

밭 토양으로부터 아질산(N_2O)기체의 배출량 측정과 배출특성

N_2O Emissions from Agricultural Soils and Their Characteristics

김 득 수* · 오 진 만

군산대학교 토폭환경공학부 환경공학전공 대기환경연구실

(2003년 4월 30일 접수, 2003년 8월 28일 채택)

Deug-Soo Kim* and Jin Man Oh

Atmospheric Environmental Research, School of Civil & Environmental Engineering,
Kunsan National University, San 87, Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

(Received 30 April 2003, accepted 28 August 2003)

Abstract

A closed chamber system was used for measuring N_2O fluxes from an agriculturally managed upland soil in Kunsan during the growing season from May to July 2002. It is known that soil is one dominant source of atmospheric N_2O , contributing to about 57% (9 Tg y^{-1}) of the total annual global emission. Hence, its increasing emissions and concentrations are largely associated with agricultural activities. In order to elucidate characteristics of soil nitrogen emissions from intensively managed agricultural soils and to understand the roles of soil parameters (soil moisture, soil pH, soil temperature, and soil nitrogen) in the gas emission, N_2O soil emissions were measured at every hour during the experimental period (21 days). Soil N_2O fluxes were calculated based on changes of N_2O concentrations measured inside a closed chamber at every hour. The analysis of N_2O was made by using a Gas Chromatography (equipped with Electron Capture Detector). Soil parameters at sampling plots were also analyzed. Monthly averaged N_2O fluxes during May, June, and July were 0.14, 0.05, and $0.13 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectively. Soil temperature and soil pH did not significantly vary over the experimental period; soil temperatures ranged from $12 \sim 25^\circ\text{C}$, and soil pH ranged $4.56 \sim 4.75$. However, soil moisture varied significantly from 32% to 56% in WFPS. Relationships between soil parameters and N_2O fluxes exhibited positive linear relationships. Strong positive correlation ($R^2 = 0.57$, $P < 0.0001$) was found between N_2O flux and soil moisture. It suggests that soil moisture has affected strongly soil N_2O emissions during the experimental periods, while other parameters have remained relatively at constant levels. N_2O flux from agricultural soils was significant and should be taken account for the national emission inventory.

Key words : Soil flux, N_2O , Closed flux chamber, Natural biogenic emission

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

1. 서 론

온실기체를 포함한 기타 대기오염물질들(NO_x , SO_x , O_3 등)의 농도증가에 따른 대기질의 변화는 직·간접적으로 인간의 활동 및 건강에 많은 영향을 미치고 있다. 대표적인 온실기체인 CO_2 농도의 경우, 산업혁명 전과 비교하여 90년대 말 현재 약 30% 정도 증가하였으며, CH_4 , N_2O 는 각각 145%, 15% 증가하였다(Mosier, 1998). 이 중 N_2O 의 경우, 지구온난화에 차지하는 비율이 과거 약 5~6% 정도이지만, 해마다 0.2~0.3% (0.8 ppbv/yr)의 증가율을 보이고 있어, 현재 지구온난화 기여율은 이보다 좀더 높은 약 10% 정도 차지하는 것으로 추정되고 있다(Mummey *et al.* 2000). N_2O 의 온실효과 기여율은 CO_2 보다 약 320배 정도 되는 것으로 알려져 있으며, 대기 내 N_2O 의 증가는 주로 농작물 재배를 위해 사용된 유기질 소 비료에 기인된 것으로 여겨지고 있다(Guilbault and Matthias, 1998). N_2O 는 대기내에서 매우 안정한 기체로서 그 체류시간은 약 120년 정도로, 성층권 내로 유입되어 광화학 반응을 거쳐 NO 를 생성, 성층권 내 오존을 파괴한다. 이때 성층권 오존량의 감소로 인하여 UV-A, UV-B등의 파장이 대류권으로 유입되어, 결국 인간 및 생태계에도 위험을 가할 수 있다(van Bochove *et al.*, 1998).

일반적으로, N_2O 의 전 지구적인 배출량을 살펴보면, 전체 중 약 57% 이상이 토양에서 주로 질산화(nitrification)와 탈질화(denitrification)과정을 통해 배출되는 것으로 보고되고 있다. 농경지에서 N_2O 배출량은 농작물 재배방법이나(van der Weerden *et al.*, 1999; Mosier, 1998;) 토양 pH, 수분, 온도, 무기질 소의 함량(NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) 그리고 토양에서 탄소가 무기화 될 수 있는 양에 의해 그 변화가 심해 측정자료 해석에 어려움을 주고 있다(Stange *et al.*, 2000).

본 연구의 목적은 비료사용이 활발한 농경지(논과 밭)에서 N_2O 배출량을 측정 분석하고, N_2O 배출량에 영향을 주는 토양환경인자(물리·화학인자)들과의 상호 관계를 조사하는 것이다. 또한, 조사결과로 산출된 N_2O flux를 정량화하고, 해당 농경지 토양환경인자의 상호 연관성을 이해함으로서 국내 N_2O 배출량 산정에 기초자료로서 활용하기 위함이다. 토

양으로부터 배출되는 N_2O flux 측정과 분석을 위해 플럭스챔버(flux chamber)를 이용한 시스템을 구성 하였으며(김득수, 2001, 2000), 챔버시스템에 의해 채취된 시료를 분석하고, 동시에 주요 토양환경인자를 측정·분석하여 N_2O flux에 영향을 끼치는 각각의 주요 토양인자들에 대한 상관성을 조사하였다. 농경지 토양은 활발한 농업활동(비료시비)으로 인하여 토양 내에 유기질, 영양분과 함께 상당한 양의 N이 공급될 수 있으며, 여러 형태의 N이 토양으로부터 대기로 유입되어 대기와 토양 사이의 질소순환에 중요한 역할을 한다. 농경지 토양이 생지화학적 질소순환(biogeochemical N cycle)에 크게 간여하고 있음에도 불구하고, 이에 관한 국내에서의 연구와 측정결과는 매우 부족하다. 따라서 이번 연구가 국내 농경지에서의 N_2O 배출규모를 파악함은 물론 질소순환연구에도 기여할 수 있을 것으로 기대하는 바이다.

2. 플럭스챔버의 구성 및 특성

이번 연구에서의 플럭스측정에는 폐쇄형챔버(closed chamber)방법을 적용하였다. 플럭스측정을 위하여 제작된 챔버를 측정지역 지표 약 10 cm 깊이 정도에 삽입한 후 토양표면과 챔버내부 사이의 기체평형(steady state) 상태에 도달하기까지의 시간에 따른 챔버 내부의 농도증가율을 이용하여 배출량을 산정한다. 이러한 폐쇄형챔버를 이용한 지표플럭스측정 방법은 N_2O , CH_4 , CO_2 등과 같이 비반응성 기체들의 지표플럭스 변화를 관찰하는데 자주 사용되어지고 있다(Kim and Kim, 2002; Kim *et al.*, 2002; 김득수, 2001).

플럭스챔버(그림 1)는 챔버내부벽과 측정기체와의 반응을 최소화하기 위해 투명한 plaxyglass로 제작된 챔버몸통(직경 28 cm, 높이 32 cm인 원통형; 부피 약 20리터)과 측정시 챔버설치로 인한 토양환경의 변화를 최소화하고, 설치를 쉽게하기 위하여 stainless steel로 제작된 챔버 밀등으로 구성되었다. 챔버의 내부 벽면은 테프론(두께 ~1 mm)막으로 다시 한번 감싸고, 측정 기체와 챔버 벽과의 반응을 최소화하였다. 챔버 밀등과 접촉되는 몸통의 하단부에는 고무 O-ring을 장착하여 밀등과 결합 후의 새어나감(leaking)을 방지하였으며, 챔버상단에 직류형 fan

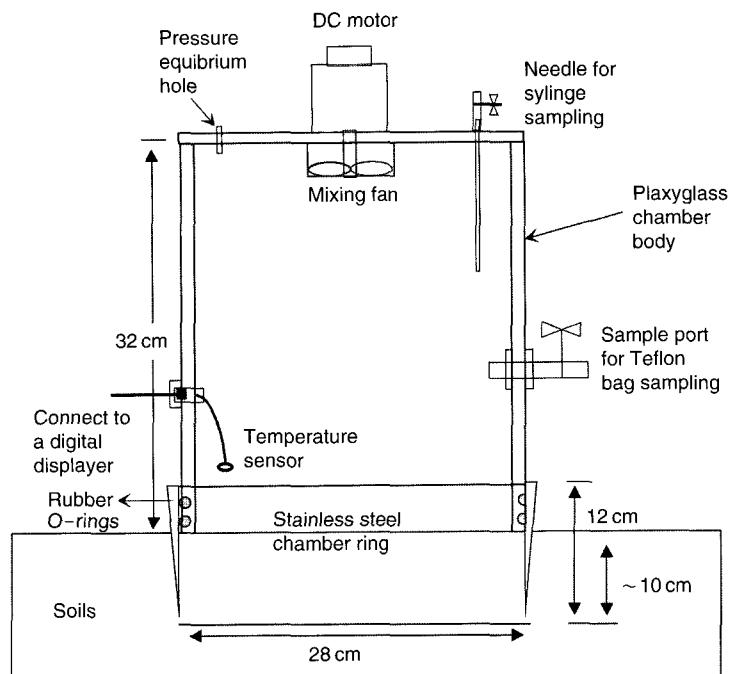


Fig. 1. Schematic figure of a closed chamber system.

(직경 약 6cm인 PC-CPU 냉각용 fan)을 장착하여 챔버내부 공간의 균질성을 유지할 수 있도록 구성하였다.

폐쇄형 챔버를 사용할 경우 토양으로부터 배출되는 기체의 챔버내부에서의 농도는 평형상태에 도달하기 전 까지는 시간에 따라 일정한 증가율을 보이게 된다. 그러나 실제 측정현장에서 측정시 챔버결합 시의 부주의에 따른 기체의 새어나감이나 측정토양의 특성(특히 매우 진조하고 흙알갱이가 커서 알갱이사이의 공간이 많은 경우)으로 가끔 시료채취 시간 동안에 일정한 증가율이 관측되지 않을 경우도 있었다. 이러한 때의 측정자료는 플럭스 산출시 제외되었으며, 그 비율은 전체 측정자료의 약 4% 미만이었다. 일반적으로 폐쇄형 챔버를 이용하는 방법은 농도가 매우 낮은 미량기체의 지표 flux를 측정지점에서 직접 측정을 가능케 하며, 또한 동시에 토양의 물리화학인자들을 함께 측정 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 설치시에 접촉면을 통한 새어나감을 방지하기 위한 세심한 주의가 있어야 하며, 측정 지점에서 챔버를 일정 깊이로 삽입함에 의해 자연 지표자연상

태를 변화시킴으로 배출량에 변화를 가져올 가능성 을 배제할 수 없다. 따라서 설치로 인한 지표변화의 영향을 최소화하기 위해서 챔버 밀동을 측정 전일 측정지점에 미리 설치하여, 측정당일에는 지표에 스트레스를 가지 않음으로 해서 지표변화에 따른 배출량 변화요인을 최소화하였다.

3. 연구 및 방법

3. 1 조사 지점

이번 연구는 2002년 5월부터 7월 사이에 강수가 없었던 날을 택하여 약 21일간 측정을 수행하였다. 측정 지역은 군산시 회현면에서 과거 수십년간 경작이 진행되어 오고 있는 밭을 선정하였다. 측정 지역은 사방이 논과 밭으로 이루어져 측정지에 영향을 미칠 만한 지역 오염원들이 없는 지역으로 판단되었다. 우리나라 밭 토양은 주로 경사진 지형에서 개발되었다. 지형별로는 계곡 주변(35%), 산마루(25%), 구릉지(14%), 하상평탄지(8%) 등에 분포되어 있어

전체 밭 면적 12,593 km² 중에서 2~30%의 경사도를 가진 밭토양이 90% 정도를 차지하고 있다(임선욱, 1996). 이러한 밭토양의 성질은 논토양에 비해 세립질 보다는 조립질이, 이질과 점토질 보다는 사질력질 토양이 많이 분포하고 있다. 그리고 보통 1년 동안 2~3종의 식물을 재배하기 때문에, 그 토질이 점차 악화되고 있는 실정이다. 연구지역 역시, 산비탈에 위치해 있어 그 경사도가 약 8% 정도 되었으며, 2종의 밭작물을 재배하고 있었다(들깨와 참깨). 약 30년 이상 꾸준히 밭작물을 파종하여 경작하였으며, 2~3년간을 주기로 하여 콩과 깨를 번갈아 재배하고 있었으며, 동일한 작물을 2년 이상 동일한 장소에서 재배하고 있었다. 연구지역은 약 600여평(1,980 m²)의 면적에 약 300여평씩 들깨와 참깨를 6월 말, 6월 중순께 파종하여 경작하였다.

3.2 연구방법 및 flux 산정

측정 시작하기 1주일 전에 측정지역으로 선정된 밭에서 임의로 선정된 위치에 챔버 2기의 밀등을 토양 5~10 cm 정도의 깊이 만큼 삽입하여 설치하였다. 이는 챔버밀등 설치 후 일주일 정도 지표에 스트레스를 가지지 않음으로 해서 측정 당일에 설치함에 따른 지표변화로 인한 배출량 변화를 최소화하기 위한 것이다. 측정 당일에는 원통형 챔버폼통을 챔버 밀등과 결합시킨 후 즉시, 3-way tap이 달린 플라스틱 주사기(50 ml)를 사용하여 첫 번째 시료를 채취한다(t_0). 같은 상태에서 15분 경과 후, 두 번째 시료를 채취하고(t_{15}), 다시 15분 경과 후, 세 번째 시료를 채취한다(t_{30}). 이렇게 해서 한 주기(one cycle)의 시료채취를 마치고 나면, 조심스럽게 폼통을 분리하여 30분간 방치 후 같은 방법으로 폼통을 밀등에 결합한 직후 두 번째 주기의 시료들을 채취한다. 따라서 매시간 동안 배출량 산정을 위한 세 개의 시료가 채취되는 셈이다. 하루 시료 채취시간은 오전 09:00부터 오후 06:00까지 총 10시간 동안이었으며, 이렇게 채취된 시료는 동일 또는 다음 날에 기체크로마토그래피(gas chromatography; Model CP-8300, Varian)를 이용하여 N₂O를 정량하였다. 분석에 사용된 검출기는 Pye-Unicam 63Ni를 장착한 전자포획검출기(electronic capture detector)를 선택하였고, 검출기의 온도는 350°C로 설정하였다. column은 Porapak Q(80/100 mesh)를 사용하여 분석하였으며, 이때 col-

umn의 온도는 150°C로 하였다. carrier gas는 순도 99.9999% N₂를 사용하였다. 이렇게 분석을 마친 뒤 다음 관계식에 의해 측정 지역에의 N₂O 배출량(flux)을 계산하였다(김득수, 2001). 이와 같은 방법으로 구해진 배출량의 불확실도(uncertainty)는 시료채취와 분석 오차를 포함하여 10% 미만인 것으로 추정되었다.

$$F_{N_2O} = \rho \times V/A \times \Delta C/\Delta t \times 273/(T+273)$$

F_{N_2O} : flux (mg m⁻² hr⁻¹)

ρ : density of N₂O gas (mg m⁻³)

V : volume of the chamber (m³)

A : the bottom area of the chamber (m²)

$\Delta C/\Delta t$: average rate of change of N₂O concentration with time (ppmV hr⁻¹)

T : temperature inside of chamber (°C)

3.3 토양 시료의 채취 및 분석

측정지역 토양의 화학성분량(soil pH, soil temperature, soil moisture contents, substrates)들은 토양 화학분석법에 의거하여 분석하였다. 총유기탄소(total organic carbon: TOC)는 총유기탄소 분석기(Model TOC-5000; SHIMADZU사) Solid Sampler Module(SSM)-5000A로 분석하였다. 토양 시료는 토양 채취기를 사용하여 매 측정일마다 일정량의 토양을 채취하였다. 이렇게 채취된 토양 시료는 수분 손실을 막기 위해 토양을 채취하자마자, 랩과 캡을 이용하여 밀봉하였으며 바로 실험실로 가져가 토양수분량을 분석하는데 사용하였다. 또한 채취한 토양 중 TOC, 총질소(T-N), soil pH를 분석하기 위해 토양시료를 적당량 취하여 그늘진 곳에서 건조시킨 후 TOC와 T-N은 분석시까지 4°C 이하 냉장고에 나머지 토양시료와 함께 보관하였고 soil pH는 바로 측정하였다. 이번 연구의 경우, 측정지역 토양 내 수분량을 보다 정확히 측정하기 위해 일반적인 수분함유량 표현방식인 gravimetric soil moisture 대신 water filled pore space(WFPS)로 나타내었다. WFPS는 토양의 총 공극율에 대한 volumetric water content의 비(ratio)로서 설명된다. WFPS는 다음과 같이 계산된다.

$$\% \text{ WFPS} = [100 \times (\theta_g \times BD)]/[1 - (PD/BD)]$$

여기서, θ_g 는 gravimetric soil water content

$$\left(= \frac{\text{wet soil mass} - \text{dry soil mass}}{\text{dry soil mass}} = \frac{\text{H}_2\text{O(g)}}{\text{soil(g)}} \right)$$

BD는 토양의 bulk density

$$\left(= \frac{\text{dry soil mass(g)}}{\text{soil volume(cm}^3\text{)}} \right),$$

PD는 토양의 particle density (거의 대부분의 토양은 $2.65 \text{ g-dry soil cm}^{-3}$ 이다) 이때, 토양은 105°C 드라이 오븐에서 이틀에 걸쳐 건조시켰다.

4. 결과 및 논의

측정기간 동안의 평균 N_2O 배출량(flux)은 $0.13 \pm$

$0.06 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 이었으며, 일평균 배출량에 따른 전체 측정기간 중의 N_2O 배출범위는 $0.03 \sim 0.25 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 나타났다. 월별로는 6월 평균 배출량이 $0.05 \pm 0.03 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 가장 적었으며, 농작물 시비시점 이었던 5월에 $0.14 \pm 0.08 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났다.

4. 1 수분함유량과 N_2O 배출량

대상지역에서 무작위로 선정된 제한된 지점들에서 토양 내 주요 조절인자들(수분, 온도, pH 등)에 의해 영향을 받는 상태에서 측정된 N_2O 배출량(flux)을 근거로 해서 그 지역 전체의 공간적인 flux를 파악한다는 것은 토양 내 여러 물리·지화학 변수들,

Table 1. The summary of daily average N_2O flux and soil factors during the experiment period.

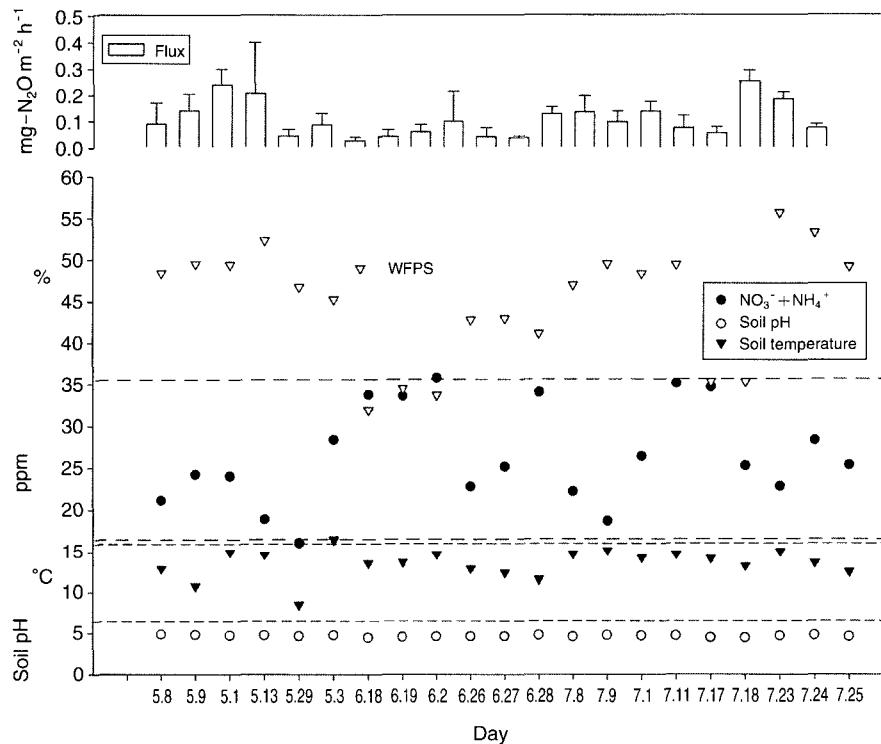
Green-perilla field (Kunsan)

Date	N_2O flux ($\text{mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)			WFPS (%)	Soil Temp. (°C)	Soil pH	TOC (%)	T-N (%)	NO_3^- (ppm)
	Mean	Sd	N						
5/8/02	0.10	0.08	10	48	12.8	4.88	1.56	0.24	17.51
5/9/02	0.14	0.06	16	50	10.7	4.82	2.97	0.25	20.49
5/10/02	0.24	0.06	12	49	14.9	4.73	5.12	0.19	19.87
5/13/02	0.21	0.19	8	52	14.6	4.74	4.56	0.21	17.51
5/29/02	0.04	0.02	16	47	8.4	4.61	2.97	0.20	13.94
5/30/02	0.09	0.04	8	45	16.4	4.73	3.65	0.19	23.74
Average	0.14			49	13.0	4.75	3.47	0.21	18.84
Sd	0.08			2	3.0	0.09	1.27	0.03	3.33
6/18/02	0.03	0.01	16	32	13.5	4.43	4.00	0.22	29.79
6/19/02	0.04	0.02	14	34	13.6	4.51	3.42	0.17	30.36
6/20/02	0.06	0.03	18	34	14.6	4.56	2.20	0.19	33.46
6/26/02	0.10	0.11	14	43	12.8	4.57	2.55	0.18	21.65
6/27/02	0.04	0.03	14	43	12.3	4.59	2.64	0.19	23.97
6/28/02	0.04	0.01	6	41	11.5	4.72	3.85	0.18	32.91
Average	0.05			38	13.0	4.56	3.11	0.19	28.69
Sd	0.03			5	1.1	0.10	0.75	0.02	4.83
7/8/02	0.13	0.03	16	47	14.6	4.53	2.09	0.15	21.74
7/9/02	0.13	0.06	16	49	15.1	4.71	1.80	0.15	17.95
7/10/02	0.01	0.04	16	48	14.2	4.64	2.21	0.16	25.70
7/11/02	0.14	0.04	12	49	14.6	4.65	2.90	0.22	34.29
7/17/02	0.07	0.04	16	35	14.0	4.41	2.93	0.24	32.47
7/18/02	0.05	0.02	16	35	13.1	4.40	2.93	0.22	23.98
7/23/02	0.25	0.04	14	56	14.9	4.63	4.39	0.18	21.22
7/24/02	0.18	0.03	16	53	13.5	4.71	2.16	0.20	26.93
7/25/02	0.07	0.01	14	49	12.4	4.55	2.67	0.18	25.24
Average	0.13			47	14.0	4.58	2.68	0.19	25.50
Sd	0.06			7	0.9	0.12	0.77	0.03	5.24

Sd and N represent one standard deviation and number of hourly averaged data measured during each corresponding day, respectively.

Table 2. Monthly averaged N₂O flux, soil controlling factors, and rainfall

Month	N ₂ O flux (mg-N ₂ O m ⁻² h ⁻¹)	WFPS (%)	Soil Temp. (°C)	Soil pH	T-N (%)	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	TOC (%)	Rainfall (mm)	No. of days
5	0.14	48.6	12.9	4.75	0.21	18.41	3.24	3.47	137.6	6
6	0.51	37.8	13.0	4.56	0.19	28.69	2.10	3.11	68.8	6
7	0.13	46.9	14.0	4.58	0.19	25.50	1.06	2.68	316.2	9

**Fig. 2. Daily variations of N₂O flux, %WFPS, nitrogen in the form of nitrate and ammonium, soil temperature, and soil pH from research site at Kunsan during the experimental periods (May ~ July 2002).**

지역의 기후영향이나 토지이용상태(e.g. agricultural activities) 등에 의해 달라지기 때문에 많은 불확실성을 가지고 있다(Rudaz *et al.*, 1999). 그러나, 최근 10여년 이상 진행되어 오고 있는 연구성과들을 통해 토양에서 배출되는 N₂O는 토양 내 수분함유량(WFPS)과 매우 밀접한 관련이 있음이 보고되고 있다. 이번 연구의 측정결과에서도 수분함유량과 배출량의 상관관계가 검토되었으며, 그 결과는 측정기간 동안 전날 강수가 있었던 5월초와 7월 말 경의 측정결과가 각각 0.24, 0.25 mg-N₂O m⁻² h⁻¹으로 상대적으로 높은 배출을 보여 토양 내 수분함유량의 증감이 N₂O의 배

출량 증가의 요인으로 작용할 수 있음을 보였다. 이는 건조한 상태의 토양에서 활동이 제한되었던 미생물의 활동이 충분한 수분공급 하에서 활성화됨에 의해 토양내 질화/틸질화과정의 진행과 연관될 수 있을 것이다.

측정기간 동안의 N₂O flux와 토양수분 및 주요 화학성분량들의 일별 측정결과와 월 평균량, 그리고 월별 강수량을 표 1과 2에 각각 나타내었다. N₂O flux 변화량, %WFPS, 토양질소함유량 및 토양 pH의 일별 변화량을 그림 2에 도시하였다. 측정기간 동안의 월별 강수량은 7월(316.2 mm), 5월(137.6 mm), 6월

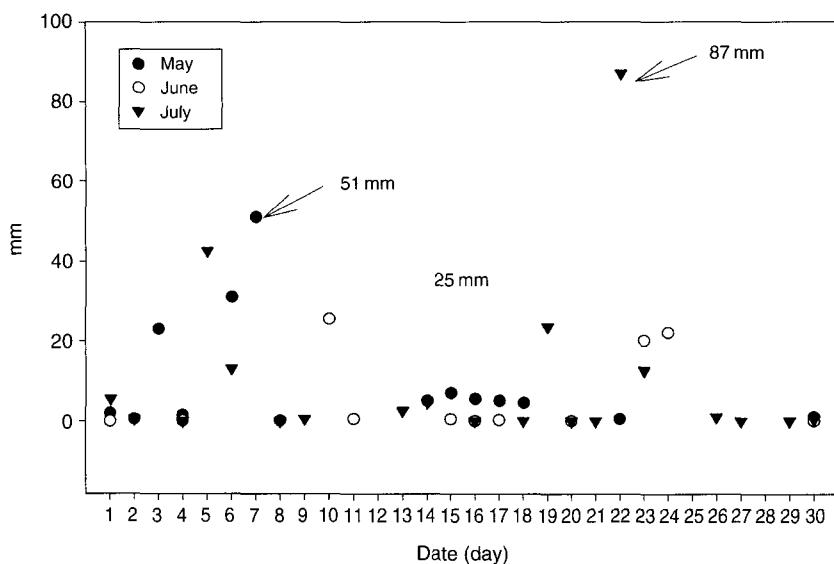


Fig. 3. Daily precipitation at Kunsan during the experimental period (May~July 2002).

(68.8 mm) 순으로 많았으며, 매월별 측정기간 중의 최대강수량은 5월 7일 51 mm, 6월 10일 25 mm 그리고 7월 22일 약 87 mm로 관측되었다(그림 3, 군산 기상청). 한달 30일을 기준으로 할 때, 한달 강수빈도 수(하루 강수량이 20 mm 이상인 날)는 5, 6, 7월 각 3회씩을 기록하였다. 측정대상 지역의 밭의 경우, 관계수로가 없었던 관계로 농작시기에 작물 성장에 필요로 한 물 공급은 거의 강수에 의존하고 있어, 그 지역 토양의 수분량 변화는 지역 강수량에 거의 의존하고 있다는 것을 알 수가 있었다. 따라서 강수량이 높았던 시기에 토양 수분함유량도 역시 증가하고 있는 경향을 보이고 있었다.

측정 기간동안의 %WFPS, soil temperature, soil pH, NO_3^- -N와 N_2O flux의 상관관계를 그림 4에 나타내었다. 질소함유량을 제외한 토양인자(수분량, 토양온도, pH)들과 N_2O 배출량과는 양의 상관관계를 보였으며, 이번 측정결과에서는 토양수분량과 배출량이 가장 큰 양의 상관관계 ($R^2=0.57$, $P<0.0001$)를 나타내었다. 측정기간 중 최대 WFPS는 가장 큰 배출량을 보인 7월 24일로서 55.5%로 나타났다(그림 2).

토양내 수분함유량은 측정지역의 비생물학적 토양인자들 중 토양에서의 N_2O 배출에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 토양수분량은 미

생물의 생존과 활동에 매우 중요한 요소로서 Matson and Herriss (1995)와 Weitz *et al.* (2001)은 수분량 정도에 따라 nitrification과 denitrification과정이 영향을 받을 수 있음을 설명하고 있다. 토양 내 수분함유량이 증가함에 의해서 미생물 활동에 필요한 기질 성분들이 토양 내 세세한 물질을 따라 미생물에 공급되어 그들의 활동을 증가시키게 되어 기체생성을 촉진시킨다. 하지만, 지속적인 수분량 증가는 토양 공극의 감소로 기체의 확산과 이동에 제약을 줄은 물론 토양내의 혼기상태(anaerobic condition)를 보다 가속화시키게 되어 토양내 질소성분들은 탈질화과정의 최종물질인 N_2 로 전환된다(Stange *et al.*, 2000; Rudaz *et al.*, 1999; Lemek *et al.*, 1998; Dendooven and Anderson, 1994). 반면에 토양수분량이 낮을 경우에는 미생물의 활동에 제한을 초래함으로서 역시 토양 내 기체생성과정에 제약을 주게된다. 그러므로 토양 수분은 토양 내 N_2O 의 생성율 및 배출율을 제어하는데 중요한 역할을 하는 인자로서, N_2O 배출에 적절한 토양수분량의 범위(optimum water content)가 존재하고 있음이 이전 연구자례들을 통해 보고되었다. Davidson (1991)은 %WFPS가 60% 정도에서 질산화 과정과 탈질화 과정이 토양 내 서로 공존(nitrification-denitrification)하여 최대 N_2O 배출을 보이고 있

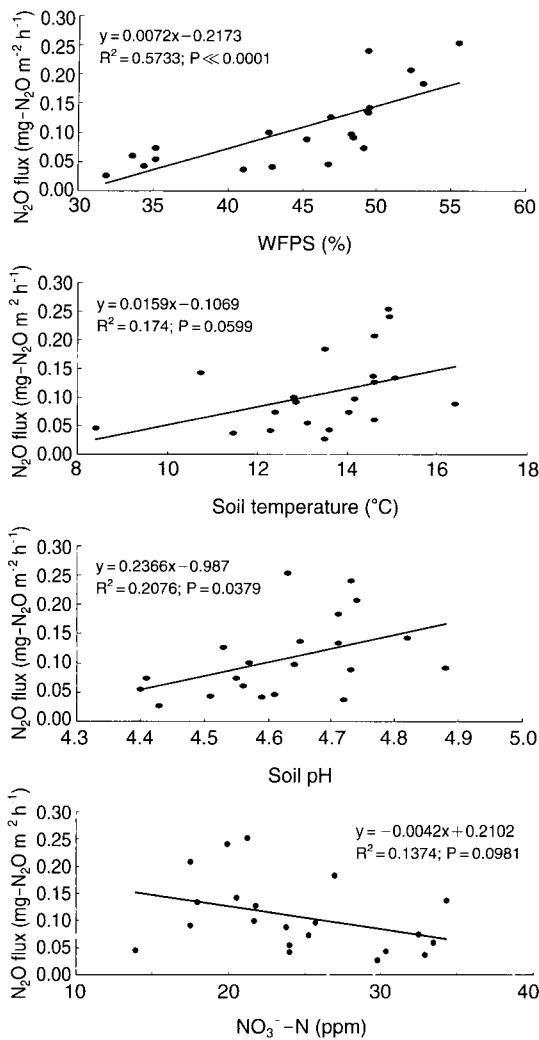


Fig. 4. Relationship between N_2O flux and (a) WFPS, (b) soil temperature, (c) soil pH, and (d) NO_3^- -N concentrations in soils during the experimental period.

다고 보고하였다.

이번 측정결과에서도 WFPS가 60%에는 미치지는 못하지만 수분량이 55.5%일 때 최대 N_2O flux가 나타났으며, 측정기간 동안의 토양수분함유량이 32~56% WFPS로 기체 배출에 적절한 수분 범위를 보이고 있었으며 N_2O 배출과 양의 상관관계가 관측되었다.

4. 2 토양온도와 N_2O 배출량

측정 기간동안 토양 온도는 $8.4\sim16.4^{\circ}\text{C}$ 의 온도

변화 폭을 보였다. 월별 평균 토양온도는 5월, 6월이 13°C , 7월이 14°C 로 기록되었다(표 1). 전체 측정기간 중 토양온도의 분포는 15일 이상은 $12\sim15^{\circ}\text{C}$ 에 집중되었다. Saad and Conrad (1993)는 토양의 성상이 같고, 기후환경이 다른 박테리아들을 가지고 실험한 결과, 각기 적응된 최적의 온도에서 왕성하게 성장한다고 하였으며, Godde and Conrad (1999) 등은 토양내 박테리아들 집단들은 연평균 온도와 같은 토양환경 조건에 잘 적응된다고 보고하였다. 과거 여러 연구결과에 의하면 토양 온도가 높을수록 토양에서 배출되는 N_2O 가 증가하는 것으로 보고되고 있으며, 이번 연구에서도 비록 그 상관성은 비교적 낮았지만 ($R^2 = 0.174$, $P = 0.0599$) 역시 온도가 증가함에 따라 N_2O flux도 증가하는 결과를 보였다. 이러한 이유는 미생물의 활동에 적절한 수분과 온도범위에서는 온도 증가에 따라 미생물의 활동도 지수 함수적으로 증가하기 때문으로 판단된다(Yamulki et al., 1995). 토양 온도가 증가하면 탈질화, 질산화 모두 증가하거나, 질산화는 감소하는 반면, 탈질화는 증가하는 등으로 보고되고 있다(Magg and Vintrier, 1996). 측정기간 전반에 걸쳐 수분함유량(32~56% WFPS)의 증가와 온도증가에 따라 기체배출이 증가하는 경향을 보였으며, 결과적으로 토양환경 내에서 N_2O 배출의 주요 과정인 탈질화(denitrification)과정에 의해 N_2O 배출이 이루어 졌을 것으로 예측되어진다.

그림 5는 측정기간 중 7월에 관측한 9일간의 깊이별 토양 온도에 따른 시간별 N_2O flux의 변화량을 나타낸 것이다. 깊이에 따른 토양온도의 변화는 표층 토양($5\sim10\text{ cm}$)에서는 1°C 미만으로 작았으나, 15 cm 깊이에서의 온도와는 늦은 오후에는 2°C 이상의 차이를 볼 수 있었다. Smith et al. (1998)는 토양 깊이($5, 10, 30\text{ cm}$)에 따른 온도변화와 N_2O flux의 관계를 살펴본 결과, 비교적 토양의 깊이가 $5, 10\text{ cm}$ 일 때의 온도와 flux는 양의 관계를 나타낸 것으로 보고하였으며, 이번 연구결과에서도 오전 시간대에는 온도에 따른 일정한 변화를 보이진 않았지만, 오후시간대에 관측된 깊이별 토양 온도와 flux의 관계는 뚜렷하게 양의 상관관계를 나타내었다. 그러나 토양 배출에 관련된 토양인자들은 여러 환경 여건에 따라 복합적으로 작용하기 때문에 어느 한 가지 인자와의 상관관계에 전적으로 의존하는 것이 아니므로 배출량과 관련된 주요인자의 영향을 보다 면밀히 이해하

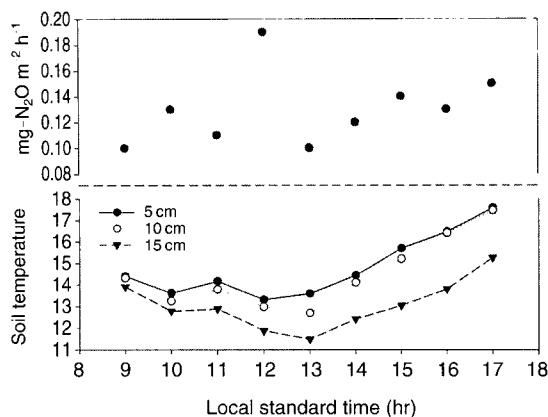


Fig. 5. Hourly averaged soil temperature variations in soil depths of 5, 10, and 15 cm and N₂O flux from the research site (green-perilla field) during July 2002 (Number of samples and number of experimental days in July are 136 and 9, respectively).

기 위해서는 체계적이고 장기적인 계획에 의한 측정과 결과분석이 요구되어진다.

4.3 토양 pH와 N₂O flux

토양의 완충능력은 뛰어나기 때문에 쉽게 pH가 오르거나, pH가 내려가지 않는 특성이 있다. 따라서 pH의 경우도 온도와 마찬가지로, 그 지역의 특성을 잘 나타내는 인자들 중 하나이며, 토양 pH의 정도에 따라 토양 내 process나 다양한 물리, 화학, 생물학적인 성상에 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다 (Brady and Weil, 1999). Simek *et al.* (2002)은 토양에서 배출되는 N₂O, NO, N₂의 전체적인 생성율은 토양의 pH가 산성일 때 보다 중립이거나 약간의 알カリ성을 띠고 있을 때 높으며, 탈질화 과정에 관여하는 미생물 군의 크기(수)는 토양의 pH와 관련이 있다고 하였다. 그러나 Wrage *et al.* (2001)와 Mikha *et al.* (2000)은 탈질화 과정에서는 토양의 낮은 pH에 의해 nitrous oxide reductase가 N₂O를 N₂로 환원하는데 방해를 주기 때문에 N₂O가 생성, 배출된다고 보고하였다. 이러한 결과는 실험실에서 주어진 조건 하에서 얻어진 결과이었으며, field condition에서는 보통 N₂O가 가장 많이 배출될 수 있는 최적의 pH는 중성에 근접하였다. 그러나, van der Weerden *et al.* (1999)는 파발에서 서로 다른 토양(clover site, herb

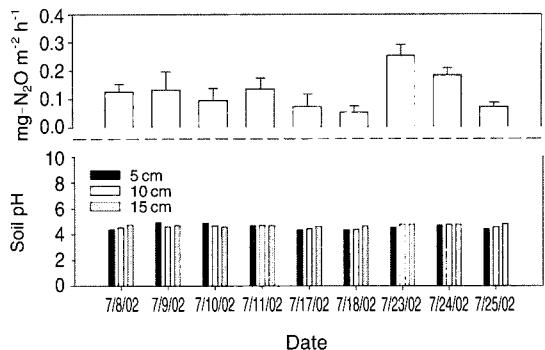


Fig. 6. Daily averaged soil pH variations in soil depths of 5, 10, and 15 cm and N₂O flux from the research site (green-perilla field) during July 2002.

ley site)에서 경작조건에 따른 N₂O flux의 변화를 측정하였는데, clover site가 여러 인자들 중 herb ley site보다 더 많은 N₂O flux를 보인 이유는 무엇보다도 낮은 pH에 의한 결과로 해석하였다. 아직까지 pH가 어떻게 N₂O 생성 및 배출량에 영향을 미치는가 그리고 질산화와 탈질화 과정에 있어 최적의 pH 범위가 어느 정도인가에 대해서는 불확실하다(Simek *et al.*, 2002).

측정기간 동안 채취된 토양은 모두 산성을 띠었으며, 그 범위는 pH 4.4~pH 4.8 사이의 값을 나타내었다. N₂O 배출량과 pH와의 상관관계는 양의 상관으로 pH 증가에 따라 N₂O 배출량도 증가하는 것으로 나타났다($R^2 = 0.2076$, $P = 0.0379$). 그럼 6은 7월에 관측한 9일간의 토양 깊이별 pH변화에 따른 N₂O flux를 나타낸 것이다. 관측결과, 토양 깊이별 pH의 변화는 크지 않았으며 토양 깊이별 pH와 N₂O flux 간의 뚜렷한 상관성은 보이질 않았다. 단지, 토양 깊이별 pH 변화가 크지 않은 것으로 보아 측정 토양 내 기질 성분들이 토양 내 고루 분포되어있음을 간접적으로 확인할 수가 있었다.

4.4 토양내 총질소량과 N₂O 배출

비료사용의 증가는 곧 토양에서 많은 양의 N₂O를 배출시킬 수 있는 잠재력을 지니게 한다(Sun *et al.*, 2002). 측정 지역의 주 작물은 깨이며, 측정 지역에서 연구를 시작하기 약 보름 전에 한번 질소질이 주성분인 비료를 시비했을 뿐, 측정기간 내내 비료 사

용은 없었다. 토양 내 총질소(T-N) (%)는 5월 0.21%, 6월 0.19%, 7월 0.19%로 비교적 낮았다(표 2). 전체적으로 NH_4^+ 가 NO_3^- 보다 낮은 농도를 나타냈으며, 5월이 가장 높은 농도를 보였던 것은 측정 지역의 시비시점과 가장 근접한 기간이었기 때문으로 생각된다. 그 후에 측정기간을 통해 전반적으로 농도가 낮았던 이유는 측정 전 한번의 시비 후 수일 사이에 비료에 포함되었던 암모니움(NH_4) 형태의 질소성분들이 토양 내에서 유실되거나, 또는 암모니아(NH_3) 형태로서 대기 중으로 휘발(volatilization)되었기 때문으로 생각된다. 측정지점에서의 토양시료는 측정 당일 채취하자마자 측정 시까지 4°C 이하에 냉장 보관하였고, 가능한 48시간 내로 분석으로 하였다. 총유기탄소(TOC) 역시, 총질소(T-N)와 마찬가지로, 5월이 가장 많았으며, 그 다음이 6월, 7월 순이었다.

NO_3^- 는 질산화 과정의 최종생성 물질로서 7월 11일에 가장 높은 농도가 관측되었다(그림 2). 한편 N_2O flux와 NO_3^- 사이에는 음의 상관관계(그림 6)를 나타내었다($y = -0.0042x + 0.2102$, $R^2 = 0.1374$, $P = 0.0981$). 따라서 이번 연구에서는 질산화 과정을 통해 생성된 NO_3^- 가 탈질화 과정을 통해 감소하면서, N_2O 가 생성 배출되었다고 사료될 수 있다. 한편, Wrage *et al.* (2001)의 연구에서와 같이 호기성 상태의 토양에서 토양의 낮은 pH, 높은 산소 공급율, 토양내 C/N비가 높을 경우에 발생하는 heterotrophic nitrification에 의해 생성된 N_2O 도 기여했을 것이다.

Jacinth and Dick (1997)은 연중 N_2O flux를 관찰한 결과, 작물이 성장하는 시기에 N_2O 가 가장 적게 배출되었다고 보고하였다. 이것은 작물이 성장하는 기간에는 작물이 토양 내 무기질소류(NO_2^- , NO_3^-)를 소비하기 때문에 N_2O 생성에 필요한 기질성분들이 줄어들었던 결과로 여겼으며, 따라서 본 연구에서도 마찬가지로 작물의 성장 시기와 그렇지 않은 시점을 비교해 보았을 때 뚜렷한 차이가 날것으로 예상하다. 그러나 측정 지역의 작물 성장이 왕성한 시기인 7월과 비교적 덜한 5~6월 사이의 N_2O 배출량의 차이는 나타나지 않았다. 다만 6월을 제외한 수분함량이 유사한 5월과 7월의 N_2O flux를 비교해보면, 5월이 7월보다 약간 높았다는 것을 알 수가 있었다. 그러나 NO_3^- 에 대해서는 5월보다 오히려 7월이 높았다. 이러한 이유는 측정 시점이 비료 시비 후 2주 후

였으며 그 기간 동안 4월 말에서 5월 초 사이 거의 1주일 동안에 걸쳐 약 105 mm 정도의 비가 내렸던 결과 상당량의 NO_3^- 가 지표면이나 지하수로 유출되었을 것으로 추정된다. 또한 5월과 7월의 유기탄소(C) %를 살펴보면(표 2) 5월이 3.47%, 7월이 2.67%로 7월보다 다소 높게 나타났고 토양 내 유기탄소는 주로 미생물의 성장에 필요한 요소로서 미생물들이 유기탄소를 소비하면서 토양 내 산소를 사용하여 부분적으로 혐기성 상태가 유지되어(Mikha *et al.*, 2000) 탈질화가 상대적으로 증가한 결과에 의한 것으로 생각될 수 있다.

5. 결론 및 고찰

비교적 비가 많이 내렸던 5월(49±2%)과 7월(47±7%)에 토양의 WFPS가 높게 나타났으며, 상대적으로 비가 적게 내렸던 6월(38±5%)은 WFPS가 낮았다. 그 외의 주요인자 중에서 토양온도의 경우 모든 측정 월의 평균이 13~14°C로 변화가 미미하였고, 월평균 pH의 범위도 4.56~4.75로 그 변화가 크지 않았다. 또한 T-N과 TOC 측정결과도 큰 변화를 보이지 않아, 측정지역의 N_2O 배출은 측정지역의 전체 수분함량범위(32~56%)에서 토양수분의 변화에 가장 민감하게 반응한 것으로 여겨진다. 토양수분과 배출량과는 양의 상관관계를 나타내었으며, 그 상관성도 비교적 높게 ($R^2 = 0.5733$, $P < 0.0001$) 나타났다. 결과적으로 토양 수분량이 가장 적었던 6월 중에 가장 낮은 N_2O flux가 측정되었다. 토양 pH는 pH 4.40에서 pH 4.88로서 전반적으로 산성임을 보였으며, 측정기간 중의 토양 온도는 12~15°C의 변화를 보였다. 토양온도, 토양 pH와 N_2O 배출량과도 양의 상관관계를 보였으나, 그들의 상관계수(토양온도, $R^2 = 0.1740$, $P = 0.0599$; 토양 pH, $R^2 = 0.2076$, $P = 0.0379$)는 그리 높게 나타나지 않았다.

측정 지역에서의 토양 시비로 인해 N_2O flux에 큰 영향을 끼치지 않았던 것으로 보이며, 토양내 유기탄소의 양은 5, 6, 7월이 각각 3.47%, 3.11%, 2.68%를 보였다. 유기탄소의 양이 상대적으로 많았던 5월이 유기탄소에 의해 측정 토양이 부분적으로 혐기상태가 되면서 다른 달에 비해 많은 flux가 나타난 것으로 생각될 수도 있다. 그러나 7월의 N_2O flux와 큰

차이는 보이질 않아 정확한 비교는 할 수가 없었다. N_2O 배출량측정은 3개월 간 총 21일, 오전 9시부터 오후 6시까지 매시간 수행되었으며, 월별 평균 배출량은 5, 6, 7월 기간동안 $0.14, 0.05, 0.13 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 을 나타내었다. 이번 연구결과로 월별로 배출량이 다름을 알 수 있었지만, 그 결과는 주로 토양의 주요 인자들의 특성에 따라 나타나는 것임을 알 수 있었다. 이번 측정의 경우에서는 주로 토양수분에 의해 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서, 측정지역을 대표하는 연간배출량을 추정하기 위해서는 적어도 수년간에 걸친 배출량 측정과 함께 주요 토양인자들도 함께 조사하여, 그 지역 토양특성이 배출량 추정에 고려되어야 할 것이다. 다양한 경작지에서의 다년간에 걸친 N_2O 의 배출과 그 변화를 관측하여 우리나라에서 농업활동으로 인해 농경지에서 배출될 수 있는 N_2O 를 포함한 주요 미량기체들(trace gases)의 배출량을 산정하여, 앞으로 야기될 수 있는 농업활동으로 인한 대기환경변화에 적극 대응할 수 있는 자료로서 활용하기 위한 기틀이 마련되어져야 할 것이다.

감사의 글

측정기간 중 기체와 토양시료채취를 위해 함께 수고해 준 군산대학교 대기환경연구실의 학부학생들, 그리고 토양시료 분석과 분석결과 해석에 많은 도움을 주신 호남농업시험장의 이 경보 박사에게 큰 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 김득수, 장영기, 전의찬 (2000) 플렉스 챔버에 의한 메립지 표면 메탄의 배출량 측정과 분석, 한국대기환경학회지, 6(5), 499~509.
- 김득수 (2001) 챔버를 이용한 농작지로 부터의 기체배출량 측정과 배출특성 연구: 일산화질소(NO)와 아질산가스($N_2\text{O}$)의 배출량 산정, 한국대기환경학회지, 17(2), 203~212.
- 임선옥 (1996) 『최신 토양학통론』, 문운당, 서울, 383 pp.
- Brady, N.C. and R.R. Weil (1999) The nature and properties of soils, 12th ed, prentice Hall, Upper saddle River, New jersey, 881.
- Davidson, E.A. (1991) Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. American Society for Microbiology, Washington, D.C, 219~235.
- Dendooven, L. and J.M. Anderson (1994) Dynamics of reduction enzymes involved in the denitrification process in pasture soil, Soil Biol. Biochem, 26, 1501~1506.
- Godde, M. and R. Conrad (1999) Immediate and adaptation temperature effects on nitric oxide production and nitrous oxide release from nitrification and denitrification in two soils, Biol Fertil Soils, 30, 33~40.
- Guilbault, M.R. and A.D. Matthias (1998) Emission of $N_2\text{O}$ from sonoran desert and effluent-irrigated grass ecosystems, Journal of Arid Environments, 38, 87~98.
- Jacinthe, P.A. and W.A. Dick (1997) Soil management and nitrous oxide emissions from cultivated fields in southern Ohio, Soil & Tillage Research, 41, 221~235.
- Kim, D.-S., Y. Harazono, M.A. Baten, H. Nagai, and H. Tsuruta (2002) Surface flux measurements of CO_2 and $N_2\text{O}$ from a dried rice paddy in Japan during a fallow winter season, J. Air & Waste Manage. Assoc., 52, 416~422.
- Kim, D.-S. and J.-C. Kim (2002) Soil nitric and nitrous oxide emissions from agricultural and tidal flat fields in southwestern Korea, Journal of Environmental Engineering and Science, 1, 359~369.
- Lemke, R.L., R.C. Izaurralde, and M. Nyborg (1998) Seasonal distribution of nitrous oxide emission from soils in the parkland region, Soil Sci. Soc. Am. J., 62, 1320~1326.
- Magg, M. and F.P. Vinther (1996) Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soil types and at different soil moisture contents and temperatures, Applied Soil Ecology, 4, 5~14.
- Matson, P.A. and R.C. Harriss (1995) Biogenic trace gases: Measuring emission from soil and water. Printed and bound in Great Britain at the University Press, Cambridge.
- Mikha, S.A., S.K. Tejinder, and W.D. Jhon (2000) Mineralization and denitrification in upland, nearly saturated and flooded subtropical soil. II. Effect of organic matures varying in N content and C : N ratio, Biological and Fertility of Soil, 31, 168~174.
- Mosier, A.R. (1998) Soil processes and global change, Biol Fertil Soils, 27, 221~229.
- Mummey, D.L., J.L. Smith, and G. Bluhm (2000) Estimation

- of nitrous oxide emission from US grasslands, Environmental Management, 25(2), 169–175.
- Rudaz, A.O., E. Walti, P. Lehmann, and J. Fuhrer (1999) Temporal variation in N₂O and N₂ fluxes from a permanent pasture in Switzerland in relation to management, soil water content and soil temperature. Agriculture, Ecosystems and Environment, 73, 83–91.
- Saad, O. and R. Conrad (1993) Adaptation to temperature of nitric oxide-producing nitrate-reducing bacterial populations in soil, Syst Appl Microbiol, 16, 120–125.
- Simek, M., L. Jisova, and D.W. Hopkins (2002) What is the so-called optimum pH for denitrification in soil, Soil Biol. Biochem., 34, 1227–1234.
- Smith, K.A., P.E. Thomson, H. Clayton, I.P. McTaggart, and F. Conen (1998) Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils, Soil Biol. Biochem., 32(19), 3301–3309.
- Stange, F., K.B. bahl, H. Papen, S.Z. Boltenstern, C. Li, and J. Aber (2000) A process-oriented model of N₂O and NO emissions from forest soils, 2. Sensitivity analysis and validation, Journal of Geophysical Research, 105(D4), 4385–4398.
- van Bochove, E. B. Normand, and C. Jean (1998) In situ estimation of the gaseous nitrous oxide diffusion coefficient in a sandy loam soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 62, 1178–1184.
- van der Weerden, T.J., R.R. Sherlock, P.H. Williams, and K.C. Cameron (1999) Nitrous oxide emissions and methan oxidation by soil following cultivation of two different leguminous pastures, Biol Fertil Soils, 30, 52–60.
- Weitz, A.M., E. Linder, S. Frolking, P.M. Crill, and M. Keller (2001) N₂O emissions from humid tropical agriculture soils : effects of soil moisture and nitrogen availability, Soil Biol. Biochem., 33, 1077–1093.
- Wrage, N., G.L. Velthof, M.L. van Beusichem, and O. Onema (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide, Soil Biol. Biochem., 33, 1723–1732.