

질소산화물의 토양배출량 추정과 지구 환경에 미치는 대기화학적 특성 연구

Characterization of NO_x Emission from Soils in Southwest Korea and Their Atmospheric Chemistry

김 득 수

군산대학교 환경공학과

(1997년 8월 13일 접수, 1997년 12월 1일 채택)

Deug-Soo Kim

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

(Received 13 August 1997; accepted 1 December 1997)

Abstract

The soil NO flux measurements in Korea were made from 17 May 1997 to 16 June 1997 on grass land at Kunsan National University in southwestern Korea by using flow-through chamber technique. The experiment was conducted in an effort to determine the role of natural emissions of NO on rural atmospheric photochemistry, and to understand the soil NO emission mechanism with respect to soil parameters. Soil NO fluxes were measured every minutes and averaged in every 15 minutes as well as soil temperature. Soil samples were analyzed for NO₃⁻, NH₄⁺, and moisture in soil. Soil nitrate was not detected in most times, and total N-containing was limited in site soils. There was a optimum range of soil moisture and temperature for soil NO flux. The overall average of soil NO emission rates were found to be $1.30 \pm 0.92 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (n=1219), and ranged from 0.01 ngNm⁻²s⁻¹ to 5.62 ngNm⁻²s⁻¹. Diurnal variation of soil NO emission was typical, which was in higher level during daytime, and was in lower level over the night. NO flux showed a strong soil temperature dependence ($r^2=0.78$), but not with soil moisture and soil N-containing during this experimental period; NO fluxes increased exponentially as soil temperature increased. In order to assure the relevant relationship between soil NO flux and the soil parameters, long-term soil flux measurement on different types of land use should be planned and conducted continuously.

Key words : natural emissions, soil NO flux, nitric oxide, soil parameters, flux chamber

1. 서 론

대기 중에서 질소산화물(NO_x)은 대류권내의 주요 화학물질들의 화학적 변화에 매우 중요한 역할을 한다. 특히 NO_x(=NO+NO₂)는 비교적 청정한 지

역의 메탄(CH₄)과 일산화탄소(CO)의 광화학 산화 과정에 중요하게 관여함으로써 해서 광화학 산화물질들의 생성을 조절한다(Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974, 1979; Aneja *et al.*, 1996). 교외지역 중에서도 NO_x가 상대적으로 높은 농도로 존재하는 지역(≥30 pptv)에서는, CO와 CH₄의 산화결과 오존

(O₃)이 생성되는 반면, 낮은 NO_x농도에서는 (10~20 pptv), 오히려 CO의 산화과정 중에 오존이 소모되고, CH₄의 경우는 OH와 HO₂ 자유기들이 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 심각한 환경문제가 되고 있는 광화학 스모그와 오존농도 증가로 인한 피해에 대처하기 위해서는 이들의 생성과정에 중요한 역할을 하는 질소산화물의 지역분포 및 대기화학적 특성에 관한 연구가 필수적이다.

현재 대기 중 NO_x의 전지구적 배출규모는 인위적 배출규모(~30TgNyr⁻¹)와 자연적 배출규모(~20Tg Nyr⁻¹)가 거의 대등하게 조사되고 있으며(Watson *et al.*, 1992; Yienger and Levy, 1995), 자연적 배출규모에서는 미생물의 활동으로 인한 토양으로부터의 배출규모가 가장 큰 요소로 작용하고 있다. 특히 열대지역의 사바나 토양과 많은 양의 비료를 사용하는 농경지에서 배출기여가 높게 나타나는 것으로 추정되고 있으며, 이들의 배출특성에는 토양의 물리·화학적 특성인자(토양의 질소함유량, 수분함유량, 토양온도)들과 복합되어 발생량 측정에 어려움이 있으며 아직은 많은 불확실성을 갖고 있다(Parrish *et al.*, 1987; Kim *et al.*, 1994).

미국과 선진 유럽각국에서는 이차오염물질 증가로 인한 삼림파괴 및 생태계 변화에 대처하기 위해 이들의 생성에 관여하는 전도물질의 분포 및 화학특성에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히 NO_x의 경우 인위적 발생원은 그 지역이 한정되어 있고 배출자료의 습득이 용이하지만, 토양으로부터의 배출과 같은 자연적배출원 자료의 확보는 배출지역의 광활함과 토양의 물리·화학·생물학적 특성에 따른 배출량(flux 또는 emission) 변화 등으로 하여 그 자료 축적에 매우 어려움이 따른다. 그러므로 지역간·국가간 협력을 통한 자료측정 및 측정자료와 연구성과 등의 교환이 요구되며, 유럽과 북·남미 등지에서는 이에 대한 연구교류가 활발히 진행 중에 있다. 그러나 농업지역의 집중과 인구밀집 등으로 NO_x의 토양으로부터의 배출이 많을 것으로 예상되는 아시아 지역의 자료는 매우 미흡한 실정

이며(Yienger and Levy, 1995), 따라서 전지구적 규모의 NO_x 자연배출량 산정의 정확성과 신뢰성을 향상시키기 위하여는 아시아 지역의 배출량 측정자료가 절실히 요구되고 있다.

NO는 토양내에서 nitrification과 denitrification 과정동안에 생성되며, 또한 NO₂⁻의 분해에 의해서 생성되기도 한다(Warneck, 1988). 토양으로부터의 배출량을 측정하는 방법으로는 미기상학적 인자를 측정함에 의해서 지면으로부터의 배출량을 측정하는 방법(micrometeorological method)과 flux chamber를 이용하여 지면으로부터의 배출량을 직접 측정하는 enclosure method가 사용되어진다. 이번 연구에서는 설치와 장비구성면에서 미기상학적인 측정방법에 비해 경제적이며, 특정한 좁은 지역에서의 배출량 측정에 주로 이용되고 있는 enclosure method를 적용하여 토양으로부터의 NO배출량을 측정하였다. 미국 Colorado의 한 비경작지에서 토양으로부터의 NO 배출량이 enclosure method로 조사되었으며(Parrish *et al.*, 1987; Williams *et al.*, 1987), NO 배출량의 범위는 0.08~21 ngNm⁻²s⁻¹이었다. 배출크기는 토양온도에 비례하는 것으로 관측되었지만, 또한 토양의 수분함량에 따라 그 변화가 크게 나타남을 보였다. 미국 북캐롤라이나주의 한 비경작지에서도 토양으로부터의 NO₂와 NO배출량이 유사한 방법(flow-through chamber technique)에 의해 그 배출량이 연중 가장 높으리라 예상되는 여름 한달간 조사되었다(Kim *et al.*, 1994). 이 기간 중 NO와 NO₂배출량 평균은 각각 1.79±1.37 ngNm⁻²s⁻¹ (0.13~6.67 ngNm⁻²s⁻¹), -1.07±0.87 ngNm⁻²s⁻¹ (-6.71~3.16 ngNm⁻²s⁻¹)이었으며, NO 배출률은 토양온도와 밀접한 선형관계를 나타내었다. NO₂ 배출의 85%는 음의 값으로 나타났으며, 이는 NO₂의 지표침적(deposition)을 의미한다. NO₂의 지표침적은 Prather *et al.* (1973), Yoneyama *et al.* (1979)의 연구결과에서도 보고된 바 있다.

Enclosure technique은 브라질의 열대림에서의 NO배출량 측정에도 사용되었으며, 그 양은 비경작지에서의 양에 비해 약 10배 이상 높게 나타나는 농경지에서의 NO배출량의 크기와 유사하게 나타났다. 비록 서로 다른 형질의 토양으로부터의 NO배출량 측정에 관한 여러 연구가 최근 수행되었다 할지라도 NO의 생성기구와 그 생성과 관계된 환경변수(environmental variables)사이의 관계는 아직 불확실

하다. 이러한 변수들은 토양의 형질, 주위온도, 토양 수분함유량, 토양의 공극률, 비료사용유무, 지표특성, 토양유기성질, 그리고 대기의 NO 농도 등이다. 그러나 상대적으로 불확실한 NO_x의 토양으로부터의 배출량 추정은 과거 10여년간의 측정을 통한 자료축적 및 연구에도 불구하고 아직 불확실하며, 특히 그동안의 연구수행은 주로 미대륙과 유럽에서 이루어졌기 때문에 아시아 지역에서의 NO_x 토양배출에 관한 자료는 매우 미흡하다. 최근 지구환경예측 및 평가를 위한 지구규모 화학모형개발분야에서 모형결과와 정확성을 높이고, soil NO_x의 추정을 위한 모수화(parameterization)를 위해서는 아시아지역의 자료 축적이 절실히 요구되는 실정이다.

이 연구에서는 우선적으로 토양으로부터의 NO 배출량(soil NO emission 또는 flux) 측정을 위한 enclosure system을 구성제작 하였으며, 제작된 NO 배출량 측정 system은 광화학 활동이 활발히 진행되는 시기를 포함하여 군산대학교 교정에서 4주간 연속적으로 가동되었다. 토양 NO배출량 chamber로부터 NO농도를 측정하고 질량평형관계를 이용하여 그양을 계산하였다. 이러한 자료는 연구기간내에 토양의 물리·화학적 특성과 함께 분석되어, 배출량과 토양특성 사이의 관계를 규명하는 기본자료로 활용됨은 물론 국제적으로 빈곤한 아시아지역을 대표하는 NO_x배출자료의 한부분으로 활용될 것이다.

2. 연구방법

2.1 조사지점 및 방법

토양으로부터 배출되는 NO기체의 양을 조사하는 지점으로는 군산대학교내 공학관 인근의 부지가 택하여졌다. 군산대학교 교정은 입지적으로 시의 중심지역과 공단지역으로부터 멀리 떨어져 있으며, 그주위는 잠복으로 우거진 낮은 구릉지역과 농경지로 둘러싸여 있음으로써 도심으로부터의 오염이 미치지 않는 비교적 청정한 교외지역(rural environment)의 특성을 지니고 있다. 따라서 이지역은 도심지역에서 나타날 수 있는 상대적으로 높은 대기 중 농도에 의한 배출억제의 영향이 무시될 수 있으며, 토양으로부터의 자연적 NO발생 측정에 적절한 지역으로 선정될 수 있었다. 특히 조사지점은 2년전

조경을 위해 꾸며진 잔디표층으로 외부출입이 극히 적고 조성 이후에 인위적인 유지관리가 아닌 인근 주위와 같은 자연상태로의 방치로 인하여 그 외견상 주위의 지표환경과 매우 유사하였으며, 근처의 공장동 건물로부터 전원 사용과 기체분석장비의 설치 및 운용에도 적절하였다.

NO배출량 측정장치(flow-through chamber system)는 1997년 5월 17일부터 6월 16일(1개월)까지의 조사기간 중 조사지점내의 두곳의 측정점에서 약 두주간씩 연속 가동되었다. 측정점에서의 토양의 물리화학적 특성조사를 위하여 토양시료가 측정기간 중에 매일 채취 되었으며, pH, 그리고 토양의 함수율을 비롯한 주요 질소화학 성분들이 분석되었다. 채취된 토양시료는 일정량을 두 번 분취하여 측정된 수분량의 평균으로 함수율을 결정하고, 시료 중 5g을 100 ml 용기에 분취하여 초순수 10 ml을 넣고 초음파세척기(Branson 8210)에서 30분간 추출하였다. 이후 0.45 μm 멤브레인 필터(Gelman사)로 거른후 이온크로마토그래피(Dionex사, IC DX-100)로 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온을 분석하고, micro-probe가 있는 pH 측정기(Orion 720A)로 산성도(pH)를 측정하였다. 이들의 분석결과는 표 1에 나타내었다. 이온 성분들은 다소의 일별 차이는 있으나 그양이 매우 적게 나타났으며, NO₃⁻의 경우 대부분이 분석감지도 미만으로 나타났다. 이 결과는 비료사용 등과 같이 인위적인 활동이 없는 토양에서 예상할 수 있는

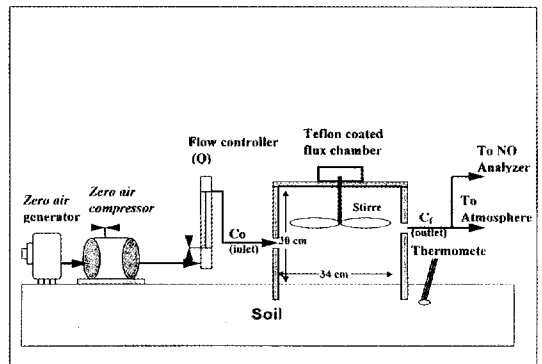


Fig. 1. A schematic of the dynamic flow-through chamber used for measuring the flux of NO from soils. The walls and all internal surfaces are coated with fluorinated ethylene propylene (FEP) Teflon.

Table 1. Bulk soil chemical properties from the experimental site soils during the measurement period. Units of chemical species and flux are mg/g and ngNm⁻²s⁻¹, respectively.

Date	97-05-17	97-05-20	97-05-21	97-05-22	97-05-23	97-05-24	97-06-04	97-06-06
NO flux	-	0.70	1.27	1.01	1.27	1.72	0.83	2.26
NO ₃ ⁻	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NH ₄ ⁺	0.12	0.15	0.15	1.2	0.18	0.13	1.98	2.47
pH	7.39	7.51	7.39	7.27	7.45	7.12	7.16	6.89
Soil Water Content	-	11.8%	10.5%	12.8%	10.7%	15.2%	12.4%	-
Date	97-06-08	97-06-09	97-06-10	97-06-11	97-06-12	97-06-13	97-06-14	97-06-15
NO flux	0.99	0.72	0.90	1.24	2.77	1.93	2.24	1.68
NO ₃ ⁻	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NH ₄ ⁺	1.82	1.85	1.55	2.05	1.47	1.32	1.83	1.01
pH	6.63	6.47	6.55	6.48	6.73	6.64	6.52	7.91
Soil Water Content	-	-	11.2%	10.7%	10.3%	11.1%	9.2%	9.4%

Note : Detection limits of each chemical are 0.06 for NO₃⁻ and 0.02 for NH₄⁺.
nd indicates values under detection limit.

수준이었으며, 토양의 pH는 pH 6.4에서 pH 7.9사이의 값으로 약산성 또는 약알칼리성을 띠고 있었고 평균적으로는 중성수준으로 조사되었다.

배출량측정장치는 기체분석부분과 시료채취부로 구분될 수 있으며, 분석부는 연속적으로 채취된 기체시료의 NO 농도분석을 위하여 화학발광법(chemiluminescence)에 의한 NO분석기(Thermal Environment사의 TECO42C)와 분석기의 점검을 위한 교정장치(calibrator, TECO142)로 구성된다. 분석기 교정을 위한 표준기체시료는 45.5 ppm NO(한국표준과학연구원, 용기번호 HK-00351)가 사용되었다. 측정기간중 NO배출량 측정chamber로부터 채취되는 시료의 NO농도는 인위적 활동이 제한된 지역의 토양에서의 배출이므로 수 ppbv 미만으로 예상되어진다. 따라서 측정시 신뢰성검증을 위해 분석기의 영점조정용 청정공기에 대한 반응값으로부터 noise가 조사되었다. 100 ppbv 측정영역내에서 영점조정기체에 대한 분석기의 반응은 24시간동안 기저면을 중심으로 미세한 양음의 신호변화가 인지되었으나, 0.1 ppbv 정도의 변화로서 분석치의 신뢰성에는 문제가 없었다.

시료채취부는 토양으로부터 나오는 NO기체를 연속측정 하기 위하여 분석장비와 PFA Teflon시료채취관(1/4" O.D., 1/8" I.D.)으로 연결된 밀폐된 열려 있는 통(chamber)이다. 그림 1은 이 통의 열개와 장치구성도를 나타낸다. 이 통은 내경이 34 cm, 높이가

30 cm(부피, 27.2 l)인 원통형이며, 내부는 통안의 내벽면과 NO와의 반응으로 인한 손실을 방지하기 위해 FEP Teflon으로 표면처리하였다. 또한 통내부기체의 균질성을 위해 Teflon으로 만들어진 fan이 항상 일정한 속도(120 rpm)로 회전하게 하였다. 이와 같이 구성된 chamber는 측정개시 전날밤에 측정지점의 토양위에 미리 설치되고 다음날 오전부터 실제측정이 시작된다. 토양시료는 chamber를 중심으로 반경 1 m내에서 20 cm 정도 깊이까지의 토양이 채취되었으며, chamber옆의 깊이 10 cm 정도에서의 토양온도가 측정기간동안 15분 간격으로 측정되었다. 실제측정이 이루어지기 한시간전부터 배출량 측정 chamber로는 일정한 양(6.6 lpm)의 압축된 청정 공기(zero air)가 이송되며, 이는 chamber내의 화학반응과 수분응축으로 인한 NO의 손실을 최소화할 수 있다(Parrish *et al.*, 1987; Kaplan *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1992a; Sullivan *et al.*, 1996). 이때 토양으로부터의 NO배출량은 chamber의 다른 한 출구와 Teflon관으로 연결되어 있는 분석장치에 의해 측정된 NO농도로부터 구하게 된다.

2.2 토양 NO배출량(NO soil flux) 산정

Chamber를 통해 일정한 양의 청정공기를 흐르게 하고, 흐름내의 NO기체농도를 측정(flow-through chamber technique)하여 그 배출량을 산정한다. 이 방법은 특정한 좁은 지역에서의 배출량 측정에 주

로 이용되고 있으며, 배출량측정을 위한 원통형의 chamber는 측정하려는 지표면(약 0.1 m²)위에서 약 15 cm 깊이로 땅속에 삽입된다. 통의 내부는 연속적으로 회전 (~ 120 rpm)하는 fan에 의해서 균질하게 혼합되며, 통을 통해 NO분석기로 나오는 내부의 기체시료가 매분 분석된 후 저장된다. 이때의 토양 NO배출량은 통안의 질량평형(mass balance)으로부터 다음과 같이 결정된다.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J_{NO}}{h} - \left[\frac{L}{h} + \frac{Q}{V} \right] [C_f] + \frac{Q}{V} [C_0] + R \quad (1)$$

여기서, h = 통안의 지면으로 부터의 높이, [m]

J_{NO} = NO배출량, [ngN/m²/s]

L = 통의 내벽과 NO와의 일차반응으로 인한 총 NO손실량, [m/s]

Q = 통을 통해 흐르는 공기의 총유량, [m³/s]

V = 통안의 부피, [m³]

C_f = 통안의 NO농도, [ngN/m³]

C₀ = 통으로 이송되는 공기내의 NO농도, [ngN/m³]

R = 통내에서 기체화합반응으로 인한 NO의 발생 또는 소멸률.

통으로 이송되는 기체로 청정공기를 사용했으므로 C₀와 R은 영으로 가정하였으며, 벽면효과로 인한 손실량 L도 벽면의 Teflon표면처리에 의해 무시될 수 있었다. 통내의 흐름공기 체류시간은 약 4분이며, 식(1)은 통안에서의 NO농도가 평형에 도달하여 정적상태(steady state)가 됨을 가정할 경우 다음과 같이 단순화 될 수 있다. 이때의 평형 NO농도를 C_{eq}라 하면, 식(1)은 다음과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J_{NO}}{h} - C_{eq} \frac{Q}{V} \quad (2)$$

그리고 정적상태임을 가정하고, 통내의 상태를 균질상태로 가정하면 C_{eq}는 C_f와 같다. 따라서 식(2)는 최종적으로 다음과 같이 배출량을 구하는 식으로 정리된다.

$$\frac{J_{NO}}{h} = \frac{Q}{V} C_f \quad (3)$$

이러한 방법에 의한 NO배출량은 측정기간동안 매분마다 계산되었으며, 이 연구에서는 이들을 15분

간격으로 평균하여, 기본자료로 사용 분석하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 측정된 NO배출량

이번 연구는 NO배출이 자연적인 상태의 초지(grass)의 표면특성을 지닌 토양에서 1개월간 조사되었고, 조사기간 중 기록된 토양온도는 오후 2시경이 평균 27°C로 가장 높게 나타났으며, 밤 9시이후 평균 17°C 정도로 가장 낮게 나타났다(그림 2). 한편 표 1에서 같은 기간 중에 조사된 토양의 함수율(water content)은 최저 9.2%에서 최고 15.7%로 강수이후의 날에 높게 나타났으며, 이 결과는 Cardenas *et al.* (1993)이 제안한 토양의 NO배출에 적절한 함수율범위(9~18%)내에 포함된다. 따라서 이번 조사지점은 북미의 타지역들(Kim *et al.*, 1994, 1995; Williams and Fehsenfeld, 1991; Williams *et al.*, 1992b)과 같이 토양으로부터의 NO배출에 적절한 함수량과 온도범위(15~35°C)를 보이고 있으며, 이번 조사지역에서도 타온대지역의 초지에서와 유사한 배출특성을 나타낼 것으로 사료된다. 조사기간 중 기록된 NO배출량은 최저 0.01 ngNm⁻²s⁻¹, 최고는 5.62 ngNm⁻²s⁻¹이었으며, 매 15분 평균 NO배출량을 이용한 전기간동안의 토양의 평균 NO배출량은 1.30 ± 0.92 ngNm⁻²s⁻¹ (n=1219)이었다. 이러한 값은 북미 지역의 농작지에서의 배출량범위인 4.2~265 ngNm⁻²s⁻¹ (Roelle *et al.*, 1996; Sullivan *et al.*, 1996; William *et al.*, 1987)에는 못미치지만, 비경작지이며 유사조건인 토양특성인 지역에서의 결과(0.13~6.67 ngNm⁻²s⁻¹, Kim *et al.*, 1994; 0.2~2.1 ngNm⁻²s⁻¹, Williams and Fehsenfeld, 1991)와는 매우 잘 일치하는 경향을 보인다. 토양으로부터의 NO배출량은 EUROTRAC의 최종보고서(1996)에 의하면, 농사를 짓는 경작지에서의 배출량이 자연적인 토양(황무지, 또는 잡초가 있는 사용치 않는 땅)으로부터의 양보다 더욱 많음이 알려져 있다. 또한 미국 남동부 지역에서의 토양 NO배출량 연구(NOVA project)를 통하여도 유사한 결과가 알려 졌다.

유럽의 경우 목초지와 밀경작지에서의 배출량은 0.2~10.6 ngNm⁻²s⁻¹으로 자연토양으로부터 배출되는 평균 0.8 ngNm⁻²s⁻¹보다 높게 나타났다. 한편 밀경작지에서는 심한 계절변동이 나타났으며, 이는 사

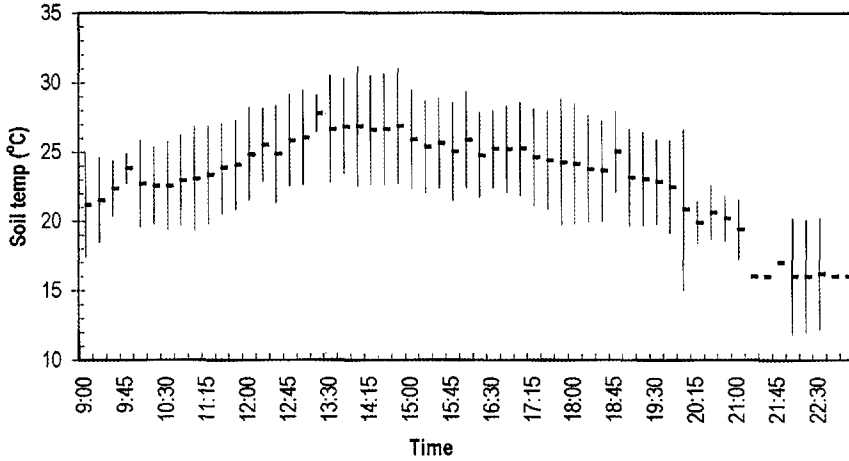


Fig. 2. Daily variation of soil temperatures for the experimental periods. Soil temperatures were measured every 15 minutes.

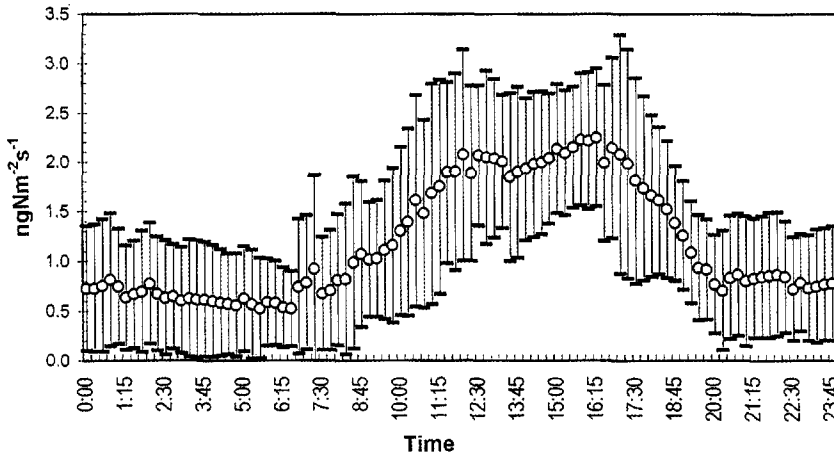


Fig. 3. Diurnal variation of NO flux with 15 minutes averages. Open circles are represent average NO flux for the time, and each bar represents one standard deviation.

용된 비료의 영향인 때문이었다. 비료처리 후의 NO 배출은 급격히 증가했으며, 매우 낮은 배출량은 비료사용전의 측정에서 나타났다. 또한 정구적으로 비료가 사용되는 토양이 비료사용을 줄인 곳에 비해 월등히 높게 나타났으며, 이는 비료사용량에 따라서도 변화가 있음을 보였다.

NO배출량은 같은 식생을 이루는 한지역 내에서도 측정지점에 따라 공간적 차이가 있을 수 있으며, 또한 이미 계절변화에 의한 차이도 있다. 따라서 시

간적으로 제한된 측정자료를 이용하여 장기간의 결과를 유추 또는 외삽하는 것은 flux chamber technique으로 인한 불확실성을 초래 할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 변화요인이 비료사용과 같은 인위적인 요인에 의한 것이 대부분이기 때문에, 자연적인 토양으로부터의 배출은 chamber를 사용하는 방법을 통하여 측정된 값을 가정하여도 심각한 오류는 없을 것이며, 이는 여러 연구진들에 의해서 온대지역에서의 대부분의 자연토양으로부터 측정된

Table 2. Daily statistical summaries for soil NO emissions during the experimental period. 15 minutes averaged NO emission data were used for daily averages. (unit : ngNm⁻²s⁻¹)

Date	97-05-20	97-05-21	97-05-22	97-05-23	97-05-24	97-05-27	97-05-28	97-06-02	97-06-03	97-06-04	97-06-05
Maximum	3.10	1.92	2.09	2.20	2.02	2.39	1.34	2.36	3.60	2.04	1.40
Minimum	0.22	0.61	0.47	0.50	1.26	0.51	0.45	1.36	0.03	0.06	0.46
AVG.	0.70	1.27	1.01	1.27	1.72	1.28	0.72	1.79	0.95	0.83	0.87
N	59	51	97	92	4	66	55	9	64	97	44

Date	97-06-06	97-06-07	97-06-08	97-06-09	97-06-10	97-06-11	97-06-12	97-06-13	97-06-14	97-06-15	97-06-16
Maximum	3.88	5.62	2.35	2.08	2.51	2.71	4.11	3.46	3.61	2.67	1.07
Minimum	0.64	0.19	0.02	0.01	0.02	0.01	0.24	0.05	0.04	0.04	0.10
AVG.	2.26	2.13	0.99	0.72	0.90	1.24	2.77	1.93	2.24	1.68	0.62
N	49	89	78	68	69	42	38	58	51	34	5

NO배출량이 수 ngNm⁻²s⁻¹ 미만으로 거의 일치함을 보이는 것에 의해 뒷받침된다.

그림 3은 조사기간동안 NO배출량의 매 15분 간격의 평균일변화 경향을 나타내고 있다. 배출량변화는 해뜨기 직후인 오전 7시경부터 시작하여 정오까지는 약 0.35 ngNm⁻²s⁻¹/hr의 율로 증가하고, 정오이후 오후 4시경까지는 거의 일정한 값(2.0~2.4 ngNm⁻²s⁻¹)을 유지함을 보였다. 이후 오후 4시부터 밤 8시경까지는 초기의 증가율과 거의 같은 크기(약 0.43 ngNm⁻²s⁻¹)로 감소하며, 밤 8시이후는 대략 0.5~0.75 ngNm⁻²s⁻¹의 배출량을 나타내었다. 따라서 하루 중 변화경향은 토양온도가 상승하는 무렵부터 증가하여 오후 4시경에 높은 값을 유지하고, 늦은 오후부터 감소하는 일반적인 토양 NO배출경향과 유사했으며, 그림 2에 나타난 시간에 따른 토양온도의 일변화경향과도 매우 유사한 것으로서 온도와 밀접한 관계가 있음을 보였다.

3.2 지표면에서의 NO평형

지표면에서는 NO의 배출(emission)과 침착(deposition)이 동시에 일어난다(Johansson and Granat, 1984). 지표면에서의 순(net) NO flux가 영이 되는, NO의 배출과 침착이 평형이 될 때의 NO농도를 보상점(compensation point)이라고 한다. 따라서 보상점은 지면으로의 배출과 침착과정에 영향을 주는 환경인자에 따라 크게 변화할 수 있다. NO침착은 주위의 NO농도가 어느 수준 이상이면 발생하게 되는데, 이번 실험에서는 관측되지 않았다. NO의 지표 침착은 농경지 또는 자연토양으로부터의 배출조사 지역과 같은 대기 중의 농도가 수 ppb 미만의 저농

도 지역에서는 거의 관측되지 않음을 알 수 있다. 따라서 주위 NO농도의 함수로 나타낸 NO배출량으로부터 NO의 보상점을 추정할 수 있고, 과거 농경지로 사용되었던 적이 있는 미국 남동부의 한 초지에서의 보상점은 2.5 ppb로 추정된 바 있다(Kim et al., 1994).

3.3 NO배출량과 토양내 물리화학적 특성인자

토양 NO배출은 주로 토양내 박테리아의 활동으로 기인되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 이들의 생물학적 활동과 기체의 지표면으로의 확산과정에 영향을 주는 토양의 수분량은 NO의 배출에도 관여한다. 토양의 함수율과 NO배출과의 관계는 Cardenas 등(1993), 그리고 Yienger와 Levy(1995)에 의해서도 논의된 바와 같이 토양 NO배출에 대한 최적의 토양수분량 범위가 있음이 제안되었다. 토양내의 수분량이 제한을 받게 되면 생물학적 활동이 적어지며, 반대로 과잉의 수분이 존재하게 되면 토양공극(soil pores)이 수분으로 차게 됨에 따라 기체확산능의 저하로 NO배출이 방해 받게 된다. 그러나 수분함량의 NO배출에 대한 영향은 일반적으로 다른 주요 인자들(토양온도, 토양의 화학성분 등)의 영향과 복합적으로 나타나게 되어 측정자료를 통해서 이들의 직접적인 영향정도를 인지하기는 쉽지 않다. 이번 연구에서도 토양함수율과 그날의 평균 NO배출량과의 상관계수는 매우 낮게 나타났으며(r²=0.11), 음의 상관을 나타내었다.

질소성분이 포함된 비료사용후에 증가되어 나타나는 NO배출은 토양내에서 유용한 질소성분의 양(N availability)에 매우 민감함을 보여준다. 그러나

모든 경우에서 성분증가에 따라 배출량 증가가 나타나지는 않았다. 96 NOVA사업의 일환으로 수행된 미국의 한 농경작지에서의 NO배출량 조사연구 (Kim, 1997)에서는 비료사용후에도 배출량 증가효과가 크게 나타나지 않았으며, 결과적으로 이는 토양의 수분량 증가로 인한 지표표의 기체확산 억제에 따른 보상효과가 상대적으로 크게 작용하였기 때문인 것으로 사료되었다. 따라서 배출량 특성 및 크기에 관여하는 환경인자는 각각에 따른 효과외에도 보상적으로 작용할 수 있는 다른 환경인자들과의 복합적인 효과로 나타나는 결과로서 비선형적인 복잡성을 띠고 있으며, 이러한 비선형성이 중요한 환경인자들을 사용한 토양으로부터의 NO배출특성과 크기의 추정을 위한 모형화(parameterization)의 불확실성을 가중시킨다.

이 연구에서는 경작지가 아닌 자연상태의 토양을 대상으로 하였으며, 토양의 유용한 질소성분 조사결과(표 1)는 성분량이 극히 적게 나타났다. 조사지점 토양의 질소성분과 배출량과의 상관관계는 거의 없었으며($r^2=0.1$), 이는 토양 중에 포함된 질소성분이 비료를 사용하는 경작지와는 달리 극히 미량이고 또한 그양의 변화도 매우 적은 결과로 사료된다. 조사기간 중 일별 평균배출량은 그림 4에 나타내었다. 일평균 배출량의 변화는 후반기 2주동안에 2 ng

$Nm^{-2}s^{-1}$ 이상의 상대적으로 높은 배출이 나타났으며, 이는 조사기간 동안에 토양내의 생물학적 활동으로 인한 NO배출에 적절한 함수율이 유지되었고, 후반기동안 상대적으로 높아진 기온상승에 의한 효과로 생각된다.

여러지역에서의 측정결과를 토대로 토양 NO배출량과 토양온도와는 주어진 온도범위내에서 매우 밀접한 상관관계가 있음이 알려졌다(Yienger and Levy, 1995; Williams *et al.*, 1992b). 북미지역의 토양 특성이 서로 다른 지역에서의 조사를 통한 배출량을 모수화(parameterization)한 Williams *et al.* (1992b)에 의하면, NO배출량이 토양온도의 지수함수와 선형적인 관계가 있음이 보였다.

$$NO\ flux = A_w e^{kT}, \quad (15^{\circ}C \leq T \leq 35^{\circ}C)$$

이때 A_w 는 토지이용과 관련된 생물학적 인자로서 Williams *et al.* (1992b)는 생물학적으로 각기 다른 토지이용특성을 갖는 지역에서 측정된 배출량과 토양온도의 관계를 이용하여 각지역특성에 따른 A_w 를 추정했으며, k 는 토양온도와 배출량 사이의 지수상관계수이다. 이러한 관계는 북미이외의 타지역에서도 상관도의 차이는 있으나, 일반적으로 적용됨을 보였다. 이번 군산지역에서의 결과를 보면, 토양온도는 15°C에서 35°C 사이로 NO배출을 위한 적정온도

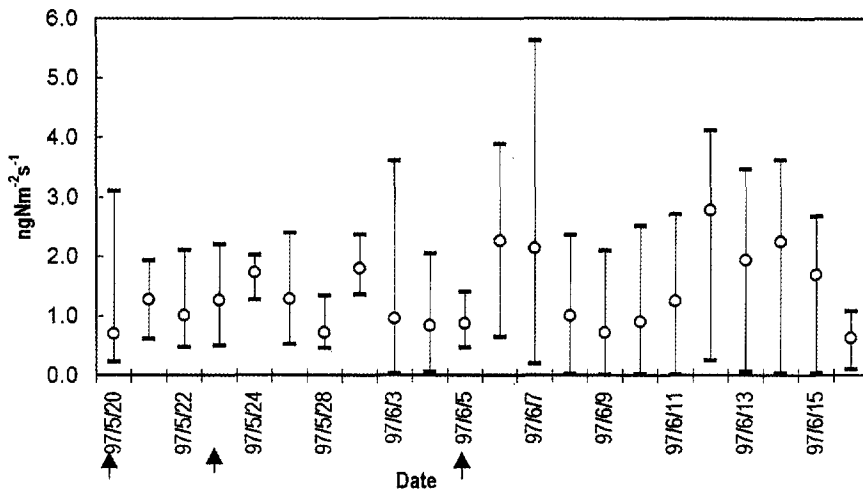


Fig. 4. Daily variations of soil NO fluxes during the experimental period. Each open circle represents daily average for the given day using 15 minute average fluxes. Each bar indicates maxima and minima NO flux for the day. Arrows indicate rainy days.

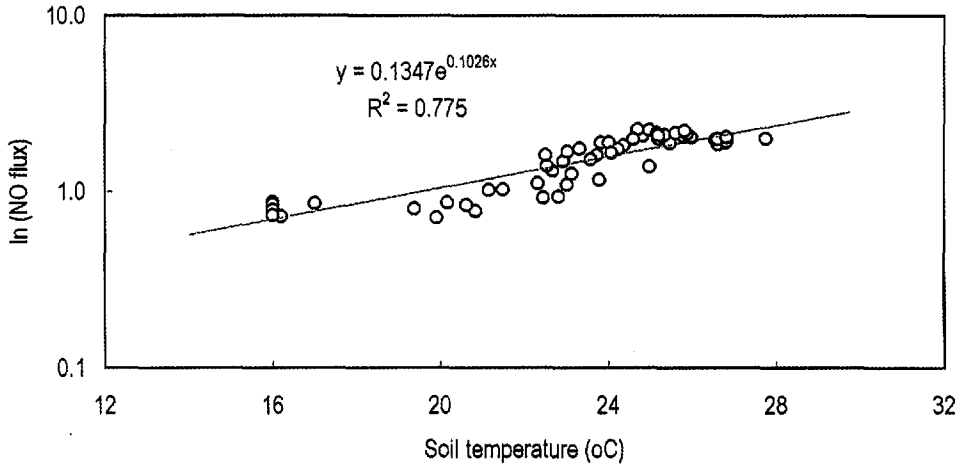


Fig. 5. Correlation between soil NO flux and soil temperature. Natural logarithm of soil NO fluxes were plotted against soil temperature. Unit of flux is $\text{ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

범위였고, 이들의 상관관계도 $r^2=0.78$ 로 높게 나타났다. 그림 5는 토양온도에 따른 NO배출량의 변화를 보이고 있으며, 이들 사이의 상호관계 ($\ln \text{flux} = 0.14e^{0.10\text{soilT}}$)를 나타내었다. 지수함수 관계로부터 나타난 생물학적 토양특성인자인 A_w 는 $0.14 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 로서 북미의 초지 또는 사바나지역(약 0.36, Yienger and Levy, 1995)에서보다 작게 나타났으며, 조사지점의 평균배출량은 $1.30 \pm 0.92 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 으로 북미 초지에서 Willaims *et al.* (1987, 1991)에 의해 조사된 양($0.55 \sim 10.0 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$)에 비하면 다소 적지만 측정된 값의 범위는 서로 근접하게 나타났음을 알 수 있다. 또한 군산의 조사지역에서 구해진 k 값은 $0.10 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 로서 북미 초지에서 보고된 $0.04 \sim 0.19 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 범위 내의 값을 보였으며, 이는 두지역의 지표특성과 환경적 요인의 유사성으로 인한 결과로 이해될 수 있을 것이다. 이번 조사지역의 환경특성상 토양내의 화학적 변화요인이 거의 없었으며, 토양습도를 또한 적정범위를 유지한 것으로 인하여, 군산대학교정내 조사지점의 NO배출량은 주로 토양온도에 의존하여 나타난 것으로 사료된다.

4. 요약 및 결론

대도시를 중심으로 심각한 환경문제가 되고 있는 광화학 스모그와 대기 중 오존농도 분포 및 생성과

정에 중요한 역할을 하는 질소산화물의 지역분포 및 대기화학적 특성과와의 기초연구로서 군산대학교정의 한 초지에서 토양으로부터의 NO배출량이 조사되었다. 이들의 지역적 분포특성은 대류권내의 대기 화학적 변화에 매우 중요하며, 이 연구는 광화학 산성침적물 예측을 포함한 동아시아 지역의 보다 정확한 대기화학모형의 개발 및 수행에 필요한 질소산화물의 국내에서의 자연적 배출원 자료의 산출을 위한 시도이다. 이후 시행착오를 통한 측정기법의 개선과 자료의 정확성을 구축하고, 장기간 국내의 여러 다른 지표특성으로부터의 측정을 통한 자료수집과 분석은 우리지역에 알맞는 모형개선을 위해 대표될 만한 자연적 배출자료의 근거를 마련할 것이다.

측정방법으로는 flow-through chamber법을 이용하였으며, 토양 NO의 배출특성은 조사지점의 토양의 물리·화학적 특성인자(토양의 질소함유량, 수분함유량, 토양온도)들과 함께 조사, 분석되었다. NO 배출량 측정은 flow-through chamber를 자체 구성 제작하여 1997년 5월 17일부터 6월 16일(1개월)까지의 조사기간 중 조사지점내의 두곳의 측정점에서 약 두주간씩 연속 가동되었다. 조사지역은 도심으로부터의 오염이 미치지 않는 비교적 청정한 교외지역의 특성을 지니고 있었으며, 토양의 온도, pH, 그리고 수분량을 비롯한 주요 질소화합 성분들이 NO

배출량과 함께 비교분석되었다. 토양내의 질소성분들은 비료사용과 같은 인위적인 활동이 없었으므로 그양이 매우 적게 나타났으며, NO_3^- 의 경우 대부분이 분석감지도 미만으로 나타났다. 토양은 약산성 또는 약알카리성을 띠고 있었고 평균적으로는 중성 수준으로 조사되었다. 조사기간 중 토양온도와 수분량은 일중 $17^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$, 그리고 9.2%~15.7%로 북미의 타지역들과 같이 토양으로부터의 NO배출에 적절한 함수량(9%~18%)과 온도범위($15 \sim 35^\circ\text{C}$)를 나타냈으며, 이번 조사지역에서도 북미지역의 초지에서와 유사한 토양 NO배출특성을 나타내었다.

토양 NO배출량은 최저 $0.01 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 최고는 $5.62 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이었으며, 평균 NO배출량은 $1.30 \pm 0.92 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($n=1219$)이었다. 이값은 북미지역의 농경지에서의 배출량에는 못미치지만, 초지이며 비경작지에서의 결과와는 매우 잘 일치하는 경향을 보인다. 하루 중의 NO배출량 변화는 해뜨기 직후인 오전 7시경부터 정오까지는 약 $0.35 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}/\text{hr}$ 의 율로 증가하고, 정오이후는 약 $2.0 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 으로 오후 4시경까지 거의 일정한 값을 유지했다. 이후 오후 4시부터 밤 8시경까지는 초기의 증가율과 거의 같은 크기로 감소하여 이후는 대략 $0.75 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 미만의 낮은 배출량을 나타내었다. 하루 중 변화경향은 일반적인 토양 NO배출경향과 유사한 것으로 토양온도변화와 밀접한 관계가 있음을 보였다.

이번 실험에서는 NO의 지표침착은 관측되지 않았으며, 농경지 또는 자연토양으로부터의 배출을 조사하는 교외지역처럼 대기 중의 농도가 수 ppb 미만의 저농도 지역에서는 NO의 지표침착이 거의 관측되지 않음을 알 수 있었다. 조사지점 토양의 유용한 질소성분 조사결과는 성분량이 극히 적게 나타났으며, 그 결과로 토양의 질소성분과 배출량과의 상관관계도 거의 없었다. 일평균 배출량의 변화는 후반기 2주동안에 $2 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이상의 상대적으로 높은 배출이 나타났으며, 이는 후반기동안 상대적으로 높아진 기온상승에 의한 효과로 생각된다. 이번 군산지역의 결과를 보면, 토양온도와 $2.4 \text{ ngNm}^{-2}\text{s}^{-1}$ NO배출량의 상관계수는 $r^2=0.78$ 로 높게 나타났다. 또한 NO배출량은 토양온도에 따라 지수적으로 증가하는 경향을 보였으며, 지수함수 관계로부터 나타난 생물학적 토양특성인자인 A_0 와 k 값은 0.14 ng

$\text{Nm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 과 0.10°C^{-1} 로서 북미의 초지 또는 사바나지역의 값에 비해 비교적 낮게 나타났다.

조사지역의 환경특성상 토양내의 화학적 변화요인이 거의 없었으며, 토양함수율이 적정범위를 유지한 것으로 인하여, 자연적 초지특성을 갖는 이번 군산대학교정내 조사지점의 NO배출량은 주로 토양온도에 의존하여 나타난 것으로 사료되었다.

자연토양으로부터의 NO배출량 측정이 이번 연구를 통하여 국내에서 일차적으로 수행되었으며, 이후 국내의 자연배출자료의 산출을 위하여 그 특성이 다른 여러 지역에서의 측정을 통한 연구가 수행될 계획이며, 이는 토지이용형태 또는 토양특성에 따른 국내의 자연적 NO배출량을 추정할 수 있는 기초자료로서 활용될 것이다. 향후 자연토양뿐 아니라 비료사용증가로 인해 토양내의 질소성분량의 증가가 예상되는 경작지에서의 NO배출량 조사는 그 양이 자연배출량에 비해 심각하게 클것으로 예상될 수 있는 바, 그양의 측정이 필수적일 것이다. 이번 연구로부터의 결과는 국제적으로 빈약한 북동 아시아지역의 NO_x 자연배출량 자료의 일부로도 매우 중요한 가치가 있을것이며, 이 지역 배출자료의 가치와 신뢰성을 향상시키고 국내배출량의 보다 정확한 산정과 자연적 NO배출의 국내 총 배출에 대한 기여도 분석을 위해서는 지속적으로 국내 여러곳의 다양한 토양특성으로부터의 토양 NO배출량 측정이 주요 환경인자들과 함께 이루어지고, 그결과들이 분석, 수집, 관리 되어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다 (과제번호 04D0028). 연구를 지원해주신 한국학술진흥재단에 감사드리는 바입니다. 측정기간 중 시료포집과 자료생성시 함께 수고하며, 많은 도움을 준 군산대학교 환경공학과 대기질연구실의 박연우와 김희복군에게 감사드립니다. 토양시료분석을 도와 주신 서원대학교 환경과학과의 이학성교수에게 특히 깊은 감사를 드립니다. 끝으로 논고정리를 도와준 윤정아조교에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Aneja, V.P., D.-S. Kim, M. Das, and B.E. Hartsell (1996) Measurements of analysis of reactive nitrogen species in the rural troposphere of southeast United States : Southern Oxidant Study Site SONIA, *Atmos. Environ.* 30, 649-659.
- Cardenas, L., A. Rondon, C. Johansson, and E. Sanhueza (1993) Effects of soil moisture, temperature, and inorganic nitrogen on nitric oxide emissions from acidic tropical savannah soils, *J. of Geophys. Res.* 98, 14,783-14,790.
- Chameids, W.L. and J.C.G. Walker (1973) A photochemical theory of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751-8760.
- Crutzen, P.J. (1974) Photochemical reaction initiated by and influencing ozone unpolluted tropospheric air, *Tellus*, 26, 45-55.
- Crutzen, P.J. (1979) The role of NO and NO₂ in the chemical of the troposphere and stratosphere, *Annual Rev. Earth Planet. Sci.*, 7, 443-472.
- EUROTRAC Final Report*, part 4: BIATEX (Biosphere Atmosphere Exchange of Pollutants), Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo, *in press* (1996)
- Johansson, C. and L. Granat (1984) Emission of nitric oxide from arable land, *Tellus*, 36B, 25-37.
- Kaplan, W.A., S.C. Wofsy, M. Keller, and J.M.D. Costa (1988) Emission of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system, *J. Geophys. Res.* 93, 1389-1395.
- Kim, D.-S. Emission of nitric oxide (NO) from intensively managed agricultural soil in lower coastal plain region, North Carolina, *in review* (1997).
- 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, 31-43.
- Kim, D.-S., V.P. Aneja, and W. Robarge (1994) Characterization of nitrogen oxide fluxes from soil of a fallow field in the central Piedmont of North Carolina, *Atmos. Environ.* 28, No. 6, 1129-1137.
- Parrish, D.D., E.J. Williams, D.W. Fahey, S.C. Liu, and F.C. Fehsenfeld (1987) Measurement of nitrogen oxides fluxes from soils: Intercomparison of enclosure and gradient measurement techniques, *J. Geophys. Res.*, 92, 2165-2171.
- Prather, R.J., S. Miyamoto, and H.L. Bohn (1973) Sorption of nitrogen dioxide by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 860-863.
- Roelle, P., J. O'Conner, W. Robarge, V.P. Aneja, and D.-S. Kim (1996) Measurement of nitrogen oxide emissions from an agricultural soil with a dynamic chamber system, *in press* *J. Geophys. Res.*
- Sullivan, L., T.C. Moore, V.P. Aneja, W.P. Robarge, T.E. Pierce, C. Geron, and B. Gay (1996) Environmental variables controlling nitric oxide emissions from agricultural soils in the southeast United States, *Atmos. Environ.* 30, No. 21, 3573-3582.
- Warneck, P. (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press. Inc., New York. 757pp, 1988.
- Watson, R.L., L.G. Meira Fihlo, E. Sanhueza, and A. Janetos (1992) Greenhouse gases : sources and sinks. *In 1992 IPCC Supplement*, pp.28-46, Cambridge University Press, New York.
- Williams, E.J., A. Guenther, and F.C. Fehsenfeld (1992b) An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States, *J. Geophys. Res.* 97, 7511-7519.
- Williams, E.J., D.D. Parrish, and F.C. Fehsenfeld (1987) Determination of nitrogen oxide emission from soils : Results from a grassland site in Colorado, United States, *J. Geophys. Res.* 92, 2173-2179.
- Williams, E.J., G.L. Hutchinson, and F.C. Fehsenfeld (1992a) NO_x and N₂O emissions from soil, *Global Biogeochemical Cycles* 6, 351-388.
- Williams, E.J. and F.C. Fehsenfeld (1991) Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three North American ecosystems, *J. Geophys. Res.* 96, 1033-1042.
- Yienger, J. J. and H. Levy (1995) Empirical model of global soilbiogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 11447-11464.
- Yoneyama, T., T. Totsuka, A. Hashimoto, and J. Yazaki (1979) Absorption of atmospheric NO₂ by plants and soils, III, Change in concentration of inorganic nitrogen in the soil fumigated with NO₂: The effect of water conditions, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 25, 337-347.