

## 耕作地에서 메탄 및 亞酸化窒素 排出量 測定方法

申容光\* · 金廣植\*\*

### Methods for Measurement of Methane and Nitrous Oxide Emissions from Agricultural Fields

Yong-Kwang Shin\* and Kwang-Sik Kim\*\*

#### Abstract

A simplified closed static chamber method was devised for measurement of methane flux from paddy fields. Compared to automatic methane measuring system(AMMS) this chamber method provides availability with moderate costs of setup and maintenance, while it also provides the time-effectiveness compared to other closed top-type chamber method. It accomodates 30 chambers within 2 hours sampling period with two persons. And it provide a rapid and accurate analysis of methane, 30-40 samples per hour.

Modified method for N<sub>2</sub>O measurements provides a precise and accurate analysis of nitrous oxide without upgrading additional heating zones for gas sampling(switching) valves.

#### 緒 論

最近 地球溫暖化에 關心이 高潮되고 있으며 이에 農業이 차지하는 部分에 對해서도 注目을 받고 있다. 메탄(CH<sub>4</sub>)은 현재 대기중에 약 1.7 ppmv(ppm by volume)의 농도로 존재하는 비교적 안정한 화합물이다. 근래 大氣中 메탄 농도가 급격한 比率로 증가하고 있는 것이 확인되어 크게 주목되고 있다. 세계 각지에서 장기적인 측정 자료에 따르면 大氣中

메탄 濃度가 지구에서 연간 약 1%의 比率로 증가하고 있는 것이 확인되고 있다<sup>1)</sup>(Table 1). 主要 地球溫暖化 氣體中 하나인 메탄은 對流圈과 成層圈에서 光化學反應上 重要한 役割을 하여서 메탄의 농도변동은 오존(O<sub>3</sub>)나 OH radical 등 대기 미량성분의 동태에 큰 영향을 미친다<sup>2)</sup>.

메탄은 지표면에서 방사되는 파장이 긴 赤外線을 吸收하여 대기의 열수지에 깊이 관여한다<sup>3)</sup>. 따라서 메탄濃度가 增加하면 地球熱收支에 큰 影響을 미쳐

\* 農村振興廳 農業技術研究所(Agricultural Sciences Institute, RDA, Suwon 441-707, Korea)

\*\* 全南大學校 農科大學(College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

Table 1. Atmospheric concentrations, increase, residence time, sources and sinks for major greenhouse gases, and their contribution to global warming.(adapted from Bouwman, 1990)

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>	CFC <sub>s</sub>
Residence time(yr)	100	8-12	100-200	0.1-0.3	65-110
Annual increase(%)	0.5	1	0.2-0.3	2.0	3.0
Concentration in 1985	345ppmv	1.70ppmv	300ppbv	na	3.0
Radiative absorption per ppm of increase	1	32	150	2000	>10000
Contribution (%) to global warming	50	19	4	8	15
Total source	6.5-7.5 Gt C	400-640 Tg CH <sub>4</sub>	11-17 Tg N	-	-
Biotic sources (%)	20-30	70-90	90-100	-	-
Major sources (in Tg* or Gt**)	fossil fuel (5.7), deforestation (1-2)	paddies (60-140) wetlands (40-160) ruminants (65-100) termites (10-100) landfill sites (30-70) oceans/lakes (15-25) biomass burning (50-100) fossil fuel (50-95)	cultivated soils(? ) natural soils(? ) fossil fuel(? )	atmospheric	manmade
Sinks (in Tg* or Gt**)	atmosph.accum.(3.5) oceans(°C1), biosphere(? ), charcoal formation(? )	atmosph.accum. (50) soil oxidation (32) atmosph.chemistry (300-650)	atmosph.accum. (2.8) atmosph. chemistry (10.5) soils(? )	atmosph.accum. atmosph.chemistry	atmosph.accum atmosph.chemistry

\*) Tg = 10<sup>12</sup>g    \*\*) Gt = 10<sup>9</sup> ton

서 가까운 장래에 지구 규모에서 기후변동을 일으킬 가능성이 있어서 염려되고 있다<sup>4,5)</sup>. CO<sub>2</sub>, CFCs, N<sub>2</sub>O 등 地球溫暖化氣體(Greenhouse gases; GHGs)中 메탄이 地球溫暖化에 寄與하는 比重은 19%라고 한다<sup>6)</sup>. 메탄은 赤外線을 吸收하는 힘이 강하지만 壽命이 8-12年으로 比較的 짧고 大氣中 메탄의 相當部分이 泥土壤<sup>7)</sup>에서 由來되므로 地球氣候變化上 지에서 메탄排出의 制御는 重要한 問題로 浮刻되고 있다. 一般적으로 大氣中에 存在하는 CH<sub>4</sub>의 大部分은 메탄生成박테리아가 嫌氣條件下에서 有機物을 分解할 때 生成되는 것이다. 泥土壤에서 發生하는 메탄의 實測은 比較的 最近의 일로서 1981年 美國 California의 지에서 Cicerone과 Shetter<sup>7)</sup>가 지의 메탄의 큰 排出源입을 確認하였고 메탄의 大部分이 水稻體를 通하여 大氣로 發生함도 確認한 바 있다. 가까운 日本에서는 1988년부터 陽 捷行과 八木 一行<sup>8)</sup> 이 지에서 메탄排出을 測定하기 始作하였고 韓國에서는 申容光과 李亮秀<sup>9)</sup>가 1993년부터 簡易閉鎖靜態chamber法(simplified closed static chamber method)을 考案하여 물管理와 田施用條件下에서 메탄排出量을 測定하고 韓國에서 實測에 基礎한 메탄排出推定量과 外國學者들이 韓國의 泥土壤에 대해 推定한 메탄排出量을 比較한 바 있다. 지에서 발생하는 메탄의 양을 줄이기 위하여 地耕作面積을 줄이기란 食糧需要를 고려할 때 불가능하다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해서는 지에서 단위면적당 메탄排出量을 줄이는 방법을 摸索해야 할 것이다. 지에서 메탄生成·排出을 制御하는 要因을 이용하여 물管理를 하는 것이다.

日本の Yagi 등<sup>10)</sup>은 라이시미터 시험에서 透水速度가 메탄배출에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 透水速度가 0인 경우에 비하여 5mm d<sup>-1</sup> 透水에서 메탄배출량은 약 1/2로, 20mm d<sup>-1</sup> 透水에서 메탄배출량은 극히 미량이 발생하는 것을 확인하였다. 地 토양의 地力維持上 田 등 有機物의 施用은 불가결하나 이는 메탄배출의 기질로 작용하기 때문에 施用상 많은 어려움이 있다. 申等<sup>9)</sup>이 물걸러 대기

와 田병용을 조합하여 포장시험한 결과 메탄배출량이 0.243 gm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>로서 常時灌水한 NPK구( 田無施用)의 메탄배출량인 0.223 gm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>에 비하여 별로 높지 않아서 메탄배출 저감방법으로서 물걸러 대기가 효과적임을 밝혔다. 현재 우리 나라에서는 田의 대부분이 水利施設의 灌溉條件下에 있으므로 自然적으로 물걸러 대기가 行되고 있다고 볼 수 있다. 施用有機物의 종류도 메탄배출에 영향을 주는 田堆肥化하여 施用하면 메탄배출이 줄어 드는 사실이 잘 알려져 있다. 申等<sup>11)</sup>은 田堆肥를 施用하는 경우 메탄배출이 田施用에 비하여 많이 줄어 들며 田을 3개월만 빨리 田양에 갈아 넣더라도 메탄배출량을 크게 줄일 수 있음을 밝혔다.

메탄排出量을 測定하는 方法으로서는 微氣象法<sup>12,13)</sup>과 chamber法<sup>14)</sup>이 있다. 微氣象法은 大氣中 氣體濃度의 鉛直勾配와 各種 微氣象要素로 부터 flux를 算出하는 方法이다. 이 方法은 裝備의 購入에 比較的 많은 費用이 所要되며 測定하고자 하는 圃場도 넓어야 되므로 여러 處理間의 比較에는 不適切하다. chamber法은 土壤表面에 바닥이 없는 箱子(chamber)를 設置하고 그 속의 氣體濃度 變動에서 flux를 求하는 것이다. 田이나 濕地에서 메탄flux測定에는 주로 chamber法을 利用하고 있다. Chamber法에도 필리핀의 IRRI 등에서 使用하는 메탄自動測定裝置(automatic methane measuring system: AMMS)<sup>15)</sup>와 메탄手動測定裝置<sup>16)</sup>가 있다. AMMS는 圃場에 隣接하여 設置된 野外分析室에서 하루 8-12回 連續測定이 可能하므로 分析의 正確性·精密性을 期할 수 있다는 面에서는 바람직하나 設置運用時 많은 費用이 들고 熟達된 人力의 確保가 必要한 點에서 接近이 容易하지 않다. 또 메탄手動測定裝置에는 日本 農業環境技術研究所의 八木 一行과 陽 捷行의 方法<sup>16)</sup>이 알려져 있으나 이는 closed-top type의 移動式 chamber로서 所要費用은 比較的 低廉하나 圃場에서 設置 및 稼働에 많은 時間과 人力이 所要되어서 圃場試驗時 處理와 反復數를 늘릴 수 없는 短點이 있었다. 이에 設置費用面에서 低廉하고 相當한

량의 처리수까지 수용할 수 있도록 국내에서製作·普及이 가능한 固定式open-top type의 closed chamber法을 考案하고 메탄測定方法으로 紹介하고 자 한다. 이 方法으로는 2時間以内に 약 30個의 chamber에서 試料를 採取하여 時間當 30-40點의 試料를 分析할 수 있다.

한편 亞酸化窒素( $N_2O$ )는 一酸化二窒素 또는 웃음 gas라고도 불리며 마취에도 쓰이고 있는 香氣와 단 맛을 가진 기체이다. 1990년에는 大氣中の 濃度가 약 310 ppbv( $1m^3$ 에 0.31 ml)였으나 해마다 0.2-0.3 %의 比率로 增加하고 있는 것이 觀察되고 있다. 極地의 氷床코아 중의 化石空氣의 分析 結果에서도 현재의 대기중 亞酸化窒素의 濃度は 産業革命以前에 比하여 8% 정도 높은 것으로 確認되고 있다<sup>17)</sup>.

$N_2O$ 는 對流圈에서 150年 정도의 壽命을 갖고  $CH_4$ 에 比較하여 安定하다. 大氣中  $N_2O$ 는 微量이지만 태양에서 오는 紫外線을 차단하는 오존層과의 관계 때문에 全地球의 氣象現象에서는 중요한 역할을 한다.  $N_2O$ 는 一部가 O와 反應하여 NO로 변하나 이 NO가 오존과 反應하여 오존을 分解하므로 地表에 내려오는 有害한 紫外線이 增加할 憂慮가 있다. 또  $N_2O$ 는  $CO_2$ 와 같이 赤外線吸收 機能때문에 地球溫暖化에 寄與한다.  $N_2O$ 는 吸收線의 大部分이 水蒸氣나  $CO_2$ 와 겹쳐지지 아니하고 1分子當의 吸收率이  $CO_2$ 보다 훨씬 크기 때문에 微量이지만 相當한 溫室效果를 發揮한다. Bouman<sup>18)</sup>이 종합한 자료에 의하면 이제까지 農耕地土壤에서 測定된  $N_2O$  排出速度는  $2-1880 \mu g N m^{-2} h^{-1}$  ( $0.2-165 kg N ha^{-1} yr^{-1}$ )의 範圍로 1000倍의 變動을 보이고 있다 아산화질소의 배출량은 최대용수량의 60% 이상이 되면 비약적으로 생성량이 증가한다<sup>19,20)</sup>.  $N_2O$  排出速度는 같은 날의 表層土(3-5cm)의 온도에 대하여 아래 니우스식에 따라서 回歸한다. 토양에서 봄에 토양이 녹으면  $N_2O$ 가 많이 발생하는 것이 관찰되고 있다<sup>21)</sup>. 이런 현상은 일시적인 것이지만 年間 總排出量의 상당한 부분을 차지할 수도 있다.

施肥는 農耕地에서  $N_2O$  排出量을 決定하는 가장

큰 要因이다. 施肥量이 늘어 남에 따라서  $N_2O$  排出量과 發生速度가 증대한다<sup>23,24)</sup>.  $N_2O$  flux는 보통 施肥後 數일 以内に 急增했다가 數日~數週間に 原來의 水準 가까이 저하된다.  $N_2O$  排出量은 肥種에 따라서 크게 영향을 받는다. 요소 및 암모늄 施肥는 窒酸鹽 보다도 다량의  $N_2O$ 를 발생시키는 결과가 많다<sup>25,26)</sup>. 토양의 性狀 중에는 有機物 含量이 亞酸化窒素 排出과 관련이 많은 것으로 알려져 있다. 이상과 같이 亞酸化窒素 排出量에 관여하는 인자들이 많으나 亞酸化窒素의 排出係數 자체가 워낙 變異幅이 크므로 먼저 亞酸化窒素 배출계수 자체에 대한 기초자료를 많이 축적하여야 한다. 亞酸化窒素는 脫窒過程에서 발생하므로 亞酸化窒素의 排出低減이 施肥窒素의 效率 增進과 地球溫暖化 防止對策으로 連繫될 수 있도록 꾸준한 研究가 있어야 할 것이다.

亞酸化窒素의 분석에는 GC를 使用하는 方法이 일반적이다. 초기에는 熱傳導度檢出器(Thermal conductivity detector; TCD)를 利用하였으나 이는 檢出限界가 100ppm 以上이므로 恒溫培養條件下에서 發生하는 亞酸化窒素의 測定에는 符合되었으나 大氣中에 存在하거나 農耕地에서 發生하는 亞酸化窒素의 flux測定에는 不適切하였다. 10 port gas sampling valve와 4 port switching valve를 利用하는 전자포획형검출기(Electron capture detector; ECD)를 利用하는 방법<sup>27)</sup>이 포장상태에서 發生하는 정도 的 아산화질소 농도에서 적용하기에 적절함을 알게 되어서 이를 소개하고자 한다. 본 方法으로는 대기 중  $N_2O$  농도인 310 ppb에서 100 ppmv 수준의 시료까지 시간당 약 6-8 점의 시료를 분석할 수 있다.

## 메탄 flux 測定을 위한 簡易閉鎖靜態 chamber法

### 1. 간이폐쇄정태 chamber의 제작 및 설치

Chamber는 밑面積  $0.36m^2$  ( $0.6 \times 0.6m$ )이고 높이

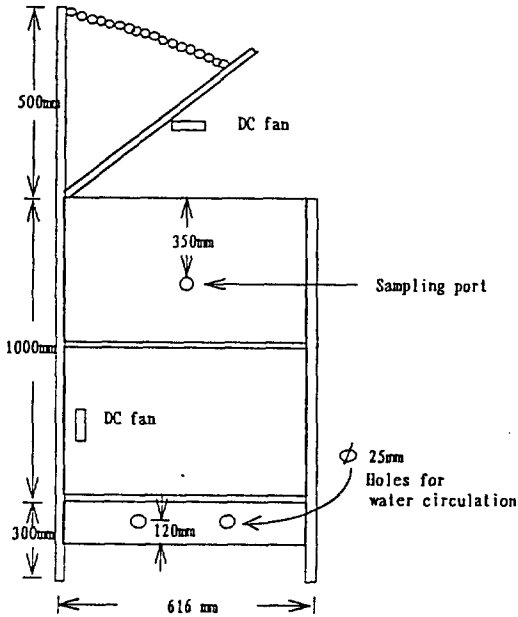


Fig. 1. Scheme of gas collector chamber for measurement of CH<sub>4</sub> emission rates in wetland rice field.

가 1m가 되도록 하여 透明的 polyacrylic plastic板 (두께 5mm)로 4면을 막는다(Fig. 1). 가장자리는 알루미늄 앵글(幅 3.5cm, 두께 3mm)로 짜서 自體를 리벳으로 固定하고 알루미늄 frame과 아크릴판 사이에 스테인레스製 볼트, 너트(外徑 4mm, 길이 2.5cm)로 고정하고 틈새를 실리콘실란트로 채운다. 이 箱子의 内部容積은 약 360L로 8株의 水稻體(栽植距離 15×30cm)를 收容한다. chamber의 上端에 열고 닫을 수 있는 뚜껑을 부착한다. chamber 後面 上端과 뚜껑사이에는 2개의 中型 鏡鏡(6.0×2.5cm)을 上端에서 1/3과 2/3 되는 地點에 使用하여 열고 닫을 수 있도록 하였고 chamber 前面 上端과 뚜껑 사이에는 1개의 中型(2.5×7.5cm) 걸고리를 上端에서 中央이 되는 部分에 設置 하여 試料 採取時 뚜껑을 닫을 수 있도록 한다. 뚜껑의 下端에는 실리콘고무 패킹을 돌려 붙여서 試料採取時 뚜껑이 닫힐 때 chamber 内部의 氣密性이 維持되도록 한다. cham-

ber의 後側 壁面을 따라서 50cm 높이로 알루미늄 앵글을 덧대서 기둥을 만들고 그 끝을 가로 질러서 crossbar를 대서 試料採取를 하지 않을 때에는 뚜껑을 쇠사슬로 固定하여 열어 둘 수 있도록 한다. 뚜껑 内部와 chamber의 後面 壁 内部 높이 35cm 되는 部分에 DC fan (DC 12 volt, 220 mA, fan 直徑 10cm)를 各其 45°와 壁面과 180°가 되도록 裝着하여 뚜껑이 닫기면 DC fan은 chamber 内部의 空氣가 迅速히 섞이도록 하여 chamber내 메탄 濃度の 垂直勾配가 생기지 않도록 한다. 또 뚜껑을 열면 DC fan은 周圍 空氣와 chamber 内部의 空氣가 迅速히 置換되도록 하여 chamber 内部에서 자라는 水稻體가 chamber 内外의 氣溫의 差異 등으로 받는 影響을 最小化한다. DC fan을 水稻栽培 期間中 連續稼動 할 수 있도록 圃場까지 交流電源을 끌어와서 이를 DC adaptor(DC 12 volt, 3A)를 使用하여 直流로 바꾸면 DC adaptor 1개당 12개의 DC fan을 연결할 수 있다. 壁面의 아크릴판이 눈속에 깊이 10 cm 정도 묻히도록 하고 壁의 4면 下段에  $\phi 25$ mm의 구멍을 두개씩 뚫어서 灌溉水面 보다 낮아지면 고무개로 막아서 chamber 内部의 氣密性을 確保한 후 空氣 試料를 採取할 수 있도록 고안했다. chamber의 유효 높이(chamber 内部의 끝에서 水面까지의 높이)를 測定하기에 容易하도록 95~110cm을 表示하는 차를 아크릴판을 잘라서 幅 3cm 길이 30 cm로 만들어서 chamber의 前面에 設置한다. 側面에는 上端에서 35cm 되는 部分에 1/8"×40cm의 스테인레스 스틸 튜빙을 利用하여 試料採取用 port를 만든다. 試料採取用 port의 끝은 醫療用으로 쓰이는 Scalp vein set(보인메디카(주))의 注入口部分을 잘라서 스테인레스 스틸 튜빙에 꼭 끼우고 실리콘실란트로 주위를 둘러서 잘 sealing하면 反復으로 使用할 수 있다.

Chamber 内部에는 溫度計를 달아서 試料採取中 溫度變化를 모니터 한다. 溫度計의 熱感知部보다 약간 높은 部分을 두께 10mm의 스티로폼판으로 가로, 세로, 높이 50mm의 밀이 트인 상자를 만들어 가려

서 直射光線이 닿지 않도록 한다. 試料 採取時 chamber 周圍의 土壤이 攪亂되는 것을 막도록 chamber의 양쪽에 폭 18cm, 길이 200cm의 나무발판을 地面에서 30cm 높이로 設置한다. 試料採取地點은 土壤의 不均一성을 考慮하여 논둑근방은 피하되 操作上的 便宜를 圖謀하기 위하여 논둑에서 1m以上 떨어진 代表地點을 選定한다. 한 處理區에 적어도 2 個所의 試料採取地點을 選定하여 反復의 資料를 얻는다.

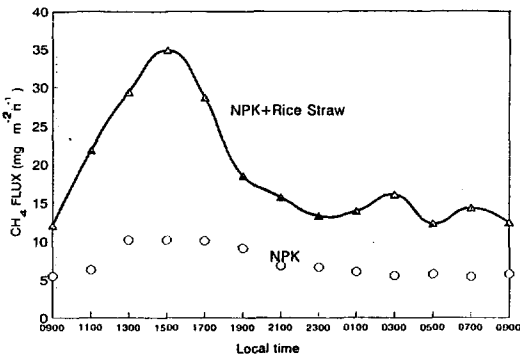


Fig. 2. Diel emission of methane from submerged rice field at heading stage of rice.<sup>9)</sup>

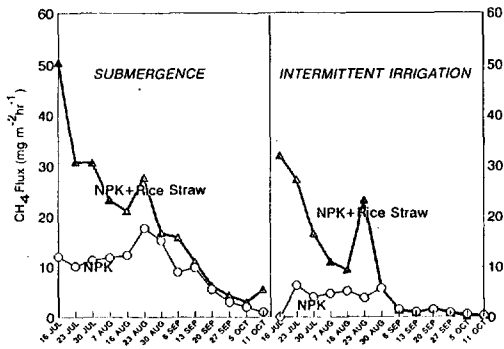


Fig. 3. Changes in methane emissions from submerged rice field depending upon water managements and organic matter applications.<sup>9)</sup>

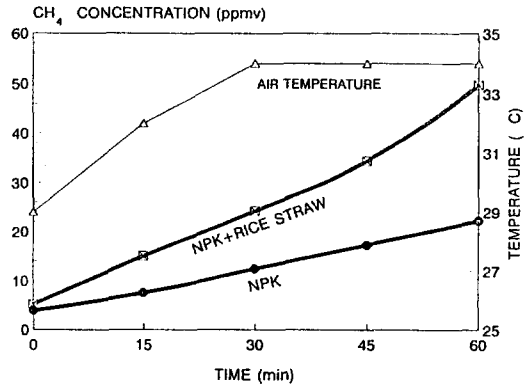


Fig. 4. Increase in CH<sub>4</sub> concentration and changes of temperature in the closed chamber with time.<sup>9)</sup>

2. 試料의 採取 및 分析

試料採取는 메탄排出이 주간에는 높고 야간에는 낮은 특성을 보이므로 日變移를 考慮하여 午前 9時부터 12時 사이에 한다(Fig. 2). 또 메탄排出은 큰 季節變移 樣相을 보이므로 試料採取는 일 週에 한번 씩은 해야 한다(Fig. 3). 試料採取時에는 試料採取를 開始 할 때와 試料採取가 끝날 때의 chamber內 氣溫을 記錄하고 chamber內的 有效體積은 물높이에 따라 變하므로 試料採取時마다 有效높이를 記錄한다. 試料採取時에는 chamber內 메탄濃度の 經時的 增加나 氣溫의 上昇을 考慮하여 試料採取 開始後 30分 程度까지 適切한 것으로 드러 났으며 (Fig. 4) 特別히 處理反復數가 많지 않은 境遇라면 試料採取開始時(0分의 試料), 15분후, 30분후의 試料를 取하여 分析하는 것이 바람직하며 處理反復數가 많은 경우라 하더라도 0分과 30分後의 試料를 採取하여 分析하면 된다. 空氣試料를 採取하는 方法으로는 Tedlar bag(Fluorinated polyvinyl film) 및 Personal air sampler를 사용하는 방법과 polypropylene syringe에 Mininert valve(Hamilton Inc., USA)를 裝着하여 하는 方法이 있다. Tedlar gas sampling bag은 개당구입가격이 \$62.5선으로 시료

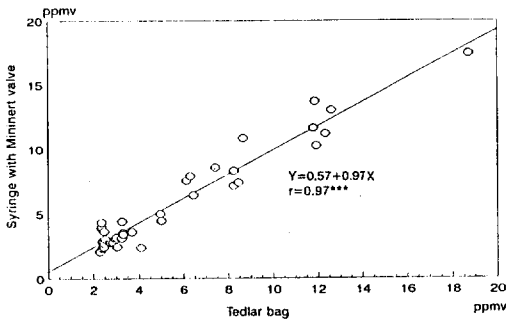


Fig. 5. Correlations between methane concentrations sampled with Tedlar bags and polypropylene syringes with Mininert valves.<sup>9)</sup>

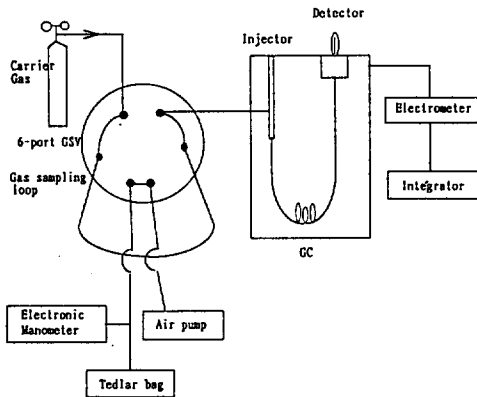


Fig. 6. Schematic diagram for CH<sub>4</sub> measurements.<sup>16)</sup>

채취시 각 chamber당 2-3개의 Tedlar bag이 필요하므로 측정해야 할 chamber의 갯수가 많은 경우에는 적지 않은 경제적 부담을 주며 충격에도 약해서 시료운搬 도중에 자주 破損되는 단점이 있다. 또 시료채취시에도 Personal air sampler(\$1,200)를 추가로 구입해야 한다. Becton-Dickinson(Becton Dickinson and company, USA)製 60ml들이 luer-lok polypropylene syringe에 Hamilton製 Mininert valve(\$17.70/ea.)를 붙여서 사용한 결과 시료채취용기로서 우수함이 판명되었다(Fig. 5). 먼저 Tedlar

bag과 Personal air sampler(PAS-3000, Supelco Inc., USA)를 사용하여 시료採取하는 방법은 PAS의 流量을 2ℓ/分으로 設定하고 PAS의 入口를 chamber의 시료採取用port에 接續하고 스위치를 5秒間 on 狀態로 하여 스테인레스 스틸 튜빙 내의 空氣를 빼낸다. PAS의 出口에 Tedlar bag을 接續하고 PAS의 스위치를 on으로 하여 30초간 稼動하여 시료를 採取한다. Tedlar bag의 on/off valve를 off 狀態로 하고 PAS의 스위치도 off 狀態로 한다(試料採取開始時의 시료). 15分과 30分이 經過한 後 같은 過程대로 하여 두 점의 시료를 더 採取한다(15分과 30分의 시료). 이 시료를 GC가 있는 實驗室內로 運搬하여 gas sampling valve(GSV)의 시료 出口에 PAS를 連結하고 시료 入口에 Tedlar bag을 連結한다. Tedlar bag의 on/off valve를 on으로 하고 PAS의 스위치를 on으로 하여 약 15-20秒間 시료를 注入한다(GSV는 load 位置, Fig. 6). 이 때 electronic manometer(Modus MA2-050P, Modus Instrument Inc., USA)를 사용하여 GSV의 sampling loop내 壓力이 760±0.5mmHg가 되도록 하여 시료를 inject 한다(GSV는 inject 位置). 畝질 施用區간 이 메탄 排出量이 많은 곳에서 시료를 採取하는 데 쓰였던 Tedlar bag은 再使用하기 前에 淸淨한 空氣로 2-3回 씻어 내어 使用한다. 시료採取를 pp syringe로 하는 境遇에는 chamber의 뚜껑을 닫고 먼저 20-30ml의 空氣를 담아 둔 채로 chamber의 시료採取用 port에 接續하고 힘차게 plunger를 밀어 넣어 降雨 等으로 스테인레스 스틸 튜빙 内部에 남아 있을 수 있는 빗물 等を 除去한다. plunger를 3-4回 往復運動하여 시료를 採取한다(試料採取開始時의 시료). 15分과 30分이 經過한 後 같은 過程대로 하여 1點의 시료를 더 採取한다(試料採取終了時의 시료). pp syringe를 GC가 있는 實驗室內로 運搬하여 GSV의 시료 入口에 接續한다. GSV의 出口에는 30cm 以上の 가는 polyethylene tubing을 連結해 두어서 배출되는 공기시료가 대기압과 平衡을 이루도록 한다. Syringe valve를 열고 徐徐히 시료

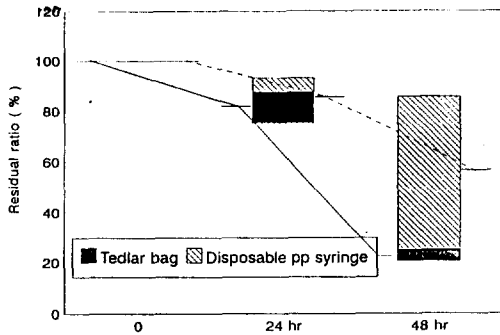


Fig. 7. Durability of gas samples on Tedlar bag and disposable polypropylene syringe.

PEAK NO.	TIME NAME	RESULT RRT	CODE	MI OFFSET	AREA COUNTS
1	0.712	5.4623 0.000	BB	2.0 0.072	5238
2	0.983	94.5376 0.000	BB	4.5 0.000	90666
TOTALS:		100.0000		0.072	95904

DETECTED PEAKS: 2 REJECTED PEAKS: 0  
 AMOUNT STANDARD: 1.0000000  
 MULTIPLIER: 1.0000000 DIVISOR: 1.0000000  
 NOISE: 162.3 OFFSET: 4

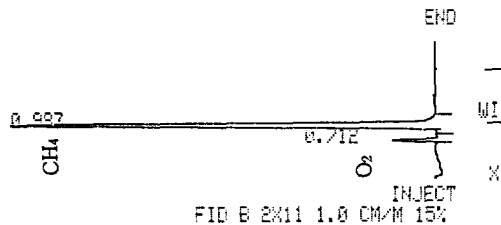


Fig. 8. Typical gas chromatogram of methane analysis.

를 40ml 이상注入한다. GSV의 sampling loop내壓力은 Tedlar bag 사용時와 같은方法으로 모니터하여 GSV를 作動시켜서 試料를 inject 한다. Tedlar bag이나 pp syringe나 모두 시료채취용기중 보존성이 별로 좋지 않으므로 채취한 시료는 그날 중으로

분석하는 것이 좋다(Fig. 7).

분석에는 air-actuated gas sampling valve가 달린 flame ionization detector(FID) 장착 GC를 사용한다. column은 Porak N(80/100 mesh, Waters Co., USA)를 充填한 1/8"×2m의 stainless steel tubing column이고 column 溫度는 45°C, injector 溫度는 70°C, detector 溫度는 120°C이다. 氣體試料의 注入은 gas sampling loop(1-5ml)가 附着된 6 port gas sampling valve(Valco instrument Co., Inc., Houston, USA)로 注入하였고 試料注入過程에서 大氣壓과 비슷한 條件으로 試料를 注入하기 위하여 試料注入口와 gas sampling loop 사이에 digital manometer(MA2-050P, Modus Instruments Inc., USA)를 使用한다. 標準氣體는 9.6ppmv와 100ppmv (CH<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>)를 購入하여 使用하고 10 point gas divider(Stec Inc., SGD-710C)로 희석하여 2 point calibration 한다. 이 分析에서 使用한 GC와 分析 system의 模式圖는 Fig. 6에 있다. 空氣試料를 注入하면 0.71 分에 O<sub>2</sub> 피크가 나오고 0.98분대에 메탄피크가 나타난다(Fig. 8).

메탄排出量은 單位時間內 單位面積當 發生하는 量으로 나타낸다.

메탄排出量을 計算하기 위해서는 먼저 試料採取 前後의 메탄濃度の 變化, chamber內 氣溫의 變化, 試料採取에 所要된 時間, chamber의 有效높이를 알아야 한다.

Flux ( $F = \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ )의 計算을 다음 式에 따라서 한다.

$$F = \rho \times V/A \times \Delta C/\Delta t \times 273/T \text{ 또는}$$

$$F = \rho \times h \times \Delta C/\Delta t \times 273/T \text{ 이다.}$$

$\rho$  : 메탄의 密度를 考慮한 變換係數

A : chamber의 바닥 面積( $\text{m}^2$ )

V : chamber내 空氣의 體積( $\text{m}^3$ )

h : chamber내 有效높이(눈물로부터의 높이, m)

$\Delta c/\Delta t$  : chamber내 메탄 濃度の 平均 增加速度 ( $\text{ppmv} \cdot \text{hr}^{-1}$ )



T : chamber내 平均氣溫(K)

$\rho_{CH_4} : 0.714(T=273K)$

### 亞酸化窒素 排出量의 測定方法

#### 1. chamber法

亞酸化窒素는 논토양에서는 물걸러대기를 할 때 많이 발생할 수 있음이 알려져 있으나<sup>28)</sup> 肥料를 多量施用하는 菜蔬 등 발작물에서도 많이 발생할 수 있다. 밭은 논과는 달리 土壤水分상태 등 포장의

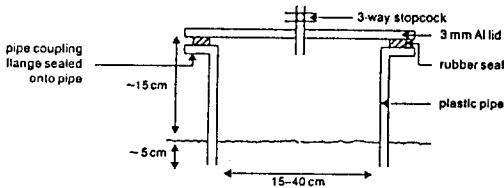


Fig. 9a. Cylindrical closed chamber(Clayton and Smith, unpublished).

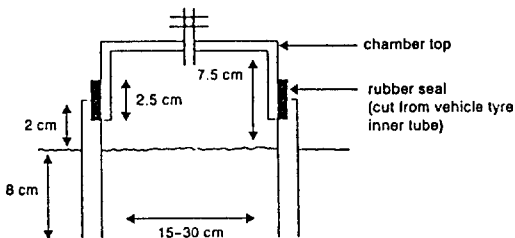


Fig. 9b. Cylindrical closed chamber(Mosier et al., 1991).

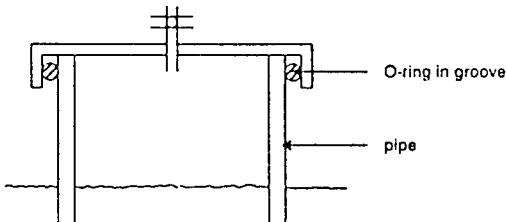


Fig. 9c. Cylindrical closed chamber with O-ring seal.<sup>14)</sup>

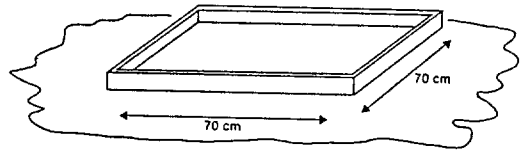
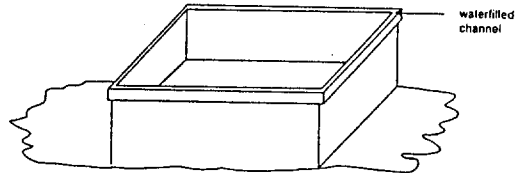


Fig. 10a. Square closed chamber(without cover)(Arah et al., 1991).



General view : chamber without lid.

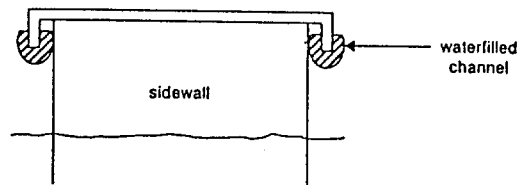


Fig. 10b. Square closed chamber incorporating water seal.<sup>14)</sup>

不均一性이 훨씬 크다. 따라서 이러한 포장의 불균 일성을 극복하기 위해서는 논포장에 비하여 훨씬 많은 수의 측정반복을 요한다. Flux 測定에서 變異係數가 100% 以下이면 4-10개의 反復으로 測定할 수 있다, 그러나 變異係數가 100% 以上이 되면 測定反復數는 調査할 處理當 最小限 20個는 되어야 한다. 자료의 분석은 Parkin 등의 방법에 따라서 분석하면 좋다<sup>29,30)</sup>. 여기에 소개할 chamber는 實驗期間中 받침부분을 土壤에 固定하고 氣密性 chamber를 短期間 附着하는 방법과 移動式 一體型 chamber를 短期間 設置하고 測定後 곧 除去하는 方法으로 大別할 수 있다. 받침 固定型의 chamber는 土壤에 數 cm 깊이로 插入할 수 있도록 直徑 15-40 cm의 圓形 파이프나 直(正)四角形의 箱子로 되어 있다(Fig. 9). Chamber의 氣密性維持는 여러 가지

방법으로 可能하다. 파이프나 상자의 上段에 收縮性이 있는 고무를 끼우고 플라스틱, 알루미늄, 다른 금속 금속판을 덮는다. 이 뚜껑 위에 돌이나 금속을 올려 두거나 뚜껑 주위에 여러 개의 짐계를 사용하여 충분히 눌러서 氣密性を 維持한다. 圓筒形 chamber라면 자동차의 튜브를 이용하거나(Fig.9b) 고무 O-ring을 이용하여 만들 수 있다(Fig. 9c).

彈力성이 있는 고무패킹을 구하기 어려울 때에는 chamber벽 上段에 물을 채울 수 있는 홈을 만들고 뚜껑의 空氣遮斷板이 물에 잠기게 하면 된다(Fig. 10b). Chamber의 뚜껑에는 試料採取用port를 만들어야 한다.이 port는 주사바늘을 插入할 수 있는 고무septa를 끼워 둔 구멍 또는 주사를 附着하여 試料를 採取할 수 있게 한 bulkhead fitting(Fig. 11) 이거나 三方 코크(Fig. 9a)일 수 있다. 뚜껑에는 內徑 4-5mm, 길이 70mm 程度의 vent tube를 달아 두어서 試料採取時 外部空氣壓과 平衡을 이루도록 한다<sup>31)</sup>. Chamber를 設置할 때에는 chamber의 테두리와 같은 모양과 크기를 가진 金屬모형을 사용하여 土壤에 틈새를 만들고 chamber를 이 틈새에 插入한다. 이어서 chamber밖의 토양을 단단히 다져서 공기가 새어 들어 오지 않도록 한다. 만약 토양이

무르거나 chamber의 벽이 단단하다면 chamber를 직접 插入할 수도 있다. 어느 경우이든지 chamber가 土壤表層에 最小限의 影響을 주도록 操心해야 한다.

測定하는 사이에 chamber 받침을 圃場에 남겨 두는 方法 대신에 移動式의 完全一體形의 chamber를 만들어서 測定이 必要할 때에만 土壤에 插入할 수도 있다. 이는 試料採取位置를 固定한 것이 아니므로 實驗期間 中 試料採取位置를 랜덤화할 수 있는 長點을 갖고 있으며 固定式 chamber가 耕耘 같은 農作業을 방해하는 狀況下에서도 매우 便利하다. Hutchinson과 Mosier<sup>31)</sup>가 고안한 이동식 chamber의 예(Fig. 11)는 2 리터들이 스테인레스 스틸 비이커를 上端에서 35mm 除去하고 남은 部分을 利用한다. U자형 볼트를 비이커 바닥에 固定하여 뒤집었을 때 손잡이로 使用한다. 길이 9cm, 14 게이지인 스테인레스 바늘을 시료채취용 port로 使用한다. 外部는 土壤에 插入되는 수 cm를 제외하고는 6 mm 두께의 PVC 발포수지로 싸고 이를 다시 알루미늄 포일이 붙은 비닐로 다시 싸서 표면이 반사가 잘 되도록 하여 chamber내의 온도가 상승하는 것을 최소화 하도록 한다. 이런 종류의 chamber는 강통이나 큰 플라스틱병의 한 쪽 끝을 잘라서도 만들 수 있다.

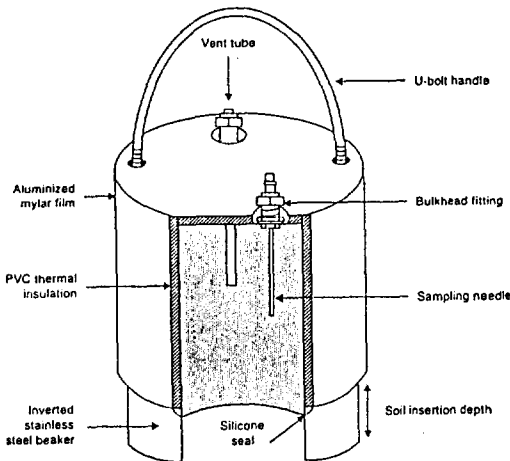


Fig. 11. Cutaway view of removable chamber (Hutchinson and Mosier, 1981).<sup>31)</sup>

## 2. 亞酸化窒素 測定시스템

Mosier와 Mack<sup>27)</sup>이 제시한 방법에서는 ECD의 감도에 영향을 주는 O<sub>2</sub>를 따로 분리·배제가 가능하도록 10port gas sampling valve(GSV)와 4 port gas switching valve를 사용하여 N<sub>2</sub>O보다 먼저 분리되는 O<sub>2</sub>가 3m인 分析用 column을 통과한 후 이를 vent시키고 이어서 분리되는 N<sub>2</sub>O 성분만 ECD로 연결되게 하고 1m인 precolumn에 남아 있는 다른 성분들을 씻어내어(backflush) 分析하는 방법이다. 기체시료중 다량으로 존재하는 O<sub>2</sub>를 切換시키지 않으면 검출기에 과부하가 되어서 산소에 대한 넓은

Table 2. GC analysis conditions for nitrous oxide measurement.

	Mosier & Mack <sup>27)</sup>	Shin & Kim
detector	ECD	ECD
column packing	porapak Q(80/100) stainless column 1/8" X 1m and 3m	same as left
carrier gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
flow rate	18ml/min	30ml/min
temperature		
column	70°C	70°C
detector	400°C	320°C
10 port GSV	100°C	70°C
4 port GSV	175°C	70°C
retention time	4.25 min.	3.9 min.

tailing peak를 나타내서 N<sub>2</sub>O를 정밀하게 분석할 수 없게 되고 ECD의 수명도 짧아 진다. 그들의 방법에서는 시간별로 valve가 4단계로 작동되게 되어 있다. 原法에서는 Porapak Q(80/100 mesh, Waters Inc.)를 충전한 1/8"의 스테인레스 스틸 튜빙材質인 3m의 分析 column과 1m의 precolumn을 사용하고 carrier gas는 N<sub>2</sub>를 분당 18ml씩 흘려 보내게 되어 있다. 검출기의 온도는 400°C, 10 port GSV의 온도는 100°C, 4 port GSV의 온도는 175°C를 유지하게 되어 있다(Table 2). 아산화질소의 머무름시간은 4.25분이다. 이 방법은 두 개의 GSV를 가동하기 위해서는 별도로 2개의 heating zone이 필요하므로 GC를 이 사양에 맞추어서 구입한 경우를 제외하고는 field upgrade가 어렵다. 그래서 별도의 heating zone을 설치하지 않고서 column oven과 같은 온도를 사용하여 N<sub>2</sub>O를 분석하는 방법을 강구하였다. 10 port GSV와 4 port GSV의 core를 oven 내부에 설치하고 분석한 결과 7분대에 N<sub>2</sub>O가 분리되었으나 머무름시간을 原法과 비슷한 시간대로 분리하기 위해서는 carrier gas의 유속을 분당 18 ml에서 30ml로 올린 후 N<sub>2</sub>O는 3.9분에 분리되었다. 원법이 분석상 이상적이라고 생각되나 heating zone을 추가로 설치할 수 없는 경우에도 carrier

gas의 유속을 높혀 주거나 머무름시간이 길어져서 분석에 시간이 더 소요되는 것을 감수할 수 있다면 carrier gas의 유속을 그대로 유지하여 분석할 수 있다. 原法에서는 GSV의 작동단계가 4단계였으나 이 變法에서는 3단계로도 가능했다(Fig. 12). 먼저 A 모드에서 gas sampling loop에 시료를 충전한다.

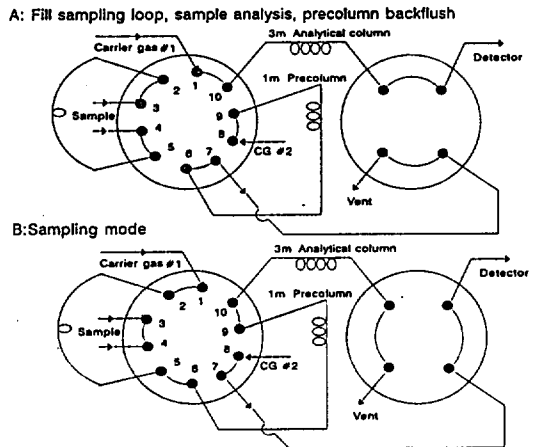


Fig. 12. Diagram of the 10-port sampling valve and 4-port switching valve used for repetitive analysis of N<sub>2</sub>O.

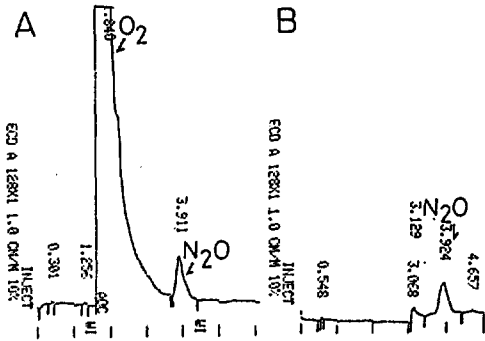


Fig. 13. Chromatogram of GC-ECD analysis without(A) and with(B) precut and backflush.

이 때 carrier gas #1은 3m 분석 column을 통과하여 검출기로 흐른다. carrier gas #2는 1m precolumn을 통과하여 vent된다. B 모드로 바꾸면 gas sampling loop에 들어 있던 시료는 1m precolumn을 통과하고 3m 분석 column을 거치게 되는 데 O<sub>2</sub>의 머무름시간이 1.84분이므로 3분대에 이미 분석 column을 통과해서 밖으로 vent된 상태이고 N<sub>2</sub>O는 아직 분석 column상에 남아 있으므로 3분에 GSV를 A 모드로 바꾸어 주면 3m 분석 column상에 있던 N<sub>2</sub>O는 검출기로 흘러 들어가서 분석이 되고 1m precolumn에 있던 N<sub>2</sub>O보다 머무름 시간이 긴 물질들은 vent된다. N<sub>2</sub>O가 분리되고 있는 동안 다음에 분석할 시료를 gas sampling loop(GSL)에 충전할 수 있다. Fig. 13은 10 port와 4 port GSV를 작동시키지 않을 때와 작동시킬 때의 차이를 잘 나타내고 있는 chromatogram이다.

시료는 시료주입체계를 통과하여 GSL로 들어 가는 데 ECD의 감도에 따라서 1-5ml의 GSL을 사용한다. 시료주입체계는 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 Ascarite trap과 수증기를 제거하기 위한 Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> trap으로 구성되고 두 trap과 GSL 사이에는 union tee를 사용하여 메탄분석시 사용한 것과 동종의 digital manometer를 부착하여 시료주입시 GSL내의壓力이 760±0.5 mmHg가 되도록 하여 시료를 주입

한다. 이 trap은 수증기가 GSL내에 쌓이지 않도록 하여 N<sub>2</sub>O 분석에 대해 고농도의 CO<sub>2</sub>가 미치는 영향을 배제할 수 있게 한다. 日本 農業環境技術研究所의 鶴田 治雄에 의하면 carrier gas로서 N<sub>2</sub> 대신에 5% CH<sub>4</sub> in argon를 사용하면 N<sub>2</sub>를 사용할 때에 비하여 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 간격을 넓게 하여서 분리가 용이하다고 한다(個人 通信). 標準氣體로서는 圃場狀態에서 N<sub>2</sub>O 排出量を 측정하려면 10ppm의 N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>를 사용하면 무방할 것이나 아세틸렌을 도약에 처리하여 N<sub>2</sub>O에서 N<sub>2</sub>로의還元을 저해하여 N<sub>2</sub>O 排出量으로 脫窒量を 평가하는 아세틸렌 阻害法<sup>14)</sup>에서는 100ppm N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>도 필요할 것이다. 1-10 ppm 범위의 N<sub>2</sub>O 표준기체시료에 대해서 濃도가 증가할 수록 ECD의 반응(N<sub>2</sub>O 濃度 增加에 대한 area count의 變化 程度)이 높아져서 실제 농도보다 높게 평가될 우려가 있고 10-100ppm 범위의 N<sub>2</sub>O 濃도에서는 농도가 높아질 수록 ECD의 반응은 낮아져서 실제 농도보다 낮게 평가될 우려가 있다. 따라서 N<sub>2</sub>O의 분석에는 반드시 2 point calibration을 하여 試料中 N<sub>2</sub>O 濃도를 계산해야 한다. N<sub>2</sub>O를 분석할 때 ECD는 baseline이 안정할 때까지 시간이 걸리므로 측정 전날부터 GC를 켜둘 필요가 있다.

N<sub>2</sub>O 排出量の 계산은 메탄의 경우와 같이 mg m<sup>-2</sup> hr<sup>-1</sup>로 표시할 수 있다.

$$F = \rho \times V/A \times \Delta c/\Delta t \times 273/T$$

$$F = \rho \times h \times \Delta c/\Delta t \times 273/T$$

$\rho$  : N<sub>2</sub>O의 密度를 고려한 變換係數

A : chamber의 바닥 面積(m<sup>2</sup>)

V : chamber內 空氣의 體積(m<sup>3</sup>)

h : chamber內 有效 높이(m)

$\Delta c/\Delta t$  : chamber內 N<sub>2</sub>O 濃도의 平均 增加速度 (ppmv.hr<sup>-1</sup>)

T : chamber內的 平均 氣溫(K)

$$\rho_{N_2O-N} = 1.25$$

## 結 論

논에서 메탄排出量の 測定에는 chamber法이 여러 處理間의 比較에 便利하다. 著者들이 考案한 簡易閉鎖靜態 chamber법은 固定式 open-top type의 closed chamber로 두 사람이 圃場에서 2時間 以内に 약 30개의 chamber에서 試料를 採取하여 時間當 30-40點의 試料를 分析할 수 있다.

農耕地에서 發生하는 정도의 낮은 濃度를 가진 亞酸化窒素의 測定에는 ECD를 使用하는 분석방법이 적절함이 알려져 있는 데 기체시료의 pre-cut과 backflush에 heating zone을 追加로 設置하지 아니하고 分析可能한 조건을 검토하였다.

## 引用文獻

1. Blake, D. R. and Rowland, F. S. (1988). Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. *Science*, **239** : 1129-1131.
2. Thompson, A. M. and Cicerone, R. J. (1986). Possible perturbations to atmospheric CO, CH<sub>4</sub>, and OH. *J. Geophys. Res.*, **91**(D) : 10853-10864.
3. Wang, W. C., Yung, Y. L., Lalic, A. A., Mo, J. E. and Hansen, J. T. (1976). Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases. *Science*, **194** : 685-690.
4. Dickenson, R. E. and Cicerone, R. J. (1986). Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*, **319** : 109-115.
5. Watson, R. T., Rodhe, H., Oeschger, H. and Siegenthaler, U. (1990). Greenhouse gases and aerosols; in *Climate change, the IPCC scientific assesment*, ed. J. T. Houghton et al., p. 1-40, Cambridge University Press, Cambridge, U.K..
6. Bouwman, A. F. (Ed.) (1990). *Soils and the greenhouse effects*. John Wiley and Sons, Chichester.
7. Cicerone, R. J. and Shetter, J. D. (1981). Sources of atmospheric methane : measurements in rice paddies and a discussion. *J. Geophys. Res.*, **86** : 7203-7209.
8. Minami, K., and Yagi, K. (1988). Method for measuring methane flux from rice paddies. *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.* **59** : 458-463(In Japanese with English summary).
9. 신용광, 이양수. (1993). 논토양의 온실가스 저감기술개발. 시험연구보고서 : 285-289, 농촌진흥청 농업기술연구소.
10. Yagi, K., Minami, K. and Ogawa, Y. (1990). Effect of water percolation on methane emission from paddy fields. *農業環境技術研究所 資源.生態管理科研究收錄*, **6** : 105-112, 日本.
11. 신용광, 이양수. (1994). 논토양의 온실가스 저감기술개발, 시험연구보고서 : 출판중, 농촌진흥청 농업기술연구소.
12. Braatz, B. V. and Hogan, K. B.(Eds) (1991). Sustainable rice productivity and methane reduction research plan. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Washington D.C., 61p.
13. Schütz, H. and Seiler, W. (1989). Methane flux measurements : methods and results; in *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere*, eds. Andreae, M. O. and Schimmel, D.S.: 209-228. John Wiley and Sons Ltd.
14. FAO and IAEA (1992). Manual on measurement of methane and nitrous oxide emissions from agriculture, IAEA-TECDOC-674, IAEA, 91p.
15. Schütz, H., Holzappel-Pschorn, A., Conrad, R.,

- Rennenberg, H. and Seiler, W. (1989). A 3-year continuous record on the influence of daytime, season, and the fertilizer treatment on methane emission rates from an Italian rice paddy. *J. Geophys. Res.* **94**(D) : 16405–16416.
16. Yagi, K., Tsuruta, H. and Minami, K. (1991). Manual of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O flux measuring. Res. Rep. Div. Environ. Planning, **7** : 143–158. National Institute of Agro-Environmental Sciences, Tsukuba, Japan.
17. Pearman, G. I., Etheridge, D., De Silva, F. and Fraser, P. J. (1986). Evidence of changing concentration of atmospheric CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> from air bubbles in Antarctic ice. *Nature*, **320** : 248–250.
18. Bouman, A. F. (1990). Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere; in *Soil and the greenhouse effect*, ed. Bouwman, A. F.: 61–127, John Wiley and Sons, Cichester.
19. Freney, J. R., Denmead, O.T., and Simpson, J. R. (1979). Nitrous oxide emission from soils at low moisture contents, *Soil Biol. Biochem.* **11** : 167–173.
20. Goodroad, L. L. and Keeney, D. R. (1984). Nitrous oxide production in aerobic soils under varying pH, temperature and water content. *Soil Biol. Biochem.* **16** : 39–43.
21. Duxbury, J. M., Bouldin, D. R., Terry, R. E. and Tate, R. L., III (1982). Emission of nitrous oxide from soils. *Nature*, **298** : 462–464.
22. Goodroad, L. L., Keeney, D. R. and Peterson, L. A. (1984). Nitrous oxide emissions from agricultural soils in Wisconsin. *J. Environ. Qual.*, **13** : 557–561.
23. Cochran, V. L., Elliott, L. F. and Papendick, R. I. (1981). Nitrous oxide emission from a fallow field fertilized with anhydrous ammonia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45** : 307–310.
24. Ryden, J. C. (1983). Denitrification loss from a grassland soil in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nitrate. *J. Soil Sci.*, **34** : 355–365.
25. Breitenbeck, C. A., Blackmer, A. M. and Bremner, J. M. (1980). Effects of different nitrogen fertilizers on emission of nitrous oxide from soil. *Geophys. Res. Lett.*, **7** : 85–88.
26. Slemr, F., Conrad, R. and Seiler, W. (1984). Nitrous oxide emissions from fertilized and unfertilized soils in a subtropical region (Andalusia, Spain). *J. Atmos. Chem.*, **1** : 159–169.
27. Mosier, A. R. and Mack, L. (1980). Gas chromatographic system for precise, rapid analysis of N<sub>2</sub>O. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **44** : 1121–1123.
28. 邵可聲 (1993). 稻田甲 烷排放通量與農業管理措施的關係, 農村生態環境 : 19–22, 中國.
29. Parkin, T. B., Meisinger, J. J., Chester, S. T., Starr, J. L. and Robinson, J.A. (1988). Evaluation of statistical estimation method for lognormally distributed variables. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **52** : 323–329.
30. Parkin, T. B., Chester, S. T. and Robinson, J. A. (1990). Calculating confidence intervals for the mean of lognormally distributed variables. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **54** : 321–326.
31. Hutchinson, G. L. and Mosier, A. R. (1981). Improved soil cover method for field measurements of nitrous oxide flux. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **45** : 311–316.