

벼논에서 미량 아산화질소 플럭스의 정량을 위한 실용적 방법

주옥정¹, 강남구^{2,3*}, 소호섭¹, 박중수¹

¹경기도농업기술원 환경농업연구과, ²한국표준과학연구원 첨단측정장비연구소 측정장비데이터검증연구팀,

³과학기술연합대학원대학교 정밀측정전공

(2022년 7월 28일 접수; 2022년 9월 29일 수정; 2022년 11월 7일 수락)

A Practical Method to Quantify Very Low Fluxes of Nitrous Oxide from a Rice Paddy

Okjung Ju¹, Namgoo Kang^{2,3*}, Hoseup Soh¹, Jung-Soo Park¹

¹Environmental Agriculture Research Division, Gyeonggido Agricultural Research and Extension Services

²Measurement Instrument and Data Verification Research Team, Advanced Measurement Instrumentation Institute, Korea Research Institute of Standards and Science

³Major of Precision Measurement, University of Science and Technology

(Received July 28, 2022; Revised September 29, 2022; Accepted November 7, 2022)

ABSTRACT

In order to accurately calculate greenhouse gas emissions in the agricultural field, Korea has been developing national-specific emission factors through direct measurement of gas fluxes using the closed-chamber method. In the rice paddy, only national-specific emission factors for methane (CH₄) have been developed. It is thus necessary to develop those for nitrous oxide (N₂O) affected by the application of nitrogen fertilizer. However, since the concentration of N₂O emission from rice cultivation is very low, the QA/QC methods such as method detection and practical quantification limits are important. In this study, N₂O emission from a rice paddy was evaluated affected by the amount of nitrogen fertilizer, by taking into account both method detection and practical quantification limits for N₂O concentration. The N₂O emission from a rice paddy soils affected by the nitrogen fertilizer application was estimated in the following order. The method detection limit (MDL) of N₂O concentration was calculated at 95% confidence level based on the pooled standard deviation of concentration data sets using a standard gas with 98 nmol mol⁻¹ N₂O 10 times for 3 days. The practical quantification limit (PQL) of the N₂O concentration is estimated by multiplying 10 to the pooled standard deviation. For the N₂O flux data measured during the rice cultivation period in 2021, the MDL and PQL of N₂O concentration were 18 nmol mol⁻¹ and 87 nmol mol⁻¹, respectively. The measured values above the PQL were merely about 12% of the total data. The cumulative N₂O emission estimated based on the MDL and PQL was higher than the cumulative emission without nitrogen fertilizer application. This research would contribute to improving the reliability in quantification of the N₂O flux data for accurate estimates of greenhouse gas emissions and uncertainties.

Key words: Nitrous oxide flux, Rice paddy, Closed static chamber method, Quantification method



* Corresponding Author : Namgoo Kang
(nkang@kriss.re.kr)

I. 서 론

2030 국가 온실가스 감축목표와 2050 탄소중립 목표 달성을 위해서는 정확하고 일관성 있으며, 국제적으로 비교할 수 있는 온실가스 배출량을 산정해야 한다. 우리나라는 국내·외에서 보편적으로 가장 많이 사용하는 폐쇄형 챔버법의 직접 측정을 통한 국가 고유 배출계수를 개발하여 벼 재배 부문 메탄(CH₄) 배출량과 농경지 토양 부문 아산화질소(N₂O) 배출량을 Tier2 수준의 국가 인벤토리로 작성한 바 있다(Kim *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2015; GIR, 2020). 일정한 부피를 가진 상자로 지표면을 동봉하여 시간에 따라 변화하는 가스 농도를 측정하는 폐쇄형 챔버법은 간단한 원리와 사용의 편이로 많이 이용되지만 챔버 구성, 설치 및 데이터 분석 등에 따라 플렉스 값이 영향을 받을 수 있다(Pavelka *et al.*, 2018; Bertora *et al.*, 2018). 이에 챔버의 물리적 간섭에 의한 오차, 챔버 설치에 따른 영향(Matthias *et al.*, 1980; Livingston and Hutchinson, 1995) 및 플렉스 산정 회귀 모델 선택에 따른 영향(Levy *et al.*, 2011), 자동 챔버 시스템의 불확도(Ju *et al.*, 2020) 등의 연구로 챔버 측정법의 신뢰성 향상 방안을 연구한 바 있다.

2020년 국가 온실가스 인벤토리 보고서에 따르면, 우리나라 농업분야의 부문별 배출량 비중은 벼 재배 29.7%, 농경지 토양 25.8%, 가축분뇨처리 23.3% 등의 순으로 나타나 주요 배출원이 벼 재배와 농경지 토양인 것을 알 수 있다. 벼 재배 부문 온실가스 배출량은 담수상태에서 토양 중 유기물이 미생물에 의해 분해되면서 발생하는 CH₄에 대해 기본배출계수를 개발하였으며, N₂O 배출량은 농경지 토양에서 질소 비료 투입에 따른 토양 내 미생물의 질산화 및 탈질화 과정에 의해 발생하는 발효물별 N₂O 국가고유 배출계수를 개발하였으나, 벼 재배 부문 N₂O 국가고유 배출계수는 아직 개발되지 않았다. 벼 재배지에서 발생하는 N₂O 배출량은 1990년대 이전 연구에서는 무시할 수 있는 양이라고 제시한 바 있으나, 1990년대 이후에는 CH₄ 뿐만 아니라 N₂O 배출량도 벼 재배 부문에서 중요한 인위적 배출원이라고 제시한 바 있다(Smith *et al.*, 1982; Cai *et al.*, 1997; Akiyama and Yagi, 2005; Shang *et al.*, 2010; Arbindra *et al.*, 2020). 또한 우리나라는 2023년 국가 온실가스 인벤토리 산정에 질소 비료 사용으로부터 배출되는 N₂O 배출계수 산정식이 포함된 2006 IPCC 가이드라인 적용을 계획하고 있어

벼논에서 질소 사용으로 배출되는 N₂O 배출계수 개발이 필요한 실정이다.

국내·외 대다수의 벼 재배 부문 온실가스 배출량 산정 연구에서 현장 측정 플렉스 자료에 대한 품질보증/관리(QA/QC; Quality Assurance/Quality Control) 방법을 제시하거나 QA/QC의 기초 정보로 볼 수 있는 검출한계와 정량한계를 파악하여 제시한 연구는 극히 드물다. 환경 중 물질의 측정 및 분석에서 시료 중에 존재하는 대상물질의 정량분석을 위해서는 대상물질의 유무를 확인할 수 있는 최소 검출농도인 검출한계와 신뢰할 수 있는 정량적 측정결과를 산출할 수 있는 최소 검출농도인 정량한계를 산정해야 한다. 농업분야 온실가스 플렉스 자료를 처리하기 위한 정량한계에 대한 해외 선행연구에 따르면, 다음과 같이 선택이 가능하다. 첫째, 플렉스 자료를 특별한 수정 없이 그대로 사용할 수 있다. 둘째, 정량한계 미만의 플렉스 자료는 유효한 자료로서 인정하지 않고 전체 자료에서 제외시키고 나머지 자료만 사용할 수 있다. 셋째, 정량한계 미만의 플렉스는 유의성이 무시할만한 수치이므로 0으로 설정하는 방법 등을 제시한 바 있다(Parkin *et al.*, 2012). 또한 선정된 방법은 반드시 명시되어야 하고, 측정방법의 성능을 평가하기 위해서 대상물질 농도의 정량한계와 플렉스의 정량한계를 최소한 1회 이상 매년 결정되어야 한다고 권고하고 있다(Parkin *et al.*, 2012).

농업분야 온실가스 배출량 산정에서 작물 재배기간 혹은 연간 누적 배출량을 산정하는 관점에서 플렉스 원시자료를 그대로 사용할 경우 음의 플렉스가 있다면 배출량은 과소평가될 가능성이 높다. 또한 정량한계 이상의 플렉스 자료만 유효하다면, 정량한계 미만의 작은 플렉스 자료가 다수인 경우에는 정량가능한 자료의 크기가 상당히 축소되어 누적 배출량 산정에 심각한 문제가 발생할 수 있는 한계를 가지고 있다. 이에 벼논에서 배출되는 미량의 N₂O 플렉스의 QA/QC를 위한 필수 데이터 처리 과정으로 정량한계를 기준으로 N₂O 배출량을 산정하는 것이 필요하다. 특히, 질소 시비량이 적은 조건은 시비량이 많은 조건 보다 단위 시간당 N₂O 농도 변화가 유의하지 않은 플렉스 데이터가 다수를 차지할 것으로 예상되므로 검출한계 적용으로 인한 유효한 데이터가 배출량 산정에 미치는 영향이 상대적으로 클 것으로 예상된다.

그러므로 본 연구에서는 벼논에서 발생하는 N₂O 배출량 평가를 위해 미량의 N₂O 배출량이 과소평가되

지 않도록 현장 측정 플럭스 자료에 대한 QA/QC 방법을 제시하여 원시자료와 QA/QC 방법으로 산정한 N₂O 배출량을 비교하고자 하였다. QA/QC 방법은 검출한계와 정량한계를 활용한 95% 신뢰수준으로 대상 물질의 유무를 확인하는 최소농도인 방법검출한계(MDL; Method Detection Limit)와 95% 신뢰수준으로 대상물질의 정량적 측정결과를 산출할 수 있는 최소 검출농도인 실용정량한계(PQL; Practical Quantitation Limit)를 산정하여 활용하였다. 이를 통해 폐쇄형 챔버 방법으로 채취한 시료의 플럭스 자료에 대해서 본 연구에서 제안하는 QA/QC 방법을 적용하여 질소 비료 시용에 따른 벼논에서 발생하는 N₂O 플럭스 데이터와 배출량의 신뢰성을 높이고자 하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 시험장소 및 시험방법

본 연구에서는 질소 비료 시비량에 따른 벼논에서 발생하는 N₂O 배출량 평가를 위해 경기도 화성시 경기도농업기술원 내 벼논 시험연구포장(37°13'15" N, 127°02'22"E)에서 폐쇄형 원형 챔버(높이 50 cm, 내경 24 cm)를 4개의 처리구에 각각 3개씩 설치하여 2021년 5월 25일부터 2021년 10월 5일까지 측정하였다. 각 처리구의 면적은 약 135 m²(5 m × 27 m)이며, 벼 재배 3요소 표준시비량(질소-인산-칼리 = 90-45-57 kg ha⁻¹) 기준으로 질소 0배, 1배, 1.5배, 2배로 4처리하였다. 질소 비료는 요소, 인산은 용과린, 칼리는 염화칼리로 각각 사용하였으며, 질소는 기비 50%, 분얼비 20%, 수비 30% 분시하였고, 인산은 전량 기비, 칼리는 기비 70%, 수비 30% 각각 분시하였다. 시험에 사용한 벼 품종은 삼광벼로써 15 cm × 30 cm의 이앙거리로 2021년 5월 27일에 중묘를 기계이앙 하였고, 기비는 이앙 3일전, 분얼비는 이앙 후 12일, 수비는 이앙 후 70일에 사용하였다. 이앙 후 35일에 중간낙수를 3주 동안 실시하였으며 이앙 후 100일에 완전 낙수 하였다. 시험 전 토양의 이화학적 특성

은 Table 1과 같다. 유기물 함량은 22 g kg⁻¹으로 농촌진흥청에서 작물 재배에 필요한 적정량(NAS, 2017)으로 제시한 벼 재배에 적당한 함량(20~30 g kg⁻¹)이며, 토성이 배수가 약간 불량인 양토이다.

2.2. N₂O 채취 및 분석방법

벼논에서 발생하는 N₂O 가스 시료 채취는 벼 재배논에서의 우리나라 국가 고유 온실가스 배출계수 개발 방법(Kim *et al.*, 2013)에 의하여 오전 10시~12시 사이에 Mininert valve가 장착된 60mL polypropylene syringe로 주 2회 채취하였다. 시료 채취 방법은 챔버 뚜껑을 닫고 1차로 챔버 내부 가스 시료를 채취한 후 40분 경과 후 2차로 챔버 내부 가스 시료를 채취(USDA-ARS, 2010; GRA, 2015)하여 N₂O 농도 변화를 측정하였으며, 미니 침투 온도계(testo, 213mm)를 사용하여 가스 시료 채취와 동시에 최초 온도와 시료 채취 끝난 후 챔버 내 온도를 측정하였고, 관개수로부터 챔버 상단까지 유효높이를 조사하여 Eq. 1에 의해 플럭스(mg N₂O-N m⁻² h⁻¹)를 산정하였다(Denmead, 1979; Minamikawa *et al.*, 2015). 여기서 V는 챔버의 내부 용적(m³), A는 챔버 밀면적(m²), ρ는 N₂O 밀도(1.96 mg m⁻³), ΔC/Δt는 단위 시간당 챔버 내 N₂O 몰분율 농도 변화(nmol mol⁻¹)이며, T는 가스 시료 1차 채취 최초 챔버 내 온도와 2차 채취 후 챔버 내 온도의 평균이다. 273/(T+273)는 표준 온도에서의 N₂O 기체상 밀도에 대한 온도 보정항이다.

$$F_{N_2O} = \frac{V}{A} \times \rho \times \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{273}{(T+273)} \times \frac{28}{44} \quad (\text{Eq. 1})$$

N₂O 분석은 12 port gas sampling valve가 장착된 GC-ECD(Varian 450)로 분석하였으며, column은 Porapak Q(80/100 mesh)가 충전된(내경 1/8 cm × 길이 3 m)의 stainless steel tubing column이었고 검출기 온도는 320°C, 운반기체(carrier gas)는 질소(N₂)로 유속을 분당 13 mL로 조절하였다. N₂O 정량분석을 위한 검량선은 3종의 N₂O 표준가스(Rigas, 1,000 L/10 MPa

Table 1. Chemical and physical properties of the studied soils

pH (1:5)	OM (g kg ⁻¹)	Av. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Av. SiO ₂ (mg kg ⁻¹)	Ex.Cations (cmol kg ⁻¹)			Soil texture
				K	Ca	Mg	
6.1	22	47	149	0.60	6.9	1.4	Loam

at 25°C, 98 nmol mol⁻¹, 불확도 6 nmol mol⁻¹, 392 nmol mol⁻¹, 불확도 27 nmol mol⁻¹, 980 nmol mol⁻¹, 불확도 68 nmol mol⁻¹)으로 선형 회귀선(R²=0.9978)으로 작성하여 산정하였다.

2.3. 토양분석 및 기타 조사방법

토양 분석은 토양 및 식물체 분석법(NAS, 2000)에 따라 토양분석용 시료는 일체형 auger(Eijkkelkamp, 직경 30 mm)를 이용하여 15 cm 깊이로 토양을 채취한 후 음건하여 2 mm 체(sieve)를 통과시킨 것을 사용하였다. 토양 pH는 초차전극법에 따라 pH meter(ATI orion 370)로 측정하였으며, 유기물(OM)은 Tyurin법, 유효인산(Av. P₂O₅)은 Lancaster법으로 분석하였다(GARES, 2018). 토양의 치환성 양이온(Exchangeable cations)은 1N-NH₄OAc(pH 7.0) 완충용액으로 침출하여 유도결합플라즈마 발광광도계(GBC, Integra XMP)로 정량하였다.

2.4. N₂O 플럭스 QA/QC 방법

N₂O 플럭스 산정에 필요한 N₂O 농도의 QA/QC 방법은 MDL과 PQL을 산정하여 수행하였다. 검출한계는 매우 낮은 농도의 시료를 반복 분석하여 얻은 표준편차를 활용할 수 있으며 다수 일간 분석 결과에 근거한 N₂O 플럭스에 대한 통계적 유의성을 결정하기 위해서는 여러 날 독립적인 반복 분석이 필요하다. 그러므로 본 연구에서 MDL은 배경 대기 수준보다 낮은 농도의 N₂O 표준가스(Rigas, 1,000 L/10 MPa at 25°C, 98 nmol mol⁻¹, 불확도 6 nmol mol⁻¹)를 10번씩 독립적인 3일에 반복 분석하여 얻은 자료에 대한 표준편차와 측

정횟수를 고려한 합동표준편차에 95% 신뢰수준에서 t-통계값을 곱하여 산정하였다. 합동표준편차(s_{pooled})는 Eq. 2과 같이 계산하였다. 여기서 n₁, n₂, n₃는 각각 독립적인 분석일자에 시행한 분석횟수로서 본 연구에서는 10으로 동일하다. 그리고 s₁, s₂, s₃는 각각 해당 일에서 분석한 N₂O 농도 10개 자료의 표본표준편차이다. MDL은 95% 신뢰수준에서 양쪽 검정 t-통계값에 s_{pooled}를 곱하여 산정하였으며, PQL은 s_{pooled}에 10을 곱하여 산정하였다. PQL은 분석대상 물질의 최소 정량 가능 농도로, 관례적으로 반복 분석 데이터에 대한 표준편차의 10배로 정의하였다(Elison *et al.*, 2009).

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2 + (n_3-1)s_3^2}{(n_1-1) + (n_2-1) + (n_3-1)}} \quad (\text{Eq. 2})$$

위와 같이 산정한 MDL과 PQL을 기준으로 벵논에서 발생한 N₂O 배출량 산정을 위한 QA/QC 방법 순서는 Fig. 1과 같다. N₂O 배출량 산정을 위한 시간에 따른 N₂O 농도변화(ΔC_{N₂O})에서 MDL 미만의 자료는 0으로, MDL 이상 PQL 이하의 농도변화는 (MDL+PQL)/2로 간주하였으며, PQL 초과 농도변화는 원시자료로 N₂O 배출량을 산정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. N₂O 농도의 방법검출한계(MDL)와 실용정량한계(PQL)

N₂O 농도의 MDL과 PQL 산정을 위한 N₂O 표준가스 분석 결과는 Table 2와 같다. 하루에 10번씩 독립적

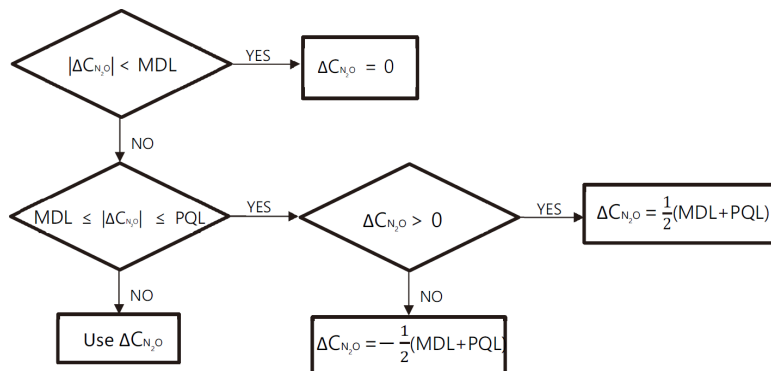


Fig. 1. A proposed flow chart showing the QA/QC process for N₂O flux data measured from the rice paddy.

Table 2. Concentrations and respective responses of GC-ECD for the standard gas of N₂O

Replicate No.	N ₂ O concentration (nmol mol ⁻¹)			Response of GC (μV · min)		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
1	72.3	65.2	76.9	86.1	81.1	89.4
2	85.1	59.5	70.7	95.2	77.0	85.0
3	74.0	43.3	67.3	87.3	65.5	82.6
4	78.9	66.2	61.2	90.7	81.7	78.2
5	75.4	36.9	70.4	88.3	61.0	84.7
6	80.6	64.6	51.2	92.0	80.6	71.1
7	74.8	76.3	60.8	87.9	88.9	78.0
8	76.6	64.6	61.0	89.1	80.6	78.1
9	91.5	60.1	61.3	99.7	77.4	78.3
10	80.0	60.4	75.1	91.5	77.7	88.1
Standard deviation	5.8	11.5	7.9	4.1	8.1	5.6

인 3일간 합동하여 얻은 합동표준편차 s_{pooled} 에 95% 신뢰수준에서 t-통계값을 곱하여 산정한 MDL은 18 nmol mol⁻¹로 나타났으며, s_{pooled} 에 10을 곱하여 산정한 PQL은 87 nmol mol⁻¹로 산정되었다.

3.2. 벼 재배지 질소 비료 시용에 따른 N₂O 플럭스 QA/QC

질소 비료 시비량에 따른 벼는 N₂O 배출량은 시간에 따른 N₂O 농도 변화(ΔC_{N2O}) 값에 대하여 MDL,

PQL을 적용한 QA/QC 과정(Fig. 1)을 수행하여 산정하였다. 2021년 5월 25일부터 2021년 10월 5일까지 벼 재배기간 동안 40회 측정하여 N₂O 플럭스 총 자료는 480개였다. N₂O 농도 변화(ΔC_{N2O})에서 MDL 미만의 자료는 197개로 전체 자료의 41%, MDL 이상 PQL 이하의 자료는 225개로 전체 자료의 47%, PQL 이상의 자료는 58개로 전체 자료의 12%로 나타났다(Fig. 2).

벼 재배기간 동안 측정된 질소 비료 시비량에 따른 처리구별 N₂O 배출량의 원시자료와 QA/QC 과정을 수행한 일일 N₂O 배출량과 누적 N₂O 배출량은 Table 3, Fig. 3, Fig. 4와 같다. Table 3의 결과는 3개의 챔버를 통한 반복 데이터의 평균과 3반복 일일 평균 플럭스에 대한 오차의 한계이다. 오차의 한계는 표준오차에 95% 신뢰수준에서 t-통계값을 곱하여 산정하였다. 표준오차는 40개의 일일 평균 플럭스 데이터의 표준오차를 제곱합 후 제곱근을 취한 후 데이터의 크기 40으로 나눠 계산하였다. 질소 시비량에 따른 일일 평균 플럭스와 누적 배출량의 오차 막대의 반 구간은 오차의 한계이다(Fig. 3 and Fig. 4). 이를 통해 질소 비료 시비량에 따른 처리구 간의 신뢰구간(평균±오차의 한계)을 적용하여 통계적 차이 유무(a, b, c)를 확인하였다.

처리구별 원시자료와 QA/QC 과정을 수행한 일일 평균 및 누적 N₂O 배출량 비교 결과는 QA/QC 적용 전후의 상대차이(%)로 비교하였다(Table 4). 무처리

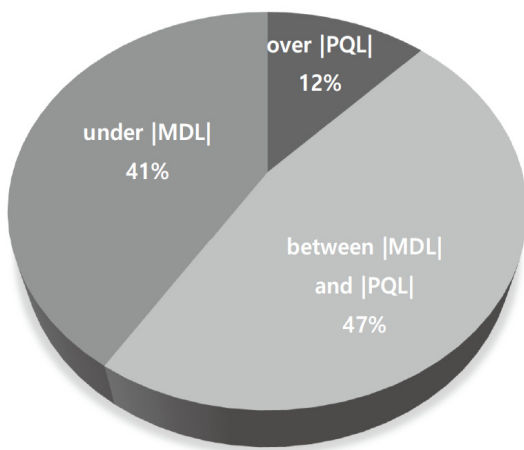


Fig. 2. A pie chart showing the relative composition of N₂O flux data measured from the rice paddy.

Table 3. Comparison of daily mean N₂O fluxes and cumulative N₂O emissions under the different application amounts of nitrogen fertilizer before and after the QA/QC process

N ₂ O emissions (N ₂ O-N g ha ⁻¹)		N0	N1.0	N1.5	N2.0
Before QA/QC (raw)	daily average	0.7±0.7	5.6±3.7	6.4±3.7	16.5±4.8
	Total	70±92	677±390	816±364	1,935±591
After QA/QC	daily average	1.2±0.9	5.5±3.7	6.6±3.7	16.6±4.8
	Total	146±112	661±387	829±378	1,926±591

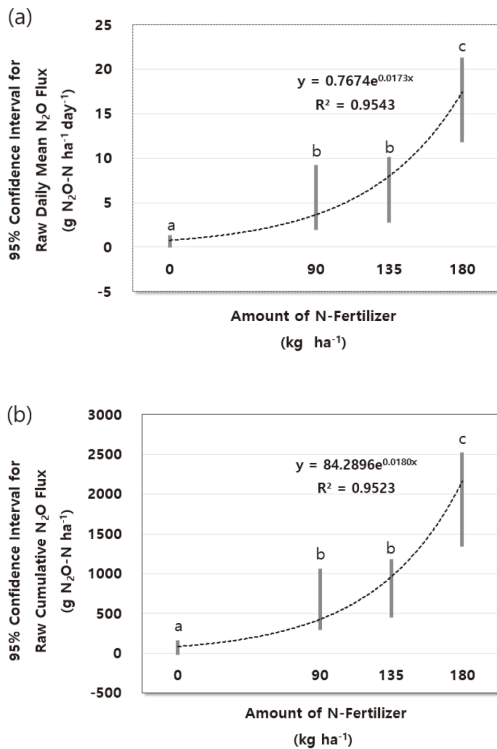


Fig. 3. Regression analysis results of the raw daily mean N₂O fluxes (a) and cumulative N₂O emissions (b).

구(N0)에서만 상대적으로 큰 변화가 있었으며, 질소 1배(N1.0), 1.5배(N1.5), 2배(N2.0)의 3개 처리구에서는 5% 미만의 차이를 보였다. 벼논에서의 N₂O 배출량은 미량으로 평균 및 누적 배출량에서 고농도 사례가 중요하나 질소 비료 무처리구에서는 질소 비료 처리구에 비해 지속적으로 낮은 N₂O 농도 변화로 PQL 미만의 자료가 전체 자료의 98%를 차지하여 QA/QC 적용 전후의 상대차이가 크게 나타났다. 이는 비료 시비량에 따른 처리구별 통계적 유의성 분석에는 QA/QC 방

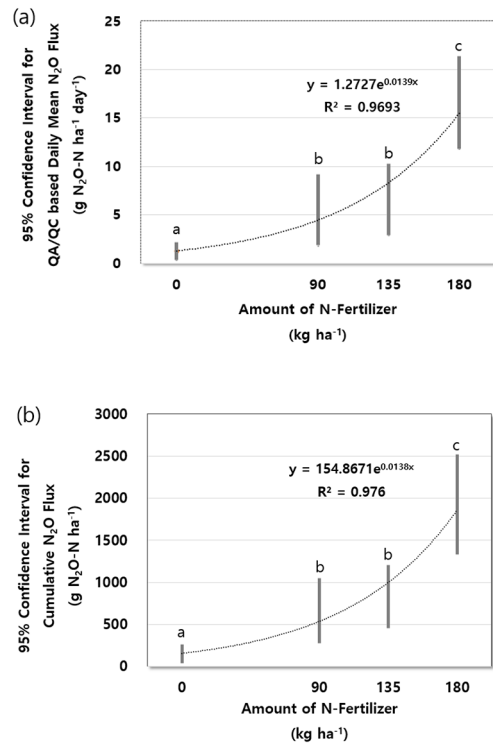


Fig. 4. Regression analysis results of the QA/QC based daily mean N₂O fluxes (a) and cumulative N₂O emissions (b).

법을 적용한 경우와 원시자료를 그대로 사용하는 방법 모두 가능한 것으로 판단되나 질소 시비를 하지 않은 무처리구와 같이 미량의 배출량에 대한 기준값 설정이 필요한 평가에서는 QA/QC 방법과 적용 유무에 따라 정량값이 크게 달라질 수 있음을 의미한다.

3.3. 벼 재배지 질소 비료 시용에 따른 N₂O 배출량

벼 이앙 후 약 130일 동안의 질소 비료 시비량에 따른 벼 재배지 일일 N₂O 배출량 변화는 Fig. 5와 같

Table 4. Relative differences in daily mean N₂O fluxes and cumulative N₂O emissions under the different application amounts of nitrogen fertilizer before and after the QA/QC process

Treatment	daily average flux			cumulative emission		
	upper limit	average	lower limit	upper limit	total	lower limit
N0	55%	85%	591%	60%	110%	-257%
N1.0	-1.1%	-1.6%	-4.2%	-1.8%	-2.3%	-4.3%
N1.5	1.3%	1.9%	4.2%	2.2%	1.5%	-0.3%
N2.0	0.2%	0.2%	0.2%	-0.3%	-0.4%	-0.7%

다. 일일 N₂O 배출량 변화에서 주요 고농도 발생사례는 6월 분얼비 사용 이후, 7월 중간낙수 기간, 8월 수비 사용 이후, 9월 완전 낙수 이후 등에서 나타나 질소 비료 시비와 토양의 혐기-호기조건 변화가 N₂O 배출량 변화에 주요 인자임을 확인할 수 있다. 이는 농경지 질소 비료 사용 후 나타나는 N₂O 고농도 발생사례와 중간낙수 기간에 높은 N₂O 배출량에 대한 국내·외 선행연구와 일치하는 결과이다(Kim *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2015; Nishimura *et al.*, 2004; Akiyama and Yagi, 2005; Shcherbak *et al.*, 2014). N2.0 처리구 기준으로 월별 누적 N₂O 배출량이 462±364 N₂O-N g ha⁻¹(6월), 1,008±405 N₂O-N g ha⁻¹(7월), 82±282 N₂O-N g ha⁻¹(8월), 367±262 N₂O-N g ha⁻¹(9월)으로 나타나, 중간낙수 기간이 있는 7월에 가장 높았고, 9월, 6월, 8월 순으로 높게 나타났다. 벼 재배기간 처리

구별 N₂O 누적 배출량은 Table 5, Fig. 4와 같으며, 질소 비료 사용량이 많을수록 N₂O 배출량이 높게 나타나 질소 1배 처리구 대비 질소 2배 처리구는 191% 높았다. 또한 질소 비료 사용량과 누적 N₂O 배출량의 상관분석에서 지수회귀모형의 결정계수(R²)가 0.976으로 높은 상관관계를 보여 질소 시비량이 많을수록 N₂O 배출량의 급격한 증가를 확인할 수 있다. 이는 질소 비료 사용에 따른 N₂O 배출량의 선형적 반응 보다 비선형적 반응이 더 낮은 불확실성을 보여준다고 제시한 선행연구와 같은 결과이다(Shcherbak *et al.*, 2014). 국가 온실가스 인벤토리 산정을 위한 IPCC 보고서(IPCC, 2019)에서 제시한 질소 비료 사용에 따른 N₂O 배출계수는 선형회귀를 통해 산정한 값으로 제시되어 있으며, 본 연구에서도 선형회귀(R²=0.831)를 통해 구한 질소 시비량에 따른 벼는 N₂O 기본배출계수

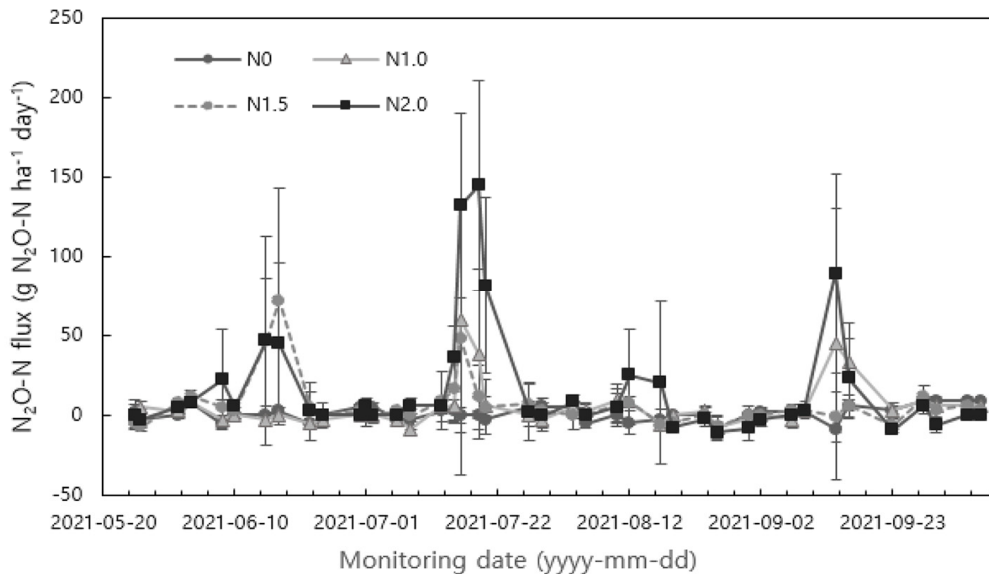


Fig. 5. Changes in daily N₂O fluxes under the different application amounts of nitrogen fertilizer.

는 0.0041로 나타나 IPCC에서 제시한 값과 동일하게 나타났다. 이는 본 연구에서 제시한 QA/QC 방법을 적용한 벼논에서 발생하는 N₂O 배출량이 신뢰할 수 있는 결과인 것으로 판단할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 벼논에서 발생하는 미량의 N₂O 배출량이 과소평가되지 않도록 MDL, PQL의 정량 한계 값을 산정하고, 배출량의 QA/QC 방법을 설정하여 질소 비료 시비량에 따른 N₂O 배출량 원시자료와 비교 분석하여 평가하였다. 정량 한계값 산정은 기기 검정용 N₂O 표준가스를 10회 3반복 분석한 결과의 합동표준편차로 산정하여 MDL은 18 nmol mol⁻¹, PQL은 87 nmol mol⁻¹로 산정되었다. 2021년 5월 25일부터 2021년 10월 5일까지 벼 재배기간 동안 측정된 N₂O 배출량 플럭스 산정 중 시간에 따른 N₂O 농도 변화(ΔC_{N_2O})에서 MDL 이상 PQL이하의 자료는 전체 자료의 47%, PQL 이상의 자료는 전체 자료의 12%로 나타나 MDL이상 자료가 약 59%를 차지했다. 벼 재배기간 동안 측정된 처리구별 N₂O 배출량의 원시자료와 QA/QC 방법을 수행한 일일 N₂O 배출량과 누적 N₂O 배출량을 비교한 결과 무처리구(N0) 외 질소 비료 처리구에서 5% 미만의 상대적 차이를 보였다. 반면 무처리구에서는 질소 비료 처리구에 비해 낮은 N₂O 배출량으로 PQL 미만의 자료가 전체 자료의 98%를 차지하여 QA/QC 적용 전후의 상대차이가 크게 나타났다. 이를 바탕으로 폐쇄형 챔버법의 플럭스 자료 분석 시 처리구별 통계적 유의성 분석에서는 QA/QC 방법을 적용한 경우와 원시자료를 그대로 사용하는 방법 모두 가능한 것으로 판단되나 미량의 배출량에 대한 기준값 설정 등의 정량값이 중요한 평가에서는 QA/QC 방법에 대한 고찰과 적용으로 신뢰성 있는 플럭스 자료 분석이 필수적으로 필요한 것으로 판단된다.

적 요

본 연구에서는 벼 재배 부문 질소 비료 사용에 따른 N₂O 배출량 평가를 위해 경기도 화성시 경기도농업기술원 내 벼논에서 폐쇄형 챔버법으로 측정하였으며, 미량의 N₂O 배출량이 과소평가되지 않도록 현장 측정 플럭스 자료에 대한 방법검출한계(MDL; Method Detection Limit)와 실용정량한계(PQL; Practical Quantita-

tion Limit)를 산정하고 이를 바탕으로 QA/QC 방법을 설정하여 원시자료와 QA/QC 방법을 수행한 N₂O 배출량을 비교하였다. 벼 재배 표준시비량인 3요소 N-P₂O₅-K₂O = 90-45-57 kg ha⁻¹ 기준 질소 0배, 1배, 1.5배, 2배로 4처리하여 평가한 N₂O 배출량 변화에서는 N₂O 배출량이 가장 적었던 질소 0배 처리구 외에는 원시자료와 QA/QC 방법을 수행한 자료 모두 유의한 차이가 없었으며, 질소 비료 사용량이 많을수록 N₂O 배출량이 높게 나타나 질소 1배 처리구 대비 질소 2배 처리구는 191% 높게 나타났다. 질소 시비량에 따른 N₂O 배출량의 회귀관계 분석에서는 지수회귀모형에서 결정계수가 가장 높았으며, 선형회귀모형으로 산정한 기본배출계수는 IPCC에서 제공하는 기본배출계수 값과 동일하게 나타났다. 본 연구결과는 농업부문 온실가스 배출량 산정을 위해 보편적으로 사용하고 있는 폐쇄형 챔버법의 플럭스 자료에 대한 QA/QC 방법을 제시하고 원시자료와의 비교분석을 통해 질소 비료 시비에 따른 벼논에서 발생하는 N₂O 배출량에 대한 신뢰성 있는 평가가 가능한 것으로 판단할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 연구사업(세부과제번호: PJ014853032022)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Akiyama, H., and K. Yagi, 2005: Direct N₂O emissions from rice paddy fields: Summary of available data. *Global Biogeochemical Cycles* **19**(1). doi:10.1029/2004GB002378
- Arbindra, T., F. Bizimana, B. Pandey, R. K. P. Yadav, W. Dong, and C. Hu, 2020: Nitrous Oxide Emissions from Paddies: Understanding the Role of Rice Plants. *Plants* **9**, 180. doi:10.3390/plants9020180
- Bertora, C., M. Peyron, S. Pelissetti, C. Grignani, and D. Sacco, 2018: Assessment of methane and nitrous oxide fluxes from paddy field by means of static closed chambers maintaining plants within headspace. *Journal of Visualized Experiments* **139**, e56754. doi:10.3791/56756
- Cai, Z., G. Xing, X. Yan, H. Xu, H. Tsuruta, K. Yagi, and K. Minami, 1997: Methane and nitrous oxide emissions from rice paddy fields as affected by nitrogen fertilizers and water management.

- Plant Soil* **196**, 7-14.
- Denmead, O. T., 1979: Chamber systems for measuring nitrous oxide emission from soils in the field. *Soil Science Society of America Journal* **43**(1), 89-95.
- Ellision, S. L. R., B. J. Barwick, and T. J. Duguid Farrat, 2009: *Practical Statistics for the Analytical Scientist-A Bench Guide*, 2nd ed., RSC Publishing, LGC, 155-156.
- GRA (Global Research Alliance on Agricultural Greenhouse Gases), 2015: *Nitrous Oxide Chamber Methodology Guidelines*, 146pp.
- GARES (Gyeong gi-do Agricultural Research and Extension Services), 2018: *Agricultural Environment Experimental Analysis Method*, 431pp. (in Korean)
- GIR (Greenhouse gas Inventory and Research Center of Korea), 2020: *National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea*, 438pp. (in Korean)
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2019: *2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, vol. 4, Calvo Buendia, E., Tanabe, K., Kranjc, A., Baasansuren, J., Fukuda, M., Ngarize S., Osako, A., Pyrozhenko, Y., Shermanau, P. and Federici, S. (eds). IPCC Published, Switzerland.
- Ju, O. J., Kang N. K., and Lim G. J, 2020: Measurement Uncertainty of Methane Concentrations from a Rice Paddy Measured by a Closed Automated Chamber System. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **39**(3), 228-236. (in Korean with English abstract)
- Kim, G. Y., Park S. I., B. H. Song, and Y. K. Shin, 2002: Emission Characteristics of Methane and Nitrous Oxide by Management of Water and Nutrient in a Rice Paddy Soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **21**(2), 136-143.
- Kim, G. Y., H. C. Jeong, O. K. Ju, H. K. Kim, J. H. Park, H. S. Gwon, and P. J. Kim, 2013: Establishment of Baseline Emission Factor of Methane in Korean Rice Paddy Soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture* **32**(4), 359-365. (in Korean with English abstract)
- Kim G. Y., W. K. Park, H. C. Jeong, S. I. Lee, E. J. Choi, P. J. Kim, Y. H. Seo, and U. S. Na, 2015: A Revised Estimate of N₂O Emission Factor for Spring Chinese cabbage fields in Korea. *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology* **17**(4), 326-332. (in Korean with English abstract)
- Levy, P. E., A. Gray, S. R. Leeson, J. Gaiawyn, M. P. C. Kelly, M. D. A. Cooper, K. J. Dinsmore, S. K. Jones, and L. J. Sheppard, 2011: Quantification of uncertainty in trace gas fluxes measured by the static chamber method. *European Journal of Soil Science* **62**, 811-821.
- Livingston, G. P., and G. L. Hutchinson, 1995: Enclosure-based measurement of trace gas exchange: Applications and sources of error. In P.A. Matson and R.C. Harris (ed.) *Biogenic trace gases: Measuring emissions from soil and water*. 14-51. Blackwell Science, Oxford, UK.
- Matthias A.D., A.M. Blackmer, and J. M. Bremner, 1980: A simple Chamber Technique for field measurement of emissions of nitrous oxide from soils. *Journal of Environmental Quality* **9**(2), 251-256. doi.org/10.2134/jeq1980.00472425000900020017x.
- Minamikawa, K., T. Tokida, S. Sudo, A. Padre, and K. Yagi, 2015: *Guidelines for measuring CH₄ and N₂O emissions from rice paddies by a manually operated closed chamber method*. National Institute for Agro-Environmental Sciences, Tsukuba, Japan.
- NAS (National Institute of Agricultural Sciences), 2000: *Soil and Plant Analysis*, 202pp. (in Korean)
- NAS (National Institute of Agricultural Sciences), 2017: *Fertilizer Prescription Standard by Crop*, 336pp. (in Korean)
- Nishimura, S., T. Sawamoto, H. Akiyama, S. Sudo, and K. Yagi, 2004: Methane and nitrous oxide emissions from a paddy field with Japanese conventional water management and fertilizer application. *Global Biogeochemical cycles* **18**, GB2017, doi: 10.1029/2003GB002207.
- Parkin, T. B., R. T. Venterea, and S. K. Hargreaves, 2012: Calculating the detection limits of chamber-based soil greenhouse gas flux measurement. *Journal of Environmental Quality* **41**, 705-715.
- Pavelka, M., M. Acosta, R. Kienes, N. Altimir, C. Brummer, P. Crill, E. Darenova, R. Fub, B. Gieleln, A. Graf, L. Klemedtsson, A. Lohila, B. Longdoz, A. Lindroth, M. Nilsson, S. M. Jimenez, L. Merbold, L. Montagnani, M. Peichl, M. Pihlatie, J. Pumpanen, P. S. Ortiz, H. Silvernoinen, U. Skiba, P. Vestin, P. Weslien, D. Janous, and W. Kutsch, 2018: Standardisation of chamber technique for CO₂, N₂O and CH₄ fluxes measurements from terrestrial ecosystems. *International Agrophysics* **32**, 569-587.
- Shang, Q, X. Yang, C Gao, P. Wu, J. Liu, Y Xu, Q Shen, J. Zou, and S. Guo, 2010: Net annual global warming potential and greenhouse gas intensity in Chinese double rice-cropping systems: a 3-year field measurement in long-term fertilizer experiment. *Global change biology* **17**(6), 2196-

- 2210.
- Shcherbak, I. N., Millar, and G. P. Robertson, 2014: Global meta-analysis of the nonlinear response of soil nitrous oxide (N₂O) emissions to fertilizer nitrogen. *PNAS* **25**(111), 9199-9204.
- Smith, C. J., M. Brandon, and W. H. Patrick Jr., 1982: Nitrous oxide emission following urea-N fertilization of wetland rice. *Soil Science and Plant Nutrition* **28**(2), 161-171.
- USDA-ARS (U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service), 2010: *USDA-ARS GRACEnet Project Protocols, Chapter 3. Chamber-based Trace Gas Flux Measurements*, 39pp.