



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

2018년 2월
석사학위 논문

안면도지역에서 장기간 측정된 $PM_{2.5}$
내 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)의
온도별 분포 특성

조선대학교 대학원

환경공학과

장 유 운

안면도지역에서 장기간 측정한 $PM_{2.5}$
내 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)의
온도별 분포 특성

Characteristics of temperature-resolved organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) fractions in $PM_{2.5}$ based on long-term observation at Anmyeon Island in Korea

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

환경공학과

장 유 운

안면도지역에서 장기간 측정한 $PM_{2.5}$
내 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)의
온도별 분포 특성

지도교수 이 지 이

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

장 유 운

장유운의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>이 인 화 (인)</u>
위 원	조선대학교	교수	<u>류 설 (인)</u>
위 원	조선대학교	교수	<u>이 지 이 (인)</u>

2017년 11월

조선대학교 대학원

Contents

Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
I. 서론	1
1. 이론적 배경	1
1) 대기 먼지 (Particulate Matter, PM)의 물리화학적 특성	1
2) 대기 먼지 내 탄소성분들의 물리화학적 특성	3
(1) 유기탄소(Organic carbon, OC)와 원소탄소(Elemental carbon, EC) 3	
(2) 그 외 탄소성분들	11
① 수용성 유기탄소(Water Soluble Organic Carbon, WSOC)와 불용성 유기탄소(Water Insoluble Organic Carbon, WISOC)	11
② HULIS-C (Humic like substance-carbon)	13
③ 개별 유기성분 (Individual organic compounds)	14
2. 연구 목적	16
II. 연구 방법	17
1. 시료채취 장소	17
2. 시료채취 기간 및 방법	19
3. 시료 분석 방법	21
1) OC와 EC 분석 방법	21
2) WSOC와 WISOC, HULIS-C 분석 방법	23
3) 개별 유기성분 분석 방법	26
III. 결과 및 고찰	31
1. OC와 EC의 온도별 분포 특성	31

1) 연간 농도 분포	31
2) 계절별 분포 특성	33
3) 일별 분포 특성	35
2. OP의 계절별 특성	37
1) OC와 EC를 구분하는 스플릿 위치와 종류	37
2) OP의 계절별 스플릿 위치와 특성	43
3. 공기계 이동에 따른 OP의 특성 파악	45
1) 역궤적 분석 (Backward trajectory analysis)	45
4. OP와 탄소성분 및 개별 유기성분과의 상관성	47
1) 상관분석 (Correlation analysis)	47
2) 주성분분석 (Principal component analysis)	51
IV. 결론	53
【참고문헌】	54
【부록】	63
【감사의 글】	96

List of Tables

Table 1. OC and EC concentrations in PM _{2.5} at various other sites in Asia	7
Table 2. Characteristics of NIOSH and IMPROVE methods	9
Table 3. Sampling date and meteorological data	20
Table 4. Quality assurance and quality control (QA/QC) of OC and EC	22
Table 5. QA/QC of organic speciation by GC-MS	28
Table 6. Split point distribution of OC and EC by optical definition	39
Table 7. Correlation of OP with other carbon fractions and organic compounds in summer	49
Table 8. Correlation of OP with other carbon fractions and organic compounds during fall, winter and spring	50
Table 9. Principal component analysis of OP with other carbon fractions and organic compounds	52

List of Figures

Fig. 1. General chemical composition of $PM_{2.5}$	2
Fig. 2. Thermogram of temperature-resolved OC and EC fractions analyzed by NIOSH method	8
Fig. 3. Abundances (mass fraction of total carbon) of eight thermally-derived carbon fractions in ambient and source samples	10
Fig. 4. Location of sampling site at Anmyeon Island	18
Fig. 5. WSOC and HULIS-C analysis	25
Fig. 6. Process of organic speciation by GC-MS	27
Fig. 7. Annual distribution of temperature-resolved (a) OC fractions, (b) EC fractions in $PM_{2.5}$	32
Fig. 8. Seasonal variation of temperature resolved (a) OC fractions, (b) EC fractions in $PM_{2.5}$	34
Fig. 9. Daily variation of temperature-resolved (a) OC fractions, (b) EC fractions in $PM_{2.5}$	36
Fig. 10. Four cases of split of OC and EC by optical definition.	38
Fig. 11. Seasonal distribution of split frequency of OC and EC by optical definition	44
Fig. 12. Backward trajectory analysis when split of OC and EC (by optical definition) were occurred in OC4 region	46

ABSTRACT

Characteristics of temperature-resolved organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) fractions in $PM_{2.5}$ based on long-term observation at Anmyeon Island in Korea

Chang Yu Woon

Advisor : Prof. Lee Ji y, Ph.D.

Department of Environmental Engineering

Graduate School of Chosun University

Carbonaceous aerosols in $PM_{2.5}$ (Particulate matter less than $2.5 \mu m$ in aerodynamic diameter) plays an important role in the atmosphere relating to regional and global climate change, visibility reductions and adverse health effects. Carbon fractions can be classified as organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) by thermal-optical definition.

Two major protocols for thermal-optical methods to classify OC and EC have been applied to atmospheric $PM_{2.5}$, one is the IMPROVE protocol and the other is the NIOSH protocol. In the NIOSH protocol, OC can be divided by four OC fractions (OC1, OC2, OC3, and OC4 in a helium atmosphere at $310^\circ C$, $475^\circ C$, $615^\circ C$, and $870^\circ C$, respectively) and organic pyrolysis carbon (OP) was determined when transmitted laser light attained its original intensity after oxygen was added to the combustion atmosphere. And EC can be divided by six EC fractions (EC1, EC2, EC3, EC4, EC5 and EC6 in a 2% oxygen/98% helium atmosphere at $550^\circ C$, $625^\circ C$, $700^\circ C$, $775^\circ C$, $850^\circ C$ and $870^\circ C$, respectively). The NIOSH protocol defined OC as $OC1 +$

OC2 + OC3 + OC4 + OP and EC as EC1 + EC2 + EC3 + EC4 + EC5 + EC6 – OP, respectively.

In this study, routine measurements of OC and EC with other carbon fractions and organic speciations during two years were carried out at Anmyeon Island which is a background area in Korea to understand the characteristics of carbon fractions in PM_{2.5}, especially, the temperature-resolved OC and EC concentrations. Sampling was performed on every sixth day and a total of 117 samples were obtained during June 2015 and May 2017 using high volume air sampler with pre-baked quartz fiber filter. OC and EC were analysed using the TOT (Thermal optical transmittance) method of NIOSH protocol. Among temperature-resolved OC and EC fractions, we found that OP had distinct seasonal characteristics. OP concentrations decreased in summer, while, increased in fall. The split points by the transmission correction between OC and EC had four different characteristics during the sampling period. Among four split point, the case of split in OC4 fraction were frequently occurred in the summer samples. It can be explained by the high oxidation a conditions in the atmosphere during summer. OP has strong correlation with HULIS-C ($r=0.72$, $P<.01$), while weak correlation Levoglucosan ($r=0.33$, $P<.01$) in summer. But in the other season (fall, winter and spring), OP has strong correlation with HULIS-C ($r=0.92$, $P<.01$) and Levoglucosan ($r=0.68$, $P<.01$). When principle component analysis was applied to OP and other carbonaceous fractions, OP was extracted in the factor-1 with 28% of total variance (83%) HULIS-C and Levoglucosan which are indicators of biomass burning were also loaded with OP in factor-1. It suggests that OP might be related to the biomass burning.

I. 서론

1. 이론적 배경

1) 대기 먼지 (Particulate Matter, PM)의 물리화학적 특성

대기 먼지는 공기 중에 떠 있는 고체 또는 액체 상태의 작은 입자로 에어로졸이라고도 한다. 대기 먼지는 공기역학적 직경 $0.001\mu\text{m}$ 에서 $100\mu\text{m}$ 로 다양한 크기를 가지고 있으며 $50\mu\text{m}$ 이하의 크기를 가지는 먼지를 총 부유분진 (Total suspended particles, TSP), $10\mu\text{m}$ 이하의 크기를 미세먼지 (Particulate matter less than $10\mu\text{m}$ in aerodynamic diameter, PM_{10}), $2.5\mu\text{m}$ 이하의 크기를 초미세먼지 (Particulate matter less than $2.5\mu\text{m}$ in aerodynamic diameter, $\text{PM}_{2.5}$)로 분류한다(Kim, 2006). $\text{PM}_{2.5}$ 는 입자직경이 매우 작아 폐포 속에 깊게 침투하여 인체 내에서 더 큰 피해를 입히며, PM_{10} 에 비해 대기 중에서 제거가 어렵고 체류시간이 길어 여러 가지 반응에 의해 변환되며 환경학적으로 피해를 일으킨다. 또한, 대기 먼지는 크기에 따라 생성원인이 다를 수 있으며, $2.5\mu\text{m}$ 보다 큰 크기의 먼지는 주로 기계적인 작용에 의해 큰 먼지의 분쇄과정에서 발생하는 1차 오염 물질이고, $2.5\mu\text{m}$ 이하의 먼지는 대부분 대기 중 광화학 반응이나 화학적 변환 과정에 의해 생성된다고 보고되고 있다(Kim, 2006; Pandis et al., 1992). $\text{PM}_{2.5}$ 는 태양빛을 흡수 또는 산란시켜 태양복사강제력 (Radiative forcing)을 변화시켜 기후변화에 직접적인 영향을 끼치며, 구름응결핵 (Cloud condensation nuclei, CCN)으로 작용하는 등 기후변화에 간접적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Ghim et al., 2005; Poschl, 2005; Schlesinger and Cassee, 2003; Mysliwiec and Kleeman, 2002; IPCC, 1992). 또한, 도심지역에서 시정장애를 일으키거나 폐포 등에 침투하여 신경계를 마비시키고, 광화학 스모그를 발생시키는 등 지구 환경적으로 중요한 문제를 일으킨다(Hu and Jiang, 2014; Kang, 2009; WHO, 2006; Koenig et al., 2003; Lee, 2003).

이러한 $\text{PM}_{2.5}$ 내 화학조성은 입자 크기에 따라 달라질 수 있지만, 일반적으로 황산염 및 질산염, 무기이온, 중금속을 포함한 무기성분과 탄소성분 (유기탄소와 원소탄소)으로 구성되어 있는 유기성분, 그리고 수분으로 구분되어 진다(Figure 1)(Yin et al., 2010; Poschl, 2005; Seinfeld and Pankow, 2003).

PM_{2.5}

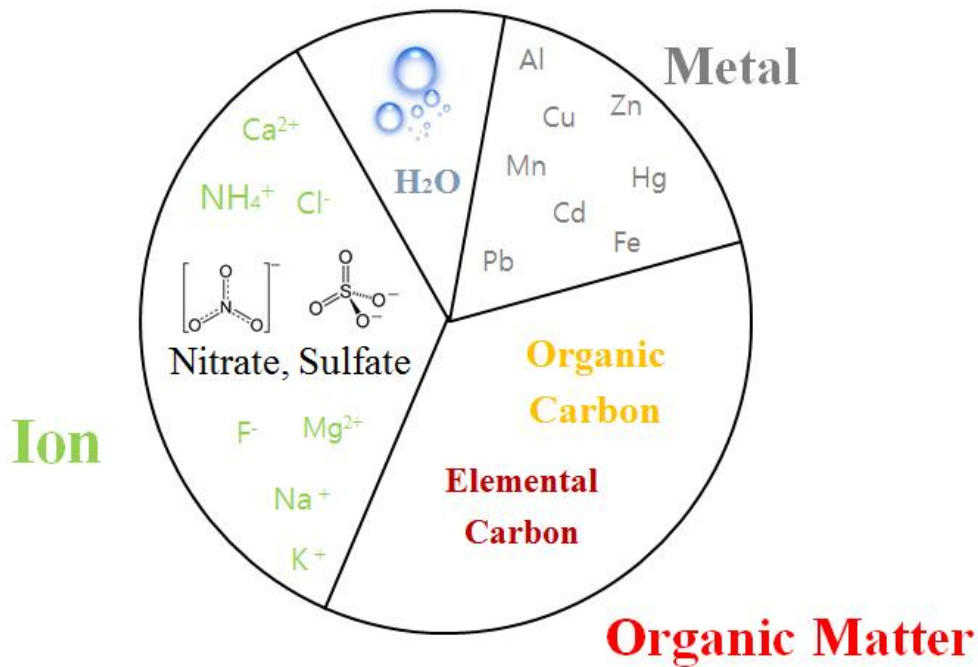


Figure 1. General chemical composition of PM_{2.5}.

2) 대기 먼지 내 탄소성분들의 물리화학적 특성

(1) 유기탄소 (Organic carbon, OC)와 원소탄소 (Elemental carbon, EC)

대기 중 먼지의 구성요소인 탄소에어로졸(Carbonaceous aerosol, CA)은 1000여종이 넘는 다양한 유기성분들로 구성되어 있다. 때문에, 탄소에어로졸의 개별성분 분석을 통한 물리, 화학적 특성이해는 불가능한 실정이다. 이를 해결하기 위하여 대기환경분야에서는 먼지 내 탄소에어로졸의 특성을 보다 간단하게 파악하기 위한 방법이 제안되었는데, 탄소에어로졸 내 탄소성분만을 측정하는 방법은 크게 3가지로 나누어진다. Novakov (1982)에서 개발한 열적 분석방법(Thermal method)과 Fung (1990)에서 개발한 열-망간 산화 분석방법(Thermal-manganese oxidation method, TMO), 그리고 Huntzicker et al. (1982)에서 개발한 열광학적 분석방법 (Thermal-optical method)이 있다. 이 분석 방법들에 따라, 대기 먼지 내 탄소성분들은 OC와 EC로 구분할 수 있는데, OC는 산소, 수소, 그리고 다른 원소들과 결합한 다양한 종류의 성분들의 집합체이기 때문에 화학 및 열역학적 특성이 다양하다. 또한, OC는 열을 가하게 되면 무산소 상태에서 휘발하거나 분해된다. 반면, EC는 주로 탄소덩어리로 이루어져 있으며 OC와 달리 산소를 포함하고 있지 않기 때문에 고온 조건의 불활성 가스 하에서 분해 저항성을 가지게 되어, 오직 산소조건하에서만 연소가능하다(Lim et al., 2003; Seinfeld and Pankow, 2003). 또한 EC는 광학적으로 가시광선 전 영역의 파장에 대한 빛의 흡수력이 우수하여 블랙카본(Black carbon, BC)으로도 불리며, 이는 광학적으로 빛을 흡수하는 탄소로 정의된다(Seinfeld and Pankow, 2003). 아시아에서 이러한 분석방법들을 이용하여 OC와 EC를 측정한 기존연구결과들을 Table 1에 제시하였다.

OC와 EC는 연소배출 및 화학반응에 의해 주로 생성되어지는 PM_{2.5}의 가장 중요한 구성성분으로 전체 PM_{2.5} 질량의 20 ~ 90%를 차지하는 것으로 보고되고 있다(Kanakidou et al., 2005). EC는 주로 화석연료의 불완전 연소에 의해 발생되어 1차 인위적 배출의 추적자(tracer)로 이용되고 있다(Duan et al., 2007; Cao et al., 2003, 2004). OC는 화석연료의 불완전 연소에 의해 배출 (일차유기탄소, Primary organic carbon, POC)되거나, 대기 중에서 화학반응에 의해 이차적으로 형성(이차유기탄소, Secondary organic carbon, SOC)되기도 한다.

현재 대기환경분야에서 사용되는 OC와 EC의 열광학적 분석방법에는 미국의 DRI (Desert Research Institute) 에서 제시한 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments)의 열광학적 반사율 (Thermal optical reflectance,

TOR)을 이용한 분석방법과 미국의 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 에서 미립자 디젤 배기가스의 탄소 성분 분석을 위해 설계한 방법으로 제시한 열광학적 투과율 (Thermal optical transmittance, TOT)을 이용한 분석방법이 일반적으로 사용되고 있다(Karanasiou et al., 2015; Chow et al., 2001). 이 두 분석방법에서는 온도에 따라 OC와 EC가 여러 분율로 나누어지는데, IMPROVE 분석방법에서는 OC는 5개의 영역 (OC1과 OC2, OC3, OC4, OP), EC는 3개의 영역 (EC1, EC2, EC3)으로 나누어지고(Chow et al., 1993), NIOSH 분석방법에서는 OC는 5개의 영역 (OC1과 OC2, OC3, OC4, OP), EC는 6개의 영역 또는 3개의 영역 (EC1과 EC2, EC3, EC4, EC5, EC6 또는 EC1과 EC2, EC3)으로 나누어진다(Birch and Cary., 1996; Chow et al., 2001).

Birch and Cary (1996)에서 제시한 TOT 분석방법은 열적 방법과 광학적 방법으로 OC와 EC를 구분한다. 열적 방법으로 구분하는 기준은 온도를 단계적으로 870°C까지 가열하는 조건은 동일하지만, 순수 헬륨대기 중에서 탄소가 이산화탄소 전환되는 구간을 OC라고 하며, 이때 온도구간을 나눠 단계별로 분석된 OC의 분율을 각각 OC1, OC2, OC3, OC4라고 정의하였다(각각, 310°C, 475°C, 615°C, 870°C). 그리고 헬륨에 2% 산소를 가한 가스를 주입하여 탄소가 산소가스에 의해 이산화탄소로 전환되는 구간을 EC라고 하며, 온도구간을 나눠 EC1, EC2, EC3, EC4, EC5, EC6로 정의한다(각각, 550°C, 625°C, 700°C, 775°C, 850°C, 870°C). 그리고 광학적 방법에 의해서 투과도에 차이가 생기는 시점을 EC라고 정의한다. 하지만 열적 방법의 EC와 광학적 방법의 EC에 차이가 생기는데, 이것은 OC의 구간에서 열분해에 의한 그을음(Char or pyrolyze)으로 인해(이때, 투과율이 감소) 연소되지 못한 OC가, EC의 구간에서 산소가스에 의해 이산화탄소로 전환되게 되어 투과율이 초기와 같아지는 시점이 생긴다. 필터의 투과율을 초기 값으로 되돌리기 위해 산화 분위기 상태에서 전환된 탄소는 EC가 아닌 열분해된 OC로 간주한다. 즉, 열적으로 OC지만 EC의 구간에서 산소에 의해 이산화탄소로 전환되는 분율이 생기는데, 이것을 열분해에 의해 생성된 분율 (Organic pyrolysis fraction or Pyrolyzed organic carbon, OP or PC)이라고 정의한다. 그래서 OC의 총합은 모든 OC 분율을 더한 값에 OP를 더해준 값으로 정의하며($OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP$), EC의 총합은 모든 EC 분율을 더한 값에서 OP를 빼준 값으로 정의한다($EC = EC1 + EC2 + EC3 + EC4 + EC5 + EC6 - OP$). 시간에 따른 온도와 FID 값, 투과율, 그리고 OC와 EC의 나누는 구간을 Figure 2에 모식화하였다.

IMPROVE 분석방법도 열광학적 방법에 의해 온도에 따라 OC와 EC의 분율을 나누

고 농도를 계산하는 방법도 유사하지만, 광학적 분석방법과 순수헬륨대기의 불활성 상태에서 온도구배, 그리고 체류시간이 다르다. 두 분석방법의 특징을 비교하여 Table 2에 제시하였다(Chow et al., 2001). NIOSH 분석방법에서는 레이저 투과도(TOT)를 사용하고, 순수헬륨대기 상태에서 불활성 상태의 온도구배는 850°C이며, 각 온도 단계의 체류시간이 고정되어 있다. 반면, IMPROVE 분석방법에서는 레이저 반사도(TOR)를 이용하며, 순수헬륨대기 상태에서 불활성 상태의 온도구배는 550°C이고, 각 온도단계의 체류시간이 시료에 따라 다르다.

두 분석방법에 의해 분석된 총 탄소량(Total carbon, TC)은 거의 유사하지만, TOT 분석방법에 의해 분석된 EC는 TOR 분석방법에 의해 분석된 EC의 70 ~ 80%보다 낮은 것으로 보고되고 있다(Chow et al., 2004). TOT 분석방법은 순수헬륨대기 상태에서 TOR 분석방법보다 높은 온도(870°C)를 가지게 되는데, 이때 EC보다 OC로 계산되는 탄소의 함량이 높기 때문이다(Chow et al., 2001). OC와 EC를 구분하기 위해 사용되는 열-망간 산화 방법에서 투과율이 반사율보다 낮은 EC를 가지는데, 일반적으로 EC에 대한 탄화 보정(또는 열분해 보정, charring correction)이 반사율보다 투과율에 대해 훨씬 더 높다(Chow et al., 2001). 또한, 투과율에 의한 탄화 보정 과정에서 불활성 상태의 온도로 인한 높은 피크를 가지기 때문에 EC의 함량보다 OC의 함량이 높다(Cheng et al., 2011). OP의 형성으로 인해 OC와 EC를 분리하는 것은 매우 복잡하고 불확실도가 크다(Cheng et al., 2011). 탄화(OP의 형성)는 유기 화합물의 함량과 유형, 분석의 온도 단계, 각 온도 단계에서의 체류시간, 특정 무기 성분의 존재 여부 등 다양한 요소에 따라 생성된다고 보고되고 있다(Yu et al., 2002). 또한, Yang et al. (2002)에서는 OP가 형성됨에 따라 EC와 OC의 부정확한 스플릿으로 인한 불확실성의 정도가 각 시료마다 다르다고 보고되고 있으며, Yu et al. (2002)에서는 각 온도 단계에서의 체류시간을 연장하면 탄화되는 정도(OP의 형성)를 감소시킬 수 있다고 제안하였다. 그렇기 때문에 Yang et al. (2002)에서는 EC와 OC의 스플릿을 설정하는 방법을 고안하기 전에 EC 및 OC 결정의 정확성을 높이고자 탄화 생성을 최소화하는 열 조건을 사용하는 것이 중요하다고 제안하였다. 현재 OP의 생성으로 인한 불확실도를 줄이고자, OP를 최소한으로 생성할 수 있는 최적의 열적 방법을 찾는 연구들이 많이 진행되고 있다(Yang et al., 2002).

IMPROVE의 기존연구결과들에서는 이렇게 온도에 따라 분류된 OC와 EC 각 분율을 Temperature-resolved OC and EC fractions 이라고 명명하였으며, 이들은 물리화학적 성질 때문에 시간 및 공간적으로 다른 분포를 가지고, 또한 지역과 계절, 그리고

다양한 발생원에 따라 다른 농도와 비율을 나타내는 것으로 보고가 되고 있다(Cheng et al., 2011; Kim and Hopke, 2005, 2004; Cao et al., 2005; Chow et al., 2004). 실제로 IMPROVE 분석방법에 의한 기존연구들에서는 지역과 계절, 다양한 발생원에 따라 OC와 EC의 온도 별 각 분율의 배출특성에 의한 연구들이 많이 진행되고 있다. Figure 3은 일반 대기와 다양한 발생원에서 배출된 PM_{2.5}를 포집하여, IMPROVE 분석방법에 의해 온도에 따라 분류된 OC와 EC 각 분율의 분포를 나타낸 그림이다(Cao et al., 2005). Figure 3과 같이 온도에 따라 분류된 OC와 EC는 계절과 발생원에 따라 다른 비율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 대기시료에서는 계절에 따라 OC와 EC 각 분율의 비율이 달라지는 것을 확인할 수 있었고, 배출원 시료에서 OC1은 주로 바이오매스 버닝에서 배출된 시료에서 높은 비율을, OC2는 대부분의 시료에서 높은 비율을 나타내었으며, EC는 차량의 배기가스에서 배출된 시료에서 높은 비율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 IMPROVE 분석방법에서는 대기시료뿐만 아니라 다양한 발생원에서 배출된 시료에 관한 연구들이 많이 진행되고 있다. 반면, NIOSH 분석방법에 의한 배출특성의 연구들은 많이 진행되고 있지 않다.

Table 1. OC and EC concentrations in PM_{2.5} at various other sites in Asia.

Sampling site	Period	OC	EC	Measurement method	Reference
		(ug m ⁻³)			
Xi'an, China	Fall, 2003	34.1 ± 18.0	11.3 ± 6.9	IMPROVE TOR	Cao et al. (2005)
	Winter, 2003	61.9 ± 33.2	12.3 ± 5.3		
Beijing, China	Fall, 1999	28.8	10.2	IMPROVE TOR	He et al. (2001)
	Winter, 1999	31.5	11.1		
Shanghai, China	Fall, 1999	16.3	6.9	IMPROVE TOR	Ye et al. (2003)
	Winter, 1999	17.0	8.1		
Hong Kong		9.6 ± 4.5	4.7 ± 2.9		
Guangzhou, China	Jan to Feb, 2002	22.6 ± 18.0	8.3 ± 5.6	IMPROVE TOR	Cao et al. (2003)
Shenzhen, China		13.2 ± 4.1	6.1 ± 1.8		
Zhuhai, China		12.2 ± 4.4	5.0 ± 1.6		
Chongju, Korea	Fall, 1995	6.0	6.4	IMPROVE TOR	Lee and Kang (2001)
	Winter, 1995	5.0	4.3	IMPROVE TOR	
Chuncheon, Korea	Dec, 2005 to Nov, 2007	5.4±3.2	2.0 ± 1.2	NIOSH TOT	Jung et al. (2009)
Seoul, Korea		9.9±5.0	2.7 ± 1.3		
Cheju, Korea	Jul to Aug, 1994	3.74±0.39	0.27 ± 0.05	IMPROVE TOR	Kim et al. (1999)
Gwangju, Korea	Jun, 2000	7.6±3.7	4.9 ± 2.1	TMO	Park et al. (2002)

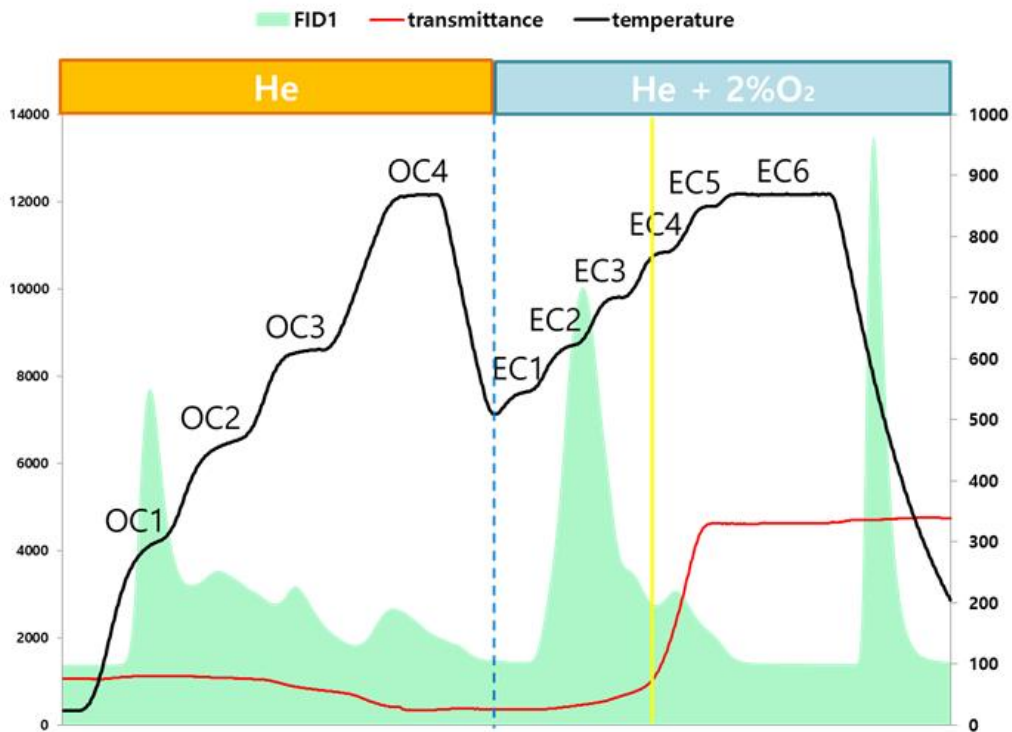


Figure 2. Thermogram of temperature-resolved OC and EC fractions analyzed by NIOSH method.

Table 2. Characteristics of NIOSH and IMPROVE methods (Chow et al., 2001).

	NIOSH method	IMPROVE method
Temperature-resolved OC and EC fractions	OC1(250°C), OC2(500°C), OC3(650°C), OC4(850°C), EC1(650°C), EC2(750°C), EC3(850°C) and OP	OC1(120°C), OC2(250°C), OC3(450°C), OC4(550°C), EC1(550°C), EC2(700°C), EC3(850°C), and OP
Optical method (Charring correction)	transmittance	reflectance
Maximum temperature in the inert mode	850°C	550°C
The residence time at each set point	residence time was fixed	defined by the flattening of carbon signals (residence times differ for each sample)

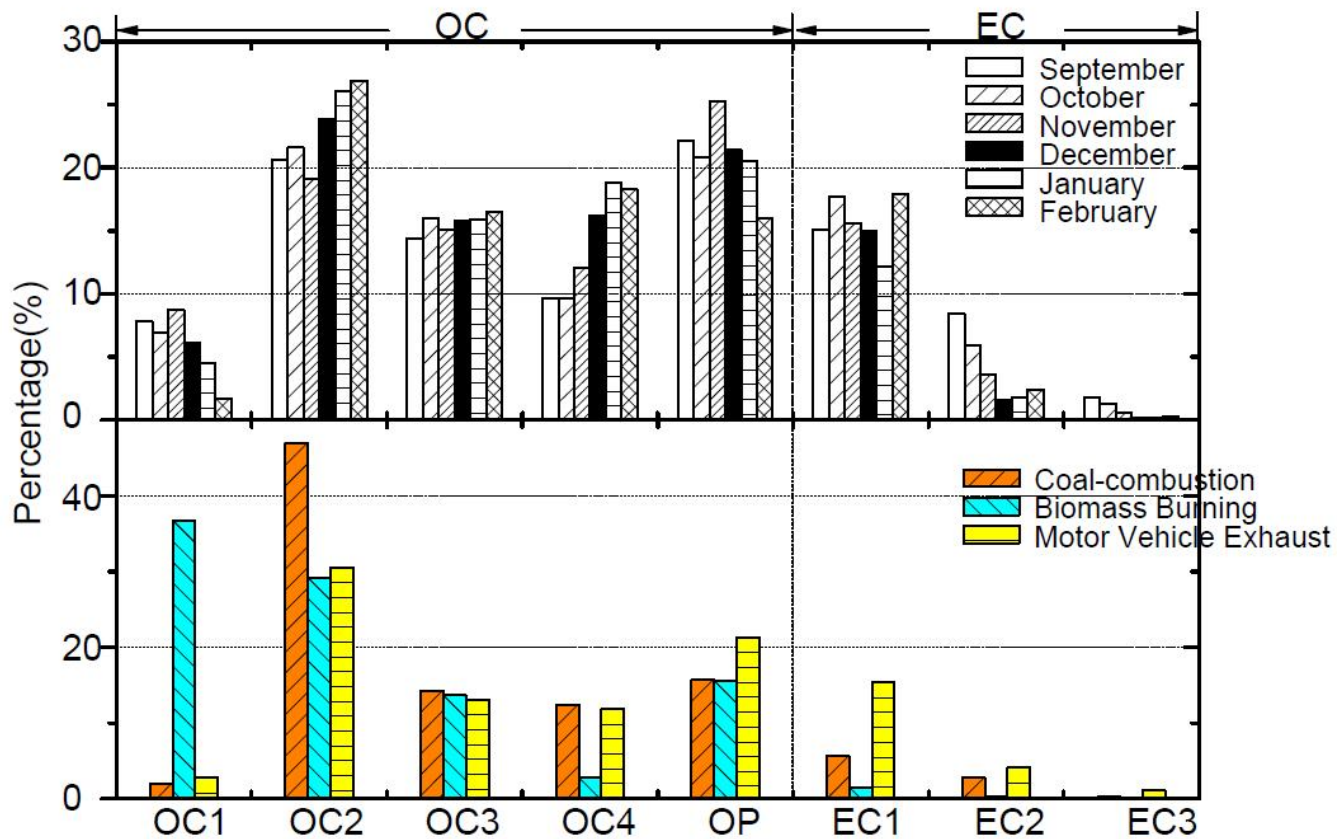


Figure 3. Abundances (mass fraction of total carbon) of eight thermally-derived carbon fractions in ambient and source samples (Cao et al., 2005).

(2) 그 외 탄소성분들

① 수용성 유기탄소 (Water soluble organic carbon, WSOC)와 불용성 유기탄소 (Water insoluble organic carbon, WISOC)

OC는 수용성 정도에 따라 WSOC와 WISOC로 구분 지을 수 있다(Sullivan and Weber, 2006). WSOC는 OC의 약 20 ~ 70%를 차지하고 있으며 높은 흡습성으로 인해 구름응결핵의 생성에 영향을 주는 주요 인자이다(Duarte et al., 2011; Desesari et al., 2001; Novakov and Penner, 1993). 또한, WSOC는 대기 중 수증기를 흡수하여 입자의 크기가 커짐에 따라 빛의 산란에 영향을 미치게 되고, 그것은 지구복사평형의 변화를 초래한다는 연구결과가 발표되고 있다. 최근에 WSOC의 일부성분이 갈색을 띠며 따라 갈색구름을 형성하고, 이는 빛의 흡수를 촉진시켜 지구복사평형에 또 다른 영향을 미칠 수 있다는 연구결과 또한 보고되고 있다(Laskin et al., 2015; Novakov and Penner, 1993). 또한, Yu et al. (2002)에서는 수용성 유기 화합물인 WSOC가 열 광학 분석에서 많은 양(13 ~ 66%)의 탄화를 유발한다는 것을 발견했다. 그렇기 때문에, WSOC는 OP의 지표로 사용될 수 있다고 보고되고 있다(Yu et al., 2002; Yang et al., 2002).

WSOC는 OC 내 20 - 70%를 차지하는 주요 구성성분으로 OC내 WSOC의 비율은 탄소에어로졸의 화학적 변화과정을 이해할 수 있는 유용한 성분이다. WSOC의 발생원으로는 인위적인 배출(바이오매스 및 화석연료 연소, 자동차 배기가스에서 배출 등)을 통해 대기 중으로 직접 배출되거나, 배출된 유기탄소가 응축, 산화 등 대기 중에서 이차 반응을 통해 생성되기도 한다(Laskin et al., 2015; Park et al., 2007; Graber and Rudich, 2006; Mayol-Bracero et al., 2002; Kawamura and Kaplan, 1987). 현재까지 WSOC의 발생 원인을 연구한 결과들에서는, 대체적으로 대기 중 화학반응을 통한 이차 생성이 주요 원인이라고 보고되고 있다(이선영 등, 2011; Duarte et al., 2007; Miyazaki et al., 2006; Park and Cho, 2011; Miyazaki et al., 2009). 하지만, 최근연구 결과들에 의하면 WSOC는 바이오매스 연소에 의한 일차배출의 영향도 우세하다는 결과들이 발표되고 있다. 따라서 탄소에어로졸 내 WSOC의 농도특성을 이해하면, 대기 중 탄소에어로졸이 일차배출에 의한 영향 또는 이차생성에 의한 영향이 우세한지 명확해 질 수 있다.

WISOC는 OC에서 WSOC를 제외한 값으로 계산된다. WISOC는 WSOC와 상반되는 특성을 가진다고 가정하며, 물에 녹지 않고 불완전연소에 의한 연소배출원에 의해 대기 중으로 직접 배출될 것으로 예상된다(Simoneit et al., 2004; Miyazaki et al., 2006). WISOC는 지방족 탄화수소, 긴 사슬을 가지는 케톤화합물(R-CO), 지방성의 알코올

(R-OH), 다환 방향족탄화수소 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 와 같은 화학성분들로 구성되어 있다(Simoneit et al., 2004). 현재까지 WISOC에 대한 연구는 WSOC보다는 미흡하지만, 주로 불완전연소에 의한 성분과 상관성이 좋으며, 자동차에서 배출되는 것으로 보고되고 있다(Miyazaki et al., 2006).

② HULIS-C (Humic like substance-carbon)

Lin et al. (2010)에서는 WSOC 내 분자량이 상대적으로 큰 고분자 덩어리를 HULIS 라고 한다. HULIS는 토양을 구성하고 있는 휴믹물질 (Humic substance)처럼 여러 방향족 탄화수소로 구성되어 있으며, 히드록시기(OH)와 카보닐기(CO), 카르복실기(COOH)와 같은 다양한 작용기들을 포함하는 등 구성성분이 유사하다. 하지만, HULIS는 토양이나 수체에 존재하는 휴믹물질(Humic acid 또는 Fulvic acid)과 달리 평균 분자량과 방향족 함량이 더 적으며, 강한 계면활성의 성질을 가지고 있다(Lin et al., 2010). HULIS는 생성과정에 따라 화학적 구조가 달라지기 때문에 HULIS에 의한 환경학적 영향은 지역에 따라 달라질 수 있다. 대기 중 HULIS에 대한 연구는 1990년대부터 시작되어 현재 활발하게 진행되고 있으며, HULIS의 발생원으로는 바이오매스(Biomass) 연소, 차량에서의 배출, 대기 중 응축, 광화학 반응 등 2차 과정과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(Lin et al., 2010; El Haddad et al., 2009). HULIS-C은 전체 HULIS 중 탄소성분만을 분석하였으며, WSOC의 약 50 ~ 60%를 차지하며 갈색을 띄는 특성 때문에 빛을 흡수하고, 대기 중 브라운 카본(Brown carbon, BrC)의 한 종류로 분류되고 있다.

③ 개별 유기성분 (Individual organic compounds)

대기 먼지를 구성하는 개별 유기성분은 발생원이나 생성과정에 따라 종류와 농도특성이 다를 수 있다. 대기 먼지를 구성하는 주요 유기성분들에는 PAHs와 n-Alkanes과 같이 비극성 성분과 Dicarboxylic acids와 n-Alkanoic acids, Sugars와 같은 극성 성분으로 구성된다. 이들은 특정 발생원의 유기마커 (Organic marker)로서 대기 입자의 발생원 및 이차생성 특성을 파악하는데 사용된다.

PAHs는 주로 화석연료나 바이오매스의 연소, 쓰레기 소각, 가정난방 등 불완전연소에 의해 생성되며(Fang et al., 2010; Afroz et al., 2003; Bi et al., 2003), 도시 대기에서 주요 배출원은 차량의 배기가스(디젤 또는 가솔린 자동차)나 산업 과정에서 생성된다(Hien et al., 2007; Manti et al., 2005). 벤젠고리(Aromatic ring)를 2개 이상 가지며, 벤젠고리가 많을수록 고온의 차량에서 배출되고, 벤젠고리가 적거나 저분자량 일수록 고체연료(석탄)의 연소에서 배출된다.

n-Alkanes은 화석연료의 연소과정에서 배출되거나 식물의 잎을 코팅하는 Plant wax의 주성분으로 자동차 연소, 천연가스(LPG) 연소 및 고기구이 등 일차오염에서도 많이 배출되어 대기 중에 존재한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 또한, 홀수 번째 탄소수를 가진 n-Alkane 성분은 식물체에서 주로 배출되고, 짝수 번째 탄소수를 가진 n-Alkane 성분은 화석연료의 연소에서 주로 배출되는 것으로 보고되고 있다(Simoneit et al., 1989).

Dicarboxylic acids는 이차유기 에어로졸(Secondary organic aerosols, SOA)의 중요한 마커로 사용되고 있으며, 휘발성 유기화합물의 광화학반응에 의해 형성된다(Shrivastava, 2007). 또한, 자동차 연소나 목재의 연소, 고기구이 등에서 직접적으로 배출되기도 한다(Simoneit et al., 1986). 하지만, 대기 중 Dicarboxylic acids는 다른 성분들에 비해 일차배출의 영향보다 이차생성의 영향이 더 큰 것으로 나타난다(Kawamura et al., 2004). 특히, Maleic acid와 Methymaleic acid의 광화학반응에 의해 분해된 생성물로 알려진 Oxalic acid가 도심지역의 대기에서 가장 많이 분포한다. 또한, Succinic acid는 Malonic acid의 전구물질로 Malonic acid/Succinic acid의 비율이 증가하면 광화학반응을 통한 반응생성물이 증가하는 것을 알 수 있다(Pavuluri et al., 2010).

n-Alkanoic acids는 바이오매스의 연소과정이나 고기구이의 연기, 자동차 연소, 포장도로에서의 먼지, 담배연기, Plant wax와 같은 여러 일차배출 과정에 의해 생성된다. 특히 Hexadecanoic acid는 자연적 배출원의 영향, Octadecanoic acid는 인위적 배출원

의 영향에 있어서 지배적이라고 보고되고 있다(Rogge et al., 1993).

Sugars의 주요 생성원인은 바이오매스의 연소과정이나 꽃가루에 의한 것으로 보고되고 있다(Hays et al., 2002). Sugars의 대부분의 농도를 차지하는 성분은 Levoglucosan과 Sucrose이다. Levoglucosan은 셀룰로오스의 열분해 산물로서 주요 발생원은 바이오매스의 연소나 폐기물의 소각에 의해 발생된다. 대기 먼지 중 Levoglucosan은 매우 높은 농도로 검출되기 때문에 다른 바이오매스 연소의 마커와 함께 바이오매스 연소의 마커로 사용될 수 있다(Simoneit et al., 1999). 또한, Sucrose는 꽃이 피는 봄철 시기에 높은 농도를 가진다. 이것을 통해 꽃가루는 대기 먼지에서 Sucrose의 농도에 영향을 주는 주요 성분이다(Pingqing et al., 2012).

2. 연구 목적

열광학적 분석방법에 의해 분석된 OC와 EC는 온도에 따라 여러 분율로 세분화된다. 이렇게 온도에 따라 분류된 OC와 EC의 각 분율은 지역과 계절, 다양한 발생원에 따라 각각 다른 농도와 비율을 가지는 것으로 보고되고 있다. 각 분율에 대한 물리화학적 특성을 이해한다면, OC와 EC 분석만으로 전체 탄소성분의 특성을 파악할 수 있을 것으로 기대된다.

특히, 도심지역에 비해 인위적 오염원의 영향이 적은 배경지역은 장거리이동 또는 대기 중에서 이차생성에 의한 영향이 지배적이다. 그렇기 때문에, 안면도 배경지역의 배출특성을 이해한다면, 대기 중 탄소 에어로졸의 장거리이동과 이차 생성에 의한 특성을 파악할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 안면도 기상청 기후변화감시소에서 장기간에 걸쳐 상시 측정된 PM_{2.5}시료 내 OC와 EC를 분석하여, 2년 동안 계절별 특성을 파악하였다. 계절별 특성을 나타내는 분율을 찾아, 특정 배출원의 지표로 사용되고 있는 다른 탄소성분 및 개별 유기성분들과 상관분석 및 주성분분석을 실시하여, OC와 EC 각 성분들의 특성을 이해하고자 연구를 진행하였다.

II. 연구 방법

1. 시료채취 장소

안면도 대기 중 $PM_{2.5}$ 시료는 주변에 바다와 산간지형으로 둘러싸인 충청남도 태안군 안면읍에 위치한 안면도 기상청 기후변화감시소 (36.5°N, 126.3°E, 해발고도 46m)의 옥상(지상으로부터 9m)에서 $PM_{2.5}$ 시료들을 채취하였다(Figure 4). 안면도는 서울에서부터 남서쪽으로 약 180km의 거리에 위치하고 있으며, 면적은 약 113.46 km^2 이고 인구는 약 13,000여명이 거주하고 있다. 안면도의 주위 수십 km이내 지점에는 큰 산업 시설이 없고 대부분이 농경지이기 때문에 안면도 기후변화감시소는 지리적으로 인위적인 영향을 덜 받는 지점에 위치하고 있다(기상청, 2008). 안면도에 위치한 기후변화감시소는 세계기상기구 (World meteorological organization, WMO) 에서 지정한 지역급 관측소로서 온실가스를 비롯한 총 36종의 기후변화감시요소를 상시 측정하고 있다. 배경농도 측정소 설치조건으로는 사방 100km 이내에 적어도 50년 동안 토지사용에 변동이 없고 대규모 오염원(대도시나 공업지대, 고속도로 등)으로부터 멀리 떨어진 지역(섬 또는 산악지역), 자연적인 오염현상(화산활동이나 산불 등)의 발생이 자주 일어나지 않는 곳에 어느 정도 부합된 점이어야 한다(De Koning, 1978). 그렇기 때문에, 배경대기는 인위적인 오염원과 자연적인 오염원의 영향이 적은 지역으로서, 도심지역에 비해 대기 중 2차 생성에 의한 영향과 장거리이동에 의한 영향을 파악하기 수월하며, 배경대기에서 탄소 에어로졸의 농도 특성 파악을 통해 대기 중 2차 생성에 의한 영향과 장거리 이동에 의한 영향을 이해할 수 있을 것으로 예상된다.

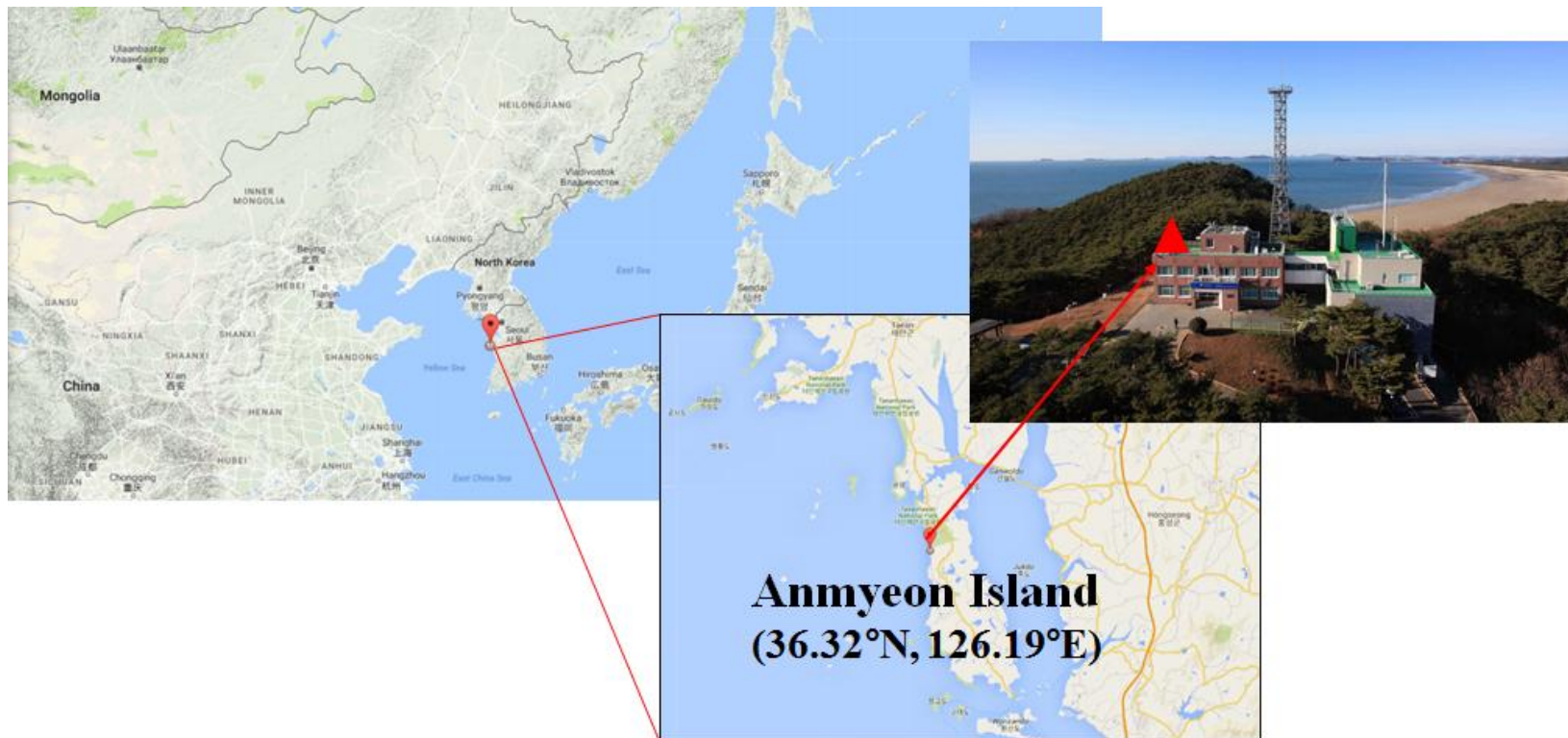


Figure 4. Location of sampling site at Anmyeon Island.

2. 시료채취 기간 및 방법

시료의 채취기간은 2015년 6월 3일 부터 2017년 5월 26일까지 6일마다 1번씩 24시간 동안 상시 채취하였고, 이 기간 동안 채취한 PM_{2.5} 시료들은 총 117개이다. 전체 시료채취기간 동안 계절별 측정날짜와 시료개수, 기상결과들을 Table 3에 제시하였다. PM_{2.5} 시료는 고유량 PM_{2.5} 공기채취기 (PM_{2.5} high volume air sampler, TE-5005BLX, TISCH, USA)를 사용하여 약 1.1 m³ min⁻¹ 유량으로 PM_{2.5} 시료를 채취하였다. 시료채취를 위하여 사용된 여과지는 석영섬유여지 (Quartz fiber filter, 20.3 cm × 25.4 cm, Pall life science)로, 사용 전 12시간 이상 550℃에서 가열하여 여과지의 불순물을 최소화하였고, 시료 채취 이후에는 주변 환경에 의한 영향을 최소화하기 위해 -20℃에서 냉동 보관하였다. 또한, 분석 전 필터에서 발생할 수 있는 수분의 영향을 최소화하기 위해 황산 데시케이터내에서 24시간 이상 보관하였다.

Table 3. Sampling date and meteorological data.

Season	Date	Number	¹ Tem.(°C)	² RH(%)	³ WS(m/s)
Summer	03, Jun, 2015 ~	12	23.4 ± 1.9	86 ± 4	2.1 ± 0.2
	26, Aug, 2015				
Fall	03, Sep, 2015 ~	16	15.0 ± 5.6	83 ± 6	1.7 ± 0.1
	30, Nov, 2015				
Winter	07, Dec, 2015 ~	14	0.6 ± 2.2	78 ± 3	2.1 ± 0.2
	24, Feb, 2015				
Spring	01, Mar, 2016 ~	17	12.1 ± 6.0	75 ± 2	2.3 ± 0.0
	27, May, 2016				
Summer	02, Jun, 2016 ~	13	24.5 ± 2.3	87 ± 3	1.9 ± 0.2
	25, Aug, 2016				
Fall	01, Sep, 2016 ~	13	14.7 ± 7.3	84 ± 4	1.6 ± 0.2
	22, Nov, 2016				
Winter	01, Dec, 2016 ~	16	0.2 ± 1.8	80 ± 3	2.1 ± 0.2
	28, Feb, 2017				
Spring	05, Mar, 2017 ~	16	11.3 ± 6.5	74 ± 3	2.3 ± 0.3
	26, May, 2017				

¹Tem.: Temperature

²RH: Relative humidity

³WS: Wind speed

3. 시료 분석 방법

1) OC와 EC 분석 방법

먼지가 포집된 PM_{2.5} 시료에서 OC와 EC의 분석을 위해 Sunset의 OC와 EC분석기 (model 5L, serial #375)를 이용하여 분석하였고, NIOSH의 TOT 분석 방법을 적용하였다. PM_{2.5} 시료가 포집된 필터(20.3 cm × 25.4 cm)를 면적이 1.5 cm² (1.0 cm × 1.5 cm)인 펀치를 이용하여 자른 후, 1.5 cm² 만큼 잘린 시료를 히터 코일 사이에 위치한 석영유리튜브(Quartz glass tube, 길이: 18 cm, 내경: 1 cm) 속으로 밀어 넣는 막대를 이용하여 세라믹 지지대에 놓는다. 온도계는 시료를 밀어 넣는 막대의 끝부분에 위치하여 시료의 온도를 조절한다. 온도는 시료가 들어있는 오븐 부분에서 약 ± 2°C로 일정하게 유지시키며, 시료온도는 컴퓨터로 모니터링한다. He-Ne 레이저로부터 나오는 빛은 필터의 시료포집부분 쪽으로 조사되며 투과되는 빛을 검출할 수 있도록 광검출기(Photodetector)를 배치한다. TOT 분석기의 작동은 각 온도/대기조합에 의하여 여과지로부터 탄소성분이 방출되고, 이러한 성분들은 이산화망간 촉매 산화에 의해 이산화탄소로 전환된다. 그리고 이산화탄소는 니켈 촉매와 수소가스 존재 하에 500°C 부근에서 메탄으로 환원되고, 환원된 메탄은 불꽃이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)를 이용하여 정량화함으로써 분석이 이루어진다.

OC와 EC 분석에 대한 정도관리 (Quality assurance and quality control, QA/QC)를 실시하였다(Table 4). 분석결과의 정확도 (회수율, Recovery)는 Sucrose 표준시료 일정량을 공시료에 주입하여 분석한 결과로 평가하였고, 분석결과는 sucrose 주입량의 평균 93%의 값을 나타내었다. 정밀도는 동일 시료를 3번 반복, 분석한 결과의 상대표준편차 (Relative standard deviation, RSD)로 제시하였고, OC와 EC 각각 8%와 15%이었다. 바탕시험 값 (Blank test)은 평균 시료의 OC와 EC 값의 4% 이하의 값을 가졌다.

Table 4. Quality assurance and quality control (QA/QC) of OC and EC measurements

Name	Recovery (%)		Field blank ($\mu\text{g cm}^{-2}$)		¹ RSD (%)	
	Average (n=5)	² Stdev	Average (n=6)	Stdev	Average	Stdev
OC	93	2	0.62	0.34	8	4
EC	-	-	1.93E-05	0.04	15	8

¹RSD: Relative standard deviation

²Stdev: Standard deviation

2) WSOC와 WISOC, HULIS-C 분석 방법

WSOC와 HULIS-C 분석을 위해서 PM_{2.5} 시료를 3.0 cm × 5.0 cm 크기의 면적으로 잘라 50 mL 코니칼 튜브에 넣은 후, 3차 증류수(18MΩ) 20 mL를 주입하였다. 그리고 코니칼 튜브를 초음파추출기로 20℃에서 30분 동안 추출하였다. 추출이 완료되면, 추출액을 새 코니칼 튜브에 옮긴 후 새 증류수를 다시 시료가 담겨있는 코니칼 튜브에 주입한 후 반복 추출하였다. 이 때, 초음파추출에 의한 시료의 온도 증가로 인한 시료 내 휘발성 유기탄소들의 손실을 방지하기 위하여 얼음을 이용하여 초음파 추출 과정의 온도를 20℃로 일정하게 유지하였다. 추출이 완료되면, 추출액들을 합한 후(약 40 mL), 추출액에 남아있는 부유물질을 제거하기 위하여 주사기 필터(0.2 μm PTFE membrane, hydrophilic, Pall science)를 이용하여 추출액을 여과시켰다. 여과한 추출액에서 20 mL은 TOC Analyzer(Sievers 900, General electric power & water analytical instruments, USA)로 WSOC를 분석하였다 (TC - IC = TOC). 그리고, OC 농도에서 WSOC 농도를 빼준 값을 WISOC (Water insoluble organic carbon)로 정의하였다. WSOC를 분석하고 남은 추출액에서 20 mL은 HULIS-C를 분석하는데 사용하였다. WSOC와 HULIS-C의 분석방법을 간략하게 Figure 5에 제시하였다.

HULIS-C의 분리 및 분석방법은 Lin et al. (2010)에서 제시한 방법을 따랐다. HULIS-C를 분리하기 위하여 고체상 추출법(Solid phase extraction, SPE)을 적용시켰으며, SPE에 사용한 카트리지는 Waters사의 Oasis HLB (Hydrophilic lipophilic balanced, 30 um, 60 mg/cartridge, Waters, USA)이었다. 먼저 SPE 카트리지에 메탄올 1 mL와 3차 증류수 2 mL(1 mL 씩 2회)를 넣어 세척하였고, 0.01M의 염산(HCl, pH = 2) 1 mL를 넣어 활성화시켰다. SPE 카트리지에 HULIS-C 분울만 흡착시키고, 나머지 성분들을 용리하기 위하여 시료 추출액에 염산(2.2M)을 넣어 산성상태로 맞춘 후, 3 mL씩 5번에 걸쳐(총 15 mL) SPE 카트리지에 용리시켰다. 그런 다음, 카트리지에 3차 증류수 2 mL (1 mL 씩 2번)를 주입하였다. 카트리지에 흡착된 HULIS-C는 2%의 암모니아가 혼합된 메탄올 (w/w) 0.5 mL를 3회(총 1.5 mL) 주입하여 수집하였다. 수집액은 질소가스농축기(TS-18825, TS-18821, Thermo scientific)를 사용하여 40℃에서 건조시켰다. 건조된 시료에 증류수를 주입하여 TOC 분석기 (Sievers 900, General electric power & water Analytical

Instruments, USA)로 HULIS-C을 분석하였다.

WSOC와 HULIS-C의 회수율 평가를 위하여 WSOC는 Sucrose 표준시료를 이용하였고, HULIS-C은 두 종류의 HULIS 표준액인 SRFA (Suwannee river fulvic acid, International humic substances society)와 NAFA (Nordic aqueous fulvic acid)를 이용하여 회수율을 평가하였다. WSOC의 정확도는 sucrose 표준시료 23.66 mg을 증류수에 녹인 후 TOC 분석기로 분석한 결과 평균 95%의 값을 보였다. 정밀도는 동일 시료를 4번 반복하여 분석한 결과의 상대표준편차로 제시하였으며 (0.41 ± 0.12), 바탕시험 값은 평균 시료 값의 24% 이하의 값을 가졌다. HULIS-C의 정확도는 SRFA가 평균 97% 값을 보였고, NAFA는 평균 92% 값을 보였다. 정밀도는 WSOC와 마찬가지로 동일 시료를 4번 반복하여 분석한 결과의 상대표준편차로 제시하였고(0.58 ± 0.46), 바탕시험 값은 평균 시료 값의 27% 이하의 값을 가졌다.

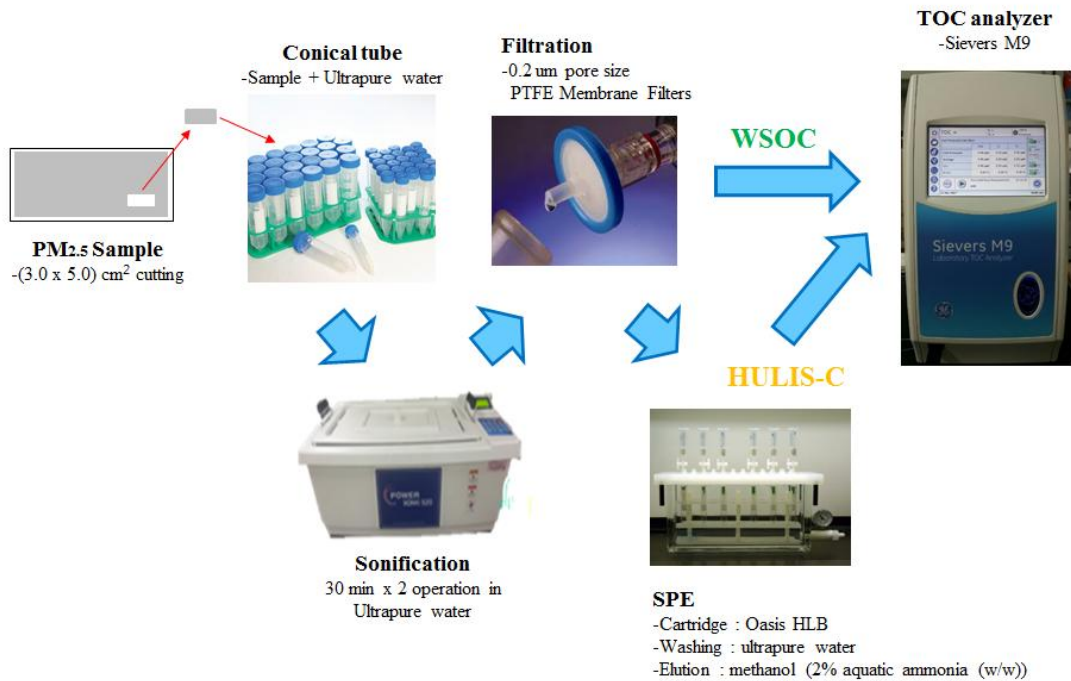


Figure 5. WSOC and HULIS-C analysis.

3) 개별 유기성분 분석 방법

시료를 125 mL짜리 갈색병에 넣고 용매인 디클로로메탄과 메탄올의 3:1의 혼합액을 약 50 mL 주입하였다. 시료분석과정의 회수율보정을 위해 유기성분들을 대표하는 11종의 내부표준물질(Surrogate standard)을 50 μ L를 주입한 후 갈색병을 20°C에서 30분 동안 초음파 추출하였다. 추출용액은 다른 병에 옮겨놓고, 다시 새 용매를 시료가 담긴 갈색병에 50 mL정도 넣고, 30분 동안 초음파 추출한 후 앞에 추출된 용액과 합하였다. 추출액은 질소농축기 (Turbo vap II, Caliper life sciences)를 이용하여 20°C 온도에서 약 10 mL가 될 때까지 농축시켰다. 농축액은 농축액내 부유물질을 제거하기 위해 시린지 필터 (0.45 μ m PTFE membrane, Pall science)를 이용하여 여과시켰다. 여과된 농축액은 질소가스(순도: 99.9%)로 최종부피를 500 μ L까지 농축시키고, 무극성 유기성분들은 바로 가스크로마토그래피/질량분석기(GC-MS, Gas chromatography 7890A and mass spectrometer 5975C, Agilent, USA)로 분석하였다.

극성유기성분들은 GC-MS로 분석하기 위하여 최종 농축액의 50 μ L를 취하여 TMS 유도체화 과정(Derivatization)을 진행하였다. 본 연구에서 적용한 유도체화물질은, Pyridine과 N,O-bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) with 1% trimethylsilyl chloride 이고, 유도체화는 75°C에서 90분 동안 진행하였다. 개별 유기성분의 분석 및 치환방법을 간략하게 Figure 6에 제시하였다.

각 성분들의 정성분석은 표준시료들(Sigma aldrich, 49452U)을 사용하여 질량스펙트럼과 GC-크로마토그램의 머무름 시간을 비교 및 분석하여 확정하였고, 정량분석에서는 대상성분들의 내부표준물질에 대한 감응비율을 이용하는 내부표준법을 적용하였다. 본 연구에서 정성 및 정량한 유기성분들은 크게 5개의 그룹의 77종으로, PAHs 14종, n-Alkanes 17종, Dicarboxylic acids 19종, n-Alkanoic acids 17종과 Sugars 10종이다. 그룹별 개별 유기성분에 대한 정도관리 결과를 제시하였다 (Table 3).

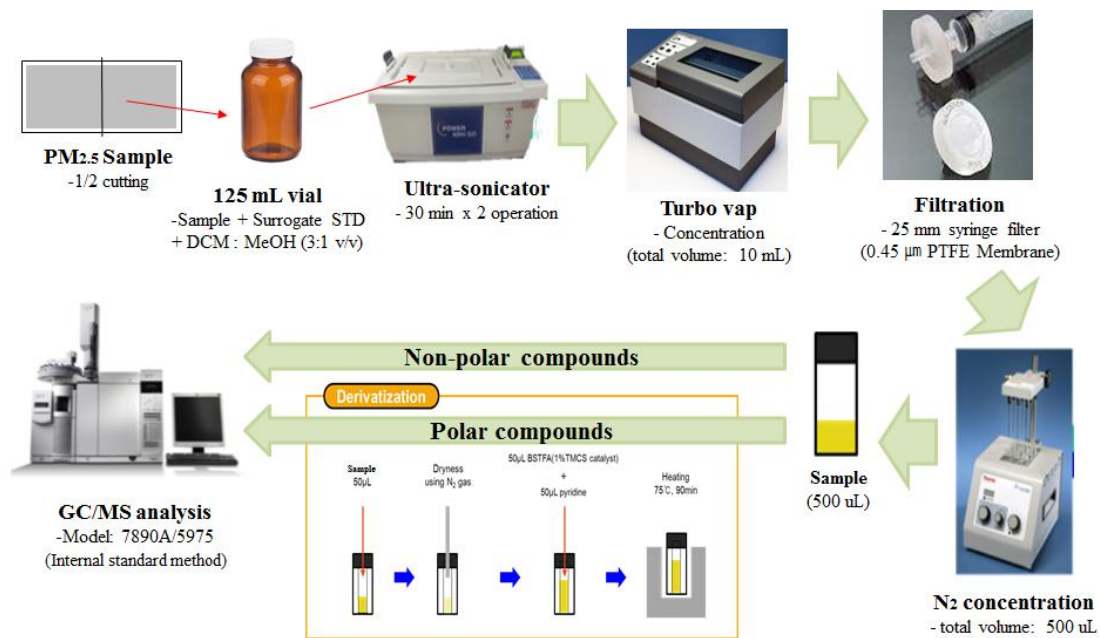


Figure 6. Process of organic speciation by GC-MS.

Table 5. QA/QC of organic speciation by GC-MS.

Compounds	r^2 of calibration curve	Slope	Recovery (%)	
			Average	SD
PAHs				
Phenanthrene	0.998	0.606	82	31
Anthracene	0.999	0.593	84	32
Fluoranthene	0.997	0.650	94	36
Pyrene	0.996	0.636	102	38
Benz[a]anthracene	1.000	0.572	82	31
Chrysene	0.999	0.539	88	33
Benzo[b]fluoranthene	0.995	0.629	79	30
Benzo[e]pyrene	0.995	0.482	81	31
Benzo[a]pyrene	0.999	0.541	76	29
Perylene	0.998	0.436	77	29
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.997	0.531	94	35
Dibenz[a,h]anthracene	0.997	0.526	96	36
Benzo[ghi]perylene	0.998	0.582	101	38
Coronene	0.995	0.475	68	26
n-Alkanes				
Eicosane (C20)	0.992	0.635	69	27
Heneicosane (C21)	0.982	0.577	88	34
Docosane (C22)	0.992	0.644	91	35
Tricosane (C23)	0.991	0.654	95	36
Tetracosane (C24)	0.988	0.633	107	41
Pentacosane (C25)	0.990	0.628	110	42
Hexacosane (C26)	0.989	0.601	112	43
Heptacosane (C27)	0.993	0.534	114	44
Octacosane (C28)	0.991	0.967	89	39
Nonacosane (C29)	0.995	0.793	87	33
Triacontane (C30)	0.997	0.609	97	37
Hentricontane (C31)	0.998	0.402	106	42
Dotriacontane (C32)	0.996	0.239	138	56

Tritriacontane (C33)	0.975	0.129	189	78
Tetratriacontane (C34)	0.938	0.063	299	128
Pentatriacontane (C35)	0.940	0.696	101	38
Hexatriacontane (C36)	0.910	0.294	187	74

Dicarboxylic acids

Malonic acid	0.950	0.001	50	17
Methylmalonic acid	0.985	0.011	56	10
Maleic acid	0.991	0.007	64	1
Succinic acid	0.990	0.047	84	1
Methylsuccinic acid	0.999	0.043	81	1
Methylmaleicacid	0.996	0.034	80	2
Fumaric acid	1.000	0.295	72	1
Glutaric acid	0.986	0.041	79	1
2-methylglutaric acid	0.994	0.035	76	0
D-Malic acid	0.999	0.056	48	5
Adipic acid	0.981	0.082	75	1
Pimelic acid	0.992	0.042	74	1
Phthalic acid	0.995	0.058	70	2
Suberic acid	0.993	0.024	77	1
Iso-phthalic acid	0.976	0.270	81	2
Tere-phthalic acid	0.958	0.603	80	1
Azelaic acid	0.995	0.041	73	1
Sebacic acid	0.998	0.055	74	1
Undecanedionic acid	0.999	0.052	69	2

n-Alkanoic acids

Octanoic acid	0.761	0.002	348	222
Nonanoic acid	0.795	0.009	120	54
Decanoic acid	0.882	0.026	66	28
Undecanoic acid	0.960	0.045	56	22
Lauric acid	0.988	0.057	61	23
Tridecanoic acid	0.995	0.062	61	23

Myristic acid	0.999	0.064	67	25
Pentadecanoic acid	0.998	0.063	68	26
Palmitic acid	0.999	0.063	88	33
Heptadecanoic acid	0.994	0.060	68	26
Stearic acid	0.995	0.058	90	34
Eicosanoic acid	0.993	0.052	67	26
Heneicosanoic acid	0.993	0.047	68	26
Docosanoic acid	0.992	0.041	71	28
Tricosanoic acid	0.989	0.037	69	27
Tetracosanoic acid	0.986	0.035	66	26
Elaidic acid	0.992	0.032	66	25

Sugars

Arabinose	0.999	0.055	91	5
Ribose	0.999	0.068	93	8
Levogluconan	0.997	0.051	100	3
Xylose	0.999	0.102	92	1
Fructose	0.999	0.018	82	5
Mannose	0.996	0.129	69	5
Galactose	0.999	0.063	69	3
Glucose	0.999	0.148	96	1
Sucrose	0.996	0.086	93	2
Maltose	0.990	0.081	73	42

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. OC와 EC의 온도별 분포 특성

1) 연간 농도 분포

2015년 6월부터 2017년 5월까지 2년의 측정기간 동안 OC와 EC의 온도에 따른 연간 분포를 알아보았다. 2015년 6월부터 2016년 5월까지 측정한 1년의 평균농도와 2016년 6월부터 2017년 5월까지 측정한 1년의 평균농도를 비교해보았다(Figure 7). Figure 7-a는 연간 OC의 온도 별 분포이고, Figure 7-b는 연간 EC의 온도 별 분포이다. 각 분율의 연간 농도는 달랐지만, 분포는 유사한 것을 확인할 수 있었다. 2015년 6월부터 2016년 5월까지 1년의 결과를 보면, OC에서는 OC1 ($1.30 \pm 0.83 \mu\text{g m}^{-3}$)이, EC에서는 EC3 ($0.65 \pm 0.53 \mu\text{g m}^{-3}$)이 가장 높은 농도였다. 2016년 6월부터 2017년 5월까지 1년의 결과를 보면, OC에서는 OP ($1.36 \pm 1.02 \mu\text{g m}^{-3}$)가, EC에서는 EC3 ($0.78 \pm 0.51 \mu\text{g m}^{-3}$)이 가장 높은 농도로 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

위 결과들을 통해 f-검정과 t-검정을 실시하여 각 분율들의 연간 평균농도를 통계학적으로 비교해보았다. 그 결과, OC3과 OC4는 연간 농도의 차이가 있는 것으로 나타났으며, OC3과 OC4를 제외한 나머지 분율들은 연간 농도 차이가 없는 것으로 나타났다.

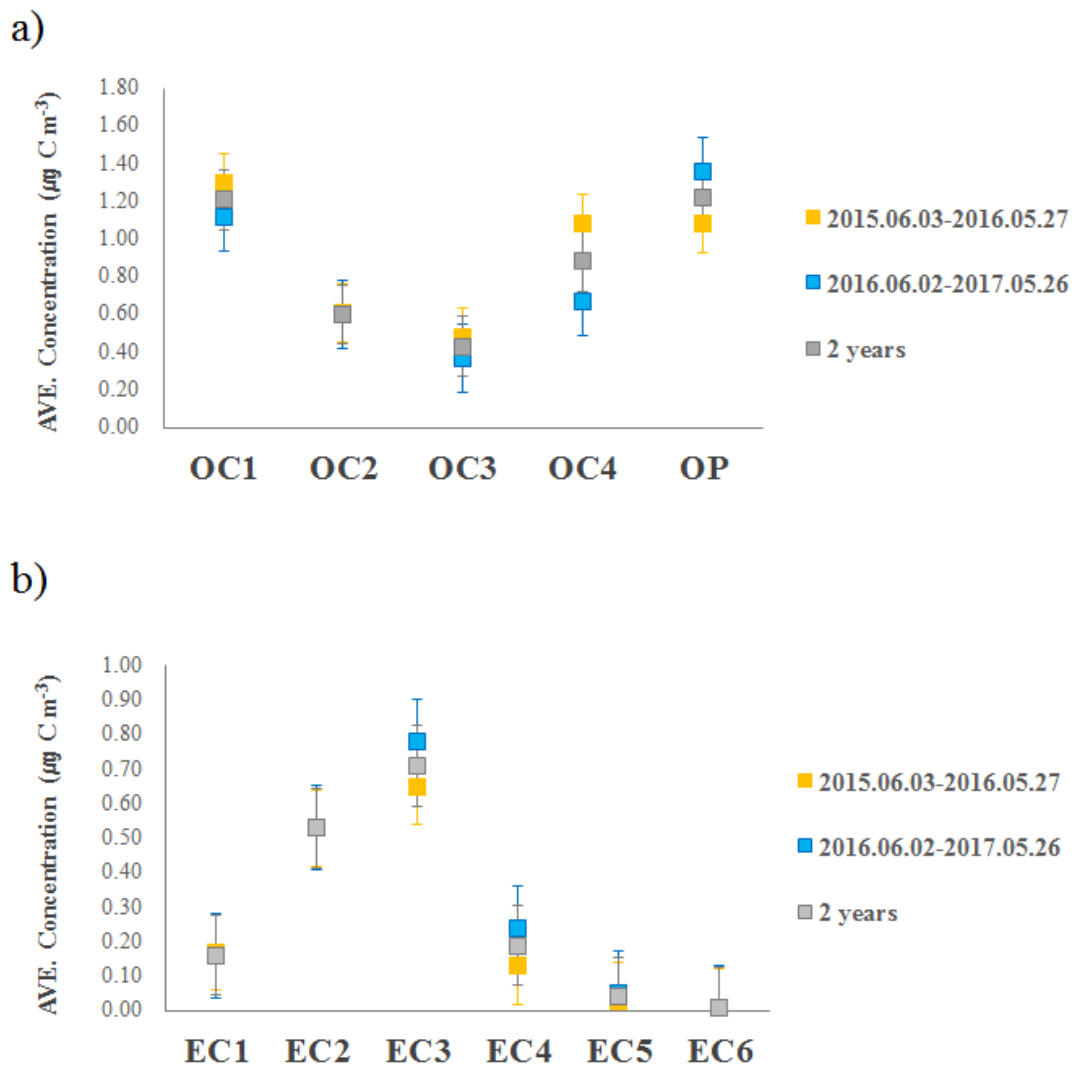
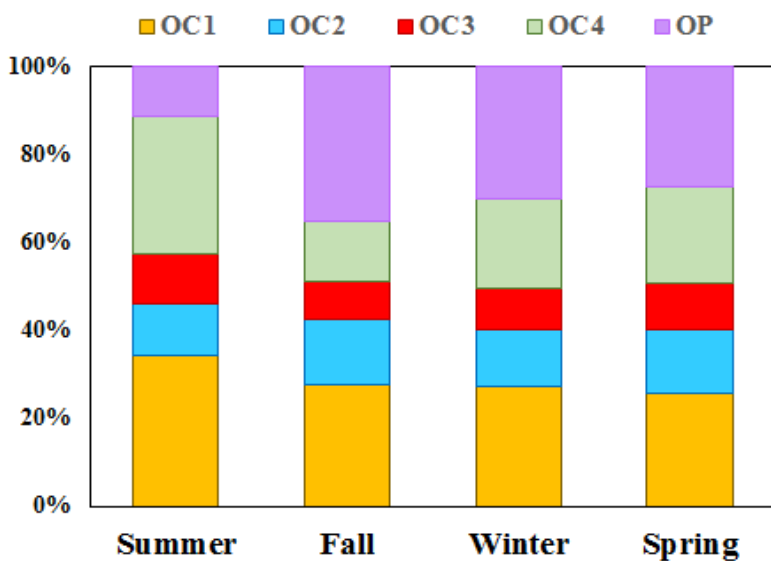


Figure 7. Annual distribution of temperature-resolved (a) OC fractions, (b) EC fractions in $\text{PM}_{2.5}$.

2) 계절별 분포 특성

2015년 6월부터 2017년 5월까지 2년의 측정기간 동안 OC와 EC의 온도에 따른 계절별 분포비율을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8-a는 2년 동안 계절별 OC의 분율을, Figure 8-b는 EC의 분율을 나타내었다. 전체기간 동안 OC와 EC의 분율 모두 다른 계절에 비해 여름철에 뚜렷한 변화를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 대체적으로 비율 분포가 일정한 다른 계절에 비해, 여름철에 OC1과 OC4, OP, EC1, EC4의 비율이 다른 계절과 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한, OP와 OC4는 각 계절별 비율에서도 차이를 보였는데, 특히 OP는 여름에 감소하고 가을에 증가하는 경향을 보였고, OC4는 가을에 감소하고 여름에 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. EC의 분율 중에서는 여름철 EC4의 비율이 증가하는 것 외에 다른 분율은 뚜렷한 변화 없이 일정한 경향을 보이는 것으로 나타났다.

a)



b)

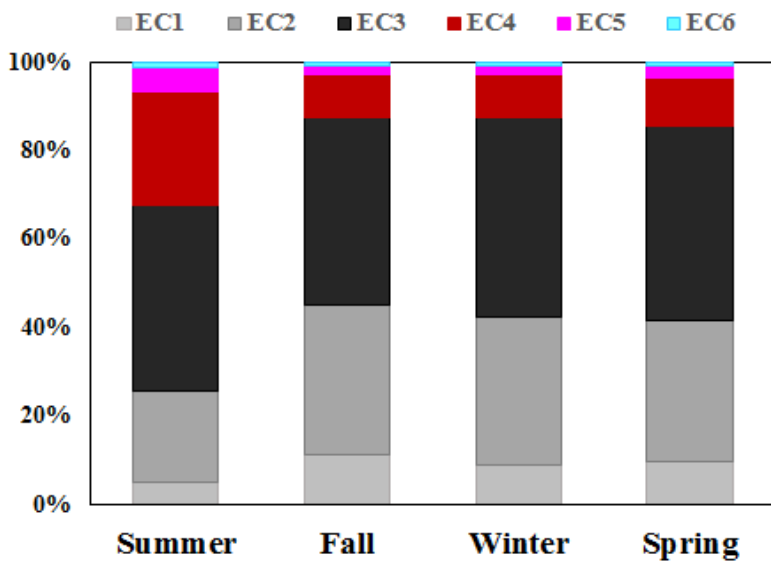


Figure 8. Seasonal variation of temperature resolved (a) OC fraction, (b) EC fractions in PM_{2.5}.

3) 일별 분포 특성

2015년 6월부터 2017년 5월까지 2년의 측정기간 동안 OC와 EC의 온도에 따른 일별 분포를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9-a는 2년 동안 일별 OC 분율의 분포, Figure 9-b는 일별 EC 분율의 분포를 나타낸다. 대부분의 OC 분율은 일정한 패턴을 갖는 것으로 보였으나, OP와 OC4는 일 별 편차가 심한 것을 확인할 수 있었다. 특히, OP는 여름에 감소하고 가을에 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 2015년 여름과 가을뿐만 아니라 2016년의 여름과 가을에 같은 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 앞 절에서 OP는 통계학적으로 연간 농도에는 차이가 없었지만, 2년 동안 같은 계절적 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. EC 분율에서는 대체적으로 일정한 분포를 가지는 것으로 나타났지만, 2016년 여름에 EC4의 비율은 크게 증가하고 EC1과 EC2의 비율은 감소하였다.

주로 여름철 OC와 EC 분율의 변동이 심한 것으로 나타났으며, 이것은 도심지역에 비해 인위적인 영향을 덜 받는 안면도 배경지역에서 비난방기간인 여름철에 광화학 반응으로 인한 탄소성분의 분포변화가 있었을 것이라 판단되었다. 여름철 대기조건에 의한 특성은 2절에서 자세히 언급하였다. IMPROVE 분석방법에 의한 기존연구결과들을 보면, EC1에서 OP를 뺀 분율을 char-EC라고 하고 EC2와 EC3를 더한 값을 soot-EC라고 한다(Han et al., 2009). char-EC는 석탄이나 바이오매스의 연소에서 주로 배출되며, soot-EC는 차량의 고온연소에서 주로 배출되는 것으로 보고되고 있다(Lim et al., 2012; Han et al., 2009). IMPROVE 분석 방법에서 EC1은 580℃, EC2는 740℃, EC3은 840℃에서 단계적으로 연소된다. 즉, 높은 온도에서 연소되는 EC일수록 차량의 고온연소에서 주로 배출되는 EC에 가깝다. 이 결과를 통해, NIOSH 분석 방법의 EC 또한 (EC1은 550℃, EC2는 625℃, EC3는 700℃, EC4는 775℃에서 단계적으로 연소) 높은 온도에서 연소될수록 차량의 고온연소에서 주로 배출될 것으로 예상된다. 여름철 낮은 온도에서 연소되는 EC(1-3)보다 상대적으로 높은 온도에서 연소되는 EC4의 비율 (Figure 9-b)이 증가하는 원인이 석탄이나 바이오매스 영향보다 차량의 연소에 의한 배출특성과 관련이 있을 것이라 판단된다.

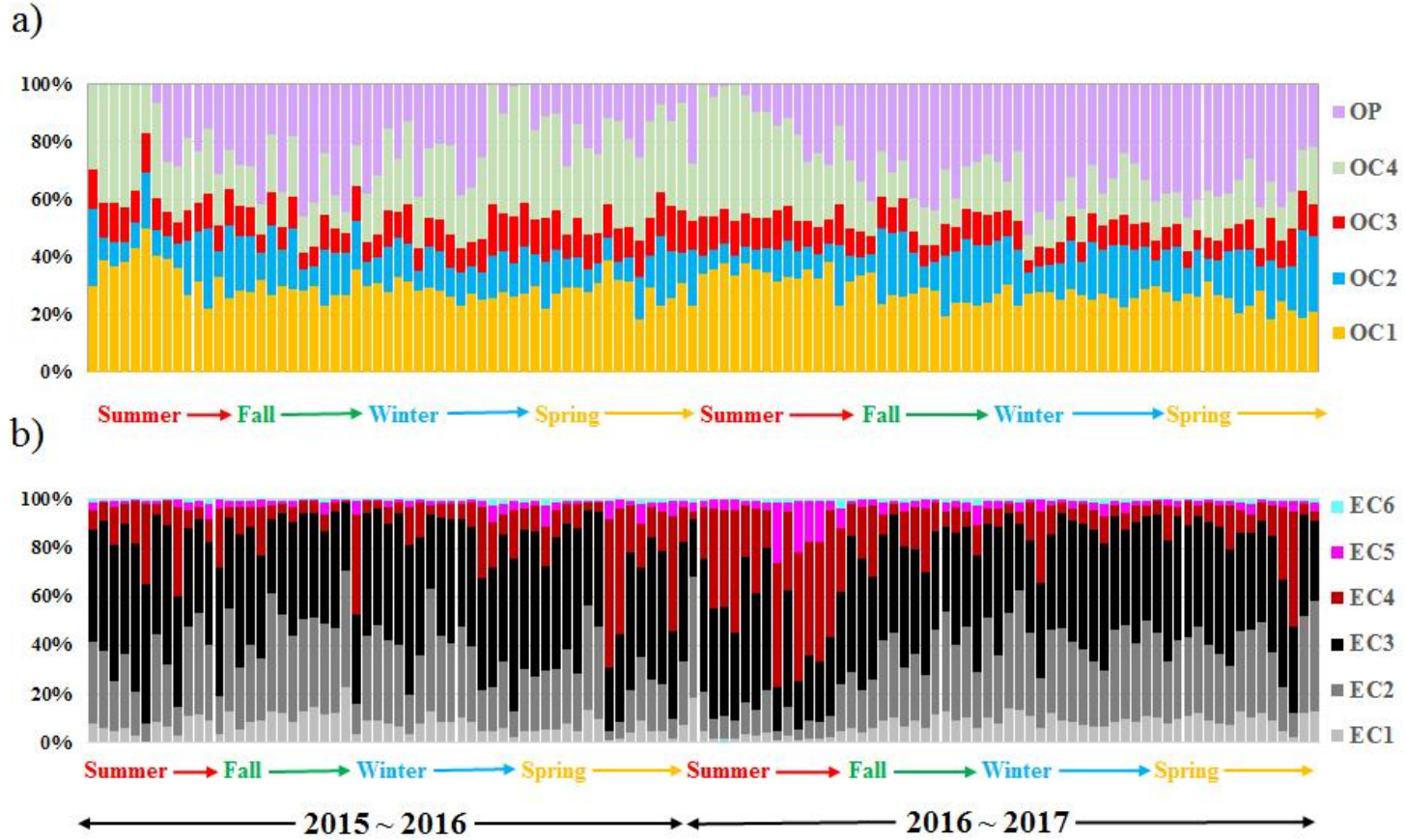


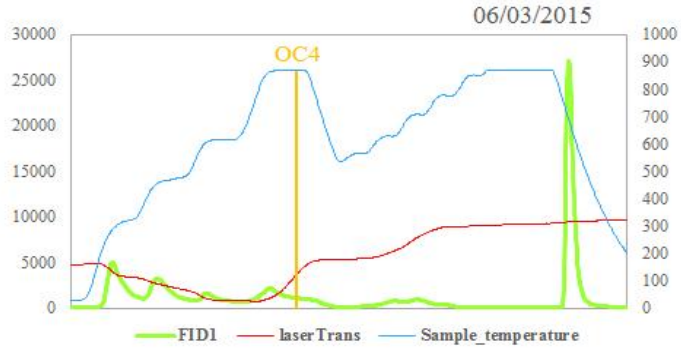
Figure 9. Daily variation of temperature-resolved (a) OC fractions, (b) EC fractions in $PM_{2.5}$.

2. OP의 계절별 특성

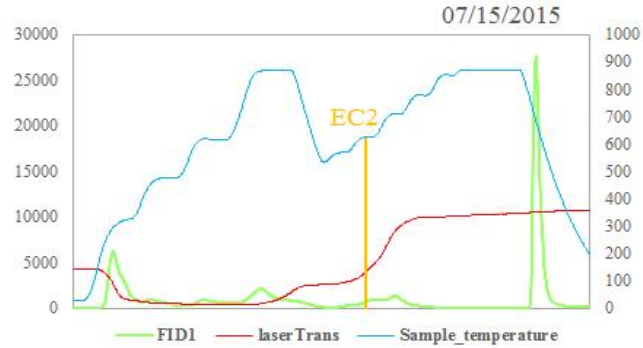
1) OC와 EC를 구분하는 스플릿 위치와 종류

앞 절에서 설명했던 것처럼 OC의 각 분율들과 OP를 더한 값이 OC의 농도이고, EC의 각 분율들의 합에서 OP를 빼준 값이 EC의 농도이다(Birch and Cary., 1996). 본 연구에서는 이러한 OP의 특성을 이해하고자 OP의 스플릿 되는 특성에 대해 알아보았다. OP는 열분해에 의한 그을음 때문에 생성되며, 이때 투과도가 감소하였다가 다시 초기와 같아지는 시점인 EC의 구간에서 스플릿이 되어 OC와 EC의 분율을 나눈다. 하지만, 본 연구에서는 EC의 구간이 아닌 OC의 구간에서 스플릿 되는 경우가 나타났으며 (Figure 10-a), 전체 117개 시료 중 10개의 시료가 해당되었다(Table 6). (a)의 경우 OP의 농도는 음의 값이며, OC에 OP를 더한 값이 아닌 EC에 OP를 더한 값으로서 EC가 과대평가된 사례이다. 그리고 EC의 구간에서 스플릿 되는 경우는 총 3가지로서 EC2와 EC3, EC4에서 스플릿 되는 경우로 나누어졌다(Figure 10: b-d). (a)의 경우를 제외한 나머지 (b)~(d)의 경우들은 OC에 OP를 더한 값이 OC의 전체농도로 계산되어졌고, OP에 의해 OC가 과대평가된 사례이며, 그 중 (c)의 경우는 전체 117개 시료 중 대부분의 시료(71개)가 해당되었다.

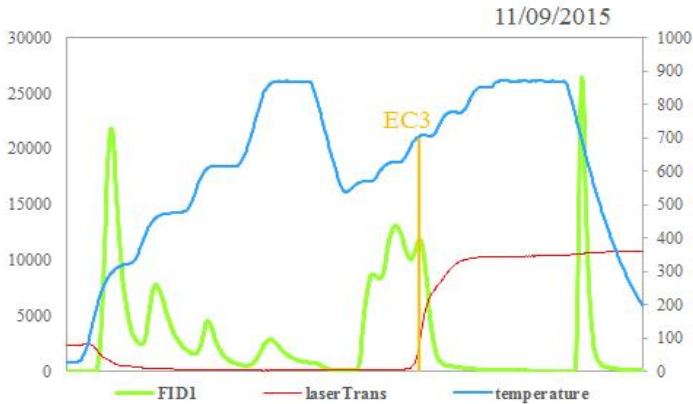
(a) Split case 1 : in section of **OC4** (n=10)



(b) Split case 2 : in section of **EC2** (n=4)



(c) Split case 3 : in section of **EC3** (n=71)



(d) Split case 4 : in section of **EC4** (n=32)

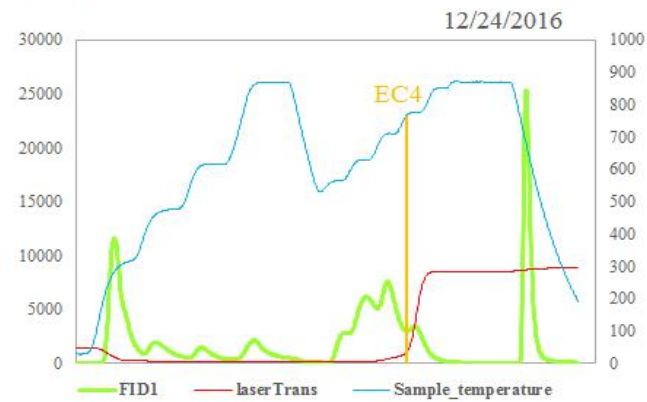


Figure 10. Four cases of split of OC and EC by optical definition.

Table 6. Split point distribution of OC and EC by optical definition.

Split location of OP	Season	Date of sample	Concentration of OP ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
OC4*	Summer	2015.06.03	(0.13)	
	Summer	2015.06.10	(0.29)	
	Summer	2015.06.17	(0.64)	
	Summer	2015.06.24	(0.42)	
	Summer	2015.07.02	(0.22)	
	Summer	2015.07.08	(0.03)	
	Winter	2016.02.01	(0.11)	
	Winter	2016.02.24	(0.04)	
	Spring	2016.05.27	(0.26)	
	Summer	2016.06.13	(0.00)	
EC2	Summer	2015.07.15	0.25	
	Winter	2016.02.15	0.01	
	Spring	2016.05.17	0.30	
	Summer	2016.06.02	0.10	
EC3		2015.07.30	0.62	
	Summer	2015.08.12	0.87	
		2015.08.19	0.96	
		2015.08.26	0.33	
		2015.09.08	1.09	
		2015.09.13	0.75	
		2015.09.18	1.11	
		2015.10.02	0.51	
		2015.10.07	2.38	
		2015.10.12	0.34	
		2015.10.17	2.77	
	Fall	2015.10.22	2.39	
		2015.10.27	0.57	
		2015.11.01	2.27	
		2015.11.09	9.09	
		2015.11.20	2.37	
		2015.11.30	1.65	
		2015.12.07	0.65	
		Winter	2015.12.12	1.51
			2015.12.17	0.31
2015.12.28			1.05	

	2016.01.04	0.65
	2016.01.09	0.87
	2016.01.14	2.46
	2016.02.06	0.48
	2016.03.01	0.37
	2016.03.06	0.62
	2016.03.11	0.30
	2016.03.16	2.10
Spring	2016.03.21	0.57
	2016.03.28	1.47
	2016.04.02	1.50
	2016.04.28	0.61
	2016.05.07	0.33
	2016.05.22	4.76
	2016.06.08	0.01
	2016.06.20	0.11
Summer	2016.06.27	0.25
	2016.07.08	0.39
	2016.08.25	0.44
	2016.09.01	0.88
	2016.09.19	0.74
	2016.09.23	2.24
Fall	2016.10.06	0.86
	2016.10.26	2.27
	2016.11.02	1.21
	2016.11.15	1.20
	2016.11.22	0.47
	2016.12.01	0.57
	2016.12.06	0.54
	2016.12.12	2.87
	2016.12.17	0.77
Winter	2017.01.09	1.28
	2017.01.16	1.30
	2017.02.01	0.62
	2017.02.07	1.62
	2017.02.12	1.24

		2017.02.17	0.52
		2017.02.23	0.54
		2017.02.28	1.38
		2017.03.05	1.97
		2017.03.15	2.83
		2017.03.23	2.85
		2017.03.30	1.33
		2017.04.04	1.85
	Spring	2017.04.19	1.98
		2017.04.24	0.75
		2017.04.29	2.57
		2017.05.04	2.53
		2017.05.21	1.34
		2017.05.26	0.69
	Summer	2015.08.05	0.26
		2015.09.03	0.64
	Fall	2015.09.23	2.34
		2015.11.14	0.25
		2015.12.22	2.99
	Winter	2016.01.20	2.23
		2016.01.25	1.06
		2016.04.08	0.08
		2016.04.14	0.13
EC4	Spring	2016.04.19	0.69
		2016.04.23	1.65
		2016.05.12	0.29
		2016.07.13	0.14
		2016.07.19	0.68
	Summer	2016.07.25	0.20
		2016.08.03	1.08
		2016.08.10	0.55
		2016.08.18	1.34
	Fall	2016.09.06	0.75

	2016.09.12	1.99
	2016.10.11	1.82
	2016.10.17	1.23
	2016.11.08	2.04
	2016.12.24	5.40
Winter	2016.12.30	1.21
	2017.01.04	3.19
	2017.01.24	1.80
	2017.03.10	1.75
	2017.03.20	3.61
Spring	2017.04.10	1.69
	2017.05.11	2.29
	2017.05.16	0.99

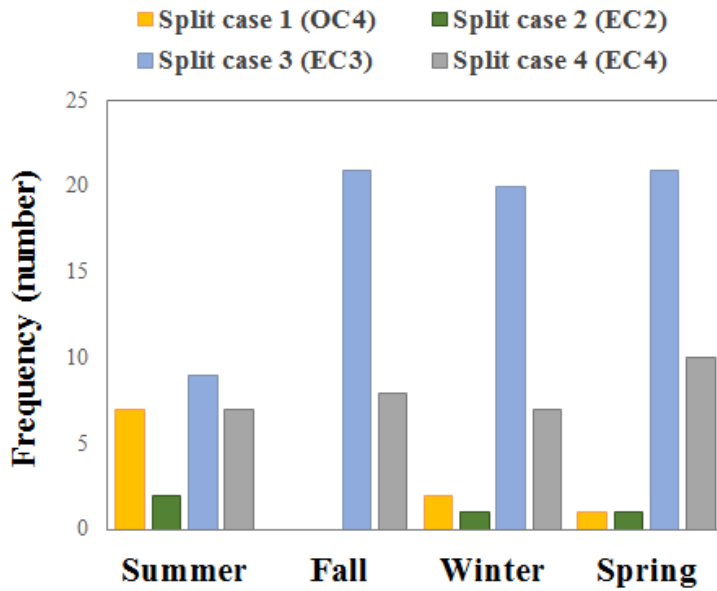
OC4*: Concentration of OP calculated as a negative value

2) OP의 계절별 스플릿 위치와 특성

Figure 11-a를 보면, 여름을 제외한 나머지 계절에 EC에서 스플릿 되는 3가지 경우들의 빈도수는 비슷한 것으로 보였다. 하지만, OC4에서 스플릿이 되는 경우에 해당되는 10개의 시료 중 7개의 시료(전체 중 70%)가 여름철에 발생하는 것으로 확인되었으며(Table 6), 이것은 기존연구결과들에 의한 근거를 통해 여름철 대기조건 및 발생원의 특성과 관련될 수 있다고 판단되었다. Kondo et al. (2006)에서는 여름철 OA(유기 에어로졸, Organic aerosol)의 약 80%가 높은 광화학반응으로 인해 산화되어 SOA 형성에 기인하는 것으로 보고되고 있다. 뿐만 아니라, 여름철 OOA/OA (OOA: Oxygenated organic aerosol)의 비율이 겨울철보다 높고, HOA/OA (HOA: Hydrocarbon-like organic aerosol)의 비율은 겨울철보다 낮은 것으로 보고되고 있다(Kondo et al., 2006). OA의 산화력이 높은 여름철에 PM_{2.5}의 풍부한 산소로 인해 OC의 구간에서 OP는 모두 이산화탄소로 전환되어 EC의 구간이 아닌 OC의 구간에서 스플릿 될 것으로 예상된다. 이러한 여름철의 대기조건은 OC와 EC의 스플릿 위치를 결정하는 요인과 관련이 있을 것이다.

여름철 OP의 스플릿 특성은 다른 계절과 차이를 보이는 것으로 확인할 수 있었다. OP의 계절 별로 스플릿 특성을 다른 이유를 이해하고 특정 배출원의 마커로 사용되고 있는 성분들과 상관성을 파악하여, 안면도 대기 중 OC와 EC의 농도를 결정하는 분율인 OP의 배출특성을 이해해야만 한다.

a) number



b) ratio

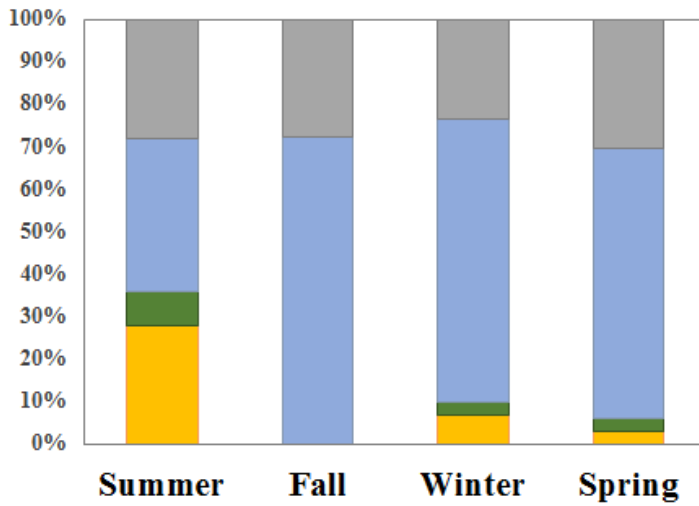


Figure 11. Seasonal distribution of split frequency of OC and EC by optical definition.

3. 공기계 이동에 따른 OP의 특성 파악

1) 역궤적 분석 (Backward trajectory analysis)

본 연구에서는 전체 측정기간 동안 OC4에서 스플릿 된 시료들에 대한 공기계 이동 및 정체현상의 특성을 파악하고자, 해당 날짜에 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 분석은 오염물질의 장거리 이동을 계산하는 것 이외에 공기의 흐름패턴을 이해하는데 도움이 된다. 역궤적 분석은 미국 NOAA에서 개발된 HYSPLIT (Hybrid single-particle lagrangian integrated trajectories, version 4.0) model을 사용하였고, GDAS (Global data assimilation system) 기상장을 이용하여 시료채취장소인 안면도 기후변화감시소 (36.5°N, 126.3°E)의 지점에서 역궤적 분석을 실시하였다. 각 날짜마다 72시간동안 이동한 공기의 궤도를 알아보기 위해, 500m, 1500m, 3000m 3가지 고도에서 관측한 데이터를 사용하였다. 낮은 고도에서의 역궤적 모델이 지표의 마찰 및 난류에 의한 영향을 완벽하게 해결할 수 없기 때문(Chen et al., 2003)에 높이에 대한 역궤적 오차를 줄이고자 역궤적의 고도를 높여 정확도를 증가시켰으며, 3가지 고도를 이용함으로써 시작 고도에 의한 역궤적 오차를 감소시켰다(Jung et al., 2009).

전체 기간 중 OC4에서 스플릿 된 10개의 시료에 대한 역궤적 분석을 실시하였으며, 여름철의 역궤적 분석 결과를 Figure 12에 제시하였다. Figure 12에 해당하는 날짜들의 공기계 이동을 살펴보면, 대부분의 해당날짜에서 3000m 고도에서 공기이동 방향은 주로 중국으로부터 유입된 공기임을 확인할 수 있고, 1500m의 고도에서는 한반도 주변에서 머물거나 중국에서 유입된 것으로 보이며, 500m 고도에서 공기는 주로 한반도 주위에서 머물고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히, 대부분의 해당날짜에서 500m와 1500m 고도의 공기궤도가 한반도 주변에서 정체되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 기존연구결과에 따르면 여름철 새벽의 대기 상태에서 강한 역전 현상이 발생하며, 오염물질의 이동경로는 1000m 부근의 역전층 위에서 일어난다고 보고되고 있다(Chen et al., 2003). 여름철 1500m 고도의 공기궤도가 한반도 주변에서 정체되어 있는 이러한 현상들을 통해, 광화학 반응으로 인한 활발한 SOA 형성을 촉진시켜 OA내 OOA의 비율을 증가시킬 것으로 예상된다.

이것은 앞 절에서 설명했었던 여름철 광화학 반응에 의한 강한 산화력과 공기계의 정체로 인해 대기 중 PM_{2.5} 내 산소원자가 풍부해져, OC의 구간에서 OP는 모두 이산화탄소로 전환되어 EC의 구간이 아닌 OC의 구간에서 스플릿 되는데 기여할 것이다.

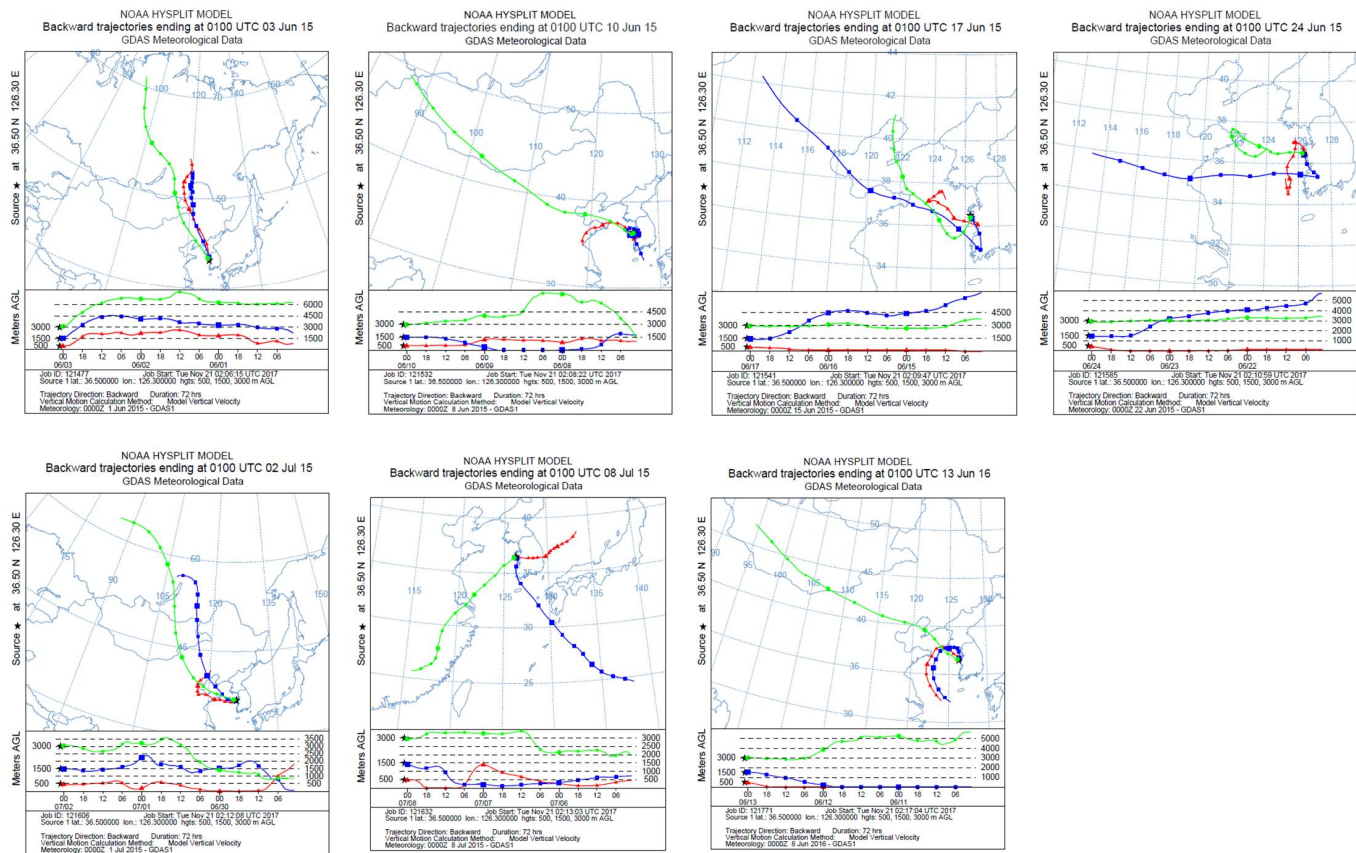


Figure 12. Backward trajectory analysis when split of OC and EC (by optical definition) were occurred in OC4 region.

4. OP와 탄소성분 및 개별 유기성분과의 상관성

1) 상관분석 (Correlation analysis)

본 연구에서는 OC와 EC의 농도를 결정하는 주요인인 OP와 비슷한 배출특성을 가진 성분들을 알아보고자, 다른 6개의 탄소성분들 및 특정 배출원의 유기마커로 사용되고 있는 개별 유기성분 몇 개를 선정하여 상관분석을 실시하였다. 탄소성분은 OC와 EC, WSOC, WSIOC, HULIS-C, 그리고 WSOC에서 HULIS-C를 제외한 분율을 선정하였으며, 5그룹의 개별 유기성분 중 특정 배출원의 마커로 사용되고 있는 성분들을 선정하여 상관분석을 실시하였다. 먼저, 화석연료 연소의 지표로 사용되고 있는 PAHs와 n-Alkanes에서 식물의 잎 표면의 지표로 사용되고 있는 ⁴Plant wax 농도 (ng m^{-3})와 ⁵화석연료(Fossil fuel)농도 (ng m^{-3}), DCAs의 성분 중 이차 생성의 지표로 사용되고 있는 Malonic acid와 Succinic acid, n-Alkanoic acids의 성분 중 자연적 배출과 인위적 배출의 지표로 사용되고 있는 Palmitic acid (C16)와 Stearic acid (C18), 마지막으로 Sugars에서 바이오매스 버닝의 지표로 사용되고 있는 Levoglucosan을 선정하여 상관분석을 실시하였다. 그리고, EC가 아닌 OC의 구간에서 많은 스플릿 빈도수를 가졌던 여름철과 나머지 다른 계절의 상관성을 비교해보기 위해, 여름에 상관분석을 실시하여 Table 7에, 여름을 제외한 다른 3계절과 상관분석을 실시하여 Table 8에 제시하였다. 여름철 OP와 가장 상관성이 높은 탄소성분은 바이오매스 버닝과 이차생성의 지표로 사용되고 있는 HULIS-C ($r = 0.72, P < .01$)이었지만, 개별 유기성분 중 바이오매스 버닝의 지표로 사용되고 있는 Levoglucosan ($r = 0.33, P < .01$)과는 약한 상관성을 가졌다. 여름을 제외한 나머지 다른 계절의 상관분석 결과를 보면, 마찬가지로 HULIS-C ($r = 0.92, P < .01$)과 가장 강한 상관성을 보였지만, Levoglucosan ($r = 0.68, P < .01$)과도 강한 상관성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

앞 절에서 설명했던 것처럼 OP가 OC의 구간에서 스플릿 되는 경우는 다른 계절에 비해 여름철에 많은 빈도수를 가졌으며, 이것은 OA가 광화학 반응에 의해 산화되어 많은 SOA가 형성되는 것처럼 여름철에 활발한 이차생성이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 그리고 여름철 OP는 이차생성의 마커로 사용되고 있는 HULIS-C과 상관성이 높은 것으로 나타났다. 또한, 다른 계절에는 바이오매스 버닝의 마커로 사용되고 있는 Levoglucosan과도 상관성이 좋은 것으로 보아, 여름철을 제외한 다른 계절에는 이차생정보다 바이오매스 버닝의 영향이 더 클 것으로 예상되었다. 이러한 결과들을 바탕으

로 여름철 OP의 생성원인은 이차생성과 관련이 있을 것으로 판단되며, 다른 계절 OP는 이차생성보다 바이오매스 버닝과 배출특성이 유사할 것으로 판단된다.

$${}^4\text{Plant wax} = \sum[\text{odd}(n) - \{\text{even}(n-1) + \text{even}(n+1)\} / 2] \text{ -----식①}$$

$${}^5\text{Fossil fuel} = \sum n\text{-Alkanes} - \text{Plant wax} \text{ -----식②}$$

Table 7. Correlation of OP with other carbon fractions and organic compounds in summer.

Name	Correlation with OP	Indicator	Reference
OC	0.53**	primary emission and secondary formation	Grivas et al., 2012; Pavoni et al., 2016
EC	-0.06**	fossil fuel combustion	Cao et al., 2003, 2004; Duan et al., 2007
WSOC	0.50**	primary emission and secondary formation	Mayol-Bracero et al., 2002; Laskin et al., 2015
WISOC	0.33**	fossil fuel combustion	Simoneit et al., 2004; Miyazaki et al., 2006
HULIS-C	0.72**	biomass burning and secondary formation	El Haddad et al., 2009; Lin et al., 2010;
WSOC-(HULIS-C)	0.11**		
PAHs	-0.03**	fossil fuel combustion	Bi et al., 2003; Fang et al., 2010
Plant wax of n-Alkanes	0.18**	biogenic emission	Simoneit et al., 1991
Fossil fuel of n-Alkanes	0.03**	fossil fuel combustion	
Malonic acid (C3)	-0.18*	secondary formation	Pavuluri et al., 2010
Pamitic acid (C16)	0.29**	biogenic emission	Rogge et al., 1993
Stearic acid (C18)	0.69**	anthropogenic emission	
Levogluconan	0.33**	biomass burning	Simoneit et al., 1999

**p<.01, *p<.05

Table 8. Correlation of OP with other carbon fractions and organic compounds during fall, winter and spring.

Name	Correlation with OP	Indicator	Reference
OC	0.91**	primary emission and secondary formation	Grivas et al., 2012; Pavoni et al., 2016
EC	0.49**	fossil fuel combustion	Cao et al., 2003, 2004; Duan et al., 2007
WSOC	0.88**	primary emission and secondary formation	Mayol-Bracero et al., 2002; Laskin et al., 2015
WISOC	0.77**	fossil fuel combustion	Simoneit et al., 2004; Miyazaki et al., 2006
HULIS-C	0.92**	biomass burning and secondary formation	El Haddad et al., 2009; Lin et al., 2010;
WSOC-(HULIS-C)	0.46**		
PAHs	0.33**	fossil fuel combustion	Bi et al., 2003; Fang et al., 2010
Plant wax of n-Alkanes	0.50**	biogenic emission	Simoneit et al., 1991
Fossil fuel of n-Alkanes	0.63**	fossil fuel combustion	
Malonic acid (C3)	0.49*	secondary formation	Pavuluri et al., 2010
Pamitic acid (C16)	0.73**	biogenic emission	Rogge et al., 1993
Stearic acid (C18)	0.60**	anthropogenic emission	
Levogluconan	0.68**	biomass burning	Simoneit et al., 1999

**p<.01, *p<.05

2) 주성분분석 (Principal component analysis, PCA)

앞 절에서 실행한 상관분석을 통해 OP는 바이오매스 연소와 관련된 성분인 HULIS-C과 Levoglucosan과 상관성이 좋은 것을 확인할 수 있었다. 전체 기간 동안 OP의 특성을 좀 더 명확하게 파악하고자, 본 연구에서는 OP와 6가지의 다른 탄소성분 및 특정 배출원의 유기마커로 사용되고 있는 개별 유기성분들을 이용하여, 다변량 통계기법 중 하나인 주성분분석을 실시하였다. 주성분분석은 상관성이 높은 여러 인자들 사이의 바탕이 되는 공통 인자(Factor)를 추출해 내는 통계방법이다. 주성분분석은 SPSS statistics 23 프로그램을 이용하여 실시하였고, 고유치(Eigen value)가 1.0 이상을 기준으로 주성분 수를 결정하였다. 또한, 각 인자에 대한 물리적 해석을 용이하게 하기 위해 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 요인적재량을 산출하였다. Table 9에 주성분분석 결과를 제시하였다. 본 연구에서 4개의 주성분이 추출되었고, 이들은 전체의 83%를 설명하였다. 본 연구에서 주요 발생원을 파악하고자 하는 성분인 OP는 주성분 1에 추출되었으며, 주성분 1은 총 분산의 28%를 설명할 수 있었다. 또한, 주성분 1에는 바이오매스 연소와 관련된 HULIS-C 및 Levoglucosan과 같은 성분들이 주요성분으로서 추출되었다. 이것을 통해, OP는 바이오매스 버닝과 유사한 배출특성을 가질 것으로 판단되었다.

Table 9. Principal component analysis of OP with other carbon fractions and organic compounds.

Factor	1	2	3	4
Palmitic acid	.818			
Levogluconan	.765			
Stearic acid	.764			
OP	.751			
HULIS-C	.663	.534		
EC		.884		
Plant wax of n-Alkanes		.825		
OC	.570	.733		
WISOC	.592	.696		
WSOC		.659		
WSOC-(HULIS-C)		.644	.517	
Malonic acid			.882	
Succinic acid			.849	
PAHs				.878
Fossil Fuel of n-Alkanes				.807
Eigen value	4.2	4.0	2.3	1.9
Variance (%)	28	27	15	13
Estimated sources	biomass burning	mixed source	secondary formation	fossil-fuel combustion

IV. 결론

2015년 6월 3일부터 2017년 5월 26일까지 6일 간격으로 안면도 기후변화감시소에서 상시 측정된 시료에 대해서 OC와 EC의 온도 별 분포 특성에 대해 연구를 진행하였다. OC와 EC의 온도 별 분포 중 OP는 통계학적으로 연간 분포에서는 차이가 없었지만, 계절 및 일 별 차이를 보였으며, 특히 여름철에 변화가 심한 것을 확인할 수 있었다. 또한 OP가 OC의 구간에서 스플릿 되는 경우, 다른 계절에 비해 여름철에 많은 빈도수를 가졌으며(전체 중 70%), 이것은 OA가 광화학 반응에 의해 산화되어 많은 SOA가 형성되는 것처럼 여름철에 활발한 이차생성이 일어나기 때문이다. 또한, 여름에 OOA/OA 비율의 증가하는 것과 공기계의 정체에 따른 역궤적 분석 결과들을 통해 OP의 스플릿 되는 요인이 여름철의 대기조건과 관련이 있을 것으로 판단되었다. 그리고 OP는 여름철에는 주로 이차생성 및 바이오매스 버닝의 배출특성을 가진 HULIS-C 과 강한 상관성이 있었지만, Levoglucosan과는 약한 상관성을 가졌다. 반면, 여름철을 제외한 다른 계절에 OP는 HULIS-C 및 Levoglucosan 모두와 강한 상관성을 갖는 것으로 확인되었다. 마지막으로, 주성분분석을 통해 OP는 바이오매스 버닝의 지표로 사용되고 있는 HULIS-C 및 Levoglucosan과 함께 주요인 1 (전체 83% 분산 중 28%를 설명)에 추출된 것을 확인하였다. 이 결과들을 통해, OP는 바이오매스 버닝과 유사한 배출특성을 가질 것으로 판단되었다.

【참고문헌】

1. Afroz, R., Hassan, M.N., Ibrahim, N.A (2003) Review of air pollution and health impacts in Malaysia. *Environ. Res.* 92,71-77.
2. Baltensperger, U., Barrie, L., Fröhlich, C., Gras, J., Jäger, H., Jennings, S. G. & Wilson, J. (2003). WMO/GAW aerosol measurement procedures, guidelines and recommendations. World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch, (153).
3. Bi, Xinhui, Guoying Sheng, Ping'an Peng, Yingjun Chen, Zhiqiang Zhang, Jiamo Fu (2003) Distribution of particulate-and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 37(2), 289-298.
4. Birch, M.E. and R.A. Cary (1996) Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241.
5. Cao, J. J., Lee, S. C., Ho, K. F., Zhang, X. Y., Zou, S. C., Fung, K. K., Chow, J. C., and Watson, J. G. (2003) Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta region, China during 2001 winter period, *Atmos. Environ.* 37(11), 1451 - 1460.
6. Cao J.J., Lee S.C., Ho K.F (2003) Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. *Atmos. Environ.* 37,1451-1460.
7. Cao J.J. ,Lee S.C., Ho K.F (2004) Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmos. Environ.* 38, 4447-4456.
8. Cao, J. J., F.Wu, J. C. Chow, S. C. Lee, Y. Li1, S.W. Chen, Z. S. An1, K. K. Fung, J. G.Watson, C. S. Zhu, and S. X. Liu1 (2005) Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3127 - 3137.
9. Cao, J.J., H. Huang, S.C. Lee, Judith C. Chow, C.W. Zou, K.F. Ho, John G.

- Watson (2012) Indoor/Outdoor Relationships for Organic and Elemental Carbon in PM_{2.5} at Residential Homes in Guangzhou, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 12(902 - 910).
10. Chow, J.C.; Watson, J.G.; Pritchett, L.C.; Pierson, W.R.; Frazier, C.A.; Purcell, R.G. (1993) The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies; *Atmos. Environ.*, 27A (8), 1185-1201.
 11. Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., & Merrifield, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science & Technology*, 34(1), 23-34.
 12. Decesari S., Facchini M.C., Matta E (2001) Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmos. Environ.* 35, 3691-3699.
 13. De Koning, H., & Kohler, A. (1978). Monitoring global air pollution. *Environmental Science & Technology*, 12(8), 884-889.
 14. Duan J., Tan J., Cheng D (2007) Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China. *Atmos. Environ.* 41, 2895-2903.
 15. Duarte, R. M., Santos, E. B., Pio, C. A., & Duarte, A. C. (2007). Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmospheric Environment*, 41(37), 8100-8113.
 16. Duarte R.M. B.O.,C .Duarte A (2011) A critical review of advanced analytical techniques for water-soluble organic matter from atmospheric aerosols. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1659-1671.
 17. El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., & Gille, G. (2009). Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, 43(39), 6190-6198.
 18. Eugene Kim & Philip K. Hopke (2004) Source Apportionment of Fine Particles in Washington, DC, Utilizing Temperature-Resolved Carbon Fractions, *Journal*

- of the Air & Waste Management Association, (54:7)773-785.
19. Fang, G.C., Huang, J.H., Huang, Y.L. (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Asian atmosphere during 2001-2009. *Environ. Forensics* 11, 207-215.
 20. Fu, Pingqing, et al. "Seasonal variations of sugars in atmospheric particulate matter from Gosan, Jeju Island: Significant contributions of airborne pollen and Asian dust in spring." *Atmospheric environment* 55 (2012): 234-239.
 21. Fung, K., (1990) Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 122-127.
 22. Graber, E. R., & Rudich, Y. (2006). Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(3), 729-753.
 23. Ghim, Y.S., K.C. Moon, S. Lee, and Y.P. Kim (2005) Visibility trends in Korea during past two decades, *Journal of Air Waste Manage. Assoc.*, 55(1), 73-82.
 24. Hays, Michael D, Christopher, D., Geron, Kara J., Linna, and N., Dean Smith (2002) Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2281-2295.
 25. He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T., and Mulawa, P.: The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35(29), 4959 - 4970.
 26. Hien, T.T., Nam, P.P., Yasuhiro, S., Takayuki, K., Norimichi, T., Hiroshi, B (2007) Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in HoChiMinh City, Vietnam and in Osaka, Japan ,during 2005 - 2006. *Sci.Total Environ.* 382, 70 - 81.
 27. Hong Yang and Jian Zhen Yu (2002) Uncertainties in Charring Correction in the Analysis of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Particles by Thermal/Optical Methods, *Environ. Sci. Technol.* 36, 5199-5204.
 28. Hu, D. and Jiang, J (2014) PM_{2.5} pollution and risk for lung cancer: a rising issue in China, *J. Environ. Prot.*, 5, 731 - 738.
 29. Huntzicker, J.J., Johnson, R.L., Shah, J.J., Cary, R.A., 1982. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L. (Eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle.*

- Plenum Press, New York, 79–88.
30. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), In: Houghton J.T., B.A. Callander, and S.K. Varney editors (1992) The supplementary report to the IPCC scientific assessment, Cambridge University Press, 25–46.
 31. Jana Grabowsky & Thorsten Streibel & Martin Sklorz & Judith C. Chow & John G. Watson & Athanasios Mamakos & Ralf Zimmermann (2011) Hyphenation of a carbon analyzer to photo-ionization mass spectrometry to unravel the organic composition of particulate matter on a molecular level, *Anal Bioanal Chem*, 401(3153–3164).
 32. Jian Zhen Yu, Jinhui Xu, and Hong Yang (2002) Charring Characteristics of Atmospheric Organic Particulate Matter in Thermal Analysis, *Environ. Sci. Technol.* 36, 754–761.
 33. Jin-Hee Jung, Sung-Rak Kim, Bo-Ra Choi, Kye-Sun Kim, Jong-Bae Huh, Seung-Muk Yi, Young-Ji Han (2009) A Study on the Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM_{2.5} Measured in Chuncheon and Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(2), 141–153.
 34. Judith C. Chow, John G. Watson, Dale Crow, Douglas H. Lowenthal, and Thomas Merrifield (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Science and Technology*, 34, 23–34.
 35. Judith C. Chow, John G. Watson, Hampden Kuhns, Vicken Etyemezian, Douglas H. Lowenthal, Dale Crow, Steven D. Kohl, Johann P. Engelbrecht, Mark C. Green (2004) Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study, *Chemosphere*, 54, 185 – 208.
 36. Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., ... & Swietlicki, E. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 1053–1123.
 37. Kang, G.U. (2009) Concentration characteristics and health effect assessment of atmospheric particulate matters during asian dust storm episodes, *Korean Journal of Environmental Health*, 35(1), 21–35.
 38. Karanasiou, A., M. C. Minguillón, M. Vianal, A. Alastuey, J.-P. Putaud, W.

- Maenhaut, P. Panteliadis, G. Mořnik, O. Favez, and T. A. J. Kuhlbusch (2015) Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review, *Atmos. Meas. Tech. Discuss*, 8, 9649 - 9712.
39. Kawamura, K., & Kaplan, I. R. (1987). Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science & Technology*, 21(1), 105-110.
 40. Kawamura, Kimitaka, Minoru Kobayashi, Nobuyuki Tsubonuma, Michihiro Mochida, Tomomi Watanabe (2004) Organic and inorganic compositions of marine aerosols from East Asia: seasonal variations of water-soluble dicarboxylic acids, major ions, total carbon and nitrogen, and stable C and N isotopic composition." *The Geochemical Society Special Publications*, 9, 243-265.
 41. Koenig, J.Q., K. Jansen, T.F. Mar, T. Lumley, J. Kaufman, C.A. Trenga, J. Sullivan, L.J.S. Liu, G.G. Shapiro, and T.V. Larson (2003) Measurement of offline exhaled nitric oxide in a study of community exposure to air pollution, *Environmental Health Perspectives*, 111, 1625-1629.
 42. Korea Meteorological Administration (2008) Report of Global Atmosphere Watch 2007.
 43. Laskin, A., Laskin, J., & Nizkorodov, S. A. (2015). Chemistry of atmospheric brown carbon. *Chemical reviews*, 115(10), 4335-4382.
 44. Lim, H. J., Turpin, B. J., Edgerton, E., Hering, S. V., Allen, G., Maring, H., & Solomon, P. (2003). Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D7).
 45. L.W. Antony Chen, Judith C. Chow, Bruce G. Doddridge, Russell R. Dickerson, William F. Ryan & Peter K. Mueller (2003) Analysis of a Summertime PM_{2.5} and Haze Episode in the Mid-Atlantic Region, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(8), 946-956.
 46. Lee, H. S. and Kang, B. W. (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35(4), 739 - 746.
 47. Lee, J.T. (2003) Dust on health effects of domestic dynamics case, *Society of*

- Environmental Toxicology Conference, 129-142.
48. Lin, P., Engling, G., & Yu, J. Z. (2010). Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14), 6487-6500.
 49. Lin, P., Huang, X. F., He, L. Y., & Yu, J. Z. (2010). Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 74-87.
 50. Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C (2005) PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59, 593-604.
 51. Mayol Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., & Artaxo, P. (2002). Water soluble organic compounds in biomass burning aerosols over amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20).
 52. Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., & Weber, R. J. (2006). Time resolved measurements of water soluble organic carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D23).
 53. Miyazaki, Y., Kondo, Y., Shiraiwa, M., Takegawa, N., Miyakawa, T., Han, S., ... & Sugimoto, N. (2009). Chemical characterization of water soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D14).
 54. Mysliwiec, M.J. and M.J. Kleeman (2002) Source apportionment of secondary airborne particulate matter in a polluted atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 36(24), 5376-5384.
 55. NIOSH (1996). Elemental Carbon (Diesel Exhaust). In NIOSH Manual of Analytical Methods. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.
 56. Novakov, T., 1982. Soot in the atmosphere. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L. (Eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. Plenum Press, New York,

- 19-41.
57. Novakov, T. & Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations.
 58. Oros, D. R., and B. R. T. Simoneit. (2000) Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79(5), 515-536.
 59. Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., & Seinfeld, J. H. (1992) Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269-2282.
 60. Pavuluri, Chandra Mouli, Kimitaka Kawamura, and T. Swaminathan. "Water soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and α dicarbonyls in the tropical Indian aerosols." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115.D11 (2010).
 61. Pöschl, U. (2005) Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Atmospheric chemistry*, 44(46), 7520-7540.
 62. Rogge, Wolfgang, F., Monica, A., Mazurek, Lynn, M., Hildemann, Glen, R., Cass, Bernd, R.T. Simoneit (1993) Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27.8 (1993): 1309-1330.
 63. Schlesinger, R.B. and F. Cassee (2003) Atmospheric secondary inorganic particulate matter: the toxicological perspective as a basis for health effects risk assessment, *Inhalation Toxicology*, 15(3), 197-235.
 64. Seinfeld, J. H., & Pankow, J. F. (2003). Organic atmospheric particulate material. *Annual review of physical chemistry*, 54(1), 121-140.
 65. Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis (2006) *Atmospheric chemistry and physics*. Hoboken. 450, NJ: Wiley.
 66. Seung S. Park, Young J. Kim, Kochy Fung (2002) $PM_{2.5}$ carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmospheric Environment* 36, 1287 - 1297.
 67. Seung S, Park, Hur, J. Y., Cho, S. Y., Kim, S. J., & Kim, Y. J. (2007) Characteristics of organic carbon species in atmospheric aerosol particles at a Gwangju area during summer and winter. *Journal of Korean Society for*

- Atmospheric Environment, 23(6), 675-688.
68. Seung S, Park, & Cho, S. Y. (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea. *Atmospheric environment*, 45(1), 60-72.
 69. Shrivastava, Manish, K., R. Subramanian, Wolfgang F. Rogge, Allen L. Robinson (2007) Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models. *Atmospheric Environment* 41(40), 9353-9369.
 70. Simoneit, Bernd RT. (1986) Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 23(3), 207-237.
 71. Simoneit, Bernd RT, J.J. Schauer. G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, G.R. Cass (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." *Atmospheric Environment* 33(2), 173-182.
 72. Simoneit, B. R., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H. J., & Komazaki, Y. (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE Asia campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19).
 73. Sun Young Lee, Ji Yi Lee, Seung-Muk Yi, and Yong Pyo Kim. (2011) Characteristics of a Water-soluble Organic Carbon (WSOC) in PM₁₀ Measured in Seoul. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 2011-5, 273-273.
 74. World Health Organization (WHO), (2006) Health Risks of Particulate Matter From Long range Trans boundary Air Pollution. WHO Regional Office for Europe.
 75. Y. Kondo, Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R. J. Weber, J. L. Jimenez, Q. Zhang, and D. R. Worsnop (2006) Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 112.
 76. Ye, B., Ji, X., Yang, H., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S. H., Chan, T., and Mulawa, P. A.: Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period, *Atmos. Environ.*, 37(4), 499 - 510.

77. Yin, J., Harrison, R. M., Chen, Q., Rutter, A., & Schauer, J. J. (2010). Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44(6), 841-851.
78. Yong Pyo Kim, Kil-Choo Moon, Jong Hoon Lee, Nam Jun Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmospheric Environment* 33, 2751-2758.
79. Yong Pyo Kim. (2006). Air Pollution in Seoul Caused by Aerosols. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(5), 535-553.
80. Yu, S., Dennis, R. L., Bhawe, P. V., & Eder, B. K. (2004) Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios. *Atmospheric Environment*, 38(31), 5257-5268.
81. Yuan Cheng, Mei Zheng, Ke-bin He, Yingjun Chen, Bo Yan, Armistead G. Russell, Wenyan Shi, Zheng Jiao, Guoying Sheng, Jiamo Fu, Eric S. Edgerton (2011) Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States, *Atmospheric Environment*, 45, 1913-1918.

【부록】

Table 10. Concentration of temperature-resolved OC and EC fractions

		temperature-resolved OC and EC fractions										
Season	sample ID	OC1	OC2	OC3	OC4	OP	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6
Summer (n=12)	150603	1.34	1.21	0.63	1.32	-0.13	0.05	0.23	0.31	0.06	0.02	0.01
	150610	1.58	0.32	0.49	1.66	-0.29	0.02	0.11	0.18	0.02	0.00	0.00
	150617	1.69	0.39	0.63	1.91	-0.64	0.01	0.06	0.15	0.04	0.01	0.00
	150624	1.49	0.27	0.47	1.67	-0.42	0.02	0.08	0.15	0.02	0.00	0.00
	150702	0.72	0.15	0.18	0.62	-0.22	0.01	0.04	0.13	0.04	0.00	0.00
	150708	0.63	0.24	0.18	0.21	-0.03	-0.00	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00
	150715	1.51	0.34	0.41	1.23	0.25	0.07	0.29	0.39	0.04	0.01	0.00
	150730	0.91	0.18	0.20	0.40	0.62	0.05	0.22	0.49	0.08	0.01	0.00
	150805	0.34	0.07	0.07	0.18	0.26	0.01	0.05	0.18	0.15	0.01	0.00
	150812	1.25	0.87	0.50	1.17	0.87	0.16	0.56	0.61	0.11	0.05	0.02
	150819	1.31	0.71	0.43	0.75	0.96	0.16	0.58	0.54	0.07	0.03	0.01
150826	0.47	0.61	0.26	0.48	0.33	0.07	0.25	0.35	0.07	0.05	0.02	
Fall (n=16)	150903	0.67	0.19	0.18	0.37	0.64	0.03	0.12	0.43	0.19	0.03	0.00
	150908	1.24	1.21	0.61	0.65	1.09	0.21	0.71	0.63	0.07	0.04	0.01
	150913	0.76	0.50	0.29	0.38	0.75	0.06	0.26	0.57	0.12	0.02	0.01
	150918	1.10	0.76	0.41	0.56	1.11	0.13	0.49	0.75	0.12	0.03	0.01
	150923	1.80	0.52	0.36	0.58	2.34	0.25	0.70	1.16	0.54	0.08	0.01
	151002	0.78	0.70	0.34	0.58	0.51	0.10	0.38	0.24	0.04	0.02	0.01
	151007	1.91	0.82	0.48	0.80	2.38	0.37	1.21	1.26	0.12	0.04	0.01
	151012	0.55	0.41	0.21	0.41	0.34	0.05	0.20	0.26	0.04	0.01	0.00
	151017	1.70	0.46	0.36	0.76	2.77	0.41	1.21	1.40	0.16	0.02	0.01
	151022	1.75	0.40	0.41	0.88	2.39	0.41	1.01	1.20	0.14	0.02	0.01
151027	0.55	0.48	0.29	0.52	0.57	0.09	0.29	0.29	0.05	0.04	0.01	

	151101	1.58	0.87	0.49	0.67	2.27	0.33	0.96	1.31	0.11	0.02	0.01
	151109	5.47	3.02	1.36	1.47	9.09	2.21	4.72	2.77	0.11	0.03	0.01
	151114	0.43	0.20	0.14	0.17	0.25	0.01	0.05	0.13	0.14	0.02	0.00
	151120	1.86	0.52	0.44	1.03	2.37	0.26	0.97	1.42	0.14	0.02	0.01
	151130	1.62	0.46	0.42	1.09	1.65	0.19	0.82	1.02	0.07	0.01	0.00
Winter (n=14)	151207	1.16	0.66	0.53	1.20	0.65	0.09	0.41	0.58	0.08	0.03	0.01
	151212	1.92	0.82	0.52	1.08	1.51	0.15	0.77	1.25	0.11	0.02	0.01
	151217	0.76	0.33	0.33	0.71	0.31	0.02	0.08	0.31	0.08	0.01	0.00
	151222	2.17	0.55	0.59	1.40	2.99	0.27	1.01	1.73	0.52	0.03	0.01
	151228	1.40	0.68	0.48	1.16	1.05	0.19	0.75	0.45	0.05	0.03	0.01
	160104	0.89	0.43	0.36	0.84	0.65	0.08	0.33	0.45	0.05	0.01	0.00
	160109	1.07	0.43	0.47	1.28	0.87	0.10	0.38	0.61	0.07	0.02	0.00
	160114	1.48	0.73	0.53	1.21	2.46	0.31	1.11	1.30	0.19	0.04	0.01
	160120	1.70	0.59	0.51	1.19	2.23	0.21	0.80	1.26	0.25	0.02	0.01
	160125	1.05	0.39	0.46	1.18	1.06	0.06	0.23	0.61	0.40	0.03	0.01
	160201	0.91	0.53	0.63	1.50	-0.11	0.01	0.05	0.13	0.05	0.02	0.01
	160206	1.32	0.69	0.64	1.67	0.48	0.06	0.32	0.60	0.09	0.05	0.02
	160215	0.43	0.19	0.26	0.75	0.01	0.00	0.01	0.08	0.03	0.01	0.00
	160224	0.84	0.51	0.47	1.27	-0.04	0.02	0.10	0.23	0.03	0.01	0.00
Spring (n=17)	160301	0.69	0.25	0.28	0.71	0.37	0.03	0.13	0.35	0.06	0.01	0.00
	160306	1.25	0.91	0.84	2.00	0.62	0.06	0.26	0.47	0.18	0.09	0.03
	160311	0.81	0.45	0.41	1.01	0.30	0.04	0.18	0.39	0.08	0.03	0.01
	160316	2.17	0.71	0.65	1.72	2.10	0.21	0.80	1.38	0.22	0.03	0.01
	160321	1.22	0.44	0.56	1.36	0.57	0.04	0.21	0.53	0.09	0.01	0.00
	160328	1.86	0.54	0.78	2.04	1.47	0.29	0.94	0.86	0.06	0.02	0.01
	160402	1.92	0.40	0.65	1.70	1.50	0.20	0.79	0.97	0.08	0.02	0.01
	160408	0.27	0.05	0.08	0.21	0.08	0.00	0.01	0.04	0.10	0.01	0.00
	160414	0.34	0.07	0.12	0.40	0.13	0.00	0.02	0.11	0.15	0.01	0.00

	160419	1.13	0.30	0.37	1.08	0.69	0.03	0.16	0.52	0.18	0.02	0.00
	160423	1.20	0.94	0.82	1.89	1.65	0.19	0.58	0.82	0.40	0.17	0.05
	160428	1.42	0.56	0.63	1.66	0.61	0.05	0.24	0.66	0.14	0.03	0.01
	160507	1.09	1.17	0.73	1.47	0.33	0.03	0.16	0.43	0.13	0.03	0.01
	160512	0.58	0.36	0.36	0.67	0.29	0.01	0.04	0.20	0.27	0.03	0.00
	160517	1.38	0.49	0.65	1.69	0.30	0.09	0.36	0.67	0.20	0.03	0.01
	160522	4.03	3.42	1.76	3.53	4.76	1.21	3.29	1.56	0.21	0.25	0.07
	160527	1.39	0.24	0.56	1.85	-0.26	0.01	0.04	0.13	0.05	0.01	0.00
Summer (n=12)	160602	0.87	0.17	0.28	1.02	0.10	0.01	0.03	0.17	0.15	0.01	0.00
	160608	0.48	0.09	0.15	0.55	0.01	0.00	0.01	0.06	0.06	0.01	0.00
	160613	0.48	0.10	0.17	0.68	0.00	0.00	0.02	0.08	0.12	0.01	0.00
	160620	1.13	0.19	0.34	1.26	0.11	0.02	0.07	0.32	0.11	0.01	0.00
	160627	0.95	0.18	0.29	0.98	0.25	0.01	0.05	0.24	0.17	0.02	0.00
	160708	1.43	0.35	0.45	1.53	0.39	0.03	0.13	0.44	0.12	0.02	0.01
	160713	0.31	0.11	0.14	0.29	0.14	0.00	0.01	0.05	0.13	0.07	0.00
	160719	1.90	0.73	0.70	1.78	0.68	0.03	0.13	0.52	0.35	0.05	0.01
	160725	0.37	0.11	0.12	0.34	0.20	0.00	0.01	0.06	0.17	0.07	0.00
	160803	1.44	0.31	0.36	0.84	1.08	0.02	0.10	0.36	0.63	0.22	0.01
	160810	0.75	0.19	0.22	0.60	0.55	0.01	0.05	0.18	0.37	0.12	0.01
	160818	1.85	0.31	0.40	0.92	1.34	0.04	0.15	0.58	0.91	0.07	0.01
Fall (n=13)	160825	0.70	0.65	0.44	0.85	0.44	0.04	0.18	0.36	0.24	0.08	0.03
	160901	1.04	0.30	0.32	0.78	0.88	0.07	0.28	0.66	0.15	0.02	0.01
	160906	0.74	0.14	0.20	0.38	0.75	0.04	0.18	0.56	0.22	0.03	0.00
	160912	1.70	0.32	0.31	0.61	1.99	0.14	0.48	1.01	0.70	0.06	0.01
	160919	0.75	0.83	0.37	0.50	0.74	0.09	0.35	0.46	0.09	0.05	0.01
	160923	1.96	1.55	0.68	0.87	2.24	0.29	1.01	1.41	0.13	0.04	0.01
	161006	0.85	0.75	0.37	0.44	0.86	0.08	0.31	0.63	0.19	0.05	0.01
161011	1.24	0.65	0.34	0.53	1.82	0.19	0.60	0.92	0.38	0.06	0.01	

	161017	0.84	0.21	0.21	0.38	1.23	0.09	0.31	0.62	0.39	0.05	0.00
	161026	1.45	0.51	0.30	0.62	2.27	0.32	0.96	1.11	0.33	0.03	0.01
	161102	0.79	0.88	0.46	0.78	1.21	0.23	0.77	0.66	0.11	0.08	0.02
	161108	1.23	0.94	0.42	0.54	2.04	0.20	0.72	1.07	0.25	0.05	0.01
	161115	1.00	0.94	0.45	0.62	1.20	0.19	0.66	0.74	0.11	0.07	0.02
	161122	0.41	0.36	0.20	0.31	0.47	0.04	0.17	0.35	0.09	0.06	0.02
Winter (n=16)	161201	0.55	0.47	0.25	0.48	0.57	0.09	0.36	0.33	0.05	0.03	0.01
	161206	0.54	0.36	0.21	0.34	0.54	0.06	0.20	0.39	0.06	0.02	0.00
	161212	2.55	1.45	0.73	0.85	2.87	0.57	1.66	1.71	0.17	0.05	0.01
	161217	0.77	0.65	0.33	0.82	0.77	0.17	0.61	0.34	0.06	0.05	0.01
	161224	2.81	0.76	0.49	0.92	5.40	0.66	2.03	2.27	0.97	0.05	0.01
	161230	0.75	0.25	0.19	0.33	1.21	0.08	0.29	0.54	0.40	0.07	0.00
	170104	1.89	0.62	0.39	0.67	3.19	0.44	1.26	1.43	0.43	0.07	0.02
	170109	0.79	0.40	0.24	0.45	1.28	0.14	0.60	0.74	0.07	0.02	0.00
	170116	1.15	0.68	0.35	0.54	1.30	0.15	0.59	0.88	0.09	0.05	0.02
	170124	1.10	0.49	0.29	0.47	1.80	0.15	0.65	1.08	0.17	0.04	0.01
	170201	0.56	0.44	0.23	0.38	0.62	0.06	0.25	0.50	0.08	0.03	0.01
	170207	1.15	0.65	0.35	0.48	1.62	0.14	0.53	1.18	0.26	0.12	0.04
	170212	0.97	0.69	0.35	0.53	1.24	0.14	0.62	0.77	0.07	0.03	0.01
	170217	0.50	0.47	0.23	0.48	0.52	0.08	0.30	0.30	0.05	0.03	0.01
	170223	0.50	0.33	0.18	0.42	0.54	0.06	0.24	0.36	0.05	0.02	0.00
	170228	1.19	0.62	0.35	0.61	1.38	0.20	0.70	0.78	0.08	0.03	0.01
Spring (n=16)	170305	1.44	0.45	0.32	0.67	1.97	0.24	0.81	1.13	0.12	0.01	0.00
	170310	1.28	0.68	0.37	0.55	1.75	0.16	0.52	1.02	0.30	0.04	0.01
	170315	1.87	1.41	0.63	0.84	2.83	0.31	1.11	1.72	0.14	0.08	0.03
	170320	2.12	0.71	0.47	0.91	3.61	0.44	1.33	1.92	0.39	0.03	0.01
	170323	1.85	1.17	0.50	0.75	2.85	0.42	1.28	1.62	0.14	0.07	0.03
	170330	1.13	0.28	0.28	0.58	1.33	0.14	0.51	0.82	0.13	0.02	0.01

170404	1.25	0.57	0.34	0.72	1.85	0.17	0.67	1.20	0.21	0.04	0.01
170410	1.14	0.73	0.35	0.55	1.69	0.13	0.48	0.94	0.36	0.04	0.01
170419	1.23	1.30	0.53	0.94	1.98	0.32	0.81	1.00	0.24	0.08	0.03
170424	0.67	0.57	0.30	0.62	0.75	0.12	0.41	0.46	0.08	0.05	0.02
170429	1.71	0.50	0.40	0.86	2.57	0.37	1.13	1.27	0.23	0.03	0.01
170504	1.36	1.55	1.09	0.93	2.53	0.33	1.06	1.81	0.47	0.06	0.02
170511	1.30	0.64	0.51	0.62	2.29	0.13	0.50	1.24	0.84	0.07	0.02
170516	0.56	0.40	0.36	0.33	0.99	0.03	0.14	0.50	0.66	0.06	0.01
170521	1.11	1.78	0.83	0.82	1.34	0.23	0.80	0.83	0.08	0.03	0.01

Table 11. Concentration of other carbon fractions

Season	sample ID	other carbon fractions				
		OC	EC	WSOC	WISOC	HULIS-C
Summer (n=12)	150603	4.38	0.80	1.35	3.03	0.91
	150610	3.76	0.62	2.41	1.34	0.78
	150617	3.98	0.91	2.72	1.26	1.19
	150624	3.48	0.70	2.17	1.31	1.01
	150702	1.46	0.43	1.22	0.24	0.54
	150708	1.23	0.09	1.05	0.18	0.67
	150715	3.74	0.55	2.53	1.21	1.84
	150730	2.32	0.23	1.38	0.94	0.79
	150805	0.93	0.13	0.21	0.71	0.26
	150812	4.66	0.64	2.14	2.52	1.85
	150819	4.16	0.43	2.11	2.05	1.71
	150826	2.15	0.48	0.43	1.71	0.68
Fall (n=16)	150903	2.05	0.16	1.46	0.59	1.45
	150908	4.80	0.58	2.56	2.24	2.00
	150913	2.66	0.28	1.39	1.27	1.19
	150918	3.93	0.42	2.04	1.89	1.81
	150923	5.59	0.40	3.41	2.18	3.33
	151002	2.91	0.28	1.65	1.26	1.69
	151007	6.38	0.63	3.59	2.80	2.95
	151012	1.92	0.23	0.53	1.39	1.07
	151017	6.05	0.43	3.51	2.54	3.03
	151022	5.83	0.39	4.13	1.70	2.70
	151027	2.42	0.20	0.69	1.73	0.96
	151101	5.87	0.47	3.25	2.62	2.81
	151109	20.42	0.76	10.91	9.51	9.87
	151114	1.20	0.10	0.51	0.69	0.93
151120	6.22	0.44	3.71	2.51	2.69	
151130	5.25	0.46	3.35	1.89	1.95	
Winter (n=14)	151207	4.20	0.56	2.01	2.19	2.58
	151212	5.86	0.79	2.72	3.14	2.16
	151217	2.43	0.19	1.29	1.14	1.59
	151222	7.69	0.58	4.54	3.15	2.80
	151228	4.77	0.43	2.17	2.61	1.74
	160104	3.17	0.28	1.61	1.56	1.43
	160109	4.12	0.30	1.95	2.17	1.95
	160114	6.41	0.50	3.18	3.23	2.73
	160120	6.22	0.32	3.56	2.66	2.75
	160125	4.15	0.28	2.31	1.83	1.94
160201	3.46	0.38	1.86	1.60	1.34	

	160206	4.79	0.67	2.77	2.03	1.22
	160215	1.64	0.12	1.16	0.48	1.90
	160224	3.05	0.44	2.10	0.95	0.81
Spring (n=17)	160301	2.30	0.22	1.73	0.58	1.49
	160306	5.62	0.48	2.82	2.80	1.91
	160311	2.97	0.43	1.90	1.07	1.44
	160316	7.35	0.55	4.69	2.66	3.08
	160321	4.14	0.32	3.66	0.48	1.92
	160328	6.69	0.72	4.56	2.13	2.72
	160402	6.18	0.57	4.12	2.06	2.41
	160408	0.70	0.09	0.15	0.55	0.00
	160414	1.07	0.16	0.57	0.50	0.37
	160419	3.57	0.23	1.68	1.89	0.96
	160423	6.49	0.55	2.56	3.93	1.66
	160428	4.88	0.51	3.11	1.77	1.86
	160507	4.79	0.45	2.16	2.62	1.14
	160512	2.26	0.28	1.13	1.13	0.32
	160517	4.52	1.07	2.89	1.63	1.30
	160522	17.49	1.83	11.03	6.46	7.29
	160527	3.78	0.50	2.66	1.11	1.23
Summer (n=12)	160602	2.44	0.28	1.39	1.05	0.93
	160608	1.29	0.13	0.53	0.76	0.36
	160613	1.43	0.24	0.99	0.43	0.38
	160620	3.02	0.42	2.35	0.68	0.85
	160627	2.65	0.24	1.86	0.79	1.08
	160708	4.15	0.36	2.36	1.79	1.47
	160713	0.99	0.12	0.71	0.29	0.27
	160719	5.78	0.41	4.13	1.65	2.39
	160725	1.15	0.13	0.57	0.58	0.45
	160803	4.04	0.26	2.79	1.25	1.75
	160810	2.32	0.19	1.30	1.02	0.83
	160818	4.83	0.41	3.72	1.11	2.31
160825	3.08	0.51	1.04	2.04	0.75	
Fall (n=13)	160901	3.33	0.30	2.14	1.19	1.06
	160906	2.21	0.29	0.97	1.24	0.53
	160912	4.93	0.41	3.71	1.22	2.17
	160919	3.18	0.31	1.13	2.06	0.66
	160923	7.30	0.65	5.03	2.26	3.38
	161006	3.28	0.41	1.72	1.56	0.91
	161011	4.58	0.33	2.94	1.64	1.88
	161017	2.88	0.23	1.81	1.07	1.06
	161026	5.16	0.49	3.00	2.17	2.20
161102	4.12	0.67	1.82	2.30	1.34	

	161108	5.17	0.27	4.01	1.16	2.41
	161115	4.21	0.59	2.31	1.90	1.32
	161122	1.75	0.26	1.01	0.74	0.47
Winter (n=16)	161201	2.33	0.30	1.76	0.57	0.83
	161206	1.98	0.20	1.11	0.88	0.44
	161212	8.45	1.31	3.76	4.69	2.15
	161217	3.34	0.47	1.69	1.65	1.01
	161224	10.38	0.58	7.27	3.11	5.11
	161230	2.74	0.16	1.74	1.00	2.40
	170104	6.77	0.47	4.08	2.69	3.75
	170109	3.16	0.29	2.54	0.62	1.97
	170116	4.01	0.48	2.27	1.75	1.99
	170124	4.15	0.30	3.06	1.08	2.96
	170201	2.24	0.30	1.09	1.15	1.01
	170207	4.25	0.65	2.68	1.57	2.56
	170212	3.78	0.41	2.64	1.13	2.26
	170217	2.21	0.25	1.32	0.89	0.85
	170223	1.98	0.19	1.03	0.95	0.70
	170228	4.15	0.42	3.22	0.93	2.15
Spring (n=16)	170305	4.85	0.34	3.78	1.07	2.42
	170310	4.63	0.29	3.30	1.32	2.35
	170315	7.58	0.56	5.72	1.85	3.87
	170320	7.82	0.51	5.49	2.33	3.60
	170323	7.12	0.71	4.90	2.22	3.50
	170330	3.60	0.30	2.88	0.72	1.83
	170404	4.73	0.46	3.24	1.49	2.53
	170410	4.46	0.26	3.33	1.13	2.39
	170419	5.99	0.48	4.11	1.88	2.36
	170424	2.91	0.39	2.14	0.77	1.49
	170429	6.04	0.47	4.40	1.64	3.26
	170504	7.46	1.22	3.09	4.37	2.22
	170511	5.35	0.52	3.73	1.62	1.85
	170516	2.64	0.42	1.33	1.31	1.31
170521	5.89	0.65	1.56	4.34	1.40	

Table 12. Concentration of PAHs by GC-MS.

Season	sample ID	PAHs													
		Phen	Anth	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BeP	BaP	Per	IdP	DahA	BghiP	Cor
Summer (n=12)	150603	0.05	0.03	0.13	0.11	0.03	0.11	0.12	0.10	0.05	ND	0.32	ND	0.08	ND
	150610	0.02	ND	0.05	0.05	0.03	0.06	0.13	0.08	0.04	ND	0.26	ND	0.06	ND
	150617	0.03	ND	0.05	0.05	0.03	0.07	0.08	0.06	0.03	ND	0.19	ND	0.04	0.00
	150624	0.02	0.01	0.04	0.03	0.02	0.05	0.11	0.09	0.03	ND	0.18	ND	0.04	ND
	150702	0.02	ND	0.07	0.05	0.02	0.07	0.06	0.05	ND	ND	0.14	ND	0.04	0.01
	150708	0.08	ND	0.02	0.01	ND	0.01	0.02	0.01	0.01	ND	ND	ND	0.00	ND
	150715	0.03	ND	0.06	0.05	0.02	0.06	0.06	0.07	0.03	ND	0.04	ND	0.040	0.008
	150730	0.01	ND	0.02	0.02	0.01	0.02	0.000 0003	0.02	0.03	ND	0.02	ND	0.02	0.01
	150805	0.01	ND	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	ND	0.02	ND	0.01	0.01
	150812	0.07	ND	0.10	0.07	0.02	0.08	0.37	0.13	0.20	ND	0.07	0.00	0.06	0.01
150819	0.03	ND	0.039	0.03	0.01	0.03	0.09	0.07	0.06	ND	0.03	ND	0.022	ND	
150826	0.05	ND	0.05	0.03	0.01	0.03	0.07	0.05	ND	ND	ND	ND	0.03	0.00	
Fall (n=16)	150903	0.03	ND	0.08	0.05	0.01	0.06	0.12	0.07	0.03	ND	0.03	ND	0.04	0.01
	150908	0.06	ND	0.08	0.058	0.03	0.07	0.16	0.09	0.05	ND	0.05	0.01	0.06	0.01
	150913	0.08	ND	0.15	0.10	0.02	0.09	0.18	0.11	0.05	ND	0.07	0.01	0.06	0.02
	150918	0.24	ND	0.12	0.07	0.02	0.04	0.14	0.08	0.03	ND	0.04	0.01	0.04	0.01
	150923	0.05	ND	0.09	0.08	0.04	0.10	0.33	0.18	0.06	ND	0.09	0.02	0.09	0.01
	151002	0.32	ND	0.22	0.14	0.02	0.09	0.16	0.10	0.04	ND	0.05	0.01	0.05	ND
	151007	0.19	ND	0.15	0.12	0.04	0.14	0.61	0.38	0.08	ND	0.16	0.02	0.13	ND
	151012	0.06	ND	0.11	0.08	0.02	0.07	0.12	0.07	0.04	ND	0.04	ND	0.04	ND
	151017	0.08	ND	0.17	0.14	0.04	0.14	0.38	0.23	0.09	ND	0.12	0.01	0.11	ND
151022	0.09	ND	0.24	0.18	0.06	0.18	0.49	0.28	0.14	ND	0.13	0.01	0.10	ND	

	151027	0.12	ND	0.28	0.19	0.04	0.19	0.20	0.12	0.04	ND	ND	ND	0.07	ND
	151101	0.20	0.02	0.44	0.32	0.11	0.34	0.65	0.35	0.17	ND	0.24	0.03	0.21	ND
	151109	0.29	0.05	0.56	0.37	0.13	0.40	0.79	0.35	0.18	ND	0.28	0.05	0.24	ND
	151114	0.08	ND	0.03	0.02	ND	0.03	0.04	0.04	0.01	ND	0.02	ND	ND	ND
	151120	0.55	ND	0.78	0.57	0.20	0.57	0.96	0.50	0.32	0.05	0.45	0.07	0.38	0.09
	151130	0.58	0.04	1.08	0.80	0.29	0.80	1.22	0.55	0.40	0.06	0.57	0.07	0.41	0.04
Winter (n=14)	151207	0.49	0.04	0.73	0.53	0.16	0.50	0.63	0.31	0.22	0.03	0.23	0.02	0.23	ND
	151212	0.38	0.05	0.60	0.51	0.28	0.74	1.22	0.60	0.43	0.07	0.57	0.08	0.42	ND
	151217	0.51	0.04	0.91	0.72	0.29	0.68	0.71	0.38	0.30	0.05	0.15	ND	0.17	ND
	151222	0.46	0.04	0.89	0.74	0.44	1.12	11.06	4.84	0.57	ND	1.07	ND	0.09	ND
	151228	1.18	0.08	1.67	1.21	0.45	1.16	1.32	0.63	0.46	0.05	0.26	ND	0.20	ND
	160104	0.68	0.05	1.11	0.80	0.25	0.74	0.74	0.40	0.24	0.02	0.11	ND	0.22	ND
	160109	0.81	0.06	1.17	0.79	0.19	0.20	0.94	0.44	0.20	ND	0.24	ND	0.17	ND
	160114	1.25	0.10	1.73	1.29	0.48	1.20	1.19	0.54	0.41	0.04	0.10	ND	0.18	ND
	160120	1.39	0.10	1.95	1.29	0.33	0.28	1.64	0.74	0.38	ND	0.21	ND	0.17	ND
	160125	0.83	0.07	1.20	0.89	0.32	0.94	0.98	0.48	0.29	ND	0.18	ND	0.35	ND
	160201	1.17	0.06	1.37	0.92	0.25	0.81	0.72	0.38	0.21	ND	0.09	ND	0.07	ND
	160206	1.25	0.09	1.58	1.17	0.39	1.01	0.95	0.50	0.37	0.04	0.35	ND	0.44	ND
	160215	0.38	0.04	0.48	0.34	0.09	0.34	0.35	0.20	0.08	ND	ND	ND	ND	ND
	160224	0.47	0.04	0.62	0.45	0.14	0.10	0.50	0.27	0.13	ND	ND	ND	ND	ND
Spring (n=17)	160301	0.32	0.00	0.41	0.28	0.06	0.25	0.26	0.17	0.06	ND	ND	ND	ND	ND
	160306	0.37	0.00	0.74	0.55	0.19	0.19	0.73	0.49	0.23	ND	ND	ND	ND	ND
	160311	0.56	0.02	0.73	0.52	0.16	0.10	0.47	0.28	0.15	ND	0.11	ND	0.06	ND
	160316	0.29	ND	0.58	0.49	0.18	0.14	0.95	0.52	0.27	ND	ND	ND	ND	ND
	160321	0.21	ND	0.24	0.16	0.03	0.18	0.21	0.13	0.04	0.01	ND	ND	ND	ND
	160328	0.24	ND	0.54	0.41	0.06	0.08	0.40	0.13	0.09	0.05	ND	ND	ND	ND
	160402	0.08	ND	0.17	0.15	0.05	0.20	0.17	0.18	0.06	0.04	ND	ND	ND	ND
	160408	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	ND	0.02	ND	0.01	ND

	160414	0.02	ND	0.05	0.05	0.02	0.05	0.06	0.04	0.02	ND	0.07	ND	0.02	ND
	160419	0.05	0.01	0.11	0.11	0.05	0.14	0.25	0.14	0.08	ND	0.48	ND	0.11	ND
	160423	0.29	0.03	0.23	0.20	0.07	0.21	0.31	0.18	0.11	ND	0.62	ND	0.14	0.03
	160428	0.10	0.01	0.19	0.16	0.04	0.14	0.18	0.15	0.05	ND	0.43	ND	0.10	ND
	160507	0.05	0.01	0.14	0.12	0.04	0.12	0.20	0.12	0.07	0.01	0.36	ND	0.09	0.03
	160512	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.04	0.04	0.03	0.02	ND	0.09	ND	0.03	ND
	160517	0.10	0.01	0.28	0.23	0.05	0.21	0.30	0.19	0.08	0.01	0.59	ND	0.15	0.05
	160522	0.15	0.02	0.17	0.13	0.06	0.18	0.77	0.54	0.07	ND	0.69	ND	0.14	ND
	160527	0.19	0.02	0.11	0.08	0.02	0.08	0.10	0.07	0.03	ND	0.06	ND	0.04	ND
Summer (n=12)	160602	0.02	N.D	0.04	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.01	N.D	0.02	N.D	0.02	N.D
	160608	0.01	N.D	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	N.D	0.01	N.D
	160613	0.02	N.D	0.04	0.04	0.01	0.03	0.47	0.31	0.09	0.04	0.01	N.D	0.03	N.D
	160620	0.02	N.D	0.04	0.03	0.01	0.03	0.06	0.04	0.01	N.D	0.04	N.D	0.01	N.D
	160627	0.02	N.D	0.04	0.04	0.01	0.03	0.05	0.04	0.01	N.D	0.02	N.D	0.01	N.D
	160708	0.06	N.D	0.07	0.06	0.01	0.06	0.11	0.07	0.01	N.D	0.01	N.D	0.03	N.D
	160713	0.01	N.D	0.05	0.04	0.01	0.05	0.04	0.04	N.D	N.D	0.02	N.D	0.01	N.D
	160719	0.04	N.D	0.05	0.04	0.01	0.04	0.08	0.06	0.01	N.D	0.02	N.D	0.02	N.D
	160725	0.01	N.D	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	N.D	N.D	0.02	N.D	N.D	N.D
	160803	0.02	N.D	0.03	0.03	0.01	0.03	0.06	0.05	0.01	N.D	0.06	N.D	0.02	N.D
	160810	0.02	N.D	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05	0.04	0.01	N.D	0.02	N.D	0.01	N.D
	160818	0.03	N.D	0.05	0.05	0.01	0.06	0.13	0.09	0.01	N.D	0.08	N.D	0.03	N.D
160825	0.07	0.01	0.08	0.06	0.01	0.06	0.10	0.08	0.01	N.D	0.05	N.D	0.02	N.D	
Fall (n=13)	160901	0.03	N.D	0.09	0.08	0.02	0.08	0.13	0.09	0.02	0.00	0.03	N.D	0.05	0.00
	160906	0.03	N.D	0.06	0.05	0.01	0.05	0.07	0.06	0.01	N.D	0.06	N.D	0.03	N.D
	160912	0.03	N.D	0.05	0.05	0.01	0.05	0.13	0.12	N.D	N.D	0.10	N.D	0.01	N.D
	160919	0.05	N.D	0.08	0.07	0.01	0.05	0.03	0.04	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	160923	0.04	0.00	0.06	0.05	0.02	0.06	0.18	0.09	N.D	N.D	0.03	N.D	0.01	N.D
	161006	0.06	0.01	0.12	0.11	0.03	0.10	0.16	0.12	0.03	N.D	0.06	N.D	0.07	N.D

	161011	0.10	0.00	0.25	0.20	0.04	0.18	0.24	0.17	0.05	0.01	0.07	N.D	0.11	N.D
	161017	0.07	0.00	0.20	0.15	0.03	0.15	0.22	0.14	0.04	N.D	0.09	N.D	0.09	N.D
	161026	0.13	0.01	0.41	0.34	0.12	0.38	0.62	0.37	0.12	0.02	0.24	0.00	0.23	0.01
	161102	0.27	0.01	0.48	0.35	0.06	0.30	0.48	0.33	0.06	N.D	0.07	N.D	0.12	N.D
	161108	0.26	0.01	0.40	0.33	0.10	0.26	0.34	0.14	0.08	0.01	0.11	N.D	0.10	N.D
	161115	0.26	0.02	0.48	0.39	0.14	0.41	0.45	0.24	0.13	0.02	0.16	N.D	0.18	0.01
	161122	0.29	0.01	0.50	0.38	0.11	0.29	0.32	0.18	0.08	0.02	0.12	N.D	0.13	N.D
Winter (n=16)	161201	0.40	0.02	0.73	0.55	0.14	0.50	0.45	0.26	0.09	0.01	0.16	N.D	0.18	N.D
	161206	0.18	0.02	0.30	0.26	0.11	0.34	0.39	0.23	0.10	0.02	0.08	N.D	0.12	N.D
	161212	0.60	0.05	1.16	1.04	0.56	1.40	2.16	1.08	0.48	0.07	0.68	N.D	0.66	N.D
	161217	0.18	0.01	0.28	0.22	0.05	0.21	0.29	0.16	0.02	N.D	N.D	N.D	0.02	N.D
	161224	1.54	0.06	2.44	1.82	0.62	1.89	2.82	1.20	0.54	0.06	0.80	N.D	0.62	N.D
	161230	0.26	0.02	0.43	0.32	0.09	0.34	0.30	0.17	0.08	N.D	0.07	N.D	0.07	N.D
	170104	0.48	0.03	1.05	0.83	0.26	0.91	0.97	0.44	0.20	0.05	0.40	N.D	0.37	N.D
	170109	0.67	0.02	1.07	0.71	0.13	0.55	0.87	0.30	0.08	N.D	0.10	N.D	0.14	N.D
	170116	0.51	0.03	0.83	0.73	0.32	0.82	0.70	0.36	0.16	0.02	0.20	N.D	0.24	N.D
	170124	1.15	0.05	1.42	0.92	0.21	0.82	0.67	0.37	0.12	N.D	0.20	N.D	0.27	N.D
	170201	0.81	0.02	0.95	0.63	0.15	0.52	0.28	0.20	0.06	N.D	0.08	N.D	0.16	N.D
	170207	0.92	0.04	1.07	0.76	0.21	0.69	0.51	0.27	0.11	0.02	0.11	N.D	0.17	N.D
	170212	0.38	0.01	0.52	0.37	0.13	0.43	0.44	0.25	0.08	0.02	0.09	N.D	0.15	N.D
	170217	0.71	0.02	1.08	0.70	0.13	0.54	0.37	0.25	0.03	N.D	0.06	N.D	0.11	N.D
	170223	0.54	0.02	0.67	0.46	0.08	0.34	0.28	0.16	0.03	0.02	0.05	N.D	0.07	N.D
	170228	0.24	0.01	0.42	0.32	0.13	0.45	0.42	0.25	0.05	N.D	0.08	N.D	0.13	N.D
Spring (n=16)	170305	0.50	0.02	0.70	0.51	0.12	0.34	0.41	0.21	0.13	0.02	0.23	0.03	0.18	0.03
	170310	0.25	0.02	0.45	0.38	0.15	0.39	0.54	0.27	0.22	0.04	0.30	0.05	0.25	0.03
	170315	0.34	0.02	0.43	0.36	0.12	0.30	0.39	0.19	0.14	0.02	0.21	0.03	0.17	0.02
	170320	0.37	0.02	0.71	0.56	0.15	0.45	0.67	0.35	0.20	0.03	0.33	0.06	0.25	0.03
	170323	0.26	0.02	0.43	0.38	0.13	0.31	0.41	0.21	0.15	0.03	0.21	0.03	0.17	0.02

170330	0.09	0.01	0.18	0.15	0.04	0.14	0.28	0.14	0.05	0.01	0.11	N.D	0.10	N.D
170404	0.11	0.01	0.23	0.19	0.08	0.22	0.41	0.20	0.11	0.02	0.15	0.02	0.14	N.D
170410	0.07	0.01	0.11	0.10	0.03	0.10	0.19	0.10	0.04	0.01	0.06	N.D	0.06	N.D
170419	0.08	0.01	0.15	0.13	0.05	0.13	0.20	0.11	0.06	0.01	0.10	0.02	0.09	N.D
170424	0.06	0.01	0.08	0.06	0.01	0.06	0.08	0.05	0.02	N.D	0.01	N.D	0.02	N.D
170429	0.15	0.01	0.41	0.33	0.08	0.32	0.76	0.43	0.15	0.02	0.22	0.02	0.22	N.D
170504	0.05	0.00	0.09	0.07	0.02	0.08	0.14	0.08	0.02	0.00	0.03	N.D	0.04	N.D
170511	0.04	N.D	0.09	0.07	0.02	0.08	0.11	0.07	0.02	N.D	0.02	N.D	0.04	N.D
170516	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.00	N.D	N.D	0.01	N.D
170521	0.04	0.00	0.04	0.03	0.01	0.04	0.06	0.04	0.01	N.D	0.01	N.D	0.02	N.D

Table 13. Concentration of n-Alkanes by GC-MS.

Season	sample ID	n-Alkanes																
		C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36
Summer (n=12)	150603	0.10	0.26	0.17	0.56	0.55	1.88	0.85	3.51	0.78	4.62	0.51	3.11	0.39	0.67	0.30	0.33	0.26
	150610	0.06	0.17	0.12	0.31	0.44	0.98	0.99	1.53	0.80	1.75	0.68	2.06	0.53	0.63	0.41	0.42	0.43
	150617	0.08	0.18	0.09	0.23	0.23	0.69	0.63	1.68	0.67	2.09	0.57	2.30	0.45	0.52	0.30	0.27	0.36
	150624	0.10	0.21	0.10	0.24	0.38	0.87	0.88	1.41	0.73	1.46	0.68	2.41	0.58	0.63	0.49	0.50	0.61
	150702	0.07	ND	0.11	0.22	0.28	0.45	0.34	0.56	0.27	0.51	0.14	0.28	0.06	0.06	0.02	ND	ND
	150708	0.02	ND	0.04	0.12	0.16	0.30	0.21	0.27	0.09	0.28	0.07	0.13	0.04	0.05	ND	ND	ND
	150715	ND	ND	0.08	0.17	0.22	0.61	0.44	1.42	0.46	1.35	0.35	0.83	0.23	0.26	0.09	0.18	ND
	150730	0.02	0.01	0.02	0.04	0.05	0.11	0.11	0.23	0.16	0.37	0.20	0.37	0.14	0.17	0.08	0.12	ND
	150805	0.03	0.01	0.03	0.07	0.06	0.15	0.13	0.22	0.23	0.28	0.16	0.22	0.14	0.17	0.09	0.18	0.15
	150812	0.05	0.02	0.08	0.15	0.14	0.42	0.34	1.27	0.60	1.97	0.53	1.65	0.44	0.53	0.25	0.34	0.23
	150819	0.07	0.01	0.09	0.14	0.16	0.42	0.46	0.76	0.37	1.02	0.35	0.83	0.33	0.38	0.21	0.27	0.17
150826	0.04	0.21	0.05	0.10	0.11	0.36	0.27	0.76	0.28	1.50	0.18	0.86	0.14	0.22	0.06	0.30	0.08	
Fall (n=16)	150903	0.06	0.23	0.04	0.08	0.12	0.17	0.18	0.34	0.48	0.85	0.58	0.67	0.33	0.24	0.16	0.12	0.04
	150908	0.09	0.09	0.21	0.37	0.41	0.86	0.75	1.48	0.71	2.57	0.49	1.93	0.35	0.51	0.23	0.49	0.24
	150913	0.05	0.09	0.10	0.23	0.28	0.80	0.64	1.42	0.59	1.70	0.40	1.64	0.34	0.55	0.24	0.37	0.21
	150918	0.09	0.18	0.10	0.19	0.20	0.50	0.54	1.25	0.63	1.90	0.49	1.84	0.43	0.59	0.34	0.46	0.25
	150923	0.08	0.08	0.09	0.19	0.27	0.52	0.66	0.98	0.94	1.51	0.85	1.73	0.75	0.99	0.49	0.63	0.50
	151002	0.11	0.20	0.11	0.23	0.21	1.06	0.44	2.94	0.54	5.63	0.30	4.51	0.14	0.81	0.06	0.43	ND
	151007	0.08	0.17	0.14	0.30	0.48	1.42	1.86	3.63	2.17	4.91	1.69	4.64	1.35	1.92	0.80	1.48	0.96
	151012	0.03	0.23	0.08	0.18	0.23	0.56	0.38	1.10	0.32	1.73	0.20	1.93	0.14	0.29	0.06	0.16	0.07
	151017	0.05	0.05	0.13	0.26	0.34	0.69	0.69	1.17	0.83	1.98	0.61	2.44	0.45	0.90	0.23	0.41	0.19
	151022	0.04	0.03	0.09	0.18	0.26	0.64	0.70	1.12	0.83	2.01	0.51	1.92	0.34	0.73	0.16	0.33	0.15
151027	0.10	0.12	0.25	0.44	0.44	0.98	0.48	2.11	0.42	2.74	0.24	3.49	0.14	0.50	0.02	0.10	ND	

	151101	0.15	0.12	0.39	0.72	0.93	1.33	0.94	1.56	1.17	2.86	0.92	2.78	0.74	1.57	0.47	0.68	0.28
	151109	0.16	0.08	0.77	1.43	1.53	2.14	1.41	3.74	1.50	6.63	0.99	6.92	0.54	2.83	0.18	0.70	0.08
	151114	0.07	0.44	0.11	0.14	0.09	0.08	0.07	0.61	0.16	0.26	0.07	0.12	ND	ND	ND	ND	ND
	151120	0.10	0.26	0.85	1.67	2.70	4.06	2.40	3.67	1.26	2.30	0.81	2.09	0.56	0.68	0.22	0.37	0.13
	151130	0.25	0.64	1.81	2.79	3.36	3.45	2.20	2.38	1.17	1.62	0.67	1.03	0.30	0.32	0.10	0.20	ND
Winter (n=14)	151207	0.18	0.39	1.03	1.53	1.62	1.68	1.08	1.48	0.68	1.40	0.39	1.24	0.27	0.36	0.10	0.23	0.08
	151212	0.19	0.41	1.05	1.91	2.54	4.23	2.44	4.60	1.89	2.62	1.21	2.25	0.89	0.95	0.42	0.93	0.46
	151217	0.18	0.41	0.75	0.86	0.82	0.81	0.52	0.74	0.31	0.51	0.16	0.38	0.09	0.10	0.03	0.12	ND
	151222	0.44	1.00	2.49	4.35	5.17	5.91	3.74	4.87	2.34	3.42	1.50	2.41	1.07	1.11	0.54	0.73	0.49
	151228	0.67	1.36	2.29	2.48	2.31	2.73	1.42	2.03	0.79	1.75	0.46	1.02	0.19	0.21	0.06	0.26	ND
	160104	0.33	0.77	1.39	1.77	1.69	1.60	1.21	1.37	0.75	1.26	0.45	0.87	0.21	0.21	0.05	0.37	ND
	160109	1.16	3.16	4.83	5.65	4.76	4.36	2.45	2.18	1.02	1.86	0.44	0.85	0.16	0.14	0.03	0.33	ND
	160114	1.25	2.10	2.78	2.76	2.43	3.59	1.88	2.85	1.03	1.70	0.58	1.10	0.27	0.31	0.08	0.23	ND
	160120	1.26	3.29	5.61	6.94	6.28	6.44	3.80	3.54	1.40	2.39	0.63	1.31	0.27	0.34	0.08	0.22	ND
	160125	0.64	1.46	2.19	2.53	2.17	2.17	1.32	1.52	0.81	1.69	0.37	1.43	0.19	0.27	0.06	0.24	ND
	160201	0.63	1.11	1.34	1.47	1.26	1.25	0.86	1.00	0.63	1.19	0.31	0.68	0.10	0.11	0.03	0.29	ND
	160206	0.43	1.08	1.60	1.88	1.62	1.72	1.19	1.73	0.74	1.62	0.44	1.17	0.24	0.33	0.10	0.30	0.07
	160215	0.20	0.56	1.05	1.36	1.20	1.23	0.68	0.71	0.28	0.57	0.10	0.24	0.02	0.02	ND	ND	ND
	160224	0.26	0.66	1.12	1.39	1.23	1.30	0.92	1.20	0.56	1.10	0.30	0.65	0.11	0.15	0.03	0.24	ND
Spring (n=17)	160301	0.14	0.35	0.75	1.12	1.10	1.16	0.83	0.92	0.49	0.89	0.23	0.38	0.06	0.05	0.01	ND	ND
	160306	0.16	0.36	0.69	1.11	1.23	1.55	1.22	1.98	0.90	1.99	0.57	2.66	0.28	0.51	0.08	0.43	ND
	160311	0.19	0.49	0.81	1.04	0.91	1.03	0.72	1.08	0.47	1.10	0.25	0.86	0.11	0.15	0.02	0.25	ND
	160316	0.18	0.50	1.46	2.36	2.87	3.19	2.75	3.42	2.07	3.35	1.59	2.92	1.14	1.26	0.56	1.28	0.61
	160321	0.07	0.16	0.34	0.69	0.94	1.25	1.02	1.42	0.64	1.22	0.44	0.87	0.25	0.28	0.09	0.25	0.09
	160328	0.09	0.19	0.42	1.00	1.43	2.17	1.84	2.67	1.32	2.61	0.81	1.47	0.43	0.47	0.16	0.43	0.15
	160402	0.07	0.16	0.31	0.64	0.98	1.54	1.56	2.14	1.21	2.01	0.88	1.54	0.61	0.63	0.24	0.53	0.26
	160408	0.03	0.00	0.06	0.12	0.28	0.37	0.34	0.33	0.16	0.17	0.08	0.09	0.06	0.05	ND	ND	ND
160414	0.02	0.02	0.07	0.19	0.29	0.41	0.41	0.44	0.25	0.32	0.16	0.20	0.10	0.12	0.06	0.08	0.08	

	160419	0.04	0.12	0.24	0.57	0.78	1.18	0.92	1.51	0.62	1.10	0.51	0.80	0.42	0.47	0.31	0.36	0.35
	160423	0.18	0.38	0.37	0.75	0.86	1.63	1.13	2.61	0.87	2.46	0.69	3.54	0.49	0.97	0.33	0.43	0.34
	160428	0.08	0.20	0.29	0.60	0.78	1.57	1.15	2.20	0.78	1.80	0.51	1.22	0.33	0.45	0.22	0.24	0.19
	160507	0.07	0.14	0.18	0.43	0.49	1.08	0.77	1.96	0.65	2.37	0.35	1.71	0.40	0.52	0.34	0.31	0.30
	160512	0.03	0.04	0.07	0.15	0.15	0.34	0.20	0.63	0.19	0.94	0.12	0.82	0.08	0.08	0.07	0.05	0.03
	160517	0.06	0.09	0.12	0.30	0.42	0.94	0.83	1.90	0.77	2.93	0.34	1.57	0.37	0.48	0.28	0.27	0.25
	160522	0.33	0.99	0.82	1.97	1.59	4.59	2.42	8.92	2.34	10.36	1.29	7.71	1.15	2.30	0.86	1.02	0.83
	160527	0.08	0.12	0.09	0.20	0.21	0.61	0.64	1.16	0.55	1.40	0.34	0.64	0.28	0.28	0.18	0.20	0.19
Summer (n=12)	160602	0.03	0.07	0.06	0.13	0.13	0.55	0.31	1.11	0.27	0.74	0.27	0.97	0.25	0.60	0.28	0.10	N.D
	160608	0.03	0.08	0.05	0.07	0.09	0.24	0.20	0.48	0.13	0.31	0.13	0.41	0.12	0.13	0.10	N.D	N.D
	160613	0.03	0.05	0.03	0.06	0.07	0.21	0.20	0.44	0.19	0.42	0.11	0.32	0.11	0.15	N.D	N.D	N.D
	160620	0.06	0.14	0.07	0.13	0.19	0.43	0.43	0.73	0.55	1.24	0.52	1.96	0.43	0.42	0.34	N.D	N.D
	160627	0.03	0.10	0.04	0.08	0.06	0.32	0.17	0.42	0.36	0.74	0.27	0.60	0.26	0.39	N.D	N.D	N.D
	160708	0.08	0.16	0.10	0.13	0.10	0.41	0.29	0.90	0.37	0.99	0.43	1.45	0.33	0.75	0.33	N.D	N.D
	160713	0.07	0.08	0.10	0.05	0.04	0.10	0.09	0.16	0.13	0.17	0.02	0.03	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	160719	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.49	0.52	1.50	0.51	1.55	0.63	2.57	0.96	1.70	0.92	0.35	0.51
	160725	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.10	0.12	0.33	0.08	0.17	0.12	0.19	0.12	0.12	N.D	N.D	N.D
	160803	0.11	0.12	0.09	0.08	0.10	0.23	0.28	0.71	0.35	0.64	0.38	0.94	0.37	0.29	0.30	N.D	N.D
	160810	0.08	0.18	0.10	0.11	0.09	0.18	0.14	0.38	0.37	0.60	0.20	0.61	0.34	N.D	N.D	N.D	N.D
	160818	0.11	0.15	0.10	0.11	0.13	0.39	0.37	1.30	0.49	1.38	0.69	2.80	0.95	1.90	1.07	0.62	0.34
160825	0.10	0.17	0.14	0.15	0.16	0.59	0.41	2.16	0.45	2.84	0.39	3.65	0.60	1.25	0.32	0.44	N.D	
Fall (n=13)	160901	0.07	0.09	0.09	0.09	0.10	0.19	0.23	0.79	0.34	0.97	0.38	1.41	0.40	0.88	0.43	0.29	N.D
	160906	0.09	0.12	0.09	0.08	0.10	0.22	0.20	0.52	0.37	0.84	0.26	1.19	0.28	0.53	N.D	N.D	N.D
	160912	0.16	0.20	0.14	0.12	0.13	0.25	0.34	0.76	0.62	1.11	0.59	1.75	0.53	0.84	0.27	N.D	N.D
	160919	0.19	0.45	0.25	0.35	0.18	0.36	0.14	0.44	0.34	1.34	0.29	0.73	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
	160923	0.20	0.46	0.38	0.79	0.69	1.43	1.16	3.19	0.92	2.96	0.85	6.52	0.92	2.08	0.94	0.86	N.D
	161006	0.06	0.14	0.10	0.16	0.26	0.58	0.69	1.81	0.56	1.50	0.72	3.24	0.91	2.39	0.73	0.90	N.D
	161011	0.23	0.41	0.26	0.44	0.46	0.97	0.72	2.00	0.62	1.76	0.48	2.12	0.70	1.15	0.35	N.D	N.D

	161017	0.06	0.10	0.15	0.16	0.27	0.59	0.49	0.80	0.55	0.89	0.29	1.25	0.35	0.88	N.D	N.D	N.D
	161026	0.19	0.54	0.33	0.52	1.05	1.18	1.36	5.19	0.88	1.77	0.58	2.43	0.73	1.36	0.81	N.D	N.D
	161102	0.15	0.26	0.42	0.83	1.03	1.56	0.93	1.67	0.63	2.33	0.71	2.57	0.54	1.20	N.D	N.D	N.D
	161108	0.27	0.55	0.77	1.01	0.74	0.62	0.28	0.71	0.32	1.78	0.21	1.84	0.32	0.84	N.D	N.D	N.D
	161115	0.20	0.44	0.99	1.20	1.36	1.45	0.95	1.74	0.75	3.22	0.73	8.11	0.72	2.69	0.52	0.56	N.D
	161122	0.09	0.27	0.47	0.62	0.59	0.78	0.58	1.15	0.27	0.95	0.25	1.30	0.23	0.85	N.D	N.D	N.D
Winter (n=16)	161201	0.11	0.28	0.57	0.97	0.93	1.31	0.77	1.67	0.32	1.23	0.22	1.29	0.14	0.37	N.D	N.D	N.D
	161206	0.10	0.26	0.54	0.78	0.81	0.79	0.69	1.05	0.26	0.64	0.26	1.27	0.33	0.65	0.27	0.16	N.D
	161212	0.78	1.21	2.28	3.16	3.75	2.61	1.93	11.32	2.23	3.84	1.16	4.37	1.46	3.07	1.97	N.D	N.D
	161217	0.13	0.34	0.52	0.94	1.11	1.39	0.99	1.78	0.49	1.60	0.30	1.28	0.27	0.51	N.D	N.D	N.D
	161224	1.05	2.55	4.29	5.19	4.91	4.70	3.28	6.32	2.10	3.37	1.08	3.15	1.28	1.80	0.78	N.D	N.D
	161230	0.19	0.53	0.95	1.61	1.58	1.56	0.92	0.97	0.46	0.79	0.34	1.11	0.45	0.52	0.43	N.D	N.D
	170104	0.46	1.07	2.10	3.72	4.15	4.87	2.68	4.35	1.05	2.41	0.97	2.73	1.52	1.97	1.15	0.40	N.D
	170109	0.32	0.71	1.23	1.62	1.48	1.58	1.08	1.40	0.37	0.78	0.28	0.96	0.35	0.57	0.28	0.16	N.D
	170116	0.57	0.91	1.42	1.40	1.23	1.03	0.71	1.30	0.42	1.15	0.46	1.49	0.74	1.26	0.76	0.22	N.D
	170124	0.76	1.15	1.52	1.61	1.43	1.42	1.00	1.33	0.37	0.71	0.26	1.02	0.35	0.61	0.43	0.22	N.D
	170201	0.47	0.84	1.03	1.20	0.96	1.06	0.70	0.97	0.31	0.81	0.19	1.13	0.26	0.48	0.28	N.D	N.D
	170207	0.47	0.87	1.13	1.29	1.01	1.04	0.79	1.08	0.30	0.99	0.38	2.13	0.40	0.93	0.58	N.D	N.D
	170212	0.26	0.68	1.10	1.60	1.67	1.95	1.97	2.62	1.01	1.64	0.98	2.08	1.29	1.56	0.64	0.31	N.D
	170217	0.28	0.58	0.76	0.93	0.81	0.94	0.71	1.11	0.28	0.86	0.25	1.19	0.31	0.66	0.37	N.D	N.D
	170223	0.26	0.60	0.75	0.99	0.79	0.82	0.61	0.81	0.17	0.45	0.12	0.84	0.18	0.40	0.13	N.D	N.D
	170228	0.29	0.66	1.07	1.64	1.58	1.56	1.12	1.43	0.64	1.29	0.54	2.23	0.87	1.49	0.82	0.39	N.D
Spring (n=16)	170305	0.15	0.37	0.78	1.28	1.21	1.45	1.10	1.30	0.68	1.16	0.37	0.95	0.33	0.34	0.17	0.24	N.D
	170310	0.24	0.51	1.02	1.47	1.50	1.42	0.93	0.87	1.08	2.38	0.60	1.61	0.51	0.68	0.34	N.D	N.D
	170315	0.24	0.36	0.81	1.09	0.98	1.24	0.86	1.68	0.56	1.79	0.42	1.85	0.47	0.77	0.22	0.34	0.22
	170320	0.27	0.37	0.81	1.55	2.10	2.60	2.43	3.60	1.66	3.87	1.12	3.78	1.09	1.51	0.67	0.95	0.60
	170323	0.22	0.31	1.00	1.10	1.40	1.60	1.40	2.11	0.79	2.06	0.57	2.24	0.55	0.93	0.18	0.32	N.D
170330	0.15	0.28	0.35	0.61	0.90	1.03	0.84	1.07	0.57	1.03	0.32	0.50	0.27	N.D	N.D	N.D	N.D	

170404	0.15	0.25	0.34	0.66	0.79	1.09	0.88	1.32	0.61	1.62	0.42	1.09	0.39	0.46	0.17	0.35	N.D
170410	0.10	0.14	0.19	0.38	0.53	0.84	0.67	1.15	0.50	1.12	0.28	1.06	0.31	0.41	0.12	0.30	N.D
170419	0.11	0.18	0.40	0.68	0.77	1.39	0.94	2.78	0.62	2.62	0.51	2.43	0.42	0.64	0.15	N.D	N.D
170424	0.08	0.14	0.13	0.43	0.42	0.65	0.45	1.04	0.72	2.12	0.18	0.52	0.11	0.07	N.D	N.D	N.D
170429	0.08	0.14	0.19	0.34	0.48	1.17	1.06	2.67	0.99	3.44	0.56	1.70	0.40	0.49	0.24	0.55	N.D
170504	N.D	0.15	0.15	0.31	0.28	0.71	0.53	1.52	0.46	2.84	0.38	2.14	0.35	0.19	0.08	N.D	N.D
170511	0.05	0.06	0.26	0.17	0.11	0.26	0.42	0.80	0.53	3.30	0.24	2.39	0.27	0.23	0.08	N.D	N.D
170516	0.02	0.03	0.09	0.09	0.11	0.27	0.17	0.60	0.18	1.25	0.08	0.83	0.10	0.08	N.D	N.D	N.D
170521	0.08	0.10	0.07	0.21	0.16	0.55	0.41	1.14	0.42	3.66	0.24	2.92	0.21	0.21	0.13	0.26	N.D

Table 14. Concentration of Dicarboxylic acids by GC-MS.

Season	sample ID	Dicarboxylic acids																		
		C3-DiA	iC3	Mal eic	C4-DiA	iC4	mM aleic	Fum	C5-DiA	iC6	Mali c	C6-DiA	C7-DiA	phA	C8-DiA	iso-phA	tere-ph A	C9-DiA	C10-Di A	C11-Di A
Summer (n=12)	150603	15.89	0.11	2.26	7.16	0.89	0.29	0.42	2.24	0.43	8.34	1.64	0.70	3.80	0.55	0.57	8.14	3.72	0.59	0.58
	150610	190.5 ₆	1.01	4.60	39.83	2.79	0.70	0.92	6.53	0.73	36.87	2.36	0.98	4.00	2.08	0.72	4.58	2.78	0.54	0.45
	150617	125.4 ₆	0.90	6.25	36.73	2.18	0.74	1.34	6.23	0.58	41.94	2.69	0.89	9.36	0.92	0.80	4.96	2.24	0.43	0.40
	150624	129.6 ₃	0.81	4.60	26.23	1.77	0.71	1.06	3.94	0.53	23.04	1.60	0.99	7.65	1.01	0.82	6.99	1.89	0.41	0.34
	150702	243.3 ₆	0.58	13.56	47.46	2.30	0.86	1.69	8.82	0.43	19.75	2.13	0.16	5.99	0.33	0.46	13.60	1.11	0.28	0.34
	150708	47.44	0.19	17.63	4.92	0.61	1.18	0.41	1.09	0.32	2.92	0.82	0.11	2.24	0.30	0.14	0.98	1.07	0.10	0.20
	150715	424.9 ₇	0.70	6.57	29.08	1.48	1.20	1.81	3.88	0.44	44.21	1.76	0.33	10.42	0.65	0.67	10.00	2.01	0.22	0.34
	150730	200.7 ₂	1.11	29.01	60.04	3.63	0.53	2.61	6.65	0.35	47.49	1.33	0.20	16.70	0.69	0.35	11.66	2.67	0.26	0.27
	150805	24.78	0.07	2.61	4.81	0.49	0.14	0.70	0.57	0.09	6.26	0.45	0.13	1.27	0.33	0.25	12.41	1.29	0.12	0.13
	150812	25.77	0.21	7.66	19.02	1.93	1.23	1.19	3.16	0.54	8.41	1.71	0.36	6.46	0.58	0.67	8.48	2.05	0.21	0.23
	150819	41.11	0.17	3.87	12.55	1.33	0.85	0.90	2.93	0.38	17.66	1.95	0.62	5.14	1.27	0.51	5.00	5.18	0.68	1.10
	150826	ND	ND	1.06	3.78	0.62	0.24	0.18	0.98	0.15	0.39	0.65	0.11	0.47	0.21	0.09	0.88	0.96	0.03	0.06
Fall (n=16)	150903	50.50	0.23	6.50	11.46	0.87	0.35	0.87	2.71	0.17	26.44	1.12	0.14	2.69	0.34	0.26	1.29	0.91	0.11	0.15
	150908	4.11	0.01	3.61	7.23	1.15	0.88	0.64	2.62	0.59	9.89	2.32	0.84	2.98	0.69	1.30	3.88	2.23	0.28	0.25
	150913	24.51	0.13	3.21	6.18	0.82	0.31	0.46	2.01	0.33	15.56	0.99	0.34	3.83	0.33	0.32	5.46	1.38	0.15	0.14
	150918	32.70	0.30	3.56	8.24	1.03	0.56	0.66	2.56	0.51	11.07	1.73	0.49	4.50	0.67	0.52	4.49	2.38	0.35	0.31
	150923	155.5 ₃	0.70	6.90	23.09	1.90	0.84	1.95	5.04	0.49	46.61	2.54	0.65	5.71	1.00	1.19	10.66	3.89	0.72	0.46
	151002	42.74	0.24	2.23	8.11	0.89	0.24	0.48	2.48	0.32	14.36	1.58	0.41	4.00	0.46	0.35	1.06	1.30	0.15	0.11
	151007	62.95	0.48	7.71	19.08	1.44	0.88	1.70	4.39	0.59	26.51	2.26	0.82	11.16	0.93	1.63	8.50	4.27	0.79	0.46
	151012	12.86	0.08	12.87	5.30	0.86	0.76	0.31	1.58	0.31	3.03	0.81	0.38	4.53	0.33	0.23	2.40	1.13	0.10	0.10
	151017	198.0 ₆	0.90	8.20	39.34	2.67	0.45	3.89	9.02	0.68	50.62	2.97	0.87	13.52	0.99	2.01	11.20	2.59	0.49	0.32
151022	266.6	1.23	11.58	83.56	5.81	0.68	5.32	14.08	1.21	52.10	3.40	1.03	36.23	1.05	1.63	8.13	2.42	0.35	0.24	

		6																		
	151027	0.28	ND	1.69	3.87	0.54	0.34	0.36	1.26	0.24	1.26	0.95	0.28	1.76	0.51	0.15	0.95	1.02	0.09	0.07
	151101	44.38	0.38	6.74	14.34	1.80	0.57	1.39	3.81	0.43	18.79	2.10	0.74	7.26	0.21	0.97	12.27	5.10	0.81	0.39
	151109	243.1 3	2.81	225.3 7	157.6 7	22.35	23.57	10.32	31.47	2.94	79.45	6.74	4.05	27.53	5.77	1.32	2.11	26.89	3.52	2.05
	151114	8.09	0.07	9.83	3.91	0.64	0.58	0.38	1.02	0.19	3.21	0.57	0.14	2.53	0.45	0.13	1.24	1.80	0.12	0.15
	151120	71.21	0.95	10.77	33.76	3.82	1.43	1.56	8.05	0.91	16.90	3.02	1.38	26.83	1.38	1.62	8.42	7.08	0.99	0.64
	151130	59.96	0.72	10.97	18.51	2.47	1.68	1.17	5.51	0.81	7.51	2.25	0.94	25.48	0.96	1.81	7.92	4.22	0.62	0.40
Winter (n=14)	151207	17.60	0.27	7.40	7.43	1.21	0.93	0.57	2.33	0.33	3.64	1.30	0.49	7.07	1.37	0.68	4.24	2.68	0.40	0.24
	151212	8.88	0.27	20.18	14.90	2.26	2.15	1.84	3.30	0.39	2.79	1.66	0.44	7.08	1.04	1.23	13.33	5.71	0.92	0.53
	151217	3.48	ND	6.19	4.74	0.80	0.73	0.43	1.28	0.21	2.76	0.68	0.19	2.85	0.66	0.33	1.68	1.96	0.29	0.21
	151222	169.4 9	1.00	18.71	35.77	5.78	3.28	3.37	10.54	1.31	22.72	4.02	1.59	24.42	1.53	3.31	17.21	7.31	1.36	0.83
	151228	5.91	0.20	9.64	6.14	1.21	1.30	0.77	2.01	0.40	2.59	1.08	0.39	6.86	0.71	0.74	3.75	2.89	0.47	0.27
	160104	11.60	0.16	7.45	4.78	1.02	0.90	0.49	1.65	0.31	4.56	0.98	0.37	6.87	0.64	0.68	3.05	2.13	0.38	0.18
	160109	20.91	0.32	25.94	6.51	1.25	1.39	0.73	2.50	0.39	5.68	1.46	0.60	23.26	1.09	1.07	4.75	1.71	0.34	0.22
	160114	58.11	0.65	12.37	9.01	1.57	1.48	0.97	3.11	0.45	8.29	1.70	0.76	16.07	0.92	1.52	6.74	2.80	0.67	0.35
	160120	29.49	0.52	10.65	15.52	2.43	1.00	1.54	4.99	0.73	13.08	1.93	0.86	10.26	1.24	1.87	4.41	4.51	0.67	0.43
	160125	43.22	0.37	12.90	11.32	1.85	1.26	1.27	3.32	0.54	9.96	1.50	0.65	11.53	1.01	1.16	5.72	3.13	0.48	0.33
	160201	9.28	0.11	6.52	4.93	1.10	0.80	0.63	1.78	0.36	4.12	0.94	0.31	6.09	0.73	0.53	1.62	2.11	0.45	0.25
	160206	32.65	0.37	7.89	11.55	1.72	1.27	0.84	4.15	0.52	8.20	2.01	0.79	8.70	1.00	0.60	3.79	3.78	0.61	0.35
	160215	13.15	0.10	7.61	4.24	0.66	0.81	0.33	1.50	0.21	2.05	0.69	0.15	4.68	0.52	0.26	0.42	0.57	0.05	0.06
	160224	26.06	0.20	9.85	8.43	1.27	0.82	0.71	2.62	0.39	6.73	1.42	0.40	6.72	1.09	0.61	1.63	1.69	0.32	0.17
Spring (n=17)	160301	49.50	0.41	4.84	8.41	1.05	0.43	0.47	2.64	0.33	7.70	1.41	0.26	4.15	0.72	0.51	1.64	0.82	0.10	0.16
	160306	1.14	ND	3.45	5.72	1.10	0.82	0.78	1.80	0.31	1.66	1.01	0.29	2.60	1.01	0.34	7.33	3.74	0.38	0.29
	160311	13.75	0.11	4.89	6.49	0.98	0.64	0.51	1.96	0.25	4.22	1.27	0.27	5.11	1.17	0.56	2.27	1.80	0.30	0.19
	160316	121.1 6	1.13	5.16	22.20	2.24	0.92	2.14	6.63	0.79	23.07	3.52	1.66	7.76	1.50	2.26	14.69	6.39	1.16	0.76
	160321	240.4 8	1.91	12.55	59.47	5.57	0.45	3.20	16.90	1.43	47.41	5.94	2.26	15.73	1.22	2.37	6.45	1.89	0.37	0.29
	160328	146.0 8	1.22	6.41	34.46	3.02	0.61	2.79	12.69	1.00	42.98	6.11	1.49	12.05	1.32	2.50	18.08	1.99	0.40	0.30
	160402	202.3 1	1.33	8.54	52.47	3.61	0.79	3.75	13.81	0.98	49.34	4.70	1.01	7.44	1.04	1.76	12.92	3.01	0.68	0.41
	160408	3.83	0.01	8.07	13.13	1.61	0.24	0.59	2.69	0.37	5.06	0.66	0.13	4.71	0.29	0.13	0.93	0.79	0.11	0.08

	160414	8.90	0.16	8.50	13.35	1.38	0.22	0.53	3.34	0.30	9.21	0.89	0.18	2.90	0.44	0.13	1.31	0.58	0.08	0.07
	160419	12.40	0.25	3.59	20.54	2.85	0.56	1.03	7.47	1.07	3.34	4.33	1.51	10.79	2.29	1.69	18.97	6.11	1.43	1.46
	160423	2.12	0.05	3.81	13.91	1.40	0.85	0.59	3.98	0.38	1.34	1.63	1.02	4.72	0.58	0.42	5.28	3.23	0.42	0.39
	160428	24.18	0.40	6.02	24.62	2.05	0.53	1.04	7.45	0.59	24.83	3.08	1.03	5.68	0.95	1.06	4.56	2.58	0.42	0.33
	160507	9.00	ND	2.11	12.88	1.49	0.36	1.02	4.98	0.59	4.53	3.55	2.05	5.76	3.20	1.31	11.68	7.17	1.43	1.14
	160512	34.73	0.38	2.29	30.68	2.65	0.27	1.01	10.91	0.74	3.06	5.11	1.99	9.87	2.46	1.02	5.07	9.00	1.25	0.87
	160517	16.02	0.11	3.45	36.27	2.89	0.43	1.73	11.50	1.14	3.83	5.08	1.77	7.42	1.88	2.42	23.04	6.43	1.30	0.96
	160522	0.89	5.65	7.40	46.14	4.72	3.09	2.65	15.40	1.43	13.84	7.80	5.95	5.36	3.93	2.47	13.51	7.14	1.93	1.14
160527	172.9 0	1.21	5.88	54.93	2.72	0.67	2.25	8.42	0.60	46.58	2.07	0.56	5.16	0.66	0.59	4.88	1.54	0.18	0.20	
Summer (n=12)	160602	109.4 5	0.70	15.20	75.62	3.63	1.57	2.43	13.95	0.71	55.45	2.78	0.42	10.66	0.34	1.50	9.02	0.77	0.21	0.18
	160608	99.44	0.66	16.74	68.40	2.48	1.84	1.55	5.80	0.27	19.98	0.64	0.30	5.76	0.27	0.61	4.81	0.60	0.08	0.10
	160613	83.13	0.67	10.29	59.33	2.40	0.84	1.39	5.73	0.31	30.87	0.77	0.34	3.44	0.27	0.37	8.57	0.47	0.08	0.10
	160620	217.5 6	2.50	16.93	97.21	4.24	1.56	2.92	11.62	0.68	75.18	2.22	1.65	13.22	0.68	0.95	14.22	1.13	0.22	0.19
	160627	66.71	0.74	10.59	70.64	2.86	0.92	2.10	10.09	0.67	48.95	2.18	0.27	3.72	0.17	0.53	12.36	1.15	0.14	0.15
	160708	38.14	0.26	8.79	24.44	1.02	0.96	3.11	3.17	0.24	60.65	1.16	0.24	5.95	0.17	0.94	15.49	1.90	0.34	0.27
	160713	18.36	0.20	3.61	11.75	0.72	0.41	0.89	2.02	0.14	9.72	0.54	0.29	1.77	0.11	0.09	1.52	0.18	0.05	0.06
	160719	35.61	0.51	13.94	29.56	1.85	2.24	2.13	5.42	0.41	55.99	2.50	0.42	9.35	0.49	1.08	33.87	2.38	0.69	0.34
	160725	50.44	0.20	4.49	10.18	0.51	0.37	1.40	1.04	0.04	14.54	0.31	0.09	0.30	0.07	0.03	4.75	0.45	0.08	0.11
	160803	148.4 8	0.86	7.24	30.70	1.16	0.78	2.31	4.26	0.27	70.28	1.46	0.36	6.47	0.36	0.87	26.24	1.96	0.36	0.30
	160810	13.69	0.20	6.84	9.98	0.89	0.63	2.10	1.71	0.16	26.02	0.56	0.24	1.91	0.10	0.64	12.10	1.16	0.12	0.20
	160818	74.82	0.64	14.45	40.86	1.83	1.19	3.83	6.15	0.35	80.28	2.06	0.47	9.49	0.58	1.19	26.12	2.53	0.48	0.36
160825	4.63	0.07	5.36	9.70	1.24	0.53	0.87	2.02	0.24	3.66	0.79	0.14	2.52	0.62	0.32	4.42	1.35	0.10	0.16	
Fall (n=13)	160901	41.12	0.32	10.53	20.05	1.01	0.87	4.07	3.54	0.21	53.86	1.03	0.28	6.76	0.20	0.66	15.29	0.90	0.18	0.14
	160906	25.04	0.31	35.58	73.88	3.52	2.46	4.49	8.83	0.44	24.52	1.20	0.31	9.63	0.16	0.37	13.03	1.04	0.14	0.15
	160912	131.6 9	1.82	20.87	71.74	4.22	2.36	3.99	15.96	1.85	84.97	5.00	0.48	18.10	1.44	1.83	28.69	3.10	0.48	0.39
	160919	1.14	N.D	4.34	6.51	0.80	0.40	0.58	1.69	0.02	4.33	0.82	0.28	0.89	0.41	0.27	4.81	0.92	0.36	0.14
	160923	51.66	0.56	17.71	46.56	3.47	0.45	3.05	10.68	1.34	36.65	3.99	1.47	10.71	1.76	2.40	26.08	4.75	1.25	0.76
	161006	10.39	0.27	7.23	10.59	1.23	0.84	1.10	2.49	0.45	14.70	0.94	0.37	4.29	0.56	0.68	12.76	3.28	0.49	0.38
161011	31.55	0.65	9.48	21.29	1.88	0.96	2.00	6.28	0.99	28.97	2.50	8.68	15.84	0.71	1.42	19.26	2.49	0.62	0.33	

	161017	21.11	0.37	8.05	22.15	1.57	0.60	1.97	5.15	0.56	27.04	1.46	0.15	9.89	0.47	0.53	12.35	1.35	0.17	0.20
	161026	44.43	0.62	7.66	22.30	2.13	1.68	2.46	5.34	4.23	20.85	1.92	0.45	17.81	1.07	1.56	26.06	5.77	0.75	0.55
	161102	3.69	0.12	14.95	8.65	1.43	1.62	0.78	2.92	2.44	2.83	1.44	0.43	13.03	0.62	0.99	14.94	2.93	0.40	0.29
	161108	38.61	0.90	9.98	42.33	4.98	2.99	2.36	7.61	0.41	27.77	2.28	1.10	20.06	1.51	1.11	6.73	6.11	0.99	0.69
	161115	3.10	0.09	6.60	7.39	1.18	1.04	0.80	2.14	0.09	5.87	0.88	0.22	7.13	1.05	0.73	10.68	2.95	0.56	0.41
	161122	0.68	N.D	4.81	4.24	0.66	0.70	0.62	1.16	0.06	2.20	0.47	0.11	3.46	0.91	0.16	3.13	1.43	0.13	0.13
Winter (n=16)	161201	1.42	N.D	7.26	4.64	0.72	1.04	0.62	1.50	0.03	2.49	0.62	0.19	5.44	0.28	0.47	5.21	1.14	0.20	0.19
	161206	0.69	N.D	10.38	4.17	0.76	1.20	0.60	1.40	0.07	2.60	0.65	0.13	3.09	0.55	0.23	3.91	1.26	0.16	0.19
	161212	3.63	0.19	17.65	11.78	2.09	3.04	1.50	3.54	3.04	5.37	1.78	0.82	11.97	0.62	2.98	39.26	10.79	1.59	1.23
	161217	3.15	N.D	14.64	7.67	1.20	1.57	0.66	2.92	0.52	3.55	1.22	0.29	9.63	0.79	0.58	6.75	1.65	0.25	0.19
	161224	$\frac{114.2}{4}$	2.26	37.14	49.05	7.66	8.52	4.99	15.55	14.55	28.42	5.31	2.18	72.05	3.95	4.55	38.85	15.08	2.01	1.46
	161230	3.38	0.17	13.33	8.51	1.28	1.78	0.94	3.06	2.60	6.38	1.08	0.25	13.00	0.61	0.71	7.75	1.69	0.24	0.23
	170104	17.32	0.59	14.19	20.03	2.40	2.22	1.79	6.95	4.25	16.09	3.05	0.97	24.26	1.35	3.09	38.69	6.31	1.14	0.86
	170109	83.44	2.54	69.02	$\frac{117.0}{2}$	35.88	8.48	10.34	34.20	2.12	81.37	12.26	3.54	$\frac{124.0}{3}$	6.44	6.80	65.62	17.08	3.38	2.97
	170116	1.62	0.08	13.12	6.43	1.18	1.27	0.93	2.05	0.58	2.96	0.85	0.34	5.25	1.10	0.96	11.11	3.24	0.48	0.45
	170124	10.55	0.41	7.61	9.38	1.42	0.90	1.08	3.56	0.38	8.63	1.23	0.39	13.24	1.11	0.97	10.34	2.58	0.48	0.39
	170201	0.71	N.D	5.81	4.69	0.68	0.77	0.54	1.70	0.05	2.10	0.63	0.14	5.42	0.52	0.27	4.28	1.06	0.22	0.20
	170207	1.94	0.07	8.62	8.55	1.22	0.82	0.93	2.57	0.15	5.94	1.08	0.27	7.87	1.34	0.70	10.87	2.92	0.55	0.48
	170212	2.86	0.12	6.61	11.44	1.36	0.88	0.79	3.38	0.20	6.88	1.23	0.36	6.71	1.20	0.70	9.85	1.97	0.39	0.32
	170217	0.55	N.D	5.32	5.25	0.60	0.59	0.40	1.65	0.03	1.20	0.64	0.14	4.83	0.32	0.18	2.35	0.66	0.16	0.13
	170223	3.79	0.09	4.29	6.14	0.58	0.53	0.41	1.99	0.04	3.39	0.88	0.07	6.07	0.63	0.24	2.01	0.38	0.06	0.09
	170228	5.88	0.29	6.19	14.10	1.45	1.20	0.94	4.32	0.22	8.10	1.88	0.58	9.54	1.10	1.40	27.96	3.83	0.54	0.42
Spring (n=16)	170305	86.87	1.26	16.61	32.90	3.25	2.41	1.92	10.36	0.89	19.11	4.25	1.36	15.95	1.55	1.60	15.46	3.36	0.70	0.53
	170310	38.74	0.79	8.00	16.20	1.76	1.16	1.28	5.30	0.50	13.99	2.19	0.60	7.47	1.62	1.72	25.35	3.77	0.73	0.55
	170315	78.84	1.41	8.26	35.30	2.91	1.08	1.63	8.03	0.80	23.73	3.93	1.91	10.87	2.67	1.48	13.32	4.19	0.77	0.58
	170320	$\frac{184.5}{1}$	1.70	11.75	50.96	3.79	1.79	3.23	14.15	1.09	46.48	6.84	1.77	18.98	2.40	3.52	44.66	7.40	1.76	1.14
	170323	56.07	0.89	8.52	27.99	2.38	1.41	1.68	7.16	0.61	25.93	3.38	1.53	10.47	2.46	1.87	19.72	4.63	0.83	0.67
	170330	75.51	1.22	8.70	36.32	2.73	1.10	1.86	11.51	0.87	25.01	4.37	0.62	8.67	0.84	1.78	16.99	2.06	0.43	0.34
	170404	49.31	0.69	7.77	21.20	1.53	0.95	1.66	5.47	0.38	21.67	2.31	0.42	8.69	0.88	1.72	22.64	2.35	0.39	0.37
	170410	46.94	0.83	7.09	29.68	1.86	0.85	1.73	6.56	0.50	29.38	2.96	0.60	10.95	1.12	1.69	15.49	2.14	0.45	0.30

170419	3.62	0.12	5.46	12.73	1.30	0.81	1.27	3.51	0.32	13.52	1.83	0.89	12.59	1.20	1.13	12.83	2.28	0.28	0.31
170424	3.06	0.10	4.17	11.24	0.98	0.49	1.02	3.06	0.22	10.97	1.26	0.17	4.19	0.39	0.66	8.33	1.16	0.21	0.19
170429	$\frac{160.3}{7}$	1.84	9.71	44.85	2.64	1.24	3.36	15.64	1.09	52.27	7.31	1.13	19.99	1.72	2.99	46.40	3.59	0.57	0.50
170504	8.07	0.16	6.17	17.07	0.93	0.55	1.85	2.93	0.25	20.20	1.33	0.20	4.29	0.82	0.84	13.45	1.55	0.26	0.34
170511	$\frac{134.0}{7}$	1.48	21.55	71.61	3.11	1.74	3.89	18.76	0.84	73.28	6.01	0.66	16.07	0.86	1.72	17.00	0.63	0.25	0.26
170516	31.49	0.65	8.08	37.40	1.56	0.78	1.41	6.02	0.28	20.52	1.20	0.11	5.26	0.31	0.43	4.18	1.43	0.26	0.11
170521	1.85	N.D	2.50	9.09	0.65	0.38	0.83	1.66	0.19	5.56	0.80	0.09	2.39	0.31	0.39	8.92	2.01	0.29	0.20

Table 15. Concentration of n-Alkanoic acids by GC-MS.

Season	sample ID	n-Alkanoic acids															
		C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C20	C21	C22	C23	C24
Summer (n=12)	150603	0.23	0.95	0.22	0.11	0.54	0.26	2.04	0.68	12.55	ND	4.80	1.37	0.40	1.70	0.75	2.69
	150610	0.34	0.81	0.23	0.13	0.41	0.14	1.50	0.72	9.65	ND	3.63	0.88	0.42	1.67	0.85	2.28
	150617	0.45	1.29	0.38	0.13	0.32	0.19	1.49	0.64	12.25	ND	4.97	0.65	0.31	1.21	0.77	1.75
	150624	0.35	0.90	0.29	0.15	0.33	0.15	1.46	0.67	12.12	ND	4.92	0.70	0.37	1.16	0.73	1.51
	150702	1.07	0.75	2.36	0.41	0.13	0.17	1.29	0.72	11.39	0.42	3.54	0.10	0.18	0.14	0.19	0.16
	150708	0.72	0.98	0.21	0.49	0.27	0.23	1.68	0.87	13.80	0.97	4.01	0.20	0.22	0.12	0.20	0.16
	150715	0.99	1.16	0.49	0.25	0.12	0.13	1.04	0.63	11.21	0.47	3.74	0.62	0.93	1.31	2.07	1.48
	150730	0.70	0.31	2.39	0.28	0.10	0.27	0.70	0.43	8.09	0.36	7.17	0.19	0.13	0.19	0.19	0.42
	150805	0.57	0.36	0.64	0.28	0.09	0.24	0.66	0.58	8.83	0.92	6.26	0.28	0.22	0.13	0.19	3.82
	150812	1.04	0.35	1.11	0.31	0.11	0.22	0.89	0.74	9.62	0.84	5.95	0.67	1.06	0.86	4.05	1.24
	150819	0.79	0.54	0.38	0.27	0.21	0.19	3.62	0.83	54.09	1.25	8.41	0.48	0.51	0.55	1.36	0.77
150826	0.55	0.23	0.30	0.24	0.12	0.09	0.76	0.62	15.15	1.14	3.96	0.32	0.51	0.30	1.91	0.30	
Fall (n=16)	150903	0.59	0.36	1.17	0.41	0.16	0.33	1.18	0.79	30.52	1.31	33.37	0.48	0.19	0.44	0.30	0.48
	150908	0.80	0.98	0.57	0.27	0.27	0.15	1.18	0.89	9.70	ND	4.55	1.78	2.58	3.24	3.81	3.52
	150913	0.30	0.46	0.86	0.22	0.21	0.13	0.86	0.76	6.00	ND	2.16	0.69	0.86	1.25	1.50	1.50
	150918	0.55	0.89	0.58	0.39	0.24	0.19	1.23	1.66	10.00	0.69	4.11	0.70	0.83	1.22	2.03	1.47
	150923	0.75	1.03	1.06	0.20	0.20	0.15	0.75	0.51	10.85	ND	6.78	1.00	1.00	1.86	1.67	2.20
	151002	0.31	0.36	0.96	0.23	0.21	0.28	0.98	1.04	5.60	0.04	2.95	0.54	1.03	1.39	3.49	2.59
	151007	0.89	0.93	0.40	0.28	0.30	0.19	0.99	0.88	10.70	0.89	6.00	1.95	2.68	3.18	5.00	4.30
	151012	0.30	0.50	0.14	0.16	0.25	0.16	0.64	0.98	4.63	ND	2.44	0.51	0.91	1.12	2.00	1.54
	151017	0.84	1.32	0.34	0.26	0.17	0.13	0.65	0.37	7.31	ND	3.63	1.20	1.38	3.22	2.19	4.95
	151022	0.61	0.76	0.61	0.25	0.13	0.15	0.70	0.51	4.76	ND	1.95	1.01	1.53	2.98	2.62	5.10
151027	0.26	0.34	ND	0.18	0.36	0.21	0.66	0.75	5.25	ND	3.03	1.17	2.07	2.47	8.18	2.60	

	151101	0.97	1.33	0.55	0.22	0.50	0.23	1.07	0.97	12.40	ND	7.04	2.64	3.23	4.32	4.17	5.91
	151109	1.87	1.61	0.81	1.80	1.70	0.26	3.82	1.67	64.10	0.60	25.65	10.79	4.42	14.50	12.32	24.27
	151114	0.30	0.96	0.44	0.15	0.35	0.19	0.70	0.73	5.87	ND	2.83	0.31	0.52	0.55	0.70	0.61
	151120	0.69	1.20	0.43	0.19	0.60	0.28	1.04	1.12	13.35	0.64	7.86	2.14	3.16	4.56	4.67	6.73
	151130	0.66	0.95	0.26	0.19	0.46	0.25	0.71	0.62	11.93	0.28	7.23	1.57	3.02	3.74	4.68	4.96
Winter (n=14)	151207	0.59	0.70	0.12	0.16	0.33	0.19	0.53	0.44	7.48	ND	3.08	1.07	1.66	2.30	2.97	2.89
	151212	0.80	1.64	0.10	0.25	0.87	0.50	1.34	1.10	20.95	1.14	11.45	2.23	4.15	4.91	5.88	6.07
	151217	0.40	0.64	0.05	0.16	0.32	0.17	0.40	0.35	5.57	ND	1.98	0.62	1.41	1.59	2.02	1.94
	151222	1.02	1.18	15.31	0.41	0.68	0.59	1.26	1.81	30.28	2.42	15.65	3.35	10.06	8.96	11.66	10.62
	151228	0.61	0.90	0.18	0.28	0.40	0.28	0.76	0.64	12.13	0.22	5.50	1.43	2.41	2.96	3.67	3.92
	160104	0.67	0.92	0.34	0.29	0.38	0.29	0.70	0.56	8.10	ND	3.67	1.24	1.81	2.47	2.94	3.16
	160109	0.75	0.84	1.94	0.20	0.43	0.20	0.64	0.57	9.00	ND	5.24	1.44	1.36	2.46	1.61	2.87
	160114	0.92	0.99	4.31	0.29	0.53	0.26	0.90	0.75	13.53	0.62	6.88	2.18	2.71	4.13	3.58	5.24
	160120	0.92	1.17	2.60	0.36	0.49	0.27	1.07	0.69	19.14	3.09	8.13	2.24	4.14	4.55	5.71	5.87
	160125	0.72	0.98	2.15	0.19	0.44	0.21	0.80	0.48	11.01	0.82	4.92	1.79	4.06	4.16	0.00	5.47
	160201	0.88	1.16	0.47	0.23	0.25	0.22	0.58	0.37	8.90	0.68	4.16	1.32	1.86	2.47	3.13	3.26
	160206	0.46	0.78	0.37	0.40	0.49	0.19	1.08	0.72	16.08	ND	7.67	2.47	1.16	5.39	2.20	6.97
	160215	0.31	0.58	0.17	0.10	0.16	0.09	0.30	0.28	2.50	ND	0.66	0.50	0.72	1.00	1.21	1.01
	160224	0.47	0.70	1.62	0.12	0.22	0.25	0.49	0.38	6.61	ND	3.15	1.11	1.99	2.25	2.55	2.74
Spring (n=17)	160301	0.40	0.43	1.10	0.14	0.22	0.19	0.36	0.36	5.18	ND	2.29	0.73	0.89	1.15	0.91	1.18
	160306	0.81	1.19	0.16	0.23	0.45	0.25	0.67	0.57	9.74	ND	5.84	1.34	2.88	3.18	8.44	4.01
	160311	0.42	0.57	0.27	0.17	0.30	0.16	0.46	0.32	6.27	ND	2.92	0.96	1.79	2.10	2.66	2.37
	160316	1.01	1.16	1.96	0.22	0.52	0.33	1.20	0.92	15.65	ND	7.90	3.13	4.84	6.33	6.32	7.86
	160321	0.56	0.68	3.08	0.18	0.41	0.16	0.74	0.45	4.13	ND	2.57	1.24	1.93	3.03	2.18	4.28
	160328	0.61	0.68	3.48	0.23	0.25	0.20	0.82	0.56	8.20	0.02	6.19	1.55	1.92	3.65	2.77	5.42
	160402	0.70	0.94	1.41	0.23	0.37	0.15	0.97	0.70	7.46	ND	4.23	1.25	1.89	3.04	3.12	4.38
	160408	0.08	0.20	0.06	0.03	0.17	0.07	0.41	0.12	1.64	ND	0.76	0.22	0.03	0.14	0.07	0.20
160414	0.07	0.19	0.07	0.03	0.16	0.06	0.50	0.15	2.53	ND	1.57	0.26	0.12	0.52	0.26	0.73	

	160419	0.13	0.45	0.12	0.05	0.34	0.12	0.76	0.34	4.99	ND	3.07	0.81	0.48	2.06	1.01	2.87
	160423	0.30	0.71	0.18	0.18	0.45	0.19	0.97	0.42	7.20	ND	4.87	1.07	0.51	2.76	1.24	4.11
	160428	0.22	0.46	0.15	0.13	0.37	0.21	0.98	0.43	6.08	ND	4.09	1.29	0.72	2.95	2.07	4.52
	160507	0.28	1.20	0.15	0.07	0.29	0.14	0.71	0.29	5.01	ND	2.52	1.36	0.45	2.27	0.85	2.92
	160512	0.15	0.55	0.08	0.03	0.21	0.10	0.54	0.17	3.15	ND	0.84	1.20	0.13	0.83	0.22	0.92
	160517	0.19	0.67	0.12	0.05	0.19	0.07	0.67	0.27	5.44	ND	2.97	1.11	0.28	1.27	0.59	1.83
	160522	0.70	1.04	0.38	0.58	0.53	0.43	2.07	1.01	18.50	ND	12.42	7.81	4.21	23.50	7.95	27.27
	160527	0.24	0.47	0.14	0.10	0.25	0.12	1.15	0.44	5.05	nd	2.52	0.46	0.20	0.89	0.41	1.27
Summer (n=12)	160602	0.37	N.D	0.03	0.04	0.02	0.23	0.74	0.50	5.55	0.74	3.05	0.30	0.58	0.86	1.84	0.98
	160608	0.36	0.46	0.13	0.03	0.10	0.19	0.73	0.38	4.89	0.65	2.61	0.13	0.15	0.18	0.30	0.33
	160613	0.10	0.16	0.05	0.03	0.06	0.15	0.39	0.38	5.73	0.57	3.49	0.13	0.13	0.18	0.38	0.22
	160620	0.33	0.00	0.10	0.04	0.09	0.57	0.72	0.66	5.92	0.80	2.85	0.42	0.32	0.67	1.34	1.04
	160627	0.44	0.14	0.09	0.06	0.03	0.23	0.57	0.28	4.73	0.70	2.51	0.26	0.35	0.49	0.81	0.66
	160708	1.26	0.69	0.12	0.06	0.13	0.48	0.93	0.41	6.30	1.00	3.85	0.54	0.47	0.81	1.26	1.29
	160713	0.72	0.40	0.12	0.02	0.15	0.07	0.28	0.36	6.21	0.95	2.88	0.09	0.09	0.05	0.12	0.11
	160719	1.09	1.19	0.19	0.10	0.14	0.59	0.95	0.42	7.59	1.29	6.21	0.90	0.72	1.23	2.21	1.91
	160725	0.20	0.31	0.07	0.01	0.12	0.10	0.41	0.25	6.04	1.04	4.62	0.19	0.13	0.12	0.07	0.23
	160803	1.47	1.29	0.18	0.11	0.09	0.60	0.74	0.34	7.53	1.00	6.16	0.58	0.32	0.56	0.72	0.85
	160810	1.08	1.43	0.26	0.06	0.11	0.20	1.14	0.45	8.53	2.10	4.29	0.35	0.37	0.40	0.71	0.42
	160818	2.77	1.32	0.25	0.12	0.19	0.86	1.13	0.46	9.44	1.40	7.40	0.99	0.67	1.29	1.79	2.18
160825	1.73	0.54	0.16	0.04	0.13	0.12	1.06	0.46	12.78	1.73	8.61	0.83	1.07	1.27	4.13	2.94	
Fall (n=13)	160901	0.69	0.13	0.10	0.02	0.05	0.35	0.73	0.64	6.98	1.83	4.37	0.23	0.16	0.41	0.39	0.68
	160906	0.32	0.25	0.09	0.07	0.09	0.13	0.80	0.39	5.34	1.41	4.73	0.27	0.30	0.42	0.68	0.98
	160912	1.31	1.27	0.24	0.12	0.16	0.40	0.85	0.50	8.08	1.69	5.82	0.86	0.41	1.10	1.16	1.29
	160919	1.44	3.67	0.19	0.06	0.31	0.14	0.64	0.94	9.74	1.61	5.30	0.42	0.57	0.57	1.88	0.86
	160923	2.74	2.05	0.37	0.12	0.16	0.26	0.92	0.49	12.43	1.65	8.25	7.05	7.70	20.99	9.55	21.67
	161006	1.82	2.11	0.23	0.04	0.14	0.17	1.10	0.70	10.54	1.61	8.45	1.77	1.10	2.33	3.19	2.20
	161011	1.45	0.84	0.18	0.04	0.20	0.22	1.06	0.49	10.26	1.45	7.28	1.86	1.79	3.70	2.37	3.58

	161017	1.06	0.72	0.19	0.03	0.11	0.18	1.25	0.47	6.38	1.20	4.99	0.63	0.60	1.32	1.20	1.55
	161026	2.40	1.64	0.42	0.11	0.32	0.28	1.47	1.38	17.48	2.87	11.98	1.85	1.91	3.28	3.50	4.27
	161102	1.69	0.98	0.30	0.14	0.28	0.23	1.07	0.61	15.45	1.76	10.37	1.59	1.56	2.67	3.91	3.36
	161108	3.08	1.38	0.31	0.31	0.30	0.38	0.73	0.35	16.64	1.57	9.77	3.44	2.08	4.86	4.65	7.29
	161115	2.26	2.00	0.37	0.20	0.21	0.20	0.72	0.58	13.44	1.50	8.18	2.14	2.01	4.02	5.97	5.50
	161122	1.95	1.91	0.41	0.13	0.32	0.22	0.71	0.43	14.49	2.00	8.48	1.13	1.34	1.92	3.08	3.15
Winter (n=16)	161201	1.66	1.23	0.33	0.10	0.27	0.30	0.77	0.86	12.79	2.31	9.14	1.25	1.62	2.04	3.85	3.48
	161206	1.88	1.22	0.40	0.19	0.33	0.17	0.73	0.59	14.34	1.94	8.80	1.19	1.85	2.16	2.85	3.03
	161212	3.33	3.48	0.68	0.50	1.17	0.98	2.34	1.64	53.16	5.61	28.36	5.49	6.49	8.61	10.46	11.15
	161217	1.61	1.06	0.33	0.16	0.49	0.19	0.99	0.49	14.93	1.78	8.36	1.40	1.16	1.89	2.11	3.18
	161224	5.22	2.51	0.61	0.23	0.92	0.61	2.21	1.31	47.95	6.28	24.08	5.55	7.81	10.93	13.00	16.63
	161230	2.07	0.80	0.30	0.16	0.44	0.28	0.78	0.39	12.77	1.91	9.22	1.20	2.00	2.42	2.77	3.50
	170104	3.64	3.25	0.71	0.26	0.77	0.47	1.33	1.03	27.56	3.70	16.50	4.08	4.36	7.64	8.29	11.47
	170109	2.88	1.14	0.49	0.11	0.28	0.21	0.65	0.44	13.38	1.54	8.87	1.59	1.26	2.61	2.19	3.78
	170116	2.63	2.50	0.60	0.27	0.37	0.26	0.88	0.67	18.83	2.36	10.93	2.32	4.14	5.19	7.95	7.24
	170124	1.85	1.49	0.58	0.19	0.29	0.25	0.71	0.45	12.14	1.72	8.70	2.06	2.56	3.99	4.73	5.35
	170201	2.33	2.38	0.51	0.10	0.29	0.11	0.62	0.34	10.44	1.26	6.39	1.30	1.55	2.09	3.35	2.66
	170207	2.83	2.09	0.79	0.32	0.36	0.26	0.93	0.41	15.35	1.76	8.65	2.16	2.85	4.07	5.13	4.78
	170212	2.04	0.74	0.37	0.20	0.27	0.21	0.77	0.35	9.98	1.42	7.08	1.92	2.41	3.52	4.11	4.58
	170217	1.82	0.96	0.34	0.14	0.24	0.10	0.55	0.33	12.73	1.78	9.31	1.19	1.10	1.66	2.29	2.19
	170223	1.88	1.79	0.33	0.03	0.28	0.14	0.48	0.08	10.83	2.20	7.81	0.87	0.87	1.22	1.05	1.40
	170228	2.15	1.95	0.51	0.27	0.65	0.39	0.96	0.13	16.32	2.53	9.34	1.58	2.90	3.50	3.58	3.64
Spring (n=16)	170305	0.09	0.09	0.13	0.02	0.37	0.17	0.94	0.40	14.58	1.19	13.01	1.64	1.18	2.57	1.64	4.25
	170310	0.17	0.38	0.21	0.06	0.48	0.18	0.96	0.49	14.25	1.25	12.83	2.32	4.13	5.53	6.64	9.43
	170315	0.20	0.24	0.17	0.03	0.36	0.17	0.87	0.48	13.73	1.15	12.34	3.11	3.22	7.06	6.83	14.93
	170320	0.40	0.31	0.22	0.13	0.46	0.23	1.39	0.70	16.64	1.52	14.91	4.22	4.31	9.69	7.86	18.86
	170323	0.25	0.15	0.18	0.00	0.48	0.20	1.49	0.72	25.47	1.86	28.64	3.27	2.97	6.43	4.94	11.99
	170330	0.17	0.11	0.13	0.02	0.33	0.15	1.06	0.45	8.71	1.41	7.72	1.22	1.46	2.97	2.74	6.19

170404	0.13	0.17	0.13	0.05	0.43	0.13	0.98	0.47	8.90	1.19	7.36	1.52	2.59	3.88	4.17	6.63
170410	0.15	0.09	0.12	0.02	0.40	0.12	0.96	0.40	8.26	1.37	7.27	1.43	2.18	3.88	4.99	9.87
170419	0.10	0.11	0.12	0.09	0.47	0.12	0.87	0.38	7.74	1.19	6.75	1.48	2.31	3.71	4.13	6.54
170424	0.08	0.09	0.12	0.05	0.49	0.17	0.96	0.34	6.89	1.11	5.96	0.77	0.90	1.36	2.30	2.33
170429	0.22	0.27	0.14	0.10	0.27	0.11	1.15	0.28	7.05	0.94	4.50	0.46	0.69	1.17	1.33	2.07
170504	0.17	0.30	0.12	0.04	0.23	0.08	1.33	0.44	9.75	0.96	5.25	1.41	1.26	0.40	10.82	1.84
170511	0.22	0.31	0.12	0.05	0.29	0.07	1.14	0.26	9.29	1.26	5.46	1.67	1.09	0.32	12.31	1.37
170516	0.13	0.37	0.08	0.04	0.18	0.06	0.78	0.19	11.51	1.16	5.96	1.46	0.84	0.16	12.80	0.74
170521	0.26	0.59	0.15	0.09	0.19	0.10	1.09	0.39	16.75	1.34	7.58	2.31	1.57	0.37	21.18	1.68

Table 16. Concentration of Sugars by GC-MS.

Season	sample ID	Sugars									
		Arabinose	Ribose	Levoglucosan	Xylose	Fructose	Mannose	Galactose	Glucose	Sucrose	Maltose
Summer (n=12)	150603	1.05	0.11	15.16	0.37	3.92	0.54	13.28	7.40	ND	0.19
	150610	0.79	ND	25.30	0.58	0.16	0.12	0.89	0.47	ND	0.03
	150617	1.12	0.12	11.07	0.38	0.77	0.11	4.71	2.62	0.45	0.05
	150624	0.76	ND	15.10	0.28	0.22	0.06	1.82	1.05	ND	ND
	150702	0.38	0.20	0.26	ND	0.25	ND	ND	0.70	ND	ND
	150708	0.09	0.41	7.05	ND	0.58	0.44	ND	3.35	ND	0.03
	150715	0.83	0.25	8.25	ND	1.41	0.86	ND	8.07	ND	ND
	150730	1.11	0.26	2.49	0.06	0.30	0.73	ND	0.73	ND	ND
	150805	0.90	0.10	2.45	ND	0.30	ND	ND	0.72	ND	ND
	150812	0.59	1.42	11.19	0.28	1.42	2.99	ND	2.46	ND	ND
	150819	0.53	0.41	10.05	ND	3.73	3.79	ND	4.41	ND	ND
	150826	0.24	0.09	0.78	ND	0.80	0.93	ND	1.59	0.23	ND
Fall (n=16)	150903	0.62	0.15	1.96	ND	0.52	0.48	ND	1.25	ND	ND
	150908	0.62	1.29	16.58	ND	22.32	ND	ND	23.35	63.12	ND
	150913	0.42	0.83	14.48	ND	3.40	ND	ND	3.79	7.51	ND
	150918	0.38	1.51	17.15	ND	6.14	ND	ND	6.09	4.94	ND
	150923	0.78	3.82	39.58	ND	1.04	ND	ND	2.98	8.86	ND
	151002	0.54	0.80	11.61	0.68	1.42	1.16	ND	2.08	0.27	ND
	151007	0.39	0.29	36.67	ND	0.56	ND	ND	0.88	ND	ND
	151012	0.26	0.15	15.72	ND	0.75	ND	ND	1.52	ND	ND
	151017	1.24	3.63	32.90	ND	0.17	ND	ND	0.77	ND	ND
	151022	1.41	4.36	45.48	0.84	0.25	ND	ND	1.09	ND	ND
	151027	0.49	1.94	24.03	0.23	0.97	ND	ND	2.29	0.61	ND
	151101	0.77	11.91	91.76	1.63	0.71	ND	ND	1.51	ND	ND

	151109	14.71	ND	374.28	43.17	1.50	0.46	4.55	2.81	ND	ND
	151114	ND	2.55	37.50	0.10	0.21	ND	ND	0.80	ND	ND
	151120	2.25	18.44	101.67	9.20	1.86	ND	ND	2.80	0.46	ND
	151130	0.88	12.92	84.05	2.76	0.69	ND	ND	1.32	ND	ND
Winter (n=14)	151207	0.44	9.81	70.26	1.39	0.55	ND	ND	0.90	ND	ND
	151212	0.43	18.43	105.05	1.47	1.36	ND	ND	2.43	0.13	ND
	151217	ND	9.48	69.87	0.76	0.32	ND	ND	0.48	ND	ND
	151222	0.79	21.13	92.00	1.83	1.10	ND	ND	4.52	ND	ND
	151228	0.37	12.56	75.68	1.62	0.77	ND	ND	0.83	ND	ND
	160104	0.66	10.99	70.72	2.42	0.56	ND	ND	1.06	ND	ND
	160109	0.95	5.83	44.49	2.83	0.87	ND	ND	1.12	ND	ND
	160114	0.77	9.71	72.93	2.51	0.51	ND	ND	1.45	0.09	ND
	160120	2.07	19.93	92.92	5.56	0.83	ND	ND	1.69	0.23	ND
	160125	0.65	12.41	82.17	2.23	0.39	ND	ND	1.14	ND	ND
	160201	0.90	0.37	75.13	2.13	0.45	ND	ND	1.02	ND	ND
	160206	1.57	ND	105.33	2.52	0.17	ND	0.87	0.54	ND	ND
	160215	0.16	2.53	21.42	0.33	0.16	ND	ND	0.45	ND	ND
	160224	0.55	7.24	62.22	1.34	0.43	ND	ND	0.71	ND	ND
Spring (n=17)	160301	0.42	2.76	33.65	0.97	0.07	ND	ND	0.48	ND	ND
	160306	ND	ND	77.82	ND	0.25	ND	ND	2.47	11.46	ND
	160311	0.41	7.89	63.46	1.00	0.30	ND	ND	0.94	0.29	ND
	160316	ND	13.19	97.97	ND	ND	ND	ND	0.49	ND	ND
	160321	2.39	6.49	62.49	2.65	0.24	ND	ND	1.80	ND	ND
	160328	0.92	3.64	38.63	1.05	0.44	ND	ND	1.52	1.55	ND
	160402	0.75	7.32	58.84	ND	0.11	ND	ND	0.82	0.71	ND
	160408	0.10	0.06	4.10	0.10	0.03	ND	0.14	0.02	ND	0.01
	160414	0.19	ND	14.76	0.25	0.04	ND	0.28	0.11	ND	ND
160419	ND	ND	64.93	1.89	ND	ND	0.32	0.16	ND	ND	

	160423	0.74	ND	53.25	0.71	1.43	0.16	5.45	3.10	8.85	ND
	160428	1.91	ND	43.28	1.61	1.32	ND	4.64	2.93	10.51	ND
	160507	0.48	ND	36.63	0.41	3.77	0.31	10.48	6.61	64.46	ND
	160512	ND	ND	13.13	0.47	2.23	ND	7.55	4.72	51.06	0.21
	160517	0.85	ND	24.44	0.40	5.30	0.23	14.99	9.75	28.88	ND
	160522	4.79	ND	55.38	2.58	2.03	0.51	8.33	5.12	15.85	0.38
	160527	0.58	0.10	10.38	0.28	0.30	ND	1.67	1.04	0.35	0.04
Summer (n=12)	160602	0.23	0.20	4.72	0.10	0.21	N.D	0.70	0.66	0.70	N.D
	160608	0.10	N.D	3.26	0.04	0.19	N.D	0.42	0.38	0.33	N.D
	160613	0.13	0.04	4.25	0.06	0.14	N.D	0.48	0.47	0.35	N.D
	160620	0.22	0.26	9.85	0.15	0.19	N.D	0.61	0.59	0.47	N.D
	160627	0.18	0.16	14.72	0.10	0.12	N.D	0.64	0.54	0.16	N.D
	160708	0.42	0.50	21.46	0.16	0.27	N.D	3.50	2.75	0.56	N.D
	160713	0.12	N.D	1.70	N.D	0.06	N.D	0.92	0.69	0.16	N.D
	160719	0.45	1.13	31.06	0.13	0.26	0.10	2.72	2.11	0.36	N.D
	160725	0.12	N.D	1.95	N.D	0.04	N.D	0.25	0.25	N.D	N.D
	160803	0.48	0.42	22.67	0.16	0.24	0.08	2.38	1.81	0.31	N.D
	160810	0.25	0.04	6.32	0.05	0.10	N.D	0.76	0.77	0.25	N.D
	160818	0.52	0.49	18.11	0.23	0.20	0.10	1.10	1.02	N.D	N.D
160825	0.31	N.D	3.51	0.12	0.11	0.13	1.44	1.03	0.31	0.09	
Fall (n=13)	160901	0.18	0.20	6.61	0.14	0.25	N.D	1.17	0.80	0.93	N.D
	160906	0.11	0.07	6.91	N.D	0.15	N.D	0.53	0.47	N.D	N.D
	160912	0.48	0.77	23.30	0.31	0.55	N.D	1.70	1.50	2.33	N.D
	160919	0.29	0.08	7.97	N.D	3.60	N.D	19.68	13.75	32.18	0.53
	160923	0.98	1.11	44.03	N.D	0.88	N.D	3.36	2.56	2.44	N.D
	161006	0.31	0.57	40.32	0.29	0.44	0.05	4.26	3.10	1.17	0.08
	161011	0.36	0.66	44.67	0.44	0.30	N.D	1.74	1.97	0.92	0.04
	161017	0.29	0.44	29.54	0.37	0.22	N.D	3.57	2.98	0.52	0.03

	161026	0.15	0.35	61.11	0.27	0.11	N.D	0.48	0.43	0.75	N.D
	161102	0.37	0.38	42.44	0.54	0.18	N.D	0.84	0.74	0.37	0.05
	161108	1.90	1.52	127.84	5.65	0.36	0.08	1.15	1.05	0.28	N.D
	161115	0.39	0.30	76.88	0.82	0.20	N.D	0.73	0.75	0.64	N.D
	161122	0.24	0.36	52.54	0.39	0.10	N.D	0.41	0.45	0.44	N.D
Winter (n=16)	161201	0.24	0.34	44.57	0.36	0.11	N.D	0.51	0.47	0.49	0.04
	161206	0.20	0.44	59.42	0.35	0.11	N.D	0.44	0.46	0.43	N.D
	161212	0.62	0.94	122.09	0.59	0.37	N.D	1.14	1.14	N.D	0.13
	161217	0.25	0.29	47.35	0.46	0.14	N.D	0.55	0.52	0.41	0.12
	161224	1.23	0.40	136.15	3.01	0.29	N.D	0.90	0.88	0.67	N.D
	161230	0.29	0.34	55.80	0.48	0.07	N.D	0.26	0.33	0.34	N.D
	170104	0.61	0.52	117.48	1.11	0.20	N.D	0.97	0.82	0.83	N.D
	170109	0.37	0.23	53.35	0.87	0.10	N.D	0.30	0.24	0.18	N.D
	170116	0.41	0.84	109.52	0.87	0.07	N.D	0.34	0.39	0.32	N.D
	170124	0.56	0.60	88.60	1.18	0.06	N.D	0.33	0.30	N.D	N.D
	170201	0.21	0.29	57.87	0.29	0.06	N.D	0.29	0.25	0.38	N.D
	170207	0.39	1.17	103.72	0.79	N.D	N.D	0.35	0.31	0.61	N.D
	170212	0.67	1.37	92.26	0.46	N.D	N.D	0.29	0.24	0.24	N.D
	170217	0.22	0.34	56.68	0.39	0.12	N.D	0.60	0.53	0.38	N.D
	170223	0.18	0.30	28.25	0.23	0.07	N.D	0.22	0.21	0.39	N.D
	170228	N.D	N.D	76.72	0.25	0.08	N.D	0.39	0.47	0.61	N.D
Spring (n=16)	170305	0.68	N.D	81.55	1.82	0.20	N.D	0.47	0.43	0.42	N.D
	170310	0.42	N.D	95.98	0.69	0.13	N.D	0.36	0.35	0.34	N.D
	170315	1.13	0.40	11.75	2.09	0.25	0.04	0.74	0.60	0.21	N.D
	170320	0.83	0.15	110.67	1.53	0.23	0.04	0.74	0.62	0.93	N.D
	170323	0.74	0.59	122.37	1.70	0.21	0.04	0.62	0.32	1.08	N.D
	170330	0.37	N.D	47.32	0.97	0.26	0.02	0.57	0.51	1.94	N.D
	170404	0.29	0.20	67.65	0.39	0.41	0.04	1.10	0.97	4.43	0.08

	170410	0.60	0.24	68.41	1.00	0.62	0.05	1.70	1.16	4.05	0.09
	170419	0.91	0.21	81.39	1.26	0.66	0.09	2.20	1.56	5.02	N.D
	170424	0.29	0.08	11.92	0.29	0.35	0.06	1.10	0.92	2.07	0.07
	170429	0.22	N.D	19.16	0.37	0.61	0.07	1.31	0.95	8.88	0.04
	170504	0.34	0.08	19.36	0.33	2.35	0.69	5.28	3.53	111.23	0.26
	170511	0.23	0.10	6.19	0.17	2.99	0.69	6.64	4.68	113.53	0.13
	170516	0.10	0.07	4.71	0.07	1.66	0.43	3.83	2.46	86.54	0.07
	170521	0.46	0.10	8.61	0.18	4.19	0.80	9.29	6.65	95.00	0.24