https://doi.org/10.7850/jkso.2018.23.1.032
pISSN : 1226-2978

Note

# 표층해수 내 용존 메탄 탄소동위원소 실시간 측정을 위한 광학기기의 개발 및 활용 전망

박미경[1] · 박선영[2*]
[1]경북대학교 경북해양과학연구소, [2]경북대학교 지구시스템과학부

# Recent Technological Advances in Optical Instruments and Future Applications for in Situ Stable Isotope Analysis of $CH_4$ in the Surface Ocean and Marine Atmosphere

MI-KYUNG PARK[1] AND SUNYOUNG PARK[2*]
[1]Kyungpook Institute of Oceanography, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea
[2]Department of Oceanography, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

***Corresponding author:** sparky@knu.ac.kr
**Editor** Kang Dong-Jin
**Received** 6 February 2018; **Revised** 17 February 2018; **Accepted** 19 February 2018

**ABSTRACT**

대기 중 메탄의 해양 흡수와 방출 메커니즘은 생지화학 순환이 갖는 복잡성과 해양-대기 경계면에서 지역 규모 혹은 기작 단위에서의 관측 연구 부족으로 잘 알려져 있지 못하다. 그러나 다양한 시·공간적 규모에서 탄소 수지와 순환을 조절하는 해양 메커니즘에 대한 완전한 이해 없이는, 해양의 탄소 변동과 전 지구적·지역적 기후 변화에 미치는 영향을 예측하기란 불가능하다. 표층해양 및 해양대기에서 용존 메탄의 탄소동위원소 조성에 대한 정밀한 연속 관측은 해양-대기 경계면에서의 유·출입 및 생산·소모 과정에 대한 추가적인 정보를 제공한다. 본 연구는 최근 급격히 발전한 광학기반 동위원소 분석 기기들을 개괄적으로 소개하고, 표층 양 내 용존 메탄과 해양대기 메탄의 탄소동위원소 실시간 연속 측정으로의 적용을 위해, 현재 이들 기기들의 기술 및 활용 현황을 논의한다. 이어 레이저 광원의 흡수분광기 중 하나로, 사용이 최근 급증하고 있는 광공동 링다운분광기(CRDS, Cavity Ring Down Spectroscopy)기반 동위원소 분석기기를 예시로 하여 연속 관측 시스템의 운용, 최적화 조건, 보정법을 제안하며, 기체 시료로부터 실시간 관측된 메탄 농도 및 메탄 탄소동위원소의 관측 예를 소개하고자 한다. 이러한 가능성 검토를 통해 향후 해양 환경에서의 실시간 메탄 탄소동위원소 분석 연구의 방향을 제안하고자 한다.

The mechanisms of $CH_4$ uptake into and release from the ocean are not well understood due mainly to complexity of the biogeochemical cycle and to lack of regional-scale and/or process-scale observations in the marine boundary layers. Without complete understanding of oceanic mechanisms to control the carbon balance and cycles on a various spatial and temporal scales, however, it is difficult to predict future perturbation of oceanic carbon levels and its influence on the global and regional climates. High frequency, high precision continuous measurements for carbon isotopic compositions from dissolved $CH_4$ in the surface ocean and marine atmosphere can provide additional information about the flux pathways and production/consumption processes occurring in the boundary of two large reservoirs. This paper introduces recent advances on optical instruments for real time $CH_4$ isotope analysis to diagnose potential applications for in situ, continuous measurements of carbon isotopic composition of dissolved $CH_4$. Commercially available, three laser absorption spectrometers - quantum cascade laser spectroscopy (QCLAS), off-axis integrated cavity output spectrometer (OA-ICOS), and cavity ring-down spectrometer (CRDS) are discussed in comparison with the conventional isotope ratio mass spectrometry (IRMS). Details of functioning and performance of a CRDS isotope instrument for atmospheric $\delta^{13}$C-$CH_4$ are also given, showing its capability to detect localized methane emission sources.

**Keywords:** Oceanic $CH_4$, Carbon isotopic composition, Laser absorption spectrometer, CRDS, Methane emission

Copyright © 2018 Journal of the Korean Society of Oceanography.

## 1. 서 론

온실기체들은 지구온난화 및 기후변화를 주도하는 가장 중요한 인자들로서, 기후시스템의 각 구성요소들 속에서 이들의 거동 특성과 상호 관계를 파악하는 것은 매우 중요하다. 산업 활동에 의해서만 생성되어지는 인위적 온실기체와는 달리, 지구 대기 내 자연적 온실기체들(Natural Greenhouse gases)인 이산화탄소($CO_2$)와 메탄($CH_4$)은 탄소 순환계(carbon cycle)라고 하는 복잡하고 거대한 순환 고리 안에서 다양한 시·공간적 규모로 여행한다. 이러한 이동 여행은 짧게는 몇 달, 길게는 수천-수만 년의 지질학적 시간에 이르는 다양한 속도로 진행되지만, 지속적인 물리 · 화학 · 생물학적 평형과 되먹임 기작(feedback)들이 탄소 순환을 조절해 오고 있다. 오늘날의 인간 활동은 이러한 자연적 탄소순환의 균형에 새로운 탄소의 저장원(reservoirs)이나 형태를 추가하는 것이 아니라, 지속시간이 긴 저장원들로부터 대기 중 이산화탄소나 메탄과 같은 기체상의 탄소로 재배치하는 일련의 과정들을 인위적으로 촉진시키거나 대기로의 이동 경로를 추가하고 있다는데 문제가 있다. 이러한 생지화학적 순환 기작의 복잡성 때문에, 지난 반세기동안의 오랜 연구에도 불구하고, 대기 중 인위적으로 증가된 탄소가 어디로, 언제, 어떻게, 그리고 얼마나 이동할 것인지에 대한 정확한 예측은 물론, 개별 생성원(sources)과 소모원들(sinks)의 정량적 크기에 대한 추정 또한 큰 불확실성을 가지고 있다. 이러한 불확실성으로 인해 이들 온실기체들의 인위적 배출을 효율적으로 규제하는 것 또한 어렵다.

메탄은 일반적으로 전지구적 탄소순환의 논의에서 제외되어 왔지만, 이산화탄소 다음으로 중요한 온실기체(복사 강제력 0.48 $Wm^{-2}$, 25 $CO_2eq_{(GWP100)}$, IPCC 2007)이며, 무엇보다 대기 중 변화가 이산화탄소 보다 훨씬 복잡한 양상으로 나타난다. 이는 방출에서 소멸까지 대기 중에 머무는 시간(9.8 ± 1.6 years, Voulgarakis *et al*., 2013)이 이산화탄소에 비해 상대적으로 짧은 것이 원인일 수 있고, 한편으로 메탄 생성원들이 지구환경의 변화에 더욱 민감하게 반응할 수 있다는 일례로 보인다. 따라서 강력한 복사강제력과 상대적으로 짧은 대기 체류시간의 관점에서 볼 때, 이산화탄소의 규제보다는 메탄의 농도 감소를 위한 노력이 수십 년의 시간단위에서는 보다 빠른 온난화 억제 효과를 거둘 것으로 예상됨에도 불구하고 메탄의 생성과 소멸의 정량적 추정을 위한 현재의 연구가 매우 미약하기 때문에 실질적이고 효율적인 규제 방법에 한계가 있다. 따라서 메탄의 복잡한 순환 기작 중 변동에 따른 기후의 되먹임 반응을 예측하기 위해서는 지역 단위(regional scale), 나아가서는 현상 단위에서의 조밀한 관측 연구가 절대적으로 요구된다. 더불어 메탄 순환과 대기 중 농도 증가의 기원을 밝히고, 그 메커니즘을 심도 있게 이해하기 위해서는 기본적인 농도 측정에 부가적으로 동위원소의 관측·연구가 제안되고 있다.

메탄의 탄소안정동위원소($^{13}C$-$CH_4$)는 메탄 생성과 반응, 이동 등의 물리·화학·생물 기작들의 특징적인 분별 현상에 따라 값의 차이를 보이기 때문에, 개별 생성·소멸 과정의 특징적인 지문(fingerprint)과 같은 역할을 하면서, 각 생성원의 기원 및 생지화학적 순환 내 이동 경로와 반응 메커니즘에 관한 추정을 가능하게 해준다. 즉, 메탄 주요 생성원들의 시·공간 분포나 배출의 크기를 산정하는 기초적인 보완 수단이 될 수 있고, 배출 정보의 정량화에서 나타나는 불확실성을 감소시키는 데 기여한다(Ciais *et al*., 1995; Quay *et al*., 1999; Tyler *et al*., 2007). 예컨대, 대기 중 메탄의 $^{13}C/^{12}C$비를 충분한 정밀도로 측정할 수 있고, 소모기작인 OH와 토양 내 미생물과의 반응에 관한 열역학적 정보가 있다면, 각 메탄 생성원들의 특징적인 동위원소 값으로 부터 동적 평형상태에 있는 각 생성원들의 배출량 추정이 가능할 것이다. 따라서 메탄의 인위적 배출에 가려진 자연적 조절 기작을 정확하게 이해하기 위해서는 농도 변화를 지속적으로 측정해야 할 뿐만 아니라, 동시에 동위원소의 정확하고 정밀한 연속 관측 자료 확보가 필요하다.

해양은 탄소의 생성원이자 소멸원 즉 방출 및 흡수의 저장고 역할을 하며, 과거와 현재 지구시스템 변동의 수위와 속도를 조절하기 때문에, 탄소 순환의 중·장기적 변동을 이해하기 위해서는 해양의 정량적 역할 규명이 절대적으로 중요하다. 해양은 인위적으로 배출되는 이산화탄소의 40% 이상을 흡수하며, 동시에 자연적으로 생성되는 메탄의 ~ 8%가 해양에서 방출된

다. 해양으로 흡수된 이산화탄소는 해수 내에서 무기 탄소화학의 산-염기 균형에 따라 탄산이온(carbonate ion, $CO_3^{2-}$)의 농도를 감소시키고 해수 산성도를 증가시킨다. 이로 인해 산업혁명 이후 해수의 산성도는 약 30% 가량 증가하였다(IPCC, 2007). 해양의 물 순환 메커니즘의 시간단위가 1,000여 년에 이르기 때문에, 대기 이산화탄소의 증가와 이에 따른 온도 상승의 영향은 앞으로 1,000년 이상 동안 해양 내에 지속될 것이다. 하지만 해양은 대기에 비해 50배, 육상 생물체에 비해 20배 이상의 탄소를 저장하기 때문에, 해양 내 탄소량의 변동을 측정하는 것은 매우 어려우며, 특히 해양-대기 경계면에서의 이산화탄소 유·출입량의 정량화는 다양한 시·공간 규모에서의 관측 자료 부족으로 많은 한계를 갖는다. 전통적으로 해양-대기 탄소 순환 연구는 주로 주기적 혹은 간헐적으로 진행되는 연구선 탐사에서 표층해수(surface ocean)와 해양대기(marine atmosphere)내 농도 변화, 해양 탄소 인자들의 변화량을 측정하며, 이로부터 두 시스템의 상호작용과 탄소 유·출입을 결정해 왔다. 최근 다양한 측정 센서들의 개발과 인공위성 측정 기술의 진보로 관측 자료의 시·공간적 범위가 급격히 증가하고 있긴 하지만, 표층해수 및 해양대기 내 메탄과 메탄 안정동위원소 측정 자료는 여전히 심각하게 부족하다. 이는 기존의 동위원소 측정이 시료 채집과 실험실 분석에 의존하며 실시간 현장 측정이 불가능했기 때문이다. 즉 농도값들은 실시간 연속 측정으로부터 역동적인 시간 변동성을 보여주는데 비해, 이에 상응하는 동위원소의 정보는 얻지 못하고 있는 것이다. 최근 광학기술의 발전으로 레이저를 광원으로 하는 흡수 분광기(absorption spectroscopy)에 관한 연구가 급속히 진행되어왔고, 대기 중 탄소 동위원소의 실시간 관측 결과들이 나오기 시작하였다(e.g., Tuzson *et al.*, 2008; 2011), 그 광학 분석법을 해수 내 용존 이산화탄소의 동위원소 실시간 측정에 응용하는 연구가 시도되고 있다(Friedrichs *et al.*, 2010; Becker *et al.*, 2012). 이는 해양-대기 탄소 기체 교환량의 시·공간 변동성의 원인 기작에 대한 근본적인 이해와 유·출입량의 정량적 예측을 실험적으로 가능케 하는 방법을 열어 놓았다. 특히 탄소의 두 큰 저장고인 해양과 대기의 경계면에서 이루어지는 자연적 교환의 경우, 그 순 교환양(net flux)은 두 저장고의 절대 탄소량에 비해 미세하며(수 %이내), 또한 다양한 물리·화학·생물 제 기작에 의해 큰 자연 변동성을 보인다. 이러한 미세 교환양에 나타나는 작은 동위원소 값의 시간 변동성을 측정하기 위해서는 고도의 정밀·정확한 분석 시스템이 필요하다.

본 연구는 최근 급격히 발전한 광학기반 동위원소 분석 기기들을 개괄적으로 소개하고, 표층해양 내 용존 메탄과 해양대기 메탄의 탄소동위원소 실시간 연속 측정으로의 적용을 위해, 현재 이들 기기들의 기술 및 활용 현황을 논의한다. 이어 레이저 광원의 흡수분광기 중의 하나로, 최근 사용이 급격히 증가하고 있는 광공동 링다운분광기(CRDS, Cavity Ring Down Spectroscopy) 기반 동위원소 분석기기를 예시로 하여 연속 관측 시스템의 운용, 최적화 조건, 보정법을 제안하며, 기체 시료로부터 실시간 관측된 메탄 농도 및 메탄 탄소동위원소의 관측 예를 소개하고자 한다. 이러한 가능성 검토를 통해 향후 해양환경에서의 실시간 메탄 탄소동위원소 분석 연구의 방향을 제안하고자 한다.

## 2. 메탄 탄소 안정동위원소($\delta^{13}C$-$CH_4$)의 분석

전통적으로 동위원소의 측정에 사용되어온 기기적 방법은 동위원소 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS)를 활용하는 것이다. 지구과학 전반에 걸쳐 가장 널리 응용되어온 매우 정밀하고 정확한 표준 기술이며, 오늘날도 기체 성분들의 동위원소 분석 대부분의 경우, IRMS를 활용하고 있다. 예컨대 대기 중 메탄의 $d^{13}C$-$CH_4$ 기록 또한 국제기구인 WMO (World Meteorological Organization) GAW (Global Atmosphere Watch)프로그램 하의 주요 관측소들에서 1988년부터 주 단위로 채취된 플라스크 시료들을 미국 INSTAAR (Institute of Arctic and Alpine Research at University of Colorado) 혹은 뉴질랜드 NIWA (New Zealand's National Institute of Water and Atmospheric Research)의 동위원소질량분석기로부터 얻어진 것이며, 이러한 상시 관측은 현재까지 진행되고 있다. 하지만 동위원소 질량분석기의 경우, 현장에서

직접 사용하는 것이 불가능하기 때문에 분석하고자 하는 시료를 채취한 후 실험실로 옮기고 일정한 전처리 과정을 거쳐 정제된 시료를 기기로 주입해야 한다. 농도 값을 측정하는 기기들(예, 메탄의 경우 GC-FID)의 경우, 오늘날 대부분 실시간 관측이 가능하기 때문에, 생성원들에 근접한 지점에서 관측된 농도 값들은 역동적인 시간 변동성을 보여준다. 하지만 동위원소 질량분석기를 통한 동위원소 관측은 시·공간적으로 다변화하는 생성원들과 역동적인 농도 변화에 상응하는 정밀한 시간 변동성 정보를 보여주지 못하고 있다. 이러한 단점을 보완하고자 레이저를 광원으로 하는 흡수 분광기에 관한 연구가 급속히 진행되어 왔으며, 대기 중 $d^{13}C\text{-}CH_4$의 실시간 관측 결과들이 나오기 시작하였다(Zahniser *et al*., 2009; Witinski *et al*., 2011). 이 장에서는 동위원소 질량분석기의 측정 방법을 먼저 소개하고, 이어지는 장에 레이저 분광법을 이용한 실시간 연속 분석방법 및 최근 개발되고 있는 레이저 분석 장비들에 관해 토의하고자 한다.

**동위원소 질량분석기**: 동위원소 질량분석 방법은 현재까지도 각종 시료의 안정 동위원소비를 가장 정밀하고 정확하게 측정하는 표준 방법이다. 기본적으로 동위원소들간의 질량차이를 이용하여 그 상대적 함량을 측정하는 기체 분석법인데, 일반적으로 시료와 표준가스를 일정한 흐름(viscous flow)으로 교대로 이온 챔버(ion chamber) 내로 주입하면 이온 소스에서 만들어진 전자입자들과의 충돌에 의해 양이온으로 이온화($M + e^- \rightarrow M^+ + e^{2-}$)되고 이렇게 이온화된 입자들(분자 혹은 fragment 형태의 입자)은 강력한 자기장 영역으로 가속화된다. 자기장 내에서 이온화된 입자가 휘는 정도는 그 입자들의 무게에 의존하기 때문에 각 동위원소를 포함하는 입자들은 다른 굴곡각도를 가지며, 이들이 도달하는 적절한 위치에 놓인 패러데이(Faraday) 검출기로부터 해당 동위원소의 이온 양이 측정된다. 이들의 상대적인 양이 동위원소의 비가 되는 것이다. 전통적으로 동위원소의 함량 비는 국제 공인 기준 물질인 표준물질의 동위원소 비(탄소의 경우, Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)의 $^{13}C$ 함량비($^{13}C/^{12}C$) $1.122\times10^{-2}$기준)에 대한 천분율(‰)로 표현된다(델타 명명법, delta notation으로 알려짐).

$$\delta^{13}C-CH_4(‰) = \left(\frac{(^{13}C/^{12}C)_{sample}}{(^{13}C/^{12}C)_{VPDB}} - 1\right)\times 1000 \quad (1)$$

메탄의 생성원에 인접한 환경에서의 고농도 시료들과 달리, 대양의 배경 대기의 경우 메탄의 농도가 낮아 $^{13}C$의 함량 또한 낮다. 따라서 $d^{13}C\text{-}CH_4$ 측정은 플라스크나 고압 실린더를 이용하여 시료를 채취한 후 메탄만을 추출하고 이를 이산화탄소로 산화시켜는 전처리 분석 과정이 필요하기 때문에 시료 농축 및 연소장치가 필요하다. 채취한 시료 중의 $CO_2$, $H_2O$ 등은 초저온냉각 방법으로 제거하고 남겨진 공기 시료로부터 $CH_4$ 만을 분리, 정제한 후, 960°C의 고온 연소장치에서 화학적인 연소반응을 통해, $CH_4$을 $CO_2$와 $H_2O$로 산화하여, 생성된 $CO_2$의 탄소 동위원소 함량비를 질량분석기에서 측정한다. 질량분석기의 시료 주입 방식이 전통적인 dual inlet 형태(분리·농축의 전처리가 완료된 시료와 표준물질을 교대로 주입하는 분석)인 경우, 배경 대기 수준의 메탄 농도를 기준으로 하여 1기압 ~10 L 공기 시료가 필요하며, 분석 시 0.02-0.05‰의 높은 정밀도를 보이는 장점이 있지만, 많은 양의 시료가 필요하다는 점과 복잡한 전처리 과정이 단점이 된다(Miller *et al*., 2002). 이후 적은 양의 시료를 보다 빠르고 효율적으로 측정하기 위해 도입된 방법은 연속적인 시료주입 시스템에 기체 크로마토그래피를 접목한 CF-GC-IRMS (Continuous Flow Gas Chromatography IRMS) 시스템이다. 기존의 시료 농축시스템과 기체 크로마토그래피를 이용한 분리법을 하나로 연결함으로서 사용 시료의 부피를 1/1000로 줄였고, 전처리 단계를 간소화 하였으며, 분석의 정밀도는 0.04-0.2‰를 유지한다(Tyler *et al*., 2007). 또한 동위원소 연구는 동일 분자 내 다른 원소들의 동위원소(isotopologues로 알려짐) 분석을 병행할 수 있다면, 이들의 상관관계 분석(d-d plot)을 통해 생성원의 추적과 분리를 보다 효과적으로 진행할 수 있다. 메탄의 경우 탄소의 안정동위원소 분석과 함께 중수소(Deuterium, $D\text{-}CH_4$) 함량에 대한 분석 연구

가 시도되고 있는데, 플라스크 기체 시료로 부터 dD-$CH_4$을 측정할 수 있는 CF-GC-IRMS는 상업적으로 제공되기 보다는 개별 연구자들이 열분해(pyrolysis) 시스템을 개발하고 기존 시스템에 추가한 후, $CH_4$를 $H_2$와 C로 열분해하여 수소 기체의 중수소 함량을 별도로 측정하고 있다(Rice *et al*., 2001 Brass and Röckmann, 2010).

해수 시료와 달리 비교적 간단한 대기 시료의 경우도 이러한 분석 방법에 따라 현재 얻을 수 있는 가장 짧은 측정 주기가 일주일 정도의 간격이며, 생성원에 근접한 지점에서의 기원 추적 연구나 해양의 미생물 기원 생성 연구와 같이 시·공간적으로 급변하는 메탄의 농도 변동을 해석해야 하는 경우에는 한계가 있다. 반면에 배경 환경(예, 상부 해양대기)에서 $\delta^{13}$C-$CO_2$ 및 $\delta^{13}$C-$CH_4$의 전 지구적인 자연 변동성을 연구할 경우, 그 변화의 크기가 매우 작아, 측정에 있어 신중한 접근이 요구된다. 예컨대, 배경 대기에서의 이산화탄소 평균 농도는 약 380 ppm이며, 평균 동위원소 비 $\delta^{13}$C=-8.4‰이다. 여기에 생물 기원의 이산화탄소가 해양으로부터 방출되어 약 10 ppm의 농도 증가가 관측되었다고 하자. 일반적인 생물 기원의 이산화탄소 동위원소 비는 평균 약 -26‰ 정도이므로, 대응하는 대기 중 동위원소비는 약 0.5‰ 정도 감소하게 된다. 메탄 탄소 동위원소가 보이는 자연적 계절 변동성도 최대 0.4‰ 이하이므로 이러한 미세한 변동들을 감지하기 위해서는 최소 ~0.1‰ 이하의 고정밀도 분석이 필요하며, 이때는 CF-GC-IRMS 분석이 중요시될 수 있다.

## 3. 분광학 기반 실시간 연속 분석 방법과 측정기술 현황

90년대 후반 레이저 기술의 급격한 발전에 힘입어, 레이저를 광원으로 하는 흡수 분광기를 동위원소의 연속 분석 및 고밀도 관측에 응용하고자 하는 연구가 뒤를 이어 진행되었다($CO_2$ (Crosson *et al*., 2002; Bowling *et al*., 2003; Griffis *et al*., 2008; McManus *et al*., 2005, 2010), $CH_4$ (Kosterev *et al*., 1999; Zahniser *et al*., 2009; Witinski *et al*., 2011), $N_2O$ (Waechter *et al*., 2008; Mohn *et al*., 2010)). 일반적으로 분광기들은 Beer-Lambert 법칙에 기초하여 일정 파장의 빛이 시료가 들어있는 셀(cell)을 통과하면서, 그 파장의 빛을 흡수할 수 있는 물질의 농도에 따라, 변화된 강도를 측정하는 데 사용하는 기기이다.

많은 경우, 이러한 분광기의 기본 특성상 광원의 에너지가 안정적이지 못하거나(light source fluctuation), 레이저의 간섭무늬(interference fringes)나 광의 경로길이(path length) 등의 제약으로 정밀도를 결정하는 민감도가 떨어진다. 이런 문제로 결국 기기의 보정이 잦아지며, 얻어진 분석 신호를 평균하는 시간이 증가함에 따라, 조밀한 시간 간격의 정확한 연속 관측이라는 본연의 의도를 충분히 살리지 못하는 경우도 많았다. 그러나 반도체 레이저의 발달(예컨대, Quantum Cascade Laser)로 적외선(IR) 파장영역 광원의 안정성, 레이저 모드의 순수성(mode purity) 및 파장의 선택성도 급격히 증가하게 되어, 몇몇의 경우 아주 성공적인 결과를 보이고 있다. 특히 환경 · 기후학적으로 중요한 화학성분들이 흡수하고 있는 적외선이나 근적외선(near-IR) 영역에서의 레이저 개발과 흡수 분광기에의 활용이 두드러진다(e.g., Tuzson *et al*., 2008 and 2011; Santoni, *et al*, 2012).

흡수 분광기의 정밀도가 급격히 향상되어 실시간 연속측정 장비로 상용화된 대표적인 것은 QCLS (Quantum Cascade Laser Spectrometer), ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy), 그리고 CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)를 들 수 있다. 이중 QCLS는 중적외선 영역의 Quantum Cascade 레이저를 이용하여 $^{12}CH_4$와 $^{13}CH_4$의 흡수 세기의 차이를 측정하여 동위원소비를 산출하는 분석법으로 HITRAN (HIgh-resolution TRANsmission molecular absorption) 데이터 베이스 (Rothman *et al*., 2003)에 기초한 절대값을 기반으로 하여 화학종의 총량을 산출하고 있다. 이후 QCLS는 두 종의 레이저 시스템(dual-laser QCLS)을 결합하여 $\delta^{13}$C-$CH_4$ 외에 $\delta$D-$CH_4$ 측정도 가능하게 되었다 (Eyer *et al*., 2016). 그러나 시료 중의 메탄 함량이 낮은 경우(예, 배경 대기 중의 메탄), 동위원소의 고정밀한 측정에는 전처리 농축 시스템을 추가하는 것이 대체

로 권장되고 있다(Bergamaschi *et al*., 1998). 이를 위하여, QCLS로 분석 시에 시료 전처리 장치를 거의 CF-GC-IRMS 수준으로 향상시킨 것이 스위스 연방재료과학기술연구소(EMPA)에서 개발한, dual QCLS를 위한 기체시료 농축시스템 TREX (TRace gas EXtractor)이며, 이것은 몇 리터의 공기 시료로부터 메탄을 선택적으로 추출하여 약 20 mL로 농축하기 위해 고안된 시스템이다. 이 시스템은 초 단위로 연속 측정된 자료를 600초 평균할 경우, $\delta^{13}$C-$CH_4$와 $\delta$D-$CH_4$를 각각 0.1‰, < 0.5‰의 정밀도까지 측정할 수 있다(Eyer *et al*., 2016). TREX 전처리 장치는 스크립스 해양연구소에서 non-$CO_2$ 극미량 온실기체 연속관측을 위해 개발한 'Medusa' 초저온 냉각 전처리 시스템(Miller *et al*., 2008)에 기반하여 제작된 것이다. QCLS는 상대적으로 우수한 성능에 비해, 운용과 레이저 빔 얼라인먼트(beam alignment), 레이저 관리, 소프트웨어 등의 숙지가 어려운 편이며, 훈련된 연구자만이 효율적으로 활용할 수 있는 단점이 있다.

중적외선 분광기인 QCLS와 달리, OA(Off-Axis)-ICOS는 근적외선 레이저를 이용하며, 광공동축에 대해 레이저 빔이 기울어져 들어가도록 특징적으로 설계되어, 매우 조밀한 간격의 레이저 광공진기 모드(cavity mode) 확보가 가능하다. 따라서 일정 파장영역의 전체 레이저 스펙트럼을 얻을 수 있는 분석법이기 때문에, 전체 레이저 스펙트럼의 스캔으로 부터 분석대상 기체의 흡광도를 직접 측정하는 것이 가능하여, 각 동위원소 화학 종의 흡수 크기의 비율로부터 $^{13}$C-$CH_4$의 실시간 연속 값을 얻을 수 있다. 기기의 사용법은 비교적 간단하며, 레이저 빔이 기울어져 있어, 복잡한 빔 얼라인먼트가 필요하지 않고, 광공동 내 온도, 압력의 변화에는 민감하지 않아 현장 관측에 용이한 점이 있다. ICOS 측정 자료의 분석 정밀도는 1분 평균시 ~1.0‰, 1시간 평균시 ~0.2‰로 나타나지만, 분석 가능한 최저 농도가 200 ppm (배경대기 중 평균 $CH_4$ 농도의 약 100배)으로 주로 배출원 인근의 관측용으로 적합하다 할 수 있다.

CRDS는 다중의 반사거울을 이용하여 레이저 등의 고분해능 광원을 주입했을 때 시료의 유무에 따라 레이저가 광공동 내부에서 계속 진동하면서 투과하는 감쇄시간의 차이를 이용한 분석법으로, CRDS 기반의 동위원소 분석기는 근적외선 영역 파장의 빛을 광공동(cavity)에 조사한 후 빛이 이산화탄소나 메탄의 동위원소 함량에 비례하여 다르게 나타나는 레이저의 감쇄시간의 차이를 측정하는 기기이다(Wahl *et al*., 2006; Wang *et al*., 2008). 대기 중 평균 $CH_4$ 농도(2000 ppb $CH_4$)에 대해 측정 신호를 1시간 평균할 경우, 약 0.1‰의 정밀도까지 얻을 수 있어 WMO/GAW에서 권장하는 정밀도 내에 있다(Rella *et al*,, 2015). CRDS는 다른 레이저기반 기기들과는 달리 광공동에서의 에너지 감쇄시간을 측정하므로, 광원의 불안정성에 대해 상대적으로 영향을 받지 않는 장점이 있다. 수분에 대한 보정 알고리즘이 포함되어 있어 보정된 개별 신호로부터 $^{12}CH_4$와 $^{13}CH_4$의 비를 구하여, 표준물질의 신호와 표준물질의 알고 있는 $\delta^{13}$C-$CH_4$값으로부터 측정 시료의 신호값을 $\delta^{13}$C-$CH_4$로 산출(delta conversion)하고 있다. 이처럼 기기의 사용법은 간단하지만, 기기 고장의 경우 개별 연구자가 수리할 수 있는 경우는 거의 없으며, 광공동의 압력과 온도변화에 민감하며 운용 소프트웨어가 이용자에게 편의적이지 않은 단점도 있다. 지구과학 모든 분야에 있어 실시간, 연속 관측이 국제적인 연구 추세임은 분명하며, 미량 기체들의 농도 측정에 있어 운영의 편이성과 함께 기기의 안정성 측면에서 과학자들의 신뢰를 얻고 있는 기기는 CRDS에 기반을 둔 분석기들이다. 이러한 관점에서 CRDS는 농도 측정뿐 아니라, 최근 대기 중 $^{13}$C-$CO_2$와 $^{18}$O-$H_2O$ 분석에 광범위하게 활용되고 있으며, $^{13}$C-$CH_4$의 경우 또한 배출원 근접지역에서의 생성원 규명에 대한 정확하고 정량적인 이해를 목적으로 하는 연구에 용이할 것으로 판단된다. 이러한 활용성에 근거하여, CRDS 기기의 우선적 검증 및 개선을 통해 향후 대기 및 해양 환경에서의 기기 활용의 가능성을 검토할 필요가 있다.

## 4. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 원리

일반적으로 분광기들은 일정 에너지의 빛이 시료가 들어있는 셀을 통과하면서, 그 해당 에너지의 빛을 흡수할 수 있는(예

컨대, IR을 흡수하는 온실기체들) 물질의 농도에 따라, 변화된 강도를 측정하는 것이다. 따라서 광원의 에너지가 불안정하게 변동함에 따라 빛의 강도도 계속적으로 변화한다는 문제가 있고 이러한 근본적인 원인으로 인한 기기적 불안정성과 변동(drift)는 기기의 보정 간격(주기)을 조절하는 방법으로 해결하고 있다. 보정에 사용되는 표준 기체의 소모를 최소화하면서도 기기적 안정성을 확보하고자 하는 점에서 제시되어진 것이 CRDS 기술을 응용한 분석기이다(e.g., Wahl *et al*., 2006 and Wang *et al*., 2008).

CRDS 분석의 안정성과 정확성의 근거가 되는 세 가지의 특징은 이름에서 나타나고 있다. 먼저 반도체 다이오드 레이저로부터 나온 빛은 분석하고자 하는 시료가 들어있는 광공명 공동(optical esonator cavity)으로 들어오는데, 3개의 초정밀 광 거울을 갖춘 빈 공간속에서 빛은 약 40 μs 동안 계속적으로 반사되어 그 투과 거리(optical path length)가 ~12 km에 이르게 된다. 이는 보통 IR의 흡수도를 측정하는 다른 분광기들에 비해 수백 배 이상 길어, 측정의 민감도를 높인다. 둘째, 일반적으로 분광기들이 광원의 강도변화에 민감한 것은 시료에 의한 흡수 정도를 측정하기 때문이다. 이에 비해 CRDS 기기의 경우, 광공동 내 공명파장과 레이저의 광파장이 일치하면서 빛이 공동 내에 축적되어지는데 그것이 최고치에 도달했을 때 레이저를 끄면, 빛은 거울들의 분산과 투과에 의해 지수 함수적으로 감소하게 된다. 이때의 감쇄 속도( $\beta=1/\tau$ ) 즉, 광공동 내에서 빛이 소멸(ring down)하는 "시간( $\tau$ )"을 측정한다. 광공동 내 해당 파장의 빛을 흡수할 수 있는 시료가 있다면 소멸 시간은 시료의 농도에 따라 정량적으로 변화하게 된다. 그 $\tau$ 는 아래 일련의 식 (2), (3)와 (4)에 의해 측정 물질의 농도를 결정한다.

$$\text{Optical loss}(\lambda)\ (\text{m}^{-1}) = [\text{speed of light} * \tau(\lambda)]^{-1} \quad (2)$$

$$\ln(I/I_o) = \text{Optical loss}(\lambda) - \text{Optical loss}_{\text{empty}}(\lambda) = \alpha(\lambda) * \text{cavity length(m)} \quad (3)$$

$$A = \text{long}(I/I_o) = \ln(I/I_o)/(\ln(10)-2.303) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (4)$$

여기서, $\alpha(\lambda)$는 $\lambda$ 파장에서의 흡수 스펙트럼, A는 흡광도이며, $\varepsilon$, b, c는 각각 분자별 흡수력, 빛의 통과 거리, 그리고 농도를 의미한다. 이처럼 CRDS는 측정하고자 하는 물질들의 양에 따라 변화되는 광의 흡수도를 측정하는 것이 아니기 때문에 광원과 빛 강도 변화에 따른 일련의 기기적 문제를 피할 수 있다. 셋째로 소멸시간 측정이 갖는 높은 감도 덕분에, 광동공 내 압력을 충분히 낮추어(50-150 Torr) 측정하는 것이 가능하며, 시료의 압력이 높을 경우, 분산의 영향으로 스펙트럼선이 넓게 퍼지는 효과를 최소화할 수 있다. 따라서 스펙트럼선 사이의 정밀한 분리가 가능하여 파장 선택의 해상도는 약 0.0001 $\text{cm}^{-1}$로 하나의 파장 스펙트럼의 사용이 선택적으로 가능하다. 이로 인해 분석 물질의 농도에 대한 기기 신호의 선형성이 향상되었고, 특히 광학적으로 방해가 되는 성분들의 영향을 정량적으로 보정하는 것이 용이해졌다.

## 5. CRDS를 활용한 $\delta^{13}$C-$CH_4$ 연속 측정의 연구 예시

**분석 시스템**: 본 논문에서는 $CH_4$ 농도 및 $\delta^{13}$C-$CH_4$의 정밀한 연속 측정이 필요한 환경에서 기체 시료를 분석할 경우, 편이성과 안정성 면에서 추천 가능한 CRDS 시스템의 분석 최적화 과정을 소개하겠다. CRDS 기반 메탄 탄소동위원소 분석기는 일반적으로 메탄의 농도를 함께 측정하기 때문에, 이러한 농도 결정값의 정확성에 대한 검토가 우선 진행되어야 한다. 메탄의 농도 측정을 위해 가장 일반적으로 사용하고 있는 분석법은 FID-GC (Flame Ionization Detector-GC)이며, 이러한 전통적 기체크로마토그래피 방법과 새로운 CRDS 측정기가 동일한 시료에 대하여 불확실성 내에서 통계적으로 얼마나 유사

한지를 검토하는 것은 과거 자료 및 다른 환경 시료와 타 연구자들로부터 얻어진 자료와의 비교·통합을 위한 연속성 확보의 측면에서 매우 중요한 과정이다.

선상에서 해양 대기 시료는 배의 선수 부분 해수면에서 5 m 이상 떨어진 높이에서 10 mm O.D. 시료관(Synflex tubing)을 통해, 약 10-15 L/min의 속도(진공펌프)로 끌어들일 수 있다. 이때 배의 엔진 배출구로부터 충분한 거리(> 50 m)를 확보하는 것이 중요하며, 펌프 속도와 시료관의 총 길이를 고려하여, 시료관 내 공기의 체류시간이 대기 연속측정의 분석 간격보다는 짧도록 계획한다. 시료 내 입자상의 물질들은 광공동 내에서 빛의 산란을 초래하기 때문에, 진공펌프를 지난 시료는 7 mm 필터로 입자를 제거해 준다. 또한 CRDS는 수분에 대한 보정 알고리즘이 기기 상에 내재되어 있어 2 ppm 이하의 수분 양에 대해서는 실험적인 보정이 가능하지만, 해양 대기와 같이 수분 농도가 매우 높을 경우와 장기적인 관측으로 보정식의 선형성이 떨어지는 경우(Welp *et al*, 2012)를 대비해, 대기 시료는 나피온(Nafion) 건조관을 통과시켜 건조시킨다. 건조된 시료는 유량 조절기에 의해 ~30 mL/min (< 50 sccm 유지)의 안정적인 공기 흐름으로 CRDS에 주입되도록 한다. 또한 선택형 밸브(multiport selection valve, VICI)를 장착한 자동 밸브시스템을 통하여 해양 대기시료 혹은 표층 해수를 펌프하여 통과시킨 평형기(equilibrator: Weiss *et al*., 1992)로부터의 공기 시료나 표준기체 등을 선택적으로 주입하게 된다(Fig. 1). 평형기 내의 해수 시료는, 배의 용골 아래 수심 5 m에서 약 150-250 L $min^{-1}$의 속도로 끌어들인 표층해수를 5 mm 필터로 입자상 물질들을 제거한 후 그 일부를 분사된 물 흐름(25-30 L $min^{-1}$)으로 끌어들인 것이다(Jonshon, 1999). 이때 평형기의 공기 공간(headspace) 부피는 약 20 L며 대기압으로 유지된다. 표층해수와 평형을 이룬 공기 공간의 시료는 CRDS로 주입되고, CRDS를 거쳐 분석이 완료된 공기는 다시 평형기로 돌아 들어가는 형식으로 순환한다. 메탄의 용해도 평형을 고려할 때 위와 같은 조건에서 메탄의 평형 안정 시간(relaxation time)은 약 25분(Bange *et al*., 1996)이며, 이 경우 연속 측정의 자료 주기는 최소 30분에서 1시간이 적절하다(Rhee *et al*., 2009). 위와 같은 전형적인 와이스 평형기를 보다 소형화하고 다양하게 개선한 평형기들이 등장하고 있는데(e.g., Köortzinger *et al*., 2000; Shim *et al*., 2012), 이들의 적절한 활용은 표층 해수 CRDS 관측 자료 주기를 보다 단축시킬 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 1은 CRDS 연속 관측시스템의 개요도를 보여주며 여기서 실험실 표준

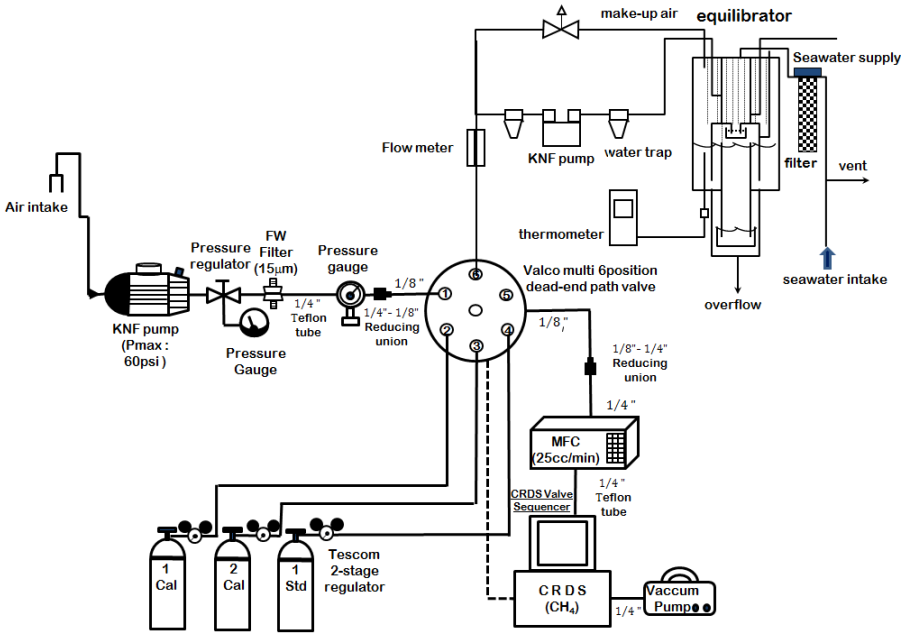


Fig. 1. Schematic diagram of the CRDS system and an air sampling unit in combination with a seawater equilibrator.

기체(working standard gas)는 연속 분석 시 자료의 연속성 확보와 분석 기기의 안정성 검토를 위하여, 주기적으로 측정되어야 하는 기체이다. CRDS의 경우 매 24시간마다 최소 1회의 측정을 권장하며, 예컨대 1회 40분 연속 측정을 하는 경우라면, 25분 자료 평균을 기준으로 밸브 교체 후 선택된 시료로 완전히 교체되는데 소요되는 시간 15분을 고려한 것이다. 여기서 교체 시 flushing의 소요시간은 개별 기기 및 환경에 따라 실험적으로 결정된다. 실험실 표준기체는 오일이 없는 압축기(e.g., RIX compressor, RIX Industries, Benicia, USA)를 이용하여 청정 대기지역(예: 제주도 고산)의 배경 대기시료를 수분 제거 과정을 거쳐 특수 제작된 고압 실린더(Essex, 750 psi, 34 L)에 채집하여 만들어진다. 실험실 표준기체들의 기기 신호와 농도로부터, 연속 측정되는 시료들의 농도 값을 결정하게 되는데, 이 실험실 표준기체들의 농도 결정은, 메탄의 국제표준이 되고 있는 NOAA 제작·판매 표준기체들에 의해 이루어지며, NOAA 표준기체에 의한 실험실 표준기체의 보정은 매월 1회의 간격으로 진행되는 것이 일반적이다. 농도의 표준화에 비해, 동위원소 값 결정을 위한 국제 표준은 여전히 분석 그룹들(미국, 유럽, 일본 등)마다 다소 차이가 있기는 하지만, 일반적으로, NOAA 지구대기 배경 관측소 측정 결과들을 표준화하는데 사용되는 콜라로도 주립대학 INSTARR (The Institute of Arctic and Alpine Research)의 CF-GC-IRMS로 분석된 값이 기준으로 받아들여진다.

**분석 정밀도**: 이상에서 기술한 CRDS 기반 메탄 탄소동위원소 측정기와 같은 연속 관측 기기들의 정밀도와 안정성은 일반적으로 앨런분산 분석(Allan Variance analysis, Allan, 1966)을 이용하여 확인하게 된다(Werle, 2011). 즉 동일한 시료를 일정기간 연속적으로 측정할 때 자료의 누적 적분시간별 분산의 정도를 분석할 수 있으며, 이는 기기 자체가 같은 장기 변동성(이 부분에 대한 보정은 실험실 표준기체의 주기적 재 보정으로 최소화함)을 제외한 자료의 랜덤 오차를 최소화할 수 있는 자료 평균 시간을 결정할 수 있다. 이를 위하여 동일한 농도의 실험실 표준기체를 48시간 연속 측정한 결과의 앨런분산을 예로 Fig. 2에 도시하였다. 예컨대, 대기 중 평균 메탄 농도(~1900 ppb)에 대해 매 초 단위 측정 신호의 ~10분 평균의 그 평균값의 표준편차는 ± 0.25‰ 정도로, 이는 10분 간격의 자료가 갖는 기기의 분석 정밀도에 해당한다. 반면, 8시간 자료의 평균 시 <

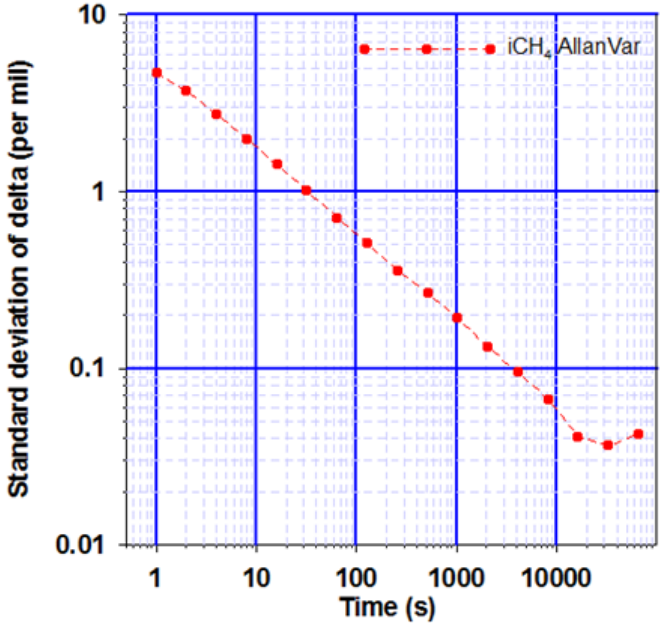


Fig. 2. Allan variance plot of $\delta^{13}C$-$CH_4$ obtained from 48-h measurements of a 1900-ppb $CH_4$ reference cylinder. The minium standard deviation occurring at 480 min is <0.04‰, indicating that every 8 hour calibration provides the best precision of <0.04‰.

0.04‰의 최상의 정밀도를 보이지만, 그 이상의 자료 평균은 기기의 장기 변동성에 의한 오차가 반영됨으로서 자료의 불확실성이 증가하게 되는 것이다. 이러한 결과는, 동위원소 관측 시 < 0.1‰의 최상의 정밀도를 얻기 위해서는 실험실 표준시료 측정주기가 매 8시간 간격으로 시료와 교대로 분석이 이루어지는 것이 가장 바람직하다는 것을 의미한다. 위의 분석시스템 조건에서 제안한 실험실 표준기체 측정 주기 24시간을 적용하고, 30분 자료 평균을 채택할 경우, WMO/GAW에서 요구하는 권장 정밀도 기준인 ± 0.2‰에 근접하기는 하지만, 보다 정밀한 분석 자료가 필요한 경우, 분석 주기 즉 생성 자료의 간격을 8시간으로 자료 조밀도를 감소시키는 대신 정밀도 향상을 도모할 수도 있다. 그럼에도 불구하고 8시간 단위의 자료 생성은 기존의 IRMS 기반 주 단위 분석보다는 훨씬 조밀하며, 동시에 그에 비견할 만한 정밀도를 갖게 된다.

**분석 자료의 보정**: 분광기 기반 메탄 탄소동위원소 분석기들의 최종 값들은 기존 IRMS 분석 자료들과의 연속성을 위해 전통적인 $\delta^{13}$C-$CH_4$로 표현되고 있다. 그리고 현재까지의 국제 표준기체의 델타값 결정이 CF-GC-IRMS로 이루어진다는 점에서, 분광기 분석 신호로부터 어떻게 델타값 보정을 할 것인지를 고려하여야 한다. 먼저 델타 명명법(시료의 동위원소 함량에 대한 표준물질의 동위원소 함량 차이의 천분율)으로 표현된 표준기체의 동위원소 값과 실제 기기에서 측정된 흡광도의 크기 비율에 기반하여 표현되는 기기값들 간의 선형적 상관관계를 가정한다. 이때 알려진 메탄 배출원에서 관측되는 동위원소 값들의 전체 범위(-51‰ ~ -47.5‰)를 포함하는 두개 종류이상의 서로 다른 델타 값 표준기체를 확보하였다면, 농도 보정의 경우처럼 두 개 자료점의 선형 혹은 두 개이상 자료점의 비선형 보정곡선의 사용이 이상적인 보정법이 된다. 하지만 청정 대기의 고압 채취로부터 만들어지는 국제 표준기체들의 경우, 두 개 이상의 메탄 탄소동위원소 표준기체의 델타 값이 충분히 차이 나도록 제작한다는 것은 매우 힘들고 또한 많은 비용이 든다. 두 개 표준기체의 동위원소값의 차이가 미미한 경우는 보정직선의 기울기가 갖는 불확실도가 너무 크기 때문에, 시료 측정값이 표준기체들의 범위 밖으로 작거나 크다면, 시료 보정값의 정밀도가 현저히 감소하는 경향이 있다. 이럴 경우 분석 기기 자체의 선형성 검토와 확인이 이루어졌다면 하나의 보정기체를 사용하는 것이 오히려 더 나은 결과를 줄 수 있다. 앞서 언급한 NOAA 표준기체들의 동위원소 값은 1719 ppb과 1870 ppb로 농도 값은 서로 8% 이상의 차이를 보이지만, 대응하는 $\delta^{13}$C-$CH_4$ 값은 각기 -47.748‰와 -47.683‰이며 그 값의 차이는 단지 0.1% 정도이다. 이러한 경우는 한 개의 보정기체를 활용한 비례 계산이 적용될 수 있다. 동위원소 값을 표현하는 $\delta$ 값과 실제 기기에서 측정된 흡광도의 크기 비율과의 선형적의 상관관계를 가정한다면 다음의 관계식이 만들어진다.

$$\delta = \mathrm{A}\cdot\left(\frac{Peak_{13}}{Peak_{12}}\right) + \mathrm{B} \tag{5}$$

$\frac{Peak_{13}}{Peak_{12}}$ : 두 동위원소의 기기 신호 (흡광도)의 비율

A: 분광매개변수들의 통합 상수

B = ~-1000 (기기가 이상적으로 안정적인 상태일 때, 기기의 초기값)

여기서, 기기가 안정적인 상태에서는 상수 B= -1000이며, 실제 기기에서는 그 값에 대한 약간의 변동성이 $\delta$ 값의 off-set으로 나타난다. A는 많은 분광 매개변수들에 의해 종합적으로 결정되는 상수로 볼 수 있으며, IRMS로 결정된 표준시료의 $\delta$ 값에 대해 대응하는 기기 신호인 흡광 스펙트럼의 높이 비율(peak height ratio)을 선형식으로 하여, A와 B를 결정한다. 한 개 표준기체를 이용한 동위원소 표준화 방법을 사용할 경우, 식 (4)에서 B는 -1000이 되고 관계식에서 우리가 결정해야 하는 것은 A이다.

$$\delta_{CAL.TRUE} = \mathrm{A}' \left(\frac{Peak_{13}}{Peak_{12}}\right) - 1000 \quad (6)$$

$$\delta_{CAL.MEAS} = \mathrm{A} \left(\frac{Peak_{13}}{Peak_{12}}\right) - 1000 \quad (7)$$

여기서, A는 기기의 초기값(혹은 이전 보정시기에 결정되어진 A값)이며, A'은 보정 후 새롭게 결정되어지는 값이다. $d_{CAL.MEAS}$와 $d_{CAL.TRUE}$은 각각 해당 표준기체에 대해 기기가 측정으로부터 제공하는 값과 표준기체의 실제 값을 표현한다. 위의 두 식 (6)과 (7)로부터 비례상수($P$ = A'/A)가 유도되어 기기의 값과 실제 값과의 관계식을 결정한다.

$$\begin{aligned} \therefore\ \delta_{CAL.TRUE} &= \frac{A'}{A}(\delta_{CAL.MEAS} + 1000) - 1000 \\ &= P_i(\delta_{CAL.MEAS} + 1000) - 1000 \end{aligned} \quad (8)$$

각 $i^{th}$보정 주기에서 $P_i$가 결정될 수 있고, 실험실 표준기체와 대기 시료 분석 시, 이를 이용하여 다음과 같은 보정된 델타값을 산정할 수 있다.

$$\delta_{STD.TRUE} = P_i(\delta_{STD.MEAS} + 1000) - 1000$$
$$\delta_{SAM.TRUE} = P_i(\delta_{SAM.MEAS} + 1000) - 1000$$

여기서, $d_{STD.MEAS}$와 $d_{SAM.MEAS}$은 실험실 표준기체의 기기 값과 대기시료의 기기 값을 표현한다. 이러한 한 개 표준기체를 이용한 보정방법에 대한 정확성을 검증하기 위해, IRMS (일본 나고야대학 Tsunogai group의 CF-GC-IRMS) 측정으로부터 정확한 $\delta^{13}C$-$CH_4$ 값을 알고 있는 시료를 40일간 매일 1회씩 국제 표준기체와 실험실 표준기체에 이어 40분간 측정하고, 처음 15분을 제외한 25분 평균으로 기기 값을 결정하였다. 측정된 국제 표준기체에 대해 위의 보정법을 적용하여 시료와 실험실 표준기체의 동위원소 비를 계산하였다. 또한 실험실 표준기체 사이에서 나타날 수 있는 기기의 변동성(drift) 보정을 위하여 매일 1회씩 측정한 실험실 표준기체 값의 24시간 간격의 변화를 시간 비율로 계산하고 이 비율을 시료기체의 시간에 따른 변화로 반영하여 최종값을 결정하였다. Fig. 3은 기기 값(보정 전)과 표준기체에 의한 보정 및 기기의 시간변동을 반영 후 결정된 최종 보정 값들 사이에 큰 차이가 있음을 보여주며, 국제 표준기체에 대한 보정 과정만큼 주기적인 실험실 표준기체의 측정과 이들의 변동으로부터 기기의 시간 변동성을 반영하는 보정 과정 또한 매우 중요하다는 것을 예시한다. 최종 보정이 이루어진 값들은 IRMS 결정 값에 대해 0.2‰ 이내에서 매우 잘 일치하고 있다. 앞서의 앨런분산 분석으로부터 25-30분 자료 평균의 경우 ~0.2‰의 분석 정밀도를 얻을 수 있음을 알았다면, 이와 같은 IRMS로부터 결정된 기지(known) 시료의 분석 후 표준기체에 대한 올바른 보정 식 적용과 기기의 시간 변동성을 반영하는 수정이 이루어질 때 결정되는 해당 시스템의 분석 정확도는 ~0.2‰ 정도가 됨을 알 수 있다.

**$CH_4$ 및 $\delta^{13}C$-$CH_4$의 관측 예시**: Fig. 4(a)는 위에서 제안된 분석 시스템과 조건을 기반으로 하여, 동북아시아 배경대기 대표 관측지점인 제주도 고산에서 기체 시료 내 메탄의 농도와 탄소 동위원소를 2014년 3월 한 달간 연속 측정한 결과를 보여준다. 메탄의 농도는 1860-2000 ppb로 배경대기 관측점의 전형적인 농도 범위를 보이며, $\delta^{13}C$-$CH_4$ 값은 -51‰ ~ -47.5‰의

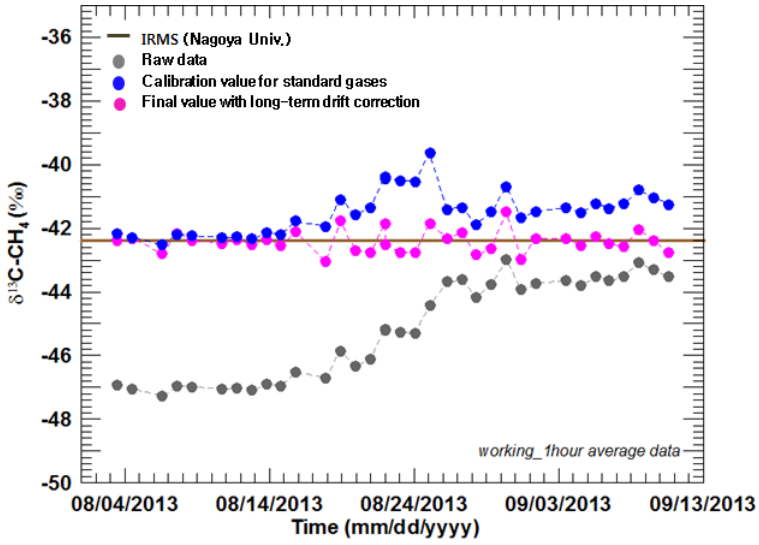


Fig. 3. Comparison between instrumental raw data denoted in gray, calibrated data in blue determined based on a single-point calibration method described in the text, and the final data in pink where the instrumental drift correction has been applied to the calibration data. The slide line denotes a known $\delta^{13}C$ value determined by a CF-GC-IRMS at Nagoya University.

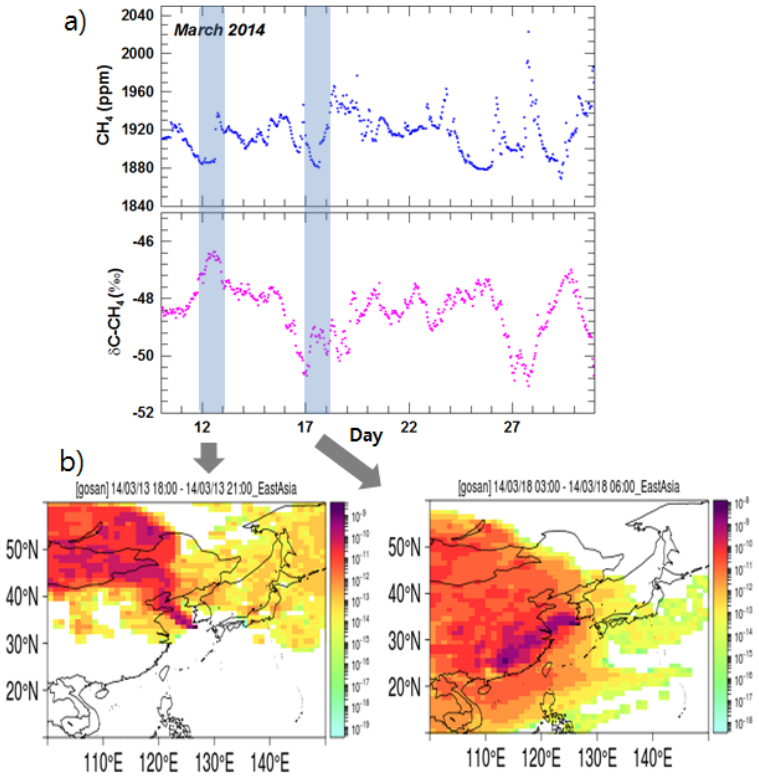


Fig. 4. (a) Atmospheric measurements for the $CH_4$ (blue) and $\delta^{13}C$-$CH_4$ (pink) obtained at a remote station located at Gosan, Jeju Island in March 2014. (b) Back trajectories of air masses corresponding to the clean period (shaded part in left) using a Lagrangian particle dispersion model, FLEXPART and of air masses to pollution events (in right). The color bars in (b) denote footprint sensitivity, in s $kg^{-1}$.

변화 속에서 메탄의 농도 변화에 대해 좋은 음의 상관관계를 보여주고 있다. 특히 고농도 $CH_4$의 경우, 평균 대기보다 낮은 $\delta^{13}C$-$CH_4$를 보이면서, 동위원소의 관점에서 상대적으로 가벼운 메탄을 생산하는 미생물 기작이 관여한 배출원(Whiticar *et al*., 2007)의 영향을 암시한다고 할 수 있다. Fig. 4(b)는 메탄 농도와 탄소 동위원소 연속 관측 자료의 변동성을 라그랑지안 입자 분산 모델(Lagrangian particle dispersion model, FLEXPART, Stohl *et al*., 2005)에 기반한 공기궤 역괴적 분석을 통해 살펴보았다. 메탄의 농도가 낮고 $\delta^{13}C$-$CH_4$가 높게 관측되었을 경우(상대적인 $^{13}C$ 동위원소 함량이 높고, 무거운 메탄이 많을 경우)는 공기괴가 특징적으로 빠르게 시베리아 지역으로부터 제주도 고산에 유입되어진 것으로 청정한 북반부 배경 대기임을 알 수 있다. 또한 메탄의 농도는 높은 반면 $\delta^{13}C$-$CH_4$가 낮을 경우, 대응하는 관측 시기 공기괴는 중국 대도시 및 동남부의 산업지역에서 기원하여 제주도 고산에 도달하였다. 이는 산업 활동에 의한 석탄연료 및 화학공정 등으로 인한 인위적인 생성원의 영향을 반영하는 것으로 보인다. 이와 같은 동위원소의 실시간 연속 관측은, 해양대기 및 표층해양과 같은 배경 환경에서 메탄 농도 및 메탄 탄소동위원소비의 조밀한 시계열 자료 확보를 가능하게 할 것이며, 이러한 메탄 탄소동위원소 자료는 메탄의 농도 변화에 대한 특징적인 추가 정보를 제공함으로써 메탄의 자연 변동성과 생성 인자들의 영향을 정량적으로 분리하는 연구에 기여할 수 있다.

## 6. 제 언

지구시스템은 아주 다양하고 복잡한 되먹임 메커니즘을 가지고 있다. 일례로, 현재 얼어있는 상태의 툰드라는 많은 고대 탄소와 메탄의 저장고이며, 온도 상승에 의해 해동된 동토층은 이산화탄소와 메탄을 방출할 것이며, 이는 더 빠른 온도 상승을 초래할 것이다. 메탄은 복잡한 생물 활동에 의해 영향을 받기 때문에 대기에서의 농도 변화 또한 이산화탄소 보다 훨씬 복잡하다. 예컨대, 1990년도 메탄의 대기 중 농도 증가 경향이 현격히 줄어들었는데(IPCC AR4, 2007), 이는 전 지구적 영향을 보인 엘리뇨에 의해 적도 습지대(wetland)의 감소가 메탄 방출량 감소로 이어진 것이라는 해석이 메탄의 탄소동위원소 분석을 통해 가능하였다(Kai *et al*., 2011). 더불어 남극 빙핵 연구는, 영거드라이아스 후반에 나타난 급격한 지구 온도의 증가와 대기 중 메탄 농도 증가는 지각에 함유된 수화물의 분출에 의한 것이 아니라, 적도나 북반구 습지대로부터의 메탄 유출량 증가에 의한 것임을 보인다(Petrenko *et al*., 2009).

자연 습지와 유사한 해양의 조간대 환경(estuarine environments) 또한 다양한 기체들의 배출원으로 예상되어 왔고, 특히 강 하구의 대규모 삼각주들에서 배출되는 메탄은 전 세계 해양으로부터의 메탄 배출의 9%가량을 설명하는 것으로 알려져 있다(Middelburg *et al*., 2002). 따라서 우리나라 남서부 대규모 강 하구의 삼각주들 경우, 강을 통해 육상으로부터 유입되는 많은 양의 용존성·부유성 물질들과 높은 일차 생산에 따른 활발한 유기물 침전을 예측할 수 있고, 이에 따른 메탄의 생성과 배출 연구가 매우 중요하다. 삼각주와 같이 담수와 해수의 혼합이 나타나며, 조석에 의해 형성된 거대한 규모의 진흙 해안 습지인 한국 서부 개펄 조간대 또한 빈산소 조건에서 형성되는 메탄의 배출이 예상되는 환경이다. 연속 관측의 어려움과 삼각주 및 개펄 조간대가 갖는 시·공간적 복잡성으로 인해 한국 조간대 환경에서의 메탄 배출의 정량화 및 메커니즘에 대한 이해는 거의 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서 소개된 광학기반 메탄 탄소동위원소 분석 시스템의 경우 위와 같은 역동적 해양 환경에서 큰 활용 가능성을 예상할 수 있다.

현재 지구상 어느 곳보다 빠른 환경변화를 경험하고 있는 곳은 북극지역으로, 빙하 표면적의 급격한 감소로 여름철 북극 습지가 대기에 노출되는 정도가 커지고, 이로 부터의 심각한 메탄 방출 가능성 또한 더욱 커지고 있다. 최근 연구 비행기를 이용한 온실기체의 대기 관측 결과(Global HIPPO mission, Wofsy, S. C., 2011)가 보여주는 것처럼, 북극 표층 대기에서의 높은 메탄의 관측은, 해빙의 갈라진 틈을 통해 표층 해수로부터 배출되는 다량의 해양 기원 메탄 때문인 것으로 최근 밝혀졌다

(Kort *et al.*, 2011). 극지 표층 해양의 해빙 틈으로부터 유출되는, 즉 해빙 아래 축적된 메탄의 기원과 메커니즘을 이해하고 그 양의 정량적 예측을 위해서는 기본적인 농도 측정이나 모델링에 부가적으로 메탄의 동위원소에 관한 연구가 진행되어야 한다는 점에서, 북극의 다산기지와 남극의 세종기지 주변 해역의 메탄 동위원소 분석 연구의 중요성이 있다. 극지 해역의 표층 해양 메탄 기원에 대한 연구뿐 아니라, 표층 대양에서 관측되는 용존 메탄의 과포화는 유산소 상태의 표층 해양환경에서는 설명될 수 없는 현상으로 해양의 메탄 역설(marine methane paradox)이라 불린다. 알려진 생물학적 메탄 생성(archaeal methanogenesis)은 무 산소 환경에서만 가능함에도 산소가 풍부한 표층 해양 대부분의 지역이 대기 중 메탄에 비해 과포화 상태를 보이면서 해양은 대기 중 메탄의 실질적 공급원이 되고 있다. 이에 대한 가능한 설명으로 침강하는 유기입자나 동물 플랑크톤의 생체와 같은 일시적이며 미세하게 형성되는 무산소 환경에서의 메탄 생성을 제안되기도 하였고(de Angelis and Lee, 1994; Karl and Tilbrook, 1994), 보다 최근에는 유기물 내 박테리아 변형에 의한 메탄 생성 경로를 가능성으로 제안하기도 하였다(Repeta *et al*., 2016; Karl *et al*., 2008). 이와 같이 유기입자 및 플랑크톤 생체 수준의 미세 구조에서 진행되면서 또한 화학·생물학적으로 시간에 따른 변동성이 매우 큰 현상들을 이해하는데, 용존 메탄의 정밀 실시간 동위원소 분석은 많은 도움을 줄 것이다.

## 사 사

본 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2017R1-D1A1B03034034). CRDS 분석의 정확도 검증을 위해 시료의 CF-GC-IRMS 분석을 해주신 일본 나고야대학 Tsunogai group분들께 감사드립니다.

## 참고문헌(References)

Allan, D.W., 1966. Statistics of atomic frequency standards. P. IEEE, **54**: 221-230.

Bange, H.W., S. Rapsomanikis and M.O. Andreae, 1996. The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. Mar. Chem., **53**: 41-49.

Becker, M., N. Anderson, B. Fielder, P. Fietzek, A. Kortzinger, T. Steinhoff and G. Friedrichs, 2012. Using cavity ringdown spectroscopy for continuous monitoring of delta C-13($CO_2$) and f$CO_2$ in the surface ocean. Limnol. Oceanogr., **10**: 752-766, doi:10.4319/lom.2012.10.752.

Bergamaschi, P., C.A.M. Brenninkmeijer, M. Hahn, T. Röckmann, D.H. Scharffe, P.J. Crutzen, N.F. Elansky, I.B.Belikov, N.B.A. Trivett and D.E.J. Worthy, 1998. Isotope analysis based source identification for atmospheric $CH_4$ and CO sampled across Russia using the Trans-Siberian railroad. J. Geophys. Res., **103**: 8227-8235.

Bowling, D.R., D.E. Pataki and J.R. Ehleringer, 2003. Critical evaluation of micrometeorological methods for measuring ecosystem-atmosphere isotopic exchange of $CO_2$. Agric. For. Meteorol., **116**: 159-179.

Brass, M. and T. Röckmann, 2010. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry method for carbon and hydrogen isotope measurements on atmospheric methane. Atmos. Meas. Tech., **3**: 1707-1721.

Ciais, P., P.P. Tans, J.W.C. White, M. Trolier, R.J. Francey, J.A. Berry, D.R. Randall, P.J. Sellers, G.J. Collatz and D.S. Schimel, 1995. Partitioning of ocean and land uptake of $CO_2$ as inferred by $^{13}C$ measurements from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network. J. Geophys. Res., **100**: 5051-5070, doi:10.1029/-94JD02847.

Crosson, E.R., K.N. Ricci, B.A. Richman, F.C. Chilese, T.G. Owano, R.A. Provencal, M.W. Todd, J. Glasser, A.A.

Kachanov, B.A. Paldus, T.G. Spence and R.N. Zare, 2002. Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of $^{13}C/^{12}$ C for carbon dioxide in human breath. Anal. Chem., **74**: 2003-2007.

de Angelis, M.A. and C. Lee, 1994. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. Limnol. Oceanogr., **39**: 1298-1308, doi:10.4319/lo.1994.39.6.1298.

Eyer, S., B. Tuzson, M.E. Popa, C. van der Veen, T. Röckmann, M. Rothe, W.A. Brand, R. Fisher, D. Lowry, E.G. Nisbet, M.S. Brennwald, E. Harris, C. Zellweger, L. Emmenegger, H. Fischer and J. Mohn, 2016. Real time analysis of $\delta^{13}C$ and $\delta$D-$CH_4$ in ambient air with laser spectroscopy: method development and first intercomparison results. Atmos. Meas. Tech., **9**: 263-280.

Friedrichs, G., G. Bock, F. Temps, P. Fiezek, A. Kortzinger and D.W.R. Wallace, 2010. Toward continuous monitoring of seawater ($CO_2$)-C-13/($CO_2$)-C-12 isotope ratio and $pCO_2$: Performance of cavity ringdown spectroscopy and gas matrix effects. Limnol. Oceanogr., **8**: 539-551.

Griffis, T.J., S.D. Sargent, J.M. Baker, X. Lee, B.D. Tanner, J. Greene, E. Swiatek and K. Billmark, 2008. Direct measurement of biosphere-atmosphere isotopic $CO_2$exchange using the eddy covariance technique. J. Geophys. Res., **113**: D08304, doi:10.1029/2007JD009297.

IPCC, 2007: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in Climate Change 2007. The physical Basis. Contribution of working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by S. Solomon. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., pp. 129-234.

Johnson, J.E., 1999. Evaluation of a seawater equilibrator for shipboard analysis of dissolved oceanic trace gases. Anal. Chim. Acta, **395**: 119-132, doi:10.1016/S0003-2670(99)00361-X.

Kai, F.M., S.C. Tyler, J.T. Randerson and D.R. Blake, 2011. Reduced methane growth rate explained by decreased Northern Hemisphere microbial sources. Nature, **476**: 194-197, doi:10.1038/nature10259.

Karl, D.M. and B.D. Tibrook, 1994. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. Nature, **368**: 732-734.

Karl, D.M., L. Beversdorf, K.M. Björkman, M.J. Church, A. Martinez and E.F. Delong, 2008. Aerobic production of methane in the sea. Nature Geosci., **1**: 473-478.

Köortzinger, A., L. Mintrop, D.W.R. Wallace, K.M. Johnson, C. Neil, B. Tilbrook, P. Towler, H.Y. Inoue, M. Ishii, G. Shaffer, R.F. Torres Saavedra, E. Ohtaki, E. Yamashita, A. Poisson, C. Brunet, B. Schauer, C. Goyet and G. Eischeid, 2000. The internationalat-sea intercomparison of $fCO_2$ systems during the R/V Meteor Cruise 36/1 in the North Atlantic Ocean. Mar. Chem., **72**: 171-192.

Kort, E.A., S.C. Wofsy, B.C. Daube, M. Diao, J.W. Elkins, R.S. Gao, E.J. Hintsa, D.F. Hurst, R. Jimenez, F.L. Moore, J.R. Spackman and M.A. Zondio, 2011. Atmospheric observations of Arctic Ocean methane emissions up to 82 degrees north. Nature Geoscience, **5**: 318-321, doi:10.1038/NGEO1452.

Kosterev, A.A., R.F. Curl, F.K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson and A.Y. Cho, 1999. Methane concentration and isotopic composition measurements with a mid-infrared quantum-cascade laser. Opt. Lett., **24**: 1762-1764, doi:10.1364/OL.24.001762.

McManus, J.B., D.D. Nelson, J.H. Shorter, R. Jimenez, S. Herndon, S. Saleska and M. Zahniser, 2005. A high precision pulsed quantum cascade laser spectrometer for measurements of stable isotopes of carbon dioxide. J. Mod. Opt., **52**: 2309-2321.

McManus, J.B., M.S. Zahniser, D.D. Nelson, J.H. Shorter, S. Herndon, E. Wood and R. Wehr, 2010. Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements. Opt. Eng., **49**: 111-124, doi:10.1117/1.3498782.

Middelburg J.J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Hogh, H. Dewilde, W. Helder, R. Seifert and O. Christof, 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. Biogeochemistry, **59**: 95-119.

Miller, B.R., R.F. Weiss, P.K. Salameh, T. Tanhua, B.R. Greally, J. Mühle, P.G. Simmonds, 2008. Medusa: A Sample Preconcentration and GC/MS Detector System for in Situ Measurements of Atmospheric Trace Halocarbons,

Hydrocarbons, and Sulfur Compounds. Anal. Chem., **80**: 1536-1545.

Miller, J.B., K.A. Mack, R. Dissly, J.W.C. White, E.J. Dlugokencky and P.P. Tans, 2002. Development of analytical methods and measurements of $^{13}C/^{12}C$ in atmospheric $CH_4$ from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network. J. Geophys. Res., **107**: 4178.

Mohn, J., C. Guggenheim, B. Tuzson, M.K. Vollmer, S. Toyoda, N. Yoshida and L. Emmenegger, 2010. liquid nitrogen-free preconcentration unit for measurements of ambient $N_2O$ isotopomers by QCLAS. Atmos. Meas. Tech., **3**: 609-618, doi:10.5194/amt-3-609-2010.

Petrenko, W., A.M. Smith, E.J. Brook, D. Lowe, K. Riedel, G. Brailsford, Q. Hua, H. Schaefer, N. Reeh, R.F. Weiss, D. Etheridge and J.P. Severinghaus, 2009. ($CH_4$)-C-14 Measurements in Greenland ice: Investigating last glacial termination $CH_4$ sources. Science. **324**: 506-508, doi:10.1126/science.1168909.

Quay P., J. Stutsman, D. Wilbur, A. Snover, E. Dlugokencky and T. Brown, 1999. The isotopic composition of atmospheric methane. Global Biogeochem. cycl., **13**: 445-461.

Rella, C.W., J. Hoffnagle, Y. He and S. Tajima, 2015. Local-and regional-scale measurements of $CH_4$, $^{13}CH_4$, and $C_2H_6$ in the Uintah Basin using a mobile stable isotope analyzer. Atmos. Meas. Tech., **8**: 4539-4559.

Repeta D.J., S. Ferrón, O.A. Sosa, C.G. Johnson, L.D. Repeta, M. Acker. E.F. DeLong and D.M. Karl, 2016. Marine methane paradox explained by bacterial degradation of dissolved organic matter. Nature Geosci. **9**: 884-887.

Rhee, T.S., A.J. Kettle and M.O. Andreae, 2009. Methane and nitrous oxide emissions from the ocean: A reassessment using basin-wide observations in the Atlantic. J. Geophys. Res., **114:** D12304, doi:10.1029/2008JD011662.

Rice, A.L., A.A. Gotoh, H.O. Ajie and S.C. Tyler, 2001. High-precision continuous-flow measurement of $^{13}C$ and D of atmospheric $CH_4$. Anal. Chem., **73**: 4104- 4110.

Rothman, L.S., A. Barbe, D. Chris Benner, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, M.R. Carleer , K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V.M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K.W. Jucks, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, V. Nemtchinov, D.A. Newnham, A. Perrin, C.P. Rinsland, J. Schroeder, K.M. Smith, M.A.H. Smith, K. Tang, R.A. Toth, J. Vander Auwera , P. Varanasi and K. Yoshino, 2003. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 including Updates through 2001. J. Quant. Spec. Rad. Transfer, **82**: 5-44.

Santoni, G.W., B.H. Lee, J.P. Goodrich, R.K. Varner, P.M. Crill, J.B. McManus, D.D. Nelson, M.S. Zahniser and S.C. Wofsy, 2012. Mass fluxes and isofluxes of methane ($CH_4$) at a New Hampshire fen measured by a continuous wave quantum cascade laser spectrometer. J. Geophys. Res. Atmos., **117**: D10301, doi:10.1029/2011JD016960.

Shim J.H., D.-J. Kang, I.S. Han, J.N. Kwon and Y.-H. Lee, 2012. Real-time monitoring of environmental properties at seaweed farm and a simple model for $CO_2$ budget. J. Kor. Soc. Oceangr., **17**: 243-251.

Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert and G. Wotawa, 2005. Tech note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. Atmos. Chem. Phys., **5**: 2461-2474.

Tuzson, B., J. Mohn, M.J. Zeeman, R.A. Werner, W. Eugster, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, J.B. McManus and L. Emmenegger, 2008. High precision and continuous field measurements of $^{13}C$ and $^{18}O$ in carbon dioxide with a cryogen-free QCLAS. Appl. Phys. B-Laser O., **92**: 451-458.

Tuzson, B., S. Hennne, D. Brunner, M. Steinbacher, J. Mohn, B. Buchmann, and L. Emmenegger, 2011. Continuous isotopic composition measurements of tropospheric $CO_2$ at Jungfraujoch (3580 m a.s.l.), Switzerland: real-time observation of regional pollution events. Atmos. Chem. Phys., **11**:1685-1696, doi:10.5194/acp-11-1685-2011.

Tyler, S.C., A.I. Rice and H.O. Ajie, 2007. Stable isotope ratios in atmospheric $CH_4$: Implications for seasonal sources and sinks. J. Geophys. Res., **112**: D03303, doi:10.1029/2006JD007231.

Voulgarakis, A., V. Naik, J.-F.Lamarque, D.T. Shindell, P.J. Young, M.J. Prather, O. Wild, R.D. Field, D. Bergmann, P. Cameron-Smith, I. Cionni, W.J. Collins, S.B. Dalsøren, R.M. Doherty, V. Eyring, G. Faluvegi, G.A. Folberth, L.W. Horowitz, B. Josse, I.A. MacKenzie, T. Nagashima, D.A. Plummer, M. Righi, S.T. Rumbold, D.S. Stevenson, S.A. Strode, K. Sudo, S. Szopa and G. Zeng, 2013. Analysis of present day and future OH and methane lifetime in the

ACCMIP simulations. Atmos. Chem. Phys., **13**: 2563-2587.

Waechter, H., J. Mohn, B. Tuzson, L. Emmenegger and M.W. Sigrist, 2008. Determination of $N_2O$ isotopomers with quantum cascade laser based absorption spectroscopy. Opt. Express, **16**: 9239-9244, doi:10.1364/OE.16.009239.

Wahl, E.H., B. Fidric, C.H. Rella, S. Koulikov, B. Kharlamov, S. Tan, A.A. Kachanov, A. Richman, E.R. Crosson, B.A. Paldus, S. Kalaskar and D.R. Bowling, 2006. Applications of cavity ring-down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of $^{13}C/^{12}C$ in carbon dioxide. Isot. Environ. Healt. S., **42**: 21-35.

Wang, Y., M.B. McElroy, J.W. Munger, J. Hao1, H. Ma1, C.P. Nielsen and Y. Chen, 2008. Variations of $O_3$ and CO in summertime at a rural site near Beijing. Atmos. Chem. Phys., **8**: 6355-6363.

Weiss, R.F., F.A. Van Woz, P.K. Salameh, 1992. Surface water and atmospheric carbon dioxide and nitrous oxide observations by shipboard automated gas chromatography: Results from expeditions between 1977 and 1990. SIO 92-11, 124 pp., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.

Welp, L.R., X. Lee, T.J. Griffis, X.-F. Wen, W. Xiao, S. Li, X. Sun, Z. Hu, M. Val Martin and J. Huang, 2012. A meta analysis of water vapor deuterium-excess in the mid latitude atmospheric surface layer. Global Biogeochem. Cycles, **26**: GB3021, doi:10.1029/2011GB004246.

Werle, P., 2011. Accuracy and precision of laser spectrometers for trace gas sensing in the presence of optical fringes and atmospheric turbulence. Appl. Phys. B, **102**: 313-329, doi:10.1007/s00340-010-4165-9.

Whiticar, M. and H. Schaefer, 2007. Constraining past global tropospheric methane budgets with carbon and hydrogen isotope ratios in ice. Phil. Trans. R. Soc. A, **365**: 1793-1828.

Witinski, M., D.S. Sayres and J.G. Anderson, 2011. High precision methane isotopologue ratio measurements at ambient mixing ratios using integrated cavity output spectroscopy. Appl. Phys. B, **102**: 375-380, doi:10.1007/s00340-010-3957-2.

Wofsy, S.C., 2011. HIAPER Pole-to-Pole Observations (HIPPO): fine-grained, global-scale measurements of climatically important atmospheric gases and aerosols. Royal Society. **369**: 2073-2086, doi:10.1098/rsta.2010.0313.

Zahniser, M.S., D.D. Nelson, J.B. McManus, S.C. Herdon, E.C. Wood, J.H. Shorter, B.H. Lee, G.W. Santoni, R. Jimnez and B.C. Daube, 2009. Infrared QC laser applications to field measurements of atmospheric trace gas sources and sinks in environmental research: Enhanced capabilities using continuous wave QCLs. Proc. SPIE., **7222**: 7222OH:1-7222OH:9.