

# 생태계와 대기 간의 가스 교환 메카니즘 규명을 위한 안정동위원소의 응용

한광현\* · 정덕영<sup>1</sup>

충북대학교 농화학과, <sup>1</sup>충남대학교 생물환경화학과

## Application of Stable Isotopes in Studies of Gas Exchange Processes Between Biosphere and the Atmosphere

Gwang Hyun Han\*, and Doug Young Chung<sup>1</sup>

*Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*

*<sup>1</sup>Department of Bioenvironmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

In comparison with other terrestrial ecosystems, rice paddies are unique because they provide the primary food source for over 50% of the world's population, and act as major sources of global methane. The present paper summarizes a long-term field study that combine carbon isotopes, and canopy-scale flux measurements in an irrigated rice paddy, in conjunction with continuous monitoring of environmental, and vegetational factors. Both CO<sub>2</sub>, and methane fluxes were largely influenced by soil temperature, and moisture conditions, especially across drainage events. Soil-entrapped CO<sub>2</sub>, and methane showed a gradually increasing trend throughout growing season, but rapidly decreased upon floodwater drainage. These variations in flux were well correlated with changes in concentration, and isotope ratio of soil CO<sub>2</sub>, and methane, and of atmospheric CO<sub>2</sub>, and methane within, and above the canopy. The isotopic signature of the gas exchange process varied markedly in response to change in contribution of soil respiration, belowground storage, fraction of CO<sub>2</sub> recycled, magnitude, and direction of CO<sub>2</sub> exchange, transport mechanism, and fraction of methane oxidized. Our results clearly demonstrate that stable isotope analysis can be a useful tool to study underlying mechanisms of gas exchange processes under natural conditions.

**Key words:** Biosphere-atmosphere interaction, Soil respiration, Methane production, Carbon isotope, Water management

## 서 언

최근, 상승하고 있는 이산화탄소 및 메탄 등 지구온난화 가스의 대기 농도와 이들에 의한 기후변화 영향은 광범위한 사회적 관심과 우려를 가져왔고, 이에 따라 새롭고 도전적인 기술들이 이들 온난화 가스들의 생태계 내 혹은 전지구적 수지 및 동태를 해석하기 위해 도입되고 있다. 일례로, 이산화탄소의 교환량 혹은 순 생태계 교환량 (Net Ecosystem Exchange; NEE)은 매우 다양한 생태계들에 대해 전지구적 측정망인 FLUXNET (Balocchi et al., 2001)을 구성하여, 비교적 자연 환경과 동일한 환경하에서 측정되고 있다. 이는 NEE 및 에너지 교환량이 다양한 환경요인들 및 생태계 내 요소들에 매우 크게 의존하기 때문에, 챔버 등을 사용한 기존의 연구 방법들

이 한계를 가지고 있기 때문이다 (Miyata et al., 2000). 우리나라 역시 FLUXNET 의 아시아 지역 하위 네트워크인 AsiaFlux 의 한 구성원인 Koflux 로 참가하여, 우리의 대표적인 생태계들에 대해서 NEE, 증발산량, 에너지 수지 등을 측정하고 있다.

하지만, 대부분의 경우, 이들 관측된 교환량 혹은 플럭스는 대기와 생태계 간에 이루어진 '순교환량 (net flux)' 으로 이 순교환량은 이를 구성하는 매우 다양한 요소들이 서로 영향을 주고 받은 결과로 관측되는 값이다 (Griffis et al., 2004; Miller et al., 2003; Styles et al., 2002; Yopez et al., 2003). 이산화탄소의 경우, 광합성 과정 중의 이산화탄소 흡수와 호흡 과정 중의 이산화 탄소 배출의 두 가지 상반되는 플럭스가 동시에 관측되어 NEE 로 나타난다. 더 나아가, 생태계의 호흡은 다시 식물체 캐노피의 호흡과 지하부 토양 호흡으로 구분되고, 토양 호흡은 다시 식물 뿌리의 호흡과 토양 미생물의 호흡 등으로 세분화된다. 수증기 플럭스의 경우, 식물체 앞에서 이루어지는 증산 플럭스와 지표면

접수 : 2010. 3. 30 수리 : 2010. 4. 14

\*연락처 : Phone: +82432612563

E-mail: hangh@chungbuk.ac.kr

에서 이루어 지는 증발 플릭스가 합해져서 전 생태계의 잠열 플릭스 (latent heat flux)로 관측되게 된다. 이와 유사하게, 이산화탄소에 비해 약 23배 강력한 지구온난화 효과를 보유한 메탄 (IPCC, 2001)의 생태계 방출량 역시, 토양 중 메탄의 생성량, 토양 및 근권 메탄 산화균에 의한 메탄 소모량, 그리고 토양으로부터 대기로 이동하는 전달 속도의 세가지 플릭스의 합으로 순교환량이 관측되어 지게 된다 (Chanton et al., 1997; Krüger et al., 2002; Tyler et al., 1997).

따라서, 이들 관측되는 지구온난화 가스들의 순교환량만으로는 생태계 내에서 진행되는 각 가스들의 동태들을 명확히 파악하는 것이 무리이고, 가능한 이들 세부 과정들 (혹은 세부 플릭스들)을 파악하는 것이 기후 변화에 대응한 생태계 반응을 이해하는 데 필수적이라 할 것이다. 예를 들어, 관측된 이산화탄소의 교환량의 감소가 환경변화에 따른 광합성 능력의 저하에 의한 것인지 혹은 기온상승에 따른 생태계 호흡량의 증가에 의한 것인지를 구분은 매우 중요하고, 더 나아가 식물체 호흡의 속도와 토양 미생물의 호흡의 속도 중 어느 쪽이 환경변화에 더 민감하게 반응하는 지 파악하는 것은 생태계의 반응을 이해 하는데 매우 유용한 정보이다. 마찬가지로, 관측된 메탄 플릭스의 증가가 토양 중 메탄 생성 속도가 상승한 결과 인지 혹은 메탄 산화 속도의 저하로 인한 것인지 판단하는 것은, 생태계로부터 메탄의 방출을 저감하는 여러 기술적 대안들에 대해 매우 적절한 비교 및 판단의 수단을 제공할 수 있다 (Krüger et al., 2002; Tyler et al., 1997).

최근, 이러한 노력들 중의 하나로, 생태계 수준의 순교환량 측정과 더불어 대기 중 이산화탄소, 수증기, 및 메탄의 동위원소비를 결합하는 기술이 활발히 시도되어, 관측된 순플릭스를 세부 구성 플릭스들로 세분함으로써 생태계 내 메커니즘을 파악하는데 활용 되고 있다 (Bowling et al., 2003; Bowling et al., 2001; Han et al., 2005b; Han et al., 2007; Wang and Yakir, 2000; Yakir and Wang, 1996). 많은 경우에 있어서, 이 연구들은 두가지 혹은 그 이상의 구성 플릭스들로 이루어 진 동위원소 물질수지 방정식을 이용하고, 한 구성 플릭스를 동위원소비와 대기 중 농도의 역상관관계를 이용하여 제한하는 Keeling plot 법을 활용하고 있다 (Keeling, 1958; Pataki et al., 2003; Yakir and Sternberg, 2000; Zobitz et al., 2006). 이와 같은 플릭스-동위원소 결합 연구방법은 (1) 낮 동안의 순광합성량과 호흡량의 분리 (Bowling et al., 2002), (2) 전체 생태계 NEE 에 대한  $C_3$  및  $C_4$  균락의 상대적 기여도 파악 (Lai et al., 2003), (3) 전체 생태계 호흡량 중 토양 호흡량의 분리 (Han et al., 2007), (4) 캐노피 안에서 호흡되어 방출된 이산화탄소

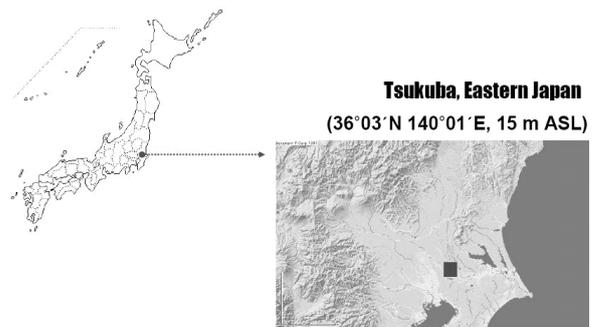
의 재흡수도 추정 (Greaver et al., 2005; Sternberg et al., 1997) 등에 성공적으로 적용되었다. (5) 아울러, 이산화 탄소 이외의 미량 기체에 대해서도 이와 같은 접근이 가능하다는 것이 메탄에 대해 보고된 바 있다 (Han et al., 2003; Han et al., 2005a).

이 논문은, (1) 장기간에 걸쳐 온 생태계에서 측정된 이산화탄소와 메탄의 순교환량 (플릭스)과 이와 동시에 모니터링된 다양한 환경요소들과의 상관관계들을 살펴보고, (2) 이들 플릭스와 환경 요소 및 생태계 요소들이 어떻게 교환된 이산화탄소와 메탄의 동위원소비에 영향을 미치는 지를 파악하고자 하였다. 특히, (3) 이러한 동위원소비의 변화가 어떻게 각 온난화 가스의 생태계 내 물질 수지를 해석하는데 이용될 수 있는지 최근의 연구결과들을 통합하여 고찰하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 연구 지역 및 기간

연구는 동 일본의 쓰쿠바에 위치한 관개 논 (100 x 54 m)에서 이루어 졌으며, 연구지는 비교적 광활 (전체 약 150 ha)하고 매우 균일한 벼 재배지의 한 가운데 위치하고 있다 (36°03'N, 140°01'E, 15 m above sea level; Fig. 1). 2002년부터 2003년에 걸쳐, 매년 5월 2일 경유묘 (*Oryza sativa*, cultivar 'Koshihikari')를 약 27 cm 간격으로 이식하였고, 수확은 매년 9월 중순 경에 이루어 졌다. 토양은 식질양토 (loamy, siliceous, mesic Typic Endaqueps)이었으며, 시비는 화학비료를 86 kg N ha<sup>-1</sup>, 19 Kg P ha<sup>-1</sup>, 36 kg K ha<sup>-1</sup> 수준으로 관행 시비하였다. 시험포장은 출수 전에 약 10일 간에 걸쳐 2 번 중간 낙수를 하였으며 (7월 초 및 7월 말), 8월 중순 경에 수확 전 최종 낙수를 실시 하였다. 알곡을 수확 후 남은 식물체는 전량 토양에 환원하였으며, 휴경기에



**Fig. 1. Location of the study site. A continuous, and intensive field monitoring is being conducted since 1999. This site is a member of the AsiaFlux network (for details, refer to <http://ecomdbb.niaes5.affrc.go.jp/>).**

2-3번 경운처리하였다. 이 연구지는 AsiaFlux 의 멤버 사이트이고 보다 자세한 연구지 설명은 Saito et al. (2005)와 Han et al. (2005a)에서 얻을 수 있다.

### 플럭스 관측 및 환경변수 모니터링

연구지의 기상환경 변수들은 기온, 상대습도, 풍속 등을 실시간 모니터링 하였다. 토양온도는 1, 5, 10, 20, and 40 cm 지점에서 T-type 열전대를 이용하여 측정하였으며, 토양 수분 함량은 2.5, 0-5, 0-10, 0-20, and 0-30 cm 깊이에서 time domain reflectometry (TDR100, Campbell Scientific, Logan, UT, USA)를 사용하여 모니터링하였다. 생태계의 현열, 잠열, 이산화탄소 교환량은 open-path eddy covariance system (LI-7500, Li-Cor Inc., Lincoln, NE, USA)와 3차원 초음파 풍속계 (DA-600, Kaijo, Tokyo, Japan)를 사용하여 관측하였으며, 메탄의 플럭스는 캐노피 위 두 지점에서 FID 분석기 (FIA-510, Horiba, Kyoto, Japan)를 사용하여 improved flux-gradient 법 (Miyata et al., 2000)으로 관측하였다.

**식물체, 토양 시료, 토양 중 가스, 식물체 내 가스 시료 채취** 식물체 및 표토 토양 시료는 매 2 주 마다, 시험포장 내 약 10 여개 지점에서 반복 채취한 후 composite 시료를 만들었고, 이후 풍건 혹은 건조오븐에서 처리 후 보관하였다. 토양 중 가스는 스테인레스 코어 샘플러 (7.5 cm ID, 20 cm long)와 3-L Teldar bag (Al-coated, GL Science, Tokyo, Japan)를 사용하여 채취하였고, 실험실에서 약 1 시간 교반 후, 2 ml 의 headspace gas 를 순수한 N<sub>2</sub> 로 충전된 100-mL 가스 캐니스터 (Koshin, Kyoto, Japan)로 옮겼다. 토양 표면으로부터 직접 방출되는 가스는 가스 캐니스터와 연결된 inverted dome (15.5 cm ID, 250 mL)을 약 5 일에서 9일에 걸쳐 설치 후 포집하였다. 식물체 내의 가스는 밀폐형 500- $\mu$ L 주사기 (A-2; VICI Precision Sampling, LA, USA)를 사용하여, 약 지면에서 약 3 cm 지점에서 채취한 후 가스 캐니스터 (Koshin, Kyoto, Japan)에 보관하였다.

### 대기 시료 채취

대기 시료는 농도를 동시에 측정하면서 자동 채취가 가능한 manifold switching system (Han et al., 2007)을 사용하였다. 간략히, 지면 위 3.8, 1.1, 0.6, 0.3, 0.1 m 높이에서 펌프를 사용하여 채취된 공기는 약 6 L 크기의 버퍼 (polypropylene)과 약 15 kPa 정도 가압된 back pressure valve (6800AL, KOFLOC, Kyoto, Japan)를 거친 후 magnesium perchlorate 컬럼 (11 mm ID

and 15 cm long; sealed with glass wool)을 사용하여 수분을 제거한 후, 100-mL 가스 캐니스터 (triple Viton O-rings; Koshin, Tokyo, Japan)를 통과하였다. 이후 CO<sub>2</sub> 분석기 (Li-6020, Li-Cor Inc., Lincoln, NE, USA)와 메탄 분석기 (APHA, Horiba, Gyoto, Japan)를 통과하는 동안 실시간 농도를 결정하였다. 각 샘플링 위치는 3-way solenoid valve manifold 와 relay driver (A6REL-12, Campbell Scientific, Logan, UT, USA), 그리고 데이터로거 (23X; Campbell Scientific, Logan, UT, USA) 사용하여 매 2 분간 스위칭 되도록 하였다.

### 가스 농도 및 동위원소 분석

대기 시료 이외 토양 중 가스 등 실시간 농도 측정이 이루어 지지 않은 시료들은 TCD 와 FID 가 장착된 GC (GC-9A, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 이산화탄소와 메탄의 농도를 측정하였다. 이후 가스 시료들의 탄소 동위원소비 측정은 automatic combustion and preconcentration unit (Precon; Thermoquest, Bremen, Germany)와 GC (5890 Series II, Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany)를 거친 후 isotope-ratio mass spectrometer (Mat 252, Finnigan Mat, Bremen, Germany)를 사용하여 이루어졌다. 이산화탄소의 동위원소비는 Ehleringer and Cook (1998)의 방법을 따라 액체 질소 트랩에서 질소와 산소 등 비용축 가스들을 제거한 후, Pora Plot Q column (length, 27.5 m; ID, 0.32-mm; film thickness, 10  $\mu$ m)이 장착된 GC 에서 CO<sub>2</sub> 와 N<sub>2</sub>O 를 분리한 다음 질량분석기 안으로 시료를 주입하였다. 이 단계에서 약 400  $\mu$ L 의 시료가 소모되었고, 나머지 시료는 전량을 메탄의 동위원소비를 측정하는데 이용되었다. 메탄의 경우 전처리하는 수분과 이산화탄소를 제거하기 위해 시료를 케미칼 트랩 [Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Ascarite] 과 액체질소 트랩을 통과시킨 후 1000°C 의 NiO 연소관에서 정량적으로 메탄을 이산화탄소로 전환하였다. 이후 GC 를 사용하여 이산화탄소와 아산화질소를 분리한 다음, 재차 600°C Cu 환원관에서 아산화질소를 제거한 후 질량분석기에 시료를 도입하였다. 탄소 동위원소비는 IAEA 기준에 따라 VPDB 표준 (<sup>13</sup>/<sub>12</sub>C = 0.0112372)에 대한 변이를 ‰ 로 나타내었다.

$$\delta \text{ (in permil)} = \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ of sample}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ of VPDB}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

### 동위원소 혼합 모델

지표 생태계와 대기간에 교환된 이산화탄소와 메탄의 탄소동위원소 지문을 확인하기 위해 Keeling plot 모델

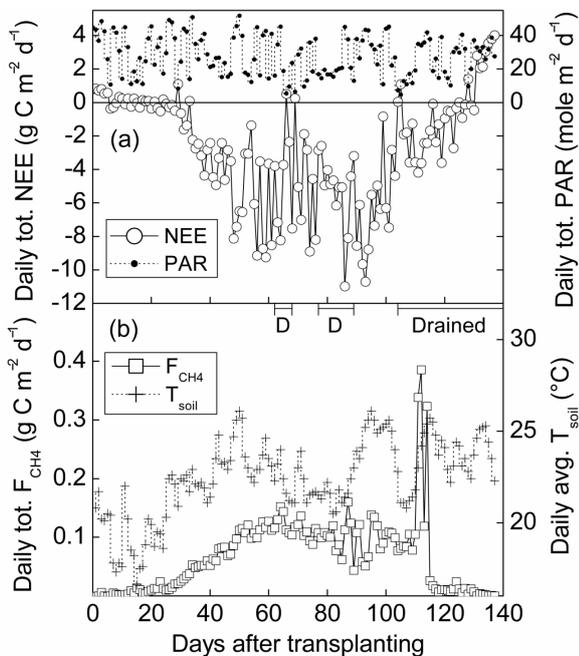
(Keeling, 1958; Pataki et al., 2003; Yakir and Sternberg, 2000)을 사용하였다. 이 모델은 대기 중 한 구성요소의 농도 ( $[C]_{\text{sample}}$ )가 어떤 수준의 백그라운드 농도 ( $[C]_{\text{background}}$ )에 지표면 생태계로부터 작용을 받아 농도가 상승하거나 증가한다는 이원혼합모델로 다음과 같은 동위원소 수치식으로 나타난다:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \beta \cdot \frac{1}{[C]_{\text{sample}}} + \delta_E \quad (2)$$

여기서  $[C]_{\text{background}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{background}} \times \delta_E)$ 이고, and  $\delta_E$  는 지면 생태계와 대기 간에 교환된 가스 성분의 동위원소 지문을 의미한다. 이 논문에서는  $\delta_E$  를 이산화탄소에 대해서  $\delta_N$  로, 메탄에 대해서는  $\delta_M$  으로 구분하여 사용하였다 (각각 NEE 와 Methane 을 표시).

### 결과 및 고찰

**환경요소들이 이산화탄소 및 메탄의 교환량에 미치는 영향** Figure 2(a)와 2(b)는 각각 2003년 생육기간 동안 관측된 이산화탄소 및 메탄의 순교환량 (플럭스)를 나타내고 있다. 아울러 이들 플럭스에 가장 큰 영향을 미치는

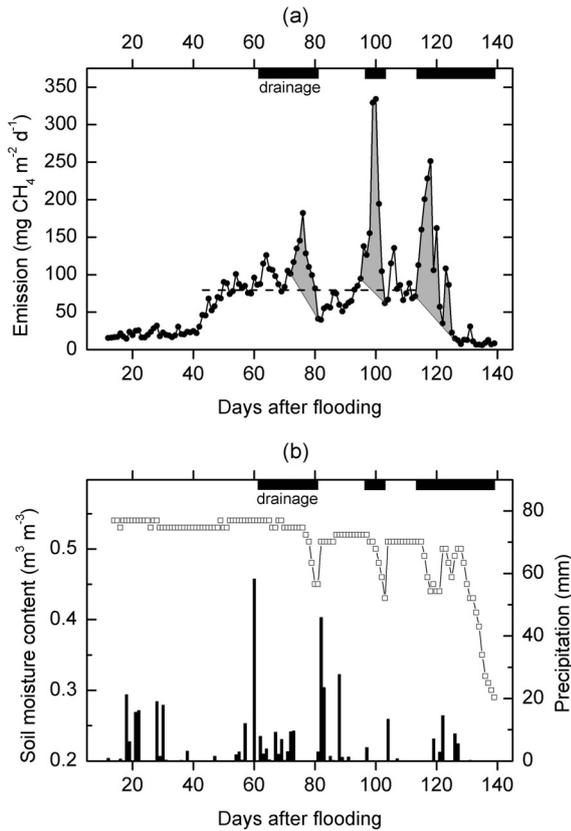


**Fig. 2. Fluxes of CO<sub>2</sub>, and methane, and major controlling environmental factors observed in 2003. (a) Daily total NEE, and PAR. (b) Daily total emission of methane, and daily-averaged soil temperature measured at 5 cm depth. Drainage periods are indicated by bars along the top axis of part b.**

환경요소들로 고려된 광합성 유도 일사량 (photosynthetically active radiation, PAR)과 토양 온도를 같이 표시하였다. NEE 와 메탄 플럭스는 모두 뚜렷한 계절적 변화를 보였으며, 특히 생육 중반 경에 NEE 는 최대 이산화탄소 흡수도를, 그리고 메탄은 최대 방출량을 보였다. 그리고, NEE 와 메탄 플럭스 모두 앞선 연구들에서 보고된 바와 같이 각기 PAR 과 토양온도의 변화에 따라 비교적 큰 일교차를 보였다 (Campbell et al., 2001, Sass et al., 1991; Schütz et al., 1989). 특히, 장마기간 동안 이산화탄소의 일교환량은 일사조건에 따라 최대 5-10 g C m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> 까지 변화하였다. 아울러, 수확 직전에 토양이 산화상태로 전환됨에 따라 논생태계는 비교적 강한 이산화탄소 발생원으로 바뀌는 반면, 메탄의 발생은 거의 사라지는 경향이 발견되었다.

생육기간 중 담수가 제거된 경우에는 NEE 와 메탄 플럭스 모두 큰 변화를 보이는 것이 관측되었다. 이러한 낙수기의 플럭스 변화는 일사량이나 토양온도의 변화에 따른 일반적인 교환량 변화폭을 크게 상회하는 것으로, 이산화탄소의 경우, 일사량이 높아 광합성이 활발함에도 불구하고 전체적으로 거의 제로에 가까운 순교환량 플럭스를 보였다 (예를 들어, 약 110 DAT 부근). 한편, 같은 시기 메탄 플럭스는 생육 중반기의 최대 방출량 대비 약 3.8 배의 강력한 교환량을 보였다. 이러한 급격한 교환량의 변화는 담수기에 토양에 저장되어 있던 가스들이 낙수 후 확산장벽이 사라짐으로 인해 급격히 대기 중으로 대량 방출되기 때문으로 알려져 있다 (Wassmann et al., 1994; Yagi et al., 1996).

이러한 낙수후 대방출 (post-drainage flush)은 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 담수층이 제거된 후 서서히 토양 수분함량이 감소함에 따라 수일간에 걸쳐 진행되는 것으로 판단된다. 따라서, 낙수를 전후한 시기에 관측된 이산화탄소 및 메탄의 교환량은 단순히 생태계 호흡량의 증가나 토양 중 메탄의 생산량이 급격한 증가로 설명이 곤란하고, 토양 내 저장되어 있는 가스의 양을 고려하여야 할 것이다. 아울러, 급격히 대기 중으로 방출되는 메탄은 서서히 근권 혹은 지표면에서 산화될 기회가 적어지기 때문에 메탄산화에 의한 자연적인 발생량 저감에는 부정적으로 작용할 여지가 있다 (Han et al., 2005a). 이산화탄소 교환에 있어서 토양 중 저장 가스의 기여는 부분적으로 이산화탄소 증가에 의한 시비효과 (CO<sub>2</sub> fertilization) 혹은 이산화탄소 재활용 (CO<sub>2</sub> recycling) 효과를 기대할 수 있다. 하지만, 그 정도는 크지 않는 것으로 알려져 있고 (Greaver et al., 2005; Sternberg et al., 1997), 관측되는 순교환량 (NEE)에 반영되지 않는 잃어버린 플럭스 (lost flux)로 작용한다.

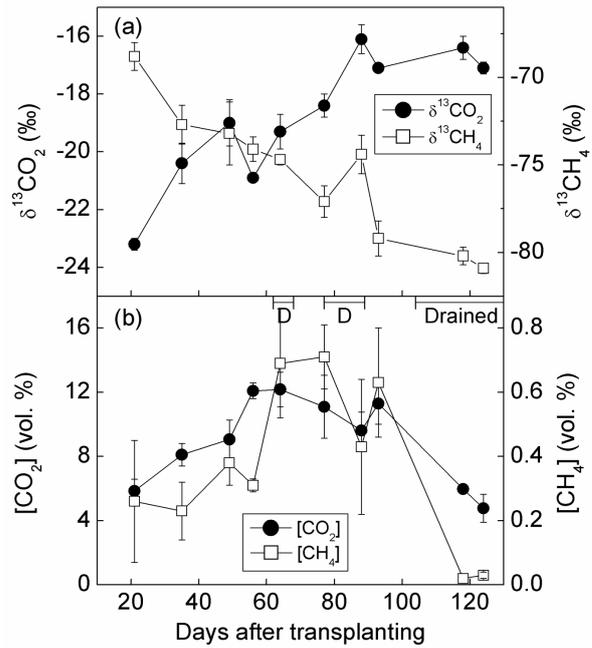


**Fig. 3.** (a) Seasonal variation in methane emission fluxes measured over the rice canopy in 2002. Black-shaded bars along the top axis indicate drainage periods. Gray-shaded portions of the curves represent the estimated decreases in methane entrapped in the soil after drainage. The horizontal dashed line indicates the average methane emission rate under flooded conditions after the lag period. (b) Seasonal variations in soil moisture content (squares; at a depth of 5 cm) and precipitation (vertical bars).

**토양 중 가스의 저장량 및 동위원소비 변화**

Figure 4는 생육기간 동안 토양 중 이산화탄소 및 메탄 농도와 동위원소비의 경시적 변화를 나타내고 있다. 담수 기간이 경과함에 따라 토양 중 이산화탄소와 메탄의 저장량은 서서히 증가하여 생육 중반기에 최고점에 도달하여, 생육 후반기에 급격히 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 4b). 생육 중반기의 짧은 낙수에 의해서도 다소 저장량이 감소하는 경향하는 경향이 있었으나, 그 감소 폭은 크지 않았다. 이러한 토양 저장량의 감소는 곧바로 대기로의 급격한 방출로 이어져 높은 수준의 메탄 플럭스 및 이산화탄소 교환량으로 관측되었다고 여겨진다 (Fig. 2 and 3).

한편, 토양 중 저장 이산화탄소 및 메탄의 동위원소비는 매우 높은 역의 상관관계를 보였다 (Fig. 4a). 이산화탄소의 탄소 동위원소비는 생육기간 중 지속적으로 증가하는 반면, 토양 중 메탄의 경우는 탄소 동위원소비가



**Fig. 4.** (a) Seasonal variations in  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $\text{CO}_2$  (circles), and methane (squares) entrapped in soil. (b) Seasonal variations in headspace concentrations of  $\text{CO}_2$  (circles), and methane (triangles) in the soil core sampler. Error bars represents standard errors ( $n = 3$ ). Drainage periods are indicated by bars along the top axis of part b.

지속적으로 감소하는 반대의 경향을 보였다. 이는 이산화탄소를 기질로 하는 메탄 생성과정 ( $\text{CO}_2$  환원)이 수반하는 매우 높은 동위원소 분별효과 (isotopic fractionation)에 의한 것으로 여겨지고, 이에 따라 기질이 이산화탄소는 더욱 무거운 동위원소인  $^{13}\text{C}$ 가 풍부해지는 반면, 생성물인 메탄은 상대적으로 가벼운  $^{12}\text{C}$ 가 풍부해진 결과로 판단된다 (Conrad et al., 2002; Fey et al., 2004). 일반적으로, 논과 같은 담수 (fresh water) 환경에서는 이산화탄소 환원 메커니즘 보다는, 아세트산과 같은 메틸 그룹을 포함하는 작은 유기산의 분해에 의한 메탄생성이 상대적으로 우세한 것으로 알려져 있으나, 생육 전반기에 걸쳐  $\text{CO}_2$  환원에 의한 메탄생성이 활발이 진행된다는 사실은 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다 (Bilek et al., 1999; Boehme et al., 1996; Krüger et al., 2002; Tyler et al., 1997).

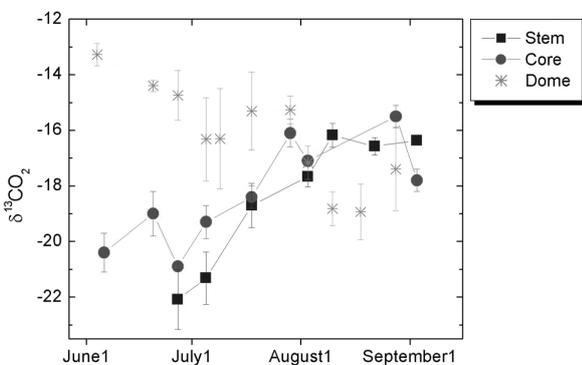
위와 같이, 식물체 혹은 미생물의 호흡에 의해 발생하는 이산화탄소에 비해 상대적으로 동위원소비가 높은 토양 저장 이산화탄소가 낙수에 의해 급격히 대기 중으로 방출되었을 경우에는, 대기와 생태계 간의 교환 절대량에 더하여 동위원소 지문 역시 크게 변동이 있을 것임은 쉽게 예측이 된다. 마찬가지로, 토양 중에 저장되어 있는 메탄 역시 근권 및 지표면에서 부분적으로 산화작용

을 겪으면서 방출되는 메탄에 비해 상대적으로 덜 산화되어 낮은 동위원소비를 가지고 있고, 이들이 급격히 대기중으로 방출될 경우 교환되는 메탄의 탄소 동위원소비는 상당한 변화를 보일 것으로 짐작할 수 있다.

**이동 메커니즘에 따른 동위원소비 변화 특성**

일반적으로 담수 상태에서 토양 중 메탄의 대기로의 이동은 지표면 통한 확산 보다 식물체를 통한 이동이 절대적이 비중 (전체의 약 80-90%)을 차지하는 것으로 알려져 있다 (Cicerone and Shetter, 1981; Holzapfel-Pschorn and Seiler, 1986; Schütz et al., 1989). 또한, 담수기의 토양 메탄의 지표면을 통한 이동은 단순한 확산 보다는 버블형태의 빠른 분출 (bubble ebullition) 이 더 우세한 것으로 알려져 있다. 이에 반해, 담수 상태에서 토양 중 이산화탄소의 대기로의 이동에 대해서는 보고된 사례가 거의 없다. 많은 경우에 있어서, 담수층이 이산화탄소의 이동에 대해 매우 강력한 확산장벽의 역할을 하기 때문에, 담수 환경에서의 토양 이산화탄소의 기여는 무시되기도 하였다 (Campbell et al., 2001; Heinsch et al., 2004).

하지만, Fig. 5에서 나타낸 바와 같이, 이산화탄소 역시 메탄과 유사한 방법으로 담수 시에는 주로 식물체를 통해 이동하는 것으로 여겨진다. 즉, 지표면을 통해 방출되는 이산화탄소의 동위원소 지문은 이산화탄소의 용해 등으로 인해 토양 중 저장되어 있는 이산화탄소와 상당히 다른 반면, 식물체 통기조직 내 존재하는 이산화탄소의 동위원소비는 토양 저장 이산화탄소의 경시적 변화와 잘 부합하는 것을 확인하였다. 이는 담수기에 토양 중 이산화탄소의 방출이 식물체를 통해 지속적으로 이루어 질 수 있음을 강력히 제안한다고 할 수 있다. 더구나, 이러한 식물체를 통한 이산화탄소의 이동은 비교적

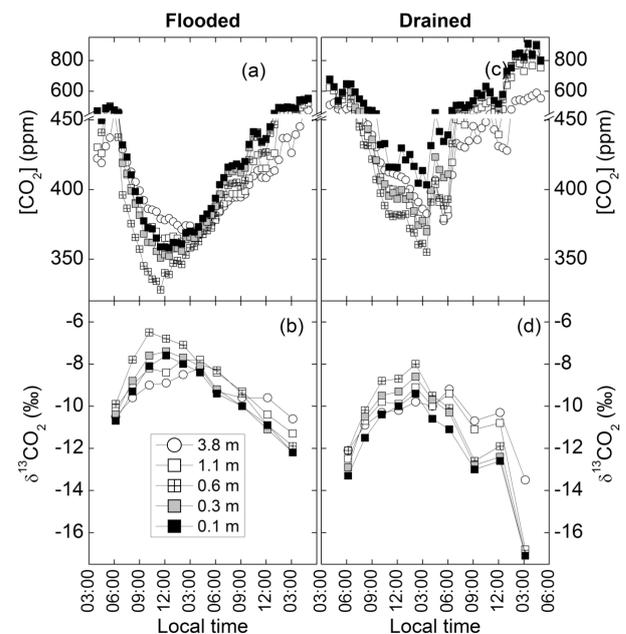


**Fig. 5.** Temporal variations in  $\delta^{13}\text{CO}_2$  in the gas samples collected using domes placed in the sediment (stars), the soil coring method (circles), and microsyringe methods (squares), respectively. Error bars are standard errors in each sampling method ( $n > 3$ ).

토양 저장량이 낮은 생육 초 중반기에 더욱 선택적으로 이루어 지는 것으로 여겨진다. 이와 같이 토양 중 이산화탄소의 대기 이동하는 경우, 그 동위원소비가 식물체 호흡으로부터 유래하는 이산화탄소에 비해 상대적으로 높기 때문에 이를 이용한 생태계 호흡의 분리가 가능하다고 볼 수 있다 (Han et al., 2007).

**대기 중 이산화탄소 및 메탄의 동위원소비**

토양 중 저장되어 있는 이산화탄소와 메탄은 담수기 및 낙수기에 걸쳐 각각 다른 이동 경로를 통해 대기 중으로 방출되어 생태계 수준의 이산화탄소 및 메탄의 교환량에 기여하게 된다. 이러한 생태계 교환량의 변화 및 이동 메커니즘의 변화는 대기 중 농도 및 탄소동위원소비의 변화에 반영되어 관측될 수 있다. Figure 6은 전형적인 담수기와 낙수기의 경우, 하루 동안 관측되는 대기 중 이산화탄소의 농도 및 탄소 동위원소비 변화를 비교한 것이다. 전반적으로, 담수기와 낙수기 모두 매우 뚜렷한 일중 변화가 관측되었고, 농도와 동위원소비는 상반되는 변화 경향을 나타내었다. 이것은 광합성에 의해 캐노피 주변에서 이산화 탄소의 농도가 감소하고, 동시에 광합성 과정 동안 상대적으로 가벼운  $^{12}\text{C}$  동위원소가 우선적으로 고정되는 동위원소 구분효과 (photosynthetic isotope discrimination)가 일어나기 때문이다. 아울러, 야간의 경우에는 일반 대기 중 이산화탄소 보다 상대적으로 동위원소비가 낮은 생태계 호흡 유래 이산화탄소가



**Fig. 6.** Temporal variations in concentration, and carbon isotopic compositions of  $\text{CO}_2$  collected from within and above the canopy. Top panels show the time courses of 30-min averaged  $[\text{CO}_2]$ , whereas the bottom panels show the time courses of original  $\delta^{13}\text{CO}_2$  data.

캐노피 부근에 축적됨으로써 농도 상승과 더불어 대기 중 이산화탄소의 동위원소비가 낮아지는 결과를 보인다 (Bowling et al., 2001, Lai et al., 2003).

낙수 후에 관측된 이산화탄소의 농도는 담수기에 비해 매우 높은 수준으로 상승하였고, 이는 토양 중에 저장되어 있는 이산화탄소가 집중적으로 방출되었기 때문으로 여겨진다. 아울러, 광합성이 활발한 낮 시간대 최저 이산화탄소 농도는 담수기에 비해 약 2-3 시간 지체되어 관측되었는데, 이 역시 토양 이산화탄소가 방출되는 시간에 의해 영향을 받은 것으로 여겨진다. 탄소동위원소 비 역시 담수기에 비해 매우 낮은 수준으로 관측되었으며, 대기 중 이산화탄소에 비해 동위원소비가 낮은 토양 저장 이산화탄소가 많은 부분 기여를 하였기 때문으로 판단된다.

Figure 7은 전형적인 담수기와 낙수기에 대해 대기 중 메탄의 농도 및 탄소 동위원소비 변화를 비교한 것이다. 메탄은 이산화탄소와 달리 지표 생태계에 의해 흡수 고정되는 정도가 매우 적기 때문에, 상대적인 대기 안정도에 따라 낮에는 비교적 낮은 농도로 밤에는 높은 농도로 관측되는 특징을 보인다 (Han et al., 2005a). 하지만, 낙수기에는 대기의 안정도와 상관없이, 낮동안 토양표면의 증발에 의해 저장되어 있는 메탄이 집중적으로 대기 중으로 방출되어 담수기와 다른 일중 변화를 보이는 것이 관찰되었다. 대기 중 메탄의 농도 역시 담수기에 비해 10배 이상 증가하였으며, 지표면에 가까울수록 농도의 증가는 더욱 뚜렷하였다. 이는 낙수 후에 진행되는 메탄 이동경로의 변화를 매우 잘 반영하는 결과라고 할 수 있다. 특이한 사항은, 메탄의 농도가 담수기에 비해 매우 높은

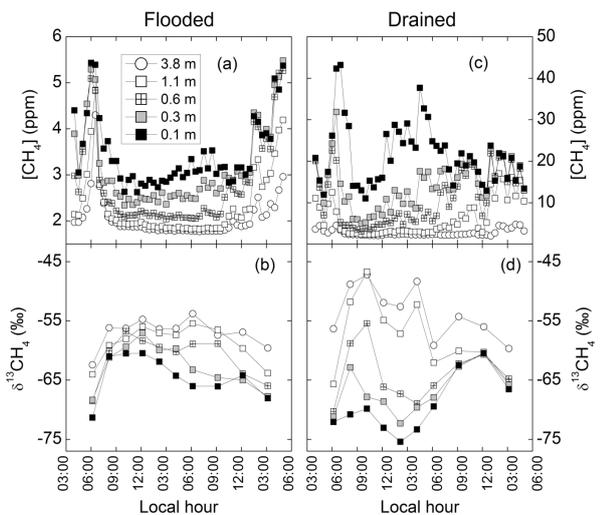
수준으로 상승하였지만, 탄소동위원소비는 담수기에 비해 높거나 낮은 수치를 보여 일관적인 경향을 없었다는 점이다. 이는 낙수기에 방출되는 메탄은 여러 수준의 산화상태를 가지고 있으며, 비교적 동위원소비의 측면에서 불균일할 수 있다는 증거가 될 수 있다 (Han et al., 2005).

### 생태계와 대기 간에 교환된 이산화탄소 및 메탄의 동위원소 지문

담수기와 낙수기에 대해 Keeling plot 모델을 사용하여 추정된 이산화탄소 및 메탄의 동위원소 지문 ( $\delta_N$ ,  $\delta_M$ )은 Table 1에 제시되어 있다. 이산화탄소와 메탄의 경우 모두 높은 수준의 상관계수를 보여, 지표 생태계와 대기 간에 교환된 동위원소 지문을 추정하는데 충분하였고, 특히 담수기와 낙수기에 걸쳐 일 중 변화를 비교하기에 충분한 해상력을 제공하였다.

이산화탄소의 경우, 낙수기 동위원소 지문은 담수기에 비해 전반적으로 약 2 ‰ 상승하여 토양 중 저장되어 있는 이산화탄소의 기여가 매우 크게 증가하였음을 나타내었다. 아울러, 광합성이 가장 활발히 이루어 지는 낮 시간에 접근할수록 동위원소 지문이 급격히 감소하는 경향을 보여, 부분적으로 토양에서 배출된 이산화탄소가 캐노피 내에서 재사용된다는 것을 암시하였다. 하지만, 정오 무렵, 광합성이 가장 활발한 시기에 담수기와 낙수기 모두 비슷한 수준의 동위원소 지문을 보인 것은 토양 저장 이산화탄소 기여가 증가하더라도 광합성으로 고정되는 이산화 탄소는 상대적으로 일반 대기 중 이산화탄소가 대부분을 차지한다는 것을 의미한다고 판단된다. 야간에 관측된 동위원소 지문 역시 약 1.5 ‰ 상승하여 전체 생태계 호흡 중 토양 호흡 (혹은 토양 저장 이산화탄소)의 기여 분이 크게 증가하였음을 나타내었다.

메탄의 동위원소 지문은 담수기에는 주로 식물체를 통해 이동하기 때문에 이에 따른 동위원소 분리효과가 반영하여 낮 시간 대에 약 5 ‰ 높은 경향을 보였고, 이는 다른 연구자들이 보고한 동위원소 분리효과와 일치하는 수준이다 (Bilek et al., 1999; Chanton et al., 1997). 하지만, 낙수기에는 이와 반대로, 토양 표면을 통해 비교적 덜 산화된 토양 중 메탄이 대량 방출됨으로써 낮 동안 매우 낮은 동위원소 지문을 나타내었고 (약 5 ‰ 정도), 이는 낙수 후 급격한 이동경로의 변화를 잘 반영하는 결과로 사료된다. 아울러, 낙수기 야간에 관측된 메탄의 동위원소 지문은 담수기에 비해 10 ‰ 낮았고, 산화가 많이 진행된 메탄이 대거 방출되었다는 것을 나타내었다. 이것은 낙수 후 시간이 경과하면서 토양이 산화상태로 전환하면서 급격히 메탄의 산화속도가 상승하였거나, 버블 형태로 토양에 저장된 형태가 아닌 상대적으로 토양 혹은 식물 뿌리와 많이 접촉되어 산화된 메



**Fig. 7. Temporal variations in concentration, and carbon isotopic compositions of methane collected from within, and above the canopy. Top panels show the time courses of 30-min averaged  $[CH_4]$ , whereas the bottom panels show the time courses of original  $\delta^{13}CH_4$  data.**

**Table 1. Carbon isotopic signatures of exchanged CO<sub>2</sub>, and methane ( $\delta_N$ , and  $\delta_M$ , respectively) estimated at varying temporal scales**

		CO <sub>2</sub>			Methane		
		$\delta_N$ (‰)	$r^2$	$n$	$\delta_M$ (‰)	$r^2$	$n$
Flooded	Daily	-24.2	0.97	46	-76.6	0.91	46
	Daytime I <sup>a</sup>	-21.5	0.96	33	-74.1	0.88	31
	Daytime II <sup>b</sup>	-23.5	0.98	21	-70.1	0.84	22
	Daytime III <sup>c</sup>	-24.4	0.96	13	-71.2	0.86	14
	Nighttime	-24.7	0.99	14	-77.3	0.99	12
Drained	Daily	-22.8	0.98	47	-70.9	0.84	46
	Daytime I	-19.2	0.93	31	-74.1	0.95	32
	Daytime II	-21.5	0.86	24	-75.5	0.98	23
	Daytime III	-24.8	0.83	14	-75.9	0.98	15
	Nighttime	-23.2	0.99	13	-64.7	0.84	14

<sup>a</sup>Daytime integration over 06:00-18:00 local time.

<sup>b</sup>Daytime integration over 08:00-16:00 local time.

<sup>c</sup>Daytime integration over 10:00-14:00 local time.

탄들이 방출되었기 때문으로 여겨진다. 본 연구의 자료들만으로는 판단하기 어렵지만, 이들 메탄들은 버블형태로 보관된 메탄들에 비해 비교적 오랫동안 토양에 존재하였을 가능성이 높다고 할 것이다.

## 요 약

이 논문은 장기간에 걸쳐 논 생태계에서 측정된 이산화탄소와 메탄의 순교환량 과 이와 동시에 모니터링된 다양한 환경요소들과의 상관관계들을 살펴보고, 이들 플럭스와 환경 요소 및 생태계 요소들이 어떻게 교환된 이산화탄소와 메탄의 동위원소비에 영향을 미치는 지를 파악하고자 하였다. 생육기간 동안 관측된 이산화탄소 및 메탄의 순교환량은 논 담수기에는 각각 일사량과 토양온도의 변화에 따라 경시적인 변화를 보였으나, 낙수기를 전후해서는 토양에 저장되어 있던 가스들이 낙수 후 확산장벽이 사라짐으로 인해 급격히 대기 중으로 대량 방출되는 경향을 보였다. 이러한 플럭스의 변화는 토양 중에 저장되어 있는 이산화탄소와 메탄의 저장량 감소와 직접적으로 연결되었고, 이에 상응하는 순교환량 중 토양의 기여분 증가와 대기 중 이산화탄소 및 메탄의 농도 증가 및 동위원소비 변화가 관찰되었다. 이러한 변화는 환원상태에서 진행되는 메탄생성의 결과로, 기질인 이산화탄소는 상대적으로 무거운 <sup>13</sup>C 동위원소가 축적되는 반면, 생성물인 메탄은 가벼운 <sup>12</sup>C 동위원소가 축적되기 때문으로 판단된다. 따라서, 토양 유래 이산화탄소는 식물체 호흡 유래 이산화탄소와 구분되는 동위원소 특성을 지니게 된다. Keeling plot 혼합 모델로 추정된 이산화

탄소와 메탄의 가스교환 동위원소 지문은 담수기와 낙수기에 걸쳐 매우 뚜렷한 변화를 보였으며, 그 변화 정도는 토양 중 가스 저장량, 교환된 플럭스의 크기 및 방향, 이동 경로, 부분적인 방출 이산화탄소의 재흡수도, 메탄의 산화정도 등에 의해 크게 달랐다. 본 연구의 결과들은 자연상태에서 관측된 플럭스와 결합된동위원소 기술이 생태계 내 다양한 가스 교환 메커니즘을 이해하는데 매우 유용한 도구가 될 수 있음을 보여주었다.

## 사 사

본 연구는 충북대학교 2008학년도 기성회교내연구지원으로 수행되었습니다.

## 인 용 문 헌

Baldocchi, D., E. Falge, L.H. Gu, R. Olson, D. Hollinger, S. Running, P. Anthoni, C. Bernhofer, K. Davis, R. Evans, J. Fuentes, A. Goldstein, G. Katul, B. Law, X.H. Lee, Y. Malhi, T. Meyers, W. Munger, W. Oechel, K.T.P. U, K. Pilegaard, H.P. Schmid, R. Valentini, S. Verma, T. Vesala, K. Wilson, and S. Wofsy, 2001. FLUXNET: A new tool to study the temporal and spatial variability of ecosystem-scale carbon dioxide, water vapor, and energy flux densities, Bulletin of the American Meteorological Society. 82:2415-2434.

Bilek, R.S., S.C. Tyler, R.L. Sass, and F.M. Fisher. 1999. Differences in CH<sub>4</sub> oxidation and pathways of production between rice cultivars deduced from measurements of

- CH<sub>4</sub> flux and <sup>13</sup>C of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, *Global Biogeochem. Cycles*. 13:1029-1044.
- Boehme, S.E., N.E. Blair, J.P. Chanton, and C.S. Martens. 1996. A mass balance of <sup>13</sup>C and <sup>12</sup>C in an organic-rich methane-producing marine sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 60:3835-3848.
- Bowling, D.R., McDowell, N.G., Bond, B.J., Law, B.E., and Ehleringer, J.R. 2002. <sup>13</sup>C content of ecosystem respiration is linked to precipitation and vapor pressure deficit, *Oecologia*. 131:113-124.
- Bowling, D.R., D.E. Pataki, and J.R. Ehleringer. 2003. Critical evaluation of micrometeorological methods for measuring ecosystem-atmosphere isotopic exchange of CO<sub>2</sub>, *Agricultural and Forest Meteorology*. 116:159-179.
- Bowling, D.R., P.P. Tans, and R.K. Monson, 2001. Partitioning net ecosystem carbon exchange with isotopic fluxes of CO<sub>2</sub>, *Global Change Biology*. 7:127-145.
- Campbell, C.S., J.L. Heilman, K.J. McInnes, L.T. Wilson, J.C. Medley, G. Wu, and D.R. Cobos. 2001. Diel and seasonal variation in CO<sub>2</sub> flux of irrigated rice. *Agric. For. Meteorol.* 108:15-27.
- Chanton, J.P., G.J. Whiting, N.E. Blair, C.W. Lindau, and P.K. Bollich. 1997. Methane emission from rice: Stable isotopes, diurnal variations, and CO<sub>2</sub> exchange. *Global Biogeochemical Cycles*. 11:15-27.
- Cicerone, R.J., and J.D. Shetter. 1981. Sources of atmospheric methane: Measurements in rice paddies and a discussion. *Journal of Geophysical Research- Oceans and Atmospheres*. 86:7203-7209.
- Conrad, R., M. Klose, and P. Claus. 2002. Pathway of CH<sub>4</sub> formation in anoxic rice field soil and rice roots determined by <sup>13</sup>C-stable isotope fractionation. *Chemosphere*. 47:797-806.
- Ehleringer, J.R., and C.S. Cook. 1998. Carbon and oxygen isotope ratios of ecosystem respiration along an Oregon conifer transect: preliminary observations based on small-flask sampling. *Tree Physiology*. 18:513-519.
- Fey, A., P. Claus, and R. Conrad. 2004. Temporal change of <sup>13</sup>C-isotope signatures and methanogenic pathways in rice field soil incubated anoxically at different temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 68:293-306.
- Greaver, T., L.D.L. Sternberg, B. Schaffer, and T. Moreno. 2005. An empirical method of measuring CO<sub>2</sub> recycling by isotopic enrichment of respired CO<sub>2</sub>. *Agricultural and Forest Meteorology*. 128:67-79.
- Griffis, T.J., T.A. Black, D. Gaumont-Guay, G.B. Drewitt, Z. Nestic, A.G. Barr, K. Morgenstern, and N. Kljun. 2004. Seasonal variation and partitioning of ecosystem respiration in a southern boreal aspen forest. *Agricultural and Forest Meteorology*. 125:207-223.
- Han, G.H., H. Yoshikoshi, H. Nagai, T. Yamada, M. Saito, A. Miyata, and A. Harazono. 2003. Concentration and carbon isotope profiles of CH<sub>4</sub> in paddy rice canopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67:A131-A131.
- Han, G.H., H. Yoshikoshi, H. Nagai, T. Yamada, M. Saito, A. Miyata, and Y. Harazono, 2005a, Concentration and carbon isotope profiles of CH<sub>4</sub> in paddy rice canopy: Isotopic evidence for changes in CH<sub>4</sub> emission pathways upon drainage, *Chemical Geology*. 218:25-40.
- Han, G.H., H. Yoshikoshi, H. Nagai, T. Yamada, M. Saito, A. Miyata, and Y. Harazono. 2005b. Late growing season CH<sub>4</sub> budget in a rice paddy determined using stable carbon isotope, emission flux and soil storage measurements. *Organic Geochemistry*. 36:789-801.
- Han, G.H., H. Yoshikoshi, H. Nagai, T. Yamada, K. Ono, M. Mano, and A. Miyata. 2007. Isotopic disequilibrium between carbon assimilated and respired in a rice paddy as influenced by methanogenesis from CO<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.* 112:G02016, doi:10.1029/2006JG000219.
- Heinsch, F.A., J.L. Heilman, K.J. McInnes, D.R. Cobos, D.A. Zuberer, and D.L. Roelke. 2004. Carbon dioxide exchange in a high marsh on the Texas Gulf Coast: effects of freshwater availability. *Agric. For. Meteorol.* 125:159-172.
- Holzappel-Pschorn, A., and W. Seiler. 1986. Methane emission during a cultivation period from an Italian rice paddy. *Journal of Geophysical Research- Atmospheres*. 91:1803-1814.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Houghton et al. (eds.), Cambridge Univ. Press, New York, pp. 385-391.
- Keeling, C.D. 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 13:322-334.
- Krüger, M., G. Eller, R. Conrad, and P. Frenzel. 2002. Seasonal variation in pathways of CH<sub>4</sub> production and in CH<sub>4</sub> oxidation in rice fields determined by stable carbon isotopes and specific inhibitors. *Global Change Biology*. 8:265-280.
- Lai, C.T., A.J. Schauer, C. Owensby, J.M. Ham, and J.R. Ehleringer. 2003. Isotopic air sampling in a tallgrass prairie to partition net ecosystem CO<sub>2</sub> exchange. *Journal of Geophysical Research- Atmospheres*. 108, 4566, doi:10.1029/2002JD003369.
- Miller, J.B., P.P. Tans, J.W.C. White, T.J. Conway, and B.W. Vaughn. 2003. The atmospheric signal of terrestrial carbon isotopic discrimination and its implication for partitioning carbon fluxes. *Tellus Series B- Chemical and Physical Meteorology*. 55:197-206.
- Miyata, A., R. Leuning, O.T. Denmead, J. Kim, and Y. Harazono. 2000. Carbon dioxide and methane fluxes from an intermittently flooded paddy field. *Agricultural and Forest Meteorology*. 102:287-303.
- 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*. 17:1022, doi:10.1029/2001GB001850.
- Saito, M., A. Miyata, H. Nagai, and T. Yamada. 2005. Seasonal variation of carbon dioxide exchange in rice paddy field in Japan. *Agricultural and Forest Meteorology*. 135:93-109.
- Sass, R.L., F.M. Fisher, F.T. Turner, and M.F. Jund. 1991. Methane emission from rice fields as influenced by solar radiation, temperature, and straw incorporation. *Global Biogeochemical Cycles*. 5:335-350.
- Schütz, H., W. Seiler, and R. Conrad. 1989. Processes involved in formation and emission of methane in rice paddies. *Biogeochemistry*. 7:33-53.
- Sternberg, L.D.S., M.Z. Moreira, L.A. Martinelli, R.L. Victoria, E.M. Barbosa, L.C.M. Bonates, and D.C. Nepstad. 1997. Carbon dioxide recycling in two Amazonian tropical forests. *Agricultural and Forest Meteorology*. 88:259-268.
- Styles, J.M., M.R. Raupach, G.D. Farquhar, O. Kolle, K.A. Lawton, W.A. Brand, R.A. Werner, A. Jordan, E.D. Schulze, O. Shibistova, and J. Lloyd. 2002. Soil and canopy CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and sensible heat flux partitions in a forest canopy inferred from concentration measurements. *Tellus Series B- Chemical and Physical Meteorology*. 54:655-676.
- Tyler, S.C., R.S. Bilek, R.L. Sass, and F.M. Fisher. 1997. Methane oxidation and pathways of production in a Texas paddy field deduced from measurements of flux, <sup>13</sup>C, and D of CH<sub>4</sub>. *Global Biogeochemical Cycles*. 11:323-348.
- Wang, X.F., and D. Yakir. 2000. Using stable isotopes of water in evapotranspiration studies. *Hydrological Processes*. 14:1407-1421.
- Wassmann, R., H.U. Neue, R.S. Lantin, J.B. Aduna, M.C.R. Alberto, M.J. Andales, M.J. Tan, H.A.C. Denier van der Gon, H. Hoffmann, H. Papen, H. Rennenberg, and W. Seiler. 1994. Temporal patterns of methane emissions from wetland rice fields treated by different modes of N application. *J. Geophys. Res.* 99:16457-16462.
- Yagi, K., H. Tsuruta, K. Kanda, and K. Minami. 1996. Effect of water management on methane emission from a Japanese rice paddy field: Automated methane monitoring. *Global Biogeochem. Cycles*. 10:255-267.
- Yakir, D., and L.D.L. Sternberg, 2000. The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia*. 123:297-311.
- Yakir, D., and X.F. Wang. 1996. Fluxes of CO<sub>2</sub> and water between terrestrial vegetation and the atmosphere estimated from isotope measurements. *Nature*. 380:515.
- Yepez, E.A., D.G. Williams, R.L. Scott, and G.H. 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.
- Zobitz, J.M., J.P. Keener, H. Schnyder, and D.R. Bowling. 2006. Sensitivity analysis and quantification of uncertainty for isotopic mixing relationships in carbon cycle research. *Agricultural and Forest Meteorology*. 136:56-75.