였다. 여기

파장 (Excitation) 범위는 230~450 nm, 방출 파장 (Emission) 범위는 290~600 nm로 설정하였으며, 5 nm 간격으로 스캔하였다. 형광 간섭을 제거하기 위해 비저항 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 초순수 (ultrapure water)를 블랭크로 사용하여 배경을 보정하였으며, 최종 형광 강도는 상대 단위 (Relative Unit, RU)로 산출하여 시각화하였다. 보정된 EEM 데이터는 라만 정규화 (Raman normalization)를 수행하고, 1차 및 2차 레일리 산란 영역을 제거한 후 동일 파장 범위에서 측정된 블랭크 데이터를 차감하여 처리하였다. 처리된 데이터는 3차원 텐서로 구성하였으며, 이를 기반으로 PARAFAC을 수행하였다. PARAFAC은 다차원 형광 데이터에 중첩된 신호를 선형적으로 분해하여, 서로 구분되는 형광 성분의 여기/방출 스펙트럼과 각 성분의 시료별 기여도를 동시에 도출하는 다변량 분해 기법이다 (Stedmon and Bro, 2008; Mayer, 1999). 본 연구에서는 성분 수 변화에 따른 잔차 (mean squared error) 감소 경향을 검토하여 엘보우 포인트 (elbow point)를 기준으로 성분 수를 3으로 선정하였다. 또한 모델의 재현성과 안정성을 평가하기 위해 split-half validation을 수행하였으며, 분할된 데이터 집합 간에 유사한 성분 구조가 도출됨을 확인하였다. 최종적으로 선정된 PARAFAC 모델을 통해 각 성분의 여기/방출 파장 특성과 시료별 기여도를 산출하였다.

2.3 형광 지표 계산 (Fluorescence Indices)

형광 스펙트럼 데이터는 라만 정규화와 산란 제거 과정을 거친 후 형광 지표 산출에 활용하였다. 먼저 초순수 (blank 시료)의 EEM에서 여기 파장이 350 nm일 때 방출 파장 371~428 nm 구간을 적분하여 라만 면적 (A_R)을 계산하였다. 이후 모든 시료의 형광 데이터는 이 라만 면적으로 나누어 상대 단위로 보정하였다. 보정된 데이터에서는 1차 및 2차 레일리 산란 영역 ($\pm 20 \text{ nm}$)과 라만 산란 영역 ($\pm 15 \text{ nm}$)을 마스킹하고, 결측 영역은 선형 보간으로 보완하였다. 또한 블랭크 보정 이후 일부 저강도 영역에서 발생할 수 있는 미세한 음수 형광 강도는 물리적 의미를 갖지 않는 검출기 잡음 및 수치적 오차로 간주하여 0으로 보

정한 후 지표 계산에 사용하였다 (Murphy *et al.*, 2014; Stedmon and Bro, 2008). 이후 전처리 과정을 거친 데이터는 지표 계산에 활용하였다.

형광 지수 (Fluorescence Index, FI)는 여기 파장이 370 nm일 때, 방출 파장 450 nm의 강도를 방출 파장 500 nm의 강도로 나눈 비율로 산출하였다. 이를 통해 수용성 유기물의 육상 기원과 미생물 기원을 판별하였다 (McKnight *et al.*, 2001). 생물학적 지수 (Biological Index, BIX)는 여기 파장이 310 nm일 때, 방출 파장 380 nm의 강도를 방출 파장 430 nm의 강도로 나눈 값으로 계산하였다. 이 지표는 자생적 (autochthonous) 유기물의 상대적 기여를 평가하는 데 사용하였다 (Huguet *et al.*, 2009). 부식화 지수 (Humification Index, HIX)는 여기 파장이 254 nm일 때, 방출 파장 435~480 nm 구간의 적분 강도를, 방출 파장 300~345 nm 구간의 적분 강도로 나눈 비율로 구하여 유기물의 부식화 정도를 추정하였다 (Zsolnay *et al.*, 1999). 모든 계산은 Python 3.13.0 환경에서 사용자 정의 스크립트를 이용한 일괄 처리 (batch processing) 방식으로 수행하였다.

한편, FI, BIX, HIX는 본래 하천·호소·해양 등 수계 DOM 연구를 중심으로 활용되어 온 지표로, 대기 에어로졸 WSOM에 직접 적용할 경우 해석에 유의가 필요하다. 실제로 여러 대기 WSOM 및 에어로졸 DOM 연구에서는 형광 지표를 절대적인 기원 판별 기준이 아닌, 시료 간 상대적 특성 비교 또는 보조 지표로 제한적으로 해석하고 있다 (Wu *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2016; Yamashita *et al.*, 2008). 이에 본 연구에서는 형광 지표를 기존 문헌에서 제시된 절대적인 임계값에 따라 기원이나 특성을 단정적으로 구분하기보다는, 시료 간 상대적 분포 특성과 군집별 차이, 그리고 PARAFAC 성분 분류 및 수송 분석 결과와의 정합성을 함께 고려하여 해석하였다.

2.4 대기 수송 경로 및 기여 특성 분석

2.4.1 대기 입자 이동 및 흡산 추적 및 군집화 분석

각 시료의 채취 시각을 기준으로 미국해양대기청

(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에서 개발한 HYSPLIT 모델을 이용하여 48시간 역궤적(backward)을 계산하였다. 초기 고도는 실제 채취 조건을 반영하기 위해 10 m로 설정하였으며, 궤적 출력은 1시간 간격으로 저장하였다. 기상자료는 GDAS(Global Data Assimilation System)에서, $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ 해상도를 사용하였다. 다만 GDAS 자료의 연직 해상도 한계를 고려하여, 이후 수송 특성 해석(CWT 및 PSCF 분석)에서는 개별 궤적의 세부 경로보다는 저고도 범위(≤ 500 m) 내 궤적의 집합적 분포 특성에 초점을 두었다. 추가적으로, 궤적의 위도 및 경도 좌표를 정규화하여 Ward 연결법을 적용한 계층적 군집화(hierarchical clustering)를 수행하였다. 군집 수에 따른 총 공간분산(Total Spatial Variance, TSV)의 변화를 검토하여 엘보 거동을 참고하였으며, 해석 가능성과 군집 구조의 단순성을 고려하여 최종적으로 3개의 대표 군집을 선정하였다. 각 군집별 빈도와 특성을 요약하여 이후 CWT 및 PSCF 분석의 입력 자료로 활용하였다.

2.4.2 CWT 분석

본 연구에서는 WSOM 형광 성분의 잠재적 기여 지역을 공간적으로 규명하기 위하여 CWT 분석을 수행하였다. CWT는 각 격자를 통과한 역궤적의 체류 시간을 가중치로 적용하여 해당 격자에서의 평균 농도 수준을 산출하는 기법으로, 기류 경로를 따라 축적되는 성분의 공간적 분포를 평가하는 데 활용되어 왔다(Polissar *et al.*, 1999). 본 연구에서 CWT에 사용된 농도(concentration)는 질량 농도가 아니라, EEM-PARAFAC 분석으로 도출된 각 형광 성분(Component 1~3)의 score 값을 대리 지표(proxy)로 활용한 상대적 지표이다(Yamashita *et al.*, 2008; Stedmon and Markager, 2005).

CWT 계산은 수송 특성의 대표성을 고려하여 48시간 역궤적 중 고도 500 m 이하의 궤적 지점만을 분석에 포함하였으며, 공간 격자는 $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$ 해상도로 설정하였다. 이는 수용성 유기물이 주로 행성경계층

(PBL) 내에서 배출·혼합·변형된다는 선행연구에 근거한다(Wang *et al.*, 2009). CWT는 격자별 체류시간과 궤적 수에 민감한 기법이므로(Hopke *et al.*, 2007), 분석의 안정성을 정량적으로 평가하기 위하여 각 격자에 대해 누적 체류시간(SUMT), 독립 궤적 수(Ntraj), 그리고 시간 스텝 기준 방문 횟수(NVISIT)를 함께 산출하였다. 낮은 커버리지 격자에서의 불안정성을 완화하기 위해, $SUMT > 0$ 인 유효 격자 중 SUMT 및 Ntraj 분포의 하위 20%에 해당하는 격자를 제외하는 adaptive masking을 적용하였으며, 최소 하한값($SUMT \geq 2$ h, $Ntraj \geq 2$)을 설정하였다. 본 자료에서는 최소 하한값이 실제 적용 임계값으로 작용하였다. 필터 적용 후 신뢰 격자 수와 비율을 산출하여 CWT 결과의 커버리지를 정량적으로 제시하였다(표 S2). 또한 군집 분할에 따른 표본 수 감소 영향을 평가하기 위하여, 군집으로 분리하지 않은 전체 궤적(ALL, $n=63$)을 기반으로 한 CWT 결과를 함께 제시하였다(그림 S3). 성분 간 및 군집 간 스케일 차이에 따른 영향을 최소화하기 위해 CWT 값은 각 분석 조건별 평균과 표준편차를 이용한 Z-점수 정규화를 수행하여 시각화하였으며, 이를 통해 절대 수준보다는 공간 분포 패턴과 상대적 강화 영역의 비교에 초점을 두었다.

2.4.3 PSCF 분석

PSCF 분석은 특정 지표 값이 상대적으로 높은 시료에 대응하는 역궤적의 공간적 분포를 이용하여, 해당 지표의 강화에 기여할 가능성이 있는 잠재적 기원 지역을 확률적으로 평가하는 방법이다(Polissar *et al.*, 1999). 본 연구에서는 CWT 분석과 동일하게 48시간 역궤적과 고도 500 m 이하 조건을 적용하여, WSOM 형광 성분과 연관된 대기 수송 경로의 공간적 특성을 평가하였다. 각 형광 성분 score 분포의 전체 시료 분포를 기준으로 상위 25% (75 분위, $Q=0.75$)에 해당하는 값을 상대적 고기여 시료로 정의하였다. 이러한 분위 기반 기준은 극단적인 이상치의 영향을 최소화하면서도, 평균적인 배경 수준과 구분되는 고기여에

피소드를 효과적으로 식별할 수 있는 장점이 있으며, 제한된 표본 수 조건에서도 비교적 안정적으로 적용될 수 있다(Wang *et al.*, 2010; Polissar *et al.*, 1999).

PSCF는 각 격자에서 고기여 시료에 해당하는 역궤적이 해당 격자를 방문한 역궤적 수(M)와 전체 역궤적의 방문 역궤적 수(N)의 비(M/N)로 산출하였다. 이때 단일 또는 소수 궤적에 의해 우연적으로 형성될 수 있는 불안정한 고기여 신호를 완화하고 통계적 신뢰성을 확보하기 위해, 격자별 방문 횟수(N)에 따른 가중 함수를 적용하였다. 가중 함수는 $N < 3$ 인 경우 0.0, $3 \leq N < 5$ 는 0.7, $5 \leq N < 10$ 은 0.85, $N \geq 10$ 은 1.0으로 설정하였으며(Hopke *et al.*, 2007), 최종 PSCF 값은 기본 PSCF에 해당 가중치를 곱한 PSCF_w로 산출하였다. 도출된 PSCF 결과는 각 WSOM 형광 성분의 상대적 고기여 시료와 연관된 잠재적 기원 지역을 보조적으로 확인하기 위한 참고 자료로 활용하였다. 아울러 군집 분할에 따른 표본 수 감소가 공간 분포 해석에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 군집으로 분리하지 않은 전체 궤적(ALL)을 기반으로 한 PSCF 분석을 추가로 수행하였다(그림 S3). PSCF 공간 분포는 CWT 결과와 비교하여 전반적인 수송 경향의 일관성을 점검하는 수준에서 해석하였으며, 정량적 기원 판단의 주된 근거로 사용하지는 않았다.

2.5 통계분석

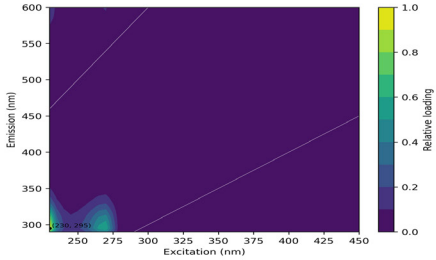
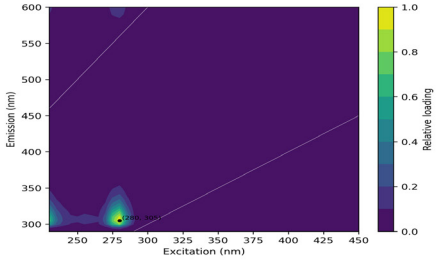
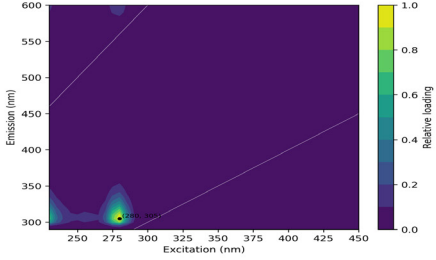
HYSPLIT 역궤적 군집(Cluster 1~3) 간 WSOM 형광 성분의 차이를 정량적으로 평가하기 위해 일원분산분석(one-way analysis of variance, ANOVA)을 수행하였다. 분석 대상 변수는 EEM-PARAFAC 분석을 통해 도출된 각 형광 성분(Component 1~3)의 score로, 이는 시료 내에서 해당 형광 성분의 상대적 기여도를 나타내는 지표이다. PARAFAC score는 대기 및 수계 WSOM 연구에서 성분별 기여도 비교를 위한 통계 분석 변수로 널리 활용되어 왔다(Murphy *et al.*, 2014; Stedmon and Markager, 2005).

각 시료의 채취 시각(sample)을 기준으로 PARA-

FAC score 데이터와 역궤적 군집 할당 정보를 병합하여 분석에 사용하였다. 군집 간 평균 차이 검정은 성분별로 독립적으로 수행하였으며, 각 성분에 대해 Cluster 1, 2, 3을 하나의 범주형 독립변수로 설정하였다. 범주형 기류 군집에 따른 반응변수의 평균 차이를 검정하기 위해 ANOVA 분석은 대기과학 분야에서 일반적으로 적용되는 방법이다(Wilks, 2011; Hessel and Hirsch, 2002). 본 연구에서는 `scipy.stats.f_oneway`를 이용하여 ANOVA 분석을 수행하였으며, 유의수준은 0.05로 설정하였다. ANOVA 결과의 유의성 결과는 별도로, 군집 간 평균 차이의 방향성과 범위를 참고하기 위해 Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) 사후검정을 보조적으로 수행하였다. Tukey's HSD는 다중 비교에 따른 제1종 오류를 family-wise error rate 기준으로 제어할 수 있어, 군집 기반 대기오염 및 WSOM 연구에서 평균 차이의 정성적 비교를 위해 활용되어 왔다(Hopke, 2016; Wang *et al.*, 2010).

단순한 유의성 검정 결과의 해석을 보완하기 위하여, 군집 효과의 실질적 크기를 정량화하는 효과크기(effect size)를 함께 산출하였다(표 S3). ANOVA의 효과크기로는 η^2 (eta-squared)와 보다 보수적인 지표인 ω^2 (omega-squared)를 계산하였다. ω^2 는 집단 간 분산이 전체 분산에서 차지하는 비율을 과대 추정하지 않도록 보정된 지표로, 군집 효과의 실질적 크기를 평가하는 데 활용하였다. 또한 표본 규모($n=63, k=3$)에서의 검정력을 정량적으로 평가하기 위해 민감도 분석(sensitivity analysis)을 수행하였다(표 S4). $\alpha=0.05$, 검정력(power)=0.80을 기준으로 현재 설계에서 검출 가능한 최소 효과크기(Cohen's f 및 이에 대응하는 η^2)를 산정하였다. 이를 통해 군집 간 차이가 통계적으로 유의하지 않았을 경우, 그 원인이 단순한 검정력 부족인지 혹은 실제 효과 규모가 작은 수준이었는지를 보조적으로 판단하고자 하였다. 본 연구에서는 statsmodels 패키지를 이용하여 군집별 평균 차이와 95% 신뢰구간을 산출하였다.

Table 1. Excitation (EX) and Emission (Em) maxima of the three fluorescent components, their assignments.

Components	Peak Ex/Em (nm)	Assignments	EEM
C1	230/295	Tyrosine-like	
C2	280/305	Tryptophan-like	
C3	230/415	Humic-like	

3. 결과 및 고찰

3.1 WSOM의 형광 성분 분리 및 특성

본 연구에서는 PARAFAC 분석을 통해 3개의 유의미한 형광 성분(Component 1~3)을 분리하였다(표 1). Component 1(C1)은 Ex 230 nm/Em 295 nm 부근에서 최대 강도를 보였으며(표 1), 이는 일반적으로 tyrosine-like 단백질성 성분에 해당한다(Murphy *et al.*, 2014; Coble, 1996). Tyrosine-like 성분은 비교적 단순한 방향족 아미노산 구조에서 기인하는 특성으로, 용존 유기물(DOM) 및 대기 WSOM 연구에서 저분자 단백질성 유기물 또는 단백질 분해의 초기 단계 산물과 연관되는 것으로 보고되어 왔다(Wu *et al.*,

2020; Yamashita *et al.*, 2008; Stedmon and Markager, 2005). 본 연구에서도 C1의 emission loading은 300 nm 이하의 단파장 영역에 집중되어 나타났으며(그림 S4), 이는 방향족 공명 구조의 확장이 제한된 비교적 단순한 형광 구조적 특성을 반영하는 것으로 해석될 수 있다(Stedmon and Bro, 2008).

두 번째 형광 성분인 Component 2(C2)는 Ex 280 nm/Em 305 nm 부근에서 최대 형광 강도를 보였으며(표 1), 이는 일반적으로 tryptophan-like 형광 성분으로 분류되는 스펙트럼 특성과 부합한다(Murphy *et al.*, 2014; Coble, 1996). Tryptophan-like 성분은 indole 고리를 포함하는 방향족 구조에서 기인하는 형광 특성을 가지며, tyrosine-like 성분에 비해 분자 구조가

보다 복잡하고, 상대적으로 분자량이 큰 단백질 또는 펩타이드성 유기물과 연관된 형광 범주로 보고되어 왔다(Murphy *et al.*, 2014; Coble, 1996). 선행연구에서는 이러한 형광 특성이 미생물 대사 과정에서 생성되는 용존 단백질, 세포 외 분비물(extracellular polymeric substances, EPS), 또는 생물학적 기원 유기물이 환경 중에서 부분적으로 변형된 경우와 연관되어 관찰된 바 있다(Chen *et al.*, 2016; Stedmon and Bro, 2008; Yamashita *et al.*, 2008). Emission loading 결과에서 C2는 C1에 비해 장파장 쪽으로 EEM 스펙트럼이 소폭 이동한 형태를 보였는데(그림 S4), 이는 화학적·생물학적 변형과 연관된, 상대적으로 구조적 복잡성이 증가한 형광 특성으로 해석될 수 있다(Chen *et al.*, 2016; Stedmon and Bro, 2008). 따라서 본 연구에서 관찰된 C2 성분은 C1에 비해 구조적 복잡성이 상대적으로 높은 단백질성 WSOM일 가능성을 시사하는 수준에서 해석할 수 있다.

세 번째 성분인 Component 3(C3)은 Ex 230 nm/Em 415 nm에서 최대 형광 강도를 나타내었으며, 장파장 영역(>500 nm)까지 신호가 확장되는 양상을 보였다(표 1). 이러한 형광 특성은 기존 연구에서 후민성(humic-like) WSOM으로 분류되는 전형적인 스펙트럼 특성과 잘 부합하며, 복잡한 방향족 구조를 갖는 고분자성 유기물 혼합체에서 관찰되는 형광 구조로 보고되어 왔다(Chen *et al.*, 2016; Stedmon and Bro, 2008; Yamashita and Jaffé, 2008). 선행연구에서는 이와 유사한 형광 특성이 토양 기원 유기물, 연소 과정과 연관된 에어로졸, 또는 대기 중 광화학적 노화 과정을 거친 유기물에서 관찰된 사례를 보고한 바 있다(Chen *et al.*, 2016; Yamashita *et al.*, 2008). C3 성분의 Emission loading은 단일 피크에 국한되기보다는 350~450 nm 범위를 중심으로 비교적 넓은 파장 영역에 걸쳐 분포하는 특성을 나타냈으며(그림 S4), 이러한 넓고 불균일한 방출 분포는 다양한 발색단(chromophore)이 중첩된 구조적으로 이질적인 유기물 혼합체의 형광 특성을 반영하는 것으로 해석될 수 있다(Cao *et al.*, 2023; Chen *et al.*, 2016; Yamashita

and Jaffe, 2008; Stedmon and Bro, 2008).

다만 본 연구에서 도출된 C1~C3 성분은 EEM-PARAFAC 모델을 통해 통계적으로 분리된 형광 성분으로, 이를 특정 배출원이나 형성 경로, 또는 개별 기단의 수송 이력을 직접적으로 규명하는 데에는 방법론적 신중함이 요구된다. 본 연구는 화학 조성 분석, 분자 마커, 안정동위원소 분석과 같은 독립적인 기원 검증 자료를 대신하여, 형광 특성 기반의 상대적 비교와 공간적 분포 해석에 초점을 두었다. 이에 따라 성분별 기원 및 수송 특성에 대한 논의는 기존 문헌에서 보고된 구조적 형광 특성과의 비교를 통한 정성적 수준에서 이루어졌으며, 이는 향후 분자 수준의 화학 조성 분석이나 동위원소 기반 추적 기법의 병행으로 더욱 정밀한 기원 규명이 가능할 것으로 사료된다.

결과적으로 본 연구에서 분리된 단백질성 성분(C1, C2)과 후민성 성분(C3)의 구분은 WSOM의 형광 구조적 특성을 이해하기 위한 분류 체계를 제공한다는 점에서 의의가 있으며, 이후 기류 분석 및 공간 분포 결과를 해석하기 위한 보조적 정보로 활용되었다.

3.2 형광 지표를 통한 WSOM 기원 특성

형광 지표(FI, BIX, HIX) 분석은 PARAFAC 기반 성분 분류 결과를 보완적으로 검토하고, WSOM의 상대적인 기원 특성과 부식·노화 정도를 이해하기 위한 참고 지표로 활용되었다. 총 63개 시료에 대해 형광 지표(FI, BIX, HIX)를 산출하였으며, 각 지표의 분포 특성은 그림 1에 히스토그램 형태로 제시하였다. 전반적으로 형광 지표의 분포 경향은 PARAFAC 분석을 통해 분리된 단백질성(C1, C2) 및 후민성(C3) 성분의 구조적 특성과 정성적으로 일관되는 양상을 보였다. 다만 해당 형광 지표들은 수계 DOM 연구에서 보고된 개념으로 수계와 대기 에어로졸 간의 매질 및 형성 과정 차이에 대해 고려할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 이를 대기 WSOM에 그대로 적용하여 기원을 확정하기보다, 각 지표가 나타내는

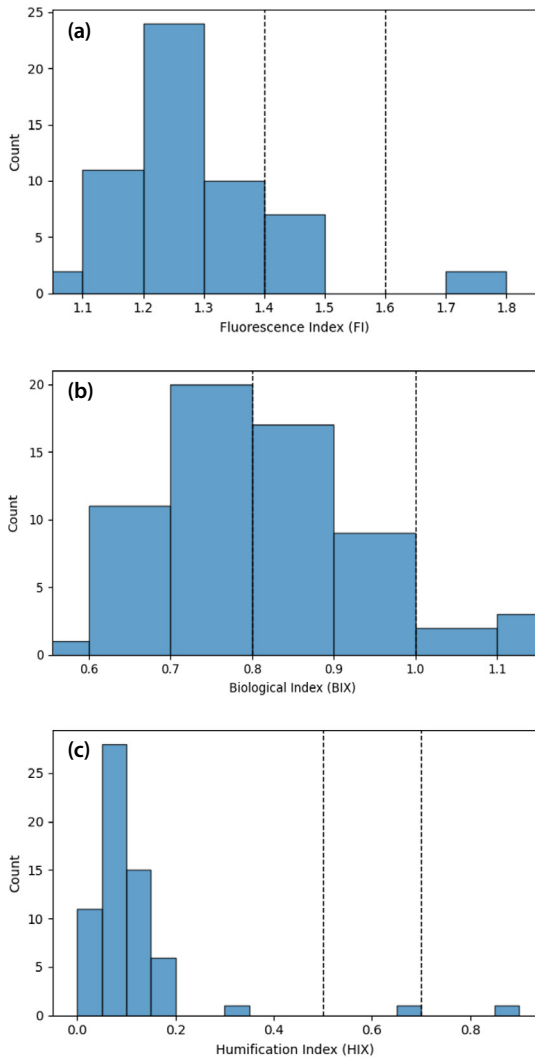


Fig. 1. (a) Frequency distribution of FI, (b) BIX, and (c) HIX values.

수치적 범위를 참고하여 여수 지역 WSOM의 상대적 특성을 고찰하는 데 주안점을 두었다.

FI 값은 0.67~1.79 범위(1.23 ± 0.20)를 나타냈다(표 2). FI 지수는 용존 유기물(DOM)의 기원 특성을 파악하는 데 널리 활용되어 온 지표로, 기존 수계 DOM 연구에서는 FI 값이 상대적으로 낮을수록 육상성 기여가, 높을수록 미생물성 기여가 보고되어 왔다(Cory and McKnight, 2005; McKnight *et al.*, 2001). 본

Table 2. Fluorescence Indices.

	Count	Mean	Std	Min	Max
FI	63	1.232	0.201	0.667	1.789
BIX	63	0.808	0.131	0.533	1.144
HIX	63	0.113	0.134	≈0	0.888

연구의 FI 분포를 살펴보면, 다수의 시료가 낮은 FI 구간에 분포하였으며(그림 1a), 이는 WSOM 특성이 육상성 신호와 비교적 가까운 범위에 위치함을 시사한다. 반면, 상대적으로 높은 FI 값을 보이는 시료는 소수에 그쳐, 미생물성 기여가 전반적으로 우세하다고 보기는 어려운 분포 특성을 나타냈다. 또한 일부 시료는 중간 범위에 분포하여, 여수 지역 WSOM이 단일 기원보다는 육상 기원과 미생물 기원이 혼재된 상태임을 반영하는 것으로 해석될 수 있다.

BIX 지수는 최근 생성된 미생물성 DOM의 상대적 기여를 나타내는 지표로 제안되어 왔으며(Huguet *et al.*, 2009), 본 연구에서 BIX 값은 0.53~1.14 범위(0.81 ± 0.13)를 나타냈다(표 2). BIX 히스토그램(그림 1b)을 보면, 일부 시료는 비교적 높은 BIX 값을 보였으나, 상당수 시료는 중간 또는 낮은 범위에 분포하였다. 이러한 분포는 WSOM 특성이 신선한 미생물성 기여와 대기 중 변형·에이징을 거친 성분이 공존하는 상태임을 반영한다. 특히 BIX 평균값이 중간 범위에 위치하고, 값의 분포가 넓게 나타난 점은 여수 지역 WSOM이 특정 기원이나 상태에 의해 지배되기보다는, 국지적 미생물 기여, 장거리 수송 과정에서의 광화학적 에이징, 그리고 해륙 혼합 기류 등 복합적인 대기화학적 과정의 영향을 동시에 받고 있음을 반영하는 결과로 해석될 수 있다(Fellman *et al.*, 2010; Huguet *et al.*, 2009; Cory and McKnight, 2005).

HIX 지수는 유기물의 부식화 정도를 나타내는 지표로, 본 연구의 HIX 값은 0~0.89 범위(0.11 ± 0.13)를 나타냈으며(표 2), 대부분의 시료가 낮은 값 구간에 집중되었다(그림 1c). 이러한 낮은 HIX 분포는 수계 DOM 연구에서 보고된 전형적인 고부식화 육상 유기물의 범위와는 차이를 보이는 결과로, WSOM의

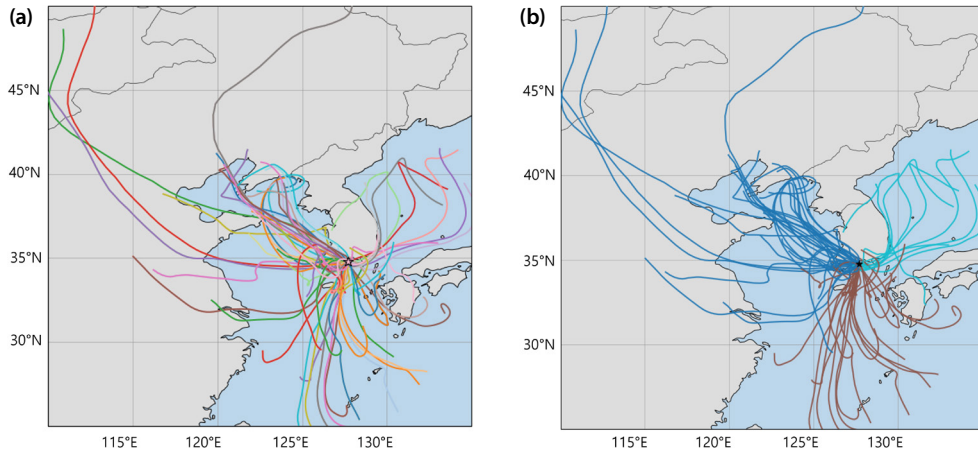


Fig. 2. (a) 48-h HYSPLIT backward trajectories arriving at Yeosu, where trajectories are colored individually to represent daily transport pathways. (b) Results of hierarchical clustering ($K=3$) applied to the backward trajectories, showing their relative frequencies. The trajectories are classified into Cluster 1 (blue), Cluster 2 (brown), and Cluster 3 (light blue), indicating distinct air-mass transport regimes influencing the sampling site.

구조적 특성과 대기 중 변형 과정을 반영한 결과로 해석될 수 있다. 연구 지역인 여수는 해안에 위치한 산업지역으로, 해양 기류의 빈번한 유입과 국지적 배출원의 영향을 동시에 받는 환경이다. 해양 유래 유기물은 육상 부식질 유기물에 비해 상대적으로 부식화 정도가 낮고 구조적으로 단순한 특성을 지니는 것으로 보고되어 왔다 (Stedmon and Bro, 2008; Yamashita and Jaffé, 2008; Coble, 1996). 또한 선행연구에 따르면, 강한 일사량과 이에 따른 광화학적 산화 과정은 고분자 후민성 구조를 저분자 형태로 전환하여 HIX를 감소시키는 경향을 보인다 (Chen *et al.*, 2016; Zsolnay *et al.*, 1999). 본 연구에서 육상성 신호에 가까운 FI 분포와 후민성 성분(C3)이 확인되었음에도 불구하고 HIX가 낮게 유지된 점은, 육상 및 산업 활동에서 기원한 유기물이 수송 과정 중 봄철 증가한 일사량과 광화학 활성 하에서 구조적으로 변형되었을 가능성을 시사한다. 동아시아 및 한반도 지역에서는 봄철 일사량 증가와 함께 광화학 산화 조건이 강화되는 것으로 보고되어 있으며 (Kang *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2019; Monks *et al.*, 2015), 이러한 환경은 WSOM의 구조적 재편과 저분자화를 유도하는 요인으로 작용할 수 있다. 종합하면, 여수 지역 WSOM의

낮은 HIX 분포는 단일한 기원 판정보다는, 비교적 부식화 정도가 낮은 기원의 영향과 대기 에이징 과정이 복합적으로 반영된 상태적 특성을 나타내는 지표로 이해될 수 있다.

3.3 여수 지역 기류 특성 및 수송 경로

그림 2a는 전남대학교 여수캠퍼스에서 채취한 시료를 기준으로 계산한 48시간 역궤적 합본 결과를 나타낸다. 전체 궤적은 동아시아 전반에서 유입되는 기류가 혼재된 양상을 보였으며, 특히 중국 동부 내륙, 한반도 서해안, 그리고 일본 방면에서 기원한 기류가 우세하게 분포하였다. 이러한 기류 분포 특성은 여수 지역의 WSOM이 국지적 배출원의 영향뿐만 아니라 장거리 수송 과정의 영향을 동시에 받을 가능성을 시사한다.

추가적으로, 궤적의 위도·경도 좌표를 기반으로 계층적 군집화(Ward 연결법)를 수행한 결과, 총 3개의 대표 군집이 도출되었다(그림 2b). 군집 1은 중국 동부와 황해를 경유하여 한반도로 유입되는 경로로, 전체 궤적의 약 49.2%를 차지하였다. 군집 2는 한반도 남부 및 동해를 따라 비교적 짧은 거리를 이동한 궤적으로 36.5%를 차지하였으며, 군집 3은 일본 방면

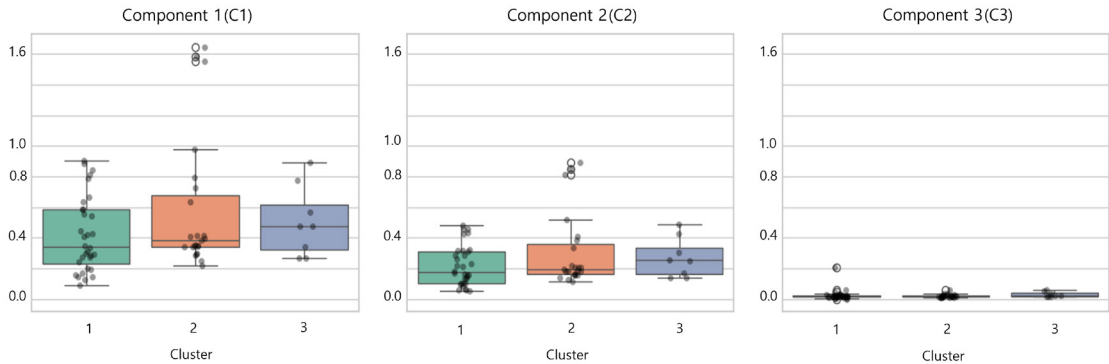


Fig. 3. Boxplots of PARAFAC component scores (C1~C3) across the three HYSPLIT trajectory clusters.

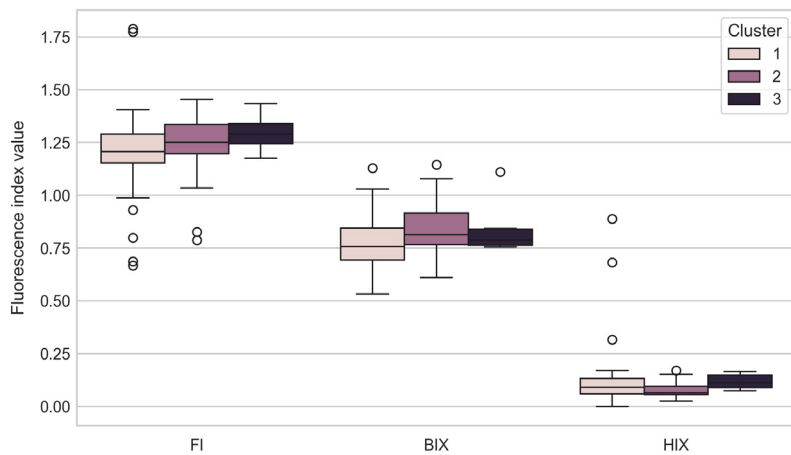


Fig. 4. Boxplots of fluorescence indices (FI, BIX, and HIX) across the three HYSPLIT trajectory clusters.

에서 유입되는 장거리 궤적으로 14.3%를 차지하였다. 이와 같이 구분된 세 군집은 상이한 기상 조건 및 오염 배경을 반영하는 것으로 판단되어, 이후 CWT 및 PSCF 분석에서 잠재적 기여 지역을 규명하기 위한 기초 자료로 활용되었다.

3.4 기류에 따른 WSOM 성분 특성

HYSPLIT trajectory cluster(Cluster 1~3)에 대해 PARAFAC 성분(C1~C3)의 분포를 비교하였다(그림 3). 일원분산분석(ANOVA) 결과, C1, C2, C3 모두 cluster 간 차이는 통계적으로 유의하지 않았다($p > 0.05$). Tukey's HSD 사후검정에서도 모든 cluster 쌍에

서 평균 차이는 C1 (-0.073~0.162), C2 (-0.031~0.085), C3 (-0.005~0.011) 범위에 머물렀으며, 모든 비교에서 95% 신뢰구간이 0을 포함하여 유의한 차이는 검출되지 않았다($p > 0.05$). 더불어 질적 특성(FI, BIX, HIX) 또한 군집 간 차이가 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다(그림 4). 단순한 통계적 유의성 판단을 보완하기 위하여 군집 효과의 실질적 크기를 정량화하기 위해 효과크기(η^2 , ω^2)를 추가로 산출하였다. 그 결과, η^2 는 C1 = 0.052, C2 = 0.049, C3 = 0.017 수준으로 나타났으며, 보다 보수적인 지표인 ω^2 는 각각 0.020, 0.017, 0에 근접한 값으로 추정되었다(표 S3). 이는 군집 간 평균 차이가 존재하더라도

그 규모가 전체 변동성에 비해 제한적인 수준이었음을 시사한다.

또한 현재 표본 규모($n=63$, $k=3$)에서의 통계적 검정력을 평가하기 위해 민감도 분석을 수행하였다. $\alpha=0.05$ 및 80% 검정력을 기준으로 산정한 최소 검출 효과크기는 Cohen's $f=0.401$ ($\eta^2 \approx 0.139$)에 해당하였다(표 S4). 본 연구에서 관측된 효과크기 ($\eta^2 = 0.017 \sim 0.052$)는 해당 임계 수준에 미치지 않았으며, 이는 군집 간 차이가 존재하더라도 비교적 작은 규모였을 가능성과 일관된다. 이러한 결과는 본 연구 기간 동안 WSOM의 형광 특성이 역궤적 군집에 따라 명확하게 분리되지 않았음을 의미하며, 기류 기원만으로 WSOM 성분 특성의 차이를 설명하는 데에는 한계가 있음을 시사한다. 즉, 본 연구에서 관측된 통계적 비유의성은 특정 기류 군집이 WSOM 형광 특성을 지배적으로 규정한다기보다는, 여러 대기 과정이 복합적으로 작용하여 군집 간 차이를 약화시켰을 가능성을 내포한다.

군집 간 차이가 불분명하고 군집 내 변동성이 크게 나타나는 원인에 대해서는 다음과 같은 가능성을 고려할 수 있다. 첫째, 대기 체류 및 수송 과정에서의 에이징 가능성이다. 대기 중 WSOM은 배출원로부터 관측지까지 수송되는 과정에서 활발한 광화학 산화 및 2차 생성 반응을 수반한다(Yu *et al.*, 2021). 이 과정에서 각 기원 고유의 화학적·형광적 특성은 활발한 산화 분해와 물리적 혼합을 거치며 점차 소실되며, 최종적으로는 화학적으로 유사한 상태로 수렴(homogenization)되는 경향을 보인다(Santos *et al.*, 2021; Hawkins *et al.*, 2003). 특히 여수와 같이 해양과 육상 기류가 빈번히 교차하는 지역은 기단 간 혼합이 활발하여, 초기 기원 신호가 에이징 과정에서 희석되면서 최종적으로 군집 간 형광 특성의 차이를 감소시키는 방향으로 작용했을 가능성이 있다(Parent *et al.*, 2023). 둘째, 단기 기상 조건 및 국지적 요인의 영향이다. 본 연구는 3주간의 짧은 기간 동안 수행되었으며, 이 기간 동안 상대습도, 일사량, 대기 산화능 등 시시각각 변하는 단기 기상요인의 변동성이 WSOM 형광

특성에 영향을 미쳤을 가능성을 배제할 수 없다(Santos *et al.*, 2021; Hawkins *et al.*, 2003). 특히 봄철의 강한 일사 조건은 광화학 산화를 촉진하여 WSOM의 분자 구조와 형광 특성을 빠르게 변화시킬 수 있으며, 이러한 과정은 기류 경로에 따른 차이를 약화시켰을 가능성이 크다(Chen *et al.*, 2016). 셋째, 배출원의 복합성과 국지적 난류 혼합의 영향이다. 연구 지역인 여수는 여수국가산업단지의 복합 배출원과 인근 해양의 영향을 동시에 받는 지리적 특성을 지닌다(Yeosu City Government, 2024; Choi and Kim, 2023). 해안 지역에서 발달하는 해륙풍 순환과 행정경제층(PBL) 내의 국지적 난류 혼합은 지표면 에어로졸 농도를 결정하는 주요 요인으로 작용한다(Chen *et al.*, 2016; Miller *et al.*, 2003). 이러한 환경에서는 상이한 기원의 에어로졸이 반복적으로 혼합되며, 결과적으로 군집 간 평균적 차이가 뚜렷하게 나타나지 않을 가능성이 있다.

따라서, 본 연구에서 군집 간 형광 특성의 통계적 차이가 나타나지 않은 것은 특정 기류가 WSOM 특성을 독자적으로 규정하기보다는 다양한 대기 과정이 기원별 차이를 상쇄시켰을 가능성을 내포한다. 즉, 광화학적 에이징이나 해안 지역의 활발한 국지적 혼합이 형광 특성의 균질화를 유도했을 가능성이 있다. 그러나 본 연구의 분석 범위와 데이터 규모 내에서는 이러한 현상을 단일한 결론으로 일반화하기에 한계가 있어, 향후 더 넓은 관측 자료를 통한 보완적 검증이 요구된다.

3.5 WSOM 성분별 공간 분포 및 잠재 기여 지역

단순한 기단 경로별 평균 농도 비교만으로는 장거리 수송과 국지적 배출의 기여를 구분하는 데 일정한 제약이 있을 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 본 연구에서는 특정 기류 조건 하에서 일시적으로 강화될 가능성이 있는 WSOM 성분의 공간적 분포를 확인하기 위해 궤적 기반 공간분석(CWT 및 PSCF)을 보조적으로 적용하였다(그림 5, 그림 S5). 이 중 PSCF 분석은 고신호 사례의 발생 가능 영역을 파악하는 데 유

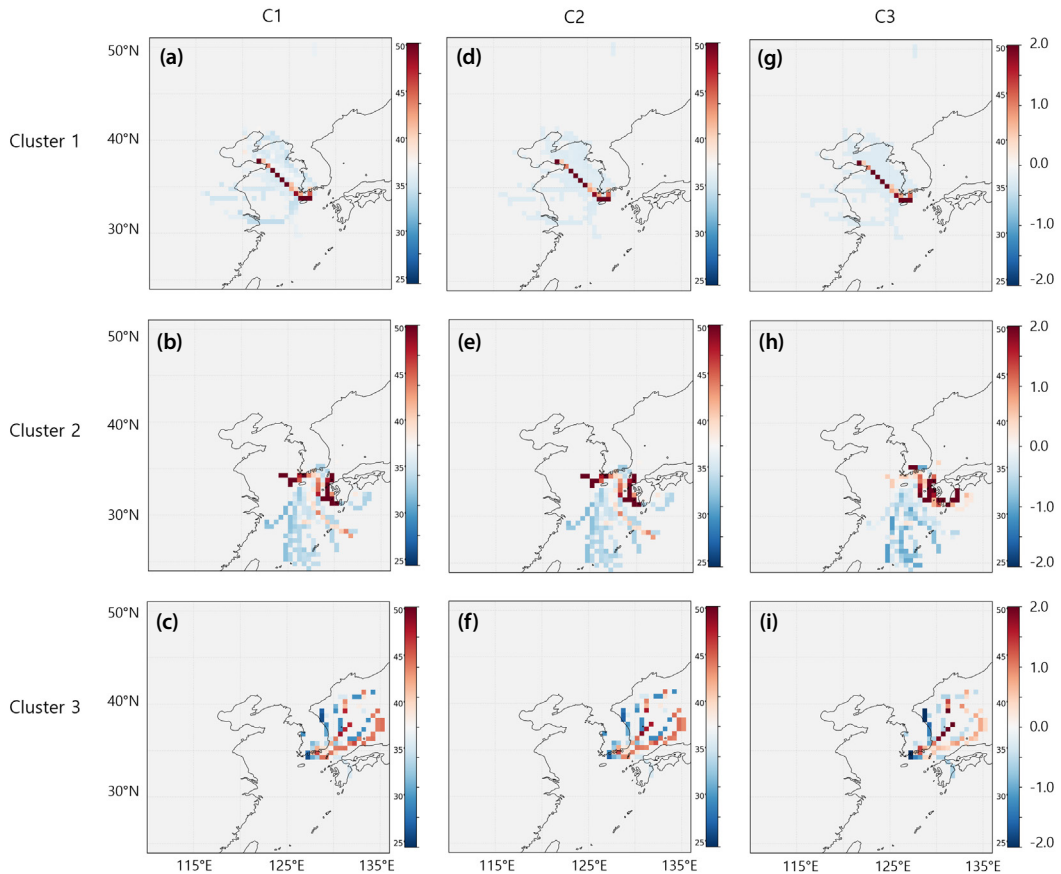


Fig. 5. Concentration-weighted trajectory (CWT) maps for WSOM fluorescence components based on 48-h backward trajectories below 500 m. CWT values were Z-score normalized independently for each component and trajectory cluster using the mean and standard deviation calculated within each condition, highlighting relative high-contribution regions within individual clusters rather than absolute inter-cluster differences. (a) C1-Cluster 1, (b) C1-Cluster 2, (c) C1-Cluster 3, (d) C2-Cluster 1, (e) C2-Cluster 2, (f) C2-Cluster 3, (g) C3-Cluster 1, (h) C3-Cluster 2, (i) C3-Cluster 3.

용한 기법이나, 임계값 설정과 표본 수에 민감하여 평균화된 조건이나 신호 변동성이 큰 자료에서는 공간적 대비가 제한적으로 나타날 수 있다. 반면, CWT 분석은 동일한 역궤적 조건 하에서 관측된 상대적인 형광 신호의 연속적 분포를 반영하므로, 본 연구와 같이 WSOM 성분의 특성이 뚜렷하게 구분되지 않는 경우에도 공간적 경향을 파악하는 데 유용한 정보를 제공할 수 있다. 특히 이러한 접근은 통계적 차이가 미약하더라도 장거리 수송이 개별 에피소드에 영향을 줄 수 있는 가능성을 검토하는 데 활용된 바 있다 (Wu *et al.*, 2020; Diapouli *et al.*, 2017; Chen *et al.*,

2016). 이에 본 연구에서는 CWT 결과를 기반으로 WSOM 형광 성분의 수송 특성을 정성적으로 비교, 해석하였다. 본 연구의 CWT 지도는 성분 및 분석 조건(군집/ALL)별로 Z-점수 정규화를 적용한 상대 지표로, 지도 간 절대값 비교보다는 동일 지도 내에서의 상대적 강화 영역(positive z-score)의 공간 패턴을 해석하는 데 초점을 두었다.

C1 성분의 공간적 분포를 살펴보면, CWT 분석에서 정규화된 농도 증가는 주로 한반도 연안 및 인접 해역에 국한되어 나타났으며(그림 5a, b), 일본 방면 기류가 우세한 조건에서는 상대적으로 낮거나 분산

된 형태를 보였다(그림 5c). 이는 C1 성분이 장거리 수송 경로 전반에서 일관되게 강화되기보다는, 특정 궤적에서 상대적으로 높은 신호가 관찰되는 경향이 있음을 의미한다. 이러한 결과는 단백질성 WSOM이 대기 중에서 반응성이 높아 장거리 이동 과정에서 감소할 수 있다는 기존 연구와 정성적으로 부합한다(Chen *et al.*, 2016; Yamashita *et al.*, 2008).

C2 성분의 경우, 황해 및 남해 인접 해역 일부에서 국지적으로 양의 z-score(상대적 강화)가 나타났으나, 강화 격자가 넓게 연결되기보다는 산발적·단속적 형태로 분포하는 경향이 두드러졌다(그림 5d~f). 이는 장거리 수송에 의한 누적 신호라기보다, 특정 중·단거리 기류 및 연안·해양 조건에서 선택적으로 강화된 현상으로 해석되며, C2 성분이 장거리 이동 과정에서 희석 및 산화에 의해 신호가 약화된다는 선행연구 결과와 정성적으로 부합한다(Wu *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2016).

반면, 후민성 성분인 C3에서는 일본 방면 기류가 우세한 조건에서 일본 서부~동해 연안을 따라 상대적으로 연속적인 공간적 분포 특성을 나타냈고(그림 5h, i), 다른 군집에서는 이러한 경향이 제한적으로 관찰되었다(그림 5g). 이러한 결과는 앞선 ANOVA 분석에서 나타난 전체적인 통계적 균질화에도 불구하고, 후민성 성분의 상대적인 화학적 안정성으로 인해 장거리 수송 경로에서 상대적으로 신호가 잔존할 가능성을 보여준다(Wu *et al.*, 2020; Diapouli *et al.*, 2017). 이러한 공간적 패턴은 장거리 수송의 절대적 기여도를 입증하는 정량적 근거라기보다, 복합적인 대기 혼합 과정 속에서도 상대적으로 안정한 성분이 나타낼 수 있는 수송 궤적을 가시화했다는 점에서 의미가 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 해안과 대규모 산업단지가 공존하는 여수시를 대상으로, 형광 분석과 궤적 기반 공간분석을

결합하여 WSOM의 성분 특성과 수송 맥락을 종합적으로 검토하였으며, 주요 결과는 다음과 같다.

- EEM-PARAFAC 분석을 통해 구분된 단백질성 성분(C1, C2) 및 후민성 성분(C3)과 형광 지표(FI, BIX, HIX) 분석 결과를 통해, 여수 지역 WSOM은 다양한 기원과 광화학적 변형의 영향을 복합적으로 반영함을 확인하였다.
- 역궤적 군집별 PARAFAC 성분 분포는 통계적으로 유의한 차이가 확인되지 않았으며, 이는 해안 산업 지역과 같은, 기단 혼합과 대기 중 에이징이 활발한 환경에서 WSOM의 형광 특성이 빠르게 균질화될 수 있음을 보여준다.
- CWT 기반 공간분석에서는 특정 기류 조건 하에서 후민성 성분(C3)이 상대적으로 넓은 공간 범위에서 강화되는 경향이 관찰되었으며, 이는 WSOM 성분별 수송 특성을 이해하기 위한 근거로 제시될 수 있다.

따라서, 본 연구는 개별 WSOM 성분의 기원을 형광 성분 분리(EEM-PARAFAC), 형광 지표, 기류 정보를 통합적으로 해석함으로써 해안 산업지역 WSOM의 복합적인 형성·변형·수송 특성을 이해할 수 있는 분석적 틀을 제시하는 데 기여할 수 있다. 다만 본 연구는 제한된 시기(봄철) 관측 자료를 기반으로 수행되었으며, 계절적 기상 조건과 광화학 환경의 차이에 따른 WSOM 특성 변화를 충분히 반영하는 데에는 한계가 있다. 향후에는 계절별 관측 자료를 확장하여, 서로 다른 대기 조건 하에서 WSOM 성분의 형광 특성과 수송 양상이 어떻게 달라지는지를 비교, 검토할 필요가 있다. 나아가 분자 수준의 화학 조성 분석이나 동위원소 기반 추적 기법을 병행한 통합적 접근이 이루어진다면, 형광 성분 해석의 정량적 검증과 기원 규명의 해상도를 더욱 정밀하게 확장할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 확장 연구는 해안 및 산업지역 대기 에어로졸에서 WSOM의 기원과 거동을 보다 정교하게 이해하는 데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 2025년도 교육부 및 전라남도의 재원으로 전라남도RISE센터의 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계 (RISE)의 결과입니다(2025-RISE-14-007). 또한 본 연구와 관련하여 (주)송림의 기술적 자문과 협조에 감사드립니다.

References

- Cao, J., Zhang, Y., Huang, R.J., Chen, W., Liu, S., Zhao, Z. (2023) Fluorescent properties and atmospheric processing of water-soluble organic matter in PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, 294, 119448. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119448>
- Chen, J., Kawamura, K., Liu, C.-Q., Fu, P. (2016) Long-term observations of fluorescent water-soluble organic matter in atmospheric aerosols from the western North Pacific, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6), 4045-4061. <https://doi.org/10.5194/acp-16-4045-2016>
- Choi, M.-S., Kim, Y.-H. (2023) Effects of air pollutants emitted from the Yeosu National Industrial Complex on air quality in Yeosu, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 39(2), 145-158. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2023.39.2.145>
- Coble, P.G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chemistry*, 51(4), 325-346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V., Gagosian, R.B. (1998) Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy, *Marine Chemistry*, 62(3-4), 263-278. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00066-2)
- Cory, R.M., McKnight, D.M. (2005) Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, 39(21), 8142-8149. <https://doi.org/10.1021/es0506962>
- Del Castillo, C.E., Coble, P.G., Morell, J.M., Lopez, J.M., Corredor, J.E. (1999) Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy, *Marine Chemistry*, 66(1-2), 35-51. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00023-7)
- Diapouli, E., Manousakas, M.I., Vratolis, S., Vasilatou, V., Maggos, T., Saraga, D., Grigoratos, T., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., Eleftheriadis, K. (2017) Evolution of air pollution source contributions over one decade, derived by PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in two metropolitan urban areas in Greece, *Atmospheric Environment*, 164, 416-430. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.016>
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M. (2010) Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2452-2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Li, J., Sun, Y. (2015) Fluorescent water-soluble organic aerosols in the marine atmosphere: Composition, sources, and processing, *Environmental Science and Technology*, 49(12), 7219-7227. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00627>
- Hawkins, D.M., Basak, S.C., Mills, D. (2003) Assessing model fit by cross-validation, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 43(2), 579-586. <https://doi.org/10.1021/ci025626i>
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M. (2002) *Statistical methods in water resources*. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 4, Chapter A3, U.S. Geological Survey, Reston, VA, USA.
- Hopke, P.K. (2016) Review of receptor modeling methods for source apportionment, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66(3), 237-259. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Hopke, P.K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D. (2007) Characterization of the Gent stacked filter unit PM₁₀ sampler, *Aerosol Science and Technology*, 41(2), 120-132. <https://doi.org/10.1080/02786820601117840>
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.-M., Parlanti, E. (2009) Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary, *Organic Geochemistry*, 40(6), 706-719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- Janesick, J.R. (2001) Scientific charge-coupled devices. SPIE Press. <https://doi.org/10.1117/3.374903>
- Jung, J.Y., Lee, S.R., Jang, J.Y. (2023) Fluorescence characteristics and source apportionment of water-soluble organic matter in atmospheric aerosols over coastal regions of Korea, *Atmospheric Environment*, 291, 119366. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119366>
- Kang, H., Kim, S., Kim, H.C., Lee, J.B. (2020) Springtime ozone enhancement over the Korean Peninsula: The role of photochemical production and long-range trans-

- port, *Atmospheric Environment*, 223, 117245. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117245>
- Lakowicz, J.R. (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy* (3rd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Li, K., Jacob, D.J., Shen, L., Lu, X., De Smedt, I., Liao, H. (2019) Wintertime haze events and photochemical smog over eastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14477-14494. <https://doi.org/10.5194/acp-19-14477-2019>
- Mayer, L.M. (1999) Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(2), 207-215. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00062-1)
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnology and Oceanography*, 46(1), 38-48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- Miller, S.T.K., Keim, B.D., Talbot, R.W., Mao, H. (2003) Sea breeze: Structure, forecasting, and impacts, *Reviews of Geophysics*, 41(3), 1011. <https://doi.org/10.1029/2003RG000124>
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L. (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R. (2014) OpenFluor—An online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment, *Analytical Methods*, 6(3), 658-661. <https://doi.org/10.1039/C3AY41935E>
- Ohno, T. (2002) Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, 36(4), 742-746. <https://doi.org/10.1021/es0155276>
- Parent, P., Bernard, F., Bresson, L. (2023) Air mass mixing and aerosol transformation in coastal industrial regions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 23(4), 2157-2173. <https://doi.org/10.5194/acp-23-2157-2023>
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Kaufmann, Y.J., Hall, D.K., Bodhaine, B.A., Dutton, E.G., Harris, J.M. (1999) The aerosol at Barrow, Alaska: Long-term trends and source locations, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D3), 3795-3818. <https://doi.org/10.1029/1998JD100041>
- Santos, P.S.M., Duarte, R.M.B.O., Duarte, A.C. (2021) Transformation of atmospheric organic aerosols during aging: Implications for source apportionment and optical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(6), 4511-4526. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4511-2021>
- Stedmon, C.A., Bro, R. (2008) Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial, *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572-579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- Stedmon, C.A., Markager, S. (2005) Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary, *Limnology and Oceanography*, 50(2), 686-697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>
- Wang, Y., Hopke, P.K., Turner, J.R. (2009) Source regions for wintertime aerosol pollution in New York City, *Atmospheric Environment*, 43(2), 335-347. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.064>
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. (2010) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 44(30), 4170-4179. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.041>
- Wilks, D.S. (2011) *Statistical methods in the atmospheric sciences* (3rd ed.). International Geophysics Series, Vol. 100, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Wu, C., Yu, J.Z., Li, Y. (2020) Atmospheric aging of water-soluble organic matter in fine aerosols, *Environmental Science and Technology*, 54(9), 5501-5511. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07392>
- Wu, G., Zhang, C., Wang, X. (2021) Fluorescence characteristics and sources of WSOM in urban aerosols, *Science of the Total Environment*, 758, 143617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143617>
- Yamashita, Y., Jaffé, R. (2008) Characterizing the interactions between dissolved organic matter and trace metals using excitation-emission matrix fluorescence, *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7374-7379. <https://doi.org/10.1021/es801357h>
- Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffé, R. (2008) Dissolved organic matter characteristics across a subtropical wetland's landscape, *Limnology and Oceanography*, 53(5), 1906-1917. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5.1906>
- Yeosu City Government. (2024) 2024 Yeosu statistical yearbook. Yeosu City Government, Yeosu, Republic of Korea.
- Yu, J.Z., Li, Y., Zhang, Q. (2021) Atmospheric organic aerosols: Formation, transformation, and impacts, *Chemical*

Reviews, 121(6), 3675-3733. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00745>

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F. (1999) Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying, *Chemosphere*, 38(1), 45-50. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00166-0)

Authors Information

정준영 (전남대학교 환경시스템공학과 석사과정 학생)
(jjy01124@jnu.ac.kr)

이상림 (전남대학교 환경시스템공학과 학부연구생)
(dltkdfa0802@jnu.ac.kr)

장지이 (전남대학교 환경시스템공학과 교수)
(jiyi.jang@jnu.ac.kr)

Supplementary Materials

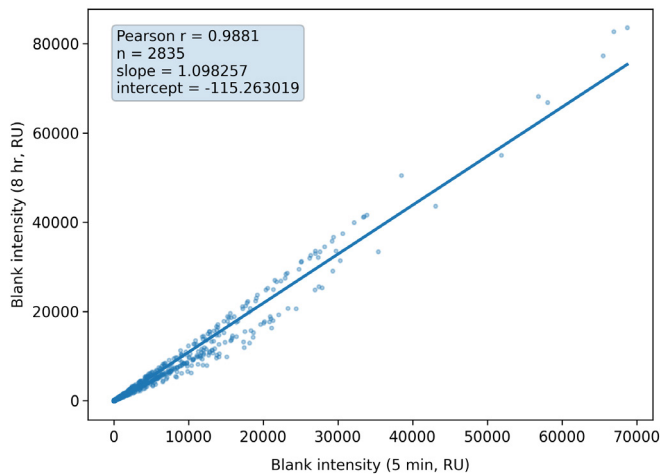


Fig. S1. Pixel-wise comparison of blank EEM fluorescence intensities measured for 5 min and 8 hr.

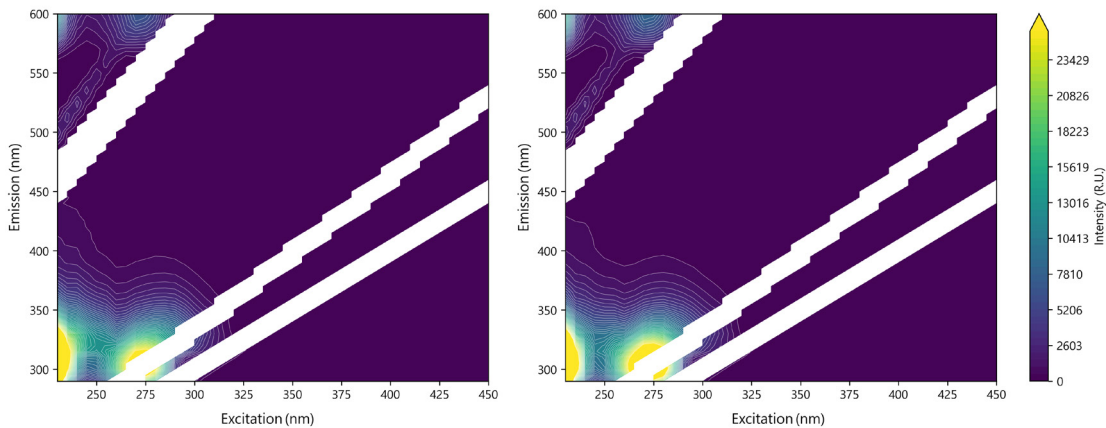


Fig. S2. Comparison of masked EEM spectra of the 5-min (left) and 8-hr (right) blank samples. Scattering regions were removed, and a common color scale (R.U.) was applied. The two blanks show nearly identical fluorescence patterns across the EEM domain.

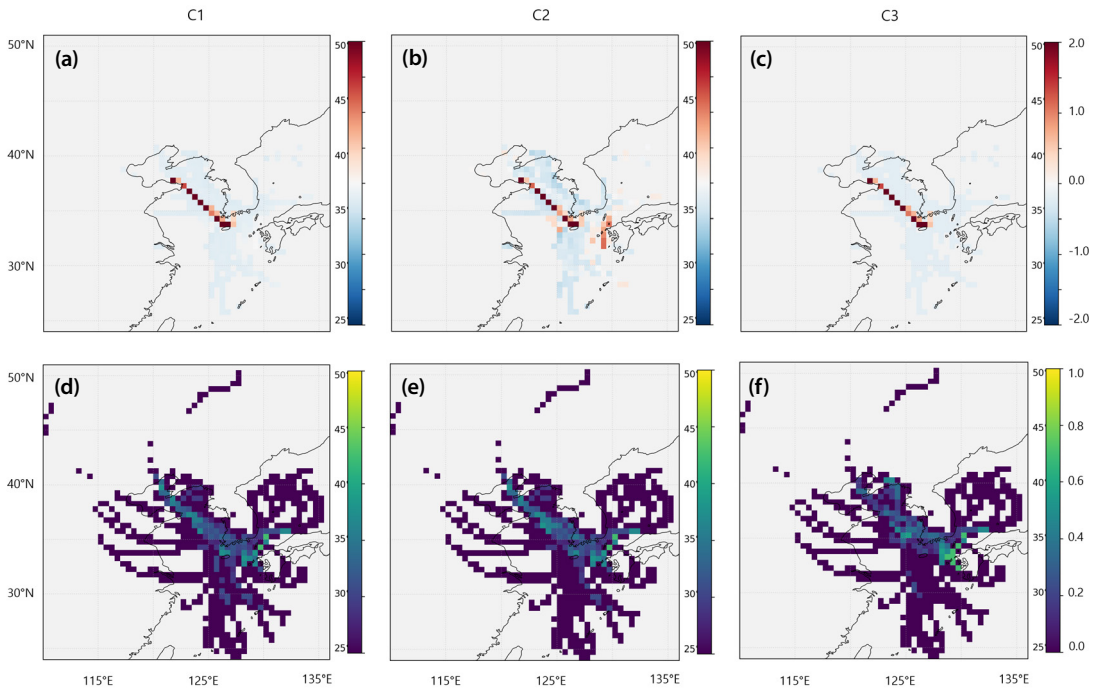


Fig. S3. Concentration-weighted trajectory (CWT) and potential source contribution function (PSCF) maps for WSOM fluorescence components based on all 48-h backward trajectories below 500 m. (a) CWT-C1, (b) CWT-C2, (c) CWT-C3, (d) PSCF-C1, (e) PSCF-C2, (f) PSCF-C3.

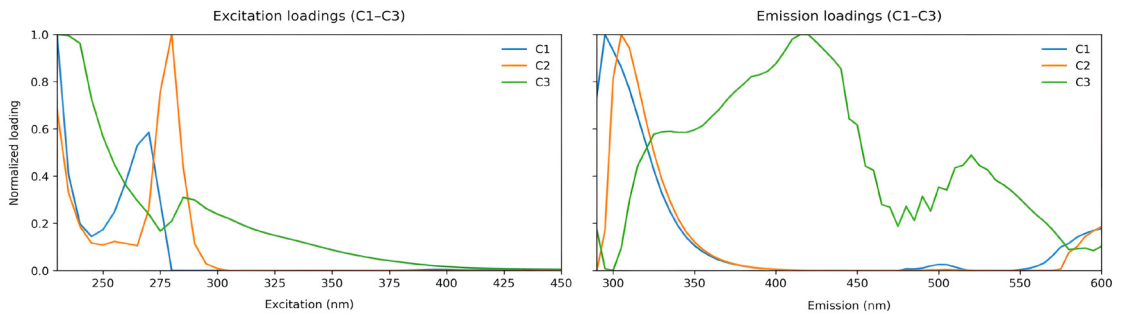


Fig. S4. Excitation, Emission loadings (line plot, C1~C3).

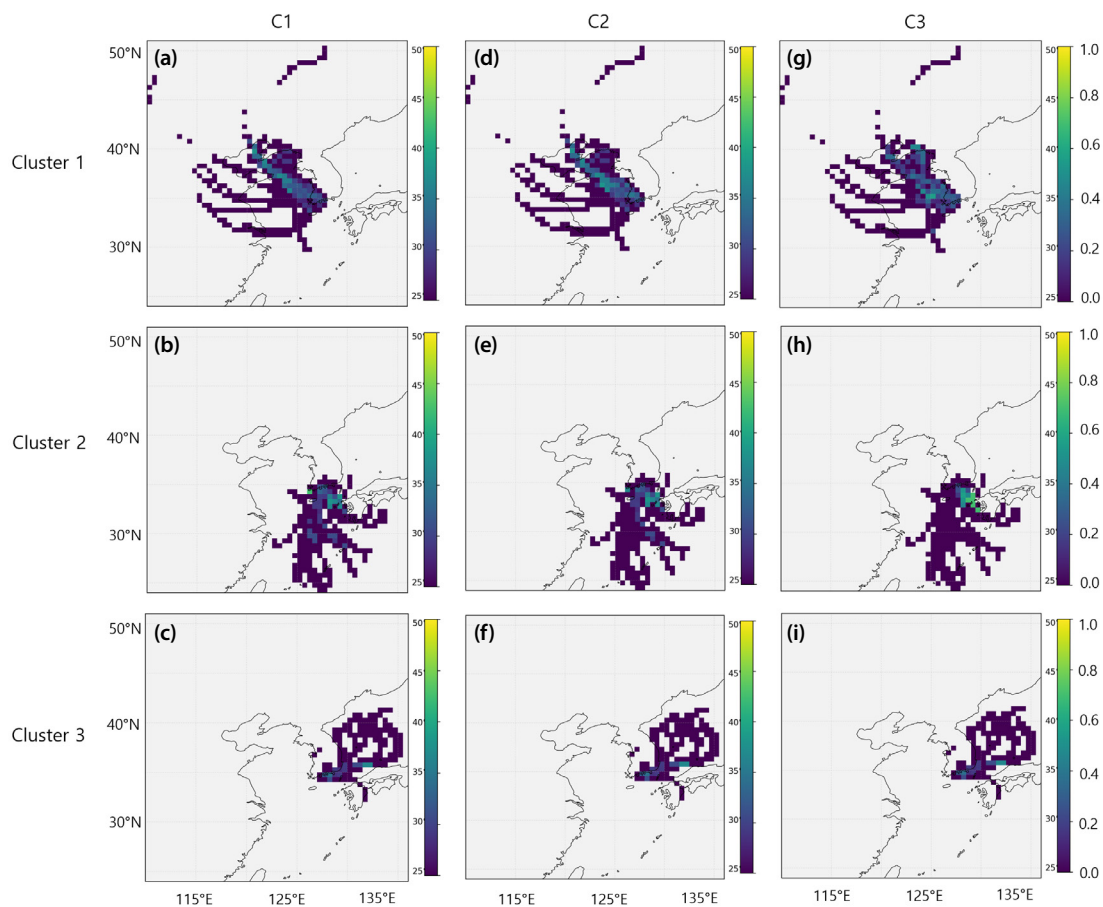


Fig. S5. Potential source contribution function (PSCF) maps for WSOM fluorescence components based on 48-h backward trajectories below 500 m. (a) C1-Cluster 1, (b) C1-Cluster 2, (c) C1-Cluster 3, (d) C2-Cluster 1, (e) C2-Cluster 2, (f) C2-Cluster 3, (g) C3-Cluster 1, (h) C3-Cluster 2, (i) C3-Cluster 3.

Table S1. Summary of fluorescence index (FI, BIX, HIX) interpretation ranges reported in previous DOM studies. The threshold ranges are presented for contextual reference based on aquatic DOM literature and were not directly applied as diagnostic criteria for source apportionment of atmospheric WSOM in this study.

Fluorescence index	Criterion / range	Interpretation	References
FI (Fluorescence Index)	$FI \leq 1.4$	Terrestrial-derived DOM	McKnight <i>et al.</i> (2001); Cory and McKnight (2005)
	$FI \geq 1.6$	Microbial-derived DOM	McKnight <i>et al.</i> (2001); Cory and McKnight (2005)
BIX (Biological Index)	$BIX \geq 1.0$	Fresh microbial contribution	Huguet <i>et al.</i> (2009)
	$BIX \leq 0.8$	Humified DOM dominance	Huguet <i>et al.</i> (2009)
HIX (Humification Index)	$HIX > 0.5 \sim 0.7$	Highly humified DOM	Zsolnay <i>et al.</i> (1999); Ohno (2002)
	Low HIX ($< \sim 0.5$)	Weak humification	Zsolnay <i>et al.</i> (1999); Ohno (2002)

Table S2. Coverage and stability metrics for CWT analysis.

	Rows_used	Valid cells	Reliable cells	Reliable (%)	Mask rule
Cluster 1	31	265	117	44.15	Drop bottom 20% $SUMT \geq 2.0h$ & $Ntraj \geq 2$
Cluster 2	23	212	95	44.81	Drop bottom 20% $SUMT \geq 2.0h$ & $Ntraj \geq 2$
Cluster 3	9	132	37	28.03	Drop bottom 20% $SUMT \geq 2.0h$ & $Ntraj \geq 2$
ALL	63	563	244	43.34	Drop bottom 20% $SUMT \geq 2.0h$ & $Ntraj \geq 2$

Table S3. ANOVA results and effect sizes for PARAFAC components across trajectory clusters.

	F	p-value	η^2	ω^2
C1	1.630	0.205	0.052	0.020
C2	1.558	0.219	0.049	0.017
C3	0.529	0.592	0.017	≈ 0

Table S4. Sensitivity analysis for one-way ANOVA ($n = 63$, $k = 3$).

Parameter	p-value
α	0.05
Target power	0.80
Minimum detectable f	0.401
Corresponding η^2	0.139