

Article

<https://doi.org/10.7850/jkso.2017.22.2.045>  
pISSN : 1226-2978

## 특성이 다른 GC 컬럼이 long chain alkyl diols (LCDs)의 정량 분석에 미치는 영향

갈종구<sup>1</sup> · 김정현<sup>2\*</sup> · 남승일<sup>2</sup> · 신경훈<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>한양대학교 해양융합과학과, <sup>2</sup>극지연구소 극지고환경연구부

## Effect of Different GC Columns on the Quantitative Analysis of Long Chain Alkyl Diols (LCDs)

JONG-KU GAL<sup>1</sup>, JUNG-HYUN KIM<sup>2\*</sup>, SEUNG-IL NAM<sup>2</sup> AND KYUNG-HOON SHIN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Hanyang University, Department of Marine Science and Convergent Technology, Ansan 15588, Korea

<sup>2</sup>Korea Polar Research Institute, Division of Polar Paleoenvironment, Incheon 21990, Korea

\*Corresponding author: [jhkim123@kopri.re.kr](mailto:jhkim123@kopri.re.kr), [shinkh@hanyang.ac.kr](mailto:shinkh@hanyang.ac.kr)

Editor Kim Seung Kyu

Received 1 February 2017; Revised 23 March 2017; Accepted 24 March 2017

### ABSTRACT

Long chain alkyl diols (LCDs)은 다양한 해양 환경 퇴적물에서 관측되고 있다. Rampen *et al.* (2012)은 해양 표층 퇴적물에서 분석된 LCDs 중 C<sub>30</sub> 1,15-diol, C<sub>28</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,13-diol를 이용하여 Long chain Diol Index (LDI)라는 고수온 프록시를 제시하였다. 일반적으로 LCDs의 정성 및 정량 분석은 CP-Sil5CB와 DB-5ms 컬럼을 사용해 GC-MS를 주 기반으로 한다. 본 연구에서는 서로 다른 해양 환경(동해 및 서북극해)에서 획득한 해양 퇴적물을 활용하여 특성이 다른 세가지 GC 컬럼(CP-Sil5CB, HP-5ms, DB-5)이 LCDs의 정량 분석에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구를 통해 일반적으로 CP-Sil5CB로 분석된 농도 결과가 HP-5ms와 DB-5로 분석된 농도 결과와 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 확인되었다. 하지만 LDI로 복원된 표층수온의 컬럼 간 편차는 동해 퇴적물의 경우 0.1-0.2°C, 서북극해 퇴적물의 경우 0.2-0.7°C로 LDI의 calibration error 범위( $\pm 1 \sigma$ ) 보다 작았다. 결론적으로 본 연구는 컬럼에 따라 LCDs의 정량 결과는 현저한 차이를 보일 수 있지만, LDI 프록시 값에 미치는 영향은 상대적으로 미비함을 보여 주었다. 따라서 LDI 프록시를 활용한 동해 및 서북극 해양 퇴적물의 고수온 복원에 특성이 다른 컬럼을 사용 할 수 있음을 시사하였다.

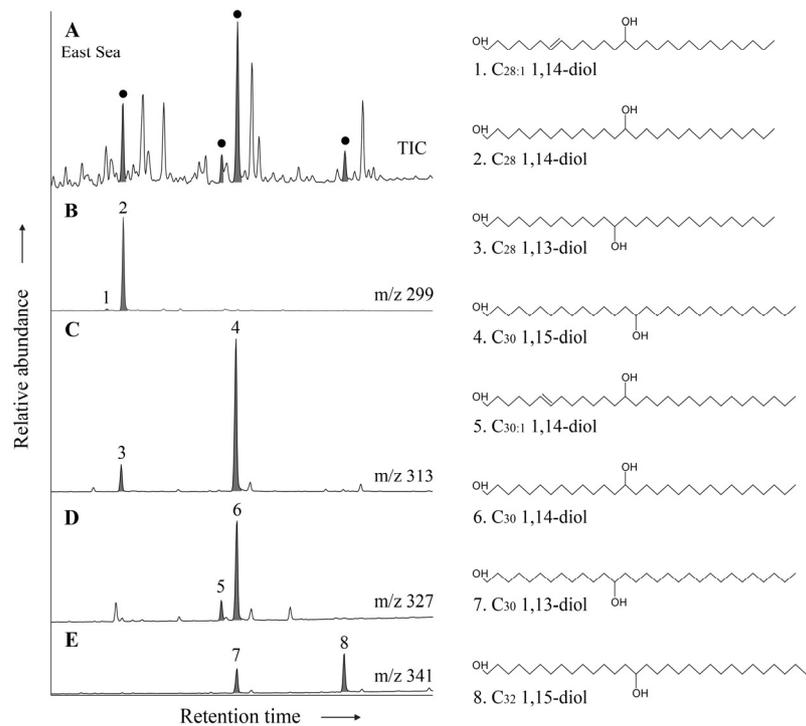
Long chain alkyl diols (LCDs) have been reported in sediments from various marine environments. Rampen *et al.* (2012) introduced the paleo-sea surface temperature (SST) proxy, Long chain Diol Index (LDI) based on the relative abundance of C<sub>30</sub> 1,15-diol, C<sub>28</sub> 1,13-diol, and C<sub>30</sub> 1,13-diol. In general, CP-Sil5CB and DB-5ms columns have been used for the quantitative and qualitative analysis of LCDs with a GC-MS. In this study, we examined the effect of three different columns (CP-Sil5CB, HP-5ms and DB-5) on the quantitative analysis of LCDs using marine sediments from the East Sea of Korea and the western Arctic Ocean. In general, our study showed that the results of CP-Sil5CB differed significantly from those of HP-5ms and DB-5. However, the differences of the LDI-derived SSTs among three columns were 0.1-0.2°C for the East Sea and 0.2-0.7°C for the western Arctic Ocean, which were well within the calibration error range ( $\pm 1 \sigma$ ). Accordingly, our study showed that the use of different columns resulted in significant differences of LCDs concentrations, but its effect on the LDI was relatively insignificant. Therefore, it appears that the different columns can be used for the paleo-SST reconstruction in the East Sea and the western Arctic Ocean using the LDI proxy.

**Keywords:** Long-chain diols, Long chain diol index, Paleo sea surface temperature, East Sea of Korea, Western Arctic Ocean

### 1. 서 론

전 지구의 해양 퇴적물에서 널리 관측되고 있는 long chain alkyl diols (LCDs)은 De Leeuw *et al.* (1981)에 의해 흑해 (Black Sea) 퇴적물에서 처음 보고되었다. 지금까지 C<sub>24</sub>에서 C<sub>36</sub>의 사슬 길이를 가진 많은 종류의 LCDs가 보고되었으며, 두

개의 OH기가 C<sub>1</sub>과 중간 고리 사슬에 위치 하는 알킬 사슬로, 중간 고리 사슬 OH기 위치는 C<sub>11</sub>과 C<sub>19</sub>사이에서 변화한다(e.g. Versteegh *et al.*, 1997). 일반적으로 해양 퇴적물에서는 C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,13-diols, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,14-diols과 C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub> 1,15-diols이 검출 된다(Fig. 1). 이 중 C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,13-diols 그리고 C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub> 1,15-diols은 배양된 해양 Eustigmatophyte 조류에서 보고되었다(e.g. Volkman *et al.*, 1992; Versteegh *et al.*, 1997; Rampen *et al.*, 2014). 그러나 Eustigmatophyte 조류는 해양환경에서 거의 보고 되고 있지 않기 때문에, 해양 환경에서 LCDs의 출처로서의 그들의 역할은 아직 명확하지 않다. 또한, 양식된 해양 Eustigmatophytes 조류에서의 LCDs 분포와 해양 퇴적물에서의 분포는 일치하지 않는다(Versteegh *et al.*, 1997).



**Fig. 1.** GC-MS base peak chromatograms obtained from the East Sea sediment (in the left panel) using the HP-5ms column: (A) total ion chromatogram (TIC) with the closed circles indicating the diol compounds and extracted ion chromatograms with (B) m/z 299, (C) m/z 313, (D) m/z 327, and (E) m/z 341. The structures of LCDs are shown in the right panel with the corresponding numbers indicated in the left panel.

Rampen *et al.* (2012)은 해양 표층 퇴적물에서 분석된 LCDs 중 C<sub>28</sub> 및 C<sub>30</sub> 1,13-diols의 농도가 표층 수온(sea surface temperatures: SSTs)과 강한 음의 상관 관계를 보이는 반면, C<sub>30</sub> 1,15-diol은 SSTs와 강한 양의 상관 관계를 보임을 보고하였다. 이는 이들 성분의 농도를 조절하는 주요 환경요인이 표층수온임을 시사한다. 이를 바탕으로 과거 해양 표층 수온을 복원하는 프록시로 Long chain Diol Index (LDI)가 다음과 같이 제시 되었다.

$$\text{Long chain Diol Index (LDI)} = \frac{[C_{30} 1,15]}{[C_{28} 1,13] + [C_{30} 1,13] + [C_{30} 1,15]} \quad (1)$$

$$\text{LDI} = 0.033 \times \text{SST} + 0.095 \quad (n = 162, R^2 = 0.969) \quad (2)$$

이 LDI 프록시는 콩고 (서아프리카) 강 하구에 인접한 남대서양에서 획득한 퇴적물 코어에 처음으로 적용되었다(Rampen *et al.*, 2012). 이 연구를 통해 복원된 지난 43,000년의 SST기록은 이 지역에서 알려진 기후 변화를 잘 반영 함으로써, LDI가 고수온 복원을 위한 프록시로서의 가능성이 있음을 보여주었다. 그 후, LDI는 다중 프록시 접근 방식의 한 일부로 고기후 연구에 점차 널리 이용되고 있다(예: Lopes dos Santos *et al.*, 2013). 그러나 LDI는 동해 및 서북극해에서 아직 그 사용 가능성이 검증된 바가 없다.

현재까지 보고된 LCDs 분석 방법은 GC-MS를 주 기반으로 한다. 현재까지 분석에 사용된 GC 컬럼은 CP-Sil5CB (e.g. Vesteegh *et al.*, 2000, Rampen *et al.*, 2012)와 DB-5ms (e.g. Atwood *et al.*, 2014)이다. 하지만 아직 LCDs의 단일 표준 물질이 없기 때문에 이들을 정확히 정량적으로 측정하는데 한계가 있다. 예를 들어 GC 컬럼 특성에 따라 LCDs 분리능력과 반응성 등에 차이가 있기 때문에 각기 다른 컬럼에서 얻은 LCDs 농도를 직접 비교하기는 어렵다. 그리고 이러한 LCDs 정량 분석 결과가 LDI 결과에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 연구가 아직 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 동해 및 서북극 해역에서 획득된 퇴적물을 활용하여 LCDs 분석 기법을 국내에 처음으로 확립하고, 서로 다른 두 해양환경에서의 LCDs 분포 특성을 비교 연구하고자 하였다. 본 연구에서는 세가지 서로 다른 GC 컬럼을 이용해 획득한 LCDs의 정량 값과 LDI 값을 비교 연구함으로써 우리나라 연근해와 서북극해에서 LDI를 이용한 표준수온 복원 연구가능성을 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 퇴적물 시료 채집

LCDs 분석을 위해 동해와 서북극 적치해에서 코어 퇴적물을 채집하였다. 동해 코어 퇴적물(ES14-BC01)은 극지연구소 쇠빙선인 아라온을 통해 동해(위도 N 37° 12.05', 경도 E 130° 25.09', 수심 2160 m)에서 박스형 채니기를 이용하여 2014년에 채집되었으며, 차후 아크릴 코어로 채집된 약 45 cm 깊이의 부시료를 모두 혼합하여 동해 퇴적물 표준 시료로 사용하였다. 서북극해 코어 퇴적물(ARA01B04MUC-01)은 아라온 북극 항해 중 적치해(위도 N 73° 44.10'; 경도 E 167° 0.25'; 수심 43 m)에서 멀티코어를 이용하여 약 18 cm 깊이의 퇴적물을 획득한 후 시료를 모두 혼합하여 서북극해 퇴적물 표준 시료로 사용하였다.

### 2.2 퇴적물 시료 추출 및 분리

동해와 서북극해 코어 퇴적물은 각각 동결건조 후 균질하게 분쇄하였으며, 450°C에서 4시간 동안 태워 둔 유리 병에 담아 냉동고(-20°C)에 보관하였다. LCDs 정량 측정을 위해 지질을 추출 전 약 1 g의 퇴적물에 내부표준물질(C<sub>22</sub> 7,16-diol, 10 µg/ml)을 10 µl 주입하였다. 총 지질은 dichloromethane:methanol(DCM:MeOH; 2:1, v:v, 3 ml)를 사용하여 초음파 파쇄기에 15분간 추출하였고 원심분리를 이용, 2500 rpm에서 2분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 이 과정을 2회 반복한 후, 모인 상등액은 질소 가스로 농축하였다. 추출된 총 지질의 분리 및 정제는 Rampen *et al.* (2012)의 방법에 따라, 150°C에서 2시간 동안 활성화된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 충전된 유리 피펫 컬럼을 사용하여 극성에 따라 3개의 fraction으로 분리하였다. Fraction 1은 hexane:DCM (9:1, v:v), fraction 2는 hexane:DCM (1:1, v:v), 그리고 fraction 3은 DCM:MeOH (1:1)을 사용하여 분리하였다. LCDs가 포함된 fraction 3은 질소 가스로 농축한 후, 20 µl 피리딘과 20 µl N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA)를 주입하고, 60°C에서 30분간 실릴화반응을 하였다. 주입하는 시료의 농도 조절이 필요한 경우 아세트산에틸을 추가로 사용하였다.

### 2.3 GC/MS 분석

LCDs 분석은 Agilent 7820A와 연결된 5977E 질량분석기를 이용하여 정성 및 정량 분석을 실시하였다. GC의 분석 조건은 Versteegh *et al.* (1997)의 방법을 따라 CP-Sil5CB (25 m 0.32 mm i.d., 0.12  $\mu$ m, Agilent), HP-5ms (30 m 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m, Agilent), 그리고 DB-5 (30 m 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m, Agilent)를 사용하여 분석을 실시하였다. 운반 기체로는 He 가스가 사용되었다. GC 승온 조건은 70°C에서 130°C까지 20°C/min의 비율로 온도를 상승 시켰고, 130°C에서 320°C까지 4°C/min의 비율로 온도를 높인 후 320°C에서 25분간 유지하였다. 질량분석기는 full scan 방식과 selected ion monitoring (SIM) 방식으로 동시분석을 하였다. Full scan에서는 50-550 m/z으로 분석하였고, mass spectrum을 이용한 정성분석은 de Leeuw *et al.* (1981)과 Versteegh *et al.* (1997)를 따랐다. 187, 299, 313, 327, 그리고 341 m/z로 SIM 모드 분석을 실시하였다. 이온화 에너지는 70 eV를 사용하였다. 검출된 LCDs의 농도는 각각의 피크 면적과 내부표준 물질의 비를 이용하여 반 정량화된 농도를 구하였다(Rodrigo-Gámiz *et al.*, 2015, 2016). 즉, LCDs의 농도는 내부표준 물질(C<sub>22</sub> 7,16-diol)의 상대비를 이용하였으며 농도계산을 위해 보정계수를 사용하였다. 보정계수는 full scan에서 C<sub>22</sub> 7,16-diol (m/z 187)과 C<sub>32</sub> 1,15-diol (m/z 341) ion count의 total ion count에 대한 기여도를 계산하여 구하였다. 보정계수 계산에 C<sub>32</sub> 1,15-diol을 사용한 이유는 동일한 시간대에 다른 화합물이 검출되지 않기 때문이다. C<sub>22</sub> 7,16-diol의 보정계수는 total ion count의 21.5%, LCDs는 11.6%로 사용하였다(c.f. Rodrigo-Gámiz *et al.*, 2015, 2016). 참고로, 본 연구에 사용한 동해와 서북극해 시료는 C<sub>32</sub> 1,15-diol 농도가 낮아 noise의 영향을 받기 때문에, 높은 LCDs 농도를 가진 시화호 퇴적물의 C<sub>32</sub> 1,15-diol 값을 사용하여 얻은 보정계수 값을 동해와 서북극해 시료에 적용하였다. C<sub>22</sub> 7,16-diol은 단일 물질이기 때문에 시료의 영향을 제외 하기 위해 blank run 데이터를 사용 하였다. 통계학적인 결과 비교를 위하여 각 컬럼당 LCDs 분석은 5회 이상 반복하였다.

### 2.4 Relative Retention time Index (RRI) 계산

분석 조건이 바뀌는 경우 같은 시료의 특정 화합물 머무름 시간이 변경된다. 따라서 각기 다른 컬럼으로 분석된 LCDs의 정성분석 정확도를 높이기 위하여 RRI를 계산하였다. 분석 시료의 RRI는 Van Den Dool and Kratz (1963)에 따라 다음과 같이 계산하였다.

$$RRI_X = (RT_X - RT_{C(n)\text{-alcohol}}) / (RT_{C(n+1)\text{-alcohol}} - RT_{C(n)\text{-alcohol}}) \times 100 + (n(C) \times 100)$$

X: target compound

RT: retention time

C<sub>(n)</sub>-alcohol : alcohol with n carbon atoms

C<sub>(n+1)</sub>-alcohol : alcohol with n+1 carbon atoms

n(C) : carbon atoms number of C<sub>(n)</sub>-alcohol

### 2.5 통계분석

분석결과의 차이 검증을 위해서 SPSS 통계 프로그램(IBM SPSS Statistics 21.0, IBM Corporation)을 사용해 비모수검정 (Mann-Whitney U)을 이용하였으며, p 값이 0.05 미만인 경우를 유의성이 있는 것으로 간주 하였다. 분석 결과는 평균  $\pm$  1 $\sigma$  표준편차로 표현하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 동해 및 서북극해 퇴적물에서 LCDs의 분포 특성

동해 및 서북극해 퇴적물에서 C<sub>28</sub> saturated diols (C<sub>28</sub> 1,13-diol, C<sub>28</sub> 1,14-diol), C<sub>30</sub> saturated diols (C<sub>30</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,14-diol, C<sub>30</sub> 1,15-diol), C<sub>32</sub> 1,15-diol과 unsaturated diols (C<sub>28:1</sub> 1,14-diol, C<sub>30:1</sub> 1,14-diol)이 검출되었다(Fig. 1). 3개의 각기 다른 컬럼으로 분석된 LCDs의 농도 및 평균값은 Table 1에 나타내었다. 각각의 LCD 화합물의 상대적 농도비는 Table 2에 나타내었다. 동해 퇴적물에서 분석된 LCDs는 C<sub>30</sub> 1,15-diol이 가장 높은 농도(평균 223.7 ± 40.6 ng/g dw; 농도비 0.43, n = 25)를 보였으며, 다음으로 C<sub>28</sub> 1,14-diol (평균 117.6 ± 18.8 ng/g dw; 농도비 0.23, n=25)과 C<sub>30</sub> 1,14-diol (평균 76.6 ± 15.1 ng/g dw; 농도비 0.15, n = 25)이 높은 농도를 보였다(Tables 1 and 2). C<sub>28</sub> 1,13-diol (평균 32.4 ± 5.5 ng/g dw; 농도비 0.06, n = 25)과 C<sub>30</sub> 1,13-diol (평균 25.6 ± 6.0 ng/g dw; 농도비 0.05, n = 25), C<sub>32</sub> 1,15-diol (평균 32.5 ± 8.5 ng/g dw; 농도비 0.06, n = 25)은 상대적으로 낮은 농도를 보였다(Tables 1 and 2). 서북극해 퇴적물 내의 LCDs 중 C<sub>30</sub> 1,14-diol (평균 48.9 ± 8.8 ng/g dw; 농도비 0.39, n = 20)과 C<sub>28</sub> 1,14-diol (평균 26.6 ± 4.5 ng/g dw; 농도비 0.21, n = 20)이 가장 높은 농도를 보였다(Tables 1 and 2). 서북극해 퇴적물에서 unsaturated diols (C<sub>28:1</sub> 1,14-diol (평균 1.7 ± 0.9 ng/g dw; 농도비 0.01, n = 20), C<sub>30:1</sub> 1,14-diol (평균 3.4 ± 1.0 ng/g dw; 농도비 0.03, n = 20))은 매우 낮은 농도를 나타낸다(Tables 1 and 2).

LCDs 중 LDI에 사용되는 diols들을 비교해 볼 때, 동해 퇴적물에서는 C<sub>30</sub> 1,15-diol의 농도가 C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,13-diol에 비해 높게 나타난 반면, 서북극해 퇴적물에서는 이와 반대로 C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,13-diol이 C<sub>30</sub> 1,15-diol 보다 높은 농도를 보였다(Fig. 2). 이는 C<sub>30</sub> 1,15-diol이 표층수온과 양의 상관관계를 보이고, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub> 1,13-diol은 표층수온과 음의 상관관계를 보인 기준 (Rampen *et al.*, 2012)의 연구 결과들과 일치한다. 즉 동해 퇴적물 시료가 획득된 해역의 평균 표층 수온은 약 22 ~ 25°C 정도로 서북극해 퇴적물이 획득된 해역(약 0 ~ 2°C)에 비해 높은 표층 수온을 보이기 때문에 동해퇴적물에서 C<sub>30</sub> 1,15-diol이 C<sub>30</sub> 1,13-diol에 비해 높은 농도를 보이는 것으로 보인다.

**Table 1.** Concentrations of individual LCDs analyzed in the East Sea and Arctic Ocean sediments using CP-Sil5CB, HP-5ms, and DB-5 columns.

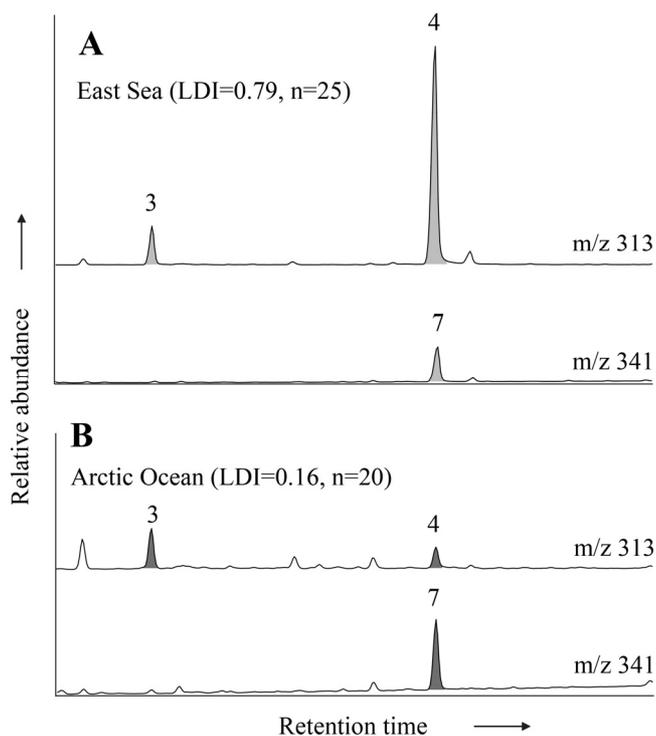
Sample name	GC column	No.	1. C <sub>28:1</sub>	2. C <sub>28</sub>	3. C <sub>28</sub>	4. C <sub>30</sub>	5. C <sub>30:1</sub>	6. C <sub>30</sub>	7. C <sub>30</sub>	8. C <sub>32</sub>
			1,14 (ng/g dw)	1,14 (ng/g dw)	1,13 (ng/g dw)	1,15 (ng/g dw)	1,14 (ng/g dw)	1,14 (ng/g dw)	1,13 (ng/g dw)	1,15 (ng/g dw)
East Sea (ES14-BC01)	CP-Sil5CB	6	3.1 ± 0.3	129.7 ± 14.6	35.6 ± 3.9	271.2 ± 14.0	8.5 ± 2.1	94.0 ± 6.3	32.8 ± 2.8	37.5 ± 7.2
	HP-5ms	13	2.4 ± 0.8	118.5 ± 19.6	32.7 ± 6.2	216.4 ± 37.1	11.6 ± 4.2	74.0 ± 13.8	24.6 ± 5.3	31.3 ± 10.2
	DB-5	6	2.2 ± 0.1	103.6 ± 12.2	28.6 ± 2.8	191.8 ± 18.2	10.9 ± 0.9	64.8 ± 6.8	20.7 ± 2.3	30.0 ± 2.7
	<b>Average</b>	<b>25</b>	<b>2.5 ± 0.7</b>	<b>117.6 ± 18.8</b>	<b>32.4 ± 5.5</b>	<b>223.7 ± 40.6</b>	<b>10.7 ± 3.4</b>	<b>76.6 ± 15.1</b>	<b>25.6 ± 6.0</b>	<b>32.5 ± 8.5</b>
Arctic Ocean (ARA01B04-MUC01)	CP-Sil5CB	6	2.7 ± 0.3	29.2 ± 2.8	11.5 ± 1.3	5.4 ± 0.5	2.7 ± 0.6	51.6 ± 5.3	19.7 ± 2.4	10.8 ± 1.9
	HP-5ms	9	1.1 ± 0.9	26.5 ± 5.6	10.4 ± 2.3	5.8 ± 1.4	3.8 ± 1.2	49.7 ± 12.1	18.3 ± 5.1	11.1 ± 3.7
	DB-5	5	1.5 ± 0.2	23.6 ± 1.1	9.0 ± 0.3	4.9 ± 0.1	3.4 ± 0.4	44.2 ± 1.4	16.0 ± 0.7	11.8 ± 0.5
	<b>Average</b>	<b>20</b>	<b>1.7 ± 0.9</b>	<b>26.6 ± 4.5</b>	<b>10.4 ± 1.9</b>	<b>5.5 ± 1.0</b>	<b>3.4 ± 1.0</b>	<b>48.9 ± 8.8</b>	<b>18.1 ± 3.8</b>	<b>11.2 ± 2.6</b>

**Table 2.** Fractional abundances of individual LCDs, LDI values and LDI-derived temperatures in the East Sea and Arctic Ocean sediments using three different columns (CP-Sil5CB, HP-5ms, and DB-5).

Sample name	GC column	No.	1. C <sub>28:1</sub> 1,14	2. C <sub>28</sub> 1,14	3. C <sub>28</sub> 1,13	4. C <sub>30</sub> 1,15	5. C <sub>30:1</sub> 1,14
East Sea (ES14-BC01)	CP-Sil5CB	6	0.005 ± 0.001	0.211 ± 0.007	0.058 ± 0.002	0.444 ± 0.015	0.014 ± 0.002
	HP-5ms	13	0.005 ± 0.001	0.232 ± 0.007	0.064 ± 0.002	0.424 ± 0.012	0.022 ± 0.005
	DB-5	6	0.005 ± 0.000	0.228 ± 0.008	0.063 ± 0.001	0.424 ± 0.008	0.024 ± 0.002
	<b>Average</b>	<b>25</b>	<b>0.005 ± 0.001</b>	<b>0.226 ± 0.011</b>	<b>0.062 ± 0.003</b>	<b>0.429 ± 0.014</b>	<b>0.021 ± 0.006</b>
Arctic Ocean (ARA01B04-MUC01)	CP-Sil5CB	6	0.020 ± 0.003	0.219 ± 0.004	0.086 ± 0.002	0.040 ± 0.001	0.020 ± 0.002
	HP-5ms	9	0.008 ± 0.006	0.211 ± 0.011	0.083 ± 0.004	0.046 ± 0.002	0.030 ± 0.003
	DB-5	5	0.013 ± 0.002	0.206 ± 0.006	0.079 ± 0.001	0.043 ± 0.001	0.030 ± 0.003
	<b>Average</b>	<b>20</b>	<b>0.013 ± 0.007</b>	<b>0.212 ± 0.009</b>	<b>0.083 ± 0.004</b>	<b>0.044 ± 0.003</b>	<b>0.027 ± 0.005</b>

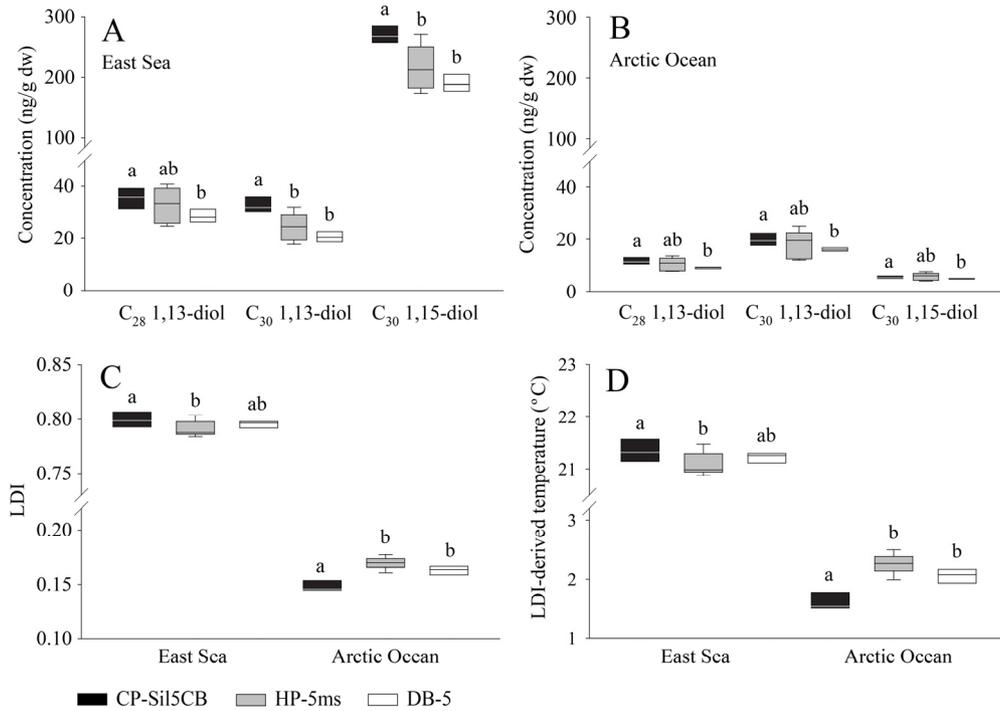
  

Sample name	GC column	No.	6. C <sub>30</sub> 1,14	7. C <sub>30</sub> 1,13	8. C <sub>32</sub> 1,15	LDI	LDI-derived SST (°C)
East Sea (ES14-BC01)	CP-Sil5CB	6	0.154±0.003	0.054 ± 0.001	0.061 ± 0.008	0.80 ± 0.01	21.3 ± 0.2
	HP-5ms	13	0.145±0.004	0.048 ± 0.003	0.060 ± 0.011	0.79 ± 0.01	21.1 ± 0.2
	DB-5	6	0.143±0.003	0.046 ± 0.001	0.067 ± 0.008	0.80 ± 0.00	21.2 ± 0.1
	<b>Average</b>	<b>25</b>	<b>0.146±0.006</b>	<b>0.049 ± 0.004</b>	<b>0.062 ± 0.010</b>	<b>0.79 ± 0.01</b>	<b>21.2 ± 0.2</b>
Arctic Ocean (ARA01B04-MUC01)	CP-Sil5CB	6	0.387±0.004	0.147 ± 0.002	0.080 ± 0.006	0.15 ± 0.00	1.6 ± 0.1
	HP-5ms	9	0.393±0.007	0.143 ± 0.006	0.086 ± 0.008	0.17 ± 0.01	2.3 ± 0.2
	DB-5	5	0.387±0.010	0.140 ± 0.004	0.103 ± 0.004	0.16 ± 0.00	2.1 ± 0.1
	<b>Average</b>	<b>20</b>	<b>0.389±0.007</b>	<b>0.144 ± 0.005</b>	<b>0.089 ± 0.011</b>	<b>0.16 ± 0.01</b>	<b>2.0 ± 0.3</b>

**Fig. 2.** Extracted ion chromatograms of m/z 313 and m/z 341 obtained from (A) the East Sea sediment and (B) the western Arctic Ocean sediment using the HP-5ms column. The numbers of LCDs are the same as in Fig. 1.

### 3.2 GC 컬럼에 따른 LCDs 농도 비교

본 연구에서는 서로 다른 컬럼 특성이 LCDs 농도 측정에 미치는 영향을 보기 위하여 현재 가장 보편적으로 쓰이고 있는 CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms 그리고 DB-5 컬럼으로부터 얻은 C<sub>28</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,15-diol의 농도 결과를 비교 하였다(Fig. 3(A), (B)). 동해 퇴적물에서 C<sub>28</sub> 1,13-diol의 농도는 CP-Sil5CB 컬럼(평균 35.6 ± 3.9 ng/g dw, n = 6)에서 분석된 결과가 HP-5ms(평균 32.7 ± 6.2 ng/g dw, n = 13)와 DB-5(평균 28.6 ± 2.8 ng/g dw, n = 6) 컬럼으로 분석된 결과에 비해 낮았다(Fig. 3(A)). CP-Sil5CB 분석결과와 HP-5ms 분석결과는 통계적으로 별다른 차이가 없었으며 HP-5ms 분석결과와 DB-5 분석결과 간에도 유의한 차이는 보이지 않았다. 하지만 CP-Sil5CB 분석결과와 DB-5 컬럼으로 분석된 농도는 유의한 차이를 보였다. C<sub>30</sub> 1,13-diol와 C<sub>30</sub> 1,15-diol의 농도도 CP-Sil5CB 분석결과가 HP-5ms와 DB-5 분석결과 보다 높았다(Fig. 3(A)). 통계학적으로도 CP-Sil5CB 분석 결과는 HP-5ms 그리고 DB-5 분석결과들과 유의한 차이를 나타냈다.



**Fig. 3.** Box plots showing the concentrations of C<sub>28</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,13-diol, and C<sub>30</sub> 1,15-diol in (A) the East Sea sediment, (B) the western Arctic Ocean sediment, (C) the LDI values and (D) LDI-derived temperatures calculated according to Rampen et al. (2012). The boxes indicate lower 25% and upper 75% percentile, and the bars lower 10% and upper 90% percentile. The solid lines in the box indicate the median value. Significant differences (p < 0.05) between each value were determined by the Mann-Whitney U test and indicated by different letters (a and b) on the top of the box plots.

CP-Sil5CB 컬럼으로 분석된 서북극해 퇴적물의 C<sub>28</sub> 1,13-diol (평균 11.5 ± 1.3 ng/g dw, n = 6)은 HP-5ms (평균 10.4 ± 2.3 ng/g dw, n = 9)와 DB-5 (평균 9.0 ± 0.3 ng/g dw, n = 5) 컬럼 분석결과에 비해 약간 높은 값을 보였다(Fig. 3(B)). 이러한 C<sub>28</sub> 1,13-diol 분석결과는 C<sub>30</sub> 1,13-diol과 C<sub>30</sub> 1,15-diol 분석결과에서도 유사하였다(Fig. 3(B)). 따라서 서북극해 퇴적물 분석결과 또한 동해 퇴적물 분석결과와 비슷하게 CP-Sil5CB 분석결과가 HP-5ms와 DB-5 분석결과 보다 대체적으로 높았다(Fig. 3(B)). 통계학적으로도 CP-Sil5CB 분석결과와 DB-5 분석결과 간의 차이는 유의한 것으로 나타났다.

GC 분석에서 물질의 반응은 컬럼, 승온 조건, 이온화 정도와 같은 분석 조건에 따라 변화한다. 본 연구에서는 다른 조건들을 동일하게 적용하였기 때문에 컬럼 차이가 물질의 반응을 결정하는 요인이었다. 즉 HP-5ms, DB-5 컬럼에서 분석된 결과보다 CP-Sil5CB 컬럼에서 분석된 농도가 높게 나타났던 것은 컬럼 내에서 LCDs와 내부표준물질의 반응이 각각 달랐기 때문인 것으로 판단된다. 만약 각각의 컬럼에서 LCDs의 반응이 동일 하였다면 CP-Sil5CB 컬럼에서 내부표준물질의 반응이 다른 컬럼에 비해 상대적으로 낮았던 것이다. 하지만 현재까지 LCDs에 대한 단일 표준 물질이 없기 때문에 LCDs의 정량은 내부표준물질과 반응이 동일하다는 가정하에 반정량화된 결과로 해석되어야 한다.

이러한 컬럼에 의한 분석결과 차이는 RRI에서도 나타났다(Table 3). C<sub>29</sub> 알코올과 C<sub>30</sub> 및 C<sub>31</sub> 알코올의 머무름 시간을 기준으로 C<sub>28:1</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30:1</sub>, C<sub>30</sub> diols의 RRI를 확인한 결과 C<sub>30</sub> diol을 제외한 다른 LCDs는 CP-Sil5CB 컬럼과 다른 컬럼(HP-5ms, DB-5) 분석결과에서 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(Mann-Whitney U test, < 0.05). HP-5ms와 DB-5 컬럼 내부는 (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane으로 코팅(0.25 μm)되어 있는 반면, CP-Sil5CB 컬럼은 100% dimethylpolysiloxane (0.12 μm)으로 코팅되어 있다. 따라서 컬럼 내부에 코팅된 충전물의 차이가 분석 결과에 영향을 준 것으로 보인다.

**Table 3.** Relative retention index of the C<sub>28</sub> and C<sub>30</sub> diols based on the *n*-alcohol retention time using the CP-Sil5CB, HP-5ms, and DB-5 columns. Significant differences ( $p < 0.05$ ) between each value were determined by the Mann-Whitney U test and indicated by different letters (a, b and c).

GC column	C <sub>28:1</sub> diol	C <sub>28</sub> diols	C <sub>30:1</sub> diol	C <sub>30</sub> diols
CP-Sil5CB	<sup>a</sup> 2954±0	<sup>a</sup> 2980 ±1	<sup>a</sup> 3142 ±0	<sup>a</sup> 3175±0
HP-5ms	<sup>b</sup> 2939±0	<sup>b</sup> 2967±1	<sup>b</sup> 3135±1	<sup>b</sup> 3162±1
DB-5	<sup>c</sup> 2938±1	<sup>b</sup> 2965±3	<sup>b</sup> 3134±2	<sup>c</sup> 3156±3

### 3.3 GC 컬럼에 따른 Long chain Diol Index (LDI) 값 비교

동해 퇴적물에서 CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms 및 DB-5 컬럼으로 분석된 결과를 통해 계산된 LDI 평균 값은 각각 0.80 ± 0.01 (n = 6), 0.79 ± 0.01 (n = 13), 0.80 ± 0.00 (n = 6)으로 유사한 결과를 보였다(Fig. 3(C)). 서북극해 퇴적물도 CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms 및 DB-5 컬럼에서 각각 0.15 ± 0.00 (n = 6), 0.17 ± 0.01 (n = 9), 0.16 ± 0.00 (n = 5)으로 유사한 값을 나타냈다. 종합적으로 동해 퇴적물에서 얻은 평균 LDI 값(0.79 ± 0.01, n = 25)은 서북극해 퇴적물의 LDI 값(평균 0.16 ± 0.01, n = 20)에 비해 높은 값을 나타냈다(Fig. 3(C)). LDI 값 분포도(Fig. 3(C))가 LCDs 농도 분포도(Fig. 3(A), (B))에 비해 좁은 것이 주목할 만하다. 하지만 계산 결과의 분포 범위가 좁기 때문에 세 컬럼에서 계산된 LDI 평균 값들이 작은 차이를 보임에도 불구하고 통계적으로는 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

동해 퇴적물에서 계산된 LDI로 복원된 표층수온(LDI-derived SST)은 CP-Sil5CB, HP-5ms, 및 DB-5 컬럼에서 각각 21.3 ± 0.2°C (n = 6), 21.1 ± 0.2°C (n = 13), 21.2 ± 0.1°C (n = 6)로 유사한 값을 보였다(Fig. 3(D)). 하지만 LDI와 마찬가지로 복원된 표층수온 편차가 0.1-0.2°C임에도 불구하고 HP-5ms와 CP-Sil5CB 컬럼 분석 결과들은 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다. 서북극해 퇴적물에서 복원된 표층수온도 CP-Sil5CB 컬럼에서 분석된 결과(평균 1.6 ± 0.2°C, n = 6)가 다른 두 컬럼 분석결과(평균 2.3 ± 0.2°C, n = 9; 2.1 ± 0.1°C, n = 5)에 비해 낮게 나타났으며, 통계적으로도 유의한 차이를 나타냈다(Fig. 3(D)). 서북극해 퇴적물에서 복원된 표층수온 편차는 0.2-0.7°C로 동해 퇴적물의 편차(0.1-0.2°C) 보다 약간 크다. 유의해야 할 점은 각 컬럼을 통해 복원된 LDI 표층수온의 결과가 통계적으로 유의한 차이를 나타냈음에도 불구하고, 각 컬럼간의 분석 결과 차이는 LDI의 calibration error 범위 내라는 것이다(± 1σ, Rampen *et al.*, 2012).

동해에서 복원된 표층수온(평균 21.2°C, n = 25)은 같은 지역에서의 관측자료(1976~2011년 연평균 표층 수온 17.0°C, 한국해양자료센터, <http://kodc.nifs.go.kr>)에 비해 약 4°C 가량 높은 온도를 보였으며, 서북극해 퇴적물에서 복원(2.0°C, n = 20)된 온도는 같은 해역에서의 관측자료(1871~2010년 연평균 수온 -1.1°C, <http://apdrc.soest.hawaii.edu>)에 비해 약 3°C 정도 높은 온도를 보였다. 이는 본 연구에서 충분한 실험실 표준 퇴적물(lab sediment standard) 시료 획득을 위해 코어 퇴적물(i.e. 동해 코어 퇴적물, 0-45 cm; 서북극해 코어 퇴적물, 0-18 cm)을 혼합하였기 때문에 현장 관측수온과 LDI로 복원된 수온의 직접 비교는 어렵기 때문이다. 또한 두 해역에서 획득된 퇴적물 코어는 퇴적물에 따라 수십 년이나 수백 년 동안 퇴적되었기 때문에 현재의 표층수온 실측자료와 비교하는데 여전히 여러 가지 문제가 남아 있다. 그럼에도 불구하고 두 해역에서 복원된 LCD-derived SSTs의 차이는 해역 간의 수온 차이를 잘 반영한 결과로 사료된다.

또한 주목할 만한 점은 CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms 및 DB-5 컬럼의 LDI 결과는 동해 퇴적물보다 서북극해 퇴적물에서 더 뚜렷한 차이를 보인다는 점이다. 본 연구에서는 동해와 서북극해 퇴적물에서 비슷한 양(약 1 g)을 추출하였고, 분리 및 정제 과정 후 동일한 농도(100 ml)로 농축하여 같은 양(1 ml)을 GC-MS에 주입하였다. 하지만 동해와 서북극해 퇴적물에서 총 유기탄소 함량은 각각 평균 2.1, 2.1 wt.%로 유사한 값을 보임에도 불구하고 C<sub>28</sub> 1,13-diol과 C<sub>30</sub> 1,13-, 1,15-diols의 농도는 약 3~10배 정도의 차이를 보인다(Fig. 3(A), (B)). 따라서 GC-MS로 주입된 C<sub>28</sub> 1,13-diol, C<sub>30</sub> 1,13-diol, 1,15-diol의 양을 계산하면 동해 퇴적물 시료의 경우는 각각 0.92 ± 0.76 ng/ml, 0.71 ± 0.58 ng/ml, 6.11 ± 4.90 ng/ml, 서북극해 퇴적물의 경우는 각각 0.25 ± 0.24 ng/ml, 0.44 ± 0.43 ng/ml, 0.14 ± 0.14 ng/ml이다. 그러므로 본 연구결과에 의하면 동일 분석 조건 일 경우, LCDs 농도가 낮은 서북극해 퇴적물에서 보다 정확한 분석을 위해서는 동해 퇴적물 보다 약 5배 이상 많은 양의 퇴적물을 추출해서 분석해야 함을 시사한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 국내에서 최초로 동해 및 서북극 해역에서 획득한 퇴적물을 이용하여 LCDs 분석 기법을 확립하였고, 각 연구 해역에서 LDI의 고수온 복원 프로시 활용가능성에 대해 검토하였다. 동해와 서북극해 퇴적물에서 C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub> diols의 검출을 확인하였으며, unsaturated- 및 saturated diols의 검출도 확인하였다. CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms, DB-5 컬럼을 이용한 분석결과에 의하면 세 컬럼에서 분석된 농도 결과 사이에 통계적으로 유의한 차이가 보였다. 이러한 차이는 컬럼 내부에 코팅된 충전물의 차이 때문인 것으로 추측된다. LDI로 복원된 수온에서도 CP-Sil5CB 컬럼과 HP-5ms, DB-5 컬럼 간에 차이를 나타냈다. 그러나 그 차이는 농도의 차이에 비해 작았으며, 복원된 수온은 LDI의 calibration error 보다 낮았다. 동해 및 서북극해 퇴적물에서 LDI는 각각 평균 0.79와 0.16으로 동해퇴적물에서 뚜렷하게 높은 값을 나타냈다. 이를 통해 복원된 수온은 각각 평균 17°C와 -1°C로 퇴적물이 획득된 두 해역의 서로 다른 환경을 고려했을 때 타당한 온도 편차로 보인다. 그러나 복원된 값들과 실제 관측된 수온 값과의 비교는 분석시료 특성상 어렵다. 본 연구결과는 컬럼에 따라 LCDs의 정량 결과는 큰 차이를 보일 수 있지만 LDI 프로시 값에 미치는 영향은 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 따라서 LDI 프로시를 활용한 동해 및 서북극해 퇴적물의 고수온 복원에 특성이 다른 컬럼을 사용 할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구의 LCDs 분석에 많은 도움을 준 한양대학교 해양융합과학과 이동헌에게 감사를 표하며 본 논문을 심사해 주시고 좋은 제언을 해주신 두 분의 심사위원께 감사드린다. 이 연구는 2016년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원(동해

심층해수 및 물질 순환 기작 규명, 20160400)과 극지연구소에서 수행하는 연구정책 지원과제 "척치해 및 로스해에서 활용 가능한 고해빙 프록시 개발 및 검증(PE16490)", 그리고 2016년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단 해양극지기초 원천기술사업의 지원을 받아 수행된 연구 사업(2015M1A5A1037243)으로부터 연구비를 지원받아 수행하였다.

## 참고문헌(References)

- Atwood, A.R., J.K. Volkman and J.P. Sachs. 2014. Characterization of unusual sterols and long chain diols, triols, keto-ols and n-alkenols in El Junco Lake, Galápagos. *Org. Geochem.*, **66**: 80-89.
- Brassell, S.C., G. Eglinton, U. Marlowe and M. S. Pflaumann. 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature.*, **320**: 129-133.
- de Bar, M.W., D.J.C. Dorhout, E.C. Hopmans, S.W. Rampen, J.S. Sinninghe Damsté and S. Schouten, 2016. Constraints on the application of long chain diol proxies in the Iberian Atlantic margin. *Org. Geochem.*, **101**: 184-195.
- de Leeuw, J.W., W.I.C. Rijpstra, P.A. Schenck and J.K. Volkman, 1983. Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit I sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **47**: 455-465.
- de Leeuw, J.W.W. Irene, C. Rijpstra and P.A. Schenck, 1981. The occurrence and identification of C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub> and C<sub>32</sub> alkan-1, 15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **45**: 2281-2285.
- Freeman, K.H. and S.G. Wakeham, 1992. Variations in the distributions and isotopic composition of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Org. Geochem.*, **19**: 277-285.
- Hinrichs, K.U., R.R. Schneider, P.J. Müller and J. Rullkötter, 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Org. Geochem.*, **30**: 341-366.
- Ho, S.L. and T. Laepple, 2015. Glacial cooling as inferred from marine temperature proxies TEXH86 and UK'37. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **409**: 15-22.
- Hopmans, E.C., J.W. Weijers, E. Schefuß, L. Herfort, J.S. Sinninghe Damsté and S. Schouten, 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**: 107-116.
- Kim, J.-H., J. van der Meer, S. Schouten, P. Helmke, V. Willmott, F. Sangiorgi, N. Koç, E.C. Hopmans and J.S.S. Damsté, 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **74**: 4639-4654.
- Lopes dos Santos, R.A., M.I. Spooner, T.T. Barrows, P. De Deckker, J.S. Sinninghe Damsté and S. Schouten, 2013. Comparison of organic (U<sup>K</sup><sub>37</sub>, TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>, LDI) and faunal proxies (foraminiferal assemblages) for reconstruction of late Quaternary sea surface temperature variability from offshore southeastern Australia. *Paleoceanography.*, **28**: 377-387.
- Park, K.-A. and K.-R. Kim, 2010. Unprecedented coastal upwelling in the East/Japan Sea and linkage to long-term large-scale variations. *Geophys. Res. Lett.*, **37**: L09603.
- Polyak, L., S.T. Belt, P. Cabedo-Sanz, M. Yamamoto, and Y.-H. Park, 2016. Holocene sea-ice conditions and circulation at the Chukchi-Alaskan margin, Arctic Ocean, inferred from biomarker proxies. *The Holocene.*, **26**: 1810-1821.
- Prahl, F.G. and S.G. Wakeham, 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature.*, **330**: 367-369.
- Rampen, S.W., M. Datema, M. Rodrigo-Gámiz, S. Schouten, G.J. Reichert, and J.S. Sinninghe Damsté, 2014. Sources and proxy potential of long chain alkyl diols in lacustrine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **144**: 59-71.
- Rampen, S.W., S. Schouten, S.G. Wakeham and J.S. Sinninghe Damsté, 2007. Seasonal and spatial variation in the sources and fluxes of long chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanooates in the Arabian Sea. *Org. Geochem.*, **38**: 165-179.
- Rampen, S.W., V. Willmott, J.H. Kim, M. Rodrigo-Gámiz, E. Uliana, G. Mollenhauer, E. Schefuß, J.S.S. Damsté and S.

- Schouten, 2014. Evaluation of long chain 1,14-alkyl diols in marine sediments as indicators for upwelling and temperature. *Org. Geochem.*, **76**: 39-47.
- Rampen, S.W., V. Willmott, J.-H. Kim, E. Uliana, G. Mollenhauer, E. Schefuß, J.S. Sinninghe Damsté and S. Schouten, 2012. Long chain 1,13- and 1,15-diols as a potential proxy for palaeotemperature reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **84**: 204-216.
- Rodrigo-Gámiz, M., S.W. Rampen, H. de Haas, M. Baas, S. Schouten and J.S. Sinninghe Damsté, 2015. Constraints on the applicability of the organic temperature proxies  $U^{K'}$ ,  $TEX_{86}$  and LDI in the subpolar region around Iceland. *Biogeosciences Discuss.*, **12**: 1113-1153.
- Rodrigo-gámiz, M., S.W. Rampen, S. Schouten and J.S. Sinninghe. 2016. The impact of oxic degradation on long chain alkyl diol distributions in Arabian Sea surface sediments. *Org. Geochem.*, **100**: 1-9.
- Schouten, S., E.C. Hopmans, and E. Schefuß, 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **204**: 265-274.
- Sinninghe Damsté, J.S., S. Rampen, W. Irene, C. Rijpstra, B. Abbas, G. Muyzer, and S. Schouten, 2003. A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanoates widely occurring in quaternary marine sediments: indicators for high-nutrient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **67**: 1339-1348.
- Sun, M.Y., L. Zou, J. Dai, H. Ding, R.A. Culp and M.I. Scranton, 2004. Molecular carbon isotopic fractionation of algal lipids during decomposition in natural oxic and anoxic seawaters. *Org. Geochem.*, **35**: 895-908.
- Van Den Dool, H. and P.D. Kratz, 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. *J. Chromatogr. A.*, **11**: 463-471.
- Versteegh, G.J.M., H.-J. Bosch and J.W. De Leeuw, 1997. Potential palaeoenvironmental information of C24 to C36 mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids; a critical review. *Org. Geochem.*, **27**: 1-13.
- Versteegh, G.J.M., J.H.F. J. Ansen, J.W.D.E.L. Eeuw and R.R.S. Chneider, 2000. Mid-chain diols and keto-ols in SE Atlantic sediments: A new tool for tracing past sea surface water masses? *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **64**: 1879-1892.
- Volkman, J.K., S.M. Barrett, G.A. Dunstan and S.W. Jeffrey, 1992. C<sub>30</sub>-C<sub>32</sub> alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae. *Org. Geochem.*, **18**: 131-138.
- Walsh, E.M., A.E. Ingalls and R.G. Keil, 2008. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island fjords and the Vancouver-Washington Margin: A multiproxy approach using  $\delta^{13}C_{org}$ , lignin phenols, and the ether lipid BIT index. *Limnol. Oceanogr.*, **53**: 1054-1063.
- Willmott, V., S.W. Rampen, E. Domack, M. Canals, J.S. Sinninghe Damsté and S. Schouten, 2009. Holocene changes in Proboscia diatom productivity in shelf waters of the north-western Antarctic Peninsula. *Antarct. Sci.*, **22**(1): 3-10.
- Xing, L., J.P. Sachs, W. Gao, S. Tao, X. Zhao, L. Li, Y. Liu and M. Zhao, 2015.  $TEX_{86}$  paleothermometer as an indication of bottom water temperature in the Yellow Sea. *Org. Geochem.*, **86**: 19-31.
- Yamamoto, M., A. Shimamoto, T. Fukuhara, H. Naraoka, Y. Tanaka and A. Nishimura, 2007. Seasonal and depth variations in molecular and isotopic alkenone composition of sinking particles from the western North Pacific. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, **54**: 1571-1592.
- Zell, C., J.-H. Kim, P. Moreira-Turcq, G. Abril, E.C. Hopmans, M.-P. Bonnet, R. Lima Sobrinho and J.S. Sinninghe Damsté, 2013. Disentangling the origins of branched tetraether lipids and crenarchaeol in the lower Amazon River: Implications for GDGT-based proxies. *Limnol. Oceanogr.*, **58**: 343-353.