

챔버를 이용한 농작지로부터의 기체배출량 측정과 배출특성연구: 일산화질소 (NO)와 아질산가스 (N₂O)의 배출량산정

Measurements of Gases Emissions from Agricultural Soils and Their Characteristics with Chamber Technique: Emission of NO and N₂O

김 득 수

군산대학교 토목환경공학부 환경공학과 대기환경연구소
(2000년 10월 30일 접수, 2001년 2월 10일 채택)

Deug-Soo Kim

*Atmospheric Environmental Research, School of Civil & Environmental Engineering
Kunsan National University, Kunsan, Chonbuk 573-701*

(Received 30 October 2000; accepted 10 February 2001)

Abstract

During the growing season from June to August, 2000, the soil NO and N₂O fluxes were measured to elucidate characteristics of soil nitrogen emissions from different types of intensively managed agricultural soils at outskirts of Kunsan City, located in the western inland of Korea. Flux measurements were made using a closed chamber technique at two different agricultural fields; one was made from upland field, and the other from rice paddy field. The flux data from upland field were collected for both the green onion and soybean field. Concentrations of NO and N₂O inside a flux chamber at 15 minute sampling interval were measured to determine their soil emissions. Either polyethylene syringes or teflon air bags were used for gas samples of N₂O and NO. The analysis of NO and N₂O was made using a chemiluminescence NO analyzer and GC-ECD, respectively no later than few hours after sample collection at laboratory. The gas fluxes were varied more than one standard deviation around their means. Relatively high soil gas emissions occurred in the afternoon for both NO and N₂O. A sub-peak for N₂O emission was observed in the morning period, but not in the case of NO. NO emissions from rice paddy field were much less than those from upland site. It seems that water layer over the rice paddy field prevents gases from escaping from the soil surface covered with water during the irrigation and acts as a sink of these gases. The NO fluxes resulted from these field experiments were compared to those from grass soil and they were found to be much higher. Diurnal and daily variations of NO and N₂O emission were discussed and correlated with the effects of nitrogen fertilizer application on the increase of the level of soil nitrogen availability.

Key words : soil flux, flux chamber, NO and N₂O, flux measurement, natural emission

* Corresponding author
Tel : +82-(0)63-469-4764, E-mail : dskim@kunsan.ac.kr

1. 서 론

대류권내에 존재하는 질소산화물(NO_y)은 지구대기의 대기화학변화에 매우 중요한 역할을 한다. NO_y 는 NO_x (=NO와 NO_2 의 총칭), NO_3 , N_2O , HNO_3 등과 같이 질소성분이 포함된 화합물을 총칭한다. 이들 중 NO_x 는 대류권 하층에서 광화학 과정에 관여하여 탄화수소와 함께 오존(O_3)을 포함한 광화학 스모그를 발생시키는 역할을 한다. 아산화질소(N_2O)는 매우 안정한 기체로서 NO_x 처럼 대류권내에서 활발한 화학 반응에 관여하지는 않지만, 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2), 오존 등과 함께 지구온난화에 기여하는 온실기체로서 지구기후변화와 밀접하게 연관되어 있다. 이와 같이 NO, N_2O 는 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 인간 활동에 의한 배출 뿐 아니라 토양 등으로 인한 자연적 배출이 전체의 약 40%를 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(Yienger and Levy, 1995; Logan, 1983). NO와 N_2O 의 경우 자연배출은 주로 토양으로 기인하며, 토양 내에서 미생물이 관여하는 질화(nitrification)와 탈질화(denitrification)과정에 의해 발생, 지표 층을 통해 대기 중으로 배출되어 대류권의 대기화학변화와 지구온난화 등에 영향을 주고 있다(Warneck, 1988). 그들의 지표배출량의 변화는 토양의 환경인자인 토양온도, 토양의 수분함량, 이용가능질소함량(nitrogen availability), 토양 pH 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 토양의 물리·화학특성에 따라 배출특성이 결정되기 때문에 지구규모의 지표배출을 추정하기 위해서는 지역이나 기후특성, 그리고 토지이용 특성 등에 따른 다양한 토양환경에서의 배출특성과 분포를 이해해야 하는 어려움이 있다. 이와 함께 농작물 증산을 위하여 질소성분이 포함된(암모니아, 질소 비료 등) 비료사용이 일반화되고있는 농경지를 통해 대기 중으로 배출되는 질

소산화물의 배출량이 다른 형태의 자연토양으로부터의 배출보다 지구규모 배출에 기여하는 바가 매우 크게 나타날 수 있기 때문에 농경지로부터의 지표배출이 빈번히 조사되었으며, 일반 토양에서 보다 매우 많은 양의 질소산화물이 배출되는 것으로 밝혀지고 있지만(Ormecci, 1999; Roelle *et al.*, 1999; Tsuruta *et al.*, 1997), 국내에서는 이와 같은 목적을 위한 토양배출 기체의 측정방법 개발이나 배출원 산출을 위한 기존연구 등이 상대적으로 매우 미약한 실정이다(김득수, 1997). 지역의 대기환경변화를 비교적 정확히 이해하고 예측하기 위해서는 대기화학적으로 중요한 역할을 하며 토양으로부터 배출되는 기체의 배출변화를 이해하고, 그에 대한 불확실성을 줄여야 한다. 그러기 위해서는 신뢰할 수 있는 방법들에 의한 측정결과들이 모아져서, 이들 측정결과를 이용한 자료의 축적과 자료분석이 절실히 요구된다. 이번 연구의 궁극적인 목적은 국내에 적합한 대기화학모형 개발과 대기환경 변화에 대한 연구를 위해 필수적인 양질의 NO, N_2O 토양배출 자료를 산출하기 위한 기본 측정·분석시스템을 구성하고, 장래의 지속적 연구와 신뢰할 수 있는 측정결과를 산출을 뒷받침하기 위해 구성된 시스템을 이용하여 주요 농경지로부터 NO와 N_2O 의 토양배출량을 측정하고, 이들 기체배출량의 변화와 배출토양의 물리·화학적 특성과의 관계를 조사하는 것이다. 연구를 통한 결과들은 국내의 광화학산화물 생성과 관련되어 NO의 농경지토양으로부터의 배출과 온실기체의 자연배출규모에 기여하는 N_2O 배출기여의 중요성을 인식하고, 국내에서 배출되고 있는 이들 주요 질소산화물의 정확한 산출을 위한 연구와 대기화학모형을 개발하는 데 있어 모형의 성능향상에 기여할 수 있을 것이다.

2. 연구방법

2.1 조사지점

배출측정 조사지점은 파와 콩을 실제로 재배하고 있는 군산대 인근 신관리의 밭(upland field)과 익산 호남농업시험장에서 관리하고 있는 논으로 선정하였다. 밭의 경우는 과거에는 논으로 사용되었으나 약 5년 전부터 밭으로 사용하고 있으며, 현재는 80여 평($2,640 \text{ m}^2$)의 면적에 500평($1,650 \text{ m}^2$)에는 파

를, 300평 (990 m²)에는 콩을 5월 하순경에 파종하여 이웃해서 경작 중에 있다. 논은의 경우는 메탄배출에 관한 연구를 목적으로 호남농업시험장에서 관리하고 있으며 실제 농사방법에 의해 벼를 재배하면서 메탄배출량도 함께 측정하고 있다. 이상과 같이 선정된 밭과 논 토양으로부터 NO와 N₂O 배출량을 2000년 6월 1일부터 8월 12일 사이 매일 5일 간 오전 8시 전 후부터 저녁 6시까지 매 시간 간격으로 연속 측정하였다. 밭에서의 배출측정은 대파와 콩을 경작하는 구역에서 각각 동시에 이루어 졌으며, NO와 N₂O의 배출 결과를 비교하기 위해 파밭에서는 챔버 2개를 1m 내에 이웃해 설치하여 NO, N₂O를 동시에 측정하였으나, 콩밭에서는 N₂O의 배출량만을 측정하였다. 배출측정이 수행되기 2주전 대상 밭 중 파밭에 약 2kg의 계분을 섞은 퇴비를 시비하였으며, 그 후에 8월 10일 질소질이 주성분인 비료를 모든 밭에 시비한 것으로 확인되었으나 사용량은 알 수 없었다. 측정은 밭의 경우를 보다 집중적으로 하여 이루어졌으며, 논에서는 측정실험 이전인 5월 중 1일을 택하여 사전 실험적 측정이 1회 있었고, 연구기간 중에는 6월 29일과 30일 2일 동안 측정이 이루어 졌다. 측정대상지점은 군산과 익산의 도심 중심으로부터 수 km 이상 떨어져 있어 지역 오염원으로 인한 영향은 적을 것으로 사료되는 지점에 위치하고 있다.

2.2 측정방법과 토양배출량 산출

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 폐쇄형 챔버 (closed flux chamber)를 사용하여 NO와 N₂O의 대상 농경지 표면으로부터의 배출 (emission 또는 flux)을 조사하였다. 챔버에 의한 토양배출측정은 미국 북동부지역 및 남미 그리고 아시아지역의 지표 배출량 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 방법

과의 상호비교실험연구 결과에 의하면 일정 오차 범위 내에서 측정결과가 잘 일치하는 것으로 보고 되었다 (Parrish *et al.*, 1987).

밭에서 배출량 측정이 이루어진 날에는 측정된 배출량과의 관계를 조사하기 위하여 측정지점에서 약 10 cm 깊이의 토양시료를 채취하였다. 총 14개의 토양시료가 채취되었으며 토양의 pH, 토양수분량, 전기전도도 (EC), 유기물함량, 인산, 총질소, 주요 양이온과 NO₃-N, NH₄-N를 토양화학분석법에 따라 분석하였다. 한편, 논 토양의 경우는 호남농업시험소의 분석 결과를 이용하였다. 기체배출량을 위해 사용된 폐쇄형 챔버는 그림 1에 제시되었다. 원통형의 몸체에 내부 공기를 고르게 혼합시키기 위하여 구동 fan을 달고, 측정시에 챔버 설치에 따른 지표상태의 변화가 기체배출에 미칠 수 있는 영향을 가능한 최소화하기 위하여 분리된 챔버의 밑 부분 (collar)을 측정지점에 15 cm 정도 깊이로 조심스럽게 삽입하고, 챔버 설치로 인한 변화가 회복될 즈음인 1시간 정도 후에 챔버의 본체를 밑면과 연결한 후에 일정한 시간 간격에 따라 시료를 채취하였다.

배출측정용 챔버로부터 첫 번째 시료채취 (t₀) 후에 밭에서는 15분 (t₁₅), 관개용수로 인해 (flood condition) 비교적 표면배출이 억제될 것으로 예상된 논은의 경우는 30분 (t₃₀) 후에 두 번째 시료를 주사기 또는 테프론 주머니 (teflon air bag)에 채취하여 NO농도는 화학발광법에 의한 NO분석장치 (TECO42)에 의해, N₂O는 기체 크로마토그래피 (GC-ECD)에 의해 각각 분석하였다. NO 분석의 경우 교정장치 (TECO 142 multi-gas calibrator)를 이용하여 시료분석 전에 분석기를 교정하였으며, 분석기 교정을 위한 표준기체시료는 45.5 ppm NO (한국표준과학연구원, HK-00351)가 교정장치에 의해 희석되어 사용되었다. N₂O분석을 위해서 전자포획검출기 (ECD)를 장착한 GC (Hewlett Packard 5890 series)에 일정량의 시료주입을 위한 시료주입밸브 (Valco 6 port manual valve)를 설치하였으며, 운반기체로는 P₅ 혼합 (Ar: 95% + CH₄: 5%)기체와 N₂O분리를 위해 molecular sieve (60/80 mesh, 180 cm) 컬럼을 사용하였다.

분석된 기체농도결과는 다음 (1)식에 적용하여 주어진 시간에서의 지표배출량을 산출하는 데 사용되었다 (Denmead, 1994).

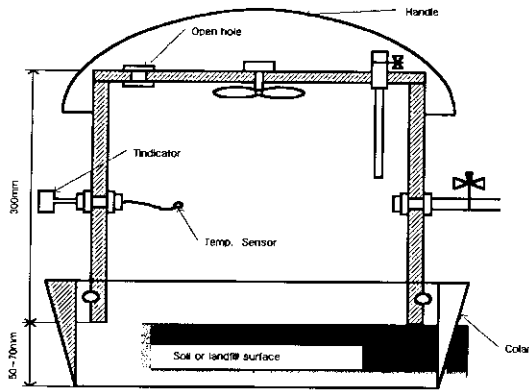


Fig. 1. A schematic diagram of a closed flux chamber for N₂O flux measurement.

$$J_{NO \text{ or } N_2O} = \rho \cdot V/A \cdot \Delta C/\Delta t \cdot 273/(T+273) \quad (1)$$

여기서, $J_{NO \text{ or } N_2O}$ 는 NO 또는 N₂O배출량, ρ 는 기체 밀도, V는 챔버의 내부부피, A는 밀면적, $\Delta C/\Delta t$ 는 t_0 와 t_{15} 또는 t_{30} 사이의 배출기체농도의 변화량, 그리고 T는 측정시간 동안의 챔버 내부의 평균온도이다. 이와 같은 방법으로 분석되고 산출된 NO와 N₂O의 토양배출량이 측정된 시간의 평균배출량으로 사용되었다.

3. 결과 및 논의

3.1 시료채취를 위한 예비실험과 토양의 특성

챔버를 이용한 지표 배출량 측정실험의 적절성을 조사하기 위하여 챔버를 측정지점에 설치한 후에 챔버 내 배출기체의 시간에 따른 농도변화가 실제로 지표로부터의 기체배출과정을 따르는 가를 검토하는 실험을 하였다. 폐쇄형 챔버의 경우 이론적으로는 챔버 내의 시간에 따른 기체농도 변화의 일반적인 경향은 폐쇄형 챔버의 물리적 특성에 따라 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 실제 측정 시의 시료채취 간격을 결정하고, 실험의 적절

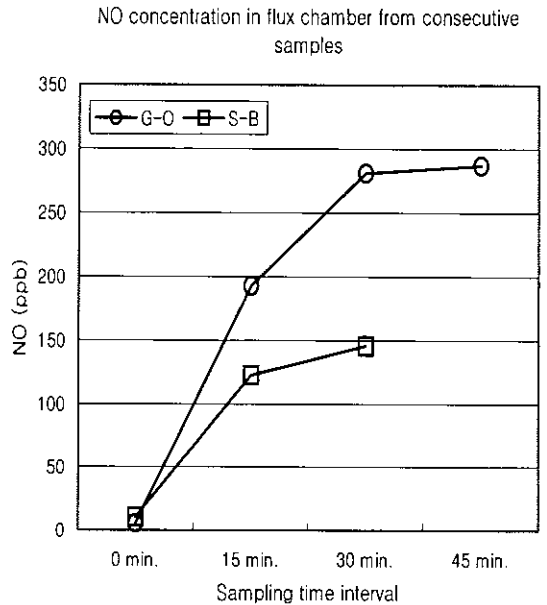


Fig. 2. Increase in NO concentrations in chamber with sample time interval at upland soils.

성을 판단하기 위하여, 측정지점에 챔버를 설치한 직후부터 약 45분간 15분 간격의 시료채취와 분석으로부터 챔버 내의 기체농도가 시간에 따라 증가하며, 최종적으로는 평형상태에 도달하는가 하는 검증실험이 행하여 졌다. 실제 실험 시와 같은 방법으로 측정조사지점에서 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 이후부터 급히 감소하여 평형상태로 접근함을 보이고 있다. 이러한 현상은 지표배출이 있는 지점에 챔버 설치 직후 기체농도가 상대적으로 낮은 챔버 내부로 배출이 급격히 이루어지고, 어느 정도 배출이 이루어지면 그로 인해 챔버 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.

산출된 배출량과 토양의 물리·화학특성 인자와

의 상관관계를 조사하기 위하여 동일한 측정기간 동안 파밭과 콩밭에서 모두 14번의 토양시료가 배출측정이 수행된 곳에서 채취되었다. 토양분석법에 따라 토양내 무기성분과 유기성분, pH, 수분함량 등의 주요인자가 분석되었으며, 그 결과를 측정이 수행된 논 토양의 토양특성과 함께 요약하여 표 1에 제시하였다. 일반적으로 유기질(OM)의 양은 논(2.49%)가 밭의 경우(2.13~2.28%) 보다 약간 높게 나타났지만, 커다란 차이는 보이지 않았다. 인산의 경우 밭 토양이 논에서 보다 한 차수 정도 높게 나타났다. 그러나 총 질소(T-N)의 경우 논 토양(2,100 ppm)이 밭(1,026~1,063 ppm)에서 보다 약 2 배정도 높게 나타났으며, 이는 논에 사용되는 비료(질소질 또는 암모니아질)의 양이 상대적으로 많고 논농사에 이용되는 물에 용해되어있던 질소성분은 논 토양으로 침투, 누적되어 나타난 것으로 생각될 수 있다. 평균 pH의 경우는 논 토양의 경우 pH 6.98로 거의 중성이었으나, 밭 토양의 경우 pH 4.87~

5.55로 산성을 띄었다. 한편 파밭의 경우 8월 9일 시비를 한 다음 날부터 토양 내의 NH₄-N, NO₃-N의 양이 이전의 수준에 비해 한 차수이상 증가함을 보였고, 약 사흘 후에 이전 수준으로 감소했음을 알 수 있었으며, 콩밭의 경우는 파밭의 경우와는 다른 변화 양상을 보여서 시비 직후에는 거의 변화가 없었으나 사흘 후에 커다란 증가를 보였다. 한편, 밭 토양의 총 질소의 양은 파밭과 콩밭에서 유사한 수준이었으나 총 질소에서 차지하는 NH₄-N과 NO₃-N의 비율이 재배된 작물에 따라 차이가 크게 나타났다. 파를 재배하는 토양에서 (NH₄-N+NO₃-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 NO₃-N의 형태로 더 많이 존재함을 알 수 있었다. 그림 3은 토양의 분석된 물리·화학인자들의 평균을 각 토양채취 지점에 따라 도시한 것으로 밭

Table 1. Summary of chemical characteristics for soils sampled from green onion, soybean and rice paddy field.

Green-onion field (Kunsan)								(cmol/kg)				
Date	pH	EC(μs/cm)	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	OM (%)	P ₂ O ₅	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	w (%)
06/01	4.83	58.2	690	10.5	34.1	2.16	1051	2.08	0.60	0.71	0.25	16.0
06/03	5.19	196.0	970	54.9	134.0	2.59	1110	3.72	1.30	1.45	0.45	17.0
06/06	4.84	104.0	910	12.9	86.4	2.13	852	2.91	0.87	0.79	0.26	15.0
07/19	4.92	66.6	1020	14.0	57.2	2.48	1106	2.62	0.70	0.74	0.24	21.0
08/10	5.02	54.1	1400	316.4	32.2	2.13	1087	3.30	1.19	1.79	0.42	9.0
08/11	4.44	43.7	1130	174.5	405.3	2.11	1071	2.95	0.96	0.28	0.34	8.0
08/12	4.87	86.2	1060	7.4	58.6	2.33	1010	3.13	0.86	0.75	0.35	9.0
mean	4.87	87.0	1026	84.4	115.4	2.28	1041	2.96	0.93	0.93	0.33	13.6
sd	0.23	52.2	217	118.5	132.5	0.19	90	0.52	0.25	0.51	0.08	5.0

Soybean field (Kunsan)								(cmol/kg)				
Date	pH	EC(μs/cm)	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	OM (%)	P ₂ O ₅	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	w (%)
06/01	6.28	34.4	1040	3.4	13.4	1.34	58	7.21	2.25	0.46	0.41	19.0
06/03	6.29	35.1	1010	4.5	14.4	1.61	86	6.18	1.80	0.62	0.39	15.0
06/06	5.55	51.1	830	12.7	19.9	2.11	202	5.54	1.19	0.64	0.35	11.0
07/19	5.42	33.4	930	6.1	164.2	2.16	181	5.07	1.38	0.61	0.29	21.0
08/10	5.41	29.6	1310	8.6	16.6	2.53	964	2.99	0.73	0.64	0.24	9.0
08/11	5.46	44.6	1260	14.2	22.3	2.91	950	3.57	0.89	0.68	0.27	10.0
08/12	4.44	35.1	1060	102.0	296.9	2.22	970	2.88	0.92	1.22	0.37	11.0
mean	5.55	37.6	1063	21.6	78.2	2.13	487	4.78	1.31	0.70	0.33	13.7
sd	0.63	7.5	171	35.7	110.9	0.53	446	1.67	0.55	0.24	0.06	4.7

Rice paddy field (Iksan)								(cmol/kg)				
Date	pH	EC(μs/cm)	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	OM (%)	P ₂ O ₅	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	w (%)
mean	6.98	604	2100			2.49	76.7	6.42	2.98	0.28	1.37	

* Concentrations of T-N, NH₄-N, NO₃-N, P₂O₅ are expressed in ppm.

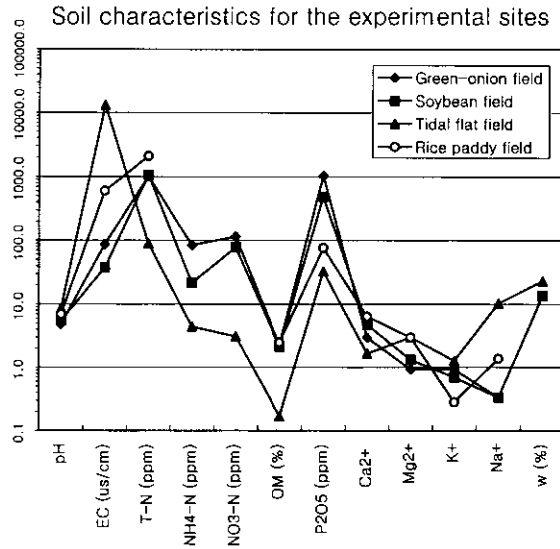


Fig. 3. Soil characteristics for the experimental sites (upland, rice paddy, and tidal flat soils).

토양의 경우 화학특성이 거의 유사하였으나 논 토양과는 구별될 수 있었고, 비교를 위해 조사된 서해안 갯벌토양의 경우도 내륙의 논과 밭 토양특성과 명확히 구분될 수 있었다.

3.2 NO와 N₂O의 토양배출량

서로 다른 토양환경에서 측정된 N₂O와 NO의 배출량과 측정된 토양의 수분함량, pH, 그리고 챔버 내부의 평균온도를 표 2에 나타내었다. N₂O의 토양배출량의 변화를 보면 같은 밭 토양 내에서도 파밭에서의 배출이 평균 66.9 ngN/m²/s(배출범위; 28.2~127.2 ngN/m²/s)로 콩밭에서의 평균배출량인 48.0 ngN/m²/s(배출범위; 9.5~159.6 ngN/m²/s) 보다 우세하였다. NO의 토양배출의 경우는 파밭에서만 측정되었기 때문에 재배작물에 따른 차이를 비교할 수 없었으며, 동일지점에서 측정된 N₂O배출량과 비교해 보면 파밭에서의 평균 배출량이 82.1 ngN/m²/s(배출범위; 5.5~299.2 ngN/m²/s)로 N₂O배출 보다 높은 것으로 나타났다. 한편, 논에서 측정된 NO와 N₂O의 평균배출량은 각각 0.76과 15.3 ngN/m²/s로 밭 토양에서의 배출에 비해 매우 미미하였으며, NO 시간별 배출의 경우에는 배출량이 음의 값을 기록하는 지표침적의 경우도 나타났으며, 논에서는 물이 담겨있는 상태에서 기체배출을 측정하였기 때문

로 수층을 통해 대기로 배출할 만큼 충분한 NO의 배출이 없었고, 역으로 대기 중의 NO가 수표면으로 침적하는 경우가 때때로 발생된 것으로 사료된다. 한편, 그림 4는 밭에서 배출된 NO와 N₂O의 토양배출량의 일별 변화량을 도시한 것이다. 측정이 시작되기 2주전에 파밭에는 약 2kg의 계분이 포함된 비료가 시비된 것으로 보고되었다. 계분이 시비된 파밭의 경우 NO와 N₂O배출이 모두 측정되었고, 측정초기인 6월부터 7월까지는 N₂O의 토양배출(51.1~127.2 ngN/m²/s)이 NO의 배출(5.5~50.4 ngN/m²/s)보다 약 2배 가까이 높게 나타나고 있는 것이 관측되었다. 그러나 8월 측정이 수행되기 하루 전인 8월 9일 질소질 비료가 파밭과 콩밭에 함께 시비되었고, 그 결과 8월 10일 이후의 측정 결과부터는 그 양상이 매우 다르게 나타났다. 질소질 비료의 시비 후 파밭에서는 N₂O의 배출(28.2~50.8 ngN/m²/s)이 6월과 7월에 비해 조금 낮아진 반면에 NO배출량(125.6~299.2 ngN/m²/s)은 측정초기의 NO배출 보다 현저하게 증가(약 5배 이상)하여 시비 직후에는 같은 기간 N₂O배출 보다 훨씬 높은 수준으로 배출됨을 보였다. 전반적으로 비료사용 시기와 관련된 N₂O배출의 경우는 NO배출변화와는 달리 파밭과 콩밭의 경우 모두 비료사용 전인 8월 전의 측정결과와 비교해서 조금 낮거나 거의 비슷한 수준으로

Table 2. Daily averaged NO and N₂O soil flux summary for the upland and rice paddy field.

Green-onion field									
Date	Moisture (%)	Soil pH	Chamber temp. (°C)	N ₂ O flux (ng-N/m ² /s)			NO flux (ng-N/m ² /s)		
				Mean	Sd	Data (N)	Mean	Sd	Data (N)
6/ 1/00	16	4.83	33.1	51.06	47.59	4	16.91	6.09	3
6/ 3/00	17	5.19	32.5	127.15	51.85	6	5.49	6.69	9
6/ 6/00	15	4.84	38.2	70.24	38.19	8	14.01	17.22	9
7/19/00	21	4.92	35.8	108.59	56.58	5	19.24	6.04	8
7/20/00	NSS	NSS	37.9	71.88	51.54	7	30.09	24.80	8
7/21/00	NSS	NSS	37.0	60.71	65.31	8	50.40	24.45	8
8/10/00	9	5.02	43.6	33.78	13.34	5	299.23	97.19	8
8/11/00	8	4.44	40.6	28.17	28.67	6	178.79	30.63	8
8/12/00	9	4.87	42.2	50.81	20.83	7	125.55	18.56	8
mean	14	4.87	37.9	66.93			82.19		
sd	5	0.23	3.8	32.69			100.50		

Soybean field									
Date	Moisture (%)	Soil pH	Chamber temp. (°C)	N ₂ O flux (ng-N/m ² /s)			NO flux (ng-N/m ² /s)		
				Mean	Sd	Data (N)	Mean	Sd	Data (N)
6/ 1/00	19	6.28	30.5	16.46		1	NM		
6/ 3/00	15	6.29	32.5	159.62	157.33	6	NM		
6/ 6/00	11	5.55	34.9	51.39	38.18	9	NM		
7/19/00	21	5.42	36.1	NDA	NDA	NDA	NM		
7/20/00	NSS	NSS	37.8	20.91	9.82	4	NM		
7/21/00	NSS	NSS	35.7	9.45	11.38	6	NM		
8/10/00	9	5.41	44.2	46.33	18.01	8	NM		
8/11/00	10	5.46	42.2	34.02	24.58	7	NM		
8/12/00	11	4.44	44.1	45.59	44.22	5	NM		
mean	14	5.55	37.5	47.97					
sd	5	0.63	5.0	47.64					

Rice paddy field									
Date	Moisture (%)	Soil pH	Chamber temp. (°C)	N ₂ O flux (ng-N/m ² /s)			NO flux (ng-N/m ² /s)		
				Mean	Sd	Data (N)	Mean	Sd	Data (N)
6/29/00	NSS	NSS	20	8.54	0.04	3	0.22	0.19	5
6/30/00	NSS	NSS	19.6	22.10	15.20	6	1.29	1.41	7

* Flux experiment was conducted under flood rice paddy field condition. NSS = No soil sample, NDA = No data available, NM = Not measured

커다란 변화는 없었다. 이상의 측정결과는 사용된 비료의 종류와 사용시기에 따른 토양 내 질소량의 변화와 지표배출기구(mechanism)와 관련이 있기 때문에 사료된다. 비료사용으로 인하여 시비 직후 토양 내 질소의 양이 현저히 증가되어-이러한 가설은 표 1에서 보여지듯이 비료사용 직후인 8월 10일 이후의 토양시료 분석결과 T-N과 NH₄-N, NO₃-N의 양이 수백 ppm 이상 증가한 것으로 설명될 수 있을 것이다.- 토양 내의 미생물학적 과정을 통한 NO의 지표배출이 현저히 증가되었기 때문으

로 사료된다. 반면에 N₂O의 배출이 전 보다 낮거나 비슷한 규모로 측정된 것은 시비 직후 토양에 용해된 질소성분이 탈질화과정을 거치는 동안 NO의 형태로 먼저 단기간(2~3일) 내에 급격히 배출되었기 때문으로 생각되며, 그후 N₂O로의 전환은 상대적으로 이미 제한된 토양질소 양으로 인하여 지표를 통해 서서히 배출되어 시비 후 약 수주 정도까지도 N₂O의 지속적인 배출이 나타나 비료사용 직후 수 일동안을 제외하고는 일반적으로 NO배출보다 높게 나타나는 것으로 생각될 수 있다. 측정초기의 파발

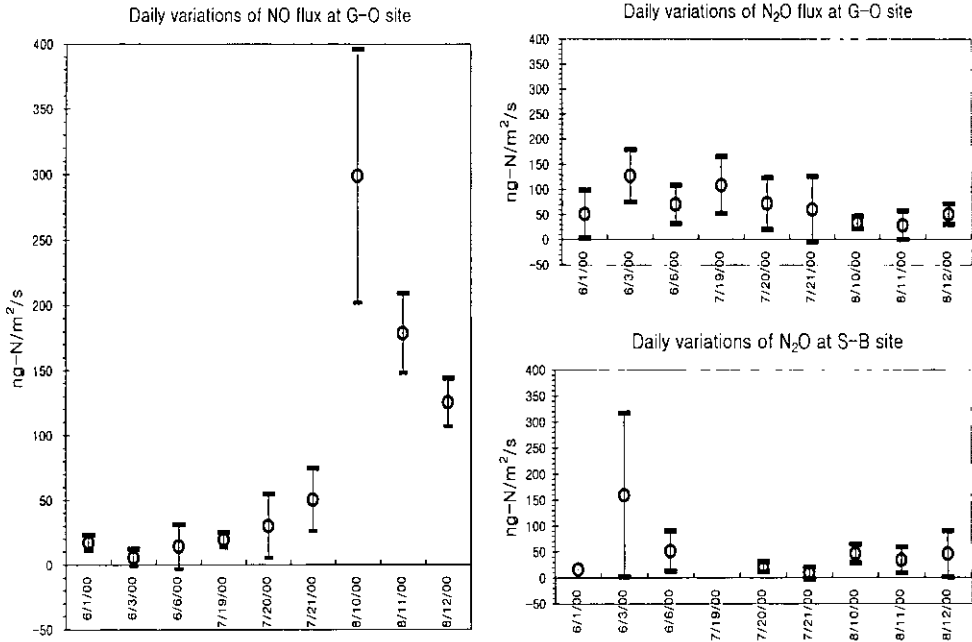


Fig. 4. Daily variations of NO and N₂O fluxes from upland sites (G-O; green onion, S-B; soybean site).

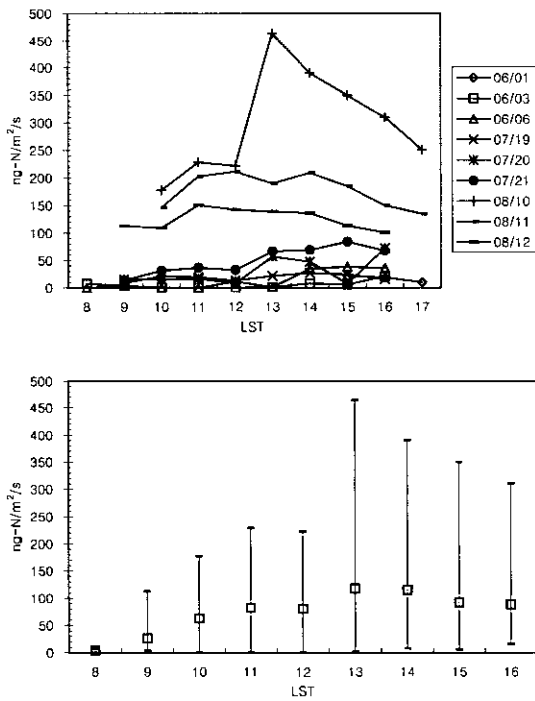


Fig. 5. Diurnal variations of NO flux at green onion site.

에서의 배출량 측정결과에서 N₂O의 배출이 NO보다 상대적으로 높게 나타났던 것도 약 10일전 있었던 시비로 인한 영향으로 상대적으로 오랜 기간 동안 지속되는 N₂O의 배출로 인한 것으로 사료된다.

지구규모에서의 질소산화물의 배출에는 토양으로부터 NO와 N₂O의 배출이 많은 부분 기여하고 있고, 주로 토양 내의 미생물학적과정 (microbiological process)에 의해 배출됨으로 인하여 하루 중 시간에 따른 배출량 변화가 토양온도의 변화와 관련되어 있음이 보고되었다. 일반적으로 시간에 따른 토양배출의 변화를 보면 해 뜬 직후부터 토양온도의 증가와 관련하여 배출량이 증가하기 시작하고 한 두 시간 후에 부 정점 (sub-peak)에 이르거나 토양온도가 거의 최고를 기록할 때인 오후 1~2시경에 가장 높은 배출을 보이는 경향이 있으며, 이러한 결과는 토양배출이 주로 토양내의 미생물의 활동과 관련되어 있기 때문으로 생각된다. 미생물의 활동은 토양온도, 습도 등 태양으로 인한 지표 에너지 흡수정도와 밀접한 관계가 있으며, 그림 5는 파밭에서 배출된 NO배출량의 하루 중 시간변화 경향과 평균변화경향을 나타낸 것으로 앞에서 설명한 바와 같이 오전

에 지표면이 충분히 가열되어 토양온도가 증가하기 시작할 무렵부터 NO배출량의 증가를 보이며 오후 1시경 가장 높은 배출을 나타낸 이후 서서히 감소하는 전형적인 변화 경향을 보였다. 한편, 측정일 별 시간변화 경향에서는 비료사용 이후인 8월 10일에서 12일 까지 3일 동안의 NO지표배출이 다른 날 측정결과에 비해 상당히 높게 나타남을 알 수 있었고, 또한 해 뜬 후 점차적으로 증가하면서 오후에 최대배출을 보이는 것이 관측되어 측정일 각각의 경우도 일반적인 일 변화경향을 보임을 알 수 있었다.

3. 결론 및 제의

서로 다른 토양환경에서의 NO와 N₂O의 기체 배출을 폐쇄형 챔버를 이용하여 토양으로부터의 배출이 심할 것으로 예상되고 작물의 성장이 왕성한 여름철(6월, 7월, 8월)에 파와 콩, 벼를 실제로 경작하는 호남지방의 밭과 논에서 수행하였으며, 밭 토양에서의 배출량 측정 결과는 그 동안 국내에서 보고된 초지 (grass soil)형태의 지표(NO토양배출의 경우 0.01~5.62 ngN/m²/s, 김득수, 1997)에서의 배출량 보다 1~2차수 높게 나타났다. 그러나, 논에서의 측정 결과는 밭에서의 배출량에 비해 현저히 낮았으며, 이와 같은 결과는 측정시 논이 지면이 관개용수에 잠겨있었기 때문으로 사료될 수 있었다. 따라서 논에서의 질소산화물의 배출량 측정은 논에 관개용수가 채워지기 전과, 채워진 상태에서, 그리고 이 후에 관개용수가 빠진 상태의 논 표면에서의 배출량을 측정하여 배출규모를 결정하여야 할 것이며, 그 특성과 변화경향을 이해해야 할 것이다.

배출량의 하루 중 변화는 뚜렷한 일 변화 경향을 보였으며, 주요 영향인자들 중에서 토양내의 이용 가능한 질소(nitrogen availability)의 양에 영향을 미치는 비료의 시비행위에 따라 NO와 N₂O기체배출의 양이 매우 민감하게 반응함을 알 수 있었다. 특히, NO배출의 경우, N₂O배출과는 달리 시비 후 바로 그 영향이 나타나 즉각적인 배출량 증가가 측정 결과 나타났으며, N₂O의 경우는 상대적으로 적은 양의 배출이 서서히 장기간 지속되는 것으로 나타나서 토양발생기구가 같은 탈질화(denitrification)과정의 경우에도 진행속도의 차이가 있음을 알 수 있었다. 이상에서와 같이 질소산화물의 농경지토양에

서의 배출량은 자연토양에 비해 매우 높았으며, 비료사용이 증가 될수록 배출규모는 심각하게 증가되어 지구대기의 대기화학변화에 지대한 영향을 미칠 수 있어 그 변화로 인한 지구환경에 위협적인 요소로 작용할 수 있을 것이다. 따라서, 변화로 인한 영향을 정확히 예측하고 평가하여 그로 인한 피해를 줄이고, 장래 예상되는 환경변화에 대처하기 위해서는 측정의 어려움과 이용 가능한 자료의 빈곤으로 인하여 아직도 많은 불확실성(uncertainties)을 내포하고 있는 질소산화물의 토양배출특성을 보다 정확히 추정하여 토양으로부터의 미량기체의 배출기구(mechanism)를 이해하기 위한 지속적이고 계획된 토양배출측정이 전 지구규모의 지역, 토양, 지표 식생 상태에 따라 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었습니다(과제번호: KRF-99-041-D00446 D6203). 연구를 지원해 주신 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다. 측정기간 중 시료채취를 위해 함께 수고해 준 대기환경연구실의 연구조원들과 토양시료 분석과 학문적 토의를 통하여 결과 분석에도 도움을 주신 호남농업시험장의 이경보 박사님께도 감사를 드립니다.

참고 문헌

김득수(1997) 질소산화물의 토양배출량 추정과 지구환경에 미치는 대기화학적 특성연구, 한국대기보전학회지, 13(6), 451-461.

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.

Denmead, O.T. (1994) Measuring fluxes of CH₄ and N₂O between agricultural systems and the atmosphere, "CH₄ and N₂O: Global Emissions and Controls from Rice Fields and Other Agricultural and Industrial Sources", NIAES, 1994, pp. 209-234.

Kaplan, W.A. *et al.* (1988) Emission of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system, J. Geophys. Res., 93, 1,389-1,395.

Kim, D.S., V.P. Aneja, and W.P. Robarge (1994) charac-

- terization of nitrogen oxide fluxes from 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.
- Logan, J.A. (1983) Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,785-10,807.
- Ormecci, B., S.L. Sanin, and J.J. Pierce (1999) Laboratory Study of NO flux from agricultural soil: Effects of soil moisture, pH, and temperature, *J. Geophys. Res.*, 104, 1621-1629.
- Parrish, D.D., E.J. Williams, D.W. Fafey, S.C. Lin, 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.
- Roelle, P., V.P. Aneja, J.O. Connor, W. Robarge, D.-S. Kim, and J.S. Levine (1999) Measurement of nitrogen oxide emissions from 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 field in Japan, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 49, 51-58.
- Warneck, P. (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press. Inc., New York. p.757, 1988.
- Watanabe, T., T. Osada, M. Yoh, and H. Tsuruta (1997) N₂O and NO emissions grassland soils after the application of cattle and swine excreta, *Nutrient Cycling Agroecosystems*, 49, 35-39.
- 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, 2,173-2,179.
- Yienger, J.J. and H. Levy (1995) Empirical model of global soilbiogenic NOX emissions. *J. Geophys. Res.*, 100, 11,447-11,464.