

질소산화물의 토양배출량 추정과 지구 환경에 미치는 대기화학적 특성

"Characterization of NO_x emission

from soils and their atmospheric chemistry"

김득수

군산대학교 환경공학과

I. 서론

대기중에서 질소산화물(NO_x)은 대류권내의 주요화합물질들의 화학적 변화에 매우 중요한 역할을 한다. 특히 NO_x(=NO+NO₂)는 비교적 청정한 지역의 메탄(CH₄)과 일산화탄소(CO)의 광화학산화과정에 중요하게 관여함으로써 해서 광화학 산화물질들의 생성을 조절한다 (Candenas 등. 1993, Crutzen, 1987). NO_x가 높은 농도로 존재하는 지역(≥30 pptv)에서는, CO와 CH₄의 산화결과 오존(O₃)이 생성되는 반면, 낮은 NO_x농도에서는(10~20pptv), 오히려 CO의 산화과정중에 오존이 소모되고, CH₄의 경우는 OH와 HO₂자유기들이 소모됨에 따라 대기의 화학적 활성도가 낮아진다. 이러한 과정을 통해서 질소산화물은 대류권 오존 생성의 전도물질(precursor)로서의 역할 뿐만이 아니라, 대기의 광화학적 산화과정에 직접적으로 영향을 주는 자유기(radical)들의 지역분포에도 큰 영향을 미친다. 따라서 대도시를 중심으로 주요한 환경문제가 되고 있는 광화학 스모그 증가와 오존농도 증가로 인한 문제에 대처하기 위해서는 이들의 생성 과정에 중요한 역할을 하는 질소산화물의 지역적 분포 및 대기화학적 특성에 관한 연구가 필수적이다. 현재 대기중 NO_x의 전지구적 배출규모는 인위적배출규모(~30 TgNyr⁻¹)와 자연적 배출규모(~20 TgNyr⁻¹)가 거의 대등하게 조사되고 있으며(Watson 등. 1992; Yienger와 Levy. 1995), 자연적 배출규모에서는 미생물의 활동으로 인한 토양으로부터의 배출규모가 가장 큰 요소로 작용하고 있다. 특히 열대 지역의 사바나 토양(soil)과 많은양의 비료를 사용하는 농경지에서 배출기여가 높게 나타나는 것으로 추정되고 있으며, 이들의 배출특성에는 토양의 물리·화학적 특성인자(토양의 질소함유량, 수분함유량, 온도)들과 복합되어 발생량 측정에 어려움이 있으며 아직은 많은 불확실성을 갖고 있다(Parrish 등. 1987; Kim 등, 1994). 그러므로 지역간·국가간 협력을 통한 자료측정 및 구성과 측정자료 교환이 요구되며, 유럽과 북·남미등지에서는 이에 대한 조사가 활발히 진행중에 있으나, 농업지역의 집중으로 NO_x의 토양배출이 많을 것으로 예상되는 아시아 지역의 자료는 매우 미흡한 실정이다(Yienger 와 Levy. 1995). 따라서 전지구적 규모의 NO_x자연 배출량 산정의 정확성과 신뢰성을 향상시키기 위하여는 아시아 지역의 배출량측정자료가 절실히 요구되고 있으며, 이 연구에서는 현재 주로 사용되고 있는 토양으로부터의 NO_x배출량 추정방법과 미국북캐롤라이나 주의 한 농경지에서 행해진 실험결과로부터 토양특성에 따른 NO_x 배출량 변화를 조사했으며, 이러한 방법들을 국내 환경에 적절히 적용하려고 한다.

II. 실험방법

토양으로부터 NO배출량은 미국 북캐롤라이나 주의 동안지역에 위치한 농경지(Plymouth, NC)에서 1996년 7월 16일부터 8월 15일 한달동안 조사되었다. 이지역 주위에는 배경농도에 영향을 줄만큼 심각한 오염원은 없었으며, 토양은 그 입자가 아주 작은 sandy loam soil 이었다. 실험대상지역은 136ha의 면적을 갖는 넓은 농경작지로서 실험기간동안 콩의 성장이 지속됨으로써 해서 실험 마지막주간에는 성장된 콩의 높이가 지상으로부터 1m 정도의 높이로 전체 경작지를 뒤덮고 있었다.

토양으로부터의 NO배출량 측정을 위해서 Flow-through chamber를 사용하였다. 이방법은 미기상학적 인자를 측정함으로써 배출량(flux)을 측정하는 micrometeorological technique과 함께 널리 사용되는 방법으로서, 특정한 좁은 지역에서의 flux측정에 주로 이용되어져 오고 있다(Parrish et al, 1987; William et al, 1988; Kaplan et al., 1988; Kim et al., 1994). Flux를 측정하려는 지표면(약 0.1m²)을 덮기 위해서 내부에 fan을 장착한 chamber를 사용한다(그림 1). chamber의 내부는 토양으로부터 배출되는 기체와의 반응을 줄이기 위해 Teflon수지로 표면처리되어 있고, chamber내에 축적되어지는 NO의 농도가 계속 측

정된다. 이때 지표면으로부터 배출되는 NO의 양은 chamber내의 질량평형(mass balance)에 의해서 다음의 식으로부터 계산된다. NO배출량, J_{NO} 는

$$J_{NO} = (L + \frac{Q}{A}) C_{eq}$$

이때 L은 [NO]와의 일차반응으로 인한 chamber내의 총손실량(cm/s)이며, Q는 chamber를 통해 흐르는 공기의 유량(lpm), A는 chamber가 덮은 면적, 그리고 C_{eq} 는 chamber내에서 NO가 평형상태에 도달했을 때의 NO의 농도이다. 이러한 방법에 의한 NO배출량 계산은 chamber내에서 발생할 수 있는 모든 가능한 NO의 화학반응들을 고려할 수 있게 해준다(Kim et al., 1994; Galbally et al., 1994)

III. 결과 및 논의

관측기간중 이 지역에는 두 번의 허리케인의 영향으로 많은 비를 경험하였다. 결국 전체 기간중의 토양의 습윤정도를 나타내는 soil moisture는 28.1% ~ 36.4%(32.2%±2.7%)로 높게 기록되었으며, 이러한 높은 함수율은 주어진 토양으로부터 대기로의 NO배출을 억제하는 역할을 했을 것이다. 토양의 함수율이 NO배출에 미치는 영향에 대하여는 많은 논의가 있었으며(Cardenas et al., 1993; Valente와 Thorton 1993; Sullivan et al., 1996), NO가 토양으로부터 최적으로 배출되기 위해서는 토양이 적절한 함수율 범위에 있어야 함이 제시되었다. 부족한 토양의 함수율은 토양미생물(soil microbe)에 stress를 줌으로써 NO배출을 감소시키고, 반면 매우 높은 함수율에서는 토양의 공극이 수분으로 채워짐으로써 NO기체의 지표면으로의 확산(diffusion)이 저지됨으로써 NO배출을 감소시킨다. Davidson(1991)에 의하면 NO배출에 대한 적정 %WFPS는 약 50%임이 제안 되었고, 30~70%WFPS에서는 커다란 변화가 없는 것으로 조사되었다. 관측기간중 Plymouth에서 채취된 토양의 함수율은 51%~67%WFPS(평균 59%±5%)이었고, 표1에는 토양의 물리·화학적 특성과 조사된 NO배출량을 비료주기전과 후로 나누어서 제시한 것이다. 실험기간도중 비료중 질소성분에 의한 NO배출효과를 조사하기 위하여 NH_4NO_3 주성분의 비료를 사용하였고, 이를 전후로하여 토양중의 질소성분조사와 병행하여 NO배출량을 계산하였다.

NO 배출량은 관측기간중 주위조건에 따라 일변화를 보였으며, 이러한 조건에 따른 변화는 토양의 물리·화학적특성과 함께 기상변화에도 밀접한 관계가 있음을 보였다. 기간중 강우가 있었던 날들과 없었던 날들 사이의 뚜렷한 차이를 볼수있었으며, 강우가 없었던 날들의 경우에서 보다 많은 NO배출량 기록되었다(강수: $4.30 \pm 2.09 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 비강수: $6.29 \pm 5.29 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$). 전체기간중의 평균값은 $5.73 \pm 4.74 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (0.06~27.79)으로 전년도 같은 지역에서 조사된 옥수수경작지의 경우에 비해서는 무척 낮게 나타났다. 한편 관측기간동안의 NO flux의 시간에 따른 일간 변화에(15분 평균값 이용) 오전 8:00시부터 오전 9:00시 사이에 가장 높은 값($8.72 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$)을 보이고, 그 외의 시간대에서는 상대적으로 이보다 낮은 평균값 주위의 값을 유지하며 변화가 없이 나타났다. 이러한 결과는 과거 농경지로 사용되었던 토양 조건을 갖춘 지역에서도 관측된바 있으며(Kim et al., 1994), 오전에 나타나는 토양으로부터의 NO배출 peak는 그 시간대에서 나타나는 적절한 지표기온상승으로 인한 토양 미생물의 활발한 활동증가로 인한 영향으로 생각되어 질 수 있다. 이러한 일변화경향은 강수가 있던 날들에서보다 강수가 없었던 날들에서 보다 강하게 나타났다.

여러종류의 다른 soil type에서의 토양 NO 배출량 추정연구결과, 토양온도와 토양 NO 배출량사이에는 토양온도가 증가함에 따라 NO 배출량이 증가하는 경향이 있음이 조사되었다. 그러나 이번 관측을 통한 결과는 이들 두 인자들 사이의 상관 관계가 매우 낮게 나타나고 있으며($r^2=0.06$), 이는 토양온도 이외의 토양 특성인자가 토양 NO 배출에 영향을 주었을 것으로 추정되며 ; 관측기간중 대상지역이 겪었던 많은 강우로 인한 토양의 함수율 증가로 인한 영향으로 사료된다. 따라서 높은 토양의 함수율이 지표층으로의 NO 기체의 확산능을 감소시킴으로써 토양온도 증가에 따른 NO의 배출 특성을 방해한 것으로 추정될 수 있다.

IV 결론

농경지로 사용되는 토양으로부터 배출되는 NO의 양은 그 토양특성에 따라 달라질 수 있다. 특히 농경지에 경작하는 작물의 종류, 토양의 함수율(%WFPS), 토양의 온도, 비료의 종류 및 사용량등이 토양

으로부터의 NO 배출량을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 또한 측정기간중의 기상 상태는 NO 배출에 관여하는 이러한 지배인자들의 역할에 영향을 미친다. 전지구적인 NO_x 배출량규모에서 인위적인 NO_x 배출규모에 비유하는 자연적 NO_x 배출규모의 크기를 추정하는 일은 대류권내의 광화학 스모그 제어 및 산성침적량추정 연구에 있어 매우 중요하다. 그러나 이러한 자연적 NO_x 배출량의 절대량을 차지하고 있는 토양으로 부터의 NO 배출량을 그 배출관련인자들 사이의 비선형적이고도 복잡한 상호연관으로 인하여 많은 불확실성이 있으며, 따라서 각 지역특성 및 토양특성에 따른 토양으로 부터의 NO 배출량 추정을 위한 연구가 절실히 요구되어야 할 것이다.

V.참고 문헌

- Cardenas, L., A. Rondon, C. Johansson, and E. Sanhueza, Effects of soil moisture, temperature, and inorganic nitrogen on nitric oxide emissions from acidic tropical savannag soils. *J. Geophys. Res.*, 98, 14783-14790, 1993.
- Davidson, E. A., Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. In Microbial Production and Consumption of Greenhouse: Mateane, Nitrogen Oxides, and Halomethanes(Ed. by Rogers, J.E. and W.B.Whitman)pp.219-235, American Society for Microbiology, Washington, D.C. 20005, 1991.
- Galbally, I.E., and C.R.Roy, Lobroue, and P.Chassin, Nitrogen compound emissions from fertilized soils in a maize field pine tree forest agrosystem in the southwest of France. *J. Geophys. Res.*, 99, 16523-16530, 1994.
- Kaplan W. A., Wofsy S.C., Keller M. and Costa J.M.D., Emission of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system, *J.geophys. Res.*, 93, 1389-1395, 1988.
- Kim, D.S., V.P. Aneja, and W.P. Robarge, Characterization of nitrogen oxide fluxes from soil of a fallow field in the central piedmont of North Carolina. *Atmos. Environ.*, 28, 1129-1137, 1994.
- Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Liu S.C. and Fehsenfeld F.C., Measurement of nitrogen oxide fluxes from soil: Intercomparison of enclosure and gradient measurement techniques, *J.Geophys. Res.*, 92, 2165-2171, 1987
- Sullivan, L.J., T.C. Moore, V.P. Aneja, W.P. Robarge, T.E. Pierce, C.Geron, and B. Gay, Environmental variables controlling nitric oxide emissions from agricultural soils in the Southeast United States, *Atmos. Environ.*, 30, 3573-3582, 1996.
- Valente, R.J. and F.C. Thorton, Emission of NO from soil at a rural site in Central Tennessee, *J. Geophys. Res.*, 98, 16745-16753, 1993.
- Watson, R.L., L.G. Meria Fihlo, E. Sanhueza, and A. Janetos, Greenhouse gass: sources and sinks. In 1992 IPCC Supplement, pp. 28-46, Cambridge University Press, New York, 1992.
- Williams E.J. Parrish D.D., Buhr M.P. and Fehsenfeld F.C., Measurement of soil NO_x emission in Central Pennsylvania, *J.Geophys. Res.*, 93, 9539-9546, 1988.
- Yienger, J.J. and Levy II, Empirical model of soil-biogenic NO_x emissions. *J.Geophys., Res.*, 100, 11447-11464, 1995.

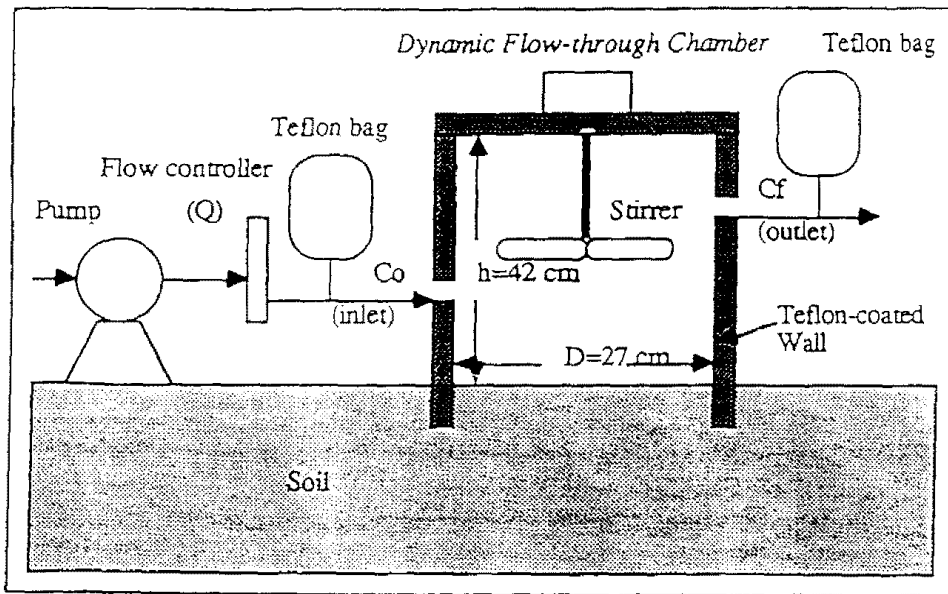


Fig. 1. The schematic figure of the dynamic flow-through chamber. The wall and interfaces are FEP Teflon (refer to Kim et al., 1994).

J. KAPRA Vol. 11, No. E(1995)

Table 1. Data summary for the Plymouth, NC measurement periods (July 16 - August 15, 1996). All the values were computed from daily averages for the experimental period.

		RH (%)	SOIL T (°C)	AIR T (°C)	NO flux (ngN m ⁻² s ⁻¹)	Water content (%)	WFSP (%)	NH ₄ ⁺ -N (mg/kg)	NO ₃ ⁻ -N (mg/kg)	Total N (mg/kg)
All	average	70.87	24.92	26.33	4.87	32.24	59.12	3.23	1.98	5.20
	stdev	12.25	2.01	3.25	2.99	2.71	4.97	1.02	1.32	1.72
	max	99.00	28.27	33.85	11.99	36.42	66.78	6.17	4.88	8.37
	min	49.88	22.11	22.07	0.90	27.59	50.59	1.84	0.39	2.73
Before side- dressing	average	72.42	26.62	28.46	5.11	32.26	59.15	3.37	1.80	5.18
	stdev	11.58	0.95	3.53	3.31	2.94	5.39	1.32	0.89	1.68
	max	92.86	28.27	33.85	11.99	36.42	66.78	6.17	3.70	8.37
	min	56.28	25.43	22.72	1.37	27.59	50.59	1.84	0.52	2.87
After side- dressing	average	69.42	23.34	24.51	4.63	32.23	59.10	3.09	2.13	5.23
	stdev	13.11	1.28	1.43	2.75	2.64	4.83	0.68	1.65	1.85
	max	99.00	27.29	27.12	9.22	36.17	66.32	4.43	4.88	8.34
	min	49.88	22.11	22.07	0.90	28.08	51.49	2.12	0.39	2.73