

# 대기중의 질소산화물이 식물에 미치는 영향

## The effect of atmospheric nitrogen oxides on plants

임 병 선

목포대학교 생물학과

### I. 서론

대기중의 질소산화물은 최근 50년 동안 과다한 화석연료의 사용과 부적절한 경작으로 인하여 지구의 북반구에서 4배 이상 증대되고 있어, 자연생태계의 변화를 초래하고 있다.

질소산화물은 생물학적 순환과정에서 생성되기도 하지만 오염물질로 문제시되는 NO와 NO<sub>2</sub>는 대부분 자동차 배기가스로 부터 발생된다. 이는 대기중에서 다양한 반응을 하여 상호전환되고 이 과정에서 2차적인 오염물질을 발생하기도 한다. 또한 대기중의 질소산화물은 황산화물과 함께 산성강하물의 주요 원인물질로, 이들의 조성비는 1:5에서 1:3의 범위로 (Tang et al., 1986) 황산화물의 조성비가 높아 대기오염에 의한 피해는 주로 황산화물에 관심을 가지고 연구되어 왔다 (Thomas et al., 1944; Guderian, 1970; Stratmann, 1972; Robert, 1984). 그러나 대기중의 황산화물은 북미와 유럽 각국의 적극적인 노력으로 크게 감소되고 있으나 (Robert et al., 1983), 질소산화물은 오히려 증가하여 식생에 피해를 주는 것으로 확실시 되고있다. 또한 질소산화물이 식물에 미치는 영향은 고농도에서 뿐만 아니라 낮은 농도에 대해서도 일부 민감한 식물은 광합성과 생장이 억제되고 추위와 수분 스트레스에 대한 내성이 감소되는 것으로 알려지고 있다. 그러나 질소산화물이 식물에 미치는 영향은 매우 복잡하고 그 원인이 아직까지 정확하게 밝혀지지 않고 있다.

본 논고에서는 먼저 질소화합물의 순환과 그 생성과정을 파악하고 이중에서 대기오염물질로 중요시되는 NO와 NO<sub>2</sub>가 식물에 흡수되어, 이에대한 식물의 반응을 설명하고자 한다.

### II. 질소순환과 강하

지구전체로 볼때 질소화합물의 형태와 그 양은 다소간 차이는 있지만 거의 일정한 값을 보이는데, N<sub>2</sub>O가 가장 많은 15억톤, 다음으로 NH<sub>3</sub>가 1억 6천톤, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 5천톤, NO<sub>2</sub>가 4천톤, NO와 HNO<sub>3</sub>가 2천톤, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 1천톤 순이다. 이러한 여러가지 형태의 질소화합물은 자연상태에서 식물과 동물 및 토양 미생물간 생물학적 순환과정(Fig. 1)에서 생성된다.

자연상태에서 질소화합물이 질소순환 과정에 의하여 전환되는 양은 미생물에 의한 탈질작용, 질화작용 및 질소고정과 같은 생물학적 활성이 대단히 중요하며, 이에 비하여 화석연료의 연소와 비료합성과 같은 인류활동에 의한것은 적은 편이다(Table 1).

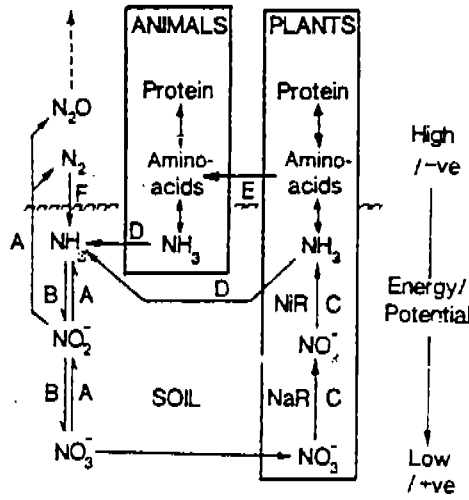


Fig. 1 The biological nitrogen cycle as it relates to plants, animals, the soil and atmosphere. The various processes are as follows: A, denitrification or dissimilatory nitrogen metabolism; B, microbial nitrification; C, plant assimilatory nitrogen metabolism; NaR, nitrate reductase enzyme; NiR, nitrite reductase; D, decay after death; E, digestion and F, biological nitrogen fixation. Note that the release of nitrose oxide to the atmosphere takes place mainly by denitrification.

Table 1. Global transfer rates of nitrogen by various processes

Process	Million tonnes of nitrogen per annum
Denitrification/nitrification	160
Natural nitrogen fixation	150
Fires and combustion	70
Industrial fixation	40
Ionic exchange by rain, etc.	80
Run-off to oceans	35

그러나 대기중의 오염물질로 중요시되는 이산화질소( $NO_2$ )와 일산화질소( $NO$ )는 화석연료의 사용으로 급증하여 자연생태계의 질소순환과정을 교란시킨다. 질소산화물은 이밖에 아산화질소( $N_2O$ ), 삼산화질소( $N_2O_3$ ), 사산화질소( $N_2O_4$ ) 및 오산화질소( $N_2O_5$ )가 소량 존재하는데, 이러한 대기중의 질소산화물의 생성과정은 매우 복잡하나 요약하면 다음과 같다.

대기중에 가장 많은 아산화질소( $N_2O$ )는 흔히 웃음가스(laughing gas)라고 불리운다. 이는 대부분이 미생물에 의한 탈질작용(denitrification)의한다. 지구전체에 존재하는  $N_2O$ 의 5%는 매년 탈질작용에 의한 것이다. 이러한 탈질작용은 저습지, 통기가 나쁜 토양조건에서 산소가 결핍되어 일어나기 쉽다. 또한 과도한 비료를 사용하면 탈질작용에 의하여  $NO_3^-$ 가 소모되어 대기중의  $N_2O$  농도가 증

가되며 토양의 질소 순환과정의 교란을 유발시킨다.

대기오염물질로 중요시 되는 NO는 연소될때 고온에서 대기중의 질소와 산소가 결합하여 생성되는데 그 발생량은 운송이 72%, Power plant가 10%, 도시 및 산업체가 18%를 차지하여 대도시 교통란이 혼잡한 곳에서 문제시된다. NO는 오존에 의하여 빠른 속도로 NO<sub>2</sub>로 전환된다. Altshuller (1956)의 계산에 의하면 0.1 ul/l NO농도에서 NO<sub>2</sub>로 50% 전환하는데 1분이 못걸리는 것으로 밝혀져 NO<sub>2</sub>의 형성은 주로 대기중에서 이루어짐을 알수있다. 대기중에서 그 밖의 질소산화물은 복잡한 경로를 거치는데 이를 요약하면 Fig. 2.와 같다.

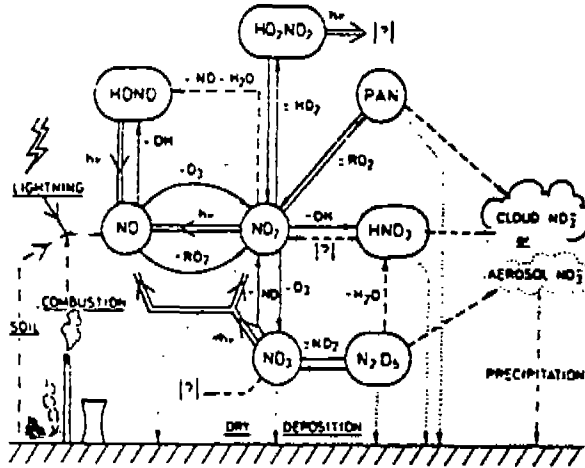
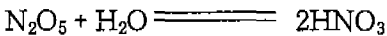
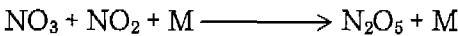
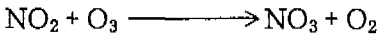
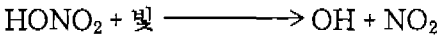


Fig. 2 Possible interconversions of oxides of nitrogen in the atmosphere. (Courtesy of Drs. Cox and Penkett, AERE, Harwell, UK and D. Reidel, Publ Co., Dordrecht, The Netherlands.)

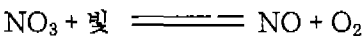
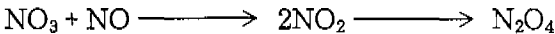
즉 꽤칭한 날 광화학적으로 발생한 히드록기와 오존은 질산을 생성한다.



또한 HNO<sub>3</sub>는 광분해에 의하여 카르복시기를 다시 생성한다.



그밖의 삼산화질소 이산화질소 사산화질소와의 관계는 다음과 같다.



특히 질소산화물에 의한 중요한 반응으로 Peroxacyl nitrate (PANs)의 생성이다.



이처럼 대기중에서 질소산화물은 다양하게 전환되는데 그 반응은 온도, 빛, 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는다.

다음으로, 이상의 대기중의 질소산화물은 지상으로 눈, 비, 안개와 함께 습성강하(wet deposition) 또는 입자상태로 진성강하(dry deposition)되는데, 강하속도는 가스종류와 흡수하는 표면의 특성에 따라 다르다(Table 2).

Table 2. Deposition velocities ( $\text{mm s}^{-1}$ ) of a number of atmospheric pollutants towards different surfaces

Surfaces	Pollutant				
	NO	NO <sub>2</sub>	PAN	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Soils	1.9	1.6	2-30	2-11	2.5-10
Seawater	0.015	0.15	0.2	2	0.5
Freshwater	0.007	0.1	—	1	0.1
Plants	1	4-60	6	1-29	1-17

그 예로 HNO<sub>3</sub>는 불활성이므로 강하속도가 빠르나 NO<sub>2</sub>는 SO<sub>2</sub> 또는 O<sub>3</sub>보다 느리고 NO 또는 N<sub>2</sub>O 보다는 빠르다. 강하속도가 빠른 NO<sub>3</sub>나 HNO<sub>3</sub>의 총강하량은 연중 2천 5백만톤이나 되나, NO<sub>2</sub>는 이의 1/3 정도이다.

대기중으로 부터 강화된 질소화합물은 주로 토양과 식물의 흡수에 의하여 제거되며, 대기중 질소산화물이 수관내(Fc)와 잎표면(F)으로 강하되는 양( $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )을 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$F_c = V_d(C_a - C_o), \quad F = K_i(C_o - C_i)$$

이때 V<sub>d</sub>와 K<sub>i</sub>는  $\text{cm s}^{-1}$  단위로써 오염물질의 강하률과 잎 주변의 전도도이며, C<sub>a</sub>와 C<sub>o</sub>는 각각 수관위와 잎 주변의 농도이고 C<sub>o</sub>와 C<sub>i</sub>는 각각 수관과 잎 표면의 농도이다. 이 중에서 V<sub>d</sub>와 K<sub>i</sub> 값은 질소산화물의 강하특성을 비교하는데 사용되어져 왔으며 일반적으로 그 값은 작물이 초본보다 4-10배 높고, K<sub>i</sub> 크기는 HNO<sub>3</sub> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>3</sub> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>2</sub> > NO 순이다.

### III. 식물의 흡수

Hanson 등 (1989)은 강화된 질소산화물이 식물의 잎속으로 Fig. 3과 같은 경로를 통하여 유입되며 기공은 이러한 가스가 유입될 수 있도록 열려져 있다고 하였다. 지금까지 알려진 바로는 식물잎에 강화된 질소산화물은 식물의 가스 교환시 CO<sub>2</sub>와 유사하게 기공을 통하여 잎속으로 흡수되는 것으로 밝혀졌다. 그러나 Lenzian과 Kerstien(1988)는 큐티클층이 대기의 NO<sub>2</sub>가스 총량의 20% 까지 흡수할 뿐만 아니라 NO나 NO<sub>2</sub>가스가 SO<sub>2</sub>나 HF등 다른 대기오염 물질보다 2-6배이상 투과될 수 있다고 하였다. 자작나무를 실험재료로 사용하여 계산한 결과 NO<sub>2</sub>가스흡수률은  $100 \mu\text{g/h/m}^2$ 으로

주로 큐티클층을 통과하여 흡수되었다.

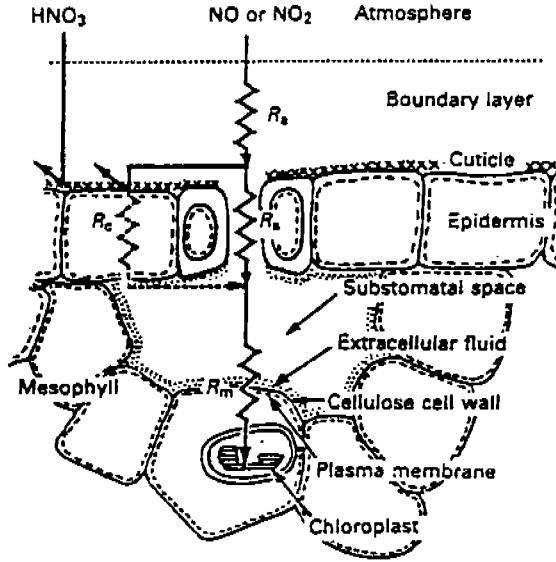


Fig. 3 Likely access routes for NO and NO<sub>2</sub> into a plant leaf(from Wellburn, 1988). The layer of still air or boundary layer imposes a resistance,  $R_a$  which depend on a number of factors including wind speed. Access is then limited by the degree of stomatal opening,  $R_s$  or to a much lesser extent by penetrating through the cuticle and epidermal layers,  $R_c$ . The mesophyll resistance,  $R_m$  consists of a number of different components before the major sites of reaction are encountered.

식물잎의 내부로 유입된 질소산화물은 표피층보다 mesophyll cell층의 세포가 공기에 접촉하는 면적이 훨씬 넓어 mesophyll cell의 세포외액에 용해되어 대부분 흡수된다. 여기서 질소산화물의 흡수는 질소산화물이 세포외액에 용해되는 정도에 의하여 결정된다. NO는 물에 거의 잘 용해되지 않지만 NO<sub>2</sub>는 물에 잘 용해되며 물과 결합하여 질산으로 바뀐다. 실제로 식물의 NO<sub>2</sub> 흡수량은 NO의 3배이다. 그런데 NO가스의 용해도는 온도에 따라 달라, 고온에서 보다 저온에서 높다. Stephen (1963)에 의하면 NO가스는 0℃에서 73.8ml/l, 30℃에서 40ml/l가 용해됨을 밝힌 바 있다. 위 결과는 온도가 낮으면 NO가 NO<sub>2</sub>로의 산화율이 낮고 그 결과 NO<sub>2</sub>에 대한 NO가스의 비율이 높아 NO가스의 용해도가 크게 증대되어 문제시 된다. 또한 NO<sub>2</sub>의 용해에 의하여 형성된 HNO<sub>3</sub>는 강산인데 반하여 NO<sub>2</sub>가스의 용해에 의한 HNO<sub>2</sub>는 약산(Pka 3.3)이라는 점이다.

한편 질소산화물의 흡수는 뿌리에서도 일부흡수된다. 즉 NO<sub>2</sub>는 잎 또는 줄기에서 주로 흡수되나 NO<sub>2</sub>가 토양에 흡착되면 뿌리에서도 흡수한다. 그런데 식물 뿌리에 의해서 흡수된 NO<sub>2</sub>가 식물체의 주 성분으로 대사되는데는 많은 시간이 걸리며 대기중의 NO<sub>2</sub>의 농도가 상당히 높더라도(4-8ppmv) 토양을 통한 뿌리에서의 흡수량은 잎을 통한것 보다 훨씬 적으므로 토양경로를 통한 NO<sub>2</sub>의 흡수는 장기간 이에 노출될 경우에만 문제시 된다.

#### IV. 질소산화물이 식물에 미치는 영향

대기중의 질소산화물은 (1) 식물군집, (2) 식물의 생장, (3) 생리적 반응 및 (4) 환경스트레스에 대한 내성에 영향을 미치는 것으로 보고되어지고 있다.

대기중으로 부터 질소산화물의 유입은 질소가 제한요인으로 작용하는 산림, 툰드라지역, 염습지 등의 지역에서는 중요한 질소공급원이 되나 점차로 질소원이 포화상태에 이르게 되면 식물군집의 변화를 초래한다(Heil and Diemont, 1983; Marie and Ormrod, 1984; Roelofs *et al.*, 1984; Schuurkes, 1986; Bobbink *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1989; Lee, 1993). 그예로 질소산화물의 증가에 의하여 유럽 대륙에서 침엽수림이 서서히 쇠퇴되고, *Calluna vulgaris* (L) Hull 과 *Erica tetralix* L. 군락이 *Deschampsia flexuosa* (L.) Trin 또는 *Molinia caerulea* (L) Moench의 초지로 바뀌어지고 있다(Heil and Diemont, 1983; Berendse and Aerts, 1984; Aert, 1989; Lee *et al.*, 1992). 이러한 군락의 변화는 질소원의 증가가 식물의 생리적 변화를 초래하여 곤충의 활성이 증대되는 것이 원인이 되기도 한다.

질소산화물이 식물의 생장에 미치는 영향은 낮은 농도로 단기간 동안 폭로시키면 영양염류로 작용하여 식물의 생장을 촉진시키나, 장기간 낮은 농도 또는 단기간 높은 농도로 폭로시키면 식물잎을 손상시키며 생장을 억제하는 것으로 보고되고 있다(Marie and Ormrod, 1984). 여기서 고농도의 질소산화물의 기준은 환경조건에 따라 다르지만 일반적으로 1.0 ppm을 기준으로 하는데 이는 상업적 온실 농도에 해당하며 도시 대기도 가끔 유사한 농도를 나타낸다. 질소산화물에 의하여 식물의 생장이 억제되는 주요 요인은 토양 영양염류의 불균형으로 인한  $Ca^{++}$ 과  $Mg^{++}$ 의 결핍과 기공의 개폐 조절능이 감소되는 것이다. 초본 종류중에서 일부는 매우낮은 질소산화물(20일 동안의 0.06ppmv)농도에서도 건량이 55%까지 감소 되는 것으로 알려지고 있다.

대기중의 질소산화물에 대한 생리적 반응은 우선 질소대사에 직접적으로 영향을 미친다. 대기중의 질소산화물의 농도가 증가하면 질산과 아질산효소의 활성을 유도하여 질소대사가 촉진된다(Fig. 4).

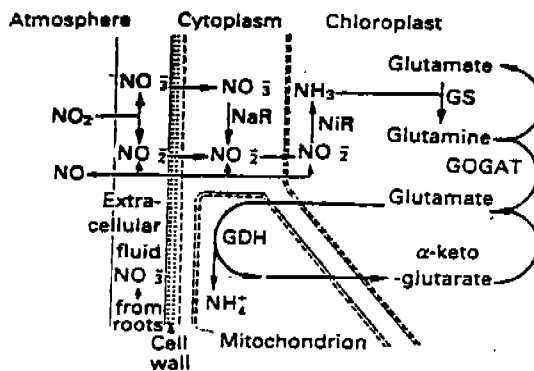


Fig. 4 Uptake and metabolic pathways involved in the uptake of NO from the atmosphere (from Wellburn, 1988). The enzymes involve (NaR), nitrite reductase(NiR), glutamine synthetase(GS), glutamin glutamate dehydrogenase(GDH).

그런데 식물의 질소대사에 있어서는 광합성에 의한 에너지와 탄소골격이 요구되므로 광합성과 밀접한 관련을 갖는다. 실제로 토마토의 경우 질소산화물로 오염된 공기를 공급하고 CO<sub>2</sub> 농도를 높여주면 생장이 촉진된다. 그러나 엽체내에 과다한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>2</sub>가 축적되면 독성효과를 나타내며 이중에서도 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 축적이 더욱 문제시 된다. 이는 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 축적되면 산성화 자체도 문제되지만 해리되지 않는 HNO<sub>2</sub>가 더욱 피해를 준다. 즉 HNO<sub>2</sub>(pKa=3.3)는 중성 pH하에서 일부 해리되지 않으며, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 축적되면 HNO<sub>2</sub> 농도가 더욱 증가한다. 이로인하여 광합성과정에서 ATP생성은 틸라코이드막내에의 H<sup>+</sup>농도의 차에 의한 NO<sub>2</sub> 축적으로 인한 스트로마쪽의 pH감소는 효율적인 ATP생성을 억제시킨다. 더욱이 스트로마의 pH가 변화되면 CO<sub>2</sub>고정이 영향을 받는데 스트로마의 pH가 7.8에서 7.5로 낮아지면 CO<sub>2</sub>고정은 40%가 감소된다. 실험적으로 외부로부터 0.2uM NO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 공급하면 0.3pH를 감소시키는 요인이 된다. 이러한 농도는 자연상태에서도 흔히 나타날 수 있다. 그밖에 NO<sub>2</sub>가스는 지질과 같은 유기물질을 변형시키거나 탄소와 탄소간의 이중결합을 이성질체화 하며, NO가스는 NO<sub>2</sub>보다 불활성이지만 철과 구리이온과 같은 금속이온과 반응함으로써 패러독신 피롤 및 핵구조를 변형시킨다.

마지막으로 대기중의 질소산화물의 증가는 수분스트레스와 추위에 대한 내성에 변화를 초래한다. 식물의 질소흡수가 증가되면 줄기생장은 촉진되는반면 뿌리의 신장을 억제하고 줄기의 수분 보유력을 감소시키며 큐티클층의 투과성을 증대시킨다. 이처럼 줄기와 뿌리의 불균형과 함께 줄기의 수분보유력이 감소됨으로써 식물은 토양의 수분결핍에 민감한 반응을 보이게 된다. 실제로 질소산화물로 폭로시킨후 줄기의 수분포텐셜은 현저히 감소됨을 밝힌바 있다. 또한 질소산화물은 최저 팽압을 감소시키고 세포의 elasticity를 증가시키며 세포막을 느슨하게 한다. 특히 초본의 경우 세포가 커지기 때문에 내건성이 감소된다.

질소산화물이 식물의 내한성에 미치는 영향은 식물의 종과 생육단계에 따라 다른 결과를 보인다. 그예로 나지식물은 내한성이 증가한 경향을 보이나 온대지방의 쌍자엽 초본식물과 또한 피자식물중에서 단자엽식물은 대부분 감소된다. *Calluna* 식물은 질소원의 공급에 의하여 가을 동안 추위에 대한 hardening이 지체되고 봄에 빨리 성장하여 새로운 줄기가 추위에 큰피해를 받는다. 대기중의 현재 질소산화물의 농도가 내한성에 직접적인 영향을 미치는 확실한 증거는 없으나, 질소산화물과 O<sub>3</sub> 또는 SO<sub>2</sub>와 같은 독성가스와 함께 폭로될 경우 내한성에 영향을 줄것으로 본다.

결론적으로 질소산화물이 식물에 미치는 영향은 식물의 종, 농도와 폭로시간 및 특히 식물의 질소이용능의 차이에 따라 다르며, 대기중의 질소산화물의 증가는 식생과 식물의 생장에 피해를 주는 것으로 확실히 되고 있으나, 피해현상에 대한 기작은 부분적으로 연구되었다.

## 인 용 문 헌

1. Aert, M.A.P.A. 1989. Plant strategies and nutrient cycling in heathland ecosystems. PhD thesis, University of Utrecht.
2. Altshuller, A.P.(1956). Thermodynamic considerations in the interactions of NOx(and its oxyacids) in the atmosphere. Journal of Air Pollution Control

Association 6, 97-100.

3. Berendse, F. and Aerts, R. 1984. Competition between *Erica tetralix* L. and *Molinia caerulea* (L.) Moench. as affected by the availability of nutrients. *Plantarum* 5(19):3-14.
4. Guderian, R. 1970. Untersuchungen über quantitative Beziehungen zwischen dem Schwefelgehalt von Pflanzen und dem Schwefeldioxidgehalt der Luft. *Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz* 77:257-269.
5. Heil, G.W. and Diemont, W.H. 1983. Raised nutrient levels change heathland into grassland. *Vegetatio* 53:113-120
6. Lee, J.A., Caporn, S.J.M. & Read, D.J. 1992. Effects of increasing nitrogen deposition and acidification on heathlands. In: *Acidification Research, Evaluation and Policy Applications* (ed. T. Schneider), pp 97-106, Elsevier, Amsterdam
7. Lenzian, K.J. & Kerstiens, G. (1988). Interactions between plant cuticles and gaseous air pollutants. *Aspects of Applied Biology* 17, 97-104.
8. Marie, B.A. & Ormrod, D.P. 1984. Tomato plant growth with continuous exposure to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Environmental Pollution* 33:257-265.
9. Robert, T.M. Darrall, N.M & Lane P.I. 1983. Effects of gaseous air pollutants on agriculture and forestry in the UK. *Advances in Applied Biology* 9:1-142.
10. Robert, T.M. Darrall, N.M & Lane P.I. 1984. Effects of gaseous air pollutants on agriculture and forestry in the UK. *Advances in Applied Biology* 9:1-142.
11. Stephen, H. & Stephen, T. (1963). *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, part 1. Macmillan, New York. Stratmann, H. 1972. Zielsetzung im Bereich des Immissionsschutzes. *Dortmund. Bergmann-Verlag, Schriftenr. d. Arbeitsgem. Rationalisierung d. Land Nordrhein-Westfalen* pp. 133.
12. Tang, A.J.S., Chan, W.H., Chung, D.H.S & Lusi, M.A. 1986. Spatial and temporal patterns of sulfate and nitrate wet deposition in Ontario. *Water, Air and Soil Pollution* 30:263-273.
13. Thomas, M.D., Hendricks, R.H., Hill, G.R. 1944. Some chemical reactions of sulfur dioxide after absorption by alfalfa and sugar beets. *Plant Physiology* 19:212-226.
14. Wellburn, A.R. (1990). Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers? *New Phytologist* 115, 395-429.