남극 대기 에어로졸 내 탄소성분 및 유기성분 정밀분석 연구

A study on the carbon fraction and organic speciation of aerosol in the Antarctic atmosphere



이화여자대학교 산학협력단



제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 "남극 기후 환경 변화 이해와 전지구 영향평가"과제의 위탁연구 "남극 대 기 에어로졸 내 탄소성분 및 유기성분 정밀분석 연구"과제의 단계보고서로 제출합니다.



총괄연구책임자	:	김성중
위탁연구기관명	:	이화여자대학교
위탁연구책임자	:	이지이
위탁참여연구원	:	김용표
"	:	정창훈
"	:	김기애
"	:	유하영
"	:	이연정
"	:	김주영
"	:	오승미
	총괄연구책임자 위탁연구기관명 위탁참여연구원 " " " " "	총괄연구책임자 : 위탁연구기관명 : 위탁연구책임자 : 위탁참여연구원 : " : " : " : " : " : " :

보고서 초록

위탁연구과제명		남극 대기 에어크	로졸 내 탄소성분 및	유기성분 정밀	분석 연구				
위탁연구책임자	이지이	해당단계 참여연구원수	8	해당단계 연구비	40,000,00	0			
연구기관명 및 소속부서명	이화여자대학교	1							
국제공동연구	상대국명 :	상대국명 : 상대국연구기관명 :							
요약(연구결과를	중심으로 개조식	500자이내)			보고서 면수	41			
○ 연구목표 - 남극권 및 남·	극 대기로 유입되	는 유기에어로졸	의 발생 특성 규명		,				
 연구내용 GC고감도 유기분석법 개발 · 검출한계를 10배 이상 낮춘 GC-MS/MS분석법을 적용하여 정밀도 및 정확도 향상 · 기존 분석법으로 분석하지 못했던 에어로졸 시료들에서 20%이상 향상된 분석결과를 생산함 · 한국에서 남극으로 이동경로별 유기에어로졸 분포 특성 연구 · 식물, 곰팡이, 식물성플랑크톤과 같은 biogenic source가 해양대기의 saccharides 농도에 영향을 미침 · 해양 phytoplankton 활동은 해양 지역에서 OC와 saccharides의 농도를 증가시키는 요인임 · Saccharides로 해양 지역에서 OC 농도의 변화를 추적할 수 있음 - 남극세종과학기지에서의 유기에어로졸 분포 특성 연구 · 남극세종과학기지의 대기에어로졸에서 66종의 유기성분을 분석함 · 유기성분의 농도를 높이는데 기여한 변수는 marine biota의 활동과 그 활동과정에서 배출된 유기성분들 의 광화학반응에 의한 영향으로 파악됨 · Marginal ice zone (MIZ)과 ice-free area in MIZ에서 비롯된 공기궤의 영향이 유기 에어로졸 농도 증가 에 기여함 · 남극 대기 에어로졸은 marine biota의 활동과 이들의 광화학반응 그리고 biogenic detritus의 영향이 유기에어로졸에 가에어로졸 이 가장 큼 									
○ 연구개발결과의 - 남극세종과 들에서 탄소성 기후변화 영향	 연구개발결과의 활용계획 남극세종과학기지와 아라온호를 활용하여 한국에서부터 남극까지 이동경로별로 채취한 에어로졸 시료 들에서 탄소성분과 유기성분의 화학조성 변화를 바탕으로 이 지역의 유기에어로졸 발생원을 밝히고 이들의 기후변화 영향을 평가할 수 있는 기초자료로 활용 가능함 								
색 인 어	한 글 유기에	어로졸, 남극 및	주변지역, 유기성분,	GC-MS/MS, 7	기후변화				
(각 5개 이상) 	영 어 Organi	c aerosol, Antarc	ctic region, Organic	speciation, GC	-MS/MS, (Climate change			

요 약 문

I.제 목

남극 대기 에어로졸 내 탄소성분 및 유기성분 정밀분석 연구

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

국권 대기환경에서 유기에어로졸의 중요성이 부각되고 있지만 유기에어로졸에 대한 화학 특성 연구는 관측 및 분석의 어려움으로 연구가 제한적으로 이루어졌다. 북극권 대기에서는 유기에어로졸에 대한 연구가 진행된 바가 있지만, 현재까지 항해를 통해 대륙에서 극권으로 유입되는 대기 에어로졸에 대한 특성 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 아라온호 남극이동항 해 과정 중 대기 유기에어로졸의 현장시료들을 확보하여 대기 에어로졸에서 OC, WSOC, HULIS와 더불어 개별 유기성분들을 분석한다면 대륙에서 극권으로 유기에어로졸이 유입할 때의 특성 변화 파악이 가능할 것이다. 또한 유기마커들을 활용하여 극권 대기로 유입되는 바이오매스연소에 의한 영향이나 극권 환경에서 기원한 생물학적 영향 등 에어로졸의 생성원 인을 파악할 수 있다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 극권 대기환경 중 남극권 대기 유기에어로졸의 화학특성 연구에 초점을 맞 추어 1) 아라온호 남극항차를 통해 남극으로 유입되는 대기 유기에어로졸의 집중측정, 2) 남 극세종과학기지에서의 대기에어로졸 집중측정, 3) 남극권 대기 유기에어로졸 시료 분석을 위 한 고감도 분석법 개발을 통해 탄소성분들 (OC, EC, WSOC, WISOC, HULIS-C)과 levoglucosan을 비롯한 유기마커성분들에 대한 분석 자료를 생산하여 남극권 및 남극 대기로 유입되는 유기에어로졸의 발생원인 특성을 규명하고자 한다.

IV. 연구개발결과

1. 고감도 유기분석법 개발

국미량의 에어로졸이 분포하는 남극 및 남극주변 대기환경에서 기존의 GC-MS 분석법으 로 유기성분들을 분석 시 검출한계에 가까운 농도분포를 보임에 따라 분석대상물질들의 충분 한 분석신호를 확보하기 어렵다. 이에 극미량의 유기성분 분석을 위해 검출한계를 10배 이상 낮춘 GC-MS/MS분석법을 적용하여 극지시료에서 정밀도 및 정확도를 향상시켰다. 해당 분석 법으로 유기성분 분석결과를 도출하였고 기존 분석법으로 분석하지 못했던 에어로졸 시료들 에서 20%이상 향상된 분석결과를 생산할 수 있었다.

2. 한국에서 남극으로 이동경로별 유기에어로졸 분포 특성 연구

아라온호의 남극 이동항차를 활용하여 한국에서 북태평양을 거쳐 남극해까지 이동하면서 대기 에어로졸의 현장시료를 확보하였고 고감도 유기분석법인 GC-MS/MS를 적용하여 saccharides를 분석하였다. 시료 채취 기간 동안 시료 내 saccharides의 주요 성분은 glucose, galactose, 그리고 sucrose였다. 해당 성분들은 식물, 곰팡이, 식물성플랑크톤과 같은 biogenic source로부터 비롯되는 것으로 알려졌고 이러한 발생원이 해양대기의 saccharides 농도에 영 향을 미치는 것을 파악하였다. Saccharides 성분들의 조성과 phytoplankton 조성의 공간 분포 에서도 유의미한 상관성을 통해 해양 지역에서의 OC와 saccharides의 농도 증가 요인은 해양 생물학적 활동에서 기인함을 밝혔다. 또한 OC와 saccharides 농도 사이에는 강한 상관관계가 있었고, 이는 saccharides가 해양 지역에서 OC 농도의 변화를 추적할 수 있음을 시사한다.

3. 남극세종과학기지에서의 유기에어로졸 분포 특성 연구

남극 유기 에어로졸의 특성을 파악하기 위해 남극반도에 위치한 남극세종과학기지에서 시료 채취하여 66종의 유기성분을 분석하였다. 유기성분의 농도를 높이는데 기여한 변수를 통계적으로 찾고자 orthogonal partial least squared-discrimination analysis (OPLS-DA)를 수 행하였는데, 고농도 유기성분들이 분포하는 시료들에 영향을 준 변수로는 marine biota의 활 동과 활동과정에 배출한 유기성분들의 광화학반응에 의한 영향으로 파악되었다. 고농도 유기 성분들을 포함한 시료들은 주로 marginal ice zone (MIZ)과 ice-free area in MIZ에서 공기궤 가 유입되고, 체류시간이 길 때 영향을 받는 것을 확인하였다. 시료 수집 기간이 남극의 여름 기간임을 고려했을 때 IF-MIZ와 MIZ에서 비롯된 공기궤 영향이 유기 에어로졸 농도 증가에 기여했다는 것을 파악하였다. 또한 유기성분의 발생원의 종류 및 기여정도를 파악하기 위해 주성분 분석을 수행한 결과, 남극 대기 에어로졸은 marine biota의 활동과 이들의 광화학반응 에 의한 영향이 유기에어로졸에 기여하는 정도가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

남극세종과학기지와 아라온호를 활용하여 한국에서부터 남극까지 이동경로별로 채취한 에어로졸 시료들에서 탄소성분과 유기성분의 화학조성 변화를 바탕으로 이 지역의 유기에어 로졸 발생원을 밝히고, 이들의 기후변화 영향을 평가할 수 있는 기초자료로 활용 가능하다.

SUMMARY

I. Title

A study on the carbon fraction and organic speciation of aerosol in the Antarctic atmosphere

II. Purpose and Necessity of R&D

Despite the significance of the influences of organic aerosols in the polar atmosphere, studies on their chemical properties have been limited due to difficulties in observation and analysis. Few studies on organic aerosols have been conducted In the atmosphere of the Arctic region. However, it is difficult to find previous studies on the characteristics of atmospheric organic aerosols transported from the continent to the polar regions by Icebreaker. If in-situ samples of atmospheric organic aerosols are collected during the voyage to the Antarctic region and individual organic components are analyzed with OC, WSOC, and HULIS in atmospheric aerosols, it will be possible to understand how the characteristics of organic aerosols change from the continent to the polar regions. In addition, organic markers can be used to determine the major sources of organic aerosols, such as the contribution of biomass burning in the polar atmosphere and biological activities that originated in the polar environment.

III. Contents and Extent of R&D

Understanding the characteristics of organic aerosol near and in the atmosphere of Antarctic regions is the main objective of this study. To accomplish this, 1) in-situ measurements of atmospheric organic aerosols were conducted during the Antarctic voyage on the Araon icebreaker and at King Sejong Station in Antarctica, 2) a highly sensitive analytical method was developed to analyze trace organic compounds in samples from Antarctic areas, and 3) carbonaceous components (OC, EC, WSOC, WISOC, HULIS-C) and various organic compounds in $PM_{2.5}$ were analyzed.

IV. R&D Results

1. Development of highly sensitive analytical method for organic compounds

Because the concentration of organic compounds in $PM_{2.5}$ collected in the atmosphere of Antarctica is close to the detection limit of the typical GC-MS analytical method, it is challenging to obtain sufficient analytical signals for quantifying organic compounds in the $PM_{2.5}$ samples of Antarctic area. Thus, in this study, the analytical method of organic compounds were developed by employing a GC-MS/MS analysis technique. The precision and accuracy for target compounds were improved in the samples collected in the atmosphere of Antarctic region with a 10-fold lower detection limit and it was confirmed that GC-MS/MS analysis developed in this study could increase the organic compound analysis of Antarctic aerosol samples by 20% compared to the typical GC-MS analytical method.

2. Characteristics of organic compounds in $\ensuremath{\text{PM}_{2.5}}$ from North Pacific to the Antarctic regions

In this study, the spatial distribution of organic compounds, especially for 10 saccharide compounds was observed to determine the major factor for the production of organic aerosols in the pristine marine regions from the North Pacific Ocean to the Antarctic Ocean. The pristine marine atmospheric $PM_{2.5}$ samples were collected using a high-volume air sampler connected to a wind sector controller installed in the Korean Ice-breaking Research Vessel (IBRV) during the cruise through the Pacific Ocean: from the Yellow Sea, Korea on October 31, 2018 to the Antarctic Ocean on December 14, 2018. In the pristine marine region, the total saccharides concentrations varied greatly from 0.16 to 16.57 ng/m^3 (mean: 3.02 ± 4.76 ng/m³). The compositions of 10 saccharide compounds in each PM_{2.5} sample changed when the marine geographic characteristics changed. The contribution of levoglucosan in the sample collected near land was higher than the sample collected in the open ocean. In addition, saccharides concentrations had a strong positive correlation with OC (Organic carbon), indicating that the increase of saccharides concentrations strongly contributes to the increase in OC concentration in the pristine marine region. The highest concentration of saccharides was observed near the New Zealand coast, which also showed highest air mass exposure to marine biology. We also found that the spatial distribution of saccharide composition was correlated with the spatial distribution of phytoplankton. From these observations, we concluded that 1) marine phytoplankton can be a significant source of organic aerosol production and 2) the type of phytoplankton in a region affects the change of saccharides composition in PM_{2.5}.

3. Characteristics of organic compounds in $\ensuremath{\text{PM}_{2.5}}$ collected at Sejong King station in Antarctica

In this study, to understand the characteristics of organic aerosols in Antarctic atmosphere, various organic compounds were analyzed. EC, OC and more than 66 organic compounds acids, dicarboxylic acids, benzencarboxylicacids, including fatty sugars, sugar-alcohols, resin acids, sterols and phenolic acid were analyzed. They are mainly produced by anthropogenic combustion or formed by photochemical reactions, but they also occur naturally. As a result, they can be deployed as organic markers to examine the influence of anthropogenic and natural factors on Antarctic aerosols. PM2.5 was collected from the King Sejong Station (62.2°S, 58.8°W) located on King George Island on the Antarctic Peninsula and qualitative and quantitative analysis of organic compounds was performed using GC-MS/MS. OC in the aerosols ranged from 90 to 420 ng/m³(avg. 161 \pm 107 ng/m³). The concentration of quantified total organic compounds ranged from 4.6 to 40 ng/m³ with an average of 15 ± 12 ng/m³, which is 100 times lower than that of urban region (2000 ng/m³). The major sources of organic aerosols were characterized by principal component analysis. Three principal components were extracted and account for about 94% of the total variances.

Photooxidation of natural origin, plant emission and marine biota accounted for 34%. Biological source of terrestrial origin, fungi and marine biota accounted for 33%. Biomass burning accounted for 27%. Orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) was performed to find out factors affecting the increase in organic compound concentration. The main variables were marine biota and photooxidation of natural origin.

V. Application Plans of R&D Results

The results of this study will be used for more improved understanding for characteristics and major sources of organic aerosol in the atmosphere of Antarctica and near this region to estimate the effect of climate change in this region.



목	차	

제 1 장 서론
제 1 절 연구개발의 필요성
제 2 절 연구개발의 목표 및 범위
제 2 장 국내외 기술개발 현황
제 1 절 국내 기술 개발현황
제 2 절 국외 기술 개발현황
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과
제 1 절 유기성분에 대한 고감도 분석법 개발4
제 2 절 한국에서 남극으로 이동경로별 유기에어로졸 분포 특성 연구 10
제 3 절 남극세종과학기지에서의 유기에어로졸 분포 특성 연구 17
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도
제 1 절 연구개발 목표 및 달성도
제 2 절 대외기여도
제 5 장 연구개발결과의 활용계획
제 6 장 참고문헌

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 필요성

IPCC 제5차 평가보고서(2014)에 의하면, 대기 에어로졸은 태양복사장제력 (radiative forcing) 변화를 유발하고, cloud condensation nuclei (CCN)으로 작용하여 기후변화를 야기하는 기후변화요인물질로 분류되고 있다. 에어로졸의 기후변화 영향의 정도는 에어로졸의 물리화 학조성에 의해 결정된다. 이에 따라 기후변화에 가장 민감한 극권 대기환경에서 에어로졸의 화 학조성을 바탕으로 한 에어로졸에 의한 기후변화 영향정도를 평가하는 연구들이 국내외에서 진행되고 있다. 대기 에어로졸의 화학조성은 크게 무기에어로졸 (무기성분으로 구성)과 유기에 어로졸 (유기성분으로 구성) 및 블랙카본 (Black Carbon, BC)으로 구분하는데, 기존 국내외 극 권 대기환경에서는 무기에어로졸과 블랙카본에 대한 농도수준 및 기후변화에 미치는 영향 등에 대한 연구가 집중되어 왔다. 일반적으로 유기에어로졸에 대한 복사강제력은 일반적으로 및을 흡수하는 BC와는 달리 빛을 산란한다는 가정으로 평가되었지만 최근 유기에어로졸의 한 종류인 브라운 카본 (Brwon Carbon, BrC)이 파장이 짧은 빛을 흡수할 수 있다는 중요성이 대두되면서, 유기에어로졸의 빛의 흡수에 대한 기후영향평가가 새롭게 조명되고 있다 (Laskin et al, 2015). 하지만, 극권 대기환경에서는 유기에어로졸의 화학특성 이해 연구에 비해 많은 연구가 제한적으로 이루어졌다.

대기 유기에어로졸의 기후영향을 평가하기 위하여 국내에서는 도심지역인 서울 (Choi et al., 2016)과 배경지역인 고산 (Bae et al., 2013) 등 에서 에어로졸 내 탄소 및 유기성분 분석을 통 하여 유기에어로졸의 광학특성과 생성원인을 규명하는 연구가 진행되고 있다. 극권 지역에서도 유기에어로졸에 의한 기후영향을 평가하기 위하여 북극권 대기와 빙하에서 유기에어로졸에 의 한 화학특성 연구가 진행되었고. Nguyen et al. (2014)에서는 북극권 대기 유기에어로졸에서 OC와 WSOC, HULIS-C, 바이오매스 연소의 유기표적 성분인 levoglucosan을 분석하였다. 유 기에어로졸의 화학성분별 농도변화와 상관성을 통해 겨울철 북극권 대기의 연무는 바이오매스 연소에 의한 유기에어로졸의 기원이 주요함을 밝혔고, 그 외 Fu et al. (2013)과 Kawamura et al. (2010), Li et al. (1993) 등이 북극권 대기 유기에어로졸 내 일부 화학성분들을 분석하여 북 극권 대기에서 인위적인 배출원의 영향을 파악하고자 하였다. 하지만, 현재까지 항해를 통해 대륙에서 극권으로 유입되는 대기 유기에어로졸에 의한 화학성분 특성과 발생기원 (해양생물 학적 vs. 연소기원의 인위적 영향)에 의한 유기에어로졸 생성 특성을 파악한 연구는 거의 전무 한 상태이다. 아라온호의 항해과정인 인천에서 극권으로의 이동 항해 중 대기 유기에어로졸의 현장시료들을 채취하여 극권으로 유입되는 대기 유기에어로졸에서 OC와 WSOC, HULIS를 동 시 분석하여 이들의 농도 및 비율을 파악한다면, 극권에서의 유기에어로졸의 특성파악과 더불 어 대륙에서 극권으로 유기에어로졸이 유입할 때의 특성변화등의 파악이 가능할 것이다. 또한, 극권으로 유입되는 대기유기에어로졸의 주요 생성원인 (해양생물학적 기원 vs. 육지연소기원) 을 밝힐 수 있는 유기마커성분들을 분석한다면 에어로졸의 발생원을 밝히는데 중요한 자료가 될 것이다. 이러한 연구를 통해 국내·외적으로 진행되지 않은 극권으로 이동 경로에 따른 대기 유기에어로졸의 화학조성 농도자료 생산을 통하여 화학조성별 광학특성을 파악하고, 극권으로 유입되는 대기의 유기에어로졸을 평가할 수 있다. 또한, 유기에어로졸 내 levoglucosan을 비롯 한 유기표적성분들 분석을 통해 극권 대기로 유입되는 바이오매스연소에 의한 영향 또는 극권 환경에서 기원한 생물학적 영향 등 유기에어로졸의 생성원인을 파악할 수 있다.

제 2 절 연구개발의 목표 및 범위

본 연구에서는 극권 대기환경 중 남극권 대기 유기에어로졸의 화학특성 연구에 초점을 맞추 고자 하였다. 일차적으로 아라온호 남극항차를 통해 남극으로 유입되는 대기 유기에어로졸의 집중 측정 및 세종기지에서의 대기 유기에어로졸 집중측정을 진행하고자 하였다. 다음으로는 남극권 대기환경에서 채취한 대기 유기에어로졸 시료들에서 유기에어로졸의 고감도 분석법을 개발하여, 극권 대기환경에서의 탄소성분들 (OC와 EC, WSOC, WISOC, HULIS-C)과 levoglucosan을 비롯한 유기마커성분들에 대한 분석 자료를 생산하여, 남극권 및 남극 대기로 유입되는 유기에어로졸의 발생원인 특성을 규명하고자 하였다.

극지연구소

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발 현황

국권 대기환경에서의 에어로졸의 물리화학조성 연구는 극지연구소에서 주도적으로 진행하고 있지만 (Park et al., 2018, Park et al., 2020), 유기에어로졸에 대한 물리화학적 연구는 이루어 지지 않고 있다. 특히, 본 연구에서 진행하는 유기에어로졸 내 유기마커 특성 및 남극권 대기 환경에서의 유기에어로졸 발생 특성 연구에 대한 결과는 본 연구결과가 유일하다.

제 2 절 국외 기술개발 현황

Nguven et al. (2014)에서는 북극권 대기 유기에어로졸에서 유기탄소(Organic Carbon, OC) 와 수용성 유기탄소(Water Soluble Organic Carbon, WSOC), BrC의 한 종류인 HULIS (HUmic LIke Substance), 바이오매스 연소의 유기마커인 levoglucosan를 분석하였다. 유기에 어로졸의 화학성분별 농도변화와 상관성을 통해 겨울철 북극권 대기의 연무는 바이오매스 연 소에 의한 유기에어로졸의 기원이 주요함을 밝혔다. 그 외 Fu et al. (2013)과 Kawamura et al. (2010). Li et al. (1993) 등이 북극권 대기 유기에어로졸 내 일부 화학성분들을 분석하여 북 극권 대기에서 인위적인 배출원의 영향을 파악하고자 하였고, 남극권 빙하와 눈 시료에서 OC (Antony et al., 2011)와 HULIS의 분석이 이루어졌다 (Calace et al., 2005). 이와 같이 국외에 서 진행된 극권 대기환경에서의 유기에어로졸 화학조성 연구는 주로 북극권 대기환경에서 진 행되었고, 북극 또는 남극 지역에서 연구가 진행되었다. Hu et al., (2013)은 북극해에서 북태평 양과 남태평양을 거쳐 남극 대륙까지 이동하면서 대기 중 levoglucosan을 분석하여 남반구보 다는 북반구에서 수용성 유기탄소 농도 증가에 영향을 미치는 것을 밝혔다. Taketani et al., (2014)은 북극해, 베링해 및 북태평양을 항해하는 동안 내화 블랙카본 (refractory black carbon, rBC)를 측정하는 연구를 하였지만, 현재까지 대륙에서 극권으로 쇄빙선의 이동 항해를 통해 극권으로 유입되는 대기 유기에어로졸의 화학성분 특성과 연소와 같은 인위적인 영향 및 해양기원에 의한 유기에어로졸 생성 특성을 파악한 연구는 진행되지 않았기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 유기성분에 대한 고감도 분석법 개발

본 연구의 1단계에서는 극미량의 에어로졸이 분포하는 남극 및 남극주변 대기환경에서 효과 적으로 유기마커성분들을 분석하기 위하여, 기존 일반 대기환경의 에어로졸에서 유기성분을 분 석하는데 적용하였던 용매추출 및 GC-MS 분석법에서 발전된 형태의 유기성분 분석법을 개발 하고자 하였다. 본 연구결과는 Toxic 저널에 출판되었다 (Choi et al., 2021).

연구목표를 달성하는데 우선적으로 고려되어야 하는 유기성분으로서는 바이오매스 연소와 생물학적 활동에 의해 생성되는 유기에어로졸의 특성구분을 할 수 있는 유기성분들로 10종의 saccharides 성분들을 분석대상물질로 선정하였고 (Table 1), 이들 성분들은 기존 북극 및 남 극 대기환경에서 검출되었다 (Barbaro et al., 2016; Fu et al., 2009).

Compound	Abbreviation	CAS #	Molecular formula	Molecular formula-TMS a	Molecula r mass	Molecular mass-TMS	Structure
Mono-saccharides							
D-(-)-Arabinose	Arabinose	10323-20-3	C5H10O5	C17H42O6Si4	150.13	438.85	OH OH OH
D-(-)-Ribose	Ribose	50-69-1	C5H10O5	C17H42O6Si4	150.13	438.85	HO OF OH OH
D-(+)-Xylose	Xylose	58-86-6	C5H10O5	C17H42O6Si4	150.13	438.85	ОН ОН ОН
D-(-)-Fructose	Fructose	57-48-7	C6H12O6	C21H52O6Si5	180.16	541.06	HO HO HO
D-(+)-Mannose	Mannose	3458-28-4	C6H12O6	C21H52O6Si5	180.16	541.06	но он он он
D-(+) Galactose	Galactose	59-23-4	C6H12O6	C21H52O6Si5	180.16	541.06	он он он
D-(+)-Glucose	Glucose	50-99-7	C6H12O6	C21H52O6Si5	180.16	541.06	
Di-saccharides							HO
D-(+)-Saccharose,	Sucrose	57-50-1	C12H22O11	C36H86O11Si8	342.30	919.75	HO OH OH
D-(+)-Maltose	Maltose	69-79-4	C12H22O11	C36H86O11Si8	342.30	919.75	
Anhvdro-saccharic	le						
1,6-Anhydro-β -D-glucose	Levoglucosan	498-07-7	C6H10O5	C15H34O5Si3	162.14	378.68	OH OH OH

Table 1. The information of 10 target saccharides in this study.

Saccharides 10종에 대하여 고감도 분석법을 개발하기 위하여 기존 GC-MS보다 검출한계가 10배이상 우수하다고 보고되는 GC-MS/MS 분석법 (Choi et al., 2021)을 적용하였고, 기존 GC-MS의 분석법과 비교하고자 하였다. 우선, GC-MS는 정성과 정량분석을 위해 SIM (Selected Ion Monitoring) mode를 적용하였다. GC-MS/MS에서는 MRM (Multiple Reaction Monitoring) mode를 사용하여 saccharides 10종을 분석하였고, 이 결과를 GC-MS SIM mode 결과와 비교 분석하였다 (Table 2). GC-MS/MS의 baseline이 낮았기 때문에 saccharides에 대 한 GC-MS/MS의 MDL (Method Detection Limit, 방법검출한계)은 GC-MS보다 낮았다. MRM mode에서 측정한 GC-MS/MS MDL의 범위는 1.38 pg/µL(monnose)-11.7pg/µL(sucrsoe)인 반면, GC-MS SIM 모드에서 측정한 MDL은 5.57pg/µL(mannose)-31.37pg/µL(sucrose)였다. 따라서, GC-MS/MS MRM 모드에서 MDL은 Table 2에 보고한 바와 같이 GC-MS SM mode에서 측정한 MDL보다 2배(galactos)에서 22배 (mannose) 낮았다. Arabinose, ribose, levoglucosan, xylose, mannose, glucose, sucrose 등의 saccarides에 대한 calibration range의 최솟값은 GC-MS는 60 pg/ul이었고, GC-MS/MS는 6pg/ul,로 GC-MS/MS로 10배 낮은 농도까지 분석이 가능했다. 바이오매스연소 마커인 levoglucosan의 GC-MS/MS MDL은 1ng로 GC-MS(5ng)보다 5배 낮은 MDL을 보였다. 또한 GC-MS/MS의 galactose, glucose 및 sucrose에 대한 MDL은 GC-MS 값에 비해 10-30배 낮 아졌다. Barbaro et al., (2015)에 의한 연구에서 남극 PM 시료 내 saccharides를 분석하기 위 해 활용한 HPAEC-MS의 MDL과 본 연구의 분석법에 의해 측정된 MDL을 비교했다. Arabinose, ribose, levoglucosan, xylose 그리고 fructose에 대한 MDL은 GC-MS SIM mode와 HPAEC-MS(Barboro et al., 2015)간에 유사했지만 mannose의 MDL은 GC-MS에서 더 높았고 galactose, glucose 그리고 sucrose의 MDL은 GC-MS에서 더 낮았다. GC-MS/MS를 사용하여 측정된 MDL은 HPAEC-MS과 GC-M로 측정한 것보다 모든 성분에 대해서 낮은 MDL를 가 졌고 이로써 GC-MS/MS를 활용할 때 고감도 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.따라서 GC-MS/MS는 남극 해양 환경에서 미량의 saccharides를 가진 샘플 분석에 적합한 분석법이 었다.

Table 2. MDLs (n = 10) and linear ranges of MS (at a level of 30 pg/m^3) and MS/MS (at a level of 6 pg/m^3) for the analysis of saccharides in this study and MDLs measured using HPAEC-MS in Barboro et al., 2015.

		GC/N	AS-MS			GC/MS				
Compound		(Barboro et al., 2015)								
	MDL ^a (pg/µl)	MDL (ng)	RSD ^b (%)	Linear Range (pg/µl)	MDL (pg/µl)	MDL (ng)	RSD (%)	Linear Range (pg/µl)	MDL (ng)	
Arabinose	2.21	1	4	6-2500	8.28	4	11	60-1250	3	
Ribose	2.04	1	3	6-1250	9.36	5	3	60-1250	5	
Levoglucosan	2.10	1	4	6-1250	15.78	8	5	60-1250	5	
Xylose	3.29	2	12	6-5000	9.45	5	13	60-5000	6	
Fructose	2.55	1	23	6-1250	5.57	3	12	60-1250	3	

Mannose	1.38	1	2	6-5000	31.37	16	19	60-1250	6
Galactose	5.99	3	17	6-5000	11.44	6	3	60-1500	30
Glucose	2.38	1	1	6-5000	7.76	4	2	60-5000	30
Sucrose	11.70	6	6	6-5000	23.44	12	2	60-5000	60
Maltose	1.99	1	6	6-1250	11.90	6	5	6-1250	-
MDL: Method Detection Limit									

^b RSD: Relative Standard Deviation

Figure 1에서 보여지는 바와 같이 10종의 saccharides 성분들에 대하여 GC-MS SIM mode (점선으로 표시)에 비하여 GC-MS/MS의 MRM mode가 보다 낮은 baseline을 확보하였고, 각 성분들의 peak sharpnes 및 peak response가 확연하게 향상되었다. 특히, 남극 이동항해에서 얻은 실제 대기 유기에어로졸 시료에서 levoglucosan, fructose, glucose의 피크는 GC-MS/MS 를 사용할 때 간섭에 의해 오염되지 않아 정확한 정량이 가능하였다.



Figure 1. Cont.



Figure 1. Chromatographic separations obtained using GC-MS/MS in MRM mode (solid line) and GC-MS in SIM mode (dotted line) for (a) arabinose, (b) levoglucosan, (c) fructose, (d) mannose, (e) galactose, (f) sucrose, (g) ribose, (h) xylose, (i) glucose, and (j) maltose in sample #11.

GC-MS/MS를 바탕으로 얻어진 크로마토그램은 낮은 baseline으로 saccharides의 MDL을 낮출 수 있었고 GC-MS의 SIM mode와 비교했을 때 2-22배 까지 감소시키는 효과가 있었고 (Table 2), 이는 극권대기환경에 분포하고 있는 극미량의 saccharides의 정량을 가능하게 하였다. BDL (Below Detection Limit) 값의 빈도는 SIM 모드에서 GC-MS를 사용할 때 16%에서 MRM 모드에서 GC-MS/MS를 사용할 때 4%로 감소했다. GC-MS를 사용했을 때 ND (Not detected) 비율은 15% 수준인 것에 반해 GC-MS/MS를 사용했을 때는 7% 수준으로 절반 이상 감소시킬 수 있었다 (Table 3).

Table 3. Concentrations of target saccharides in samples collected on the Araon using GC-MS/MS in MRM mode and GC-MS in SIM mode (unit: pg/m³) and the differences in concentration between the two modes. Samples were collected while sailing from Incheon, South Korea, to the Antarctic region.

Compound		#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#11	#12	Average	Stdev ^a
Arabinose	MRM SIM	177.0 184.5	3.7 4.4	BDL ^b ND ^c	167.0 135.1	341.4 291.2	BDL BDL	25.8 26.7	BDL BDL	BDL ND	BDL BDL	143.0 128.4	136.2 117.7
	MRM/ SIM	1.0	1.2		0.8	0.9		1.0				0.9	•
	MRM SIM	ND ND	ND ND	ND ND	8.5 BDL	ND ND	6.3 BDL	1097.9 1063.1	1.7 BDL	BDL ND	BDL BDL	278.6 1063.1	546.2
Ribose	MRM/ SIM	25	1		ā	1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 - 1990 -		ē	250		1.52	3.8	5.9 5.9
	MRM SIM	372.7 342.8	5.0 BDL	3.2 BDL	84.4 50.2	24.4 22.2	55.2 34.2	2174.1 2234.4	3.8 BDL	19.4 BDL	4.5 BDL	274.7 536.9	676.8 958.3
Levogiucosan	MRM/ SIM	0.9	ě		0.6	0.9	0.6	1.0	•		9	2.0	÷
	MRM SIM	139.2 106.5	9.7 ND	5.8 BDL	144.2 127.1	179.7 190.8	9.5 BDL	ND ND	ND ND	BDL ND	BDL ND	81.4 141.5	81.2 44.0
Xylose	MRM/ SIM	0.8	1998) 19	100	0.9	1.1	1990-1990 1990	с. С	121	-		1.7	20
_	MRM SIM	33.9 31.5	1.7 BDL	4.2 5.6	92.1 77.5	19.1 23.5	9.03 11.5	129.8 136.3	4.7 5.1	3.1 BDL	1.6 BDL	29.9 41.6	44.8 48.7
Fructose	MRM/ SIM	0.9	5485565 5 <u>2</u>	1.3	0.8	1.2	1.3	1.1	1.1	(1997) (1997)	1923 1923	1.4	2
Mannose	MRM SIM	216.29 217.21	1.11 ND	3.98 ND	58.70 56.93	34.69 42.22	15.12 ND	122.87 142.12	3.43 ND	3.29 ND	5.54 ND	46.50 114.62	70.87 81.34
	MRM/ SIM	1.0	-	-	1.0	1.2	2	1.7	-	-	-	2.5	-
82000	MRM	358.4	35.6	137.9 154.8	758.3 748 7	501.8 562.6	582.3	3931.9 4101 3	157.2	130.8	31.4 34.1	662.6 698 3	1175.1
Galactose	MRM/ SIM	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	-
9350	MRM	356.8 285.0	66.7 49.8	97.6 76.1	758.4 500.7	1743.5 1504.0	576.5 467.0	5384.4 4370 3	243.2 199.4	104.0 74.3	25.3 12.5	935.6 753.9	1646.5 1345.0
Glucose	MRM/ SIM	1.0	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.5	0.8	-
5000	MRM	91.0 80.7	132.5	144.3	156.4	19.1 14.3	1022.5	3559.4	198.6 191.1	98.7 84.6	87.5 73.6	551.0 532.4	1095.8
Sucrose	MRM/ SIM	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	-
	MRM SIM	68.5 112.6	43.8 51.5	107.9 131.2	59.0 67.0	ND ND	15.2 19.5	143.8 186.6	13.3 13.9	6.5 7.4	3.4 3.7	51.3 65.9	49.0 64.6
Maltose	MRM/ SIM	1.7	1.2	1.2	1.1	-	1.3	1.3	1.1	1.1	0.9	1.3	-
23	MRM	1813.6 1717 1	299.8 236.9	505.0 493.9	2287.0 1898 5	2863.7 2651.5	2291.7 2223.6	16,569.9 15,784.6	625.9 574.8	365.7 297.4	159.8 123.9	2778.2 2600.2	4946.9 4723 5
Sum	MRM/ SIM	1.0	0.8	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9	=

GC-MS/MS와 GC-MS 사이의 levoglucosan, glucose, sucrose와 같은 농도의 차이는 정량

농도가 증가할수록 감소하였다 (Table 3). 예를들어 maltose는 GC-MS SIM mode를 사용할 때 농도가 가장 과대평가된 성분이었고, levoglucosan과 sucrose는 GC-MS/MS MRM mode를 사용할 때 더 높은 농도로 정량된 성분이었다. GC-MS/MS와 GC-MS 간의 maltose, levoglucosan, sucrose 농도 차이는 정량 농도가 증가할수록 감소하였다. 이는 정량된 농도가 높을수록 GC-MS 및 GC-MS/MS를 사용한 정량의 불확실성이 감소함을 나타낸다. 그러나 GC-MS와 GC-MS/MS를 사용하여 정량한 saccharides 농도의 차이는 ±20% 이내였으며 GC-MS SIM mode는 해당 MDL 이상의 수준으로 saccharides를 충분히 정량할 수 있었지만, 감도가 낮은 성분에 대해서는 고감도의 분석 기술이 필요하기 때문에 GC-MS/MS는 saccharides 분석에 적합한 기술인 것을 확인할 수 있었다.



제 2 절 한국에서 남극으로 이동경로별 유기에어로졸 분포 특성 연구

한국에서 남극까지의 이동경로별 유기에어로졸 특성을 파악하기 위해 아라온 남극항차를 활용하여 2018년 10월부터 12월까지 PM₂₅ 시료를 채취하였고 본 연구결과는 Atmospheric Environment 저널에 출판되었다 (Kim et al., 2023). Figure 2에서는 아라온호의 이동경로별 시료채취지점을 나타내었고, 동시에 시료채취기간동안의 공기궤 이동 경로 (Figure 2(a))와 해 양에서의 chlorophyll의 평균 농도 분포 특성 (Figure 2(b)), 해양 내 phytoplankton의 종 분포 특성 (Figure 2(c))을 함께 나타내었다. 2018년 10월부터 12월까지 아라온호 남극항차에서는 총 10개의 시료를 확보할 수 있었고 (Table 4) 해당 시료를 유기용매로 추출한 후 GC-MS/MS를 이용하여 10종의 saccharides 성분을 분석하였다 (Choi et al., 2021). 분석된 총 10종의 saccharides의 농도 범위는 0.16-16.57 ng/m³, 평균 3.02 ± 1.76 ng/m³ 이었다 (Table 4).



Figure 2. (a) Sampling track (black solid line) of the Ice-Breaking Research Vessel (IBRV) *Araon* from October 31, 2018 to December 14, 2018 from Incheon to Antarctic-Jang Bogo Station. The red lines represent 7-day air mass back trajectories at hourly intervals from the ship's position. The star symbols indicate boundaries for dividing sampling duration. (b) Mean chlorophyll concentration during the month of November 2018. (c) Phytoplankton composition including diatoms (DIA), *prochlorococcus* (PRO), nanoeucaryotes (NEU), *synechococcus* (SLC), and *phaeocystis (PHA)* using the PHYSAT method with the climatology map in November. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#11	#12	Mean	Stdev ^a
Mono-sacchar	ides												
Arabinose	0.05	0.18	0.00	BDL^b	0.17	0.34	BDL	0.03	BDL	BDL	BDL	0.13	0.13
Ribose	0.17	ND^{c}	ND	ND	0.01	ND	0.01	1.09	0.00	0.00	0.00	0.18	0.41
Xylose	0.06	0.14	0.01	0.01	0.14	0.18	0.01	ND	ND	ND	0.00	0.07	0.07
Fructose	0.03	0.03	0.00	0.00	0.09	0.02	0.01	0.13	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04
Mannose	0.04	0.22	0.00	0.00	0.06	0.04	0.02	0.12	0.00	0.00	0.01	0.05	0.07
Galactose	0.48	0.36	0.04	0.14	0.76	0.50	0.58	3.93	0.16	0.13	0.03	0.65	1.12
Glucose	0.42	0.36	0.07	0.10	0.76	1.74	0.58	5.38	0.24	0.10	0.03	0.89	1.57
Di-saccharides	3												
Sucrose	1.42	0.09	0.13	0.14	0.16	0.02	1.02	3.56	0.20	0.10	0.09	0.63	1.07
Maltose	0.06	0.07	0.04	0.11	0.06	ND	0.02	0.14	0.01	0.01	0.00	0.05	0.05
Anhydrosacch	aride												
Levoglucosa	2.67	0.27	0.01	0.00	0.09	0.02	0.06	9.17	0.00	0.02	0.01	0.40	0.07
n	2.07	0.57	0.01	0.00	0.08	0.02	0.06	2.17	0.00	0.02	0.01	0.49	0.97
Total	5.41	1.81	0.3	0.51	2.29	2.86	2.29	16.57	0.63	0.37	0.16	3.02	4.76
saccharides													
OC and EC													
$OC \ (\mu g/m^3)$	0.56	0.49	0.13	0.10	0.11	0.07	0.15	1.33	0.05	0.04	0.05	0.25	0.40
$EC \ (\mu g/m^3)$	0.02	0.03	0.01	BDL	0.01	0.01	BDL	0.17	BDL	BDL	BDL	0.04	0.07
OC/EC ratio	28.3	16.7	21.1		16.8	6.6	-	7.8		_	_	16.2	8.2

Table 4. Saccharides, OC and EC concentrations in $PM_{2.5}$ sample collected during the Araon's Antarctic cruise in 2018. Concentrations for the individual saccharide compounds are presented in ng/m^3 .

^a Stdev: standard deviation

^b BDL: below detection limit

° ND: not detected

전체 시료 채취 기간 동안 시료 내 saccharides의 주요 성분은 glucose, galactose, 그리고 sucrose였고 (Figure 3), 해당 성분들은 식물, 곰팡이, 식물성플랑크톤과 같은 biogenic source 로부터 비롯되는 것으로 알려졌다 (Bieleski, 1995; Crahan et al., 2004; Fraser and Lakshmanan, 2000; Fu et al., 2012; Scaramboni et al., 2015; Simoneit et al., 1999; Simoneit et al., 2004). 기존 saccharide 개별성분들의 특성을 바탕으로 플랑크톤의 활동에 의해 해양 대 기의 saccharides 농도에 상당한 영향을 미치는 것으로 제안되었다.



Figure 3. Individual saccharide concentrations at each sampling point (Sample #10 was not analyzed due to filter damage).

Table 5에는 기존에 극권 대기환경 (남극 및 북극)에서 측정한 saccharides 성분들의 평균 농도를 본 연구결과와 함께 제시하였다. 본 연구에서 남극 인근에서 포집된 시료 (#9, 11, 12) 는 Fu et al., (2013)에 의해 북극에서 분석된 saccharides에 비해 10배(sucrose)-170배 (fructose) 낮은 농도를 보였다. Barbaro et al., (2015)에 의해 남극 해안지역과 고원지역에서 측정된 결과와 비교했을 때 sucrose는 남극해안지역과 고원지역에 비해 각각 43배, 3배 높은 농도를 보였고, fructose와 glucose의 농도합은 본 연구의 경우 0.127 ng/m³로 남극해안지역 (0.086 ng/m³)보다 1.5배 높았고 고원지역 (0.376 ng/m³)에 비해서는 3배 낮은 농도를 보였다. 또한 바이오매스 연소의 마커로 대표되는 levoglucosan의 경우 본 연구에서는 0.009 ng/m³로 남극해안지역 (0.02 ng/m³)에 비해서는 2배 낮은 농도를 보였고, 남극고원지역과는 동일한 농 도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이릍통해 남극 인근에서 측정된 saccharides의 농도는 북극 해에서 측정된 결과와 비교했을 때 낮은 수준임을 확인하였고, 기존에 남극에서 보고된 saccharides와 비교한 결과 유사한 수준임을 확인하였다 (Table 5).

Location	Particle type	Fruct ose	Gluc ose	Sucro se	Levogl ucosan	Concentr ation	Analytical instrument	Sampling period	Reference
Antarctic region (Sample #9, 11, 12)	PM _{2.5}	0.003	0.124	0.128	0.009	0.265	GC-MS/M S	31 Oct ~ 14 Dec 2018	This study
Arctic ocean	TSP	0.51	6.4	1.3	0.37	8.58	GC/MS	3~25 Aug 2009	Fu et al., 2013
Antarctic region (coast) ^a	PM_{10}	0.0	986°	0.003	0.02	0.109	HPAEC- MS	9 Dec 2010 ~ 18 Jan 2011	Barbaro et al., 2015
Antarctic region (plateau) ^b	PM ₁₀	0.3	976°	0.047	0.009	0.432	HPAEC- MS	7 Dec 2012 ~ 26 Jan 2013	Barbaro et al., 2015

Table 5. Comparison of measured saccharides during this study with those reported in the literature. Concentrations for the individual saccharide compounds are presented in ng/m^3 .

^a Campo Faraglione, near to coast, about 3 km south of the Italian Research Base

^b Italian-French research base on the East Antarctic plateau

^c Sum of fructose and glucose concentrations

본 연구에서는 남극해 (시료 #12)에서 포집된 시료가 가장 낮은 농도를 가졌고, 가장 높은 농도를 가진 시료는 뉴질랜드 해안에서 포집된 시료 #8이었다. 뉴질랜드 해안인근에서 포집된 시료 #8에서 saccharides 및 OC의 가장 높은 농도를 뉴질랜드 지역에서의 인위적 활동에 의한 영향으로 예상하였지만, 상대적으로 levoglucosan의 농도가 크게 증가하지 않았고, 생물학적 활 동으로 인해 주로 발생하는 saccharides성분들이 크게 증가한 점, Figure 2에서 확인한 바와 같이, 주로 뉴질랜드 해안의 강화된 생물 활동에 기인함으로 판단하였다.

Figure 4는 saccharides 10종에 대한 농도분포와 함께 조성비율을 보여주고 있다. 대표적인 바이오매스 연소의 마커로 알려진 levoglucosan은 전체 saccharides의 9%만을 차지하였고 그 외의 monosaccharides와 disaccharides가 각각 60%, 31%를 차지하며 주요한 화합물임을 확인 하였다 (Figure 4). 이를 통해 남극권으로 유입되는 대기환경에서는 연소에 의한 영향보다는 해양주변의 생물학적 활동이 유기에어로졸 내 saccharides 농도를 결정지음을 확인할 수 있었 다.



Figure 4. (a) Concentration (unit: ng/m^3) and (b) fraction (unit: %) of saccharide classified into three subtypes according to chemical structure

기존에 보고된 문헌들에 의해 sea salt aerosol (SSA)과 풍속 사이의 선형관계는 이미 확립 됐다 (Prijith et al., 2014). 따라서 풍속의 증가에 따른 SSA 생성 증가는 유기에어로졸 농도 증가에 기여할 수 있다. OC 농도는 Figure 5(b)와 같이 air mass 속도와 양의 상관관계를 나 타내어 높은 해수면의 풍속이 OC 농도 증가에 미치는 영향을 보여준다. 각 시료 채취기간 동 안 해수면 풍속의 차이에 따른 영향을 최소화하기 위해 다음 방정식을 사용하여 OC농도를 airmass 속도로 정규화하였다. OC_{NORM} = OC × WS_{TRJ(avg)}/WS_{TRJ}, 여기서 OC_{NORM}은 airmass 속도로 정규화된 OC 농도이고, WS_{TRJ}는 추정된 airmass의 속도, WS_{TRJ(avg)}는 전체 시료채취 기간 동안 평균 airmass 속도이다. 시료 채취 기간 동안의 OC_{NORM}은 chlorophyll (Chl-a)와 saccharides의 주요 성분 (galactose, glucose, sucrose)과 함께 Figure 5(a)에 표시하였다.

Air mass exposure to ocean chlorophyll (Chl-a)은 biogenic source가 대기에 어느 정도 영

향을 미치는지 나타내는 지표로 활용할 수 있는데 이 계산된 Chl-a 값은 시료 채취 기간 동안 에 경향성을 보여주었다. Figure 5(a)에서 나타낸 바와 같이 Chl-a은 East China Sea에서 open sea로 갈수록 상당량 증가하였고, 뉴질랜드에서 남극대륙으로 갈수록 다시 감소하는 경향 을 보였다. 또한, Chl-a의 농도변화는 OC와 saccharides의 농도변화와 유사한 것을 확인할 수 있었다. Chl-a는 OC (R = 0.64, p-value < 0.05)와 saccharides (R = 0.52, p-value < 0.05)간 에는 유의미한 양의 상관관계를 보였고 이러한 관계는 marine phytoplankton의 biomass가 해 양지역에서 OC와 saccharides 농도 증가에 기여할 수 있음을 시사한다 (Figure 6).



Figure 5. (a) Distribution of major saccharides (SCs) concentration, air mass speed normalized OC concentration and air mass exposure to chlorophyll–a (Chl–a) at each sampling point and (b) the relationship between air mass speed and OC concentration.



saccharides (SCs) with organic carbon (OC) and chlorophyll-a (Chl-a); Significant correlations at the 5% level (both sides) are marked with a star (*) symbol.

Figure 7(a)에서는 각 시료별 saccharides 조성 비율을 나타내고 각 시료별 saccharides 조성 의 유사성에 따라 그룹을 3가지로 구분하였는데, 시료 #3, 4는 maltose의 비율이 뚜렷하게 나 타났기 때문에 group 1로 분류하였고, 시료 #5, 6은 arabinose의 비율이 커졌기 때문에 group 2로 분류하였다. 시료 #7-12는 galactose, glucose, sucrose의 비율이 압도적이었기 때문에 이들 을 group 3으로 분류하였다. Figure7(b)에서는 5가지 phytoplankton의 종조성에 대해 계산된 air mass exporosre의 비율을 표시하였다.

시료채취기간동안 saccharides 조성과 phytoplankton 종조성간 상관관계를 분석한 결과는

Figure 8에 나타내었다. Group1을 특징지었던 maltose는 group1의 주요 plankton인 synechococcus (R = 0.48)에 대한 air mass exposure과 관련이 있었다. Group2에서 주요 성분 인 glucose는 prochlorococcus (R = 0.55)에 대한 air mass expoure과 관련이 있었지만, group2을 특정지었던 arabinose는 prochlorococcus와 의미있는 상관관계가 없었다 (R = 0.27). Group3을 특정지었던 성분인 diatoms에 대한 air mass expoure은 sucrose (R = 0.51)와 galactose (R = 0.34)와 유의한 관련이 있었다. 이를통해 saccharides 화합물 조성과 phytoplankton 조성의 공간 분포에서도 상관성을 확인할 수 있었다 (Figures 7, 8). 이러한 관 찰을 통해 해양 지역에서의 OC와 saccharides의 농도 증가요인은 주로 생물학적 활동이라는 결론을 내렸다.





Figure 7. (a) Compositions of the saccharides in PM_{25} samples from Korean IBRV Araon's Antarctic cruise; The distinct components in the sample are marked with a star symbol. (b) Phytoplankton taxonomic composition at each sampling point.



Figure 8. Correlations of individual saccharides (unit: %) with phytoplankton (unit: %).

요약하자면 OC와 saccharides 농도 사이에는 강한 상관관계가 있으며 (Figure 6), 이는 saccharides가 해양 지역에서 OC 농도의 변화를 추적할 수 있음을 시사한다. 이 연구는 해양 생물학과 유기 에어러졸을 연결하는 상세한 과정을 제공하는 데 한계가 있다. 해양 식물성플랑 크톤이 sea spray 에어로졸에 기여하는 것에 대한 보다 직접적인 증거를 제공하기 위해서는 해수면에 용해된 유기물과 공기 중의 입자 모두에 대한 더 나은 특성화가 필요하다고 본다.

제 3 절 남극세종과학기지에서의 유기에어로졸 분포 특성 연구

남국 유기에어로졸의 특성을 파악하기 위해 본 연구에서는 남국반도 킹조지섬에 위치한 세 종기지 (62.2°S, 58.8°W)에서 PM_{2.5} 시료 채취를 수행하였다 (Figure 9). 시료채취는 2019년 1 월 17일부터 2월 12일까지 약 한 달간 3일 간격으로 진행하였고, 각 시료마다 약 1400-4600 m³의 유량의 공기를 채취하였다. 총 9개의 시료를 수집할 수 있었고 해당 시료에 대한 정보는 Table 6에 나타내었다;e. 시료 채취는 대기모니터링 관측동 옥상에서 Tisch사의 high-volume air sampler를 통해 PM_{2.5}를 포집하였고, 기지 내 오염물질의 유입을 방지하기 위해 pollution sector (풍향: 350-60°, 풍속: < 2m/s)를 지정하여 sampler의 작동을 제어하였다.



Figure 9. Map of sampling sites in King Sejong Station in Antarctica

Table 6. Information on samples collected at King Sejong Station in Antarctica.

Sample	Start time	e (UTC ^a)	End time	End time (UTC)				
#1	2019-01-17	14:15	2019-01-18	14:15	1355			
#2	2019-01-19	9:01	2019-01-22	8:51	4247			
#3	2019-01-22	10:15	2019-01-25	9:32	1546			
#4	2019-01-25	15:35	2019-01-28	8:55	3355			
#5	2019-01-28	9:25	2019-01-31	8:52	4088			
#6	2019-01-31	9:15	2019-02-03	8:45	4494			
#7	2019-02-03	9:02	2019-02-06	9:02	4568			
#8	2019-02-06	12:50	2019-02-09	8:51	3875			
#9	2019-02-09	9:18	2019-02-12	9:18	4494			

^a UTC: Universal Coordinated Time

에어로졸 내 유기성분에 대한 분석은 유기용매추출법을 통해 추출하고 정제 및 농축 과정을

거친 후 유도체화를 시켜 GC-MS/MS (Gas Chromatography tandem Mass Spectrometer, Agilent 7890B-7010, Agilent technology, USA)를 사용하여 dMRM (dynamic multiple reaction monitoring) mode로 분석하였다. 본 연구에서는 총 66종에 대한 유기성분의 정성 및 정량 분석을 수행하였다. 에어로졸 내 탄소성분인 OC (Organic Carbon)와 EC(Element Carbon)는 lab OC/EC analyzer (Model 5L, Sunset Laboratory Inc., USA)를 활용하여 TOT (Thermal-Optical Transmittance) 기반의 NIOSH 5040 protocol에 따라 분석하였고 WSOC (water soluble organic carbon)와 HULIS-C(humic-IIke substances carbon) 분석은 TOC analyzer (Sievers M9, SUEZ Water Technologies & Solutions, USA)를 사용하여 분석하였다.

PM_{2.5} 내 탄소성분인 EC, OC, WSOC, WISOC, HULIS 및 non-HULIS의 평균 농도는 각각 14.4 ± 19.4, 161,1 ± 107.2, 102.2 ± 25.4, 58.9 ± 97.3, 34.4 ± 11.3 그리고 67.8 ± 20.5 ng/m³였 다. 66종의 유기성분들에 대한 총 농도의 범위는 4.7-40 ng/m³ 였고 평균 14.9 ± 12.0 ng/m³ 로, 한국의 배경지역인 안면도에서의 여름철에 비해 약 20배 낮은 농도 수준이었다(Figure 10). 그리고 북극해에서 보고된 117종의 유기성분의 농도 (48 ± 68 ng/m³, 7.3 ~ 185 ng/m³) (Fu et al., 2013)와 비교했을 때에도 3배 정도 낮은 농도 수준이었다.



Figure 10. Concentration of total carbonaceous aerosol and organic compounds in atmospheric aerosols from (a) King Sejong station during the Antarctic summer of 2019 (In this study), (b) Anmyeon Island, Background region, Korea during the summer of 2015 and 2016. The sum of HULIS-C and non-HULIS is WSOC, and the sum of WSOC and WISOC is organic carbon.

탄소성분과 유기성분의 농도추이를 살펴보면 전체 시료 중 마지막 시료(#9)를 제외하고 유사 한 패턴을 보이는 것을 확인할 수 있었고 피어슨 상관분석을 수행한 결과, 유의미한 양의 상관 관계 (R = 0.85)를 보였다 (Figure 11). 이러한 상관관계는 에어로졸 내 탄소성분과 유기성분이 유사한 발생원에서 비롯될 수 있음을 시사할 수 있다.



Figure 11. Variation of the concentrations of carbonaceous aerosols. The sum of HULIS-C and non-HULIS is WSOC, and the sum of WSOC and WISOC is organic carbon

또한 전체 시료채취 기간 동안 고농도를 보이는 시료들 (#1, 3, 9)이 존재하였고 (Figure 12), 이 고농도 시료들에 대한 유기성분들의 총 평균 농도는 29,4 ± 9.6 ng/m³로 고농도 시료들을 제외한 시료의 총 유기성분들의 평균 농도(7.6 ± 2.1 ng/m³)에 비해 3-5배 높은 농도를 보였다 (Figure 13).



Figure 12. Variation of organic compounds in atmospheric aerosols from the Antarctic King Sejong Station, King George Island, Antarctic Peninsula during 17 Jan 2019 to 12 Feb 2019.



Figure 13. The difference between the sample of high concentration and the rest of the sample.

유기성분의 농도를 높이는데 기여한 변수를 통계적으로 찾고자 orthogonal partial least squared-discrimination analysis (OPLS-DA)를 수행하였다. OPLS-DA는 차원축소와 판별분석 을 하나의 알고리즘으로 결합할 수 있는 방법으로서 두 그룹 간의 차이를 진단하는데 적합하 며 이때 어떤 변수가 가장 큰 변별력을 가지고 있는지 판별가능하며 qualitative data 구조 분 석을 위한 강력한 툴로 입증되었다 (Boccard and Rutledge, 2013; Leem, 2016). OPLS-DA 통 계기법을 적용한 결과 (Figure 14)에서는 고농도 유기성분들을 포함한 시료들이 다른 시료들과 명확하게 분리되었고, 이는 고농도 유기성분들의 시료들이 기존 시료들과 다른 특성을 가진다 는 것을 의미한다.



Figure 14. Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squared-discrimination analysis (OPLS-DA) score plots of the samples.

OPLS-DA의 결과 해석을 돕고자 Variable Importance in the Projection (VIP) 값을 도출하였다. VIP값은 두 그룹을 구분하는데 기여한 변수들의 영향을 파악하는데 활용할 수 있다. 일 반적으로 VIP value가 1.0 이상인 변수들에 대하여 두 그룹으로 구분하는데 역할을 한 것에 대한 유의성이 있다고 보기 때문에 여러 가지 변수 중 VIP가 1.0 이상인 변수만을 고려하여 Figure 15에 도식화하였다. 66종의 개별 유기성분들 중 VIP 값이 상위 1순위와 3-6순위로 분 류된 성분들은 low molecular weight (LMW) fatty acids 종류들의 성분이었고, 이 성분들은 주로 marine biota의 활동으로 발생한다고 보고되고 있다 (Fu et al., 2011). 다음 상위 2순위와 8, 9순위로 분류된 성분들은 자연기원의 광화학반응생성물로 보고되는 d-maric acid (hC4), fumaric acid (trans-C4 diacid), succinic acid (C4 diacid) 성분들이었다. 이를 통해, 고농도 유 기성분들이 분포하는 시료들에 영향을 준 변수로는 marine biota의 활동과 이들의 광화학반응 에 의한 영향으로 파악되었다.



Figure 15. Variable Importance in the Projection (VIP) value estimated with OPLS-DA model.

다음으로는 두 그룹으로 구분된 시료들이 각각 어떠한 기류의 영향을 받았는지를 밝히기 위 해 air mass data와 지리정보 데이터를 분석하였다. 공기궤의 유입경로는 경로의 지리적 분포 차이에 따라 5개 섹터로 구분하였다 (Figure 16). 5개 섹터에서 남극 대륙 부분은 land, 바다 부분은 ocean으로 명명하였고, 해빙 부분은 해빙 농도에 따라 sea-ice, marginal ice zone (MIZ), ice-free area in MIZ (IF-MIZ)로 구분하여 명명하였다.



Figure 16. The origin of the air mass source is divided into 5 sectors according to geographical differences.

다음으로는 공기궤의 이동경로별 체류시간을 각 시료별로 계산하였다. Figure 17은 공기궤의 이동경로를 5개 섹터로 구분한 후 공기궤의 각 섹터별 체류시간을 반영하여 시료별 어느 지역 에서 가장 영향을 받았는지를 파이차트로 나타내었다. Figure 17에서 보듯이, 고농도 유기성분 들을 포함한 시료들은 주로 IF-MIZ와 MIZ에서 공기궤가 유입되고, 체류시간이 길 때 영향을 받는 것을 확인하였다 (Figure 17). MIZ 환경에서는 해빙이 녹기 전에는 생물학적 활동이 해 빙의 바닥층에 집중되어 있지만, 남극의 여름 동안 충분한 햇빛으로 조류가 번성하여 다양한 생체 입자와 가스를 대기로 방출하는 일시적인 환경이다 (Galí et al., 2021). 따라서 IF-MIZ와 MIZ에서 비롯된 air mass의 영향으로 인해 유기 에어로졸 농도 증가에 기여했다는 것을 확인 할 수 있었다.



Figure 17. Mean air mass retention time over the Ocean, MIZ (Marginal Ice Zone), IF-MIZ (Ice Free MIZ), Sea-ice, and Land during the sampling period.

남극 대기환경에서 유기에어로졸의 발생원인을 규명하기 위해 66종의 유기성분들의 발생특 성을 기반으로 11개 그룹으로 구분하였고 (Figure 18), 각 시료별 11개 그룹에 대한 분포비율 을 나타내었다 모든 시료에서 해양생물활동에서 기원하는 것으로 보고되고 있는 저분자량의 fatty acids (LMW Fatty acids) 비율이 전체 유기성분의 약 60%로 가장 높게 차지하였다 (Figure 18).



Figure 18. Fraction of organic compounds in King Sejong Station, Antarctica

다음으로는 남극 대기 유기성분의 발생원의 종류 및 기여정도를 파악하기 위해 주성분 분석 (Principal Component Analysis, PCA)을 수행하였다. 주성분 분석은 데이터의 분산을 최대한 설명하는 선형결합을 사용하여 차원축소하는 통계 기법으로 다변량으로 이루어진 데이터로부 터 새로운 소수의 특징적인 변수인 주성분을 도출하여 데이터 분석을 보다 직관으로 자료를 해설할 수 있도록 한다.

본 연구에서는 66종의 유기성분 중 발생원을 대표할 수 있는 성분들만을 선정하여 변수의 수를 7가지로 줄였다. 변수로 선정한 총 7가지의 발생원은 각 발생원을 대표할 수 있는 성분 3 종의 농도합으로 나타내었고 다음과 같이 구분하였다. 1) marine biota (C14, C16, C18를 갖는 fatty acids), 2) 육상기원의 biological source (C20, C22, C24를 갖는 fatty acids), 3) 자연기원 의 광화학산물 (C2, C3를 갖는 dicarboxylic acids와 pinonic acid), 4) 인위적기원의 광화학 산 물 (phthalic acid (Ph), terePh, isoPh), 5) 바이오매스 연소 성분 (levoglucosan, mannosan, galactosan); 6) biogenic detritus (galactose, glucose, sucrose), 7) fungi emission (iso-erythritol, arabitol, mannitol).

해당 변수를 바탕으로 본 연구에서는 kaiser normalization과 함께 varimax 회전법을 적용한 PCA 분석을 진행하였고, 고유치 (eigenvalue) 1.0 이상을 기준으로 추출된 주성분(Principal component, PC)은 3개였다. PC 3개의 전체 기여율은 약 90%로서 주성분 (PC) 1~3은 각각 전 체 변수의 34%, 29% 그리고 27%를 설명하였다 (Figure 19). 첫 번째 주성분 (PC1)의 주요 변 수는 marine biota와 자연기원의 광화학 산물 그리고 biogenic detritus가 해당되었다. 이는 남 극 대기환경에서 marine biota의 활동과 이들의 광화학반응에 의한 영향이 유기에어로졸에 기 여하는 정도가 크다고 해석된다. 두 번째 주성분 (PC2)은 육상 기원의 biological source와 fungi emission이 해당되었다. marine biota의 경우 로딩값이 크진 않았지만 PC2와 PC3에서 각각 0.47와 0.44의 값으로 할당된 것을 확인할 수 있었는데 이는 해안에 위치한 본 연구 환경 이 반영됐다고 보여진다.. 세 번째 주성분은 바이오매스 연소 성분이 주요 변수였다. 극지 환경 에서는 바이오매스연소 활동이 현저하지만 마커 성분인 levoglucosan의 경우 대기 중 체류시 간이 길기 때문에 인근 대륙이나 세종기지 주변 기지에서 장거리이동을 통해 유입됐을 수 있 다.



Figure 19. (a) loading plot of principal Component Analysis (PCA), (b) result of PCA (only those with values ≥ 0.4 are listed).



제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발 목표 및 달성도

74		년차별 달성내용					
· 구문	세부연구목표	달성 내용	달성도(%)				
	고감도 유기분석법 개발	GC-MS/MS 분석법을 적용하여 기기 검출한계(MDL)를 낮췄고 기존 유기성분 분석법 대비하여 분석감도를 10배 이상 향상시킴 이를 통해 남극 및 남극주변 대기 미세먼지 시료에서 정 밀도 및 정확도가 향상된 유기성분 농도 결과 생산					
1차년도 (2020)	기존 탄소분석법을 보완한 극지시료에 적합한 탄소분석법 개발	기존 탄소분석법을 보완한 극지시료에 적합한 탄소분석법 개발 남극시료에서 정확도 및 정밀도가 향상된 탄소성분들 (OC, EC, WSOC, HULIS-C) 측정결과 생산					
	남극 세종기지 및 남극 이동항차의 에어로졸 시료채취 및 매뉴얼 작성	PM2.5 하이볼륨샘플러에서 시료준비 및 채취방법에 대한 매뉴얼 작성 2020/2021 아라온호 남극항차 및 남극 세종과학기지 하계 연구기간 동안 PM2.5 하이볼륨샘플러 설치하여 대기 에 어로졸 현장 샘플 확보					
	탄소성분 분석	탄소성분 4종(OC,EC, WSOC, HULIS-C)의 분석자료 생 산 광학계수 산출모델을 이용하여 탄소성분별 흡수·산란 계 수 산출					
	해양기원 vs. 인위 적연소기원 규명을 위한 유기성분 분 석	남극 이동항해 아라온호에서 채취한 에어로졸 내 levoglucosan을 비롯한 10종이상의 sugars류 분석					
	남극 대기 및 주변 지역 에어로졸 시 료채취	2021/2022 아라온 남극 이동항차를 활용하여 한국에서 남 극까지 이동경로별, 남극 주변 대기 에어로졸의 현장 시 료 확보					
2차년도	탄소성분 4종의 화 학분석	탄소성분 4종 (OC,EC, WSOC, HULIS-C)의 분석자료 확보 광학계수 산출모델을 이용하여 탄소성분별 흡수·산란 계 수 산출 탄소성분에 따른 광학특성 확인	100%				
(2021)	GC-MS/MS 분석 법을 통한 유기성 분 60여종의 화학 분석	국미량 유기성분들의 분석을 위한 GC-MS/MS을 활용한 고감도 최신 분석법 개발법 논문 출판 Sugars성분의 시공간별 조성변화와 해양 내 식물성 플랑 크톤 조성과의 연관성 확인 남극 세종기지에서 채취한 에어로졸 내 60종의 유기성분 분석결과 생산 남극 대기 유기성분의 농도 수준과 조성 파악					
3차년도 (2022)	2022/2023 남극 이 2022/2023 아라온 남극 이동항차를 활용하여 한국에서 남 동항차의 에어로졸 극까지 이동경로별, 남극 주변 대기 에어로졸의 현장 시 시료채취 료 확보 완료						
(2022)	탄소성분 4종의 화 학분석	탄소성분 4종 (OC,EC, WSOC, HULIS-C)의 분석자료 확 보					

GC-MS/MS 분석 북태평양에서 남극까지 대기 내 유기성분 중 하나인 법을 통한 유기성 appendention 조선과 책안신목프라그토과이 여과서 한이	분 60여종의 화학 Saccalandes 도성과 해공기물을당으는가의 인원성 확인, SCI급 논문 투고완료
--	---

제 2 절 대외기여도

아남극 지역 유기에어로졸이 기후변화에 미치는 영향을 평가하고 예측하는 기초자료로 활용 및 국제급 (SCI급) 논문 출판

○ 국·내외적으로 시도되지 않은 남극 에어로졸 내 다양한 화학성분 분석자료 생산으로 이 분야에 대한 연구수준을 세계적인 수준으로 향상

· 남극 에어로졸 내 탄소 화학조성 변화를 통한 대륙으로부터 유입되는 대기오염의 영향을
 · 예측하는 자료로 활용

○ 극권 대기에서 극미량으로 존재하는 유기에어로졸의 화학성분들 분석을 통한 분석기술
 향상 및 최신분석기술 개발

· 남극권 대기환경 측정 자료 생산 연구를 통하여 남극권 내 관측거점의 효율적 운영과 활
 용성을 제고

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

남극세종과학기지와 아라온호를 활용하여 한국에서부터 남극까지 이동경로별로 채취한 에어 로졸 샘플의 탄소성분과 유기성분의 화학조성 변화를 바탕으로 에어로졸 발생원을 밝히는 자 료로 활용 가능하다. 또한 인위적/자연적, 이차생성 영향을 보다 구체적으로 평가할 수 있는 유기마커를 선정하여 추가 분석을 통해 남극 대기 유기에어로졸의 화학특성을 고도화할 필요 성이 있다.



제 6 장 참고문헌

- Antony, R., Mahalinganathan, K., Thamban, M., Nair, S., 2011. Organic Carbon in Antarctic Snow: Spatial Trends and Possible Sources. Environmental Science & Technology 45, 9944–9950. 10.1021/es203512t.
- Bae, M. S., Park, S. S., & Kim, Y. J. 2013. Characteristics of Carbonaceous Aerosols Measured at Gosan- Based on Analysis of Thermal Distribution by Carbon Analyzer and Organic Compounds by GCMS. Journal of Korean Society for Atmospheric Environment 29, 722–733.
- Barbaro, E., Kirchgeorg, T., Zangrando, R., Vecchiato, M., Piazza, R., Barbante, C., Gambaro, A., 2015. Sugars in Antarctic aerosol. Atmospheric Environment 118, 135–144.
- Bieleski, R.L., 1995. Onset of phloem export from senescent petals of daylily. Plant Physiol. 109, 557 565.
- Boccard, J., Rutledge, D.N., 2013. A consensus orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) strategy for multiblock Omics data fusion. Anal Chim Acta 769, 30–39. 10.1016/j.aca.2013.01.022.
- Calace, N., Cantafora, E., Mirante, S., Petronio, B.M., Pietroletti, M., 2005. Transport and modification of humic substances present in Antarctic snow and ancient ice. Journal of Environmental Monitoring 7, 1320–1325. 10.1039/B507396K.
- Choi, N.R., Lee, S.P., Lee, J.Y., Jung, C.H., Kim, Y.P., 2016. Speciation and source identification of organic compounds in PM10 over Seoul, South Korea. Chemosphere 144, 1589–1596. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.041.
- Choi, N.-R., Yoon, Y.-J., Park, K.-T., Kim, K.-A., Kim, Y.-P., Ahn, Y.-G., Lee, J.-Y., 2021. Trace Level Determination of Saccharides in Pristine Marine Aerosols by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. Toxics 9, 86.
- Crahan, K.K., Hegg, D.A., Covert, D.S., Jonsson, H., Reid, J.S., Khelif, D., Brooks, B.J., 2004. Speciation of organic aerosols in the tropical mid-pacific and their relationship to light scattering. J. Atmos. Sci. 61, 2544 - 2558. https://doi.org/10.1175/ jas3284.1.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. Environ. Sci. Technol. 34, 4560 - 4564. https://doi.org/10.1021/es9912291.
- Fu, P., Kawamura, K., Barrie, L.A., 2009. Photochemical and Other Sources of Organic Compounds in the Canadian High Arctic Aerosol Pollution during Winter-Spring. Environmental Science & Technology 43, 286–292.
- Fu, P., Kawamura, K., Miura, K., 2011. Molecular characterization of marine organic aerosols collected during a round-the-world cruise. Journal of Geophysical Research

116. 10.1029/2011jd015604.

- Fu, P., Kawamura, K., Kobayashi, M., Simoneit, B.R., 2012. Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from gosan, jeju island: significant contributions of airborne pollen and asian dust in spring. Atmos. Environ. 55, 234 239. Pacini, E., 2000. From anther and pollen ripening to pollen presentation. Pollen and pollination 19 43
- Fu, P.Q., Kawamura, K., Chen, J., Charrière, B., Sempéré, R., 2013. Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: contributions of primary emission and secondary aerosol formation. Biogeosciences 10, 653–667. https://doi.org/10.5194/bg-10-653-2013.
- Galí, M., Lizotte, M., Kieber, D.J., Randelhoff, A., Hussherr, R., Xue, L., Dinasquet, J., Babin, M., Rehm, E., Levasseur, M., 2021. DMS emissions from the Arctic marginal ice zone. Elementa: Science of the Anthropocene 9. 10.1525/elementa.2020.00113.
- Hu, Q.-H., Xie, Z.-Q., Wang, X.-M., Kang, H., Zhang, P., 2013. Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the Arctic to Antarctic. Scientific Reports 3, 3119. 10.1038/srep03119.
- IPCC, 2014: Clmate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds)] IPCC, Geneva, Switzerland, 151pp.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 2010. Secondary formation of water-soluble organic acids anda-dicarbonyls and their contributions to total carbon and water-soluble organic carbon: Photochemical aging of organic aerosols in the Arctic spring. Journal of Geophysical Research 115. 10.1029/2010jd014299.
- Kim, K.A., Choi, N.R., Yoo, H.Y., Jang, E., Yoon, Y.J., Park, J., Jung, C.H., Kim, Y.P., Park, K.-T., Lee, J.Y., 2023. Atmospheric saccharide composition and its possible linkage with marine phytoplankton from North Pacific to the Antarctic regions. Atmospheric Environment 292, 119420. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119420.
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A., 2015. Chemistry of atmospheric brown carbon. Chemical reviews 115, 4335–4382.
- Leem J-Y. 2016. Discrimination Model of Cultivation Area of Alismatis Rhizoma using a GC-MS-Based Metabolomics Approach. Yakhak Hoeji. The Pharmaceutical Society of Korea 60, 29 35. http://dx.doi.org/10.17480/psk.2016.60.1.29
- Li, S.-M., Winchester, J.W., 1993. Water soluble organic constituents in Arctic aerosols and snow pack. Geophysical Research Letters 20, 45-48. https://doi.org/10.1029/92GL02918.
- Nguyen, Q.T., Kristensen, T.B., Hansen, A.M.K., Skov, H., Bossi, R., Massling, A., Sørensen, L.L., Bilde, M., Glasius, M., Nøjgaard, J.K., 2014. Characterization of humic-like substances in Arctic aerosols. Journal of Geophysical Research:

Atmospheres 119, 5011-5027. https://doi.org/10.1002/2013JD020144.

- Park, K.-T., Lee, K., Kim, T.-W., Yoon, Y.J., Jang, E.-H., Jang, S., Lee, B.-Y., Hermansen, O., 2018. Atmospheric DMS in the Arctic Ocean and Its Relation to Phytoplankton Biomass. Global Biogeochemical Cycles 32, 351–359. https://doi.org/10.1002/2017GB005805.
- Park, J., Dall'Osto, M., Park, K., Gim, Y., Kang, H.J., Jang, E., Park, K.T., Park, M., Yum, S.S., Jung, J., Lee, B.Y., Yoon, Y.J., 2020. Shipborne observations reveal contrasting Arctic marine, Arctic terrestrial and Pacific marine aerosol properties. Atmos. Chem. Phys. 20, 5573–5590. https://doi.org/10.5194/acp-20-5573-2020.
- Prijith, S.S., Aloysius, M., Mohan, M., 2014. Relationship between wind speed and sea salt aerosol production: A new approach. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics 108, 34-40. https://doi.org/10.1016/j.jastp.2013.12.009.
- Scaramboni, C., Urban, R.C., Lima-Souza, M., Nogueira, R.F.P., Cardoso, A.A., Allen, A. G., Campos, M.L.A.M., 2015. Total sugars in atmospheric aerosols: an alternative tracer for biomass burning. Atmos. Environ. 100, 185 - 192. https://doi.org/ 10.1016/j.atmosenv.2014.11.003.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmos. Environ. 33, 173 - 182. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9.
- Simoneit, B.R., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H.J., Turpin, B. J., Komazaki, Y., 2004. Compos.
- Taketani, F., Miyakawa, T., Takashima, H., Komazaki, Y., Pan, X., Kanaya, Y., Inoue, J., 2016. Shipborne observations of atmospheric black carbon aerosol particles over the Arctic Ocean, Bering Sea, and North Pacific Ocean during September 2014. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 121, 1914–1921. https://doi.org/10.1002/2015JD023648.
- Zhao, X., Liu, Y., Pang, X., Ji, Q., Stein, A., Cheng, X., Chen, Y., 2022. Concept-driven extraction of the Antarctic marginal sea ice zone from remote sensing image time series. Spatial Statistics 50, 100578. https://doi.org/10.1016/j.spasta.2021.100578.

