

## 서울지역 대기 CO<sub>2</sub> 중 탄소동위원소 조성

대기환경팀

김익수 · 이승천 · 배일상 · 안경수 · 윤호균 · 정종흡 · 윤종섭 · 어수미 · 정 권

## The Carbon Isotope Composition of Atmospheric CO<sub>2</sub> in Some Areas, Seoul

*Atmospheric Environment Team*

**Ik-soo Kim, Seung-cheon Lee, Il-sang Bae, Kyong-soo Ahn,  
Ho-gyun Yoon, Jong-heub Jung, Jung-seob Yoon,  
Soo-mi Eo and Kwon Jung**

### Abstract

To understand the concentrations and distribution characteristics between CO<sub>2</sub> composition of atmosphere and air quality, We measured <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using CO<sub>2</sub> instrument at Jongmyo park, Jongro 4-ga roadside, Olympic park and Namsan 3rd tunnel from April to November in 2011. And, We used the data of 24 hr continuous monitoring at Jongro, Songpa and Jongro 4-ga roadside air quality monitoring station. The mean concentrations of <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> were 654 ppm of Namsan tunnel, 430 ppm of Jongro 4-ga, 419 ppm of Olympic park and 419 ppm of Jongmyo park, respectively. The mean concentration of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> were 7.3 ppm of Namsan tunnel, 4.8 ppm of Jongro 4-ga, 4.7 ppm of Olympic park and 4.7 ppm of Jongmyo park, respectively. The % range of H<sub>2</sub>O was 0.2% ~ 2.8%. Commonly, δ<sup>13</sup>C in ambient air was ranged -7‰ ~ -13‰ but the range of δ<sup>13</sup>C of Namsan tunnel air was -12‰~-26‰. According to Widory et al., δ<sup>13</sup>C was suggested -27.6‰~-29.3‰ of combustion gas from vehicle fuel using gasoline and diesel, -24.8‰ of coal, -29.5‰ of petroleum and -40.5‰ of natural gas, respectively. The concentration difference was judged because of effect of atmospheric dispersion factor and combustion composition of the exhausted sources into ambient.

**Key words** : CO<sub>2</sub>, Carbon-12, Carbon-13, δ<sup>13</sup>C, Urban air, Air quality monitoring

## 서 론

지구온난화에 주로 영향을 미치는 온실기체로 이산화탄소, 프레온가스, 메탄, 아산화질소 등이 있는데, 이 중 주로 지구 온난화에 미치는 가스는 이산화탄소로 대기 중에서 약 0.03%이지만 온난화에는 55%의 영향을 미친다. 대기 중 이산화탄소는 산업혁명 후 석탄, 석유 등의 화석연료 사용 증가로 급증하면서 1990년 350ppm으로 200년 전에 비해 20%이상이나 증가하였으며 약 100년 후에는 전 지구의 기온이 약 3°C 증가할 것으로 전망되고 있다(1).

미국 스크립 해양연구소에서 이산화탄소 측정이 시작된 이래 현재는 전 지구적으로 관측되고 있다. 1987년에 일본이 아시아에서 처음 관측을 시작하였고, 중국에서는 1991년, 몽골에서는 1992년부터 배경농도를 측정하고 있다. 우리나라는 제주도 고산에서 배경농도를 측정하고 있으며 서울의 관악산과 태안반도에서도 관측을 하고 있다(조하만외, 1995). 이산화탄소 농도변화에 영향을 미치는 인자는 여러 가지 인위적 또는 자연적 원인이 있는데, 식물의 광합성, 화석연료의 사용, 미생물의 호흡, 바닷물과 이산화탄소 교환반응에 의하여 농도가 결정된다. 대기중의 이산화탄소의 동위원소는  $^{12}\text{CO}_2$ 와  $^{13}\text{CO}_2$ 로 구성되는데 이중 안정동위원소는  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ 로  $^{12}\text{C}$ 은 98.89%,  $^{13}\text{C}$ 은 1.11%의 비율로 존재한다. 탄소동위원소는 광합성 작용이나 탄소화합물들 사이의 동위원소 교환반응 등의 여러 자연계 과정을 통하여 비율이 결정되는데, 이런 동위원소의 상대적 양의 차이나 변화는 중요한 의미를 가진다. 동위원소는 시료의 절대적인 동위원소비가 아니라 표준물질과 시료 동위원소비의 상대적인차이를 의미하며 다음 식과 같이 나타낸다.

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

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}} = 0.0112372$$

$\delta$ 의 단위는 천분율이고 탄소의 표준시료는 국제 표준물질인 VPDB로 초기에는 미국 남 캐롤라이나

주의 PeeDee지층의 Cretaceous Belemnite(PDB)라는  $\text{CaCO}_3$ 에서 발생시킨 이산화탄소의 탄소동위원소 비율을 0으로 정하여 상대적으로 시료의 탄소동위원소 비율을 나타냈으나, 현재 PDB는 모두 고갈되었기 때문에 지금은 Vienna PeeDee Belemnite를 국제적인 표준물질을 사용하고 있다.

오염이 없는 대기 중에서는 평균  $\delta^{13}\text{C}$ 는 약 -7‰이고, 도시 대기의  $\delta^{13}\text{C}$ 는 약 -7‰~-13‰이다. 식물의 탄소동위원소비는 대부분 식물의 경우 -24~-35‰이고 화석연료의 경우  $^{12}\text{C}$ 의 함량이 많으며 대표적인 화석연료인 석탄은 -25‰이다. 이것은 이 물질들의 기원이 생물이라는 것을 의미하며, 화석연료의 연소에 의해 이산화탄소의 배출량이 많게되면 대기 중의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은 낮아지게 된다.

북반구의 대기 중의 이산화탄소 농도는 1956년부터 1978년까지의 연구결과에 따르면 314.1ppm에서 334.2ppm으로  $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -6.69‰에서 -7.24‰로 낮아졌다. 이산화탄소 양은 시간과 지역에 따라 변하며 이산화탄소 농도가 증가할수록 탄소동위원소비는 더 감소하는 관계가 있는 것으로 밝혀졌다(Keeling et al, 1979). Friedli 등(1986)은 지난 200년 동안 남극 얼음에서 이산화탄소 농도가 280ppm에서 345ppm으로  $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -6.4‰에서 -7.8‰로 낮아졌다고 발표하였다. 이 밖에 나무의 나이테를 이용한 과거의 대기 중 탄소동위원소 변화와 강아지풀과 같은 식물을 이용한 탄소동위원소 연구등 다방면에 걸쳐 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구는 대기 중 탄소 동위원소비를 이용하여 서울지역의 이산화탄소 농도와 이산화탄소 증가원인을 파악하여 서울시 기후변화 정책의 기초자료로 제공하자 하였다

## 연구방법

### 1. 측정지점 및 기간

관악산 정상에 소재한 관악산 대기측정소에서 2009년 1월 1일부터 2010년 12월 31일까지 측정된  $\text{CO}_2$ 와 서울시내 주변 환경이 다른 지점인 도로변, 공원, 일반주택지역, 터널을 선정하여 2011년 3월부터 12월까지  $\text{CO}_2$ 탄소동위원소를 측정하였다.

CO<sub>2</sub>탄소동위원소 측정지점과 측정기간은 일반주택 지역인 종로5,6가동 주민센터내 종로측정소 2011년 1월 1일~4월 12일, 도로변지역인 종로4가 도로변측정소 4월 12일~28일, 공원지역인 종묘공원 7월 8일~8월 6일, 올림픽공원 8월 11일~25일, 자동차 배출가스 영향이 큰 남산터널 안 10월 20일~11월 9일에 측정하였고, 이로 인한 영향을 보기위하여 남산요금소 앞에서 11월 15일~22일에 측정하였다. 또한, 서울지역의 CO<sub>2</sub>탄소동위원소 배경농도를 파악하기 위하여 북한산 대기측정소에서 2013년부터 연속적으로 측정하고 있다.

## 2. 측정방법

WS-CRDS(Wavelength Scanned-Cavity Ring-Down Spectroscopy) 측정원리를 이용하는 탄소동위원소 측정기(G2131-i, Picaro)는 측정범위 200~20,000 ppmv이고 측정시간은 -2초로 간격이고, CO<sub>2</sub> Isotopic Ratio( $\delta^{13}C$ ) < 0.1‰, CO<sub>2</sub> Concentration(<sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C) < 200 ppbv(<sup>12</sup>C), < 10 ppbv(<sup>13</sup>C)의 감도와 드리프트(0.5‰ 이하, 24시간)로 정확하고 안정적으로 기체상 이산화탄소 내 탄소 동위원소를 연속적으로 분석할 장비를 사용하였다. 또한, 이 장비는 외부 압력 및 온도변화에 따른 측정오차를 유발하지 않으며 샘플분석시 별도의 전처리가 필요없는 이동측정용 장비로서 본 연구는 각 지점에서 2초 간격 24시간 연속 측정하였다.

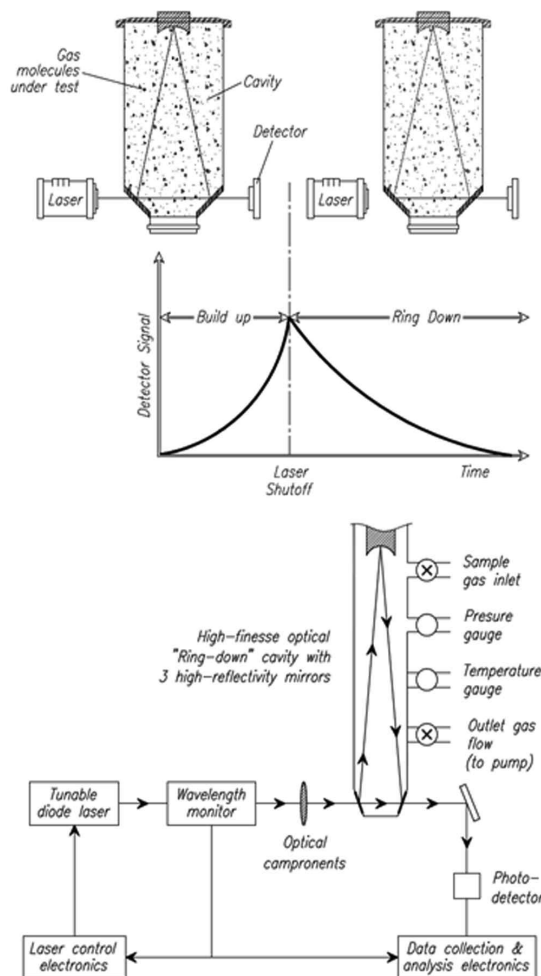


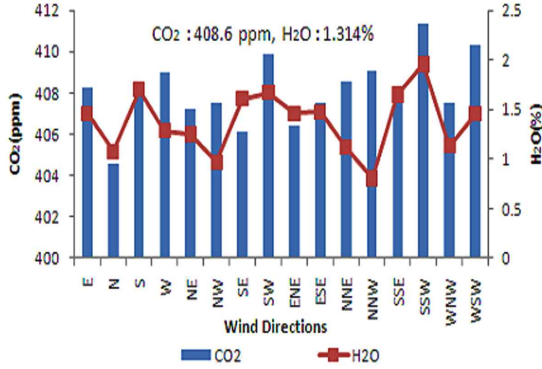
Fig. 1. The principal of WS-CRDS type.

Table 1. The Statistics of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as season in Kwanak mountain

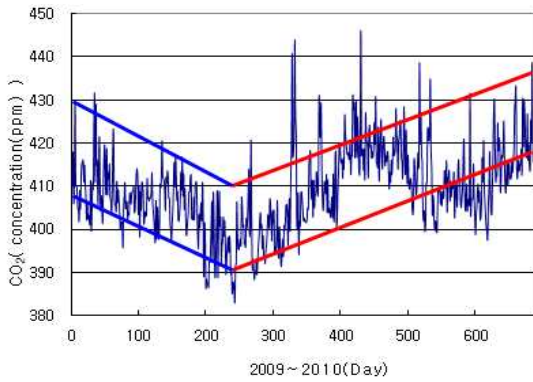
Season	Statistics	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O(%)	Season	Statistics	CO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O(%)
	Mean	412.3	.865		Mean	406.7	1.380
	N	4048	4048		N	4333	4333
Spring	Std. dev.	11.665	.4969	Autumn	Std. dev.	13.088	.722
	Min.	344	.095		Min.	356	.145
	Max.	533	2.405		Max.	472	3.451
	Mean	406.3	2.576		Mean	409.3	.423
	N	4234	4234		N	4284	4285
Summer	Std. dev.	12.529	.587	Winter	Std. dev.	14.199	.289
	Min.	349	.562		Min.	353	.030
	Max.	503	3.780		Max.	508	1.786

## 결과 및 고찰

### 1. 배경지역 CO<sub>2</sub> 농도



(a)



(b)

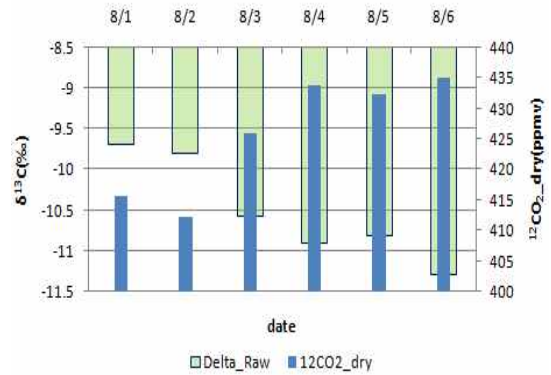
**Fig. 2.** Variations of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as the wind directions in Kwanak mountain.

배경지역의 이산화탄소 및 수분을 파악하기 위하여 관악산 대기측정소에서 2009년부터 2010년까지 2년간 1시간 간격으로 측정된 자료를 분석하였다. 관악산 정상에 이산화탄소의 농도를 측정할 결과는 표 1과 그림 2와 같이 나타났다. CO<sub>2</sub>의 평균 농도는 408.6 ppm, 수분의 농도는 1.314%로 나타났다. 또한, 동풍과 북풍에 비하여 서풍과 남풍이 불때 다소 CO<sub>2</sub> 농도가 높은 것으로 나타났고, 이에 비하여 풍속이 빠를 때 농도가 낮아지는 것으로 나타났다. CO<sub>2</sub>의 계절적 분포는 봄철에 가

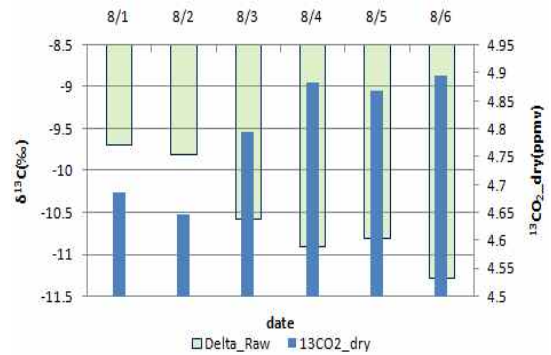
장 높았고, 겨울, 가을, 여름순으로 낮은 농도를 보였다. 이는 남, 서풍이 주로 부는 봄철에 인근 안양, 인천, 시화 등에 분포하는 공단으로부터 유입이 있는 것으로 판단된다. 관악산 정상에 2008년에 설치된 대기오염측정소는 서울시로의 대기오염물질 유출입을 파악하고자 일반대기오염물질 및 이산화탄소, 수분 등을 측정하고 있으며, 측정이 개시된 이래 측정된 결과는 이산화탄소 농도가 지속적으로 증가하고 있는 것으로 나타났다.

### 2. 도심지역 CO<sub>2</sub> 탄소동위원소 분포 특성

대기 이산화탄소의 탄소동위원소 분포를 파악하기 위하여 종묘공원에서 측정된 결과는 그림 3과 같이 나타났다.



(a)



(b)

**Fig. 3.** The changes of  $\delta^{13}C$  and <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> in Jongmyo park.

David 등(2003)이 각 종 차량과 화석연료 연소로부터 나오는 가스상 물질의 CO<sub>2</sub> 농도와 δ<sup>13</sup>C를 보고하였는데, δ<sup>13</sup>C값은 천연가스가 -37.7~-40.5‰로 가장 낮고 나타났고, 석탄이 가장 높은 -24.6~-25.6‰을 나타냈으며, 가솔린 엔진으로부터 배출되는 CO<sub>2</sub>는 유연회발유 14,300~54,200 ppm, 무연회발유 15,600~66,100 ppm으로 높게 나타났다고 하였다. 또한, 디젤엔진으로부터 나오는 가스 중에서는 이산화탄소는 적게 배출되지만 탄소 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>가 휘발유와 비슷한 수준으로 배출된다고 보고하였다. 중묘공원에서 8월 3~6일에는 화석연료의 사용에 따라 대기 중 이산화탄소 농도가 증가하면 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 농도가 증가하면서 δ<sup>13</sup>C값도 감소한 것으로 나타나 이 기간동안 이산화탄소 탄소배출원의 기여율은 비슷한 것으로 판단되며, 8월 2일은 평상시보다 이산화탄소 배출원 중 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>의 비율이 큰 배출원이 영향을 준 것으로 판단된다.

종로5, 6가동 동사무소 옥상에 위치한 종로대기 측정소에서 2011년 1월 1일부터 6월 12일까지 측정된 결과는 그림 4의 (a)와 같이 나타났다. 그림의 원안은 1월 23일 오후 1~4시경에 측정된 CO<sub>2</sub> 이벤트 자료로서 오후 12시에는 1시간 평균값이 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 475ppm, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 5.3ppm, δ<sup>13</sup>C -15.6‰이었는데, 오후 1~4시경에는 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 544~565ppm, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 5.8~6.3ppm, δ<sup>13</sup>C -17.4~-19.0‰로 나타났다. 이것은 전시간 대비 CO<sub>2</sub>시간평균 최고농도가 18.9% 상승한 것으로 풍상 방향이나 가까운 곳에서 발생한 오염원 유입이 있었던 것으로 판단된다. 종로4가 도로변에서 4월 12일부터 4월 28일까지 측정된 결과는 (b)와 같이 나타났는데, 4월 14일, 21일, 22일에 평상시보다 높은 농도를 나타냈다. 이 기간 동안에는 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>의 농도의 변동에 따라서 도로변 δ<sup>13</sup>C값도 연동되어 변화하는 것으로 나타났는데, <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 407~443ppm, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 4.6~5.0ppm으로 나타났다. 올림픽공원에서 8월 11~25일에 측정된 결과는 그림(c)와 같이 나타났다. 직접적인 오염원인 도로변과는 다소 거리가 멀어 δ<sup>13</sup>C값은 종로지역보다는 다소 높은 약 -11‰값을 나타내고 있지만 청정지역인 -7‰보다는 낮은 농도를 보여 도시대기의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

### 3. 터널지역 CO<sub>2</sub> 탄소동위원소 분포 특성

자동차의 직접적인 영향을 받고 있는 남산터널과 남산터널에서 배출되는 오염물질의 영향을 알아보기 위하여 남산요금소 앞에서 10월 20부터 11월 22일까지 측정된 결과는 그림 5와 같이 나타

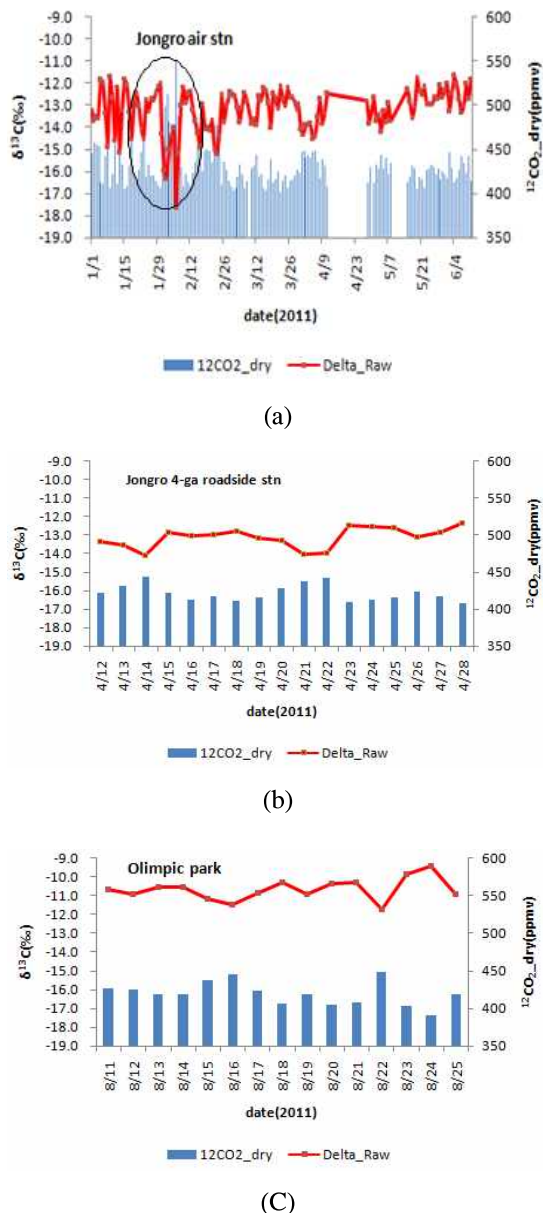


Fig. 4. The changes of δ<sup>13</sup>C and <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> in Jongro air station(a), Jongro roadside air station(b) and Olimpic park(c).

났다. 남산터널의 일평균은  $^{12}\text{CO}_2$  660 ppm,  $^{13}\text{CO}_2$  7.4 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  -18.6‰로 나타났고, 일평균 최대값 11월 9일에  $^{12}\text{CO}_2$  828 ppm,  $^{13}\text{CO}_2$  9.2 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  -21.4‰으로 나타난 반면, 최소값은 10월 25일에  $^{12}\text{CO}_2$  8582 ppm,  $^{13}\text{CO}_2$  6.5 ppm으로 나타났다. 다른 지역에서 관측한 결과 이산화탄소 농도가 가장 낮을 때  $\delta^{13}\text{C}$ 는 가장 높게 나타났는데,  $\delta^{13}\text{C}$ 가 가장 낮은 값은 11월 1일 -17.3‰로 나타났다.

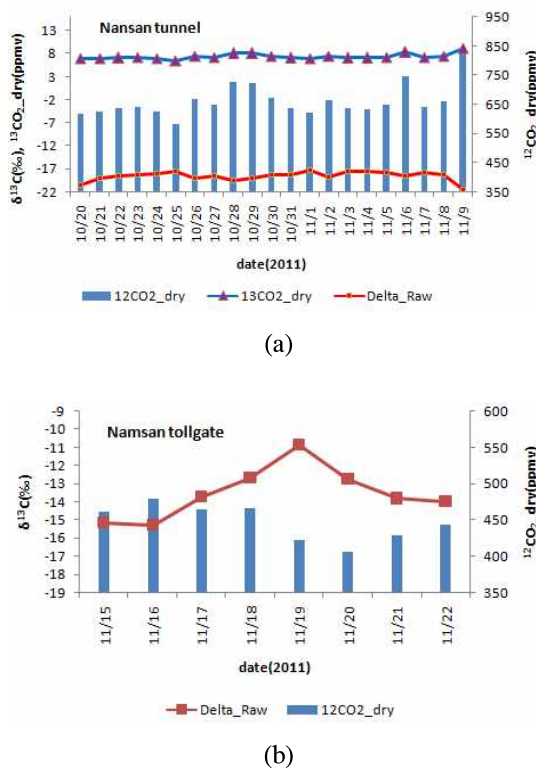


Fig. 5. The changes of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{CO}_2$  in Namsan tunnel and Namsan tollgate.

이것은 기존에 터널내에 상대적으로  $\text{CO}_2$  농도는 작지만 오염원중  $^{13}\text{CO}_2$  농도가 높은 천연가스 연소원의 배출가스 유입이 있었음이 유추할 수 있다. 남산터널 요금소의 측정결과는 그림 5의 (b)와 같이 나타났다. 토요일인 11월 19일  $^{12}\text{CO}_2$  423 ppm,  $^{13}\text{CO}_2$  4.8 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  -10.9‰과 일요일인 11월 20일  $^{12}\text{CO}_2$  406 ppm,  $^{13}\text{CO}_2$  4.6 ppm,  $\delta^{13}\text{C}$  -12.7‰로 평소와 다르게 나타났는데, 이는

일요일에는 터널내 자동차 운행 이 줄어들어 그 영향을 덜 받거나 주변에 천연가스 연소원 계통의 오염원 유입이 있었던 것으로 판단된다.

#### 4. $\text{CO}_2$ 탄소동위원소 순간변동 비교

동대문 도로변측정소와 북한산측정소에서 2013년 6월1일 오전 8시 58분~9시 8분대에 2초 간격으로 측정된 결과는 그림 6과 같이 나타났다.

그림(a)의 동대문측정소 옆 도로변에서 9시 00분 28초와 9시 01분 40초 사이에  $^{12}\text{CO}_2$  배출농도가 높고  $\delta^{13}\text{C}$ 가 낮은 가솔린 연소원이 있었음을 유추할 수 있으며, 그림(b)의 북한산 측정소에서는 9시 4분대까지는 주기적인 사이클을 반복하다가 이후부터 오염원으로부터 영향을 받는 것으로 판단된다.

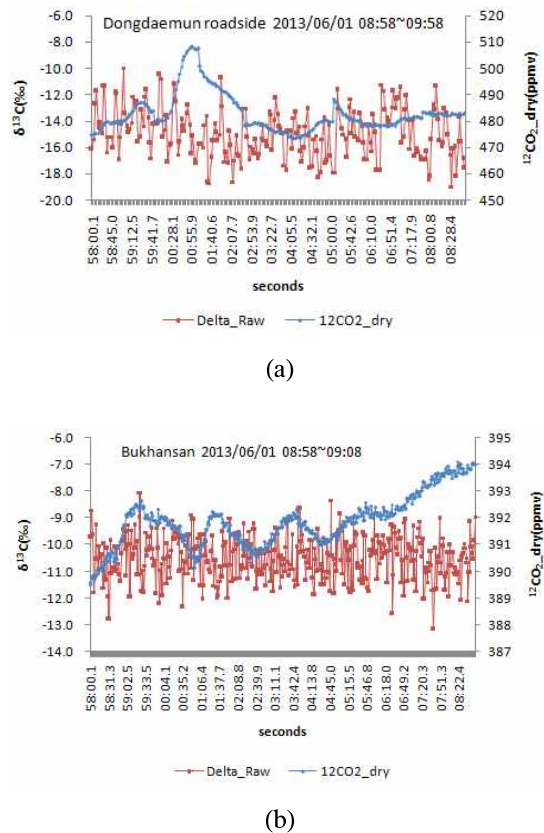


Fig. 6. The changes of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{CO}_2$  in Dongdaemun roadside and Bukhansan air station.

대기 중 특정성분의 농도는 오염원농도, 확산, 광화학 반응 등 수많은 인자의 영향에 의해 농도가 결정되기 때문에 측정지점에서의 오염원 유입과 대기환경 조건은 오염원 제어에 있어서 필수적으로 다루어야 할 분야이며, 오염원과 같은 영향인자 제어를 위해서는 우선적으로 최대한 짧은 시간에 그 변화를 파악하는 것이 중요하다.

## 결 론

본 연구에서는 지역별 이산화탄소 발생특성과 조성을 파악하기 위하여 2009년 1월부터 2010년까지 측정된 관악산 CO<sub>2</sub> 측정자료와 CO<sub>2</sub> 탄소동위원소분석기를 사용하여 2011년도에 종로 대기 측정소, 종로도로변측정소, 종묘공원, 올림픽공원, 남산터널내, 남산요금소 등에서 측정된 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, δ<sup>13</sup>C 자료를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 관악산 정상 CO<sub>2</sub>농도는 408.6 ppm으로, 남풍과 서풍이 불 때 CO<sub>2</sub> 농도가 증가하였다.
2. 도심지역의 대기 중 이산화탄소 농도가 증가하면 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 농도가 함께 증가하면서 δ<sup>13</sup>C 값도 감소한 것으로 나타났다.
3. 도심내 도로변으로부터 떨어진 공원지역은 δ<sup>13</sup>C값이 도심지역보다 높게 나타나 직접적인 차량운행의 영향은 덜 받는 것으로 나타났다.
4. 터널 내 이산화탄소 평균값은 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 660 ppm, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 7.4 ppm, δ<sup>13</sup>C -18.6‰로 나타났고, 일 평균 최대값은 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 828 ppm, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 9.2 ppm, δ<sup>13</sup>C -21.4‰으로 높게 나타났다.
5. 대기 CO<sub>2</sub> 중 탄소동위원소 초단위 순간측정을 통하여 오염원 발생 및 이동경로 추적과약의 한 인자로 사용할 수 있다.

## 제 언

탄소동위원소분석은 주요 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 발생 및 오염원 추적과 분포, 확산 및 이동을 파악할

수 있는 자료를 확보할 수 있는 수단으로 활용이 가능하다. 향후 CO<sub>2</sub> 오염원 영향권 분석 연구와 CO<sub>2</sub> 발생이 적은 연료공급 추진을 위한 정책연구의 기초자료의 확보와 활용을 통한 서울시 기후변화 정책 추진시 CO<sub>2</sub> 오염원 저감을 위한 기여할 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. Friedli, HL, Oeschger, H, Siegenthaler, U and Stuffer, B : Ice core record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of atmosphere CO<sub>2</sub> in the past two centuries : Nature, 324:237~238, 1986.
2. 조하만, 박미정, 남계철, 민동하, 김경렬, 송병현, 김병선, 김성균, 정영선 : 한반도의 대기 중 CO<sub>2</sub> 배경농도 변경특성. 한국기상학회지, 31(3):301~312, 1995.
3. Ed, HW, Bernard, F, Chris, WR, Sergei, K, Boris, K, Aleander, AK, Bruce, AR, Eric, RC, Barbara, AP, Shashi K and David RB : Applications of cavity ring down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C in carbon dioxide : Isotopes in environmental and health studies. 42(1):21~35, 2006.
4. Eric, RC, Kenneth, NR, Bruce, AR, Frank, CC, Thomas, GO, Robert, AP, Michael, WT, Jessica, G, Alex, AK and Barbara, AP : Stable Isotope Ratios Using Cavity Ring-down Spectroscopy: Determination of for Carbon Dioxide in Human Breath : Anal. Chem., 74:2003~2007, 2002.
5. 양종만 : 서울지역 이산화탄소 동위원소 분석을 통한 대기환경연구. 한국과학재단, 1998.
6. David, W and Marc, J : The carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub> in Paris. Earth and Planetary Science Letters, 215:289~298, 2003.

7. Wada, R, Pearce, JK, Nakayama, T, Matsumi, Y, Hiyama, T, Inoue G and Shibata T : Observation of carbon and oxygen isotopic comparisons of CO<sub>2</sub> at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy. Atmospheric Environment, 45:1168~1174, 2011.
8. Maciej, G, Peter, ES, Dominicka, L and Mariusz, OJ : Carbon isotope signature of dissolved inorganic(DIC) in precipitation and atmospheric CO<sub>2</sub>. Environmental Pollution, 159:294~301, 2011.
9. Wiesenberg, GLB, Schwarzbauer, J, Schmit, MWI and Schwark L : Plant and soil lipid modification under elevated atmospheric CO<sub>2</sub> conditions : II. Stable carbon isotopic values( $\delta^{13}\text{C}$ ) and turnover: Organic Geochemistry, 39:103~117, 2008.