

<Technical Report>

공동 광자 감쇠 분광기를 이용한 수증기 안정 동위원소비 측정을 위한 검정법 개발

이다은^{1,2} · 한영철² · 김송이^{1,2} · 허순도² · 이정훈^{1,*}

¹이화여자대학교 과학교육과

²한국해양과학기술원 부설 극지연구소 극지고환경연구부

요 약

최근 레이저분광기(Cavity Ring-Down Spectroscopy; CRDS)를 이용한 수증기 안정 동위원소비의 연속 측정이 가능해짐에 따라 장비의 측정 오차 및 정확도를 위한 보정법에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 본 연구는 수증기 안정 동위원소의 현장 관측을 위한 검정법을 제시하고자 한다. 본 연구에서는 표준 수증기를 직접 분석할 수 있도록 일정 온도에서 동위원소비를 알고 있는 두 가지의 표준물질을 기화시켜 레이저분광기로 연속적으로 통과시켰다. 분석오차는 수증기 안정 동위원소비의 장비 측정값과 평형 분별계수를 통해 계산한 이론값의 차이로 확인하였다. 본 연구는 선상(on-board) 및 극지역 수증기 동위원소비의 측정과 같은 다양한 환경에서의 검정 장치의 정확성을 확인하고자 하였다. 장비의 수증기 농도 관측값은 자동기상관측장치(Automatic Weather Station; AWS)의 수증기 농도 값을 이용하여 보정하였다. 서로 다른 $\delta^{18}\text{O}$ (-7.98‰과 -37.44‰)와 δD (-56.1‰과 -294.8‰) 값을 갖는 두 개의 표준물질을 다양한 수증기 농도로 발생시킴으로써 확보한 표준 수증기를 분석하여 검정식을 계산하였다. 검정법을 통해 보정된 측정값의 분석오차(Δ)는 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 와 $\Delta\delta\text{D}$ 에 대해 각각 $0.1\pm 0.21\%$ 과 $1\pm 1.4\%$ 이하로 확인되었으며, 측정 농도에 따른 경향성은 보이지 않았다. 본 연구를 통해 개발한 수증기 안정 동위원소 분석법은 낮은 수증기 농도를 보이는 환경에서 장기간에 걸쳐 고해상도의 수증기 동위원소비를 측정하는 데 유용하게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

주요어: 수증기 안정 동위원소, 공동 광자 감쇠 분광기, 검정법

Daeun Lee, Yeongcheol Han, Songyi Kim, Soon Do Hur and Jeonghoon Lee, 2020, Development of a calibration system for stable water vapor isotope measurements using Cavity Ring-Down Spectroscopy. Journal of the Geological Society of Korea. v. 56, no. 3, p. 395-403

ABSTRACT: Recent development of laser-based spectroscopy introduces continuous measurement method for water vapor isotopic compositions. The measurement precision and accuracy should precede to obtain high temporal resolution data. Here, we developed a calibration system for water vapor isotopic measurement for applications to field studies. Each standard water vapor, evaporated from two isotopically distinct standard waters, was constantly introduced to the Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). The theoretical isotopic compositions of standard water vapor, calculated using an equilibrium fractionation accompanied by constant temperature, were used as references to calculate a measurement error. This study was conducted in various environment, such as on-board measurements and in Antarctica, to validate the stability of the system when the humidity was lower than the analyzer recommendations. The cavity humidity was calibrated using local Automatic Weather Station (AWS), and then the calibration equation was determined in each different humidity level using enriched ($\delta^{18}\text{O}$: -7.98‰, δD : -56.1‰) and depleted ($\delta^{18}\text{O}$: -37.44‰, δD : -294.8‰) standards. The calibration system successfully reproduced normalized errors(Δ) within reported values, less than $0.1\pm 0.21\%$ ($1\pm 1.4\%$) for $\delta^{18}\text{O}$ (δD), without humidity dependency. As a result, the method is widely applicable for long-term high resolution observations at extremely dry environment like polar regions and high altitude regions.

Key words: stable water vapor isotopes, Cavity Ring-Down Spectroscopy, calibration

* Corresponding author: +82-2-3277-3794, E-mail: jeonghoon.d.lee@gmail.com

(Daeun Lee, Songyi Kim and Jeonghoon Lee, Department of Science Education, Ewha Womans University, Seoul 03760, Republic of Korea; Yeongcheol Han, Daeun Lee, Songyi Kim and Soon Do Hur, Department of Paleoenvironment, Korea Polar Research Institute, Incheon 21990, Republic of Korea)

1. 서론

산소와 수소 안정 동위원소비는 물 순환 연구에서 유용한 추적자로 사용된다. 무거운 동위원소(^{18}O , D)는 더 낮은 에너지 상태로 응축하려는 경향이 있으며, 이와 반대로 가벼운 동위원소는 증발한 수증기 상에 더 많이 존재한다(Dansgaard, 1964). 이러한 물리적 특징을 통해 물 안정 동위원소비는 수분의 기원 환경과 이동에 대한 정보를 알려준다. 물 안정 동위원소비는 동위원소가 포함된 지구순환모델(isotope enabled global circulation model 또는 isotope incorporated global circulation model; iso-GCM)에서도 강우 안정 동위원소비를 통해 추적자로 이용되었는데, 수증기 안정 동위원소비 데이터를 추가로 사용하여 물 순환 과정에서의 더 다양한 물리적 작용에 대한 검증이 가능해졌다(Yoshimura *et al.*, 2011; Risi *et al.*, 2012a; Bonne *et al.*, 2015; Galewsky *et al.*, 2016). 동위원소가 포함된 지구순환모델(iso-GCM)을 이용한 연구는 중위도 열대기후에서의 수증기 기원과 이동(Risi *et al.*, 2012b; Fiorella *et al.*, 2018; Zannoni *et al.*, 2019), 해양기원 수증기 연구(Uemura *et al.*, 2008; Steen-Larsen *et al.*, 2015; Benetti *et al.*, 2017; Bonne *et al.*, 2019), 극지역 수증기 및 눈 안정 동위원소를 이용한 연구(Steen-Larsen *et al.*, 2013, 2016)와 같이 다양한 지역 및 기후 조건에서 연구가 진행되었다.

기존의 수증기 안정 동위원소비 연구는 저온 채집법을 이용하여 수증기를 포집하였고, 액체 상태에서 물 안정 동위원소비를 분석하는 방법을 통해 연구되었다(Uemura *et al.*, 2008; Galewsky *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016, 2019). 그러나, 최근 물 안정 동위원소 분석장치인 레이저분광기의 상용화로 인해 수증기를 연속 분석하는 연구가 가능해졌다(Crosson *et al.*, 2002). 한편, 인공위성의 적외선 분광법(thermal IR radiance)을 이용하여 대기의 수증기 동위원소 중 δD 값을 전 지구적으로 결정할 수 있게 되었다(Worden *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2011, 2013b, 2015b; Risi *et al.*, 2012b). 국내에서는 현재 Los Gatos사의 Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS)

와 Picarro사의 Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) 두 종류의 분석장비가 운영되고 있다. CRDS 및 ICOS 장비의 정밀도는 Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)와 비교하여 국외에서는 보고되었으나(Brand *et al.*, 2009; Gupta *et al.*, 2009), 국내에서는 CRDS 분석법에 대해서만 보고되어 있다(Jung *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016).

레이저분광기(CRDS)는 레이저 흡광법의 원리를 이용하는데, 이는 분석하고자 하는 기체 고유의 흡수 스펙트럼을 이용하여 진공 상태의 공동(cavity)에 적외선 흡광 파장대(infrared absorption spectrum)를 일정 시간 조사한 후 공동 안에 있는 기체의 흡수 강도와 파장이 소멸하는 시간을 이용하여 기체의 농도와 동위원소비를 측정하는 분석법이다(Crosson *et al.*, 2002; Ryoo *et al.*, 2006; Jung *et al.*, 2013). 이러한 분석 기술은 기존의 IRMS를 이용한 분석 방식에 비해 시료 전처리와 운영이 간단할 뿐만 아니라 CRDS의 현장 이동이 상대적으로 쉽기 때문에 다양한 환경 분야에서 응용되고 있다(Lee *et al.*, 2013a, 2015a; Jung *et al.*, 2013).

CRDS 장비는 대기 중 수증기나 기화시킨 물 시료를 직접 분석하기 때문에 장비의 동위원소비 분석값을 보정하기 위해 수증기 농도와 시료의 동위원소비를 고려해야 한다(Dennis and Jacobson, 2014). 특히 측정하는 수증기의 농도가 적정범위(18,000~23,000 ppmv)를 벗어나면 장비 오차가 커진다. 따라서, 수증기 농도가 5,000 ppmv 이하로 감소하는 극지역과 고산지대의 경우 수증기 안정 동위원소비의 보정이 중요하다(Noone *et al.*, 2011; Bailey *et al.*, 2013, 2015; Steen-Larsen *et al.*, 2013; Bonne *et al.*, 2014). 또한, 표준물질의 동위원소비는 연구지역의 대기 중 수증기 안정 동위원소비 관측 범위를 포함해야 한다. 예를 들어, 물 시료 분석 시 VSMOW-SLAP 표준물질의 조성 범위에서 참값과 측정값에 대한 기울기와 절편을 이용하여 동위원소비를 검정한다(Jung *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013a). 이처럼 측정하고자 하는 수증기의 동위원소 조성 범위를 포함하는 기체상태의 서로 다른 표준물질로 검정해야 한다.

이전 연구에서 보고된 수증기의 안정 동위원소비 보정은 표준물질을 기화장치로 증발시켜 발생한 수증기를 분석하는 불연속적인 분석방법을 이용하였다(Lee *et al.*, 2013a). 기화장치를 이용하는 경우 낮은 수증기 농도와 저온 환경에 맞는 분석 조건 설정이 어렵다. 또한, 분석장치의 부피와 전력 사용의 최소화가 요구되는 현장 연구에는 기화장치를 이용한 분석방법이 적절하지 않을 수 있다. 표준 수증기를 연속적으로 발생시키는 검정법을 시행하기 위한 많은 연구가 있었으나 휴대성과 검정법에 대한 간편화의 한계로 현장 연구에는 이용되지 못하였다(Iannone *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009). 이러한 단점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 표준물질을 기화시키는 노점 발생기(dew point generator)의 원리를 이용하여 다양한 수증기 농도에서 이용 가능한 검정 장치를 제시하고자 한다(Wang *et al.*, 2009; Steen-Larsen *et al.*, 2013; Bailey *et al.*, 2015).

2. 실험방법 및 동위원소 분석

2.1 검정 장치 설계

검정 장치는 두 표준물질에 건조 공기(dry air)를 이용하여 일정 수증기 농도로 희석한 표준 수증기를

CRDS를 통해 분석하는 방식이다. 그림 1에서 검은 색 삼각형으로 표시된 솔레노이드 밸브(solenoid valve, Swagelok)를 이용하여 공기 흐름(희색 화살표)을 조절하여 분석할 표준물질을 선택하였다. 표준 수증기 분석 시 기억효과(memory effect)를 방지하기 위해 10분 이상의 시차를 두고 각 표준 수증기를 분석 장비로 통과시켰으며, 검정 장치와 장비 간의 간격을 최소화하여 표준 수증기의 이동거리를 줄이고, 수증기가 통과하는 스테인리스관(stainless steel tubing)은 열선(60°C)으로 가열하여 응결을 방지하였다. 검정 장치는 항온 유지를 위해 열전소자(thermoelectric element, TEC1-12706)와 함께 단열 상자(polystyrene) 안에 설치하여 일정 온도($\pm 0.5^\circ\text{C}$)를 유지할 수 있었고, 각 온도(24~31°C)에 따라 평형 분별계수(equilibrium fractionation factor)를 식 (1), (2), (3), (4)를 이용하여 구할 수 있었다(Majoube, 1971).

검정 장치에서 표준 수증기를 생성하기 위해 건조 공기를 표준물질이 담긴 유리병에 통과시킨 후 유량 조절기(MKP TSC-210)를 이용하여 외부 수증기 농도에 맞춘 표준 수증기를 생성하였다. 생성된 표준 수증기는 진공펌프(Gast DOA-P704-AC)를 이용하여 CRDS 장비에 통과시켰다. 두 가지의 표준물질로 증류수(KT)와 스틱스 빙하시료(SX)가 사용되었

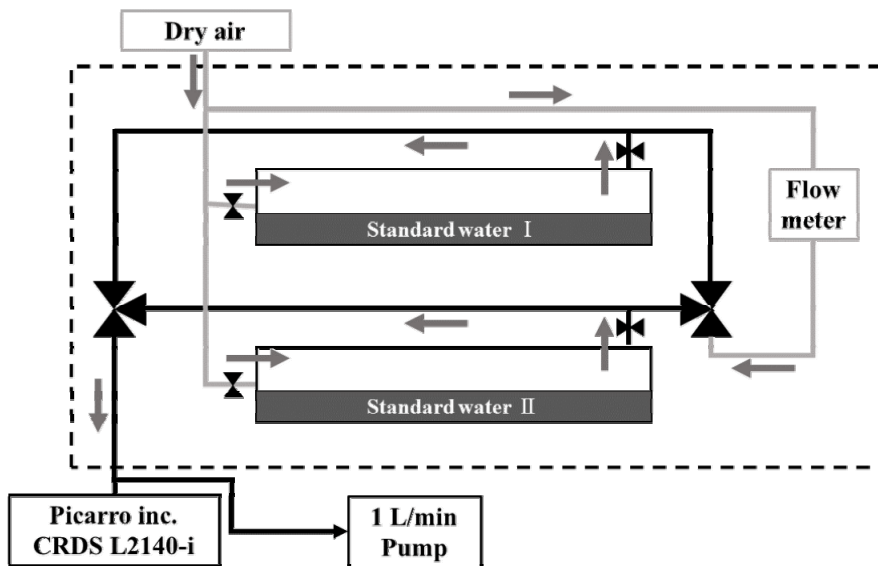


Fig. 1. Illustration of the calibration system setup. Flow path of water vapor is shown in grey arrow and the solid lines indicate connecting stainless tube where dry air (grey) and mixed vapor (black) passing through. Each solenoid valves controlling the flow path represented as black triangles.

으며, 물 안정 동위원소비 분석은 극지연구소에서 CRDS 장비(Picarro L2140-i)를 이용하였다. 분석 장비 정밀도는 $\delta^{18}\text{O}$ 과 δD 가 0.07‰, 0.7‰이다(Kim *et al.*, 2019). 스틱스 빙하시료는 남극 장보고과학기지로부터 북쪽으로 85 km 떨어진 스틱스 빙하에서 진행된 2011-2012, 2014-2015 남극 하계 기간에 획득한 시료이다(Han *et al.*, 2015; Kwak *et al.*, 2015). 표준물질은 중위도 지역과 남극지역에서 주로 관측되는 물 안정 동위원소비의 범위를 모두 포함할 수 있도록 선정하였다. 장기 측정 시 표준물질의 물 안정 동위원소비에 변화가 있을 수 있으므로, 주기적으로 물 안정 동위원소비의 분석이 필요하다.

표준 수증기의 동위원소비를 구하기 위해 검정 장치 유리병 안물의 증발과정에는 레일레이 증류(Rayleigh fractionation), 즉 평형 분별 현상만 일어난다 가정하였다(Steen-Larsen *et al.*, 2013). 레일레이 증류 과정으로 생성된 수증기를 지속해서 발생하기 위해 시중 판매되는 노점발생기(Dew Point Generator, Li-Cor)(Wang *et al.*, 2009)나 Bubbler system (Steen-Larsen *et al.*, 2013)과 같은 개조 장비를 이용할 수 있다. 본 연구에서는 Steen-Larsen *et al.* (2013)에 제시된 노점발생기의 원리를 이용하여 표준물질($R_{true,liquid}$, $\delta_{true,liquid}$)이 담긴 유리병에 건조 공기(dry air)를 통과시켜 표준 수증기($R_{true,vapor}$, $\delta_{true,vapor}$)를 생성하였고, 유량 조절기를 이용하여 수증기 농도를 조절하였다.

$$R_{true,vapor} = \frac{R_{true,liquid}}{\alpha} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \delta_{true,vapor} &= \left(\frac{R_{true,vapor}}{R_{VSMOW}} - 1 \right) \times 1000 \\ &= \frac{1}{\alpha} (\delta_{true,liquid} + 1000) - 1000 \end{aligned} \quad (2)$$

표준 수증기 동위원소비의 참값($\delta_{true,vapor}$)은 유리병 안에 담긴 표준물질의 물 안정 동위원소비($\delta_{true,liquid}$)와 온도를 따르는 분별계수(α)를 이용하여 계산할 수 있다. 이때 분별계수(α)는 유리병 내부가 일정한 온도(T , [K])로 유지된다면 다음과 같이 계산할 수 있다(Majoube, 1971).

$$\alpha_H = \exp \left[\frac{24844}{T^2} - \frac{76.248}{T} + 52.612 \times 10^{-3} \right] \quad (3)$$

$$\alpha_O = \exp \left[\frac{1137}{T^2} - \frac{0.4156}{T} - 2.0667 \times 10^{-3} \right] \quad (4)$$

2.2 수증기 안정 동위원소비 검정법

CRDS 장비 측정값의 검정은 하루에 2번 외부 공기 측정 시작 전과 끝에 실행하였다. 다음과 같은 과정을 통해 수증기의 농도 및 동위원소비를 결정하였다.

- 1) 장비의 수증기 절대 농도 측정값을 자동기상관측장치(Automatic Weather Station; AWS)로 측정한 대기의 절대 농도 값과 비교하여 보정한다(그림 2).
- 2) 외부 공기의 농도에 맞게 3단계 이상의 수증기 농도를 설정하여, 표준 수증기를 생성한다. 표준 수증기 분석 전후에 5분 이상 건조 공기만 통과시켜서 기억 효과(memory effect)로 인한 분석오차를 방지해야 한다. 이렇게 얻어진 여

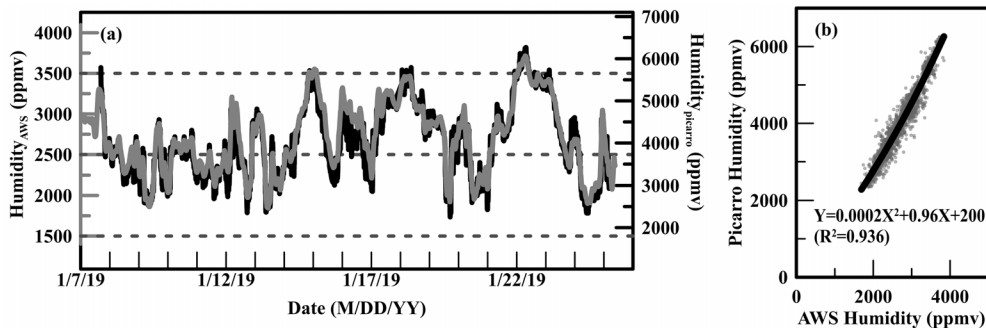


Fig. 2. (a) The humidity measurements from Picarro L2140-i (black) and on-site AWS (grey) at Browning Pass. (b) AWS (x-axis) and Picarro L2140-i (y-axis) measurements correlation. The black line represents a polynomial fit to the Picarro measurements.

Table 1. Standard water isotope ratios sampled in different dates.

Date (UTC, YY-MM-DD)	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]		δD [‰]	
	KT	SX	KT	SX
18-11-25	-7.98±0.02	-37.44±0.03	-56.1±0.0	-294.8±0.3
18-12-05	-7.79±0.02	-37.43±0.01	-55.1±0.0	-294.5±0.0
18-12-17	-7.89±0.05	-37.41±0.02	-55.4±0.1	-294.4±0.0
19-01-27	-7.87±0.01	-37.38±0.02	-55.2±0.0	-294.2±0.0

러 농도 단계의 수증기 안정 동위원소비 측정 값은 다음의 농도-동위원소 반응식(humidity-isotope response function)을 계산하는 데 필요하다(식 5).

$$\delta_{raw} = a\delta_{true} + bv + c\delta_{true}v + d \quad (5)$$

δ_{raw} 와 v 는 CRDS 장비에서 측정한 동위원소비(‰)와 수증기 농도(ppmv)를 뜻하고, δ_{true} 는 동위원소비의 참값을 나타낸다. 상수 a 와 b 는 δ_{true} 와 v 값이 장비 측정값(δ_{raw})에 주는 영향을 뜻하고, 이러한 반응은 선형관계를 갖는다고 가정하였다. 상수 c 는 동위원소비(δ_{true})와 수증기 농도(v)가 장비 측정값(δ_{raw})에 주는 복합적 영향을 나타낸다. 레이저 분광법은 시료 온도와 시료 유입 속도와 같은 광학특성에 따라 기기 측정값이 차이가 있을 수 있으므로 장비의 변동성(drift)을 보정하기 위해 상수 d 가 필요하다(Jung *et al.*, 2013).

3) 두 가지 표준 수증기와 세 단계 이상의 수증기 농도에 따라 장비 측정값을 확인한다면, 식 (1)의 각 상수를 구할 수 있다. 잔차(r^2)를 최소화하는 상수 a, b, c, d 를 찾기 위해 다음의 식 6을 이용하여 그 값을 구하였다.

$$r = \sum \sqrt{(\delta_{raw} - (a\delta_{true} + bv + c\delta_{true}v + d))^2} \quad (6)$$

4) 장비의 안정성은 측정 기간에 따라 달라지므로, 외부 수증기의 관측값 보정에는 시간이 흐른 비중에 따라 외부 공기 측정 전과 후에 시행한 농도-동위원소 반응식을 내삽(interpolation)하였다.

3. 결과 및 논의

수증기 안정 동위원소비 검정 실험은 Picarro L2140-i

를 이용하여 총 3회 수행하였다. 첫 번째 실험(case 1)은 쇄빙선 아라온호 3층 대기실험실(15 m a.s.l.)에서 11월 25일부터 12월 3일까지 약 10일간 12시간을 주기로 약 1시간 내외로 측정하였다. 기온 및 습도와 같은 기상 자료는 아라온에 설치되어있는 대기 관측 장비(AWS)로부터 확보하였다. 검정법 수행 시 외부 절대 수증기 농도 범위를 포함할 수 있도록 표준 수증기를 생성해야 한다. 이를 위해 약 8,000 ~ 18,000 ppmv의 수증기 농도 범위에서 세 단계로 구분하여 농도에 따른 안정 동위원소비를 측정하였다. 이후 두 번의 실험은 남극 테라노바만 해안가 설원 위에서 진행되었다. 두 번째 실험(case 2)은 장보고 기지로부터 북서쪽으로 60 km 거리에 있는 Tourmaline Plateau (74°09.728'S, 163°27.083'E)에서 12월 16일부터 12월 25일까지의 기간동안 12시간 주기로 약 1시간 동안 검정 실험을 진행하였다. 또한, 높은 해발 고도(1,650 m a.s.l.)로 인한 낮은 수증기 농도에 따른 장비 오차를 검정하기 위해 5,000 ~ 10,000 ppmv 범위에서 농도에 따른 수증기 안정 동위원소비를 측정하였다. 마지막으로, 장보고 기지로부터 북서쪽으로 약 5 km 거리에 있는 Browning Pass (74°35.3'S, 164°11.2'E)에서 1월 7일부터 1월 25일까지 수증기 안정 동위원소비 검정 실험을 15시간 주기로 약 1시간 동안 진행하였다(case 3). 해당 관측 기간은 건조 공기(dry air)를 사용하여 더 낮은 수증기 농도를 생성할 수 있었고, 약 3,000 ~ 10,000 ppmv의 범위에서 수증기 검정식을 구할 수 있었다.

외부 대기 분석값을 보정하기 위해서는 검정 장치 내부 표준 수증기($\delta_{true,vapor}$)의 정밀한 계산이 필요하다. 따라서, 연구 기간 주기적으로 유리병 내 표준물질($\delta_{true,liquid}$)을 채취하여 안정 동위원소비에 변화가 있는지 확인하여 이를 예측값 계산에 반영하였다(표 1). 표준물질의 양(2 L)이 실험 중 수증기 발생으로 인한 감소량(1 g)보다 현저히 많았고, 수증기 발

생에 의한 표준물질의 안정동위원소 변화는 Picarro 장비의 물 안정 동위원소비 분석오차($\delta^{18}\text{O}:\pm 0.07\%$, $\delta\text{D}:\pm 0.7\%$) 범위였다(Kim *et al.*, 2019).

장비의 수증기 농도 측정에 대한 정확성을 확인하기 위해 노점 발생기(dew point generator)나 기상 관측 장치를 이용할 수 있다(Klein and Welker, 2016). 그린란드에서 진행된 연구에서 Picarro 측정값(m_{picarro})과 기상 관측 센서(m_{meteo})의 측정값은 2차 다항식($m_{\text{meteo}}=0.013 m_{\text{picarro}}^2+0.77 m_{\text{picarro}}-0.25$)의 형태를 보였다(Bonne *et al.*, 2014). 본 연구에서는 CRDS의 수증기 농도 값의 정확도 확인을 위해 자동기상관측장치(AWS)의 절대 수증기 농도와 비교하였다. 2,000 ~ 5,000 ppmv의 범위에서 Picarro 장비와 AWS 측정값은 $m_{\text{picarro}}=0.0002 m_{\text{AWS}}^2+0.96 m_{\text{AWS}}+200$ ($R^2=0.936$)과 같은 2차 다항식(polynomial) 관계를 나타내었다(그림 2b).

식(1)과 (2)를 통해 계산한 이론값($\delta^{18}\text{O}_{\text{true}}$)과 장비 측정값($\delta^{18}\text{O}_{\text{raw}}$)의 차이($\Delta\delta^{18}\text{O}$)가 수증기 농도와 관측 기간에 따라 어떤 변화를 보이는데 대해 알아보기 식(7)을 통해 분석 재현성(reproducibility)을 확인하였다. 온도에 따라 표준 수증기의 이론값($\delta^{18}\text{O}_{\text{true}}$)이 변하기 때문에, 분석 재현성은 본 연구에서 제시한 검정법의 정규화된(normalized) 분석오차로 알아보고자 하였다.

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{raw}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{true}} \quad (7)$$

그림 3에 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 를 3번의 실험 기간에 다양한 수증기 농도(3,000 ~ 12,000 ppmv)에서 측정된 결과를 나타내었다. 수증기 농도에 따른 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 와 $\Delta\delta\text{D}$ 의 경향성은 보이지 않았고 우연오차(random error)를 보였다.

세 번의 실험 동안 검정식을 통해 보정된 값들의 10분 평균값의 분석오차 및 표준 편차(1 σ)는 case 1의 경우 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 와 $\Delta\delta\text{D}$ 에 대해 각각 $0.1\pm 0.21\%$ 과 $1\pm 1.4\%$, case 2는 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 와 $\Delta\delta\text{D}$ 에 대해 각각 $0.1\pm 0.10\%$ 과 $1\pm 0.7\%$, case 3은 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 와 $\Delta\delta\text{D}$ 에 대해 각각 $0.04\pm 0.11\%$ 과 $1\pm 1.1\%$ 로 확인되었다. 이전 연구에서 1,500 ~ 4,000 ppmv의 수증기 농도에서 측정된 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 의 10분 평균값의 오차는 각각 0.23% 과 2.4% 로 확인되었고, 20,000 ~ 30,000 ppmv의 경우 0.14% 과 0.85% 의 오차값을 갖는 것이 확인되었다(Steen-Larsen *et al.*, 2013, 2014). 본 연구에서 제시한 검정식(식 5)은 수증기 농도에 따른 장비의 동위원소비 관측값의 변동에 대한 보정을 포함하기 때문에 이전 연구와 달리 수증기 농도에 따른 오차의 경향성을 보이지 않는 것으로 생각된다.

본 검정법을 통해 수증기 농도에 따른 변화뿐만 아니라, 장비 관측 기간에 따른 분석오차에 경향성이 있는지 알아보았다. 11월부터 1월에 진행한 세 실험(case 1, 2, 3)의 산소 안정 동위원소비 오차값($\Delta\delta^{18}\text{O}$)은 연구 기간 중 시간 흐름에 따른 경향성을 보이지 않음을 알 수 있었다(그림 3). 쇄빙선 운항 중 측정된 case 1은 내륙에서 측정된 case 2와 3보다 더

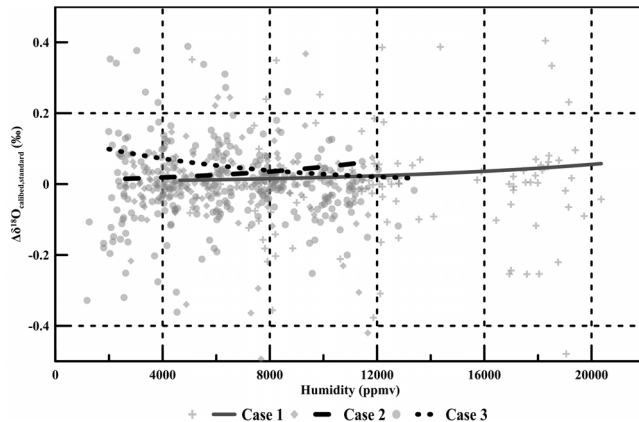


Fig. 3. Time drift on the normalized error ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) by Picarro L2140-i. The x-axis indicates humidity measured by Picarro L2140-i and the y-axis shows instrumental error for each calibration term. The observed error of $\delta^{18}\text{O}$ for both standards in 3 case studies at different humidity levels are shown in 10 min average and its best fit line by cross (grey solid line), diamond (long-dashed line), dot (short-dashed line).

큰 오차범위를 보였다. 이는 섀빙선 운항에 의한 검정장치의 흔들림이 용기 내 비평형 상태의 수증기 발생을 초래하였거나 완전 기화되지 않은 물방울이 장비에 유입된 결과로 여겨진다.

4. 결론 및 제언

기존의 고기후연구에서는 빙하의 동위원소비 변화를 일으키는 요소가 없다고 가정하였다. 하지만, 빙하 시료를 이용한 고기후 연구의 최근 동향이 고해상도(2개월)로 연구됨에 따라 보다 정확한 분석이 요구되고 있다(Furukawa *et al.*, 2017). 계절적 특성을 파악하기 위한 고해상도 빙하 연구에서는 대기 중 수증기와 눈의 상호작용으로 인해 최대 20%의 분석오차가 발생할 수 있다고 보고되었다(Madsen *et al.*, 2019). 이를 방지하기 위해서 고해상도 수증기 안정 동위원소 분석을 통한 다양한 기상 변수와의 상관성 연구가 필요하다. 본 연구는 극지역과 같은 건조 환경의 현장 연구에서 이용 가능한 검정법을 제시하기 위해 수증기 안정 동위원소비 검정 실험을 수행하였다. 하지만, 동일한 실험 조건에서 3개월 이상의 장기 측정 시 장비의 변동성 때문에 분석 재현성에 변화가 생길 수 있고, 이로 인한 동위원소비 오차가 발생할 수 있다(Jung *et al.*, 2013). 따라서, 같은 환경과 실험 조건에서 장기간에 걸친 측정 시 변동성에 관한 후속 연구가 요구된다(Bailey *et al.*, 2015). 본 연구에서는 기존 국내에서 통용되던 불연속적 검정법이 아닌 표준 수증기를 연속 분석하는 방법을 제시함으로써 다양한 기후 조건의 현장 연구에서 CRDS를 이용한 수증기 안정 동위원소 측정의 가능성을 보였다. 본 검정 장치를 이용한 분석법은 수증기 동위원소비의 장기 측정을 위한 자동화 및 원격 모니터링이 가능하며, 보다 다양한 현장에서의 물순환 연구에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단 “수증기안정동위원소분석법 개발, 검증, 물의 순환에 적용(2017R1D1A1A09000732)” 및 한국해양과학기술원 부설 극지연구소 “국제 심부빙하시추 네트워크를 활용한 대기-빙

상 상호작용의 자연적, 인위적 특성규명(PE20190)”의 지원을 받아 수행되었습니다. 장치 개발에 조언을 주신 University of Bergen의 Dr. Hans Christian Steen-Larsen과 현장 활동에 도움을 주신 2018-19 하계 남극 장보고과학기지 빙하 현장연구팀의 모든 연구원님과 기술원님께 감사의 말씀을 드립니다. 논문 심사 과정에서 원고를 검토하고 좋은 의견을 주신 두 심사위원님께 감사의 말씀을 드립니다.

REFERENCES

- Bailey, A., Noone, D., Berkelhammer, M., Steen-Larsen, H.C. and Sato, P., 2015, The stability and calibration of water vapor isotopic ratio measurements during long-term deployments. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 4521-4538.
- Bailey, A., Toohey, D. and Noone, D., 2013, Characterizing moisture exchange between the Hawaiian convective boundary layer and free troposphere using stable isotopes in water. *Journal of Geophysical Research*, 118, 8208-8221.
- Benetti, M., Steen-Larsen, H.C., Reverdin, G., Sveinbjörnsdóttir, Á.E., Aloisi, G., Berkelhammer, M.B., Bourlès, B., Bourras, D., de Coetlogon, G., Cosgrove, A., Faber, A.-K., Grelet, J., Hansen, S.B., Johnson, R., Legoff, H., Martin, N., Peters, A.J., Popp, T.J., Reynaud, T. and Winther, M., 2017, Stable isotopes in the atmospheric marine boundary layer water vapour over the Atlantic Ocean, 2012-2015. *Scientific Data*, 4, 160128.
- Bonne, J.-L., Behrens, M., Meyer, H., Kipfstuhl, S., Rabe, B., Schönicke, L., Steen-Larsen, H.C. and Werner, M., 2019, Resolving the controls of water vapour isotopes in the Atlantic sector. *Nature Communications*, 10, 1632.
- Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Delmotte, M., Risi, C., Sodemann, H. and Steen-Larsen, H.C., 2014, The isotopic composition of water vapour and precipitation in Ivittuut, southern Greenland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4419-4439.
- Bonne, J.-L., Steen-Larsen, H.C., Risi, C., Werner, M., Sodemann, H., Lacour, J.L., Fettweis, X., Cesana, G., Delmotte, M., Cattani, O., Vallelonga, P., Kjær, H.A., Clerbaux, C., Sveinbjörnsdóttir, Á.E. and Masson-Delmotte, V., 2015, The summer 2012 Greenland heat wave: In situ and remote sensing observations of water vapor isotopic composition during an atmospheric river event. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 120, 2970-2989.
- Brand, W.A., Geilmann, H., Crosson, E.R. and Rella, C.W.,

- 2009, Cavity ring-down spectroscopy versus high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry: a case study on $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pure water samples and alcohol/water mixture. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 1879-1884.
- Casado, M., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Genthon, C., Kerstel, E., Kassi, S., Arnaud, L., Picard, G., Prie, F., Cattani, O., Steen-Larsen, H.C., Vignon, E. and Cermak, P., 2016, Continuous measurements of isotopic composition of water vapour on the East Antarctic Plateau. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8521-8538.
- Crosson, E.R., Ricci, K.N. and Richman, B.A., 2002, Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for carbon dioxide in human breath. *Analytical Chemistry*, 74, 2003-2007.
- Dansgaard, W., 1964, Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Dennis, K.J. and Jacobson, G., 2014, Measuring water vapor isotopes using Cavity Ring-Down Spectroscopy: improving data quality by understanding systematic errors and calibration techniques. paper presented at EGU General Assembly Conference (Abstracts), May 2014, EGU2014-14973.
- Fiorella, R.P., Poulsen, C.J. and Matheny, A.M., 2018, Seasonal patterns of water cycling in a deep, continental mountain valley inferred from stable water vapor isotopes. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 123, 7271-7291.
- Furukawa, R., Uemura, R., Fujita, K., Sjolte, J., Yoshimura, K., Matoba, S. and Lizuka, Y., 2017, Seasonal-scale dating of a shallow ice core from Greenland using oxygen isotope matching between data and simulation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 10873-10887.
- Galewsky, J., Steen-Larsen, H.C., Field, R.D., Worden, J., Risi, C. and Schneider, M., 2016, Stable isotopes in atmospheric water vapor and applications to the hydrologic cycle. *Reviews of Geophysics*, 54, 809-865.
- Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C. and Vaughn, B.H., 2009, Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 2534-2542.
- Han, Y., Jun, S.J., Miyahara, M., Lee, H.-G., Ahn, J., Chung, J.W., Hur, S.D. and Hong, S.B., 2015, Shallow ice-core drilling on Styx glacier, northern Victoria Land, Antarctica in the 2014-2015 summer. *Journal of the Geological Society of Korea*, 51, 343-355 (in Korean with English abstract).
- Iannone, R.Q., Romanni, D., Kassi, S., Meijer, H.A.J. and Kerstel, E.R.Th., 2009, A microdrop generator for the calibration of a water vapor isotopic ratio spectrometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 26, 1275-1288.
- Jung, Y.-Y., Koh, D.-C., Lee, J. and Ko, K.-S., 2013, Applications of isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS) to analysis of stable isotopic compositions of liquid water. *Economic and Environmental Geology*, 46, 495-508 (in Korean with English abstract).
- Kim, S., Han, Y., Hur, S.D. and Lee, J., 2016, Applications of cryogenic method to water vapor sampling from ambient air for isotopes analysis. *Ocean and Polar Research*, 38, 339-345 (in Korean with English abstract).
- Kim, S., Han, Y., Hur, S.D., Yoshimura, K. and Lee, J., 2019, Relating moisture transport to stable water vapor isotopic variations of ambient wintertime along the western coast of Korea. *Atmosphere*, 10, 806.
- Klein, E.S. and Welker, J.M., 2016, Influence of sea ice on ocean water vapor isotopes and Greenland ice core records. *Geophysical Research Letters*, 43, 12475-12483.
- Kwak, H., Kang, J.-H., Hong, S.-B., Lee, J., Chang, C., Hur, S.D. and Hong, S., 2015, A study on high-resolution seasonal variations of major ionic species in recent snow near the Antarctic Jang Bogo Station. *Ocean and Polar Research*, 37, 127-140 (in Korean with English abstract).
- Lee, J., Choi, H., Oh, J., Na, U., Kwak, H. and Hur, S.D., 2013a, Moisture transport observed by water vapor isotopes in the vicinity of coastal area, Incheon, Korea. *Economic and Environmental Geology*, 46, 339-344 (in Korean with English abstract).
- Lee, J., Han, Y., Koh, D.-C., Kim, S. and Na, W.-S., 2015a, A review on the application of stable water vapor isotope data to the water cycle interpretation. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 20, 34-40 (in Korean with English abstract).
- Lee, J., Worden, J., Koh, D.-C., Yoshimura, K. and Lee, J.-E., 2013b, A seasonality of δD of water vapor (850-500 hPa) observed from space over Jeju Island, Korea. *Geosciences Journal*, 17, 87-95.
- Lee, J., Worden, J., Noone, D., Bowman, K., Eldering, A., LeGrande, A., Li, J.-L.F., Schmidt, G. and Sodemann, H., 2011, Relating tropical ocean clouds to moist processes using water vapor isotope measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 741-752.
- Lee, J., Worden, J., Noone, D., Chae, J.H. and Frankenberg, C., 2015b, Isotopic changes due to convective moistening of the lower troposphere associated with variations in the ENSO and IOD from 2005 to 2006. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 67, 26177.
- Madsen, M.V., Steen-Larsen, H.C., Hörhold, M., Box, J.,

- Berben, S.M.P., Capron, E., Faber, A.-K., Hubbard, A., Jensen, M.F., Jones, T.R., Kipfstuhl, S., Koldtoft, I., Pillar, B.H., Vaughn, B., Vladimirova, D. and Dahl-Jensen, D., 2019, Evidence of isotopic fractionation during vapor exchange between the atmosphere and the snow surface in Greenland. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 124, 2932-2945.
- Majoube, M., 1971, Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie Physique*, 68, 1423-1436.
- Noone, D., Galewsky, J., Sharp, Z.D., Worden, J., Barnes, J., Baer, D., Bailey, A., Brown, D.P., Christensen, L., Crosson, E., Dong, F., Hurley, J.V., Johnson, L.R., Strong, M., Toohey, D., Van Pelt, A. and Wright, J.S., 2011, Properties of air mass mixing and humidity in the subtropics from measurements of the D/H isotope ratio of water vapor at the Mauna Loa Observatory. *Journal of Geophysical Research*, 116, D22113.
- Risi, C., Noone, D., Worden, J., Frankenberg, C., Stiller, G., Kiefer, M., Funke, B., Walker, K., Bernath, P., Schneider, M., Wunch, D., Sherlock, V., Deutscher, N., Griffith, D., Wennberg, P.O., Strong, K., Smale, D., Mahieu, E., Barthlott, S., Hase, F., García, O., Notholt, J., Warneke, T., Toon, G., Sayres, D., Bony, S., Lee, J., Brown, D., Uemura, R. and Sturm, C., 2012a, Process-evaluation of tropospheric humidity simulated by general circulation models using water vapor isotopologues: 1. Comparison between models and observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D05303.
- Risi, C., Noone, D., Worden, J., Frankenberg, C., Stiller, G., Kiefer, M., Funke, B., Walker, K., Bernath, P., Schneider, M., Bony, S., Lee, J., Brown, D., Uemura, R. and Sturm, C., 2012b, Process-evaluation of tropospheric humidity simulated by general circulation models using water vapor isotopic observations: 2. Using isotopic diagnostics to understand the mid and upper tropospheric moist bias in the tropics and subtropics. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D05304.
- Ryoo, H.C., Yoo, Y.S., Lee, J.Y. and Hahn, J.W., 2006, Integrated cavity output spectroscopy using an external cavity diode laser for the density absorption measurements of trace gases. *Applied Science and Convergence Technology*, 15, 24-30 (in Korean with English abstract).
- Steen-Larsen, H.C., Johnsen, S.J., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Risi, C., Sodemann, H., Balslev-Clausen, D., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Ellehøj, M.D., Falourd, S., Grinsted, A., Gkinis, V., Jouzel, J., Popp, T., Sheldon, S., Simonsen, S.B., Sjolte, J., Steffensen, J.P., Sperlich, P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Vinther, B.M. and White, J.W.C., 2013, Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4815-4828.
- Steen-Larsen, H.C., Masson-Delmotte, V., Hirabayashi, M., Winkler, R., Satow, K., Prié, F., Bayou, N., Brun, E., Cuffey, K.M., Dahl-Jensen, D., Dumont, M., Guillevic, M., Kipfstuhl, S., Landais, A., Popp, T., Risi, C., Steffen, K., Stenni, B. and Sveinbjörnsdóttir, A.E., 2014, What controls the isotopic composition of Greenland surface snow?. *Climate of the Past*, 10, 377-392.
- Steen-Larsen, H.C., Risi, C., Werner, M., Yoshimura, K. and Masson-Delmotte, V., 2016, Evaluating the skills of isotope-enabled general circulation models against in situ atmospheric water vapor isotope observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 246-263.
- Steen-Larsen, H.C., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jonsson, Th., Ritter, F., Bonne, J.-L., Masson-Delmotte, V., Sodemann, H., Blunier, T., Dahl-Jensen, D. and Vinther, B.M., 2015, Moisture sources and synoptic to seasonal variability of North Atlantic water vapor. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 5757-5774.
- Uemura, R., Matsui, K., Yoshimura, K., Motoyama, H. and Yoshida, N., 2008, Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions. *Journal of Geophysical Research*, 113, D19114.
- Wang, L., Caylor, K.C. and Dragoni, D., 2009, On the calibration of continuous, high-precision $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 530-536.
- Worden, J., Noone, D., Bowman, K. and the Tropospheric Emission Spectrometer science team and data contributors, 2007, Importance of rain evaporation and continental convection in the tropical water cycle. *Nature*, 445, 528-532.
- Yoshimura, K., Frankenberg, C., Lee, J., Kanamitsu, M., Worden, J. and Röckmann, T., 2011, Comparison of an isotopic atmospheric general circulation model with new quasi-global satellite measurements of water vapor isotopologues. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116, D19118.
- Zannoni, D., Steen-Larsen, H.C., Rampazzo, G., Dreossi, G., Stenni, B. and Bergamasco, A., 2019, The atmospheric water cycle of a coastal lagoon: An isotope study of the interactions between water vapor, precipitation and surface waters. *Journal of Hydrology*, 572, 630-644.

Received : March 7, 2020

Revised : April 7, 2020

Accepted : April 24, 2020