

지구온난화 기체 N_2O 의 거동에 관한 고찰

신 찬 기

한강환경관리청 시험분석실

Source, Sinks and Distribution of Greenhouse Gas N_2O

Chan-Ki Shin

*Experimentation and Analysis Laboratory
Han River Environmental Management Office*

Abstract

Nitrous Oxide(N_2O), one of the green house gases, is not confirmed it's sources, sinks and life time in the atmosphere clealy so far, In this paper, the emission sources, phisical/chemical characteristics, concentration in the air, monitoring method and distribution for the global warming gas were summarized.

I. 서 언

N_2O (일산화이질소)는 넓은 의미의 질소산화물로서 대기중의 농도가 약 300ppb 정도이고 연소등 인위적 원인에 의해서 발생되기는 하지만 동식물에 대한 직접적인 영향이 불분명하여 지금까지 대기오염물질로서 다루어지지 않았다. 그러나 최근 성층권의 오존이 N_2O 등에 의해 분해된다는 것이 밝혀지고 그것이 원인이 되어 지표에 자외선 도달량이 증가함에 따른 피부암의 증가, 생물의 성장장해의 위

험성이 지적되고 있다. 또 종래 N_2O 는 인체에 무해한 것으로 생각하고 있었으나 근년 병원 등에서 마취작업에 종사하는 직원의 인체에 일어나는 이상이 N_2O 가 직접적 또는 간접적인 원인이 되는 것으로 알려짐에 따라 N_2O 에 의한 오염은 병원, 치과병원 등에서 노동환경의 중요한 과제가 되고 있다.

이 N_2O 는 대류권내에는 극히 안정하여 그 수명은 길고 한번 배출되면 정화하는 것은 극히 곤란하다.

대기중의 N_2O 에 관한 계통적인 연구가 행

해진 것은 30년 가까이 되지만 그 발생원, 제거과정, 수명 등에 대하여 불명확한 점이 많다. 특히 최근 인위적인 N_2O 발생량이 증가함에도 불구하고 그 실태에 대하여는 거의 파악되지 않고 있다.

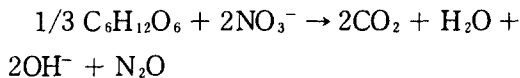
본 원고에서는 N_2O 의 발생원, 물리·화학적 성질, 측정법, 대기중의 농도 및 환경변화에 있어서의 역할등에 대하여 검토 요약하였다.

II. 발생원

1. 자연발생원

1954년 Arnold에 의해 토양으로부터의 N_2O 발생이 계통적으로 연구되고부터 대기중의 N_2O 의 주요 발생원은 토양인 것으로 인식되어 왔다. NH_4^+ 나 NO_3^- 의 질소원이 충분하면 습한 토양에서 N_2O 가 발생한다.

이것은 다음식으로 된다.



*Pseudomonas denitrificans*와 같은 탈질소 박테리아에 의한 호흡형 질산환원등에 의해 진행된다. 이 탈질작용은 토양중에 O_2 가 부족하면 탈질균이 O_2 와 대체되어 질산을 이용하여 호흡하며 N_2O 나 N_2 를 발생하는 것이다.

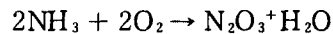
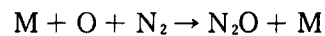
N_2O 나 N_2 의 발생량순과 그 비율은 토양의 성질, 수분, 온도, NO_3^- 등의 영양원의 농도·식물의 종류 등에 따라 규정되어진다. 해수역에도 같은 탈질균이 존재하기 때문에 바다도 발생원으로 생각할 수 있다.

2. 비료에서의 발생

Crutzen등은 사용되고 있는 질소비료중 1/3은 극히 짧은 시간에 탈질되어 대기중으로

방출되며 그 5~20%는 N_2O 인 것으로 보고하고 있다. 이 때문에 40~200메가톤 N/년의 N_2O 가 대기중에 방출되는 것으로 예측하고 있다. Conrad등은 N_2O 의 발생량은 비료에 따라 다르고 NH_4Cl 로 0.1%, NH_4NO_3 로 0.05%, $NaNO_3$ 로 0.01%로서 0.004-1.2 메가톤 N/년 발생하는 것으로 보고있다.

3. 고정발생원



위 식과의 반응에 따라 N_2O 는 발생하는 것으로 보면 Pierotti등은 2.3메가톤 N/년, Weiss등은 1.6메가톤 N/년의 배출을 나타내고 있다고 한다.

또 암모니아등으로부터의 질산의 공업적 생산과정에서 N_2O 의 발생도 있다고 한다.

4. 이동발생원

자동차 배기가스중에도 N_2O 가 함유되어 있어 특히 촉매장치차의 경우에 높은 농도를 나타낸다. 이것은 NO 의 환원등에 의해서도 발생하는 것으로 N_2 와 N_2O 의 생성은 경쟁반응이 되어 N_2O/N_2 비는 촉매의 산화수에 지배 받는다.

Weiss등은 2.1 메가톤 N/년 배출된다고 보고하고 있다.

III. 물리·화학적 성질

표 1은 N_2O 를 포함한 질소산화물의 성질을 나타낸 것이다.

N_2O 는 상온에서 안정하고 가시광선에 의해 분해되며 산소, 오존, 수소 등과 반응하여 고온

표 1. 질소산화물의 성질

질소산화물	응 점(°C)	비 점(°C)	밀 도(g/l)	비 중
NO	-163.6	-151.8	1.3204	
NO ₂	-11.2	-21.2	-	1.4494
N ₂ O	-90.8	-88.5	1.977	1.477
N ₂ O ₃	-102	3.5	-	
N ₂ O ₅	30	47	-	1.642

에서는 산화제로 작용하여 금속, 탄소, 황과 격렬하게 반응한다.

직선형분자로 1N=N-O1과 1N=N=O1의 화학구조가 같은 정도 기여함으로 N-N 사이는 1.126Å°, N-O 사이는 1.186Å°의 결합거리를 가지고 있다.

연소과정에 있어서 N₂+O₂로부터 질소산화물이 되는 반응은 모두 흡열반응이 되며 고온에서는 생성열이 큰 것이 안정하게 존재한다.

따라서 NO₂는 600°C 이상에서 거의 완전히 파괴되지만 NO, N₂O는 조건에 따라서는 실온까지 잔존한다.

IV. 측정법

대기중의 N₂O를 측정하는 방법으로서 주로 적외선흡수법(IR법)과 가스크로마토그래피법(GC)이 사용되어왔다. 적외선흡수법(IR)은 태양광선의 흡수 spectrum등을 측정하는 것으로, 1983년 Adel에 의하여 이용된 이래 GC-ECD법의 출현시까지 수많은 측정에 이용되어 왔다. GC법은 최초 검출기에 TCD사용과, N₂O/CO₂ 비를 이용하기도 하여 전처리 농축도에 따라 비교적 정확한 농도를 산출하였다. 기타 HID나 FID 등도 검출기로서 사용되지만 N₂O를 간단하고 감도가 좋게 측정할 수 있었던 것은 ECD(전자포획검출기)가 출

현하고부터였다.

Gas Chromatography 법에 의한 측정 방법을 요약하면 다음과 같다. 160°C에서 5hr 동안 Heating에 의해 활성화된 silicagel column에 시료중에 있는 N₂O를 농축시킨다. 이 silicagel은 sample inlet와 silicagel column 사이에 채워진다. 1분당 500ml의 시료주입시 acetone이나 dryice로 채워진 dewar flask에 먼저 주입시킨다. N₂O는 He과 함께 발열에 의한 concentration column으로부터 탈착이 이루어진다. 실내온도의 물속에서 concentration column을 가라앉히고 N₂O분리관을 연결시킨다. 이때 분리관의 충전물은(10.5mm×6mm) 19%가 propylen carbonate이고 16.5%가 0.2~0.3mm인 glutaronitrile가 충전되어 있다. Helium은 60ml/min의 양으로 20°C에서 carrier gas로 사용되고 분석 진행시 Air Peak는 6분 후에 나타나고 N₂O는 13분 후에 Peak가 나타난다. 이 Peak를 가지고 N₂O의 양을 정량할 수 있다.

V. 대기중의 농도

1938년 최초로 IR법으로 대기중의 N₂O를 측정하던 이래 1965년까지 이양한 기술을 이용한 IR법이나 GC-TCD법에 의하여 주로 250~400ppb에 가까운 값을 얻어 측정법이 다른

데도 불구하고 잘 일치하는 것은 높이 평가할 수 있다. 1966~1969년에 걸쳐 2개 그룹에 의한 계통적인 측정이 시작된 이래 1975년경까지 많은 Data가 축적되었다.

Goody는 메사추세츠에서 IR법에 의해 3년간 측정된 결과 321~375ppb의 값을 얻었고 Shutz등은 서독의 Mainz와 Schauinsland에서 GC-TCD법에 의해 약 3년간 측정된 결과 249~292ppb와 246~277ppb의 값을 얻었다.

1966년부터 약 10년사이에는 주로 IR법과 GC-TCD법으로 300ppb에 가까운 값을 얻었는데 GC-TCD법이나 N₂O/CO₂ 비 이용과 같은 농축을 필요로 하는 측정법에서는 300ppb 이하, IR법이나 GC-ECD 법에서는 300ppb 이상의 값이 많이 얻어지고 있다.

1975년경 GC-ECD 법이 N₂O 측정에 이용된 이래 Data 수집의 양상은 일변했다. 즉 막대한 Data의 제공과 Data 신뢰성의 제고, 이것에 기초를 둔 상호 data의 비교가 가능하게 되었다. 그 Data의 대부분은 Pierotti와 Rasmussen이 1976년 6월부터 3개월에 걸쳐 미국 워싱턴주에서 9,000개의 시료를 분석하여 328±3ppb라고 하는 값을 얻은 것이 대표적인 일례이다.

VI. 환경변화에 있어서 N₂O의 역할

전술한 바와 같이 종래 N₂O는 인체에 대하여 무해하다고 생각했지만, 요즈음 병원등에서 마취작업에 종사하는 직원의 인체에 일어나는 이상에 N₂O가 직접적 또는 간접적인 원인이 되었다고 여겨지게 되어 N₂O에 의한 오염은 병원, 치과의원 등에서 노동환경의 중요한 과제가 되고 있다. 이것은 N₂O의 단독적인 영향

이외에 기타 유해가스와의 상승효과, X선 등에 의한 N₂O → NO_x 산화도 포함되게 되었다. 따라서 현재 주로 문제시 삼고있는 것은 간접적인 형태의 N₂O에 의한 지구규모의 환경파손이다.

그 하나는 염화불화탄소(CFCs)와 함께 성층권의 오존층을 파괴하는 것이고 다른 하나는 CO₂와 함께 온실효과를 일으킨다는 것이다.

Table 2에는 오존층 파괴 및 지구의 온도상승과 관련된 여러가지 인자를 모아 나타냈다. 각각의 환경파손에 대한 각 물질의 정도는 아직 충분히 밝혀지지 않았지만 CFCs와 N₂O는 오존층 파괴 및 지구온도 상승 양쪽에 모두 관여하고 있다.

표 2. 성층권 오존층 파괴와 지구의 온도상승 요인

환경변화	원 인	배 출 물
오존층의 파괴	CFCs	NO _x , H ₂ O NO HCl
	N ₂ O	
	SST(초고속 항공기)	
	핵실험 space saddle	
지구의 온도상승	CO ₂	
	CH ₄	
	N ₂ O	
	CFCs	
	O ₃	

따라서 CFCs에 대한 지구 전체의 구체적 스케줄이 결정된 현재보다 N₂O의 역할에 주목을 기울여야 하겠다. N₂O에 의한 오존층 파괴의 메카니즘 및 영향에 대해서는 다음에 설명하겠지만 N₂O의 온실효과는 적외선 영역에 강한 흡수대를 갖기 때문에 일어나는 것이고, 마찬가지로 CH₄, N₂O 및 O₃ 등도 온실효과를 유발한다.

이러한 성분의 온실효과는 같은 농도의 CO₂에 비해서 CH₄: 20배, N₂O: 100배, O₃: 2000배, CFCs: 10000배 정도로 보고 있다.

다음 표 3에 미량 대기성분의 증가율을 고려한 온실효과의 전망을 나타냈다. 현재는 CO₂ 이외에 N₂O를 함유한 이러한 기체의 역할은 거의 CO₂와 동등하지만 어떤 면에서는 CO₂ 이상 중요시되고 있다고 전문가들은 지적하고 있다.

표 3. 미량 대기성분에 의한 지구의 온도상승 예측

성분	농도(ppb)		온도상승(K)
	증가전	증가후	
CO ₂	3×10 ³	6×10 ³	2.0
N ₂ O	300	375	0.12
CH ₄	1.650	2.062	0.09
CFCl ₂	0	1	0.14
CF ₂ Cl ₂	0	1	0.16
CF ₂ Cl	0	1	0.22
CF ₂ HCl	0	1	0.04
CHCl ₂	0	1	0.06
CH ₂ Cl ₂	0	1	0.03
CH ₃ CCl ₃	0	1	0.02
CCl ₄	0	1	0.08
CF ₄	0	1	0.06
NH ₃	0	1	0.09
NHO ₃	현재의 농도	2	0.06
O ₃ (대류권)	현재의 농도	1.5	0.4
O ₃ (Total)	현재의 농도	0.75	0.34
H ₂ O(성층권)	3.000	6.000	0.6

Ⅶ. 결 론

이상에서 N₂O의 발생원, 물리화학적 성질, 대기중의 농도 및 측정법, 환경변화에 있어서의 N₂O의 역할등에 대해 살펴보았다.

N₂O와 같이 현재 대기오염물질로서 다루지 않는 물질이라도 그 양이 증가함에 따라 오염물질로 다룰 수도 있으며 영향면에 있어서도 그 물질이 본질적으로 가지고 있는 잠재적인 반응력을 정확하게 파악할 필요가 있다.

따라서 N₂O는 질소산화물의 일종이고 농도가 낮지 않다는 것을 잊어서는 안되겠다.

화학적으로 안정하다고 하는 것은 정화되기 어렵다는 것을 시사하며 자연이 가지고 있는 자정능력, 질소의 순환계, 자연의 평형을 흐트러지지 않게 하기 위해서도 장기적 안목에서 대기중의 N₂O농도를 측정할 필요가 있다.

우리나라는 국립환경연구원등 일부기관에서 지구온난화기체의 하나인 CFCs농도는 관측하고 있으나 N₂O에 대한 측정은 이루어지지 않고 있다.

따라서 앞으로 N₂O의 관측 및 이와 관련된 각종 연료대책과 아울러 국제적 대응이 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 玉置元則, 平木降年, 大氣中のN₂Oの舉動, 大氣汚染學會誌 第18卷 第4號, 1983.
2. 地球環境關聯研究の動向調査, 財團法人 地球環境産業技術研究機構 委託先, 社團法人 化學工學會, 平成 3年 3月.
3. 임정남, 지구온난화가 한국에 미치는 영향과 그 대응책에 관한 심포지움, 지구온난화가 우리나라 농업 생태계와 작물생산에 미치는 영향, 한국과학기술연구원, 1981.
4. 이상돈, 오존층보호를 위한 국제협약에 관한 연구, 한국환경과학연구협의회, 1990.