

BSPE15160-058-3

북극 토양 유기물의
pyrolysis GC/MS 분석 방법 확립

Analytical Method Development
for Soil Organic Matter in the Arctic



2016. 04. 30.

극 지 연 구 소



제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “북극 토양 유기물의 pyrolysis GC/MS 분석 방법 확립” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2016. 4. 30



연 구 책 임 자 : 정 지 영

참 여 연 구 원 : 이 유 경

” : 남 성 진

” : 김 세 은

” : 정 수 정



보고서 초록

과제관리번호	BSPE15160		해당단계 연구기간	2015. 3. 1 ~ 2016. 2. 29		단계 구분	1 / 1	
연구사업명	중사업명		기본연구사업(신진연구자)					
	세부사업명		기본연구사업(신진연구자)					
연구과제명	중과제명							
	세부(단위)과제명		북극 토양 유기물의 pyrolysis GC/MS 분석 방법 확립					
연구책임자	정지영	해당단계 참여연구원수	총 : 5 명 내부 : 5 명 외부 : 0 명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 계: 30,000 천원			
연구기관명 및 소속부서명	극지연구소 북극환경·자원연구센터		참여기업명					
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :					
	상대국명 :		상대국연구기관명 :					
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :					
요약					보고서면수		72쪽 (부록포함)	

- 본 연구는 유기물 농도가 낮은 시료로부터 유기물 특성 분석을 위한 시료 전처리 방법을 찾고, 빠르고 효율적인 데이터 처리 방법 모색하고자 함
- 빙하후퇴지역의 유기물 내 탄소 농도는 1% 이내로 낮은 값을 나타냈으나, 유기물 분획 후 free light fraction (FLF)과 intra-aggregate particulate organic matter (iPOM) fraction의 탄소 농도는 대부분 30% 이상임
- 유기물 분획 후에도 sand size fraction (SF)과 silt-clay size fraction (SCF)는 전체 유기탄소의 농도값과 큰 차이가 없었으나, 불산 처리 후 원래 탄소 농도의 3-10배 이상으로 높아짐
- 유기물 분획 또는 불산 처리를 통해 모든 fraction에서 py-GC/MS 분석을 통해 물질을 분석할 수 있었음
- Py-GC/MS 분석을 통해 얻은 여러 데이터를 통합하여 시료 및 분석된 물질, 상대적인 우점도값을 정렬할 수 있는 프로그램 구축
- 행(분석된 물질)의 개수가 열(시료)의 개수보다 많은 py-GC/MS 분석 데이터를 이용하여, sparse PCA를 실시하여 데이터 차원을 축소함
- Sparse PCA 결과 FLF, mineral fractions with high SOC와 mineral fractions with low SOC 3개의 그룹으로 묶였고, FLF는 aromatic compounds와 리그닌 물질이, high SOC 지점들은 lipids 물질이, low SOC 지점은 unknown compounds와 소수의 물질들이 검출된 것과 관련되었음
- 본 연구를 통해 유기물 농도가 낮은 경우에도 적용할 수 있는 유기물 특성 분석 방법을 정립함으로서, 북극의 다른 지역 뿐만 아니라 남극 토양 등에서도 py-GC/MS 분석을 통해 특성을 분석할 수 있을 것으로 사료됨

색인어 (각 5개 이상)	한글	유기물, 열분해 기체크로마토 그래피 질량분석기, 분획, 불산처리, TMAH 유도화, 유기물 구성,
	영어	Soil organic matter (SOM), pyrolysis GC/MS, fractionation, HF treatment, TMAH derivatization, molecular composition of SOM



요약문

I. 제목

북극 토양 유기물의 pyrolysis GC/MS 분석 방법 확립

II. 연구의 목적 및 필요성

- 토양 생물의 에너지원 및 영양분으로 제공되는 유기물의 분자적 특성을 이해하기 위한 실험 분석 방법 정립
- 유기물 농도가 낮은 시료로부터 유기물 특성 분석을 위한 시료 전처리 방법 마련 및 데이터 처리 방법 모색

III. 연구의 내용 및 범위

- 유기물이 농도가 낮은 토양을 대상으로 밀도-크기별 분획
- 분획된 시료의 불산 처리를 통한 유기물 농도 증가
- 시료의 Py-GC/MS 분석 및 데이터를 신속하게 효율적으로 처리할 수 있는 프로그램 구축
- 데이터 특성에 적합한 다변량 통계 분석 방법 모색

IV. 연구결과

- 빙하후퇴지역의 유기물 내 탄소 농도는 1% 이내이었으나, 유기물 분획 후 free light fraction (FLF)과 intra-aggregate particulate organic matter (iPOM) fraction의 탄소 농도는 대부분 30% 이상이었다.
- 유기물 분획 후에도 sand size fraction (SF)과 silt-clay size fraction (SCF)는 전체 유기탄소의 농도값과 큰 차이가 없었으며, 불산 처리 후 원래 탄소 농도의 3-10배 이상으로 높아졌다.
- 유기물을 분획 또는 불산처리를 통해 모든 fraction에서 py-GC/MS 분석을 통해 물질을 분석할 수 있었다.

- Py-GC/MS 분석을 통해 얻은 여러 데이터를 통합하여 시료 및 분석된 물질, 상대적인 우점도값을 하나의 엑셀시트로 정리할 수 있는 프로그램을 작성하였다.
- 행(분석된 물질)의 개수가 열(시료)의 개수보다 많은 데이터를 이용하여, sparse PCA를 실시하여 데이터 차원을 축소하였다.
- Sparse PCA 결과 FLF, mineral fractions with high SOC와 mineral fractions with low SOC 3개의 그룹으로 묶였고, FLF는 aromatic compounds와 리그닌 물질이, high SOC 지점들은 lipids 물질이, low SOC 지점은 unknown compounds와 소수의 물질들이 검출된 것과 관련되었다.

V. 연구결과의 활용계획

- 북극 다산기지 기반 연구사업의 연구지역인 중앙로벤 빙하 후퇴지역의 토양에 적용하여, 토양 연대에 따른 유기물 특성 변화에 관한 연구 가능
- 확립된 토양 유기물 분석 방법을 향후 다른 극 지역 대상 토양에 적용하여, 북극의 타 지역과 남극 지역 토양 내 유기물의 특성에 관한 연구 가능



S U M M A R Y

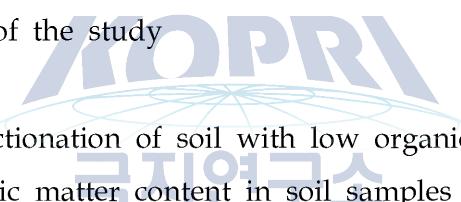
I. Title

Analytical Method Development for Soil Organic Matter in the Arctic

II. Significance and objectives of the study

- Determination of experimental methods to understand molecular compositions of soil organic matter (SOM), the source of energy and nutrients for soil organisms
- Establishment of soil pre-treatment methods particularly for low soil organic matter samples to conduct pyrolysis GC/MS and of data processing

III. Contents and scope of the study

- 
- Density-size based fractionation of soil with low organic matter content
 - Enhancement of organic matter content in soil samples through HF treatment
 - Coding for efficient and fast data processing
 - Search for the most appropriate multivariate statistics for py-GC/MS data

IV. Results of the study

- Soil organic carbon (SOC) content in the glacier foreland of Midtre Lovénbreen was less than 1% but that in the free light fraction (FLF) and intra-aggregate particulate organic matter (iPOM) fraction was more than 30% after density-size fractionation.
- There was no big difference between total SOC content and the content in fractions of sand (SF) and silt-clay (SCF), however, SOC content in those fractions increased 3-10 times through HF treatment.
- Soil fractionation or HF treatment enabled us to analyze soil samples having initially lower SOC content through py-GC/MS.

- We developed the python code to make one excel sheet showing samples, compounds, and relative abundance from the raw data of py-GC/MS
- Sparse principal component analysis (PCA) was performed with py-GC/MS data which has more columns (compounds) than raws (samples)
- Sparse PCA reduced the dimension of py-GC/MS data and three groups of samples were clustered: FLF, mineral fractions with high SOC, and mineral fractions with low SOC. FLF was associated with aromatic compounds and lignins, mineral fractions with high SOC showed relationships with lipids, and mineral fractions with low SOC was related with unknown compounds and the identification of a few compounds.

V. Further Application of the study

- Study on successional changes of SOM characteristics in the glacier foreland of Midtre Lovénbreen
- Characterization of other Arctic and Antarctic soils by applying the established fractionation and py-GC/MS analysis



C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction	15
Chapter 2 The technology development present state	17
Chapter 3 The research development achievements and results	19
Section 1 Determination of soil organic matter fractionation methods	19
1. Introduction	20
2. Materials and methods	23
A. Soil samples selection and pre-treatment	23
B. Density-size based fractionation of SOC	24
3. Results and discussion	25
A. Density-size based fractionation of SOC	25
Section 2 Establishment of SOC characterization through Py-GC/MS	28
1. Introduction	29
2. Materials and methods	30
A. HF treatment to increase SOC concentration	30
B. Py-GC/MS analysis of each fraction	30
C. TMAH derivatization	31
D. Data processing of py-GC/MS analysis results	31
E. Categorization of pyrolysis products	33
F. Statistics	33
3. Results and discussion	35
A. Change in SOC concentration after HF treatment	35
B. Py-GC/MS analysis of each fraction	35
C. Comparison of compounds in each temperature range	39
D. TMAH derivatization	40
Chapter 4 The extent of aim achievement and contribution of related field	42
Chapter 5 The application of research result	43
Chapter 6 References	44

Supplementary Table 1. Python code for py-GC/MS data processing 47

Supplementary Table 2. Relative abundance of pyrolysis products 64



List of Tables

Table 1. Sampling site description and soil chemical properties	23
Table 2. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) content in each density-size fraction	27
Table 3. Total organic carbon and total nitrogen content in sand size fraction (SF) and silt and clay size fraction (SCF) after 10% hydrofluoric acid treatment	35
Table 4. Compounds identified from FLF, SF, and SCF through py-GC/MS analysis	36



List of Figures

Fig. 1. An example of soil fractionation based on density and size	20
Fig. 2. Soil organic matter properties depending on particle size in temperate top soil	21
Fig. 3. Density-size based fractionation of soil organic matter (SOM)	24
Fig. 4. Relative proportion of each fraction from seven sites (303-20) in the glacier foreland and two sites (305 and 312) from outside of moraine	26
Fig. 5. A diagram of double shot py-GC/MS	31
Fig. 6. AMDIS program and NIST08 library	32
Fig. 7. Python code and an example of data processing	32
Fig. 8. Distribution of fractions along the PC1 and PC2 on the score plot of sparse PCA	38
Fig. 9. Distribution of pyrolysis products defined with their origins or properties along the PC1 and PC2 on the loading plot of sparse PCA	39
Fig. 10. The relative ratio of detected pyrolysis products defined with their origins or properties under two different temperature ranges	40
Fig. 11. Comparison of the relative ratio of pyrolysis products defined with their origins or properties between py-GC/MS and TMAH-py-GC/MS analysis ·	41

목 차

제 1 장 서론	15
제 2 장 국내외 기술개발 현황	17
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	19
제 1 절 토양 유기물 분획 방법 정립	19
1. 서론	20
2. 재료 및 방법	23
가. 토양 시료 확보 및 전처리	23
나. 밀도와 크기에 따른 토양 유기물 분획	24
3. 결과 및 토의	25
가. 밀도와 크기에 따른 토양 유기물 분획 방법	25
제 2절 Py-GC/MS를 통한 유기물의 특성 분석 방법 확립	28
1. 서론	29
2. 재료 및 방법	30
가. 유기탄소 농도 증가를 위한 시료 불산처리	30
나. 유기물 분획별 py-GC/MS 분석	30
다. TMAH 유도화	31
라. 분석결과 정리	31
마. 동정된 물질들 기원 정리	33
바. 통계 처리	33
3. 결과 및 토의	35
가. 불산 처리 후 유기물 농도 변화	35
나. 유기물 분획별 py-GC/MS 분석	35
다. 온도구간별 검출된 물질 비교	39
라. TMAH 유도화	40
제 4 장 연구개발목표 달성을 및 대외기여도	42
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	43
제 6 장 참고문헌	44

부록 1. Py-GC/MS 결과 처리를 위한 python code	47
부록 2. Pyrolysis products의 상대적 우점도	64



제 1 장 서론

토양 유기물(soil organic matter)은 토양 내에 존재하는 식물이나 동물, 미생물에서 유래한 다양한 분해 단계를 가지는 유기 물질을 뜻한다 (Brady and Weil, 1998). 유기 물은 토양 질량의 약 1–5% 정도의 비율을 차지하지만, 토양 내에서 다양한 기능을 담당한다. 물리적으로 입자들을 결합하여 입단(aggregate)형성에 도움을 주고, 물과 공기의 흐름을 조절한다. 화학적으로는 토양의 pH, 이온 교환, 영양염류 가용성 등을 결정하는데 기여한다. 생물학적으로는 분해, 에너지와 영양분 공급, 미생물 활성과 관여되어 있다 (Brady and Weil, 1995; Wander 2004).

유기물은 토양 생태계의 다양한 기능에 영향을 미치기 때문에, 유기물의 특성, 즉 유기물의 구성이 어떻게 되어있는가는 연구자들의 주된 관심의 대상이 되어 왔었다. 그러나, 유기물은 식물, 동물, 미생물 유래의 유기물질이 미생물과 물리 화학적 변화를 거친 상태로 존재하므로 매우 복잡하고 비균질한 물질이다. 이 때문에 유기물 특성 분석은 매우 어려운 작업이다. 유기물 특성 연구 방법으로 가장 간단한 방법은 유기물의 원소 (C, N, P, S 등)를 분석하는 것이다 (Chenu et al., 2015). 다음으로 관심이 있는 물질을 습식 또는 화학적 추출 방법을 통해 분석하는 방법이 있다 (Kögel-Knabner, 2000). Lipids는 solvent extraction을 통해, polysaccharides와 protein은 hydrolysis, lignins은 CuO oxidation, pyrogenic carbon은 HNO₃ attack 방법을 통해 추출하여 분석하고 있다 (Chenu et al., 2015).

다른 방법으로는 분광분석법(spectroscopic method)를 활용하기도 한다. 대표적인 spectroscopic 방법으로는 Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy와 ¹³C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy 방법이 있다 (Raphael, 2011; Kögel-Knabner, 1997). 이 방법은 유기물의 일부를 추출하여 단편적으로 확인하는 것과 달리 토양 전체에 대한 정보를 한번에 얻을 수 있다는 장점이 있다 (Chenu et al., 2015). 또한 화학적 기능에 대한 특성을 보여줄 수도 있다. 하지만, 민감도가 낮고 토양 내 미네랄 성분 또는 상자성(paramagnetic) 물질에 의한 시그널의 간섭 효과가 커서 제대로 된 스펙트럼을 얻기 어려울 때가 많다 (Kögel-Knabner, 1997; Chenu et al., 2015). 또한 구성기에 대한 정보만 제공하는 것도 한계이다.

유기물 특성 분석에 대한 또 다른 접근 방법으로는 유기물을 열분해하여 물질을 분석하는 pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry (py-GC/MS) 방법이 있다. 이 방법은 높은 온도를 가해 시료로부터 휘발되거나 고분자 물질들을 분해하여 나오는 기체를 GC로 분리하고 MS를 통하여 물질을 검출하는 방법이다 (Mehrabanian, 2013; Derenne and Quénéa., 2015). Pyrolysis products인 pyrolysates를 동정함으로서 이 물

질들의 기원을 추적하거나 유기물의 특성, 구성을 확인할 수 있다. 분광분석법의 경우 분석되는 물질의 구성기에 대한 정보만 얻을 수 있는 반면, py-GC/MS의 경우 물질에 대한 정보를 제공할 수 있다. 또한 열분해 방법은 습식/화학적 추출 방법에 비해 덜 선택적이어, 보다 전반적인 토양 유기물의 구조에 대한 정보를 제공한다 (Chenu et al., 2015). 그러나, py-GC/MS 정량 분석이 어렵고, 열분해를 통해 얻는 pyrolysis products가 원래 유기물의 구성물질이 아닌, 열로 인한 side reaction (decarboxylation, dehydration, aromatization reactions)의 산물일 가능성도 있다 (Kruse et al., 2011). 또한, 이 분석방법으로는 N-containing compounds의 경우 분석이 잘 안된다는 보고가 있다 (Grady et al., 2007; Stewart et al., 2012).

국내·외 연구현황을 살펴보면 주로 유기물의 농도가 높은 이탄습지등에서 py-GC/MS를 통한 유기물 분석실험을 많이 실시하였다 (Schellekens et al., 2009; Biester et al., 2014). 또한 일반적으로 토양 전체 (bulk soil)을 대상으로 분석한 결과가 많고, 유기물 분획 후 py-GC/MS 분석을 한 경우는 많지 않다 (Stewart et al., 2011). 유기물의 농도가 낮은 경우 미네랄에 의한 간섭효과도 보고된 바 있다 (Zegouagh et al., 2004). Py-GC/MS 분석 후, 관심이 있는 일부 pyrolytes만 대상으로 해석을 하거나, 유기물의 기원 및 특성에 맞춰 몇 개의 카테고리화하여 분석하는 경우도 빈번했다 (White et al., 2007; Treat et al., 2014). 국내에서는 토양 유기물을 대상으로 py-GC/MS를 활용한 사례가 보고되어 있지 않다. 따라서, 유기물의 농도가 낮은 경우, 미네랄에 의한 간섭 효과를 제거하는 시도가 필요하고, pyrolytes의 일부 피크만 분석을 하지 않고, 전체 products를 고려한 분석과 해석이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 유기물이 부족한 북극 토양을 대상으로 py-GC/MS 분석 방법을 확립하고자 하였다. 세부 목표로는 토양 유기물의 분획 방법을 정립하고, py-GC/MS 분석을 통한 유기물의 특성 분석 방법을 확립하는 것을 목표로 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

가. 세계적 수준

개념정립 단계	●	기업화 단계		기술 안정화 단계
---------	---	--------	--	-----------

- 네덜란드의 Wageningen University에서 유기물의 화학적 특성 분석을 위해 py-GC/MS 분석을 많이 활용하고 있음. 특정 pyrolysis product를 식물유래 바이오마커로 활용하는 연구 등을 진행
- Py-GC/MS 분석은 유기물의 특성을 분석하는 하나의 도구로서 활용되고 있으며, NMR, FTIR과 같은 다른 방법들과 비교하여 상보적인 결과를 도출할 수 있음
- 서로 다른 생태계 또는 다른 분류군의 토양에서 py-GC/MS를 활용하여, 토양 유기물 특성을 비교하거나, 각 지역에서 독특한 유기물의 특성을 밝히는 연구들이 주로 이루어짐

나. 국내수준

Py-GC./MS 분석은 화학분야에서 고분자 물질의 정성분석에 주로 이용되어 왔음
○ 울산과학기술원의 조재원 교수 연구팀(NOM 연구실)은 py-GC/MS를 이용하여 물 속에 존재하는 NOM(Natural Organic Matter)의 구조 및 성분을 분석하고 있음
○ 국내에서 py-GC/MS를 이용하여 토양 유기물을 분석한 사례는 찾기 어려움
○ 극지연구소에서 py-GC/MS를 이용하여 탄소 농도가 높은 알래스카 지역의 유기물을 분석하고 있음

다. 국내외 관련 연구현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
Wageningen University	토양 유기물의 화학적 특성 분석	관심 물질의 바이오마커로서 특정 pyrolysis product를 활용
울산과학기술원	NOM (Natural organic matter) 구조 및 성분 분석	수생태계에서 NOM의 생분해특성을 밝혀 수처리 기술 및 생태계 문제 해결 등에 활용하고 있음

극지연구소	알래스카 지역의 토양 유기물 특성 분석 및 환경요인과의 상관관계 이해	영구동토층에서 유기물의 특성이 어떤 요인에 의해 영향을 받는지, 환경요인과 어떤 상관관계를 가지고 있는지 분석하고자 함
-------	--	--

라. 지금까지의 연구개발 실적

- 극지연구소 미래창조과학부 연구사업 “북극권 동토층의 환경변화 특성 규명”을 통하여 토양 유기탄소의 농도가 높은 알래스카 지역에서 py-GC/MS방법을 이용하여 유기물 특성연구를 진행함

마. 현기술상태의 취약성

- 극지 사막이나 빙하 후퇴지역과 같은 곳에서는 특히 유기물의 농도가 낮기 때문에 전체 토양을 분쇄하여 유기물의 특성을 분석하면, 유기물 특성의 작은 변화를 감지하기 어려울 수 있음. 이 토양에서 오랫동안 미네랄과 결합하여 안정적인 형태의 유기물과 새롭게 이입되는 유기물을 구분하여 유기물 특성을 밝힐 필요가 있음. 더군다나, 유기물의 농도가 낮은 경우 토양을 HF로 처리하여 유기물의 농도를 높이는 등의 전처리를 해야 유기물 특성 분석이 가능할 수 있음. 그러나 이러한 접근법으로 극지토양의 유기물 특성에 관한 연구가 진행된 바 없음.
- 빙하 후퇴지역에서 생물의 천이, 토양 빌달에 대한 연구는 무수히 진행되었지만, 유기물의 특성 연구는 많이 진행되지 않음. 또한 빙하 후퇴 초기 미생물들의 생존에 필요한 에너지원, 영양분의 원천이 되는 유기물의 특성에 관한 연구도 미약함.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 토양 유기물 분획 방법 정립

요약: 토양 유기물은 식물, 동물, 미생물 등으로부터 유래하여 다양한 분해단계를 가지는 복잡한 특성을 가지고 있다. 또한 유기물의 농도가 낮을 경우, pyrolysis GC/MS 분석을 통해 유기물의 구성 및 특성을 이해하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 유기물의 밀도와 크기에 따라 토양 fractions을 나누고, 각 fractions의 특성 및 pyrolysis GC/MS 분석 적용 가능성에 대해 검토하는 것을 목적으로 하였다. 토양 시료는 유기물 농도가 낮은 중앙로렌즈 빙하 후퇴지역에서 7지점과 레퍼런스 지점으로 빙하후퇴에 영향을 받지 않은 2지점을 선정하였다. 토양에 밀도 1.55 g cm^{-3} 인 Sodium polytungstate 용액을 이용하여 free light fraction (FLF)과 heavy fraction을 나누고, heavy fraction은 intra-aggregate particulate organic matter (iPOM)과 입자의 크기에 따른 sand fraction (SF), silt and clay-size (SCF)로 구분하였다. 분획 결과, moraine 안쪽 지역에서 FLF의 비율은 2% 미만이었고, iPOM은 1% 내외이었다. Moraine 바깥쪽 토양은 FLF의 비율이 각각 5.1%와 8.8%로 매우 높았고, iPOM의 비율 또한 2% 내외로 높았다. 미네랄의 비율이 대부분 95% 이상이었는데, SF와 SCF의 비율은 지점에 따라 변이가 커졌다. 총유기탄소 함량은 FLF와 iPOM에서 대부분 30%이상으로 가장 높게 나타났고, SF에서 대부분 1% 미만으로 가장 낮게 나타났다. 유기물 분획법을 통하여 분리한 FLF와 iPOM은 분리된 양이 적지만 탄소의 농도가 높아 추가 전처리 없이 py-GC/MS 분석이 가능할 것으로 판단된다.

1. 서론

탄소의 저장과 회전율은 이용가능한 유기물의 질과 연관이 되어있다 (Torn et al., 2009). 유기물은 앞서 서론에서 기술한 것과 같이 매우 다양한 기원으로부터 유래되고, 다양한 분해형태를 가지는 복잡한 혼합물이기 때문에, 유기물 전체를 대상으로 특성을 밝히기가 어렵다 (Sollins et al., 1996; Wander 2004). 따라서, 목적에 따라 여러 가지 분획방법이 사용되고 있다. 토양 유기물을 분획은 유기물의 화학적, 물리적 특성을 밝히고, SOM동태와 안정화 기작에 대한 연구 등에 많이 활용되어 왔다 (Wander 2004; Chenu et al., 2015). 분획 후 각 fraction에 대한 정보는 기후 변화와 같은 외적 요인의 변화에 의해 SOC pools이 얼마나 민감한지, 또는 C sequestration 등에 대한 정보를

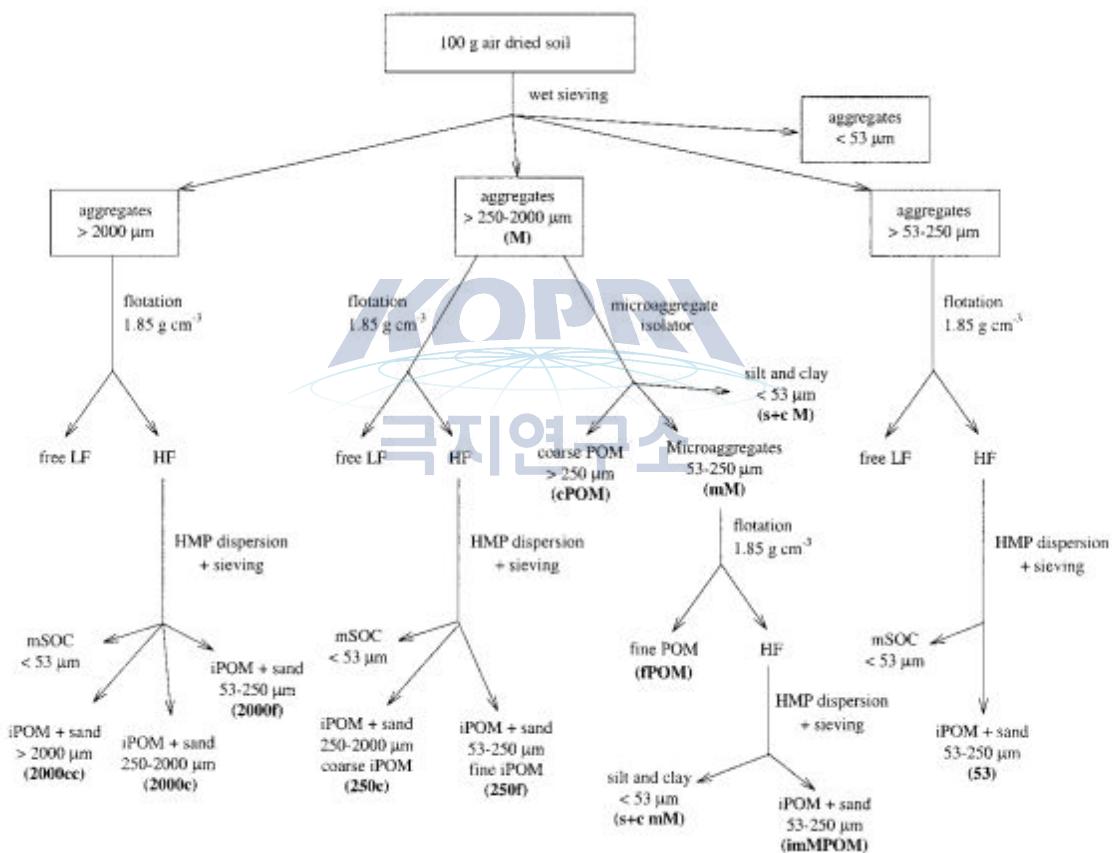


Fig. 1. An example of soil fractionation based on density and size (Six et al., 2002)

줄 수 있다. 가장 많이 활용되는 fractionation 방법은 밀도 또는 크기에 따른 분획법이다. 밀도가 높은 용액을 이용하여, 상부에 뜨는 물질을 light fraction (LF)로 구분하는데, 이 fraction의 경우 주로 새로 이입되거나, 일부 분해가 이루어진 식물체 잔존물로 구성되고, 매우 빠른 회전률을 보인다 (Golchin et al., 1994; Wander 2004). 밀도가 높은 용액 아래에 가라앉는 것은 heavy fraction (HF)로 정의하고, 이 fraction은 주로 미

네랄과 결합된 유기물들이므로 분해가 잘 되지 않아 오랜 기간 동안 보존될 가능성이 높다 (Golchin et al., 1994; Wander 2004). 크기에 따른 분획은 주로 53 μm 크기 이상의 sand size fraction과 53 μm 크기 이하의 silt-clay fraction으로 구분을 한다. Sand size fraction의 경우, 입단(aggregate)에 의해 보호받고 있는 particulate organic matter (POM)이 포함되어 있다 (Six et al., 2002). 크기로 분획하는 경우 입자의 크기가 작으면 작을수록 유기물이 결합될 표면적이 넓어 유기물이 더 오랜 기간 보존되는 경향이 있다.

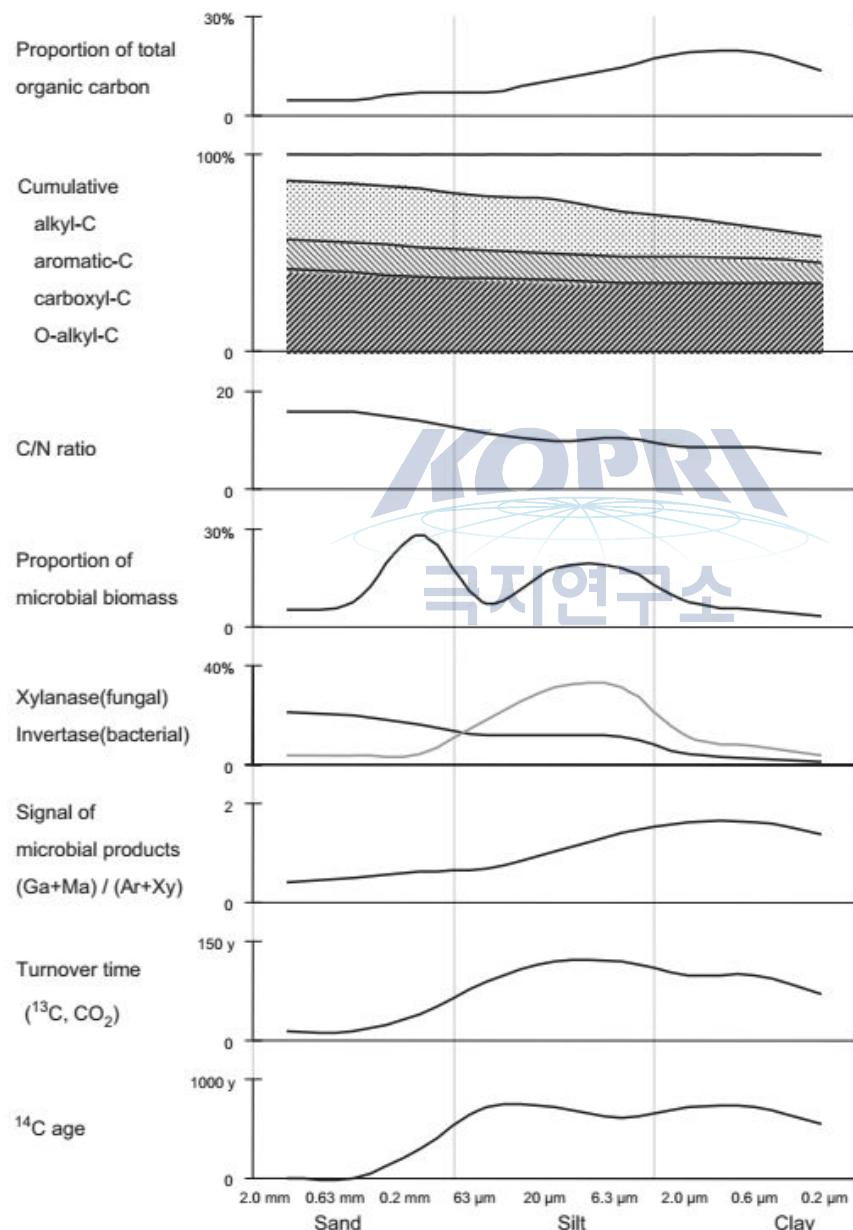


Fig. 2. Soil organic matter properties depending on particle size in temperate top soil (von Lüzow et al., 2007)

토양의 물리적 분획은 시료 분획 전 토양의 분산을 위한 전처리가 필요하다. 전처리 과정은 매우 다양하고, 일반화되어 있지 않다 (Whitbread, 1994). 약한 정도의 토양 분산은 건조된 토양을 물에 넣어주거나, 약간의 shaking으로도 분산 효과를 낼 수 있다 (Chenu et al., 2015). 분산을 최소화 하기 위해서는 건조되지 않은 습윤 토양을 사용하거나, 모세관 현상을 통해 토양에 수분을 준 후에 실험을 하는 방법을 시도할 수 있다 (Devine et al., 2014). 조금 더 강한 분산 조건은 유리나 아케이트 구슬을 사용하여 shaking하거나, 소니케이션을 하는 것이다 (Balesdent et al., 1998). 소니케이션 시 프루브의 종류, 직경, 담그는 깊이, 용매의 양 등에 의해 에너지가 다르게 적용된다. 따라서 칼로리 측정과 같은 방법으로 실제 작용하는 에너지 양을 측정할 필요가 있다 (Schmidt et al., 1999). 에너지가 너무 과하게 적용되면 소니케이션으로 인하여 POM 또는 mica 타입의 미네랄 입자들이 부서지는 경우도 생긴다 (Chenu et al., 2015). 토양의 분산을 위해 Na hexametaphosphate나 Na resins과 같은 화학적 분산제를 사용하는 경우도 있다 (Six et al., 2002).

밀도차를 이용한 토양 fractions의 분획은 주로 매우 밀도가 높은 유기 용매 (bromoform CHBr_3 , 2.88 g cm^{-3} ; tetrabromoethane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_4$, 2.96 g cm^{-3}) 또는 무기용 매 (NaI , ZnCl_2 , Mg_2SO_4)와 같은 용액들을 사용하였다 (Dalal and Mayer, 1986; Paré and Bedard-Haughn, 2011). 이러한 용액은 다양한 밀도 조건을 만들 수 있지만, 할로겐화 탄화수소의 독성 때문에 사용의 번도가 낮아지고 있다. 대신 sodium polytungstate ($\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$)은 다양한 범위의 밀도($1.0\text{--}3.1 \text{ g cm}^{-3}$)를 만들 수 있고 독성이 없어 최근 가장 많이 활용되고 있다 (Six et al., 2002; Moni et al., 2012). Colloidal silica (Ludox)는 독성이 없고 추후 미생물의 활성 저해 효과가 약하지만, 최대 높은 밀도가 1.4 g cm^{-3} 까지라서, 진정한 organo-mineral complexes를 분리하기에 최대 밀도가 낮은 특성이 있다 (Crow et al., 2007; Moni et al., 2012).

2. 재료 및 방법

가. 토양 시료 확보 및 전처리

2014년 주요사업(다산과학기지 기반 지질-대기-생태 환경변화 연구: 연구책임자 이유경)에서 확보한 토양 시료 중, 유기탄소 분석 결과를 바탕으로 탄소 양이 차이가 나는 9개지점의 시료를 선택 (빙하 후퇴 시기가 다르고, 다양한 식생 분포를 가지는 지역의 토양 시료 선정)하였다 (Table 1). 선정된 지역의 토양을 건조 후, 2 mm 체를 통과 시킨 토양을 실험에 이용하였다.

Table 1. Sampling site description and soil chemical properties

Site	Deglaciated year	Age	Site Characteristics	SOC (%)	TN (%)	C / N Ratio
ML303	2011	3	Close to glacier terminus, mostly covered with stone and gravels	0.12	0.005	24.6
ML301	2006	8	Mostly covered with stone and gravels	0.31	0.019	16.5
ML191	1978	36	Many gravels, <i>Saxifraga oppositifolia</i> and black crust	0.22	0.016	14.1
ML103	1957	57	Moist soil, Covered with black crust, moss, <i>Saxifraga oppositifolia</i> , moss. Sparse distribution of <i>Salix polaris</i>	1.06	0.063	16.8
ML62	1949	65	Near to glacier stream, Many gravels. <i>Saxifraga oppositifolia</i>	0.14	0.010	14.5
ML47	1944	70	Hill with gravels and sand. Black crust, <i>Silene acaulis</i>	1.04	0.072	14.4
ML20	1937	77	Stone, gravels, and sand. Moderate cover of vascular plants	0.56	0.034	16.6
ML305	LGM		Moist soil, High coverage of <i>Saxifraga oppositifolia</i> . Black crust, moss.	2.97	0.203	14.6
ML312	LGM		<i>Saxifraga oppositifolia</i> , moss, Black crust	7.00	0.571	12.2

나. 밀도와 크기에 따른 토양 유기물 분획

토양 유기물은 회전율(turnover time/retention time)이 다른 여러 가지 성분을 가진 물질들이 섞여있으므로, 이를 분해되는 속도에 따라 labile, intermediate, recalcitrant pools로 나눌 수 있다. Sodium polytungstate (SPT)용액의 밀도를 밀도를 1.55 g cm^{-3} 로 만든 후, 토양 10 g을 섞어준다. 원심분리기를 이용하여 용액의 상부에 뜨는 부분 free light fraction (FLF, labile pool)과 가라앉는 부분으로 나눈다 (그림 1). 550°C 에서 태운 GF/A 필터에 진공펌프를 연결하여 FLF를 회수한다. 남은 토양에 분산제(sodium hexametaphosphate)를 넣어주고, 18시간 동안 흔들어 입단을 부순다. 이 남은 토양을 wet-sieving을 이용하여 $53 \mu\text{m}$ sieve에 통과시킨다. 체의 상부에 남는 것은 모래 + 입단 내에서 보호받았던 유기물(iPOC, particular organic matter occurring within aggregates)로서, sonication후 다시 SPT용액을 이용하여 iPOC와 sand fraction (SF)로 구분한다. 체를 통과한 물질은 silt+clay fraction (SCF)으로서, 비아커에 모아 물을 건조 후, SCF를 모은다. 분획한 물질들은 45°C 에서 건조 후, 무게를 측정하였다. 서로 다른 fractions은 산세척 후, 곱게 분쇄하여 원소분석기(FlashEA 1112; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 950°C 에서 태워, 유기탄소와 총질소 함량을 측정하였다.



Fig. 3. Density-size based fractionation of soil organic matter (SOM)

3. 결과 및 토의

가. 밀도와 크기에 따른 토양 유기물 분획 방법

토양 유기물을 분획을 위한 SPT의 밀도는 북극지역 토양을 대상으로 적정 밀도를 제시한 Pare and Haughn (2011)의 방법을 따랐다. Pare and Haughn (2011)의 경우 FLF와 heavy fraction(HF) 두 개의 분획을 제시하였으나, 빙하 후퇴지역의 특성상 FLF의 비율이 매우 낮고, sand가 많이 포함된 HF의 유기물 농도 또한 낮으므로 추가적인 분획을 시도하였다. 일반적으로 silt와 clay 크기의 입자는 유기물이 미네랄과 결합되어 있는 형태이고, sand 크기의 입자는 미네랄과 유기물이 분리된 형태로 존재한다. 따라서, 입자의 크기에 따라 sand-size와 silt and clay-size (SCF)로 먼저 분리 후, sand-size fraction에서 다시 밀도차를 이용하여 유기물과 미네랄(sand fraction, SF)을 구분하였다. Sand-size fraction에서 유기물은 입단에 의해 보호받았던 유기물로서 intra-aggregate particulate organic matter이다. 이 물질을 iPOM로 정의하여 분석하였다. 분획 결과, moraine 안쪽 지역에서 FLF의 비율은 2% 미만이었고, iPOM은 1% 내외 이었다 (Fig. 4). SF와 SCF의 비율은 입도 특성에 따라 지점에 따라 변이가 컸다. 62번과 20번 지역은 모래의 비율이 80~90%를 차지하였고, 나머지 대부분은 SF와 SCF이 반반 정도를 차지하였다. Moraine 바깥쪽에 있던 305번과 312번은 FLF의 비율이 각각 5.1%와 8.8%로 매우 높았고, iPOM의 비율 또한 2% 내외로 높았다.

총유기탄소 함량은 FLF와 iPOC에서 가장 높게 나타났고, SF에서 가장 낮게 나타났다 (Table 2). FLF의 유기탄소 함량은 빙하후퇴 시기와 관련 없이 약 30%내외로 나타났으나, 빙하에서 가장 가까운 303번 지점에서 36%로 가장 높은 값을 보여주었다. ML303의 경우 여러차례의 반복실험에도 불구하고 iPOC의 양이 매우 낮아, iPOC의 C, N 분석과 py-GC/MS 분석 실험을 실시하지 못하였다. iPOC는 대부분의 지점에서 FLF보다 다소 높은 탄소 농도를 보였다. SF는 탄소농도가 가장 높았던 312번 사이트를 제외하고는 1%를 넘지 못하였고, moraine안쪽에서 가장 최근에 빙하가 후퇴한 지역인 ML303번과 모래 함량이 가장 높았던 ML62번 지점에서 탄소 농도가 가장 낮게 나타났다. SCF는 빙하에 가장 가까운 지점에서 TOC농도가 가장 낮았고, moraine 바깥쪽에서 가장 높게 나타났다. SCF의 TOC농도는 토양 분획 전 TOC의 농도와 유사하였다. 그러나, TOC는 토양 연대와 상관성을 보이지 않는 지점들이 있었으나, SCF는 토양 연대에 따라 TOC의 농도가 증가하는 패턴을 보여주었다.

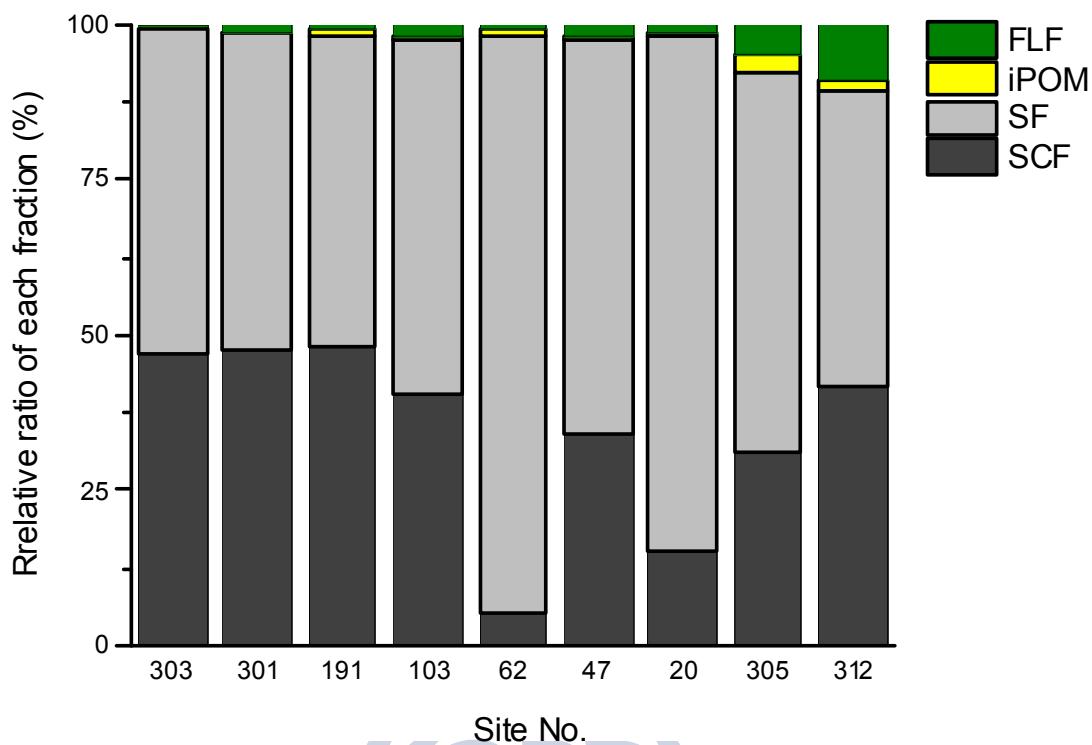


Fig. 4. Relative proportion of each fraction from seven sites (303–20) in the glacier foreland and two sites (305 and 312) from outside of moraine. FLF: free light fraction; iPOM: intra-aggregate particulate organic matter; SF: sand size fraction; SCF: silt-clay size fraction

Table 2. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) content in each density-size fraction

Site	FLF			IPOC			SF			SCF		
	TOC (%)	TN (%)	C/N									
ML303	35.96	1.21	29.82				0.07	0.00	15.69	0.16	0.01	12.10
ML301	17.44	0.50	34.64	33.34	1.25	26.67	0.15	0.01	17.37	0.27	0.02	14.55
ML191	29.25	1.41	20.79	32.94	1.76	18.73	0.13	0.01	13.05	0.20	0.02	11.58
ML103	28.07	1.17	24.04	37.11	1.52	24.49	0.35	0.02	17.75	0.71	0.06	11.08
ML62	31.25	1.27	24.68	12.99	0.51	25.56	0.05	0.01	8.90	0.71	0.08	8.40
ML47	26.51	1.10	24.05	32.48	1.44	22.61	0.60	0.03	17.58	1.09	0.12	9.19
ML20	31.03	1.40	22.19	37.56	1.92	19.6	0.33	0.01	35.41	1.32	0.14	9.43
ML305	32.60	1.32	24.66	37.53	2.06	18.21	0.91	0.07	13.75	2.80	0.25	11.09
ML312	28.90	1.32	21.90	38.26	2.34	16.37	3.71	0.36	10.30	5.13	0.47	10.95



제 2절 Py-GC/MS를 통한 유기물의 특성 분석 방법 확립

요약: 유기물의 농도가 낮은 경우에는 py-GC/MS 분석을 통해 유기물 특성 분석이 어렵다. 따라서, 유기물 분획 후에도 유기탄소 함량이 낮았던 sand size fraction (SF)과 silt-clay size fraction (SCF)에 불산 처리를 하니, 원래 탄소 농도의 3-10배 이상으로 높아졌다. 또한, 본 연구에서는 py-GC/MS 분석 후 획득되는 다량의 데이터를 효율적으로 신속하게 처리할 수 있는 프로그램을 작성하였다. 마지막으로 행(분석된 물질)의 개수가 열(시료)의 개수보다 많은 데이터는 일반적인 주성분 분석 방법으로 통계 분석이 어렵다. 따라서, py-GC/MS 데이터에 적합한 sparse principal component analysis (PCA) 방법을 실시하여 데이터 차원을 축소하였다. Sparse PCA 결과 FLF, mineral fractions with high SOC와 mineral fractions with low SOC 3개의 그룹으로 묶였고, FLF는 aromatic compounds와 리그닌 물질이, high SOC 지점들은 lipids 물질이, low SOC 지점은 unknown compounds와 소수의 물질들이 검출된 것과 관련되었다. 본 연구는 유기물이 낮은 경우에도 py-GC/MS 분석이 가능한 방법을 도출하였고, 효율적인 데이터 처리와 적합한 통계 방법을 모색함으로서, 향후 다양한 시료로부터 py-GC/MS 분석을 통한 연구 활성화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.



1. 서론

Pyrolysis는 pyro (fire, 불)과 lysis (dissolution, 분해)라는 두 단어가 조합된 단어로서, 열분해라는 뜻을 가진다. Pyrolysis GC/MS는 높은 온도를 가해 고분자 화합물의 결합을 쪼개어 작은 조각으로 만들고, GC를 통해 물질을 분리하며, mass to charge (*m/z*)의 비율을 기반으로 MS를 통해 물질을 분석하는 방법이다 (Mehrabanian, 2013; Derenne and Quénéa., 2015). Pyrolysis products를 조사함으로서 기원 또는 특성을 분석할 수 있다. 이 방법은 재연성이 높고, 특별한 전처리가 필요 없으며, 분석이 매우 간단한 장점이 있다.

그러나, GC 분리 과정을 거치다 보니, GC로 검출이 될 수 있는 물질들만 분석이 가능하다는 단점이 있다 (Sáiz-Jiménez, 1994). 아주 극성을 띠는 물질이나 무거운 분자량을 가지는 물질들은 분석이 불가능 하다. 극성 문제를 해결하기 위해서 무극성 컬럼이 아닌 극성컬럼을 사용하기도 하고, 유도화를 시켜 분석하기도 한다 (Dignac et al., 2005; Stewart, 2012). 유도화를 위해 가장 많이 사용되는 물질은 tetramethylammonium hydroxide (TMAH)이다. Py(TMAH)-GC-MS 방법은 리그닌을 특성별로 구분하거나, cutin/suberin, tannin, carbohydrate markers 등을 구분하는데 주로 활용되어 왔었다 (Stewart, 2012). 또한 GC 분석 전에 무거운 물질들이 응축되기도 하는데, 이는 pyrolyzer와 GC-MS 인터페이스에서 이동에 의한 손실을 줄이는 non-discriminating pyrolysis system이라 불리는 장치로 최적화할 수도 있다 (Parsi et al., 2007). 이 외에도 GC를 통과하지 않고 바로 MS로 넣어주는 방법도 있다 (Katsumi et al., 2016).

Pyrolysis 후 토양 유기물의 분리 시, GC를 장착함에도 coelution은 흔하게 발생할 수 있다 (Derenne and Quénéa., 2015). 따라서, pyrolysis 전 처리를 통해 이러한 문제를 해결하기도 한다. 주로 사용되는 방법으로 pyrolysis 전, 낮은 온도 ($T \leq 300^{\circ}\text{C}$)로 가열하여 휘발성의 물질들을 먼저 분리해내고, 유기물의 공유 결합을 충분히 끊을 수 있는 높은 온도로 높이는 double shot pyrolysis 방법이 있다 (Quénéa et al., 2006). 분자량이 낮은 물질은 낮은 온도에서 검출될 수 있고, 온도가 높은 범위에서는 분자량이 높지만, 낮은 열안정성을 지닌 비휘발성 물질들이 분석될 수 있다.

유기물이 낮은 토양의 경우 mineral matrix에 의해 pyrolysis effluents의 extensive retention이 일어날 수 있다 (Zegouagh et al., 2004). 따라서 유기물이 낮은 clayey soils의 경우 pyrolysis 전 미네랄을 제거해주는 단계가 필수적이다. 이를 위해서 일반적으로 불산을 처리해주는 방법을 사용하게 되는데, non-cellulosic sugars와 리그닌의 구성과 양에서 변화를 일으키는 것이 보고된 바 있다 (Rumpel et al., 2006). 이 외에도

유기물양이 많은 부분을 선택적으로 분획하는 방법을 사용할 수 있다.

Pyro-GC/MS의 또 다른 단점은 정량 분석이 어렵다는 점에 있다 (Derenne and Quénée., 2015). 직접적으로 pyrolysis product의 abundance를 측정하기가 어렵고, mineral matrix effect는 pyrolysis products가 검출되는데 문제를 일으킬 수 있다. 이 외에도 py-GC/MS 분석을 통해 분석된 물질들은 대부분 armoatic N heterocyclic compounds (pyrroles, indoles)이나 nitriles이다 (Grandy et al., 2007; Stewart, 2012). 이 물질들이 실제 존재할 수도 있지만, 주로 secondary reactions에 의해 야기된다고 주로 받아들여지고 있다. 또한 N-containing compounds의 상대적 양은 질소 양과는 관련이 없고 N 기능의 speciation과 관련되어 있다는 보고도 있다 (Templier et al., 2012).

2. 재료 및 방법

가. 유기탄소 농도 증가를 위한 시료 불산처리

토양 분획 후에도 SCF의 농도가 원래 total SOC농도와 큰 차이를 보이지 않았고, SF의 경우 훨씬 높은 시료들이 존재하였으므로, SOC의 농도를 높이기 위하여 시료에 불산(HF)을 처리를 하였다. SF와 SCF는 10%불산을 넣어 12시간동안 흔들고 새로운 불산 용액을 넣는 과정을 3회 반복한다 (Schmidt et al., 1997; Kiem et al., 2000). 남은 시료는 중류수로 세척 후, 고운 입자로 분쇄하여, 총탄소와 총질소를 분석하였다.

나. 유기물 분획별 py-GC/MS 분석

분획하여 고운 입자로 분쇄한 시료를 연세대학교 공동기기원에서 Multi-shot Pyrolyser (EGA/PY-3030D, Frontier-Lab, Japan)를 이용하여 열분해 후 Gas Chromatography / Mass Spectrometry (7890B/5977A, Agilent, USA)를 이용하여 물질을 분석하였다. 약 5 mg의 시료를 스테인리스 컵에 넣은 후, 분당 20 °C를 증가시키는 속도로 열분해를 하였다. 100 ~ 350 °C (zone 1), 350 ~ 600 °C (zone 2) 두 개의 온도 구간(multi-shot)을 설정을 하여 열분해를 하였고, 각 구간의 최고 온도에 도달하면 GC로 시료 주입이 된 후 분석이 진행된다. Pyrolyser와 GC 사이 연결부의 온도는 320 °C이고, GC 오븐 프로그램은 40 °C에서 320 °C까지 분당 20 °C를 올렸고, 최종 온도를 5

분간 유지시켜 주었다. GC 컬럼(column)은 UA-5(30 m * 0.25 mm * 0.25 um, Frontier Lab, Japan)를 사용하였다. 이동상 가스로 헬륨을 분당 1 ml 속도로 흐르도록 설정하였다. GC와 MS 사이 연결부의 온도는 325 °C로 유지하였다.

[Multi Shot-GC/MS]

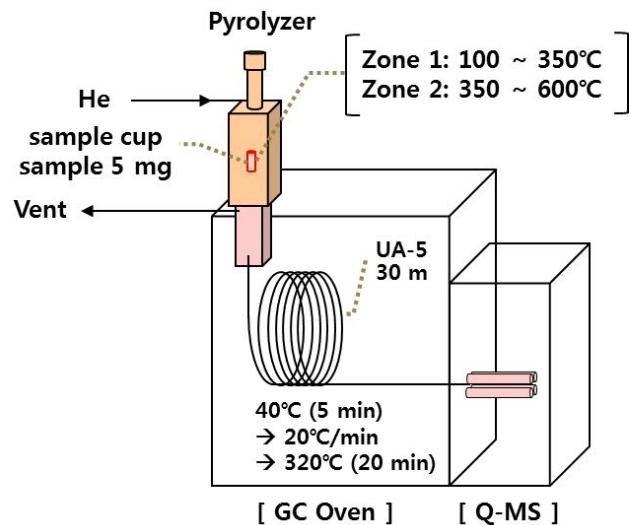


Fig. 5. A diagram of double shot py-GC/MS

다. TMAH 유도화

극지연구소

극성을 띠는 유기물질에 대한 분석을 위해 tetramethylammonium hydroxide (TMAH)로 유도화 시켜 py-GC/MS로 분석하였다. FLF 분획의 303번 시료(빙하에 가장 가까운 지점)을 제외한 8개 시료를 이용하였다. TMAH 유도화 방법은 약 5 mg의 FLF 시료에 10 μ l의 TMAH를 떨어뜨린 후 24시간 이상 반응을 시킨 후 분석을 하였다. 분석 방법은 위와 동일하다.

라. 분석 결과 정리

py-GC/MS 분석 결과는 AMDIS v.2.66 (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification) 프로그램을 이용하여 유의미한 mass profile을 분리해내고, NIST08 (National Institute of Standards and Technology 2008) mass library를 이용하여 물질을 동정하였다. Retention time 3분 이전의 피크는 휘발성 물질들의 initial flush로 간주하여 이후 분석에 이용하지 않았다.

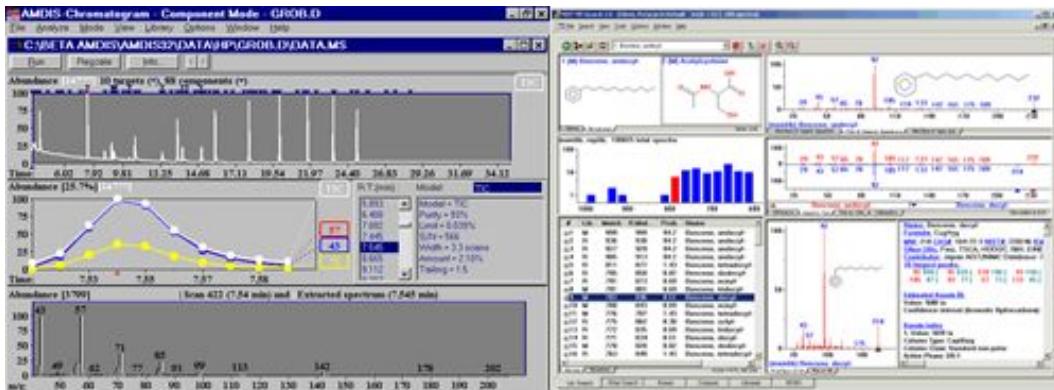


Fig. 6. AMDIS program (left) and NIST08 library (right)

분석 결과 얻어진 각 시료의 물질별 상대빈도 결과는 주성분 분석 같은 다변량 통계분석을 하기 위하여 모든 결과가 하나의 행렬에 들어가도록 만들어야 한다. 이를 위하여 프로그램 언어인 python을 이용하여 코드를 작성하여 분석에 이용하였다. 기준에는 물질별 각 샘플의 relative abundance 행렬을 만들기 위하여 모든 물질들의 mass spectrum profile을 눈으로 확인 후 일일이 엑셀파일에 기입을 하였다. 샘플의 개수가 많아지고 검출된 물질의 수가 많아지게 되면서 자료를 정리하는데 상당히 많은 시간이 소요되었다. 이에 AMDIS에서 얻어진 결과를 바탕으로 한 번에 결과를 정리할 수 있는 코드를 작성하였다. AMDIS 결과에 물질명과 relative abundance, 그 물질의 mass spectrum과 library에 저장되어 있는 mass spectrum이 일치하는 정도가 나타난다. 일치하는 정도가 높은 물질들의 이름을 그대로 남기고, 나머지들은 모르는 물질로 통일하였다. 이 물질명을 바탕으로 각 샘플에서 존재하는지 확인 후 존재하지 않는다면 0을 넣고 존재한다면 그 물질의 relative abundance를 넣도록 코드를 작성하였다 (Supplementary Table 1).

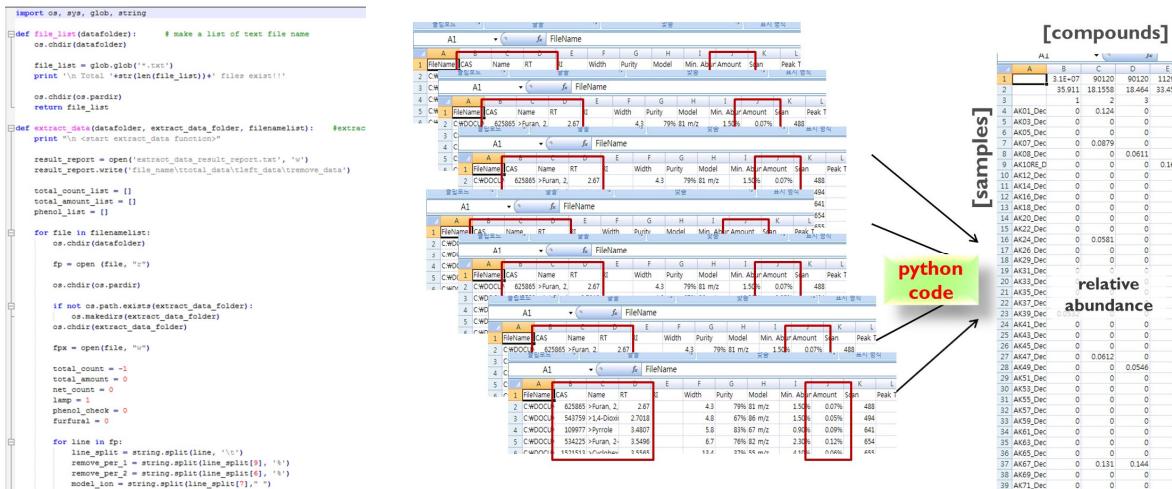


Fig. 7. Python code (left) and an example of data processing (right)

마. 동정된 물질들 기원 정리

NIST08 라이브러리 또는 문헌을 참고하여 동정된 물질은 문헌을 참고하여 물질의 기원 또는 그 물질의 특성에 따라 8개로 분류하였다 (Supplementary Table 2). 각 분류는 다음과 같다; Ps: polysaccharide, Lg: Lignin, Li: Lipid, FA: Fatty Acid, N: N-containing compound, Ar: Aromatic compound, Ph: Phenolic compound, U: Unknown compound

바. 통계 처리

py-GC/MS 분석을 하면 1개의 시료로부터 분석되는 물질의 개수가 5-150개 정도이고, FLF, SF, SCF 3개의 fractions으로부터 검출된 총물질은 약 300개 정도이다. PCA 분석을 위해서는 시료(row)의 개수가 측정 파라미터(물질, column)개수보다 많아야한다. 그런데, py-GC/MS분석 특성상 시료개수가 검출 물질보다 많은 경우는 희소하다. 또한 어떤 시료에서 검출된 물질이 다른 시료에서는 검출이 되지 않는 경우가 많다 보니, 관측값이 0으로 구성된 비율이 높은 것 또한 py-GC/MS 분석 결과의 특성이다. 따라서 이러한 특성을 고려하여 물질들의 차원 축소를 위한 다변량분석 방법의 도입이 필요하다. 서울대 박태성 교수 연구팀과 협력하여 이러한 데이터 포맷에 적합한 sparse PCA 분석법을 도입하여 데이터 통계 처리를 실시하였다.

R code for sparse PCA

```
set.seed(1)
#####data standardization#####
data_stand=scale(data[,-1])

index=data[,1]
result_stand=nsprcomp(data_stand)
#####Scree plot#####
screeplot(result_stand,main="Sparse PCA scree plot")

result=predict(result_stand)
result=result[,1:3]
rownames(result)=as.character(index)
ab=dist(result)

#####Dendrogram#####
plot(hclust(ab),xlab="Standardized with all")

#####PCA score figure#####
plot(result[,1:2],type="n",main="Sparse PCA result")
text(result[,1:2],as.character(index),col=rep(c("red","blue"),36)[-c(8,70)])
```

3. 결과 및 토의

가. 불산 처리 후 유기물 농도 변화

SF는 불산 처리 후, 0.4%-19.3%까지 유기탄소의 농도가 높아졌고, SCF 또한 모든 시료가 1.3% 이상으로 증가하였다. SF와 SCF는 불산 처리 후 유기물의 농도가 낮게는 3배, 높게는 11배 증가하였다.

Table 3. Total organic carbon and total nitrogen content in sand size fraction (SF)과 silt and clay size fraction (SCF) after 10% hydrofluoric acid treatment

Site	HF_treated_SF			HF_treated_SCF		
	TOC (%)	TN (%)	C/N	TOC (%)	TN (%)	C/N
ML303	0.53	0.01	59.82	1.31	0.03	46.89
ML301	0.90	0.04	20.57	1.48	0.05	28.82
ML191	1.43	0.09	16.54	1.46	0.05	28.97
ML103	3.52	0.20	17.74	3.40	0.23	15.03
ML62	0.41	0.01	40.27	7.88	0.59	13.36
ML47	4.38	0.23	19.25	3.43	0.31	11.04
ML20	0.96	0.05	21.02	5.75	0.60	9.59
ML305	8.17	0.64	12.71	9.66	0.90	10.69
ML312	19.28	1.87	10.33	15.19	1.51	10.09

나. 유기물 분획별 py-GC/MS 분석

27개 시료(9개 지점, 3개의 분획)의 py-GC/MS 분석 결과, 첫 번째 온도 구간(100 ~ 350 °C, zone 1)에서 총 171개의 물질을 검출할 수 있었다. 두 번째 온도 구간(350 ~ 600 °C, zone 2)에서는 총 143개의 물질을 검출이 되었다. 검출된 물질의 수가 너무 많아, 27개 시료 중 5개 이하의 시료에서 검출되는 물질들은 제거하였다. Zone 1에서는 73개의 물질을, Zone 2에서는 85개의 물질을 확정하여 분석을 진행하였다. 제거된 물질들은 전체 relative abundance의 약 10%를 차지하였다. 158개의 물질에 대한 정보는 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Compounds identified from FLF, SF, and SCF through py-GC/MS analysis

Source	Compound	Source	Compound
100 ~ 350 °C (zone 1)			
Ps1	2-methylfuran	Li1	2-Pentenal(E)
Ps2	acetic acid	Li2	3-Butenoic acid
Ps3	1-hydroxy-2-propanone	Li3	2-Butene-1,4-diol
Ps4	3-furaldehyde	Li4	1-Docosene
Ps5	2-furaldehyde [Furfural]	Li5	Octacosane
Ps6	2-furancarboxaldehyde	Li6	1-Octacosanol
Ps7	2-furanone	Li7	Octacosane
Ps8	5-methyl-2-furancarboxaldehyde	Li8	Tetratriacontane
Ps9	1,2-cyclopentanedione	Li9	Hentriaccontane
Ps10	5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	Li10	Tetracontane
Ps11	2-Furanone, 3-acetylhydro-	FA1	3-Furancarboxylic acid, methyl ester
Ps12	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	FA2	Tetradecanoic acid
Ps13	Levoglucosenone	FA3	n-hexadecanoic acid
Ps14	1,4:3,6-Dianhydro-?-glucopyranose	FA4	n-hexadecanoic acid
N1	pyrimidinone, 6-methyl-	FA5	Oleic acid
N2	Methenamine	Lg1	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
N3	Acetamide, N-(2,4-dihydroxyphenyl)-	Lg2	Phenol, 2-methoxy
Ar1	Oxazolidine	Lg3	2-methoxy-4-vinylphenol
Ud1 - 37	37 unidentified compounds		
350 ~ 600 °C (zone 2)			
Ps1	2-Cyclopenten-1-one	Li6	Oxalic acid, butyl propyl ester
Ps2	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	Li7	1-Decene
Ps3	Benzofuran	Li8	Decane
Ps4	Benzofuran, 2-methyl	Li9	1-Undecene
Ps5	Benzofuran, 4,7-dimethyl	Li10	Undecane
Ps6	Benzofuran, 2,3,-dihydro	Li11	1-Dodecene
N1	1H-Pyrrole, 1-methyl	Li12	Dodecane
N2	Pyrrole	Li13	1-Tridecene
N3	1H-Pyrrole, 2-methyl	Li14	Tridecane
N4	1H-Pyrrole, 2-methyl	Li15	1-Tetradecene
N5	Benzonitrile	Li16	Tetradecane
N6	Benzyl nitrile	Li17	1-Pentadecene
N7	Benzene propanenitrile	Li18	Pentadecane
FA1	9-Hexadecenoic acid	Li19	1-Hexadecene
Ar1	Toluene	Li20	Hexadecane

Ar2	Ethylbenzene	Li21	1-Nonadecene
Ar3	p-Xylene	Li22	Heptadecane
Ar4	Styrene	Li23	1-Dodecanol
Ar5	o-xylene	Li24	1-Nonadecene
Ar6	Benzene, 1-ethyl-3-methyl	Li25	Heptadecane
Ar7	Benzene, 1,2,4-trimethyl	Li26	1-Nonadecene
Ar8	Indene	Li27	Heptadecane
Ar9	Benzene, 1-butynyl	Li28	Hexadecanenitrile
Ar10	Naphthalene	Li29	1-Eicosene
Ar11	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	Li30	Eicosane
Ar12	Indole	Li31	10-Heneicosene
Ar13	Naphthalene, x-methyl	Li32	Heptadecane
Ar14	Naphthalene, x-methyl	Li33	Octadecanenitrile
Ar15	1H-Indole, 4-methyl	Li34	1-Docosene
Ph1	Phenol	Li35	Docosane
Ph2	Phenol, 2-methyl	Li36	Heptadecanenitrile
Ph3	Phenol, 3-methyl	Li37	1-Tricosene
Ph4	Phenol, 2,5-dimethyl	Li38	Tricosane
Ph5	phenol, 4-ethyl	Li39	n-Tetracosanol
Li1	1-Octene	Li40	Tetracosane
Li2	Octane	Li41	Tetracosane
Li3	2,4-Dimethyl-1-heptene	Li42	Eicosanenitrile
Li4	1-Nonene	Li43	9-Hexacosene
Li5	Nonane	Li44	Hexacosane
Ud1 - 7	7 unidentified compounds		

분석결과를 모두 취합하여 sparse PCA결과 (Fig. 8), PC1과 PC2가 전체 데이터 변이의 16.6%와 11.0%를 각각 설명하고 있었다. FLF의 경우 2사분면에 모여 나타났다. SF와 SCF 유기물의 화학적 특성은 크게 차이나지 않았으나, SF와 SCF는 탄소의 농도에 따라 1축을 중심으로 구분되어 분포하고 있었다 (Fig.). SF와 SCF 시료 중 유기탄소의 농도가 낮은 시료들은 3 사분면에 위치하고 있으며, 유기탄소의 농도가 높은 시료들은 1축의 오른쪽에 위치하고 있었다. 예외적으로, SCF ML62는 유기탄소가 상당히 많지만 화학적 특성은 유기탄소 농도가 낮은 시료들과 유사한 것으로 나타났다. 주성분 축을 결정하는데 어떤 물질들이 영향을 주었는지 보기 위하여 주성분분석 후 얻을 수 있는 loading 값을 확인하였다. Loading plot을 보면, FLF는 주로 aromatic compounds 와 lignin과 관련이 있었다 (Fig. 9). FLF는 주로 식생에서 유래한 물질들이 분해가 많이 이루어지지 않은 상태로 이루어진 형태이므로 lignin이 분포하고 있는 것으로 사료

되며, aromatic compounds도 lignin 물질들로부터 유래되었을 것으로 추정된다. 1축 오른쪽에 있는 높은 SOC를 보이는 지점들은 지질에서 유래한 탄화수소 물질들이 높게 나타났다. 낮은 SOC를 보이는 지점에서는 unknown compounds이 분포하고 있었고, 많은 물질들이 검출되지 않은 지점으로 확인 되었다.

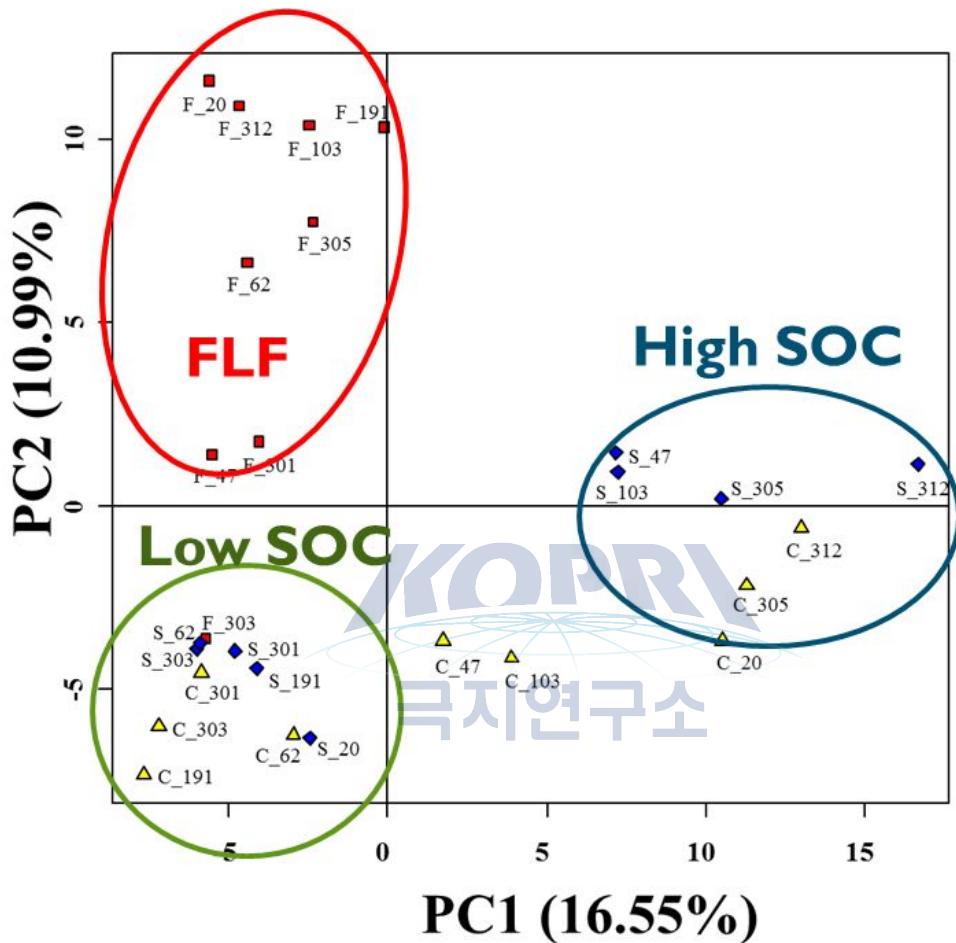


Fig. 8. Distribution of fractions along the PC1 and PC2 on the score plot of sparse PCA

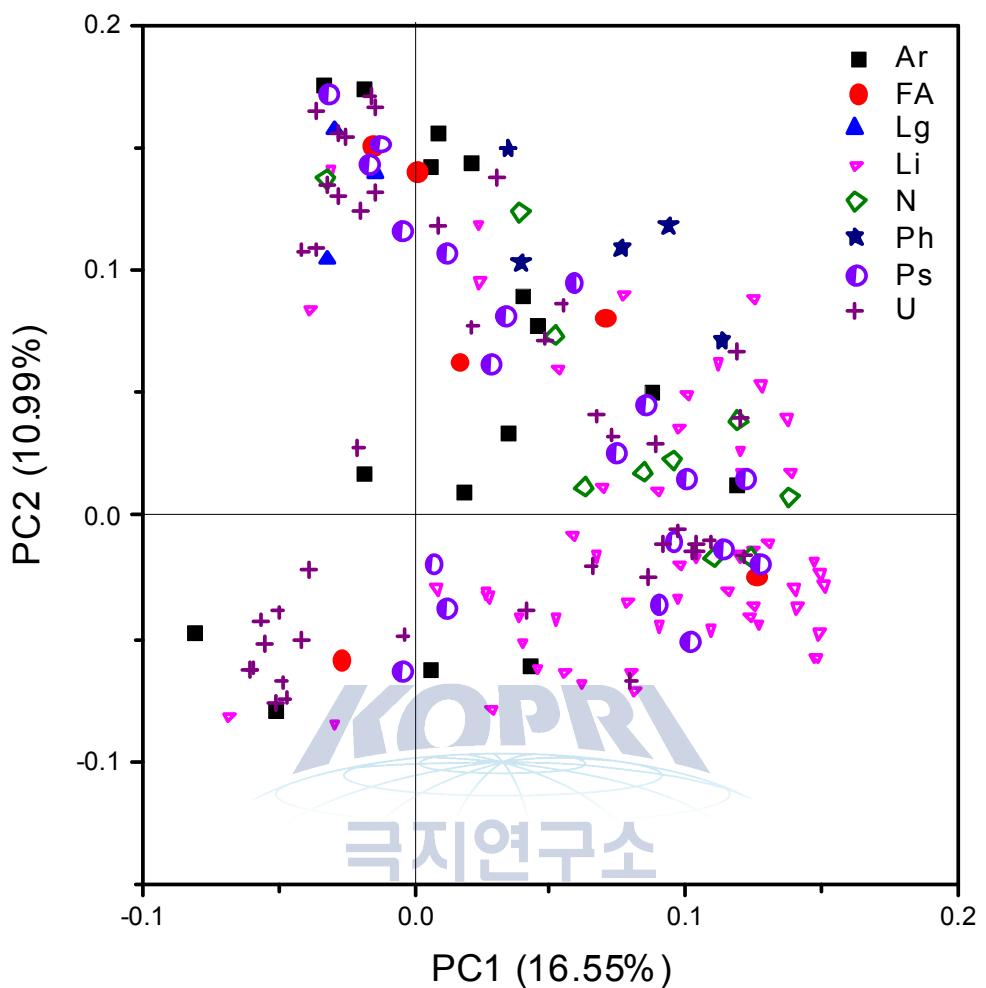


Fig. 9. Distribution of pyrolysis products defined with their origins or properties along the PC1 and PC2 on the loading plot of sparse PCA. Ar: Aromatic compound; FA: Fatty acid; Lg: Lignin; Li: Lipid; N: N-compound; Ph: Phenolic compound; Ps: Polysaccharide; U: Unknown

다. 온도구간별 검출된 물질 비교

100–350°C 구간에서는 polysaccharide 물질이 37%를 차지하였고, 데이터베이스에서 확인이 불가능했던 unknown 물질도 46%로 매우 많았다 (Fig. 10). 반면 350–600°C 구간에서는 polysaccharide의 비율은 매우 낮은 반면, aromatic compounds(36%), lipid(28%), phenolic compounds(15%)가 높은 비율로 검출되었다.

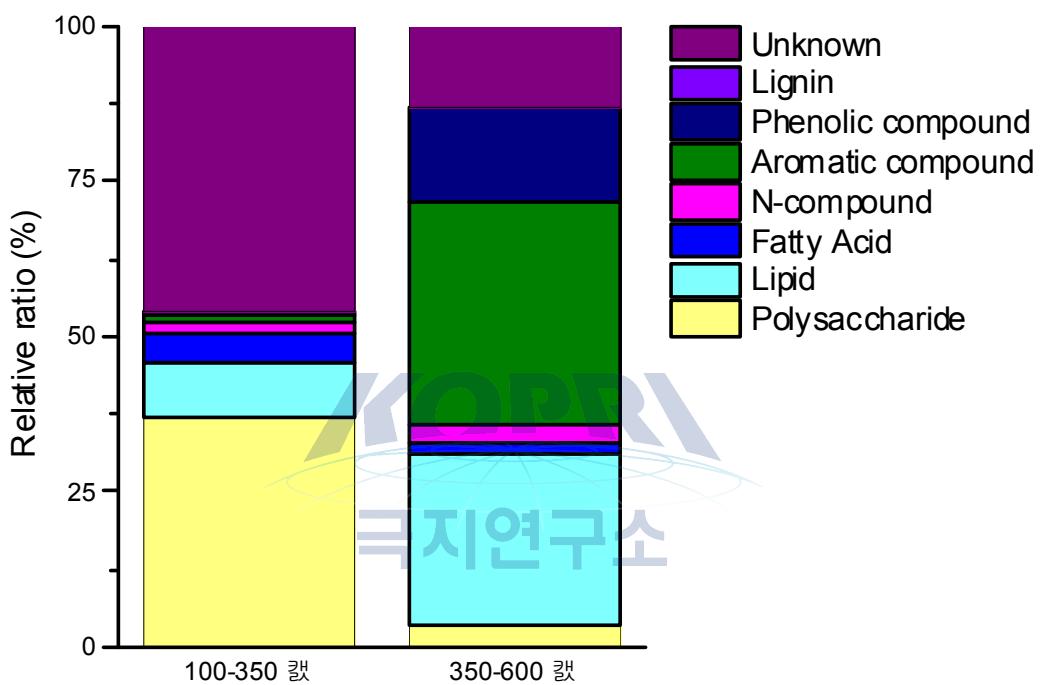


Fig. 10. The relative ratio of detected pyrolysis products defined with their origins or properties under two different temperature ranges

라. TMAH 유도화

TMAH로 유도화 시킨 경우, fatty acids와 aromatic compounds, lignin과 같은 물질들의 비율이 유도화하지 않은 경우보다 매우 높게 나타났다 (Fig. 11). TMAH로 유도화한 경우 lignin, cutin, suberin, tannin-derived compounds에 대해 보다 자세한 자료를 획득할 수 있다. 물론 이 경우 polysaccharide, N-bearing compounds와 같은 물질들에 대한 정보를 잃게 된다. 따라서 py-GC/MS는 다양한 물질들에 대한 광범위한 검색에 보다 적합하고, lignin, cutin, suberin, tannin-derived compounds와 같은 식물유래 물질에 대한 보다 상세한 정보를 획득하기 위해서는 TMAH-py-GC/MS 방법이 선호될 수 있다 (Stewart, 2012)

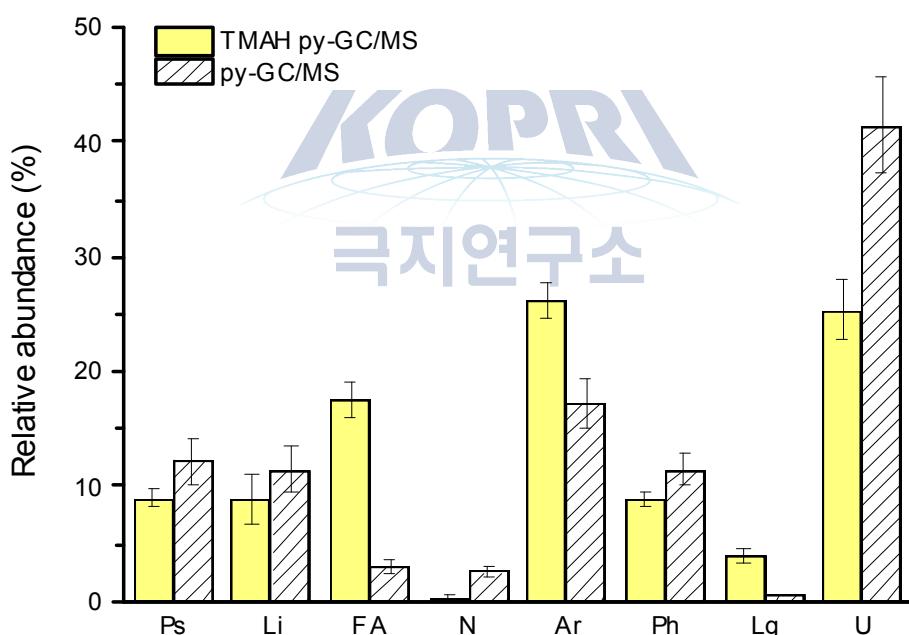


Fig. 11. Comparison of the relative ratio of pyrolysis products defined with their origins or properties between py-GC/MS and TMAH-py-GC/MS analysis. Ar: Aromatic compound; FA: Fatty acid; Lg: Lignin; Li: Lipid; N: N-compound; Ph: Phenolic compound; Ps: Polysaccharide; U: Unknown

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

가. 연구기간 : 총 1년 (2015. 3. 1. ~ 2016. 2. 29)

나. 목표달성도

구 분	% 100	성취도 판단		특기사항 (우수성 또는 부진사유 등)
		정상	부진	
2015년 목표 달성도		✓		<ul style="list-style-type: none">○ 토양 유기물 분획 방법 정립○ 유기물 농도가 낮은 경우 py-GC/MS분석을 위한 시료 전 처리 방법 수립<ul style="list-style-type: none">- 유기물 분획- 불산 처리○ 다량의 데이터 프로세싱을 위한 프로그램 구축○ Py-GC/MS에서 획득되는 데이터 특성에 적합한 다변량 통계 분석 방법 모색: sparse PCA
최종목표 대비 달성도	100	✓		<ul style="list-style-type: none">○ 연구목표 달성

제 5 장 연구개발과의 활용계획

가. 연구개발과의 활용방안

- 북극 다산기지 기반 연구사업의 연구지역인 중앙로벤 빙하 후퇴지역의 토양에 적용하여, 토양 연대에 따른 유기물 특성 변화에 관한 연구 가능
- 확립된 극지 토양 유기물 분석 방법을 향후 다른 극 지역 대상 토양에 적용하여, 북극의 타 지역과 남극 지역 토양 내 유기물의 특성에 관한 연구 가능

나. 기대 과급효과

- 글로벌 이슈 대응
기후변화에 따른 토양 유기물 특히 극지 저장 유기물의 민감성, 취약성에 대한 관심이 고조되고 있는 바, 토양 유기물 분획과 특성 분석은 극지에서 방출될 수 있는 온실기체와 연계될 수 있음
- 과학적 가치 창출
Py-GC/MS분석은 물질에 포함된 탄소의 구성기반 구분하는 NMR이나 FTIR과 달리 구체적인 물질을 분석할 수 있는 장점을 가짐. 따라서 현재 확립된 분석방법을 다른 극지역 토양이나 퇴적물에도 적용하여 유기물의 특성 연구, 비교 연구 등이 가능할 것으로 사료됨

다. 향후 극지(연) 주도형 국제공동연구 발굴계획

- 미국 Argonne National Laboratory (ANL)과 협력연구
Argonne National Laboratory에서는 FTIR을 통해 다양한 북극 토양 유기물의 질(quality)에 관한 데이터 베이스를 구축하고 있음. ANL과 시료 공유를 통해 토양유기물의 FTIR과 py-GC/MS 결과 비교, 공동 논문 작성 등을 계획중임

제 6 장 참고문헌

- Balesdent, J., E. Besnard, D. Arrouays and C. Chenu. 1998. The dynamics of carbon in particle-size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. *Plant Soil* 201:49-57.
- Biester, H., K.-. Knorr, J. Schellekens, A. Basler and Y.-. Hermanns. 2014. Comparison of different methods to determine the degree of peat decomposition in peat bogs. *Biogeosciences* 11:2691-2707.
- Brady, N.C. and R.R. Weil. 1998. The nature and properties of soils. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Chenu, C., C. Rumpel and J. Lehmann. 2015. Methods for studying soil organic matter: Nature, dynamics, spatial accessibility, and interactions with minerals. p. 383-419. In E.A. Paul (ed.) *Soil microbiology, ecology, and biochemistry*. Academic Press, London.
- Crow, S.E., C.W. Swanston, K. Lajtha, J.R. Brooks and H. Keirstead. 2007. Density fractionation of forest soils: Methodological questions and interpretation of incubation results and turnover time in an ecosystem context. *Biogeochemistry* 85:69-90.
- Dalal, R.C. and R.J. Mayer. 1986. Long term trends in fertility of soils under continuous cultivation and cereal cropping in southern queensland. IV. loss of organic carbon from different density functions. *Soil Res.* 24:301-309.
- Derenne, S. and K. Quénéa. 2015. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 111:108-120.
- Devine, S., D. Markewitz, P. Hendrix and D. Coleman. 2014. Soil aggregates and associated organic matter under conventional tillage, no-tillage, and forest succession after three decades. *Plos One* 9:e84988.
- Golchin, A., J.M. Oades, J.O. Skjemstad and P. Clarke. 1994. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research* 32:1043-1068.
- Grandy, A.S., J.C. Neff and M.N. Weintraub. 2007. Carbon structure and enzyme activities in alpine and forest ecosystems. *Soil Biol. Biochem.* 39:2701-2711.
- Katsumi, N., K. Yonebayashi, M. Okazaki, S. Nishiyama, T. Nishi, A. Hosaka and C. Watanabe. 2016. Characterization of soil organic matter with different degrees of humification using evolved gas analysis-mass spectrometry. *Talanta* 155:28-37.
- Kiem, R., H. Knicker, M. Körschens and I. Kögel-Knabner. 2000. Refractory organic carbon in C-depleted arable soils, as studied by ^{13}C NMR spectroscopy and carbohydrate analysis. *Org. Geochem.* 31:655-668.
- Kögel-Knabner, I. 2000. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Org. Geochem.* 31:609-625.

- Kögel-Knabner, I. 1997. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma* 80:243-270.
- Kruse, J., K. Eckhardt, T. Regier and P. Leinweber. 2011. TG - FTIR, LC/MS, XANES and py-FIMS to disclose the thermal decomposition pathways and aromatic N formation during dipeptide pyrolysis in a soil matrix. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 90:164-173.
- Mehrabanian, M. 2013. Molecular geochemistry of soil organic matter by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) technique: A review. *J. Soil Sci. Environ. Manage.* 4:11-16.
- Moni, C., D. Derrien, P.-. Hatton, B. Zeller and M. Kleber. 2012. Density fractions versus size separates: Does physical fractionation isolate functional soil compartments? *Biogeosciences* 9:5181-5197.
- Paré, M.C. and A. Bedard-Haughn. 2011. Optimum liquid density in separation of the physically uncomplexed organic matter in arctic soils. *Can. J. Soil Sci.* 91:65-68.
- Parsi, Z., N. Hartog, T. Górecki and J. Poerschmann. 2007. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter—A comparison of different approaches. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79:9-15.
- Quénéea, K., S. Derenne, F.J. González-Vila, J.A. González-Pérez, A. Mariotti and C. Largeau. 2006. Double-shot pyrolysis of the non-hydrolysable organic fraction isolated from a sandy forest soil (landes de gascogne, south-west france): Comparison with classical curie point pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76:271-279.
- Raphael, L. 2011. Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analysis. p. 385-404. In G. Nikolic (ed.) Fourier transforms - new analytical approaches and FTIR strategies. InTech, Rijeka, Croatia.
- Rumpel, C., N. Rabia, S. Derenne, K. Quenea, K. Eusterhues, I. Kögel-Knabner and A. Mariotti. 2006. Alteration of soil organic matter following treatment with hydrofluoric acid (HF). *Org. Geochem.* 37:1437-1451.
- Sáiz-Jiménez, C. 1994. Analytical pyrolysis of humic substances: Pitfalls, limitations, and possible solutions. *Environ. Sci. Technol.* 28:1773-1780.
- Schellekens, J., P. Buurman and X. Pontevedra-Pombal. 2009. Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry - A pyrolysis-GC/MS study. *Org. Geochem.* 40:678-691.
- Schmidt, M.W.I., C. Rumpel and I. Kögel-Knabner. 1999. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils. *Eur. J. Soil Sci.* 50:87-94.
- Schmidt, M.W.I., H. Knicker, P.G. Hatcher and I. Kögel-Knabner. 1997. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material

- by treatment with 10% hydrofluoric acid. *Eur. J. Soil Sci.* 48:319-328.
- Six, J., R.T. Conant, E.A. Paul and K. Paustian. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant Soil* 241:155-176.
- Sollins, P., P. Homann and B.A. Caldwell. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. *Geoderma* 74:65-105.
- Stewart, C.E. 2012. Evaluation of angiosperm and fern contributions to soil organic matter using two methods of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Plant Soil* 351:31-46.
- Stewart, C.E., J.C. Neff, K.L. Amatangelo and P.M. Vitousek. 2011. Vegetation effects on soil organic matter chemistry of aggregate fractions in a hawaiian forest. *Ecosystems* 14:382-397.
- Templer, J., F. Miserque, N. Barré, F. Mercier, J.-. Croué and S. Derenne. 2012. Is nitrogen functionality responsible for contrasted responses of riverine dissolved organic matter in pyrolysis? *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 97:62-72.
- Torn, M.S., C.W. Swanston, C. Castanha and S.E. Trumbore. 2009. Storage and turnover of organic matter in soil . p. 219-272. In N. Senesi, B. Xing and P.M. Huang (eds.) *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Treat, C.C., W.M. Wollheim, R.K. Varner, A.S. Grandy, J. Talbot and S. Frolking. 2014. Temperature and peat type control CO₂ and CH₄ production in alaskan permafrost peats. *Glob Change Biol* 20:2674-2686.
- Wander, M. 2004. Soil organic matter fractions and their relevance to soil function. p. 67-102. In F. Magdoff and R.W. Ray (eds.) *Soil organic matter in sustainable agriculture*. CRC Press Inc., .
- Whitbread, A.M. 1994. Soil organic matter: Its fractionation and role in soil structure. p. 124-131-130. In R. Lefroy, G. Blair and E. Craswell (eds.) *ACIAR workshop soil organic matter management for sustainable agriculture*, Ubon, Thailand, 24 - 26 august 1994. ACIAR, Canberra,.
- White, D.M., I.D. Hodkinson, S.J. Seelen and S.J. Coulson. 2007. Characterization of soil carbon from a svalbard glacier-retreat chronosequence using pyrolysis - GC/MS analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78:70-75.
- Zegouagh, Y., S. Derenne, M.F. Dignac, E. Baruiso, A. Mariotti and C. Largeau. 2004. Demineralisation of a crop soil by mild hydrofluoric acid treatment: Influence on organic matter composition and pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71:119-135.

부록 1. Py-GC/MS 결과 처리를 위한 python code

```
import os, sys, glob, string

def file_list(datafolder):          # make a list of text file name
    os.chdir(datafolder)

    file_list = glob.glob('*.*')
    print '\n Total '+str(len(file_list))+' files exist!!'

    os.chdir(os.pardir)
    return file_list

def extract_data(datafolder, extract_data_folder, filenamelist): #extract CAS number,
name, RT, amount data & remove data which are peak before three minutes
    print "\n <start extract_data function>

    result_report = open('extract_data_result_report.txt', 'w')
    result_report.write('file_name\ttotal_data\tleft_data\tremove_data')

    total_count_list = []
    total_amount_list = []
    phenol_list = []

    for file in filenamelist:
        os.chdir(datafolder)

        fp = open (file, "r")
        os.chdir(os.pardir)

        if not os.path.exists(extract_data_folder):
            os.makedirs(extract_data_folder)
        os.chdir(extract_data_folder)

        fpx = open(file, "w")

        total_count = -1
        total_amount = 0
        net_count = 0
        lamp = 1
        phenol_check = 0
        furfural = 0
```

```

for line in fp:
    line_split = string.split(line, '\t')
    remove_per_1 = string.split(line_split[9], '%')
    remove_per_2 = string.split(line_split[6], '%')
    model_ion = string.split(line_split[7], " ")

    if line_split[1] == "108952" and phenol_check == 0:
        if float(line_split[3]) >= 4:
            phenol_list.append(line_split[3])
            phenol_check = 1
            print file+" phenol check okay"

    if line_split[1] == "98011":
        furfural = float(line_split[3])

    if lamp == 0:
        if float(line_split[3]) > 3:
            if float(remove_per_2[0]) >= 50 and
               float(line_split[22]) >= 60 and
               float(line_split[24]) >= 60:
                if float(line_split[22]) < 80 and
                   float(line_split[24]) < 80:
                    f p x . w r i t e
                    ("nunknown\t"+line_split[2][1:]+
                     "\t"+line_split[3]+\t+remove_per_
                     _1[0]+\t+remove_per_2[0]+\t+
                     line_split[22]+\t+line_split[24]+\t+
                     \t+model_ion[0]+\t+?
                     "+line_split[1])
                    net_count = net_count + 1
                    total_amount = total_amount +
                     float(remove_per_1[0])
            else:
                f p x . w r i t e
                ("\n"+line_split[1]+\t+line_split
                 [2][1:]+\t+line_split[3]+\t+re
                 move_per_1[0]+\t+remove_per_
                 _2[0]+\t+line_split[22]+\t+lin
                 e_split[24]+\t+model_ion[0])
                net_count = net_count + 1
                total_amount = total_amount +
                 float(remove_per_1[0])

        else:
            if float(remove_per_1[0]) >= 0.05:

```

```

f p x . w r i t e
("nunknown\t"+line_split[2][1:]
+"t"+line_split[3]+"t"+remove_
per_1[0]+"t"+remove_per_2[0]+"
\t"+line_split[22]+"t"+line_split[
24]+"t"+model_ion[0]+"t"+"??
"+line_split[1])
net_count = net_count + 1
total_amount = total_amount +
float(remove_per_1[0])

else:
    lamp = 0
    f p x . w r i t e
    (line_split[1]+"t"+line_split[2]+"t"+line_split[3]+"t"+lin
e_split[9]+"t"+line_split[6]+"t"+line_split[22]+"t"+line_
split[24]+"t"+line_split[7])
    total_count = total_count + 1

if phenol_check == 0:
    print file+" is not phenol"
    if furfural != 0:
        phenol = furfural + 1.48
    else:
        phenol = 5.374
    phenol_list.append(phenol)

print phenol_list

total_count_list.append(net_count)
total_amount_list.append(round(total_amount,4))

remove_count = total_count - net_count

os.chdir(os.pardir)

result_report.write('\n'+file+'\t'+str(total_count)+'\t'+str(net_count)+'\t'+str(remove_co
unt))

fp.close()
fp.read()
result_report.close()
print "\n"+<finish extract_data function>

return total_count_list, total_amount_list, phenol_list

```

```

def RT_transform(extract_data_folder, RT_transform, filenamelist, data_number,
phenol_RT_list):
    print "\n <start RT_tranform function>\n"

    file_count = -1

    for file in filenamelist:
        os.chdir(extract_data_folder)

        fp1 = open(file, 'r')
        file_count = file_count + 1

        os.chdir(os.pardir)

        if not os.path.exists(RT_transform):
            os.makedirs(RT_transform)
        os.chdir(RT_transform)

        fpx = open(file, 'w')

        lamp = 1
        count = 0

        for line in fp1:
            line_split = string.split(line.rstrip(), '\t')
            if lamp == 0:
                fpx.write('\n')

            for split_number in range(0, len(line_split)):
                if split_number == 0:
                    fpx.write(line_split[split_number])
                elif split_number != 7:
                    fpx.write("\t"+line_split[split_number])
                else:
                    RI = float(line_split[2]) -
                          float(phenol_RT_list[file_count])

            fpx.write("\t"+line_split[split_number]+\t+str(RI))
            count = count + 1
        else:
            lamp = 0
            fpx.write(line.rstrip()+'\t'+RT_Phenol_RT)

    os.chdir(os.pardir)

```

```

        if count == data_number[file_count]:
            print file+' is okay', data_number[file_count]
        else:
            print file+' is wrong', count, data_number[file_count]

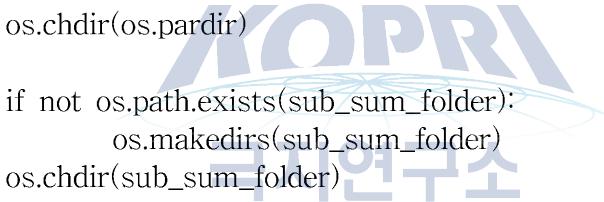
        fp1.close()
        fpx.close()
    print "\n <finish RT_transform fuction>"

def sub_sum(transformmdir, sub_sum_folder, filenamelist, file_data_number):
    print "\n <start sub_sum function>

    file_count = -1
    data_amount_list = []

    for file in filenamelist:
        os.chdir(transformmdir)

        fp = open(file, 'r')
        file_count = file_count + 1

        os.chdir(os.pardir)

        if not os.path.exists(sub_sum_folder):
            os.makedirs(sub_sum_folder)
        os.chdir(sub_sum_folder)

        fpx = open(file, 'w')

        switch = 0
        lamp = 0
        data_amount = 0
        same_RT_list = []
        same_RT_check = 0
        same_RT_dict = {}
        write_index = []

        for line in fp:

            if switch == 0:
                fpx.write(line)
                switch = 1
            elif switch == 1:
                temp_line = line
                lamp = 1
                switch = 2

```

```

else:
    temp_line = line

if lamp == 1:
    input_line = temp_line
    lamp = 2
elif lamp == 2:
    input_row_split = string.split(input_line, '\t')
    temp_row_split = string.split(temp_line, '\t')

RT_different = float(temp_row_split[2])-float(input_row_split[2])

if RT_different <= 0.1:
    same_RT_list.append(input_line)
    input_line = temp_line
    same_RT_check = 1
else:
    if same_RT_check == 0:
        fpx.write(input_line)
        data_amount = data_amount + round(float(input_row_split[3]),4)
        input_line = temp_line
    else:
        unknown_check = 0
        unknown_check_1 = 0
        same_RT_list.append(input_line)
        input_line = temp_line

for x in range(0, len(same_RT_list)):
    same_RT_list_split = string.split(same_RT_list[x], '\t')

    if same_RT_list_split[0] == "unknown":
        same_RT_list_split[0] = same_RT_list_split[9][3: ].rstrip()

    if same_RT_list_split[0] in same_RT_dict.keys():

same_RT_dict[same_RT_list_split[0]].append([x, round(float(same_RT_list_split[3]),4),
len(same_RT_list_split)])
else:

```

```
same_RT_dict[same_RT_list_split[0]] = [[x, round(float(same_RT_list_split[3]),4),  
len(same_RT_list_split)]]
```

```
for value in same_RT_dict.values():  
    write_line_value = 0  
    if len(value) != 1:  
        for x in range(0,  
len(value)):  
            i f  
            write_line_value  
< value[x][1]:
```

```
write_line_number = value[x][0]
```

```
write_line_value = value[x][1]
```

```
if value[x][2]  
== 9:
```

```
unknown_check_1 = 1
```

```
write_index.append(write_line_number)
```



```
if unknown_check_1 ==  
0:  
    unknown_check
```

```
= 1
```

```
else:
```

```
if value[0][2] != 10:
```

```
write_index.append(value[0][0])
```

```
for a in range(0, len(write_index)-1):  
    for b in range(a, -1, -1):  
        if write_index[b+1] <  
        write_index[b]:  
            temp_index =  
            write_index[b]  
            write_index[b] =  
            write_index[b+1]  
            write_index[b+1]  
= temp_index  
        else:  
            break
```

```

        if len(write_index) == 0 and
unknown_check != 1:
            temp_value = 0
            for value in
same_RT_dict.values():
                if temp_value <
value[0][1]:
                    temp_value =
value[0][1]
            for value in
same_RT_dict.values():
                if temp_value ==
value[0][1]:
                    i f
len(write_index)
== 0:

write_index.append(value[0][0])

```



```

for x in write_index:
    fp.write(same_RT_list[x])
    RT_list_split =
string.split(same_RT_list[x],
'\t')
    data_amount = data_amount +
round(float(RT_list_split[3]),4)

    same_RT_check = 0
    same_RT_list = []
    same_RT_dict = {}
    write_index = []

if same_RT_check == 0:
    fp.write(input_line)
    input_row_split = string.split(input_line, '\t')
    data_amount = data_amount +
round(float(input_row_split[3]),4)
else:
    unknown_check = 0
    unknown_check_1 = 0
    same_RT_list.append(input_line)

for x in range(0, len(same_RT_list)):
    same_RT_list_split = string.split(same_RT_list[x], "\t")

```

```

        if same_RT_list_split[0] == "unknown":
            same_RT_list_split[0] = same_RT_list_split[9][3:].rstrip()

        if same_RT_list_split[0] in same_RT_dict.keys():
            same_RT_dict[same_RT_list_split[0]].append([x,
round(float(same_RT_list_split[3]),4), len(same_RT_list_split)])
        else:
            same_RT_dict[same_RT_list_split[0]] = [[x,
round(float(same_RT_list_split[3]),4),
len(same_RT_list_split)]]

for value in same_RT_dict.values():
    write_line_value = 0

    if len(value) != 1:
        for x in range(0, len(value)):
            if write_line_value < value[x][1]:
                write_line_number = value[x][0]
                write_line_value = value[x][1]
            if value[x][2] == 9:
                unknown_check_1 = 1
            write_index.append(write_line_number)

    if unknown_check_1 == 0:
        unknown_check = 1
    else:
        if value[0][2] != 10:
            write_index.append(value[0][0])

for a in range(0, len(write_index)-1):
    for b in range(a, -1, -1):
        if write_index[b+1] < write_index[b]:
            temp_index = write_index[b]
            write_index[b] = write_index[b+1]
            write_index[b+1] = temp_index
        else:
            break

if len(write_index) == 0 and unknown_check != 1:
    temp_value = 0

```

```

        for value in same_RT_dict.values():
            if temp_value < value[0][1]:
                temp_value = value[0][1]
        for value in same_RT_dict.values():
            if temp_value == value[0][1]:
                if len(write_index) == 0:
                    write_index.append(value[0][0])

for x in write_index:
    fpx.write(same_RT_list[x])
    RT_list_split = string.split(same_RT_list[x], '\t')
    data_amount      =      data_amount      +
    round(float(RT_list_split[3]),4)

data_amount = round(data_amount,4)
data_amount_list.append(data_amount)

os.chdir(os.pardir)

fp.close()
fpx.close()

print "\n <finish sub_sum function>"
return data_amount_list

def make_cas_list(sub_sum_folder, filenamelist):
    print "\n <start mas_CAS_list function>

    cas_dict = dict()
    file_count = -1
    total_data_number = 0

    for file in filenamelist:
        file_count = file_count + 1

        os.chdir(sub_sum_folder)

        fp = open (file, "r")

        os.chdir(os.pardir)

        file_data_number = 0
        remove_data_number = 0

        lamp = 0

```

```

for line in fp:
    line_split = string.split(line, '\t')

    if lamp == 0:
        lamp = 1
    else:
        file_data_number = file_data_number + 1

    if line_split[0] in cas_dict.keys():
        if line_split[8].rstrip() in cas_dict[line_split[0]]:
            remove_data_number = remove_data_number + 1
        else:
            cas_dict[line_split[0]].append(line_split[8].rstrip())
            else:
                cas_dict[line_split[0]] = [line_split[8].rstrip()]

    total_data_number = total_data_number + (file_data_number -
remove_data_number)

print "\n total : "+str(total_data_number)+"'s data in CAS list"
print "\n <finish mas_CAS_list function>"

return cas_dict

def sort_cas_dict(cas_dict):
    print "\n <start sort_CAS_dict function>

    for key, value in cas_dict.items():
        if len(value) != 1:
            for x in range(0,len(value)-1):
                for y in range(x,-1,-1):
                    if value[y+1] < value[y]:
                        temp = value[y]
                        value[y] = value[y+1]
                        value[y+1] = temp
                    else:
                        break

    total_count = 0

    for key, value in cas_dict.items():
        sub_count = 0

```

```

        if len(value) != 1:
            total_count = total_count + len(value)
        else:
            total_count = total_count + 1

    print "\n total : "+str(total_count)+"'s data in CAS list after sorting"
    print "\n <finish sort_CAS_list function>"

    return cas_dict

def array_cas_list(sort_cas_dict):
    print "\n <start array_cas_list function>"

    fpx = open('report_array_cas_list.txt', 'w')

    total_count = 0
    remove_count = 0
    cas_list = []
    RT_list = []

    for key, value in sort_cas_dict.items():
        sub_sum = 0
        sub_sum_count = 0
        sub_value_list = []

        if len(value) != 1:
            for x in range(0,len(value)-1):
                first_data = float(value[x])
                second_data = float(value[x+1])

                if abs(second_data-first_data) <= 0.2:
                    sub_sum = sub_sum + first_data
                    sub_sum_count = sub_sum_count + 1
                    sub_value_list.append(first_data)

            else:
                if sub_sum_count == 0:
                    fpx.write(key+'\t'+str(first_data)+'\nis'
average      of      these'\t1\t'+data
<' +str(first_data)+ '>+'\n')

                    cas_list.append(key)
                    RT_list.append(first_data)
                    total_count = total_count + 1

                else:

```

```

        sub_sum = sub_sum + first_data
        sub_sum_count = sub_sum_count + 1
        sub_value_list.append(first_data)

        new_value      =      sub_sum      /
        float(sub_sum_count)

        f p x . w r i t e ( k e y + '
        :\t'+str(new_value)+'\tis average of
        these\t'+str(sub_sum_count)+'\tdata
        <')

        a = 1
        for each_value in sub_value_list:
            if a != len(sub_value_list):

fpx.write(str(each_value)+', ')
                a = a + 1
            else:

fpx.write(str(each_value)+">>+'\n')

total_count      =      total_count      +
sub_sum_count
remove_count      =      remove_count      +
sub_sum_count - 1
cas_list.append(key)
RT_list.append(new_value)

        sub_sum = 0
        sub_sum_count = 0
        sub_value_list = []

if abs(second_data-first_data) <= 0.2:
    sub_sum = sub_sum + second_data
    sub_sum_count = sub_sum_count + 1
    sub_value_list.append(second_data)

        new_value = sub_sum / float(sub_sum_count)

fpx.write(key+':\t'+str(new_value)+'\tis average of
these\t'+str(sub_sum_count)+'\tdata <')

        a = 1
        for each_value in sub_value_list:
            if a != len(sub_value_list):

```

```

                fpx.write(str(each_value)+', ')
                a = a + 1
            else:
                fpx.write(str(each_value)+">>+'\n')

        total_count = total_count + sub_sum_count
        remove_count = remove_count + sub_sum_count - 1
        cas_list.append(key)
        RT_list.append(new_value)

        sub_sum = 0
        sub_sum_count = 0
        sub_value_list = []
    else:
        fpx.write(key+' :\t'+str(second_data)+'\tis average of
these'+'\t1\t'+data <'+str(second_data)+ '>+'\n')

        total_count = total_count + 1
        cas_list.append(key)
        RT_list.append(second_data)
    else:
        fpx.write(key+' :\t'+value[0]+'\tis average of
these'+'\t1\t'+data <'+value[0]+ '>+'\n')

        total_count = total_count + 1
        cas_list.append(key)
        RT_list.append(value[0])

fpx.close()
print '\n number of total data : '+str(total_count)+', number of remove data
: '+str(remove_count)+', number of final data : '+str(total_count -
remove_count)
print "\n <finish array_cas_list function>"

return cas_list, RT_list

def array_all_data(sub_sum_folder, cas_list, RT_list, filenamelist, filedatal_amount):
    print "\n <start array_all_data function>"

    fpx = open ("PCA_analysis_data.txt", 'w')

    for cas_data in cas_list:
        fpx.write('\t'+cas_data)

    fpx.write('\n')

```

```

for RT_data in RT_list:
    fpx.write('\t'+str(RT_data))

fpx.write('\n')

file_count = -1

if len(cas_list) == len(RT_list):
    for count in range(1, len(cas_list)+1):
        fpx.write('\t'+str(count))

    for file in filenamelist:
        os.chdir(sub_sum_folder)

        fp = open(file, 'r')
        file_count = file_count + 1

        os.chdir(os.pardir)

        data_amount = 0
        data_count = 0
        array_all_data = []
        lamp = 0

        for x in range(0, len(cas_list)):
            array_all_data.append("0")

for line in fp:
    if lamp == 0:
        lamp = 1
    else:
        line_split = string.split(line.rstrip(), '\t')

        first_cas_index = cas_list.index(line_split[0])

        same_cas_index_number = 1
        find_location = []

        if first_cas_index != len(cas_list)-1:
            for x in range(first_cas_index, len(cas_list)):
                if cas_list[x] == cas_list[x+1]:
                    same_cas_index_number
= same_cas_index_number + 1
                else:
                    break

```

```

        if same_cas_index_number == 1:
            array_all_data[first_cas_index]      =
                round(float(line_split[3]),4)
            data_count = data_count + 1
            data_amount      =      data_amount      +
                float(line_split[3])
        else:
            for         x         in         range(0,
                same_cas_index_number):
                find_location_number      =
                    abs(float(line_split[8]) -
                        round(float(RT_list[first_cas_index+x]),4))

            find_location.append(round(find_location_number,4))

        location      =      first_cas_index      +
            find_location.index(min(find_location))
        array_all_data[location]      =
            round(float(line_split[3]), 4)

        data_amount      =      data_amount      +
            float(line_split[3])
        data_count = data_count + 1

        if filedata_amount[file_count] == round(data_amount,4):
            print file+" is okay"

            fpx.write('\n'+file)

            for array_data in array_all_data:
                fpx.write('\t'+str(array_data))
            else:
                print filedata_amount[file_count], round(data_amount,4)
            else:
                print "/n Check array_cas_list function"

            fpx.close()
            print "\n <finish array_all_data function>"


rowdir = ".\\\"+sys.argv[1]

```

```
extractdir = os.getcwd()+'\\extract_data'
transformdir = os.getcwd()+'\\RT_transform'
subsumdir = os.getcwd()+'\\subsum_data'

filename_list = file_list(rowdir)
each_data_number, each_data_amount, phenol_RT_list = extract_data(rowdir,
extractdir, filename_list)
RT_transform(extractdir, transformdir, filename_list, each_data_number,
phenol_RT_list)
each_data_amount_list = sub_sum(transformdir, subsumdir, filename_list,
each_data_number)
cas_dict = make_cas_list(subsumdir, filename_list)
sort_cas_dict = sort_cas_dict(cas_dict)
cas_list, RT_list = array_cas_list(sort_cas_dict)
array_all_data(subsumdir, cas_list, RT_list, filename_list, each_data_amount_list)
```



부록 2. Py-GC/MS 분석 결과 (물질, relative abundance)

	FLF 303	FLF 301	FLF 191	FLF 103	FLF 62	FLF 47	FLF 20	FLF 312	FLF 305	SF 303	SF 301	SF 191	SF 103	SF 62	SF 47	SF 20	SF 312	SF 305	SCF 303	SCF 301	SCF 191	SCF 103	SCF 62	SCF 47	SCF 20	SCF 312	SCF 305		
Zone 1																													
Ar1	0	0	0.87	1.06	0.35	0	0.62	0.82	0.51	0	0	0	0	6.32	0	7.03	0	2.56	3.16	0	0	0	0	0	3.04	2.33	2.32		
FA1	0	0	0.57	0.59	0.27	0	0.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
FA2	0	0	0.96	1.04	0.20	0	2.03	1.49	1.06	0	3.80	0	0	0	0	0.48	0.81	0.66	0	0	0	0	0	0	1.12	0.71	1.63		
FA3	9.17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.44	0	0	2.17	0	0	0	0	0	0	0	16.90	0	0		
FA4	0	6.27	6.57	3.41	2.78	0.82	4.71	1.07	0.87	0	0	0	0	3.14	0	1.54	4.14	2.49	3.96	0	0	0	0	0	10.81	3.60	1.79		
FA5	0	0	1.58	1.50	0	0	1.67	1.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.26	0	0	
Lg1	0	0	0.65	0.71	0	0.27	0.43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Lg2	0	0	0	0	0.29	0.19	0.20	0.95	0.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Lg3	0	0	0.62	0.54	0.84	0.23	0.22	1.08	0.80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Li1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.82	1.33	0.42	0	0.31	0	0	0.31	0	0	0	3.06	0	1.96	0	0.26	0.20		
Li2	0	0	0.61	0.64	0.49	0	0	0	0.34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.91	0	0	
Li3	0	0	1.72	1.73	0.44	0	1.70	1.08	1.24	0	0	0	14.10	0	13.13	0	2.90	8.92	0	0	0	3.62	10.34	7.04	4.16	4.63	10.05		
Li4	0	0	0.35	0.51	0.66	0.45	0	0.54	0.87	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Li5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.89	0	0	0	0	12.52	1.02	0.54	0	0	0	0	0	0	0	0	0.74	0.85	0
Li6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.65	0.78	0	0	0	0	0	0	0	0.37	1.13	
Li7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52	0	0	0	0	12.25	1.77	1.02	0	0	0	0	0	0	0	0.80	1.96	2.19	

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF		
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
Li8	0	0	3.21	3.66	8.54	0	0	0	7.92	0	0	0	0.38	0	0.56	8.14	4.13	2.67	0
Li9	0	0	0	0	0	1.44	0.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.29	2.45	1.06	0
N1	0	0	0.83	0.81	0.38	0.44	0.74	3.03	1.22	0	0	0	0.69	0	0.92	0	0.88	0.84	0
N2	0	5.07	2.47	2.79	0.90	0.72	2.20	1.52	0.88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.38	0	0.36	0	1.08	0	0
Ps1	0	0	1.48	1.47	0.54	0	0.69	0	0.37	0	2.23	0	0.34	0	0.62	0	0	0.68	0
Ps2	0	9.73	4.43	5.14	2.39	4.01	5.93	3.07	2.76	0	0	9.34	0.41	0	5.32	0	0	4.69	0
Ps3	0	0	2.43	2.41	0.95	0	4.51	0.47	0.80	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0	0
Ps4	0	2.59	2.68	2.85	0.90	0.77	0.63	0.87	0.54	0	2.87	0	0.75	0	0.84	0	0	0.61	0
Ps5	0	7.80	7.20	7.20	2.79	2.58	3.04	3.11	2.08	0	60.76	39.34	11.72	0	15.64	4.54	8.93	8.23	0
Ps6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.54	1.39	0.78	0	1.12	0	0	0	0
Ps7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.31	0	0.59	0.44	0	
Ps8	0	0	2.19	2.85	0.68	0.29	1.15	0.96	0.39	0	8.44	2.52	4.18	0	6.16	1.20	4.12	2.85	0
Ps9	0	0	2.24	2.31	1.40	1.03	3.99	1.49	1.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ps10	0	4.05	6.22	6.48	1.36	0.88	1.14	1.15	0.78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ps11	0	0	0	0.71	0	0	0	0	0	0	0	0	0.61	0	0.25	0	0.64	0	0
Ps12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.46	0	4.63	0	2.24	2.51	0
Ps13	0	3.25	3.42	3.13	1.06	0	3.57	1.43	1.15	0	2.60	0	20.29	0	21.75	0.53	11.41	13.47	0
Ps14	0	0	1.03	1.50	0.29	0	2.13	0	0.51	0	0	0	6.33	0	3.10	0	1.32	1.73	0

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF			
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	
U1	0	0	1.52	1.80	0.43	0	0.91	0.58	0.55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U2	82.51	0	0	0	0	0	0	0	0	34.34	1.11	1.61	0	52.41	0	0	0	0	0	
U3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.46	0.27	0	
U4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.31	0	1.54	0	0.63	0.94	0
U5	0	0	1.73	1.64	0.70	0	3.97	1.14	0.83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.67	0.41	0	
U7	0	0	1.18	1.19	0.40	0	1.10	0	0.31	0	0	0	0	1.98	0	2.36	0	0	0.80	0
U8	0	0	0.32	0	0.48	0	0.27	0	0.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U9	0	0	4.13	4.52	0.61	0	1.09	1.24	0.64	0	0	0	0	5.74	0	3.85	0	3.25	2.00	0
U10	0	0	0.90	0.78	0.99	0.54	2.23	0.86	0.77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22.33	0.97	4.10	0.31	21.90	0	0	0	0.41	0	
U12	0	0	0.36	0.40	0	0	0.29	0	0	0	0	0	0.71	0	0.70	0	0	0	0	
U13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.64	0	0.82	0	0.75	0.27	0	
U14	0	0	0.72	0	1.41	0	0.83	2.20	1.77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U15	0	0	1.04	1.33	2.48	0	1.04	1.10	0.66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U16	0	0	1.69	1.62	0.44	0	1.06	0.89	0.52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
U17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.49	0	0.89	0	1.00	0.29	0	
U18	0	2.57	1.60	1.62	0.51	0.60	1.30	0.66	0.46	0	1.31	2.00	0	0	0	0	0	0.39	0	
U19	0	0	0.46	0.28	0	0	1.59	0.52	0.44	0	0	0	0.77	0	0.69	0	0	0	0	
U20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.16	6.66	0.41	0	0	0	0	0.34	14.11	0	

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SCF									
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
U21	0	0	0	0	0	0	2.87	0	0	0	0	5.01	0.35	0	0	0	0	0.33	24.16
U22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.96	0	0.80	0	0.51	0.76	0.48	0.67	0
U23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.24	5.84	0.30	0	0	0	0	0.39	19.01
U24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.26	0	0	0.33	0
U25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.67	0	0	0	0	0	0	13.40
U26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.76	2.68	0	0	0	0	0	0	13.34
U27	0	0	0	0	0.39	0	0	0	0.33	0	0	1.76	0	0	0	0	0	0	8.76
U28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.78	1.02	0
U29	0	0	21.98	21.27	48.89	76.19	28.43	37.92	45.36	0	0	0	2.39	0	1.56	1.16	14.41	17.68	0
U30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.44	4.08	0
U31	0	58.67	0	1.03	2.28	0	0	1.88	2.60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U32	0	0	0.84	0	0	0	0	0	0	0	0	0.53	0	0.32	0	1.40	0.87	0	
U33	0	0	0	0	0	0	0	5.91	1.04	0	0	0	0	0	0	0	4.84	4.47	0
U34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.53	0	0.38	0	0.58	0.30	0	
U35	0	0	0	0.51	0	0	0	1.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	0.25	0
U36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.15	0.36	0
U37	0	0	1.81	1.43	7.37	8.55	0	9.10	11.48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zone 2																			
Ar1	0	19.54	17.04	19.02	11.49	41.60	27.94	10.54	7.39	28.31	37.44	21.01	15.44	38.61	13.06	11.93	6.39	13.39	20.84
Ar2	0	1.76	1.53	1.64	0.74	0	5.47	0.78	0.62	0	2.58	1.46	1.34	0	1.22	0.98	1.63	1.24	0

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF		
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
Ar3	0	3.59	3.87	4.15	2.36	6.63	2.01	1.94	1.79	0	5.55	3.66	1.94	0	2.07	1.62	2.78	2.49	4.78
Ar4	0	2.46	3.89	2.43	1.68	2.03	0	1.45	1.09	0	6.61	4.22	2.00	0	1.98	2.45	1.61	1.60	15.05
Ar5	0	1.70	1.13	1.16	0.80	0	0	0.62	0.54	0	3.58	2.64	0.86	0	0.61	0.79	0.80	0.86	0
Ar6	0	1.81	0.83	0.96	0	0	0	0.71	0.63	0	0	0.86	0.64	0	0.83	0	0.72	0.59	0
Ar7	0	0	0.73	0	0	0.90	0.75	0.83	0.71	0	0	0.77	0.63	0	0.70	0.48	0.47	0.59	0
Ar8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.93	1.24	0	0	0	0.79	0.63	0	0
Ar9	0	1.41	0.74	0	0	0	0.60	0.58	0	0	0	1.27	0.74	0	0.48	0.68	0.42	0.44	0
Ar10	0	1.70	1.70	1.76	1.18	0	0	0.78	0.73	0	0	0	0.51	0	0.44	0	0.61	0.48	0
Ar11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.31	0.45	0	0.46	0.51	0	0	0	0
Ar12	0	1.22	1.16	1.21	0.87	0	1.46	1.25	0.77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ar13	0	1.28	1.54	1.52	1.11	2.12	1.02	0.74	0.71	0	0	0	0.42	0	0.53	0	0.66	0.58	0
Ar14	0	0	0.91	0.93	0.69	0.88	0.85	0	0	0	0	0	0	0	0.29	0	0.35	0.31	0
Ar15	0	0	0.88	0.91	0.72	0.86	1.32	1.05	0.49	0	0	0	0	0	0	0	0.38	0	0
FA1	0	3.18	0	0	0.74	0	0	0	0.64	0	0	0	3.83	0	4.36	0.75	2.34	5.19	0
Li1	0	0	0.83	1.76	1.63	0	0	0.90	0.97	0	2.79	1.50	1.35	0	1.26	1.78	0.88	1.15	0
Li2	0	0	0.99	1.36	1.12	0	0	0.61	0.72	0	0	1.47	0.96	0	0.92	0.63	0.95	1.12	0
Li3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.03	0	0	0	0.92	0	0	22.73	0
Li4	0	0	0	1.16	1.22	0	0	0.80	0.77	0	2.05	2.09	1.55	0	0.96	1.21	0.84	1.29	0
Li5	0	0	0.91	1.08	0.70	0	0	0	0.61	0	0	0	1.00	0	0.78	0.51	0.82	0.81	0
Li6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.39	0	0	0	0	0	0.43	0	0.86	0.76	0

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF		
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
Li7	0	1.32	1.07	1.01	0.91	0	0	0.62	0.57	0	2.60	1.94	1.36	0	0.92	1.76	1.05	1.22	0
Li8	0	1.01	0.85	0.96	0.55	0	0	0	1.09	0	0	0	0.73	0	0.56	0.36	0.67	0.56	0
Li9	0	0	1.19	1.24	0.75	0	0	0.58	0.57	0	2.97	1.57	1.47	0	1.03	1.72	0.99	0.81	0
Li10	0	0	0.83	0.88	0.54	0	0.66	0.70	0.66	0	0	0	0.70	0	0.55	0	0.71	0.62	0
Li11	0	0	0.95	0.94	0.67	0	0.71	0.61	0.65	0	0	1.41	1.08	0	0.75	1.16	0.98	0.88	0
Li12	0	1.00	0.84	0.93	0	0	0	0	0	0	0	0	0.59	0	0.58	0.34	0.66	0.68	0
Li13	0	0	0.96	0.96	0.65	0	0	0	0.50	0	3.30	1.86	1.73	0	1.23	2.01	1.15	1.31	0
Li14	0	0	0.82	0.80	0	0	0.67	0	0.38	0	0	0	0.80	0	0.55	0.33	0.65	0.57	0
Li15	0	1.04	0.78	0.92	0.66	0	0	0.67	0.74	0	2.26	1.75	0.50	0	1.07	1.46	0.87	0.50	0
Li16	0	1.12	0.80	0.81	0	0	0	0	0.38	0	0	0	0.83	0	0.54	0.52	0.58	0.66	0
Li17	0	0	1.03	0.99	0.60	0	0	0.74	0.98	0	0	1.01	1.21	0	0.85	0.34	0	0.70	0
Li18	0	1.36	0.85	0.90	0.54	0	0.99	0.61	0.49	0	2.34	1.65	1.05	0	0.91	0.92	0.79	0.99	0
Li19	0	0	0.60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.05	0	0.77	0.99	0.60	0.87	0
Li20	0	0	0.66	0.71	0	0	0	0	0.46	0	0	0	0.51	0	0.58	0	0.52	0.57	0
Li21	0	0	0.52	0	0	0	0	0	0.43	0	0	1.15	0.95	0	0.67	0.62	0.51	0.75	0
Li22	0	0	0.57	0	0	0	0	0	0.43	0	0	0	0.58	0	0.72	0	0	0.43	0
Li23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	0	0.72	0.82	0
Li24	0	0	0.96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.61	0	1.02	0.56	0.77	0.79	0
Li25	0	0	0.49	0.86	0.50	0	0	0	0.41	0	0	0	0.55	0	0.38	0	0.43	0.60	0
Li26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.92	0	0.63	0.51	0.66	0.54	0

	FLF 303	FLF 301	FLF 191	FLF 103	FLF 62	FLF 47	FLF 20	FLF 312	FLF 305	SF 303	SF 301	SF 191	SF 103	SF 62	SF 47	SF 20	SF 312	SF 305	SCF 303
Li27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.71	0	0.51	0	0.62	0.60	0
Li28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.69	0.70	0	1.12	3.20	0.75	1.22	0
Li29	0	1.27	1.25	0	0.68	0	0	0	1.24	0	0	0	0.58	0	0.60	0.50	0.87	0.83	0
Li30	0	0	0.57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.71	0	0.47	0.62	0.51	0.58	0
Li31	0	0	0.52	0	0	0	0	0	0.39	0	0	0	0.60	0	0.46	0.36	0.51	0.58	0
Li32	0	0	0.56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0.63	0	0.62	0.52	0
Li33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.79	0.36	0.38	0
Li34	0	0.98	1.53	1.56	5.30	1.08	0.58	1.72	2.15	0	0	0	0.68	0	0.43	0.92	1.03	1.07	0
Li35	0	1.23	0.99	2.04	0	0	0	0	1.09	0	0	0	0.64	0	0.40	0	0.58	0.60	0
Li36	0	0	1.82	1.99	6.55	14.02	1.85	2.17	2.42	0	0	0	0	0	0	0	0.35	0.46	0
Li37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	0	0.38	0.34	0.58	0.65	0
Li38	0	0	0.39	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0	0.60	0	0.45	0.70	0.51	0.61	0
Li39	0	0	0.59	0	0.90	0	0	0	0.90	0	0	0	0	0	0.30	0	0.76	0.69	0
Li40	0	0	0.38	0	0	0	0	0	0.61	0	0	0	0	0	0.28	0	1.62	0.67	0
Li41	0	0	0	0	0	0	0	0	0.94	0	0	0	0	0	0	0	0.40	0.50	0
Li42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.59	0.39	0
Li43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52	0.42	0
Li44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	0.34	0
N1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.63	0	0.69	0	0.50	0.87	0
N2	0	0	0	1.13	1.61	0	0	1.85	1.10	0	0	0	1.45	0	1.40	0	2.51	2.23	0

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF		
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
N3	0	0	0.49	0	0	0	0.66	0.70	0.49	0	0	0	0	0	0	0	1.18	0	0
N4	0	0	0	0.77	0	0	0.68	0.67	0.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0.68	0
N5	0	1.15	0.39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0.34	2.44	0.35	0
N6	0	0	0.70	0	0	0	0	0.66	0.41	0	0	0	0.88	0	0.73	0	1.07	0.69	0
N7	0	0	0.59	0.76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.58	0.53	0.62	0.39	0
Ph1	0	6.78	9.57	9.72	8.04	16.01	13.50	10.48	6.30	0	0	7.29	7.84	0	6.95	5.13	6.83	4.40	0
Ph2	0	2.09	1.89	2.66	1.61	1.83	4.57	2.23	1.43	0	4.03	3.17	2.33	0	2.62	1.99	2.79	2.23	0
Ph3	0	5.08	7.25	7.84	6.35	10.22	12.89	6.40	4.37	0	0	3.37	11.79	0	11.48	4.50	7.56	8.72	0
Ph4	0	0	0.96	0.84	0.79	0.77	1.70	0.92	0.55	0	0	1.07	1.64	0	1.82	0.98	1.36	1.17	0
Ph5	0	1.41	1.18	1.95	1.26	0	2.79	1.57	0	0	0	0	2.31	0	2.39	0.91	1.20	2.72	0
Ps1	0	1.63	0.59	1.06	0.89	0	0.79	1.52	1.03	0	2.77	3.71	1.28	0	2.45	25.10	1.79	2.19	0
Ps2	0	0	0.77	1.02	0	0	0.80	0.62	0.41	0	0	2.35	0.92	0	1.21	1.03	0.84	0.78	0
Ps3	0	0	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0.82	0.62	0	0.44	0	0.54	0.57	0
Ps4	0	0	0.63	0.77	0	0	0	0.86	0.62	0	0	0.81	0.49	0	0.53	0	0.74	0.51	0
Ps5	0	0	0.63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.81	0	0.87	0	0.59	0.60	0
Ps6	0	0	0.49	0	1.18	0	0	0.95	0.67	0	0	0	0	0	0.28	0	0.33	0	0
U1	85.18	1.88	0.89	2.42	1.03	0	1.93	0	0.62	0	0	0	0	12.57	0	0	0	0	0
U2	0	0	0.60	0.90	0	0	0.60	0.62	0.48	0	0	0	0	0	0	0	0.58	0.82	0
U3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	0	0.49	0	0.61	0.61	0
U4	0	0	0.55	0	0	0	0	0	0	0	4.56	1.96	0.64	0	0.52	1.04	0.46	0.35	0

	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	FLF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SCF		
	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303	301	191	103	62	47	20	312	305	303
U5	0	0	0.63	0	1.15	0	0	1.49	1.03	0	0	0	0.75	0	0.74	0.75	1.99	1.21	0
U6	0	0	0	0	1.27	0	0	0	0.65	0	0	0	1.01	0	0.69	0	0.93	0.98	0
U7	0	24.42	7.83	8.61	26.63	0	11.19	28.96	35.52	0	0	0	0	0	0	0	1.28	0	0





1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 주요 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.