다중연직농도시스템(Multi-Level Profile System)을 이용한 수증기와 이산화탄소 시료채취 및 안정동위원소 조성 분석

이동호^{1*} · 김수진¹ · 천정화² · 김 준¹

연세대학교 대기과학과/지구환경연구소, ¹국립산림과학원

(2010년 9월 3일 접수; 2010년 10월 4일 수정; 2010년 10월 4일 수락)

Air Sampling and Isotope Analyses of Water Vapor and CO₂ using Multi-Level Profile System

Dongho Lee^{1*}, Su-Jin Kim¹, Jung-Hwa Cheon² and Joon Kim¹

¹Department of Atmospheric Sciences/Gloal Environment Laboratory, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

(Received September 3, 2010, Revised October 4, 2010; Accepted October 4, 2010)

ABSTRACT

The multi-level H₂O/CO₂ profile system has been widely used to quantify the storage and advection effects on energy and mass fluxes measured by eddy covariance systems. In this study, we expanded the utility of the profile system by accommodating air sampling devices for isotope analyses of water vapor and CO₂. A pre-evacuated 2L glass flask was connected to the discharge of an Infrared Gas Analyzer (IRGA) of the profile system so that airs with known concentration of H₂O and CO₂ can be sampled. To test the performance of this sampling system, we sampled airs from 8 levels (from 0.1 to 40 m) at the KoFlux tower of Gwangneung deciduous forest, Korea. Air samples in the 2L flask were separated into its component gases and pure H₂O and CO₂ were extracted by using a vacuum extraction line. This novel technique successfully produced vertical profiles of δD of H₂O and $\delta^{13}C$ of CO₂ in a mature forest, and estimated δD of evapotranspiration (δD_{ET}) and $\delta^{13}C$ of CO₂ from ecosystem respiration ($\delta^{13}C_{resp}$) by using Keeling plots. While technical improvement is still required in various aspects, our sampling system has two major advantages over other proposed techniques. First, it is cost effective since our system uses the existing structure of the profile system. Second, both CO₂ and H₂O can be sampled simultaneously so that net ecosystem exchange of H₂O and CO₂ can be partitioned at the same temporal resolution, which will improve our understanding of the coupling between water and carbon cycles in terrestrial ecosystems.

Key words : Multi-level profile system, Isotopes, Air sampling, H₂O, CO₂, Deciduous forest

I. 서 론

대기와 지표간의 에너지/물질 교환은 생지화학 순환과 기후변화과학 분야에서 가장 핵심적인 주제로 다루어지고 있다. 에너지/물질 교환 해석을 위한 관측 방

법 중 에디공분산 방법을 이용한 플럭스의 측정은 가장 광범위하게 이용되고 있는 첨단 기술로서 온실기체의 방출과 흡수에 관련된 육상생태계의 기능을 규명하는데 중요한 역할을 하고 있다. 안정동위원소를 활용한 연구는 생태계에서 순환되는 물과 탄소 등을 대상

* Corresponding Author : Dongho Lee
(dongho_lee@yonsei.ac.kr)

으로 발원과 변화과정을 추적하기 위한 목적으로 수행 되는데, 에디공분산 방법과 함께 이용되어 생태계 물질순환에 대한 과정 수준의 이해를 향상시키는데 기여하고 있다(e.g., Flanagan and Ehleringer, 1998). 안정동위원소가 가장 활발하게 이용되고 있는 분야는 수증기의 산소 및 수소 안정동위원소 조성을 이용한 증발산(ET)의 구성요소 구분(증산, 증발)과 이산화탄소의 탄소 안정동위원소 조성을 이용한 순생태계교환량(Net Ecosystem Exchange, NEE)의 구성요소인 총일차생산량(Gross Primary Production, GPP)과 생태계 호흡(Ecosystem Respiration, ER)으로의 구분이다(Yakir and Wang, 1996; Bowling *et al.*, 2001b; Williams *et al.*, 2004).

생태계에서 순환되는 이산화탄소의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비는 광합성, 호흡, 배경대기와의 혼합 등에 의해 변화한다. 식물의 광합성에는 상대적으로 가벼운 이산화탄소 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, 질량수 44)가 주로 이용되기 때문에 생성된 유기물은 낮은 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비를 갖게 되고 이러한 유기물이 이후 호흡에 의해 분해될 때 배경대기보다 낮은 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비를 갖는 이산화탄소를 방출한다. 이와 같은 탄소 안정동위원소 순환 특성은 NEE의 구성요소 구분, 토양의 뿌리호흡과 미생물 호흡의 구분, 이산화탄소 발원의 공간분포 추적 등에 광범위하게 이용되고 있다. 안정동위원소를 이용한 NEE의 구성요소(GPP, ER) 구분은 플럭스경도법(Flux Gradient Method; Yakir and Wang, 1996)과 Isoflux 방법(Bowling *et al.*, 2001; Ogée *et al.*, 2003)에 의해 주로 이루어지는데 두 방법 모두 이산화탄소 농도와 안정동위원소 조성 각각에 대해 두 개의 질량 및 동위원소 수지방정식을 수립하여 두 개의 미지수인 GPP와 ER의 해를 수학적으로 산출한다. 플럭스 경도법에서는 임의의 높이에서 기체(수증기, 이산화탄소)의 농도와 안정동위원소 조성을 동시에 관측하고 농도와 안정동위원소 조성에 대한 동위원소의 질량수지 관계를 수립함으로써 생태계의 GPP와 ER을 구분한다. 이 방법은 농경지와 같이 식생의 크기가 작은 경우에 적용 가능하지만 식생의 크기가 큰 산림의 경우에는 관측높이가 식생높이의 2~3배에 위치하여야 하고 이에 따라 필연적으로 플럭스 발자국의 불균질성이 수반되기 때문에 기술적인 문제로 적용이 어렵다. Isoflux 방법은 고속반응기기의 활용이 어려운 동위원소 관측의 단점을 극복하기 위해 이산화탄소 농도와 탄소 안정동위원소 조성

의 대표적인 상관관계를 Keeling plot을 이용하여 구하고 이를 에디공분산 플럭스 관측결과와 결합하여 동위원소 플럭스를 산출하는 방법이다. 산출된 동위원소 플럭스는 이산화탄소 플럭스와 함께 동위원소 질량수지에 기반한 NEE 구성요소 구분에 이용된다. Isoflux 방법의 문제점은 플럭스경도법과는 달리 이산화탄소의 농도 및 동위원소 조성의 큰 변화를 관측하기 힘들고 이에 따라 Keeling plot에 의한 이산화탄소 농도-동위원소 조성 상관관계의 불확실성이 커진다는 점이다. 이를 극복하기 위해 완화에디축적법(Relaxed Eddy Accumulation, REA)이 이용되기도 하는데 이는 이산화탄소의 에디공분산 플럭스값의 변화에 가장 큰 영향을 미치는 상승기류와 하강기류 요소만을 선택적으로 샘플링하는 방법으로 생태계의 영향(광합성, 호흡)과 배경대기의 영향을 극대화시킴으로써 농도 및 동위원소 조성의 보다 현저한 차이를 관측할 수 있고 나아가 Keeling plot의 불확실성을 감소시킬 수 있다(Bowling *et al.*, 1999).

식생과 대기 사이에 교환되는 수증기의 샘플링과 수소 및 산소 안정 동위원소 분석에 의한 증발/증산 구분은 Yakir and Wang(1996)의 선구적인 연구에 의해 그 가능성이 제기된 후 Wang and Yakir(2000), Yakir and da Sternberg(2000), Yepez *et al.*(2003) 그리고 Williams *et al.*(2004) 등에 의해 발전되어 왔다. 대기중의 수증기는 증발산에 의해 생성된 수증기와 배경대기의 수증기가 혼합되어 존재한다. 증발산은 다시 식물의 기공을 통해 일어나는 증산과 토양에서의 증발로 이루어진다. 따라서 동위원소를 이용한 수증기의 기원 분리는 먼저 배경대기의 수증기와 증발산에 의한 수증기를 구분하고 이후 증산과 증발에 의해 생성된 수증기를 구분하는 두 단계로 이루어진다. 동위원소를 이용한 방법은 각기 다른 기원에 의한 수증기의 절대량이 아니라 상대적인 비율을 산출하기 때문에 서로 다른 기원을 갖는 수증기의 동위원소 조성만이 필요한 정보가 된다. 배경대기의 수증기와 혼합된 증발산 기원 수증기의 안정동위원소 조성(δ_{ET})은 측정된 수증기의 동위원소 조성 δ_{T} 과 수증기농도의 역수와의 상관관계인 Keeling plot을 이용하여 구할 수 있다. 이후 증발산의 구성요소 구분은 다음의 식을 이용하여 산출한다(Yakir and da Sternberg, 2000).

$$F_T(\%) = \frac{(\delta_{\text{ET}} - \delta_g)}{(\delta_{\text{T}} - \delta_g)} \times 100$$

위식에서 F_T 는 전체 증발산 중 증산이 차지하는 비율을 의미하고, δ_{ET} , δ_E 그리고 δ_T 는 각각 증발산, 증발 그리고 증산에 의해 생성된 수증기의 안정동위원소 조성을 의미한다. δ_E 와 δ_T 는 토양수와 수액의 안정동위원소 분석을 통해 계산된다. 따라서 수증기 안정동위원소 조성을 이용한 증발산 구성요소 구분의 신뢰성은 수증기 시료채취와 동위원소 분석 과정의 정확성, 토양수와 수액의 안정동위원소 조성으로부터 토양증발과 증산에 의해 생성된 수증기의 안정동위원소 조성을 얼마나 실제에 가깝게 예측할 수 있는가에 의해 결정된다. 표준시료를 만들기 힘든 수증기의 특성 상 시료채취 방법의 신뢰도를 정확히 측정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 현재 사용되고 있는 방법에서는 다량의 수증기를 채취함으로써 채취과정에서의 불완전한 샘플링이나 메모리효과, 그리고 보관/운반 과정에서의 오염을 최소화하기 위한 노력을 기울여야 한다. 아울러, 수액을 통한 δ_T 산출의 불확실성 검증(Lai et al., 2006), 토양증발에 의해 생성된 수증기 안정동위원소 조성(δ_E) 산출방법의 검증(Yopez et al., 2005) 등이 연구방법의 신뢰성을 향상시키기 위해 시도되었다. 일반적으로 증발산 중 증산의 기여도는 사바나(~50% 내외)와 초지(20~60%)에서 낮게 나타나고 산림(60~100%)에서 상대적으로 높은 특성을 보인다(Moreira et al., 1997; Yopez et al., 2004, 2005; Tsujimura et al., 2007).

동위원소 분석을 위한 공기시료의 채취에는 플라스크를 이용한 방법이 가장 보편적으로 이용되어 왔다. 최근에는 Trace Gas Analyzer(TGA)나 Cavity Ring Down Spectroscopy(CRDS) 등의 고속반응 동위원소 분석기기를 이용한 야외에서의 안정동위원소 조성 직접 관측이 수행되고 있다(Bowling et al., 2003; Wahl et al., 2006). 기존의 플라스크를 이용한 시료채취에 비해 인력과 시간을 크게 절약하면서 동시에 연속적인 자료를 얻을 수 있어 비교적 고가임에도 불구하고 그 활용도가 점차 증가하고 있다. 이러한 고속반응 기기가 생태계 동위원소 순환과정의 보다 다양한 특성을 관찰할 수 있는 기회를 제공하고 있지만 상대적으로 큰 자료의 불확실성으로 인해 동위원소 조성의 미세한 변화를 관측하거나 이러한 자료를 이용하는 모형기반 연구는 아직도 플라스크 시료채취를 이용한 동위원소 자료에 크게 의존하고 있다(e.g., Rayner et al., 2008).

본 연구는 광릉 플렉스타워에 설치되어 운용중인 다중 수증기/이산화탄소 연직농도시스템(이하 프로파일시스템)을 활용한 공기 시료 채취와 그 신뢰성의 검증을 목적으로 수행되었다. 기존의 연구에서와는 달리 본 연구에서는 플라스크를 이용해 수증기와 이산화탄소를 동시에 채취하여 생태계 물/탄소 순환 과정을 상호 관련성의 맥락에서 이해하고자 하였다. 이를 위해 현재 타워 플렉스 관측이 수행되고 있는 국립광릉수목원의 활엽수림 지역에서 주/야간에 걸쳐 공기 시료를 채취하였고, 수증기의 수소 안정동위원소 조성 그리고 이산화탄소의 탄소 안정동위원소 조성을 분석하였다. 얻어진 동위원소 자료는 기존의 연구결과와 비교하여 신뢰성을 검증하였다.

II. 연구방법

2.1. 공기 시료 채취

기존의 연구에서 이용된 공기시료 채취시스템은 기본적으로 원하는 높이까지 연장된 튜브와 공기흐름을 발생시키는 진공펌프, 그리고 대기압 또는 대기압보다 높은 상태로 공기를 저장하는 플라스크로 이루어진다(e.g., Wofsy et al., 1988). 샘플링되는 공기의 이산화탄소 농도는 현장에서 또는 실험실에서 동위원소 분석이 전에 측정된다. 수증기는 극성분자로서 전하를 갖기 때문에 시료채취 과정에 기기에 흡착되는 경우가 많아 완전한 시료채취가 어렵고 기기로부터 memory effect가 발생하기 쉬운 이산화탄소의 경우보다 복잡한 과정을 거쳐 샘플링된다. 수증기 샘플링 방법의 기본원리는 기체의 어는점을 이용한 방식으로 공기를 구성하는 다른 기체(질소, 산소, 이산화탄소 등)에 비해 수증기의 어는점 온도가 높은 특성을 이용한다. 따라서 수증기 시료채취 장비의 기본 구조는 공기를 흡입하고 순환시키는 튜브와 진공펌프 그리고 공기 이동 경로상의 수증기 트랩으로 구성된다(e.g., Wang and Yakir, 2000). 수증기 트랩은 드라이아이스나 ‘에탄올+액화질소 혼합물’ 등을 이용해 온도를 -80°C 까지 낮춘 부분으로 이 부분을 통과할 때 수증기는 응결되어 잔류하고 다른 기체는 빠져 나가게 된다. 기존에 이용되는 수증기와 이산화탄소 샘플링 시스템은 원리와 구조적인 차이 때문에 서로 독립적으로 운영된다.

본 연구에서는 기존에 운용되고 있는 프로파일시스템을 이용하여 공기시료를 채취하였다. 프로파일시스

Fig. 1. A schematic diagram of the profile system. The box with broken lines indicates the modified part for air sampling.

템은 대기 중 임의의 높이에서의 기체 농도를 측정하는 기기로서 에디공분산 시스템에 의해 측정되는 플럭스량에 미치는 저류항(Storage term)의 영향과 군락 내부의 온도, 수증기 및 CO_2 와 같은 스칼라량의 분포 및 변화를 이해하고 정량화하기 위해 많이 이용되고 있다. 프로파일 시스템의 기본적인 구조는 샘플링시스템, 보정 및 기체유동 조절시스템(릴레이 드라이버), 폐회로 적외선기체분석기(Infrared Gas Analyzer, IRGA), 진공펌프 그리고 자료집록기로 구성된다(Yoo *et al.*, 2009, Fig. 1). 본 연구에서 이용된 시스템은 미국 Campbell 사에서 주문 제작된 것으로 광릉관측지의 플렉스타워(40m)에 설치되어 총 8 개층의 높이에서 수증기 및 이산화탄소 농도와 기온을 측정한다. 안정동위원소 분석시료 채취를 위하여 시스템의 구조를 일부 변경하였는데, 적외선 기체분석기를 통과한 공기가 진공펌프로 이동하는 튜브에 두 개의 T 자형 3방향 커넥터를 설치하고 각 커넥터에 추가 연결된 튜브에는 개폐식 밸브를 장착하였다. 아울러 두 개의 커넥터 사이의 튜브에 개폐식 밸브를 설치하여 평상시 농도측정 중에는 밸브를 열어 원래의 공기 흐름을 유지하고 시료 채취시에는 밸브를 닫아 공기가 플라스크로 흐르도록 하였다(Fig. 2a).

공기 샘플링은 2L 용량의 Pyrex glass 플라스크를 이용하였다. 플라스크의 상부에는 외경 6mm의 Pyrex glass 튜브 두 개를 연결해 공기가 드나드는 통로를 만들었고 튜브의 중간에는 각각 진공밸브를 설치하였다. 시료채취시에는 튜브를 프로파일시스템에 연결해 개폐식 밸브를 거쳐 T 자형 커넥터에 연결되도록 하였다(Fig. 2b). 시료채취에 이용된 플라스크는

(a)

(b)

Fig. 2. (a) A detailed configuration of the sampling flask and associated valves with arrows indicating the flow direction, (b) an on-site picture of the profile system with the sampling flask.

먼저 실험실의 진공추출라인을 이용하여 내부의 공기를 모두 제거한 후 진공상태에서 밸브를 닫아 밀폐시켰다. 이는 플라스크 내부의 공기에 의한 오염과 시료채취시의 평형도달시간을 줄이기 위해 시도되었다. 야외에서의 공기 시료채취는 (1) 대기압 조건하에서 프로파일 시스템의 보정, (2) 릴레이 드라이버의 수동전환 및 샘플링 높이 조정, (3) 플라스크 연결,

(4) 펌프차단 및 밸브 개폐, (5) 시료채취의 순서로 이루어진다.

2.1.1. 프로파일 시스템 보정

대기압 조건하에서 프로파일시스템 적외선기체분석기의 보정은 시료채취가 대기압 하에서 이루어지는 경우에 실시한다. 프로파일시스템은 수증기의 응결 및 튜브벽면과 기체와의 반응을 억제하기 위해 대기압보다 낮은 0.5 기압 하에서 작동되고 같은 압력하에서 적외선기체분석기의 보정이 이루어진다. 기체의 압력은 폐회로 적외선기체분석기에 의해 측정되는 기체의 농도에 영향을 미치기 때문에 시료채취 시 채취되는 공기내의 정확한 기체농도를 측정하기 위해서는 시료 측정 조건과 동일한 조건하에서 기기의 보정이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 충분한 양의 공기시료를 얻기 위해 대기압 하에서 시료채취를 실시하였다. 적외선기체분석기 보정에 대한 상세한 설명은 Yoo et al. (2009)에 제시되어 있다.

2.1.2. 릴레이 드라이버의 수동전환 및 샘플링 높이 조정

프로파일시스템의 농도 관측 높이 조정은 자료집록기의 프로그램에 의해 자동적으로 이루어진다. 공기 샘플링을 위해서는 이러한 높이 조정이 수동으로 이루어져야 하는데 릴레이드라이버의 수동전환은 프로파일시스템의 밸브개폐를 조절하는 SDM CD16AC 모듈을 수동의 위치로 전환함으로써 이루어진다. 수동 조작 모드에서는 원하는 샘플링 높이를 해당 높이를 지시하는 스위치의 조작으로 쉽게 선택할 수 있다.

2.1.3. 플라스크 연결

플라스크 연결은 Fig. 2a에서 두 개의 밸브(S1, S2)를 닫고 S3를 연 상태(평시 농도 측정 모드)에서 이루어진다. 연결 후 밸브 S1을 열어 플라스크의 6mm 튜브에 있는 공기가 프로파일시스템의 공기와 평형화 될 수 있도록 충분한 시간을 대기한다.

2.1.4. 펌프차단 및 밸브 개폐

펌프차단은 프로파일시스템내의 공기압을 대기압 상태로 높여주기 위해 실시한다. 시스템 내의 기체압력이 대기압에 도달하면 플라스크의 진공으로 인해 역방

Table 1. Concentrations of H₂O and CO₂ measured during the air sampling

Level(m)				
<Daytime>	H ₂ O(1)	H ₂ O(2)	CO ₂ (1)	CO ₂ (2)
0.1	15.9	15.4	403	395
1.0	14.8	14.2	392	392
4.0	14.7	14.4	392	392
7.4	13.9	14.1	391	390
12.2	14.0	13.6	390	389
17.9	13.6	13.4	390	388
30.0	12.5	13.9	389	388
40.0	13.3	12.4	390	389
<Nighttime>				
0.1	14.3	14.0	421	407
1.0	13.5	13.6	407	407
4.0	13.4	13.2	399	398
7.4	13.2	13.2	397	395
12.2	13.4	13.6	397	397
17.9	13.5	13.5	398	398
30.0	13.5	13.6	396	394
40.0	13.8	11.7	394	398

(1) Concentration measured at the beginning of each sampling

(2) Concentration measured at the end of each sampling

The unit for H₂O concentration is mmol mol⁻¹, and for CO₂ is mol mol⁻¹.

향의 공기흐름이 생기지 않도록 플라스크의 밸브(F1)를 열기 직전에 S3 밸브를 닫는다. 또한 밸브 F2는 닫힌 상태를 유지한다.

2.1.5. 시료채취

시료채취는 플라스크의 F1 진공밸브를 개방함으로써 이루어진다. 플라스크내의 진공에 의해 시스템내의 공기가 플라스크내로 이동하게 되는데 이는 순간적으로 시스템내의 기체압력이 감소하고 일정시간 후 다시 대기압에 도달하는 현상으로 나타난다. 채취되는 공기의 기체 농도는 F1 밸브의 개방 직전, 그리고 시스템이 대기압에 도달한 이후에 기록한다. 샘플링 후 F1 밸브를 먼저 닫고, S1을 닫은 후 S3를 연다. 이후 펌프를 가동해 시스템내부의 공기 흐름을 복원하고 플라스크를 시스템으로부터 분리한다.

본 연구를 위한 시료채취는 2006년 10월 10일 경기도 포천시 국립광물수목원 내 활엽수림에 설치된 플럭스 타워에서 실시되었다. 시료채취는 2회 실시되었

는데 주간시료는 13~15시 그리고 야간시료는 19~20시에 채취되었고 주/야간 모두 0.1, 1, 4, 7.4, 12.2, 17.9, 30, 40m의 8개 높이에서 각각 1개씩 채취되었다(총 16개의 시료 채취). 17.9m를 기준으로 그 이하는 군락내부에 해당되고 그 이상은 군락외부에 해당된다. 각 시료채취 시 시작(F1 진공밸브 개방)과 종료시의 이산화탄소 및 수증기 농도 그리고 대기 온도를 기록하였다(Table 1).

2.2. 수증기/이산화탄소 분리 및 동위원소 분석

이후 실험실의 진공 추출라인에서 어느점의 차이를 이용해 먼저 non-condensable gases(대기의 주성분인 질소와 산소 등)로부터 수증기+이산화탄소를 분리하였고 이후 순수한 이산화탄소와 수증기를 각각 분리하였다. non-condensable gases는 $\sim -180^{\circ}\text{C}$ 의 액화질소를 사용하여 수증기와 이산화탄소를 얼린 후 진공펌프를 이용해 제거하였다. 이와 같은 방법으로 공기로부터 분리된 수증기와 이산화탄소는 다시 $\sim -80^{\circ}\text{C}$ 의 에탄올+액화질소 혼합물을 이용해 먼저 수증기를 얼린 후 액화질소를 이용해 남아있는 이산화탄소를 얼려 두 기체를 분리하였다. 분리된 순수한 이산화탄소 기체는 6mm의 직경을 갖는 Pyrex tube에 밀봉된 후 질량분석기를 이용해 탄소동위원소 비($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)를 측정하였다. 수증기는 1mm 이하의 아연(Zn) 결정 $\sim 100\text{mg}$ 을 넣은 6mm Pyrex tube에 담아 밀봉하였다. 이후 약 450°C 에서 가열해 수증기의 수소를 H_2 상태로 환원시킨 후 질량분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer, IsoPrime 모델, Micromass Ltd., UK)를 이용해 수소 동위원소 비($^2\text{H}/^1\text{H}$)를 분석하였다. 분석결과는 탄소의 경우 VPDB 표준시료 그리고 수소는 VSMOW 표준시료로 표준화 한 δ 값(단위 ‰)으로 표현하였다. 안정동위원소 분석의 오차는 탄소의 경우 $\pm 0.1\%$ 이하 그리고 수소의 경우 $\pm 1\%$ 이하이다. 공기시료의 분리와 동위원소 분석은 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소 분석실험실에서 수행되었다.

플라스크에 저장된 공기시료는 대기와의 교환이나 저장용기와 반응에 의한 영향을 최소화하기 위해 가능한 신속하게 분석되어야 한다. 본 연구에 앞서 플라스크 저장 시료의 보관 가능기간을 알아보기 위해 동일한 표준시료를 여러 개의 플라스크에 저장한 후 약 48시간 후와 96시간 후에 이산화탄소를 분리하여 단계적으로 분석을 실시하였다. 분석결과($\delta^{13}\text{C}$)는 각각

-41.6‰과 -41.5‰이고 저장 용기기간의 차이는 $\pm 0.05\%$ 로 나타났다. 비교적 저장기간이나 용기기간의 차이에 따른 영향이 적게 나타나는 이유는 플라스크내의 공기가 대기압과 유사해 기체압력차이에 따른 유출 또는 유입의 영향을 최소화할 수 있었고, 용기의 용량이 2L로 상대적으로 크기 때문인 것으로 생각된다. 수증기의 경우 표준시료가 존재하지 않아 저장기간에 따른 동위원소 조성변화를 확인하지 못하였다.

2.3. Keeling plot 을 이용한 자료 해석

Keeling plot은 기원이 서로 다른 기체를 측정된 기체의 농도와 안정 동위원소 조성의 상관관계를 이용하여 구분하는 방법으로 생태계에서 순환되는 수증기 및 이산화탄소의 안정동위원소 조성 활용 연구에 광범위하게 이용되고 있다(e.g., Pataki *et al.*, 2003). 서로 다른 두 개의 기원으로부터 유래한 혼합기체의 동위원소 조성(a)과 농도의 역수($1/C$)를 각각 y와 x축으로 도시하면 직선의 혼합관계를 보인다(Fig. 3). 생태계에서 순환되는 이산화탄소의 경우를 예로 들면 생태계 호흡에 의해 방출되는 이산화탄소와 배경대기의 이산화탄소가 혼합되어 있는데 이들 두 기원의 상대적인 양에 따라 농도와 탄소 안정동위원소 조성이 다양하게 나타난다. 이때 선형회귀에 의해 구한 직선의 상관관계에서 y축에 가까워 질수록(농도가 증가할수록 즉, $1/C$ 이 0에 가까워 질수록) 배경대기의 영향이 매우 작아져 호흡으로부터 기원한 이산화탄소의 영향이 지배적임을 나타낸다. 수증기의 경우도 같은 방법으로 해석할 수 있는데 증발산(토양증발과 잎의 증산)에 의해 방출된 수증기와 배경대기의 수증기기간의 혼합에 의해 직선의 상관관계가 형성된다. 이와 같은 관계에서 y축

Fig. 3. An example of the Keeling plot. Refer to the text for detailed explanation.

의 절편은 농도 변화를 야기하는 주된 과정(즉, 생태계 호흡 또는 증발산)에 의해 생성되는 기체의 동위원소 조성(δ)을 지시한다. Keeling plot을 이용하기 위해서는 기체의 농도와 안정동위원소 조성의 정확한 측정이 필요하다. 특히, 측정된 기체농도의 변동폭이 클수록 보다 신뢰성 있는 상관관계가 얻어질 수 있기 때문에 시료채취 시 가장 현저한 농도와 동위원소 조성의 변화를 관측할 수 있는 위치와 시간을 선정하는 것이 중요하다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 수증기의 수소 동위원소 조성

수증기의 농도는 주간($15.6 \text{ mmol mol}^{-1}$ (0.1 m)~ $12.9 \text{ mmol mol}^{-1}$ (40m))과 야간($14.2 \text{ mmol mol}^{-1}$ (0.1 m)~ $12.8 \text{ mmol mol}^{-1}$ (40m)) 모두 시료 채취지점의 높이가 상승할수록 점진적으로 감소하는 경향을 보인다 (Fig. 4). 전술한 수증기 농도의 연직 분포를 2006년 10월의 평균적 분포와 비교하면 주간의 경우 40m를 제외하고 평균값보다 $0.5\sim 2.0 \text{ mmol mol}^{-1}$ 크고(지면에 가까울수록 차이가 커짐) 야간의 경우 40m를 제외한 나머지 높이에서 $0.5\sim 0.8 \text{ mmol mol}^{-1}$ 큰 값을 보인다 (HydroKorea Database, 미발표자료). 수증기 농도가 야간보다 주간에 더 높은 것은 증산의 경우 주간에만 일어나고 토양증발의 경우도 주간에 보다 활발하게 일어나기 때문이다. 주야간 수증기 농도의 절대값과 분포의 경우 현저한 차이는 관찰되지 않았지만 수소 안정동위원소 조성(δD)의 수직 분포에는 뚜렷한 차이를 보였다. 주간의 경우 고도가 높아질수록 δD 값이 -95‰ (0.1m)에서 -113‰ (40m)로 전반적으로 감소하였다. 반면 야간에는 불규칙하지만 -110‰ (0.1m)에서 -102‰ (40m)로 고도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 주간의 수증기 안정동위원소 조성이 고도에 따라 감소하는 현상은 농지에서 실시한 Yakir and Wang(1996)의 연구와 산림에서 실시한 Lai *et al.* (2006)의 연구에서도 관찰되었다. 특히 Lai *et al.* (2006)의 연구에서는 주간에 관찰되는 고도에 따른 수증기 안정동위원소 조성의 감소현상이 야간의 경우 역전되거나 차이가 없어지는 현상을 보고하였다. 즉, 야간에 나타나는 이와 같은 불규칙한 분포 양상은 수증기의 주 공급원인 증산과 토양증발이 현저하게 감소한

Fig. 4. Vertical profiles of (a) the concentration and (b) and δD of H₂O during daytime and nighttime.

상황에서 생태계 수증기 안정동위원소 조성이 바람의 방향이나 국지적인 기상현상에 의해 보다 크게 영향을 받고 있음을 시사하였다. 아울러, 군락내부에서 보다

Fig. 5. A Keeling plot determined from the measured concentration and δD of H_2O . Also shown is the intercept that represents δD of H_2O produced by evapotranspiration. r^2 is 0.62.

현저한 수증기 안정동위원소 조성의 변화가 관찰되는 것은 군락상부의 경우 보다 많은 높이(6개)에서 관측이 이루어져 보다 상세한 변화 경향을 관찰할 수 있고, 또한 군락 내에서 수증기의 혼합이 상대적으로 느리게 일어나 국부적인 수증기 기원의 영향이 현저하게 나타날 수 있기 때문이다.

Keeling plot 을 이용해 산출한 δD_{ET} 는 주간의 경우 $-45(\pm 22)\%$ 이다(Fig. 5). 증산이 일어나지 않고 토양증발의 양이 적은 야간에는 자료가 특정한 상관관계를 보이지 않는다. 상대적으로 큰 오차는 아래의 이산화탄소의 경우와 같이 농도 측정의 불확실성으로 인해 나타나는 것으로 사료된다. δD_{ET} 는 δD_T (증산에 의한 수증기의 수소동위원소 조성)와 δD_E (증발에 의한 수증기의 수소동위원소 조성)의 혼합에 의해 나타나는데, $\delta D_T \geq \delta D_{ET} \geq \delta D_E$ 의 관계를 보이고, 증산과 증발의 상대적인 기여도에 따라 절대값이 결정된다. δD_T 는 일반적으로 수액으로부터, δD_E 는 토양수에 대한 안정동위원소 분석에 의해 예측이 가능하다(e.g., Yopez *et al.*, 2003). 본 연구에서는 수액과 토양수에 대한 분석이 이루어지지 않아 Keeling plot에 의해 산출된 δD_{ET} 로부터 증발과 증산의 상대적인 기여도를 산출하는 것이 불가능하였다. 이러한 동위원소 조성분석은 군락이 완전히 또는 부분적으로 젖은 상태에서 적용할 경우, 증발과 증산의 상대적 기여도의 변화를 이해하는데 유용하게 사용할 수 있을 것이다. Kang *et*

Fig. 6. Vertical profiles of (a) the concentration and (b) and $\delta^{13}C$ of CO_2 during daytime and nighttime.

al.(2010)의 연구결과에 따르면, 광릉 활영수림의 경우 이렇게 군락이 젖어 있는 기간이 연간 56일이나 되며, 이 기간에는 증발산 메커니즘도 크게 달라짐을 보고하였다.

3.2. 이산화탄소의 탄소동위원소 조성

Fig. 6는 광릉의 플렉스타워 주변의 이산화탄소 농도와 탄소 동위원소 조성의 연직 변화를 나타내고 있다. 산림에서 이산화탄소 농도변화의 가장 중요한 요인은 토양으로부터 방출되는 이산화탄소로서 지면에 가까울수록 높은 함량을 보인다. 주간에 0.1m 높이에서 이산화탄소 농도가 $399\mu\text{mol mol}^{-1}$ 이고, 1m 이상의 높이에서는 $389\sim 392\mu\text{mol mol}^{-1}$ 의 비교적 일정한 값을 보인다. 야간에는 0.1m 높이에서 $413\mu\text{mol mol}^{-1}$, 1m에서 $407\mu\text{mol mol}^{-1}$, 1m 이상의 높이에서는 $398\sim 395\mu\text{mol mol}^{-1}$ 로 고도가 높아질수록 농도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 높이에 따른 이산화탄소 농도변화는 프로파일시스템에 의해 측정된 2006년 10월의 평균적인 관측결과와 유사하다 (HydroKorea Database, <http://www.hydrokorea.org>).

토양에서 방출되는 이산화탄소는 유기물의 분해(호흡)에 의해 발생되어 상대적으로 작은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖기 때문에 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 지면에 가까워질수록 작아지는 경향이 나타난다(e.g., Buchmann *et al.*, 2002). 주간에는 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $-10.6\text{‰}(0.1\text{m})\sim -10.2\text{‰}(40\text{m})$ 로 평균값은 $-10.4\pm 0.1\text{‰}$ 이고, 야간에는 $-10.9\text{‰}(0.1\text{m})\sim -10.5\text{‰}(40\text{m})$, 평균값 $-10.5\pm 0.2\text{‰}$ 이다. 야간의 경우 주간보다 $0.2\sim 0.3\text{‰}$ 작은 값을 보이는데, 군락하부인 4m와 7.4m에서 이 관계가 반대로 나타난다. 관측된 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 온대지역 산림 생태계에서 측정된 $\delta^{13}\text{C}$ 값($-8\sim -15\text{‰}$)의 범위에 해당된다

Fig. 7. Keeling plots determined from the measured concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂. Also shown is the intercept that represents carbon isotope composition of CO₂ produced by ecosystem respiration. r^2 is 0.93 and 0.92 for daytime and nighttime, respectively.

(e.g., Bowling *et al.*, 2001b; Ogée *et al.*, 2003). Keeling Plot을 적용하여 산출된 생태계 호흡 기원 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{resp}}$ 값(y-절편)은 각각 주간에는 $-26.3(\pm 6.9)\text{‰}$, 야간에 $-22.4(\pm 4.2)\text{‰}$ 로 온대지역의 산림에서 측정된 값들과 비교해 보았을 때 비슷하거나 다소 높은 값을 보인다(Fig. 7, Bowling *et al.*, 2002; Mortazavi *et al.*, 2005; Pypker *et al.*, 2007). 본 연구에서 나타나는 상대적으로 큰 오차는 채취된 플라스크 내 이산화탄소 농도의 불확실성에 기인한다(Table 1).

3.3. 문제점 및 개선방안

프로파일 시스템을 이용한 수증기와 이산화탄소 시료 동시 채취는 프로파일시스템의 최적화된 기체 유동 조절 기능과 농도측정 시스템으로 인해 경제적이고 신뢰성있는 연구방법으로 이용될 수 있다(e.g., Yoo *et al.*, 2009). 본 연구를 통해 나타난 가장 중요한 문제점은 플라스크내에 채취하는 공기시료의 정확한 기체 농도 측정과 관련된다. 프로파일시스템의 적외선기체 분석기는 신뢰성있는 기체농도를 제공할 수 있다. 그러나 진공상태의 플라스크를 시스템에 연결하여 공기시료를 채취할때 시스템내에서 일어나는 급격한 기체 압력 변화로 인해 정확한 기체농도 측정은 샘플링 시작 직전과 샘플링 종료 이후에 가능하다. 각 플라스크 당 약 3~4분의 시료 채취 시간이 소요되고 이 기간 중 기체의 농도 변화가 선형적이라는 가정하에 시료 채취 시작과 종료시에 측정된 농도의 평균값이 플라스크 내의 기체농도로 이용되었다. 산림 내 각 높이에서 기체농도의 변화는 샘플링 소요시간 정도의 짧은 시간 범위에서 비교적 일정한 값을 보인다. 그러나 토양의 영향을 가장 많이 받는 0.1~1m 높이의 경우 풍속의 변화 등에 의해 비교적 급격한 농도변화를 보일 수 있다(Table 1). 본 연구에서 얻어진 $\delta^{13}\text{C}_{\text{resp}}$ 와 $\delta\text{D}_{\text{ET}}$ 값의 큰 오차는 샘플링 기간 중 발생하는 농도변화를 정확히 반영하지 못하였기 때문에 발생한 것으로 추측된다. 이를 위한 해결책으로 (1) 현재의 시료 채취 방법의 부분적 개선, (2) 프로파일시스템의 조건을 변화시키지 않는 dynamic sampling, (3) 시료 채취 후 실험실에서의 기체농도 측정의 세 가지 방법을 고려해 볼 수 있다.

현재의 시료 채취 방법은 대기압하에서 보정된 기체 분석기를 통해 시작과 종료시의 기체농도를 측정한다. 기체분석기에서 측정되는 기체의 농도는 기체압에 따

라 달라지기 때문에 본 연구방법과 같이 기체압력의 변화가 수반되는 경우 정확한 기체농도의 측정이 어렵게 된다. 이 경우 표준시료를 이용해 기체압과 기체농도간의 상관관계를 규명할 경우 시료채취 시 일어나는 급격한 기체압 변화에서도 정확한 농도의 산출이 가능하다. 시료 채취 기간 중 일어나는 시간에 따른 기체농도와 기체압의 변화를 기록하고 이를 기체압-농도 관계를 이용하여 보정할 경우 현재의 방법을 유지한 상태에서 농도 측정의 불확실성을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

Dynamic sampling은 플라스크를 프로파일 시스템에 연결한 후 Fig. 2a의 S3 밸브를 닫고 S1, S2, F1, F2 밸브를 열어 기체분석기에서 농도가 측정된 공기가 플라스크를 통해 연속적으로 흐르게 한 후 일정한 시간 간격으로 플라스크를 제거해 공기 시료를 채취하는 방법이다. 진공펌프를 가동시킨 상태이기 때문에 프로파일시스템내의 조건이 기존의 농도관측 상태와 동일하게 유지된다. 따라서 샘플링 기간 동안의 기체농도 변화를 정확하게 측정할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이 경우 공기가 플라스크내를 연속적으로 통과하기 때문에 플라스크내의 평형도달 시간에 대한 정보가 필요하다. 아울러, 수증기의 경우 플라스크와 시스템간의 온도차가 존재할 경우 플라스크내에 흡착될 수 있고 memory effect의 영향이 크게 나타날 수 있다. 또한 플라스크내에서 수증기와 이산화탄소의 평형도달 시간이 다르게 나타날 수 있어 이에 대한 해결책이 필요하다.

실험실에서의 기체농도 측정은 이산화탄소의 경우에 수행되고 있으며 수증기는 일반적으로 샘플링과 동시에 현장에서 농도가 측정된다. 기존의 수증기 샘플링 방법이 수증기를 열려 다른 기체와 분리하는 방식으로 이루어졌음을 고려할 때 수증기의 경우 실험실에서의 측정이 불가능함을 알 수 있다. 실험실에서 이루어지는 플라스크 시료의 이산화탄소 농도 측정은, 소량의 플라스크 내 공기를 분리하여 적외선기체분석기를 이용해 농도를 분석하는 방법(Bowling *et al.*, 2001a), 질량분석기와 직접 연결된 기체크로마토그래피를 이용해 공기시료내의 이산화탄소 농도와 안정동위원소 조성을 연속적으로 측정하는 방법(Ferretti *et al.*, 2000), 질량분석기에 집록된 전체 이산화탄소의 신호(질량수 44와 45)를 농도로 환산하는 방법(Bowling *et al.*, 2001b) 등이 이용되고 있다. Ferretti *et al.*(2000)의 방법은 플라스크 시료의 오염을 최소화하면서 농도 측정과 동위

원소 조성 측정을 동시에 수행할 수 있는 편리하고 신뢰성있는 방법으로 볼 수 있다. 이 방법은 플라스크의 연결과 수증기 분리, 농도 측정, 동위원소 분석에 이르는 일련의 과정에 최적화된 기기의 구축이 필요하지만 보다 양질의 자료를 얻기 위해 향후 활용되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

생태계 물질순환의 해석에 중요한 도구로 이용되는 수증기와 이산화탄소의 안정동위원소 조성을 관측하기 위해 기존에 활용되고 있는 프로파일시스템을 부분 개조하여 공기 시료 채취 시스템을 구축하였다. 활용된 공기 시료 채취 시스템은 수증기와 이산화탄소의 동시 채취가 가능하여 물질순환과 탄소순환 과정을 동일한 시간적 해상도로 해석할 수 있는 장점이 있다. 시스템의 활용도를 검증하기 위해 국립광릉수목원 내 활엽수림 지역에 설치되어 있는 플럭스 타워에서 공기시료 채취와 안정동위원소 분석을 실시하였다. 수증기의 수소 동위원소 조성과 이산화탄소의 탄소 안정동위원소 조성은 산림에서 관찰되는 전형적인 높이에 따른 변화 양상을 보여준다. Keeling plot을 이용해 얻어진 δD_{ET} 와 $\delta^{13}C_{resp}$ 는 농도 측정의 불확실성으로 인해 상대적으로 큰 오차를 보인다. 공기 시료 채취 시 발생하는 기체농도 측정의 어려움은 현재 사용되는 방법의 개선과 실험실에서의 정확한 농도 측정에 의해 해결될 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서 소개한 공기 시료 채취 방법은 기체농도 측정방법의 개선이 이루어질 경우 경제적이면서 안정적인 방법으로 생태계 기원 수증기와 이산화탄소의 신뢰성있는 안정동위원소 조성을 제공해 줄 수 있다. 아울러, 수증기와 이산화탄소의 안정동위원소 조성에 기반한 생태계 물/탄소 순환의 상호 관련성 해석을 위한 기초적인 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

적 요

다중 수증기/이산화탄소 연작농도시스템(이하 프로파일시스템)은 에디공분산 방법에 의해 측정된 에너지 및 물질 플럭스에 대한 저류항 및 이류의 영향을 정량화하기 위해 광범위하게 이용되고 있다. 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 프로파일시스템의 용도를 보

다 확장하여 안정동위원소 분석을 위한 공기시료 채취에 활용하였다. 프로파일시스템에서 기체농도 측정에 이용되는 적외선기체분석기의 유출부에 2L 용량의 진공 플라스크를 연결하여 수증기와 이산화탄소의 농도가 측정된 공기시료가 채취되도록 개조하였다. 이 방법의 적용성을 검증하기 위하여 광릉 활엽수림 내에 설치되어 있는 플렉스타워에서 8개의 높이(0.1~40m)로부터 공기시료를 채취하였다. 플라스크에 채취된 공기시료로부터 실험실에서 진공추출라인을 이용하여 순수한 수증기와 이산화탄소가 분리되었고, 질량분석기를 이용하여 수증기의 수소 안정동위원소 조성 그리고 이산화탄소의 탄소 안정동위원소 조성을 각각 측정하였다. 이와 같은 방법으로 얻어진 자료를 이용하여 산림 내 수증기의 수소 안정동위원소 조성, 이산화탄소의 탄소 안정동위원소 조성의 수직적 분포를 확인하였고, 아울러 Keeling plot 을 적용하여 증발산된 수증기의 수소 동위원소 조성 및 생태계 호흡에 의해 발생된 이산화탄소의 탄소동위원소 조성을 산출하였다. 비록 현단계에서 여러 가지 기술적인 개선점이 존재하지만, 본 연구에서 이용한 방법은 기존에 활용되고 있는 방법과 비교하여 두 가지 장점이다. 첫째, 이 방법은 기존에 운용되고 있는 프로파일 시스템의 구조를 그대로 활용함으로써 상대적으로 저비용으로 이용이 가능하다. 둘째, 수증기와 이산화탄소의 동시 시료채취와 동위원소 분석이 가능하여 증발산 및 순생태교환량 구성요소의 구분이 동일한 시간적 해상도로 이루어질 수 있다. 이러한 결과는 생태계 물과 탄소 순환 과정의 상호 관련성에 대한 보다 향상된 이해를 위한 기본 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비지원(과제번호: 1-8-3), 산림과학원의 장기생태연구 및 산림생태계 감시 프로젝트, 한국연구재단의 CarboEastAsia A3 Foresight 프로그램 및 환경부의 “차세대 핵심 환경기술 개발사업(Eco-Technopia 21 Project)”에 의하여 지원되었다.

REFERENCES

Bowling, D. R., C. S. Cook, and J. R. Ehleringer, 2001a:

- Technique to measure CO₂ mixing ratio in small flasks with a bellows/IRGA system. *Agricultural and Forest Meteorology* **109**, 61-65.
- Bowling, D. R., A. C. Delany, A. A. Turnipseed, D. D. Baldocchi, and R. K. Monson, 1999: Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts. *Journal of Geophysical Research*, **104**(D8), 9121-9133.
- Bowling, D. R., N. G. McDowell, B. J. Bond, B. E. Law, and J. R. Ehleringer, 2002: ¹³C content of ecosystem respiration is linked to precipitation and vapor pressure deficit. *Oecologia* **131**, 113-124. DOI : 10.1007/s00442-001-0851-y
- Bowling, D. R., S. D. Sargent, B. D. Tanner, and J. R. Ehleringer, 2003: Tunable diode laser absorption spectroscopy for stable isotope studies of ecosystem-atmosphere CO₂ exchange. *Agricultural and Forest Meteorology* **118**, 1-19.
- Bowling, D. R., P. P. Tans and R. K. Monson, 2001b: Partitioning net ecosystem carbon exchange with isotopic fluxes of CO₂. *Global Change Biology* **7**, 127-145.
- Buchmann, N., Brooks, J. R., and Ehleringer, J. R., 2002. Predicting daytime carbon isotope ratios of atmospheric CO₂ within forest canopies. *Functional Ecology* **16**, 49-57.
- Ferretti, D. F., D. C. Lowe, R. J. Martin, and G. W. Brasilsford, 2000: A new gas chromatograph-isotope ratio mass spectrometry technique for high-precision, N₂O-free analysis of δ¹³C and δ¹⁸O in atmospheric CO₂ from small air samples. *Journal of Geophysical Research* **105**(D5), 6709-6718.
- Flanagan, L. B., and J. R. Ehleringer, 1998: Ecosystem-atmosphere CO₂ exchange: interpreting signals of change using stable isotope ratios. *Tree* **13**(1), 10-14.
- Kang, M., H. Kwon, J. H. Cheon, and J. Kim, 2010: On estimating wet canopy evaporation from deciduous and coniferous forests in Asian monsoon climate. *Journal of Hydrometeorology* (in review).
- Lai, C.-T., J. R. Ehleringer, B. J. Bond, and K. T. Paw U, 2006: Contributions of evaporation, isotopic non-steady state transpiration and atmospheric mixing on the δ¹⁸O of water vapour in Pacific Northwest coniferous forests. *Plant, Cell and Environment* **29**, 77-94.
- Mortazavi, B., J. P. Chanton, J. L. Prater, A. C. Oishi, R. Oren, and G. Katul, 2005: Temporal variability in ¹³C of respired CO₂ in a pine and a hardwood forest subject to similar climatic conditions. *Oecologia* **142**, 57-69. DOI : 10.1007/s00442-004-1692-2.
- Ogée, J., P. Peylin, P. Ciais, T. Bariac, Y. Brunet, P. Berbigier, C. Roche, P. Richard, G. Bardoux, and J.-M. Bonnefond, 2003: Partitioning net ecosystem carbon exchange into net assimilation and respiration using ¹³CO₂ measurements: A cost-effective sampling strategy. *Global Biogeochemical*

- Cycles* 17(2), 1070. DOI : 10.1029/2002GB001995.
- Pataki, D. E., J. R. Ehleringer, L. B. Flanagan, D. Yakir, D. R. Bowling, C. J. Still, N. Buchmann, J. O. Kaplan, and J. A. Berry, 2003: The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Global Biogeochemical Cycles* 17(1), 1022. DOI: 10.1029/2001GB001850.
- Pytker, T. G., M. H. Unsworth, A. C. Mix, W. Rugh, T. Ocheltree, K. Alstad, and B. J. Bond, 2007: Using nocturnal cold air drainage flow to monitor ecosystem processes in complex terrain. *Ecological Applications* 17(3), 702-714.
- Rayner, P. J., R. M. Law, C. E. Allison, R. J. Francey, C. M. Trudinger, and C. Pickett-Heaps, 2008: Interannual variability of the global carbon cycle (1992-2005) inferred by inversion of atmospheric CO₂ and ¹³C_{CO2} measurements. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB3008. DOI : 10.1029/2007GB003068.
- Wahl, E., B. Fidiric, C. Rella, S. Koulikov, B. Kharlamov, S. Tan, A. Kachanov, B. Richman, E. Crosson, B. Paldus, S. Kalaskar, and D. Bowling, 2006: Applications of cavity ring-down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of ¹³C/¹²C in carbon dioxide. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 42(1), 21-35.
- Wang, X., and D. Yakir, 2000: Using stable isotopes of water in evaporation studies. *Hydrological Processes* 14, 1407-1421.
- Williams, D. G., W. Cable, K. Hultine, J. C. B. Hoedjes, E. A. Yopez, V. Simonneaux, S. Er-Raki, G. Boulet, H. A. R. de Bruin, A. Chehbouni, O. K. Hartogensis, and F. Timouk, 2004: Evapotranspiration components determined by stable isotope, sap flow and eddy covariance techniques. *Agricultural and Forest Meteorology* 125, 241-258.
- Wofsy, S. C., R. C. Harriss, and W. A. Kaplan, 1988: Carbon dioxide in the atmosphere over the Amazon basin. *Journal of Geophysical Research* 93, 1377-1388.
- Yakir, D., and X. Wang, 1996: Fluxes of CO₂ and water between terrestrial vegetation and the atmosphere estimated from isotope measurements. *Nature* 380, 515-517.
- Yopez, E. A., D. G. Williams, R. L. Scott, and G. Lin, 2003: Partitioning overstory and understory evapotranspiration in a semiarid savanna woodland from the isotopic composition of water vapor. *Agricultural and Forest Meteorology* 119, 53-68.
- Yoo, J., Lee, D., Hong, J. and Kim, J., 2009: Principles and Applications of Multi-Level H₂O/CO₂ Profile Measurement System. *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* 11(1), 27-38 (in Korean with English abstract). [http://www.hydrokorea.org/\(2010. 8. 25\)](http://www.hydrokorea.org/(2010. 8. 25))