

Note

수증기 동위원소 측정을 위한 저온채집법에 대한 연구

김송이^{1,2} · 한영철² · 허순도² · 이정훈^{1*}

¹이화여자대학교 사범대학 과학교육과
(03760) 서울특별시 서대문구 이화여대길 52

²한국해양과학기술원 부설 극지연구소 극지고환경연구부
(21990) 인천광역시 연수구 송도미래로 26

Applications of Cryogenic Method to Water Vapor Sampling from Ambient Air for Isotopes Analysis

Songyi Kim^{1,2}, Yeongcheol Han², Soon-Do Hur², and Jeonghoon Lee^{1*}

¹Department of Science Education, College of Education, Ewha Womans University
Seoul 03760, Korea

²Division of Paleoenvironment, Korea Polar Research Institute, KIOST
Incheon 21990, Korea

Abstract : Stable water vapor isotopes have been utilized as a tracer for studying atmospheric global circulations, climate change and paleoclimate with ice cores. Recently, since laser spectroscopy has been available, water vapor isotopes can be measured more precisely and continuously. Studies of water vapor isotopes have been conducted over the world, but it is the early stage in south Korea. For vapor isotopes study, a cryogenic sampling device for water vapor isotopes has been developed. The cryogenic sampling device consists of the dewar bottle, filled with extremely low temperature material and impinger connected with a vacuum pump. Impinger stays put in the dewar bottle to change the water vapor which passes through the inside of impinger into the solid phase as ice. The fact that water vapor has not sampled completely leads to isotopic fractionation in the impinger. To minimize the isotopic fractionation during sampling water vapor, we have tested the method using a serial connection with two sets of impinger device in the laboratory. We trapped 98.02% of water vapor in the first trap and the isotopic difference of the trapped water vapor between two impinger were about 20‰ and 6‰ for hydrogen and oxygen, respectively. Considering the amount of water vapor trapped in each impinger, the isotopic differences for hydrogen and oxygen were 0.33‰ and 0.06‰, respectively, which is significantly smaller than the precision of isotopic measurements. This work can conclude that there is no significant fractionation during water vapor trapping.

Key words : water stable isotope, cryogenic sampling device, serial connection, cross-validation

1. 서 론

안정동위원소는 환경지시자로서 지하수 기원이나 지하

수 함양 과정, 지·화학 반응, 반응속도의 추적자(tracer)로 사용되어 왔다. 안정동위원소를 환경지시자로 사용하는 이유는 물리·화학변화에서 동위원소 분별작용(isotope fractionation)이 발생하기 때문이다. 물 안정동위원소의 경우 물은 외부의 열과 압력에 따라 상이 변화하는 증발, 응

*Corresponding author. E-mail : jeonghoon.d.lee@gmail.com

축, 용해 등의 물리 변화를 겪게 된다. 가령 바다에서 태양 에너지를 받아 물이 증발하게 된다면 무거운 동위원소($H_2^{18}O$, HDO)와 가벼운 동위원소(H_2O)의 수증기압 차이에 의해 무거운 동위원소($H_2^{18}O$, HDO)는 상대적으로 해수에 더 존재하고, 가벼운 동위원소(H_2O)는 수증기에 더 존재한다. 이러한 동위원소 분별작용은 지구의 물이 지구계(earth system)를 순환을 하면서 물리적 과정을 거칠 때마다 발생한다. 물 안정동위원소를 활용한 연구는 1950년대 후반부터 Dansgaard (1954) 연구를 시작으로 물 순환 연구에 사용되어 왔다(Craig et al. 1965; Hübner et al. 1979; Lee et al. 2011; Lee et al. 2013a).

수증기 안정동위원소는 특정 지역에서 기단의 기원을 추적하거나 수증기의 혼합 과정이나 대기 경계층 형성을 이해하는데 사용되어 왔다(Craig and Gordon 1965; Lawrence and Gedzelman 1996; Lawrence et al. 2004; Worden et al. 2007; Delattre et al. 2015; Lee et al. 2015). Lee et al. (2011)에서는 적도 해양에서 발생하는 구름의 종류에 따른 수증기동위원소를 분석하고 이를 해석하였다. Galewsky et al. (2007)는 하와이 마우나 키아에서 해양기원의 수증기 동위원소를 분석하여 대규모의 대기 활동 모델의 불확실성에 대한 보고한 바 있다. 또한 액상의 물이나 얼음의 안정동위원소를 이용한 지하수 충전 메커니즘 연구나 증발산(evapotranspiration), 고기후(paleoclimate) 연구에서도 수증기 안정동위원소는 사용된다(Yakir and Sternberg 2000; Lai et al. 2006; Griffs et al. 2011). 예를 들어, 극지역에서는 수증기 안정동위원소를 지속적으로 관찰하고 이를 바탕으로 수분의 이동경로나 기단의 기원 추적 연구하여 그 지역의 물순환을 이해하고자 하였다(Steen-Larsen et al. 2013, 2014). 모니터링 데이터와 주상 눈시료를 비교하여 눈이 쌓일 때 수증기의 확산이나 눈과의 동위원소 평형작용으로 눈 시료의 동위원소 값의 변화가 생길 수 있음을 지적하였다(Landais et al. 2012).

수증기 안정동위원소 비를 측정하는 방법에는 저온채집 방법으로 포집한 수증기를 동위원소 분석기기로 조성을 구하거나, 레이저 분광기기를 이용하여 수증기를 기기로 빨아들여 동위원소 조성을 구하거나, 마지막으로 위성에서 적외선 영역대를 측정하여 대기의 수증기 농도 및 수증기 동위원소 비에 따라 달라지는 스펙트럼을 측정하여 조성을 얻는 방법이 있다(Worden et al. 2011; Lee et al. 2013b, 2015) 저온 채집 방법은 단열 병에 저온물질을 넣어 저온 환경을 만든 다음 대기 중의 수증기를 펌프로 빨아들여 수증기의 상을 변화시켜 포집하는 방법이다. 수증기 안정동위원소 연구를 하는데 가장 오랫동안 사용되어 왔으며 현재에도 많이 사용되는 방법이다. 포집한 동위원소 조성은 포집되는 시간의 평균 동위원소 조성이라는 시

간적 한계가 있지만 지표면 부근에서 수증기 안정동위원소를 정확하게 포집할 수 있는 방법이다. 저온 채집 방법은 이동하면서 분석을 하거나 레이저 분광기 이용이 어려운 곳에서 유용하게 사용될 수 있다. 또한 저온 채집 방법은 인공위성 데이터의 불확실성이 높아지는 극지역에서 사용될 수 있다(Worden et al. 2007).

이번 연구에서 사용한 저온 채집 장치는 저온 채집 원리에 착안해 만들었다. 수증기를 얼음으로 상 변화를 시키는 과정에서 임핀저 안에 들어온 모든 수증기가 고체상인 얼음이 되지 않는다면 선택적으로 무거운 동위원소만 포집되어 분별작용이 생기게 된다. 따라서 포집율을 확인한다면 저온 채집 장치에서 분별작용의 유무를 확인할 수 있다. 따라서 두 개의 임핀저를 연결하여 연달아 수증기를 포집하는 직렬 연결 실험을 하였다. 그리하여 분별작용의 영향을 알아보고 향후 저온 채집 장치의 현장 적용성을 높여 수증기를 관련된 연구에 적용할 수 있게 하였다. 또한 물 안정동위원소 측정기기로 지난 50년간 쓰여 왔던 동위원소 질량 분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry; IRMS)와 최근 분석기술의 발전으로 개발된 레이저를 이용한 적외선 흡광법(Isotope Ratio Infrared Spectroscopy; IRIS) 중 WS-CRDS(Wavelength Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy) 방식의 Picarro사의 기기 간의 수증기 동위원소 조성을 비교하고자 하였다.

2. 실험 방법

저온 채집 장치(cryogenic sampling device)

저온 채집 장치는 저온물질로 채워진 단열병(dewar bottle)안에 진공펌프에 연결된 임핀저(impinger)를 넣어 임핀저 내부를 통과하는 대기 중의 수증기를 고체상으로 바꾸어 수증기를 채집하는 장치이다(Fig. 1). 저온물질로는 주로 드라이아이스(dry ice)와 에탄올(ethanol)의 혼합액(약 $-80^{\circ}C$)이 사용되어왔다. 이 혼합액에는 저온 상태를 유지하기 위해 드라이아이스를 간헐적으로 넣는데 시간이 지나면 혼합액은 점성이 생겨 야외실험에서 폐기 처리나 장시간 포집 실험에 용이하지 않다. 따라서 극저온 물질이면서 장시간 포집 실험이 가능한 액체 질소를 넣어 실험을 수행하였다. Schoch-Fischer et al. (1983)는 0.5 L/min의 일정한 펌프 유량(flow rate)과 $-40^{\circ}C$ 부터 $-80^{\circ}C$ 까지 온도 변화에 따라 수증기 안정동위원소 분별작용 실험을 하여 온도가 낮을수록 분별작용이 잘 일어나지 않는 것을 확인하였다. 따라서 야외 필드에서 채집 실험을 할 때 수월한 저온 환경을 만들기 위해 본 연구의 저온 채집 장치는 액체질소를 사용하여 극저온에 가까운 환경(약 $-173^{\circ}C$)을 조성하였다. 본 연구에서는 액체 질소를 사용하여 드라이아이스와 에탄올의 혼합액보다 장기간 사

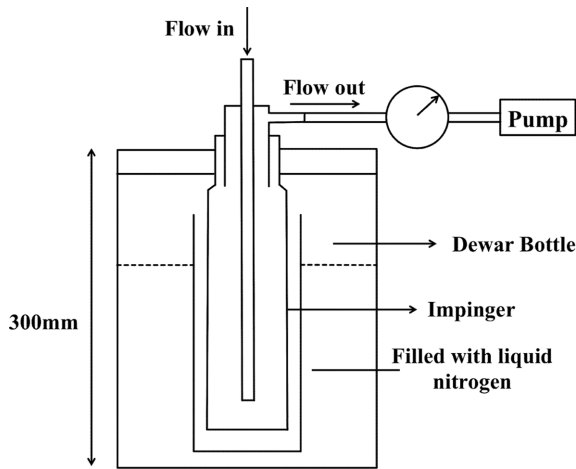


Fig. 1. A schematic diagram of cryogenic sampling device

용이 가능해졌고 저온 물질 충전과 실험 후 처리가 용이하게 되었다(Fig. 1). 그러나 액체 질소의 사용으로 임핀저 내부가 극저온에 가까운 환경이 조성되면서 수증기뿐만 아니라 끓는점이 -183°C 인 액체 산소가 포집되었다. 이는 Srivastava et al. (2015)에서는 다른 저온 환경(약 -153°C)에 놓아 액체 산소를 기화시키는 경우도 있지만 그럴 경우 수증기가 승화되는 조건이 형성되기 때문에 중간에 폴리프로필렌 재질의 병을 사이에 놓아 임핀저에서 액체 산소가 생기지 않게 하였다. 대기를 빨아드리는 펌프의 유량(flow rate)은 1 L/min으로 하였다.

수증기 채집이 끝난 후 파라핀 필름으로 임핀저를 밀봉한 다음 오븐(약 47°C)에 두어 고체상인 수증기를 액체상의 녹은 물로 채집하였다. 채집 이후 분석 전까지 바이알(vial)에 시료를 넣어 분석 직전까지 냉장 보관하였다. 수소와 산소 동위원소 분석은 한국해양과학기술원 부설 극지연구소에서 IRIS 중 WS-CRDS 방식으로 개발된 Picarro사의 L2130-i를 사용하여 분석하였다. IRIS는 동위원소 체에 따른 흡광 정도로 동위원소 비를 측정하여 분석하는 방법으로 근적외선 영역인 파장 $2.73\ \mu\text{m}$ 와 $1.39\ \mu\text{m}$ 에서 흡광선이 레이저 주파수 $1\ \text{cm}^{-1}$ 범위 안에 각각 존재하여 물 동위원소 조성을 측정하는 방법이다(Jung et al. 2013). 시료에 대한 수소와 산소 동위원소 측정값은 아래의 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$\delta (\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{VSMOW}}}{R_{\text{VSMOW}}} \times 1000 \quad (1)$$

여기서 R_{sample} 는 포집한 샘플의 동위원소 비인 D/H 또는 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 이고 R_{VSMOW} 의 VSMOW는 Vienna Standard Mean Ocean Water로 국제표준시료의 동위원소 비이다. 또한 분석된 δ 값은 표준물질인 VSMOW, GISP(Greenland Ice Sheet Project), SLAP(Standard Light Antarctic Precipitation)

의 표준 값과 분석 값의 보정 곡선을 통해 보정되었다.

직렬연결실험(series connection measurement)

대기 중의 수증기를 손실없이 채집하기 위하여 위와 같은 장치를 설계하여도 수증기를 100% 채집하기는 어렵다. 이전 연구에서는 대기 중의 수증기가 들어와 임핀저에 채집이 될 때 수증기가 100% 채집되는지 확인하기 위하여 임핀저를 추가로 연결하여 확인하였다(Srivastava et al. 2015; Yu et al. 2015). 그러나 매번 야외에서 추가 임핀저를 준비하고 추가 임핀저에서 채집되는 수증기의 양을 확인하기는 쉽지 않다. 따라서 추가 임핀저에서 채집되는 수증기의 질량과 동위원소 조성을 확인하여 어느 정도 분별작용이 일어났는지 확인하여 추가 임핀저 없이 사용할 수 있는가를 확인하였다. 액화 질소를 넣은 단열병에 임핀저를 넣고 임핀저 사이(in-out을 연결)를 실리콘 튜빙으로 연결하였다. 한 임핀저는 외부 공기를 흡입하는 입구와 연결하고 다른 임핀저는 펌프와 연결하여 한 개의 펌프로 첫 번째 임핀저에서 1차 채집이 되고 두 번째 임핀저에서 2차 채집이 되게 실험을 수행하였다(Fig. 2). 그리고 두 임핀저가 접촉하는 단열병에는 같은 양의 액체 질소를 넣어 동일한 환경을 조성하였다.

동위원소질량분석기기와 적외선분광기기의 교차 검증

지난 반세기동안 물 안정동위원소 분석을 위해 동위원소 질량 분석기(IRMS)가 사용되었다. IRMS는 동위원소 간의 질량 차를 분석하여 동위원소 상대비를 측정하는 장치로 국내에서는 1990년 초 기초과학지원연구원에 도입되어 대학과 연구소를 중심으로 운영되고 있다(Lee and Lee

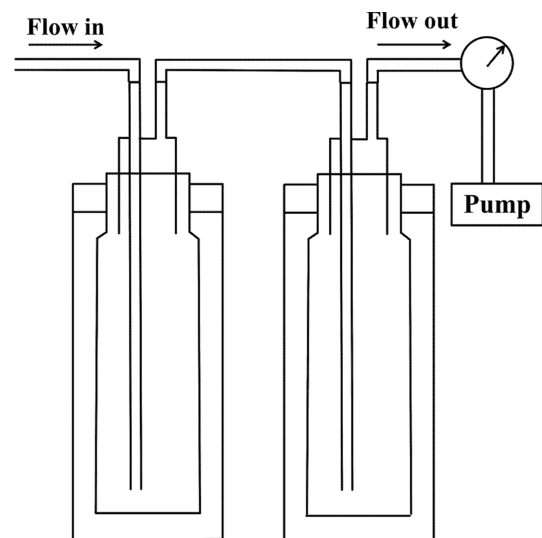


Fig. 2. A schematic diagram of serial connection of cryogenic sampler

1996; Jung et al. 2013). IRMS를 사용하게 되면 물 안정 동위원소 분석을 위하여 전처리가 요구된다. 또한, 기기의 고진동 및 전기적 안정성이 수반되어야 하며, 유지 및 관리를 위하여 전문 인력이 필요로 하다(Jung et al. 2013). 이런 IRMS의 제한점을 극복하고자 개발된 IRIS는 비교적 경제적이며 운영이 용이하다(Gupta et al. 2009). 또한 현장에서 IRMS에 비해 상대적으로 용이하게 분석할 수 있다는 장점이 있다. 두 기기가 분석하는 방법이 다르고 향후 IRIS 방식을 도입하여 분석하기 위하여 기기간의 교차 검증은 필수적이다. 따라서 두 기기를 사용하여 수증기 안정동위원소 값의 차이를 보고자 한다. 시료는 습도와 온도가 높은 여름철에 긴 시간 채집하여 두 기기를 분석할 수 있는 양으로 5 mL 이상 포집하였다. 각각의 시료의 분석은 IRMS의 경우 한국기초과학지원연구원에서 분석을 하였고 WS-CRDS의 경우 극지연구소에서 분석을 하였다. IRMS의 기기 재현성(precision)은 각각 수소, 산소 $\pm 1\%$, $\pm 0.1\%$ 이고(Lee and Kim 2007), WS-CRDS의 기기의 재현성은 수소와 산소 동위원소 각각 1% 이하, 0.2% 이하이다.

3. 결과 및 논의

직렬연결 실험

2015년 7월 극지연구소에서 수증기 동위원소 분별작용을 확인하기 위하여 저온채집방법을 활용한 직렬연결실험을 수행하였다. 직렬연결 실험의 결과는 Table 1에 정리하였다. 첫 번째 실험에서 첫 번째 임핀저를 통과한 수증기를 채집하고 분석하였을 때 수소와 산소 동위원소 조성은 각각 -92.09% 와 -12.97% 였다. 두 번째 임핀저를 통과

한 수증기의 수소와 산소 동위원소 값은 각각 -114.55% 와 -18.91% 였다. 첫 번째 임핀저에 포집된 수증기의 질량은 4.96 g로 회수율은 98.02%였다. 두 번째 임핀저에 포집된 수증기의 질량은 0.10 g로 회수율은 1.98%이었다.

실험을 통해 첫 번째 임핀저에서 포집된 수증기의 회수율은 98.02%로 높은 회수율을 보인다. 첫 번째 임핀저와 두 번째 임핀저의 수증기 안정동위원소 조성의 차는 수소와 산소 각각 약 20%과 6%이다. 회수율을 고려하여 총 동위원소 조성을 구하여 첫 번째 임핀저에서의 동위원소 조성과의 비교하면 두 값의 차이는 수소, 산소 각각 0.33%과 0.06%가 된다. 이는 물 안정동위원소 분석기기가 가지는 오차범위와도 크게 차이가 나지 않기 때문에 회수율의 차이로 인한 동위원소분별작용은 고려하지 않아도 될 것으로 판단된다. 그로 인하여 향후 이루어질 수증기 채집 실험에서 임핀저를 추가로 연결할 필요가 없이 하나의 임핀저로 채집 실험을 수행하여도 크게 오차가 발생하지 않을 것으로 판단된다.

동위원소질량분석기와 적외선분광기기의 교차 검증

대기 중의 수증기를 저온 채집 장치를 이용하여 채집한 후 IRIS 방법의 WS-CRDS와 IRMS를 이용하여 분석한 수증기 동위원소 값은 Table 2에 나타내었고 두 기기 간의 상관관계를 보기 위하여 선형회귀분석을 하였다(Fig. 3). 수소 동위원소 값의 차이 최댓값은 5.4%이고, 산소 동위원소의 값의 차이 최댓값은 0.1%이다.

교차 검증 실험을 통해 두 기기 간의 선형 회귀 곡선을 Fig. 3에 도식하였다. δD , $\delta^{18}O$ 를 각각 IRMS를 이용하여 분석한 값에 대한 IRIS를 이용하여 분석한 값으로 구획하였다. 각기 다른 시료 4개로 분석하였을 때 IRMS에 분석

Table 1. The isotopic values and mass of the two vapor samples collected with the series connection

07/17	δD (‰)		$\delta^{18}O$ (‰)		d-value		Mass (g)	Mass (%)
	Average	sd	Average	sd	Average	sd		
Im ₁ *	-92.09	0.08	-12.97	0.03	11.66	0.23	4.96	98.02
Im ₂ **	-114.55	0.10	-18.81	0.04	35.96	0.30	0.10	1.98
Im ₁₊₂ ***	-92.36	.	-13.06	.	.	.	5.07	100

* A sample collected in primary connection

** A sample collected in secondary connection

*** Weighted mean of primary and secondary connection

Table 2. The isotopic values of vapor analyzed with IRIS and IRMS

δD_{IRIS} (‰)	δD_{IRMS} (‰)	$\delta D_{IRIS} - \delta D_{IRMS}$	$\delta^{18}O_{IRIS}$ (‰)	$\delta^{18}O_{IRMS}$ (‰)	$\delta^{18}O_{IRIS} - \delta^{18}O_{IRMS}$
-89.3	-83.9	5.4	-16.6	-16.5	0.1
-93.6	-91.7	1.9	-16.5	-16.4	0.1
-105.5	-103.3	2.2	-18.9	-18.8	0.1
-78.5	-77.5	1	-15.4	-15.3	0.1

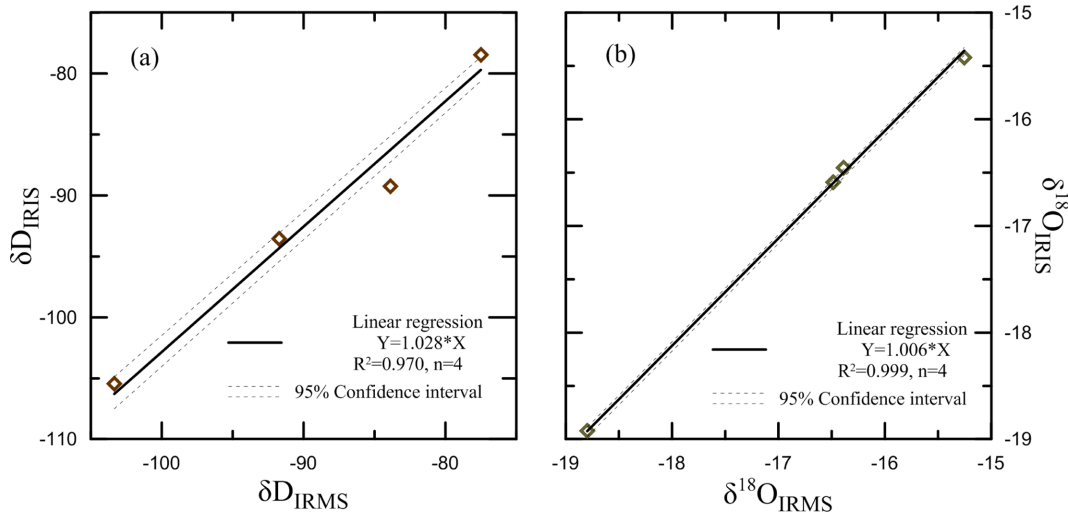


Fig. 3. Correlations of stable isotope of water vapor analyzed by IRIS versus IRMS. (a) Correlation of δD analyzed IRIS versus δD analyzed by IRMS. (b) Correlation of $\delta^{18}O$ analyzed IRIS versus $\delta^{18}O$ analyzed by IRMS

된 값과 차이는 각각 δD 는 최대 5.4%, $\delta^{18}O$ 는 0.1%로 $\delta^{18}O$ 의 경우 IRMS가 가지는 분석 오차를 고려하였을 때 비슷하다고 말할 수 있다. 하지만 시료들의 개수가 한정적이었고 시료의 양이 적어 분석 횟수가 제한적이기 때문에 정확한 결과를 도출하기 위해서는 추가 실험이 요구된다.

4. 결론 및 제언

수증기 안정동위원소 연구를 국내에 착수하기 위하여 저온 채집 장치를 개발하였다. 저온 채집 장치 실험의 편의성과 효율성을 확보하기 위하여 직렬연결 실험을 통하여 분별작용이 미치는 영향을 알아보았다. 두 개의 단열병과 임핀저를 직렬로 연결한 다음 각각의 임핀저에 포집된 수증기를 분석하였다. 이는 임핀저 내부에서 분별작용이 일어나나 그 값이 기기 재현성 범위에 근사하므로 그 영향이 미미하다고 말할 수 있다.

물 안정동위원소 분석 방법에는 질량 분석기기를 활용한 방법과 레이저 분광법을 활용한 방법이 있다. 질량 분석기기는 과거 반세기 전부터 쓰였던 분석방법이다. 최근 개발된 분석 방법이자 기기 사용이 수월한 레이저 분광 방법과 수증기 안정동위원소 분석을 통해 그 값을 서로 비교해 보고자 하였다. 분석 방법이 다른 두 기기에서 선형 회귀 곡선의 기울기가 1에 가까운 것으로 확인하였을 때 두 분석 방법의 결과는 비슷하다고 말할 수 있다. 그러나 분석한 샘플의 개수와 시료의 분석 횟수가 제한적이었던 점에서 추가 실험이 요구된다.

본 연구의 결과를 통해 국내에서 수증기의 이동 경로를 역추적하여 기단의 기원을 밝히는 수증기 연구가 가능해

졌다. 또한 기단의 혼합 과정이나 대기 경계층 연구와 같은 연구에 도움이 될 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 현대기의 수증기의 모니터링 연구나 주상 눈 시료 비교 연구를 통해 수증기가 빙하 형성에 미치는 영향을 규명하는데 있어 도움이 될 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 정부(교육부)의 한국연구재단의 기초연구사업 과제인 “수증기안정동위원소분석법 개발, 검증, 물의 순환에 적용(2014R1A1A2057572)”과 한국해양과학기술원 부설 극지연구소의 연구사업인 “과거, 현재의 극지기후 관측과 재현을 통한 기후변화 매커니즘 규명(PE16010)”의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Craig H, Gordon LI (1965) Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi E (ed) Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperature. Consiglio nazionale delle ricerche, Spoleto, pp 9–130
- Delattre H, Vallet-Coulomb C, Sonzogni C (2015) Deuterium excess in atmospheric water vapor of a Mediterranean coastal wetland: regional versus local signatures. Atmos Chem Phys 15(17):10167–10181
- Galewsky J, Strong M, Sharp ZD (2007) Measurements of water vapor D/H ratio from Mauna Kea, Hawaii, and implications for subtropical humidity dynamics. Geophys

- Res Lett **34**(22):L22808. doi:10.1029/2007GL032330
- Gupta P, Noone D, Galewsky J, Sweeney C, Vaughn BH (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 Commun Mass SP* **23**:2534–2542
- Griffis TJ, Lee X, Baker JM, Billmark K, Schultz N, Erickson M, Zhang X, Fassbinger J, Xiao W, Hu N (2011) Oxygen isotope composition of evapotranspiration and its relation to C4 photosynthetic discrimination. *J Geophys Res* **116**(G1):2156–2202. doi:10.1029/2010JG001514
- Hübner H, Kowski P, Hermichen W-D, Richter W, Schütze T (1979) Regional and temporal variations of deuterium in the precipitation and atmospheric moisture of central Europe. In: IAEA-publications (ed) *Isotope Hydrology 1978*, IAEA. Vienna/Austria, pp 289–307
- Jung Y-Y, Koh D-C, Lee J, Ko K-S (2013) Applications of isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS) to analysis of stable isotopic compositions of liquid water. *Ec Environ Geol* **46**(6):495–508
- Lai C-T, Ehleringer JR, Bond BJ, Paw U KT (2006) Contributions of evaporation, isotopic non-steady state transpiration and atmospheric mixing on the $\delta^{18}\text{O}$ of water vapour in Pacific Northwest coniferous forests. *Plant Cell Environ* **29**:77–94. doi:10.1111/j.1365-3040.2005.01402.x
- Landais A, Steen-Larsen HC, Guilevix M, Masson-Delmotte V, Winkler R (2012) Triple isotopic composition of oxygen in surface snow and water vapor at NEEM (Greenland). *Geochim Cosmochim Acta* **77**:304–316
- Lawrence JR, Gedzelman SD (1996) Low stable isotope ratios of tropical cyclone rains. *Geophys Res Lett* **23**(5):527–530
- Lawrence JR, Gedzelman SD, Dexheimer D, Cho H-K, Carrie GD, Gasparini RC, Anderson CR, Bowman KP, Biggerstaff MI (2004) Stable isotopic composition of water vapor in the tropics. *J Geophys Res* **109**(D6):2156–2202. doi:10.1029/2003JD004046
- Lee J, Choi H, Oh J, Na US, Kwak H, Hur SD (2013a) Moisture transport observed by water vapor isotopes in the vicinity of coastal area, Incheon, Korea. *J Environ Geol* **46**(4):339–344
- Lee J, Han Y, Kim S, Koh D-C, Na U-S (2015) A Review on the Application of Stable Water Vapor Isotope Data to the Water Cycle Interpretation. *J Soil Groundwater Environ* **20**(3):34–40
- Lee J, Worden J, Koh D-C, Yoshimura K, Lee J-E (2013b) A seasonality of δD of water vapor (850–500 hPa) observed from space over Jeju Island, Korea. *Geosci J* **17**(1):87–95
- Lee J, Worden J, Noone D, Bowman K, Eldering A, LeGrande A, Li J-LF, Schmidt G, Sodemann H (2011) Relating tropical ocean clouds to moist processes using water vapor isotope measurements. *Atmos Chem Phys* **11**(2):741–752
- Lee KS, Kim Y (2007) Determining the seasonality of groundwater recharge using water isotopes: a case study from the upper North Han River basin, Korea. *J Environ Geol* **52**(5):853–859
- Lee KS, Lee I (1996) Discussions about sample preparation techniques for oxygen and hydrogen isotope analysis. *Ec Environ Geol* **29**(2):207–214
- Schoch-Fischer H, Rozanski K, Jacob H, Sonntag C, Jouzel J, Östlund G, Geyh MA (1983) Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt. In: IAEA (ed) *Proceedings of an international symposium*, IAEA. Vienna, pp 3–30
- Srivastava R, Ramesh R, Naveen G, Jani RA, Singh AK (2015) Monsoon onset signal in the stable oxygen and hydrogen isotope ratios of monsoon vapor. *Atmos Environ* **108**:117–124
- Steen-Larsen HC, Johnsen SJ, Masson-Delmotte V, Stenni B, Risi C, Sodemann H, Balslev-Clausen D, Blunier T, Dahl-Jensen D, Ellehøj MD, Falourd S, Grindsted A, Gkinis V, Jouzel J, Popp T, Sheldon S, Simonsen SB, Sjolte J, Steffensen JP, Sperlich P, Sveinbjörnsdóttir AE, Vinther BM, White JWC (2013) Continuous monitoring of summer surface water vapor isotopic composition above the Greenland Ice Sheet. *Atmos Chem Phys* **13**(9):4815–4828
- Steen-Larsen, HC, Masson-Delmotte V, Hirabayashi M, Winkler R, Satow K, Prie F, Bayou N, Brun E, Cuffey KM, Dahl-Jensen D, Dumont M, Guillevic M, Kipfstuhl S, Landais A, Popp T, Risi C, Steffen K, Stenni B, Sveinbjörnsdóttir AE (2014) What controls the isotopic composition of Greenland surface snow? *Clim Past* **10**(1):377–392
- Worden J, Noone D, Bowman K (2007) Importance of rain evaporation and continental convection in the tropical water cycle. *Nature* **445**(7127):528–532
- Worden J, Noone D, Galewsky J, Bailey A, Bowman K, Brown D, Hurley J, Kulawil S, Lee J, Strong M (2011) Estimate of bias in Aura TES HDO/H₂O profiles from comparison of TES and in situ HDO/H₂O measurements at the Mauna Loa observatory. *Atmos Chem Phys* **11**(9):4491–4503

Yakir D, Sternberg LSL (2000) The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia* **123**(3):297–311. doi:10.1007/s004420051016

Yu W, Tian L, Ma Y, Xu B, Qu D (2015) Simultaneous monitoring of stable oxygen isotope composition in water vapour and precipitation over the central Tibetan

Plateau. *Atmos Chem Phys* **15**(8):10251–10262

Received Aug. 3, 2016

Revised Dec. 5, 2016

Accepted Dec. 16, 2016