

**DB1) 챔버를 이용한 농작지로부터의 기체배출량 측정과 배출특성 연구 : 일산화질소(NO)와 아질산가스(N<sub>2</sub>O)의 배출량산정**  
**Measurements of Gases Emissions from Agricultural Soils and Their Characteristics with Chamber**  
**Technique : Emission of NO and N<sub>2</sub>O**

김득수 · 오진만 · 고현석 · 두강진

군산대학교 토목환경공학부 환경공학과 대기환경연구실

**1. 서 론**

대류권내에 존재하는 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 지구대기의 대기화학변화에 매우 중요한 역할을 한다. NO<sub>x</sub>는 대류권 하층에서 광화학 과정에 관여하여 탄화수소와 함께 오존(O<sub>3</sub>)을 포함한 광화학스모그를 발생시키는 역할을 한다. 또한 질소산화물 중 아산화질소(N<sub>2</sub>O)는 매우 안정한 기체로서 NO<sub>x</sub>처럼 대류권내에서 활발한 화학 반응에 관여하지는 않지만, 메탄(CH<sub>4</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 오존(O<sub>3</sub>) 등과 함께 지구온난화에 기여하는 온실기체로서 지구기후변화와 밀접하게 연관되어 있다. 이와 같이 NO, N<sub>2</sub>O는 모두 질소산화물에 포함되어 있으며, 대기환경 변화에 중요한 역할을 하고 있는 미량기체들로서 그들의 지역적 농도분포를 조사, 분석하고 그 배출특성과 대기화학적 특성을 이해하는 것은 국내의 광화학산화물 생성과 온실기체에 대한 대책을 마련하고 지구환경의 피해를 저감시키기 위한 선도연구와 이와 관련된 예측·평가모델개발에 필수적인 과제이다.

질소산화물의 전 지구적 배출수지에 따르면 인간활동에 의한 배출뿐 아니라 토양 등으로 인한 자연적 배출이 전체의 약 40%를 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다. 특히 농작지의 경우에는 작물생산 증대를 위해 사용되는 비료에 포함된 질소성분의 토양유입으로 인하여 일반 토양으로부터의 배출량보다 많은 양이 배출될 가능성이 있지만, 국내에서는 이를 위한 측정방법의 개발이나 배출원 산출을 위한 기존연구 등이 상대적으로 매우 미약한 실정이다. 이번 연구의 궁극적인 목적은 국내에 적합한 대기화학 모형 개발과 대기환경 변화에 대한 연구를 위해 필수적인 양질의 NO, N<sub>2</sub>O 토양배출 자료를 작성하기 위한 기본 시스템을 구성하고, 장래의 지속적인 연구를 위해 구성된 시스템을 이용하여 인근 농작지를 대상으로 NO와 N<sub>2</sub>O의 토양배출량을 측정하고, 이들 기체배출량의 변화와 배출토양의 물리·화학적 특성과의 관계를 조사하는 것이다.

**2. 연구내용 및 방법**

NO의 지구규모 배출에서 인위적, 자연적 배출크기는 거의 같으며, N<sub>2</sub>O배출의 경우는 자연배출이 대부분이다. NO와 N<sub>2</sub>O의 자연배출은 주로 토양으로 기인하며, 토양 내에서 미생물이 관여하는 지화(nitrification)와 탈질화(denitrification)과정에 의해 발생, 지표층을 통해 대기 중으로 배출되어 대류권의 대기화학변화와 지구온난화 등에 영향을 주고있다(Warneck, 1988). 그들의 지표배출량의 변화는 토양의 환경인자인 토양온도, 토양의 수분함량, 이용가능질소함량(nitrogen availability), 토양pH 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 토양의 물리·화학특성에 따라 배출특성이 결정되기 때문에 지구규모의 지표배출을 추정하기 위해서는 지역이나 기후특성, 그리고 토지이용 특성 등에 따른 다양한 토양특성에서의 배출특성과 분포를 이해해야 하는 어려움이 있다. 이와 함께 농작물 생산을 위하여 질소성분이 포함된(암모니아, 질소 비료 등) 비료사용이 일반화 되고있는 농경지를 통해 대기 중으로 배출되는 질소산화물의 배출량이 다른 형태의 자연토양으로부터의 배출보다 지구규모 배출에 기여하는 바가 매우 크게 나타날 수 있기 때문에 농경지로부터의 지표배출이 빈번히 조사되고 있다(Ormecci, 1999 ; Tsuruta 등, 1997).

지표면으로부터의 기체 배출량을 측정하는 방법으로는 미기상학적 방법과 flux chamber를 이용하는 방법이 사용되고있다. 이번 연구에서는 측정장치 구성과 설치, 운영 면에서 미기상학적인 측정방법에 비해 단순하고, 경제적이며, 제한되고 좁은 지역에서의 지·화학적 특성을 지표배출량변화와 효과적으로

관련지을 수 있는 장점이 있기 때문에 폐쇄챔버(enclosure flux chamber)를 사용하여 과와 콩을 실제재배하고 있는 군산대 인근 신관리의 밭토양(upland soils)과 익산 호남농업시험장의 논으로부터 NO와 N<sub>2</sub>O배출량을 2000년 6월부터 8월 사이 매월 5일 이내에서 연속 측정하였다. 챔버에 의한 토양배출측정은 미국 북동부지역 및 남미 그리고 아시아지역의 지표배출량 연구에서도 자주 사용되었으며(Roelle et al, 1999; Tsuruta et al, 1997; Watanabe et al, 1997; Kim et al., 1995; Aneja et al, 1995; Kim et al., 1994; Kaplan et al, 1988; Williams et al, 1987), 미기상학적 방법과의 상호비교실험연구 결과에 의하면 일정 오차 범위 내에서 측정결과가 잘 일치하는 것으로 보고되었다(Parrish et al, 1987). 배출량측정 시에는 측정지점 토양인자를 분석하기 위하여 토양시료를 채취하여 토양pH, 수분량, 유기물함량 등을 분석하였다.

기체배출량을 위해 사용될 폐쇄챔버는 그림 1에 제시되었다. 원통형의 기본 통에 내부 공기를 고르게 혼합하기 위하여 구동fan을 달고, 측정 시에 챔버설치에 따른 지표상태의 변화가 기체배출에 미칠 수 있는 영향을 가능한 최소화하기 위하여 분리된 챔버의 밑 부분을 측정지점에 약 15 cm 깊이로 삽입하고, 약 1시간 후에 챔버의 본체를 밀면과 연결한 후에 일정한 시간 간격에 따라 시료를 채취하였다. 배출측정용 챔버로부터 첫 번째 시료채취 후에 15분 또는 30분 후에 두 번째 시료를 PE주사기 또는 테프론 bag에 채취하여 화학발광법에 의한 NO분석장치(TECO42)와 기체 크로마토그래피(GC-ECD)에 의해 시료내의 NO와 N<sub>2</sub>O를 분석하였다. 분석된 기체농도결과는 다음 (1)식에 적용하여 주어진 시간에서의 지표배출량을 산출하는 데 사용되었다(Denmead, 1994).

$$J_{NO} = \rho \cdot V/A \cdot \Delta C/\Delta t \cdot 273/(T+273) \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서, J<sub>NO</sub>는 NO배출량, ρ는 기체밀도, V는 챔버의 내부부피, A는 밑면적, ΔC/Δt는 배출기체농도의 시간변화율, 그리고 T는 측정시간 동안의 챔버 내부의 평균온도이다.

### 3. 결과 및 논의

챔버를 이용한 지표 배출량 측정실험의 적절성을 조사하기 위하여 챔버를 측정지점에 설치한 후에 챔버 내 배출기체의 시간에 따른 농도변화가 실제로 지표로부터의 기체배출과정을 따르는가를 검토하는 실험을 하였다. 닫힌챔버의 경우 이론적으로는 챔버 내의 시간에 따른 기체농도 변화의 일반적인 경향은 폐쇄형 챔버의 물리적 특성에 따라 챔버 설치 후 일정시간 동안 챔버 내의 기체농도는 선형적으로 증가하고, 이 후에는 증가율이 감소하면서 일정한 농도 값에 수렴하는, 즉 챔버 내부의 기체농도가 평형상태에 도달하게 되며, 이러한 경향은 농경지 토양이나 실제 자연토양에서의 측정실험을 통해서도 확인된 바 있다(Roelle et al., 1999, Kim et al., 1994, Kaplan et al., 1988).

사전실험을 통하여 실제측정 시의 시료채취 간격을 결정하고, 실험의 적절성을 판단하기 위하여, 측정지점에 챔버를 설치한 직후부터 약 45분간 15분 간격의 시료채취와 분석으로부터 챔버

내의 기체농도가 시간에 따라 선형증가하며, 최종적으로는 평형상태에 도달하는가 하는 검증실험이 행하여 졌다. 실제 실험 시와 같은 방법으로 시료가 채취되었으며, 그림 2는 두 곳의 밭에서 NO측정의 경우 챔버의 적절성 실험의 결과를 보인 것으로, 처음 시료 채취 후에 다음 시료까지의 약 15분 동안 매우 가파른 선형증가를 보이고 있으며 30분까지 증가 경향이 유지되다가 이 후부터 급히 감소하여 평형상태로 접근함을 보이고 있다. 이러한 현상은 지표배출이 있는 지표에서 챔버 설치 직후 기체농도가 상대적으로 낮은 챔버 내부로 배출이 급격히 이루어지고, 어느 정도 배출이 이루어지면 그로 인해 챔버

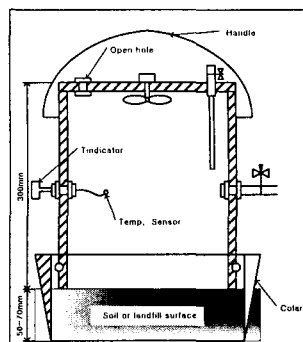


Fig. 1. A schematic diagram of a closed flux chamber for N<sub>2</sub>O flux measurement.

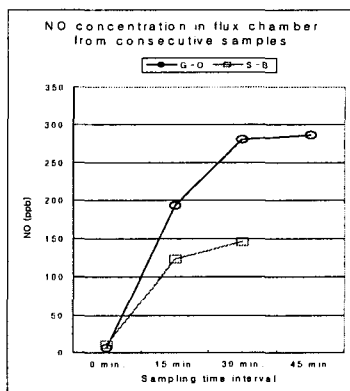


Fig. 2. Increase in NO concentrations in chamber with sample time interval at upland soils

내부의 기체압력이 점차 상승하여, 지표로부터의 배출이 저항을 받게되어 점차적으로 배출량이 적어지고 챔버 내부와 지표와의 평형상태에 도달하는 것으로 보여진다. 이상의 실험 결과는 챔버 설치 후에 약 15분 동안의 농도 증가율을 배출량 산출에 적용하는 것이 가장 보수적이고 이상적인 것임을 제시하고 있다.

한편 그림 3은 측정이 수행된 날에 밭과 논에서 배출챔버 설치 전에 채취된 토양(파밭: 7일 시료, 콩밭: 7일 시료, 갯벌토양: 5일 시료, 논: 대표토양시료)의 주요 물리·화학인자들의 평균을 도시한 것이다. 토양의 평균 pH는 논 토양(6.98)이 밭 토양(4.87~5.55)에 비해 높은 pH값을 보였으며, 비교를 위해 조사된 서해안 갯벌토양의 pH가 8.53으로 가장 높게 나타났다. 채취된 토양의 유기물의 양은 논(2.49%)이 밭(2.13~2.28%)보다 약간 높게 나타났지만, 커다란 차이는 보이지 않았다. 토양내의 총 질소는 논(2100 ppm)이 밭(1026~1063 ppm)에서 보다 약 2배정도 높게 나타났으며, 이는 논에 시비된 비료의 양이 상대적으로 많은 것 때문으로 사료된다. 밭 토양의 경우에는 비록 토양 내의 총 질소의 양이 비슷할 지라도  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 양이 총 질소에서 차지하는 비율이 차이가 크게 나타났다. 파를 재배하는 토양에서 ( $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ )/T-N의 비는 약 20%이었으나, 콩밭의 경우는 9%로 낮게 나타났으며, 이러한 차이는 동일한 토양이라도 재배하는 작물 종류에 따라 소모되는 N의 양이 다르기 때문으로 생각된다. 또한, 토양 내에서의 N은  $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 형태로 더 많이 존재함을 알 수 있었다.

$\text{N}_2\text{O}$ 의 토양배출은 같은 밭 토양 내에서도 파밭에서의 배출이 평균  $66.9 \text{ ngN/m}^2/\text{s}$ (28.2~127.2  $\text{ngN/m}^2/\text{s}$ )로 콩밭에서의 배출량인  $48.0 \text{ ngN/m}^2/\text{s}$ (9.5~159.6  $\text{ngN/m}^2/\text{s}$ )보다 우세하였으며, NO의 토양배출이 평균  $82.1 \text{ ngN/m}^2/\text{s}$ (5.5~299.2  $\text{ngN/m}^2/\text{s}$ )로  $\text{N}_2\text{O}$ 보다 높은 배출량을 기록하였다. 논 토양에서는 NO와  $\text{N}_2\text{O}$ 의 평균배출이 각각 0.09와 0.71  $\text{ngN/m}^2/\text{s}$ 로 밭 토양에서의 배출에 비해 매우 미미하였으며, 변화량이 음의 값을 기록하는 지표점적의 경우도 있었다. 논에서의 경우는 물이 담겨있는 상태에서 기체배출을 측정하였기 때문에 수층을 통해 대기로 배출할 만큼 충분한 배출이 없었고, 역으로 대기 중의 기체가 수표면으로 침적하는 경우가 더욱 빈번히 발생된 것으로 사료된다. 한편, 그림 4는 NO와  $\text{N}_2\text{O}$ 의 토양배출량의 일별 변화량을 도시한 것이다. 측정이 시작되기 10일 전에 밭에는 계분이 포함된 비료가 시비된 것으로 보고되었다. 파밭과 콩밭 모두에서 측정초기(6월과 7월)에  $\text{N}_2\text{O}$ 의 토양배출이 NO의 배출보다 높게 나타나고 있는 것이 관측되었으며, 이후 8월 10일부터는 NO의 배출이 파밭에서 현저하게 증가함을 보였지만,  $\text{N}_2\text{O}$ 의 경우 파밭과 콩밭의 경우 모두 8월 전의 측정결과 보다 조금 낮거나 거의 비슷한 수준이었다. 8월 9일 양쪽 밭에 한번의 시비가 더 있었으며, 그로 인하여 토양질소의 양이 증가되고 NO의 지표배출을 현저히 증가시킨 것으로 사료된다. 반면에  $\text{N}_2\text{O}$ 의 배출이 전 보다 낮거나 비슷한 규모로 측정된 것은 시비 직후 토양에 용해된 질소성분이 탈질화과정을 거치는 동안 NO의 형태로 먼저 단기간(2~3일) 내에 급격히 배출되고,  $\text{N}_2\text{O}$ 로의 전환은 상대적으로 서서히 진행됨에 따라 지표를 통해 서서히 배출됨으로 인하여 시비 후 약 2주정도 까지도  $\text{N}_2\text{O}$ 의 지속적인 배출이 나타나는 것으로 생각될 수 있다. 측정초기의 파밭에서의 배출량 측정결과에서  $\text{N}_2\text{O}$ 의 배출이 NO보다 상대적으로 높게 나타났던 것도 약 10일전 있었던 시비로 인한 영향으로 상대적으로 오랜 기간 동안 지속되는  $\text{N}_2\text{O}$ 의 배출로 인한 것으로 사료된다.

토양으로부터 NO와  $\text{N}_2\text{O}$ 의 배출이 자연배출의 대부분을 차지하고 있으며, 하루중 시간에 따른 배출량 변화가 과거 연구자들의 측정결과를 통해 보고되었다. 시간에 따른 변화를 보면 해돋이 직후부터 토양배출이 증가하기 시작하고 한 두 시간 후에 부정점(sub-peak)에 이르거나, 오후 1~2시경에 가장 높은 배출을 보이는 경향이 일반적으로 보고되었으며, 이러한 결과는 토양배출이 주로 토양내의 미생물의 활동에 의해 결정되며, 미생물의 활동은 토양온도, 습도 등 태양으로 인한 지표 에너지 흡수정도와 밀접한

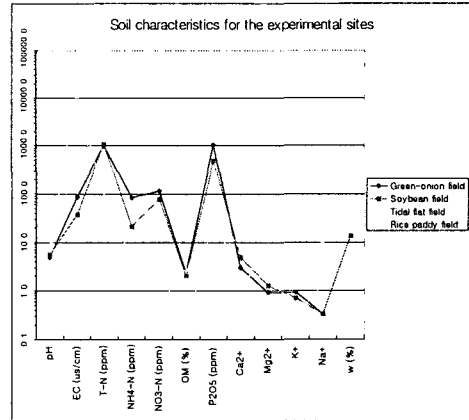


Fig. 3. Soil characteristics for the experimental sites (upland, rice paddy, and tidal flat soils)

관계가 있기 때문으로 여겨진다. 그림 5는 파밭에서 배출된 NO배출량의 하루 중 시간변화 경향과 평균변화경향을 나타낸 것이다. 일별 변화에서 시비 후 3일 동안의 NO지표배출이 다른 날 측정결과에 비해 상당히 높게 나타남을 알 수 있었고, 또한 해튼 후 점차적으로 증가하면서 오후에 최대배출을 보이는 것이 관측되어 일반적인 일변화경향을 보임을 알 수 있었다.

### 3. 결론 및 제의

서로 다른 토양환경에서의 NO와 N<sub>2</sub>O의 기체 배출을 배출챔버 방법을 통해 여름철 토양배출이 심할 것으로 예상되고 작물의 성장이 왕성한 계절에 파와 콩, 벼를 실제로 경작하는 호남 지방의 밭과 논에서 수행하였으며, 그 결과는 일반 토양에서의 배출량 보다 1~2차수 높게 나타났다. 또한 뚜렷한 일변화 경향을 보였으며, 주요 영향인자들 중에서 토양내의 이용 가능한 질소(nitrogen availability)의 양에 영향을 미치는 비료의 시비행위에 따라 NO와 N<sub>2</sub>O기체배출의 양이 매우 민감하게 반응함을 알 수 있었다. 특히, NO배출의 경우, N<sub>2</sub>O배출과는 달리 시비 후 바로 그 영향이 나타나 즉각적인 배출량 증가가 측정되었으며, N<sub>2</sub>O의 경우는 상대적으로 적은 양의 배출이 서서히 장기간 지속되는 것으로 나타나서 토양발생기구가 같은 탈질화과정의 경우에도 진행속도의 차이가 있음을 알 수 있었다. 이상에서와 같이 질소산화물의 농경지토양에서의 배출량은 자연토양에 비해 매우 높으며, 비료사용이 증가 될수록 배출규모는 심각하게 증가되어 지구대기의 대기화학변화에 지대한 영향을 미칠 수 있으며, 그 변화로 인한 지구환경에 위협적인 요소로 작용할 수 있을 것이다. 이러한 영향을 줄이고, 환경변화에 대처하기 위해서는 토양특성에 따른 기체배출특성을 보다 정확히 추정하고, 토양으로부터의 미량기체배출의 기구(mechanism)를 이해하기 위한 지속적이고 계획된 토양배출측정이 전 지구규모의 지역, 토양, 식생특성에 따라 이루어져야 할 것이다.

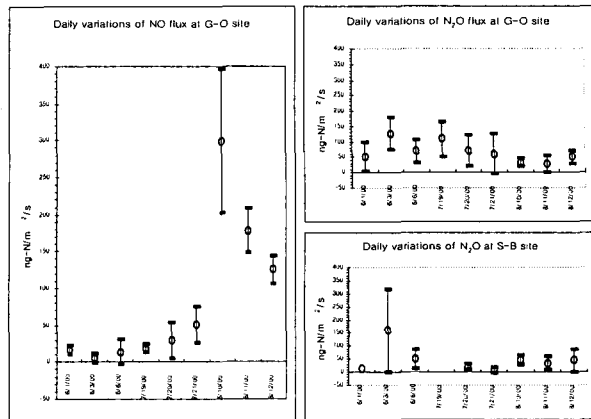


Fig. 4. Daily variations of NO and N<sub>2</sub>O fluxes from upland sites (G-O; green onion, S-B; soybean site)

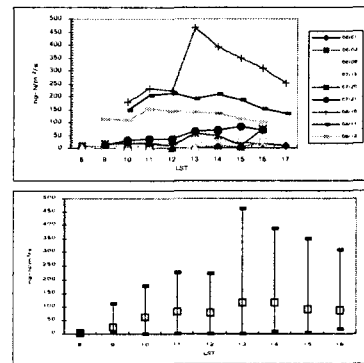


Fig. 5. Diurnal variations of NO flux at soybean site

### 참고문헌

Aneja, V. P., W. P. Robarge, and B. D. Holbrook (1995) Measurement of nitric oxide flux an upper coastal plain, North Carolina agricultural soil, *Atmos. Environ.*, **21**, 3,037-3,042

Kim, D. S., V. P. Aneja and W. P. Robarge (1994) characterization of nitrogen oxide fluxes form soil of a follow field in the central piedmont North Carolina, *Atmos. Environ.*, **28**, 1,129-1,137.

Kim, D.-S., P. Roelle, and V. P. Aneja (1995) Natural emission of nitric oxide from agricultural soil of corn field in eastern North Carolina, *J. KAPRA*, No. E, 11-13.

Roelle, P., V. P. Aneja, J. O' Connor, W. Robarge, D.-S. Kim, and J. S. Levine (1999) Measurement of nitrogen oxide emissions form an agricultural soil with a dynamic chamber system, *J. Geophys. Res.*, **104**, 1,609-1,619.

Tsuruta, T., K. Kanda and T. Hirose (1997) Nitrous oxide emission from a rice paddy filed in Japan, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **49**, 51-58.

Watanabe, T., T. Osada, M. Yoh, and H. Tsuruta (1997) N<sub>2</sub>O and NO emissions grassland soils after the application of cattle and swine excreta, *Nutrient Cycling Agroecosystems*, **49**, 35-39.