

온실기체 (CH₄, CO₂, N₂O)의 하구언갯벌 배출량과 배출특성연구

Greenhouse Gas (CH₄, CO₂, N₂O) Emissions from Estuarine Tidal and Wetland and Their Characteristics

김 득 수*

군산대학교 토목환경공학부 환경공학전공 대기환경연구실
(2007년 2월 15일 접수, 2007년 4월 17일 채택)

Deug-Soo Kim*

*Atmospheric Environmental Research, Department of
Environmental Engineering, School of Civil and Environmental Engineering,
Kunsan National University, Kunsan, Jeonbuk 573-701*

(Received 15 February 2007, accepted 17 April 2007)

Abstract

A closed flux chamber system was used for measuring major greenhouse gas (GHG) emission from tideland and/or wetland soils in estuarine area at Saemankum, Kunsan in southwestern Korea during from months of February to June 2006. Hourly averaged GHG soil emissions were measured two to three times a day during the ebb tide hours only. Site soils were analyzed for soil parameters (temperature, pH, total organic contents, N and C contents in soil) in the laboratory. Soil GHG fluxes were calculated based on the GHG concentration rate of change measured inside a closed chamber. The analysis of GHG was conducted by using a Gas Chromatography (equipped with ECD/FID) at laboratory. Changes of daily, monthly GHGs' fluxes were examined. The relationships between the GHG emissions and soil chemical contents were also scrutinized with respect to gas production and consumption mechanism in the soil. Soil pH was $\text{pH } 7.47 \pm 0.49$ in average over the experimental period. Organic matter contents in sample soil was $6.64 \pm 4.98 \text{ g/kg}$, and it shows relatively lower contents than those in agricultural soils in Kunsan area. Resulting from the soil chemistry data, soil nitrogen contents seem to affect GHG emission from the tidal land surface. The tidal soil was found to be either source or sink for the major GHG during the experimental periods. The annual average of CH₄ and CO₂ fluxes were $0.13 \pm 0.86 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and $5.83 \pm 138.73 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectively, which will be as a source of these gases. However, N₂O emission showed in negative flux, and the value was $-0.02 \pm 0.66 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; and it implies tidal land surface act as a sink of N₂O. Over the experimental period, the absolute values of gas fluxes increased with soil temperature in general. Averages of the ambient gas concentration were $86.8 \pm 6.0 \text{ ppm}$ in CO₂, $1.63 \pm 0.34 \text{ ppm}$ in CH₄, and $0.59 \pm 0.15 \text{ ppm}$ in N₂O, respectively. Generally, under the presence of gas emission from agricultural soils, decrease of gas emission will be observed as

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

increase in ambient gas concentration. We, however, could not find significant correlation between the ambient concentrations and their emissions over the experimental period. There was no GHG compensation points existed in tide flat soil.

Key words : Greenhouse gas (GHG), GHG emission, Surface emissions, Tideland gas emission, Flux chamber, Compensation point, Enclosure chamber technique

1. 서 론

미국립해양대기청(NOAA)이 최근 발표한 온실가스지수(AGGI, annual greenhouse gas index)에 의하면 주요온실기체들에 의한 복사강제력(radiative forcing)은 1990년 이래 20% 증가한 것으로 나타났다(NOAA, 2005). 또한 주요온실기체들의 온난화에 대한 기여 수준을 보면 CO₂의 경우 62%, CH₄ 20%, N₂O 6%, 그 외의 온실기체(SF₆, CFCs와 대체물질, O₃)에 의한 것이 12% 정도로 보고되고 있다(WMO, 2006).

이들 온실기체들은 여러 배출경로를 통해서 대기로 유입되고 있으며, CO₂, CH₄, N₂O 등은 인위적 배출원 이외에도 토양, 습지, 생체연소(biomass burning) 등 자연 상태의 발생원들이 산재해 있어 전 지구규모의 수치(budget)를 고려할 경우 자연 배출량도 인위적 배출량과 거의 같거나 상회하는 수준으로 파악되고 있다(Warneck, 2000).

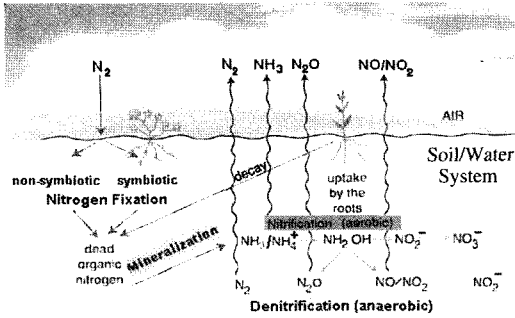
유엔국제기후협약은 온실기체 증가로 인한 기후변화에 대처하기 위한 국가별 온실기체배출의 의무감축을 근간으로 삼고 있으며, 그 대응방안으로 우리나라가 수행해야 할 사항들은 우선적으로는 주요 온실기체의 정확한 국내 배출원 조사가 이루어져야 한다. 산업분야에서 배출원 별 배출규모는 배출원 파악과 측정의 용이함으로 빈번한 조사에 의한 자료가 상당부분 확보된 상태이나, 자연배출원(natural source) 배출량조사는 아직 충분치 못하다. 더욱이 주요 온실기체 중 CO₂, CH₄, N₂O 등은 토양내의 미생물 활동과 같은 생물학적발생원(biogenic source)을 통해 인위적인 배출규모에 상당하는 배출이 이루어지고 있음에도 불구하고(Cao *et al.*, 1996; IPCC, 1995), 자연 환경(주로 토양과 습지)에서 이들 주요 온실기체의 배출과 관련된 측정연구는 정보 부족과 측정의 어려움

등으로 인하여 국제적으로도 인위적 배출조사에 비해 상대적으로 매우 적은 실정이다(Breuer *et al.*, 2000; Papen and Butterbach-Bahl, 1999).

한편 우리나라 갯벌(tidelands) 면적은 약 2,400 km²로 국토면적의 2.4%에 해당된다. 그 중 서해안 지역에 전체 갯벌면적의 약 80%가 분포되어 있으며, 서해안 발전계획과 지형적인 특수성으로 인한 간척 매립의 결과 최근 10년간 약 30% 정도 갯벌면적이 상실되었을 것으로 추정되어(인천광역시, 2000) 지역적, 국가적인 차원의 자연환경 변화와 그로 인한 환경피해가 우려된다.

갯벌은 오염원총지로서 연안지역에서의 산업, 농업, 축산활동 등으로 발생하여 인근 수계를 거쳐 갯벌로 유입되는 풍부한 영양염류나 유기물질은 갯벌 생태계의 유지에 매우 필요하지만, 동시에 적절히 처리되지 못한 채 배출되는 폐수와 다량의 비료사용 등으로 자연정화능력을 초과하는 과다한 인과 질소 등은 하구 및 연안의 어류 폐사로 이어지는 피해를 초래하여(Walker *et al.*, 2000; Paerl, 1995), 어민들의 경제활동은 물론 갯벌과 연안생태계에 심각한 피해를 끼칠 수 있다.

갯벌 내에는 저서 규조류와 패류(조개류) 등 다양한 종류의 생물들이 서식하고, 갯벌환경으로부터의 양분섭취로 원활한 신진대사를 진행한다. 특히 갯벌의 상부에는 규조류의 활발한 광합성으로 갯벌표층의 CO₂를 흡수하고, 석회질로 이루어진 패류의 껍질은 대기과 갯벌 내 또는 해수에 녹아있는 CO₂를 이용하여 주로 생성되며 이들이 성장하고 번창할수록 대기, 갯벌, 해수 등에 녹아 있는 탄소성분이 더 많이 사용되어 결과적으로 갯벌이나 해수가 계속하여 대기 중의 이산화탄소를 흡수하는 역할을 하도록 기여한다. 갯벌은 또한 해수가 차있는 상태에서는 습지(wetlands), 천층호수(shallow lake), 논(rice paddy) 토양의 상태와 유사한 혐기상태를 유지할 수 있으며,



Source: Warneck, 2000

Fig. 1. Biological nitrogen cycle in soil and atmosphere (Warneck, 2000).

이러한 경우 습지와 논에서 처럼 메탄형성 박테리아 (methanogenic bacteria)의 유기물 분해 과정에 의한 메탄생성으로 발생원으로서의 역할을 할 수도 있을 것이다 (Warneck, 2000; Bartlett and Harriss, 1993; Aselmann and Crutzen, 1989). 따라서 갯벌의 매립은 토지 이용의 변화로 인한 갯벌의 순기능 저하와 함께 여러 환경변화 요인들을 가져올 수 있다. 이와 같은 탄소순환 외에도 하천이나 대기를 통해 토사, 강수 또는 진성침적 등에 의해 갯벌 내로 유입된 유기물과 질소성분은 일반토양에서 처럼 갯벌 내의 미생물의 활동과 가용산소의 유무정도에 따라 토양 내에서 질화 (nitrification) 또는 탈질화 (denitrification) 과정을 거치면서 NO, N₂O, NH₃, N₂ 등의 형태로 발생 (그림 1)되어 지표면교환과정을 거쳐 대기과 갯벌 사이의 질소수지에도 관여한다 (Warneck, 2000).

특히 갯벌 분포가 집중되어 있는 국내의 경우 그동안 고려되지 않았던 갯벌과 연안의 생지화학특성으로 인한 온실기체배출량 (greenhouse gas flux) 조사/분석은 환경에 미치는 영향을 평가하고, 국제협약 등에 의해 지구기후변화 대책수립을 위해서 요구되는 국내온실기체배출량과 배출인자의 정확한 산출을 위해서도 필연적으로 수행되어야 할 것이나 아직 그에 대한 국내 연구의 관심과 실적은 거의 전무한 편이다 (Kim and Kim, 2002).

이번 연구의 주된 목적은 기후변화 (climate change)와 관련되어 온실기체모니터링기술 수준의 향상과 국가온실기체 배출량의 객관성과 정확성 향상을 위

해 필요한 자연배출의 기초자료 조사이다. 온실기체의 거동에 중요한 역할을 하고 있으나 국내 배출량 산정에서 무시되고 있는 습지와 갯벌에서의 온실기체 배출량을 현장측정, 산출하여 정량적으로 평가하는 것이다. 측정은 금강하구지역의 갯벌을 대상으로 하구언 주변갯벌과 습지로부터 CO₂, CH₄, N₂O의 지표플럭스를 챔버법 (enclosure chamber technique)을 사용하여 집중적 주기적으로 현장 측정이 수행될 것이며, 현장으로부터 얻어진 플럭스 (flux)는 동시에 측정된 토양의 물리화학적 인자들과의 상관성이 통계적인 방법에 의해 분석되어질 것이다.

2. 연구방법 및 내용

2.1 조사지점 및 시료조사방법

금강하구언과 군산부근 새만금방조제 인근의 갯벌을 조사대상지역으로 하여 배출량을 측정하였다. 측정지점은 장기간, 주기적으로 측정이 가능하고 간조시 걸어서 접근이 가능한 갯벌의 가장자리로 측정장비 설치가 가능한 지점을 택하였다. 해안도로와는 약 수십 미터 정도 이격되어 있어 간헐적으로 왕래하는 차량으로 인한 영향을 배제할 수는 없었지만, 해안 특성상 비교적 강한 바람에 의한 희석과 혼합으로 차량배출에 의한 환경대기질의 영향은 무시할 수 있는 수준으로 생각된다.

조사시간은 2006년 2월, 4월, 6월 중 2주에서 3주간을 정하여 겨울철, 봄철, 여름철 동안 측정하였으며, 지표배출측정을 위해 제작된 플럭스챔버를 이용하였다. 계절별로 지표플럭스 관측은 기온변화로 인한 영향을 살피기 위한 것으로 여름철 기온증가와 미생물의 활동이 관련 있을 것으로 추정되기 때문이다. 측정기간 동안의 샘플링 시간은 지점의 조석시간대의 변화로 인해 일정한 시간대 동안의 측정이 불가능하였으나, 가능한 한 낮 시간대 (오전 10시부터 오후 4시 사이)로 하여 계획되었다. 측정시기와 측정일수는 표 1에 제시하였으며, 측정 월별로 약 3주 동안 실제 측정일은 12일에서 14일로 총 39일 측정하였다. 닫힌플럭스챔버법 (closed static chamber method)을 사용하여 지표배출을 측정하는 것은 미기상학적 방법과 더불어 매우 보편적으로 사용되고 있는 방법으로 이미 국내에서도 여러 차례 시도되었다 (김득수

Table 1. Number of sampling days, gas samples and soil samples during the experimental period at tidal flat site.

Sample period	Number of sampling days	Number of gas samples/day	Number of gas samples/hr	Sampling hours/day	Number of soil samples
2/12~3/3	13	130	5	2	13
4/1~5/7	14	266	3	3	14
5/31~6/29	12	117	3	3	14

와 오진만, 2004, 2003; Kim and Kim, 2002; Kim *et al.*, 2002; 김득수, 2001). 측정방법에 대한 상세 논의는 지난 연구결과를 참조할 수 있으며, 이번 연구에서는 측정방법에 대하여 간략히 기술하였다.

플렉스챔버의 내부용적은 25리터로 원통형으로 하였으며, 챔버는 2단으로 분리되어 있어 설치 시 하단의 밀 부분을 우선 개별 표면 약 20 cm 내부로 삽입한 후 인위적인 접촉 없이 방치한다. 약 1시간 정도 지난 후에 상단의 챔버 몸통 부분을 접합시키고, 이어서 곧바로 몸통부분에 있는 시료 채취구를 통해 50 mL 주사기로 챔버 내로부터 가스시료를 채취한다. 이 후 일정 시간 간격(15~20분)으로 같은 방법으로 챔버로부터 가스시료를 채취하고, 주사기를 밀봉한 후에 냉암한 용기에 채취된 시료들을 보관하였다. 가스의 지표배출량은 측정일의 시료채취시간 동안 매 시간의 평균값으로 산출되고 측정기간 동안의 일별, 월별 또는 계절별 변화량이 측정시의 동시에 측정된 온도, 개별토양의 화학특성의 변화와 함께 분석, 논의 되었다. 분석된 가스시료는 측정기간 총 364 개 시료이었고, 토양시료는 측정일 최소한 1회 채취하여 총 41개 시료의 총유기물(TOC), 주요 무기물 성분, 토양 내 질소량($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$), pH, 토양온도 등을 분석하였다.

2. 2 배출량 측정방법

미량기체의 표면배출량 측정에는 지표에 설치된 챔버로부터 기체의 농도를 측정하여 플럭스를 구하는 방법과 측정주기 10 Hz 이상으로 미기상 요소(온도, 3차원풍속, 습도 등)와 미량기체의 농도를 동시 측정하여 그들의 상관관계로부터 플럭스를 산출하는 방법이 보편적으로 사용된다. 이들 방법들의 상호비교실험을 통한 연구 결과에서도 두 방법 사이의 측정결과가 유의한 오차 범위 내에서 잘 일치하는 것으로 보고되고 있다(Parrish *et al.*, 1987). 이번 연구에서는 연구특성과 여러 가지 제한요건 등을 감안하

여 이미 여러 연구자들에 의해 지표배출량 측정에 사용되고 있는 플렉스챔버법(enclosure-chamber technique)을 사용하였다(Kim and Kim, 2002; Kim *et al.*, 2002; Roelle *et al.*, 1999; Tsuruta *et al.*, 1997; Aneja *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 1995; Kim and Aneja, 1994; Parrish *et al.*, 1987).

플렉스챔버법을 사용하게 되면 측정 및 분석 장치의 구성과 설치가 용이하며, 배출에 영향을 미치는 배출인자들과 배출량과의 상관관계를 직접 조사할 수 있는 장점이 있다. 플렉스챔버를 사용할 경우는 일반적으로 닫힌(closed)챔버와 유동성(flow-through dynamic)챔버가 사용될 수 있으며, CH_4 , N_2O 같이 비교적 반응이 느린 기체들의 경우는 주로 닫힌챔버가 이용되고(Kim *et al.*, 2002; Tsuruta *et al.*, 1997), NO_x 와 같이 반응이 빠른 기체의 경우 유동성 챔버가 주로 사용된다(Kim, 1997a, b; Kim *et al.*, 1995; Kim and Aneja, 1994; Kim *et al.*, 1994). 비 반응성 기체의 경우 챔버로부터의 기체시료채취는 시료채취용 주머니, 주사기와 같은 밀폐용기에 채취한 후, 실험실의 기체크로마토그래피(GC, gas chromatography)에 의해 분석된다. 이 경우 시료채취 후 분석 전까지 채취된 기체의 손실이 있을 수 있으며, 그 예로 가스누출이 방지되는 유리주사기의 경우 N_2O 기체손실률은 1~2%/day 정도이다(IAEA, 1992). 이번 연구에서 측정 대상인 CO_2 , CH_4 , N_2O 분석을 위해 기체크로마토그래피를 이용하였으며, 시료는 주사기 또는 테드라 시료주머니(tedlar sampling bag)를 사용하여 채취하였다. 채취된 시료는 5°C 정도의 냉암 용기에 보관하여 실험실로 보내 분석되었다.

2. 2. 1 닫힌플렉스챔버(closed flux chamber)에 의한 기체배출량 산출

개별이나 습지 표면으로부터 배출되는 온실기체의 배출량을 측정하기 위해 사용될 챔버를 그림 2와 같은 형태로 제작하였다. 플렉스챔버의 내부용적은 약

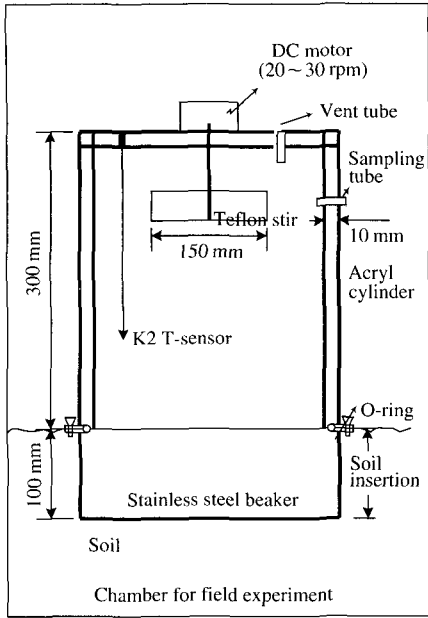


Fig. 2. Schematic of flux chamber for the experiment.

25.6 L 정도로 몸체와 몸체를 엮을 수 있는 받침 부분으로 구성되었다. 몸통은 투명한 아크릴로 이루어졌고, 50 mL 주사기를 사용하거나 tedlar 시료주머니와 연결할 수 있도록 하였으며, 연결 부위를 포함한 모든 부분은 스테인레스 스틸 또는 테프론접합체 (teflon fitting)로, 그리고 가스의 흐름경로는 테프론관(0.25" 외경)으로 구성하여 측정 중 반응과 침착으로 인한 가스의 손실을 가능한 줄이도록 하였다. 챔버 내부 기체를 균질하게 하기 위해서 휘젓기(stir)를 장착하여 지표배출의 영향을 감소하여 20~25 rpm 속도로 서서히 회전시켰다.

플럭스챔버를 이용한 기체배출량을 측정하기 위해 시료 채취는 플라스틱 (polyethylene) 재질의 50 mL 주사기, 또는 기체시료채취용 저속펌프와 연결된 테드라시료주머니가 사용되었다. 시료는 챔버가 측정지점에 완전히 설치된 후 50 mL의 첫 번째 시료(t_0 라 일컬음)가 챔버로부터 즉시 채취되었으며, 이 후 같은 양의 시료를 일정한 시간 간격으로 2번(t_1, t_2), 또는 3번(t_1, t_2, t_3) 더 채취하였다. 시료채취 간격은 보통 15분 정도로 하였으며, 시간별 배출량 산출을 위해서는 매 시간 동안 채취된 시료들을 분석하여 결정하였다. 과거 단헨챔버를 이용한 기체배출측정 실험에

의하면 15분에서 20분 사이에 최대배출이 기록되어 지고 30분 이후에는 평형상태에 도달하게 된다(Roelle *et al.*, 1999; Tsuruta *et al.*, 1997). 주어진 1 시간 동안 적어도 세 번의 시료가 채취되어야 하며, 배출이 있을 경우는 챔버 내 온실기체농도의 시간에 따른 증가가 관찰된다. 시간에 따른 기체농도의 선형성(linearity)이 쉽게 얻어지지 않을 경우도 있는데, 이는 주로 배출량 측정 챔버의 밀봉 상태가 양호하지 못하거나, 지표와 챔버 내부 사이에서 기체 확산이 변화되기 때문이다.

측정된 기체농도를 이용하여 배출된 기체의 배출량은 다음 식(1)에 의하여 계산한다.

$$F = \rho \cdot V/A \cdot \Delta C/\Delta t \cdot 273/(T+273) \quad (1)$$

F : flux (mg m⁻² hr⁻¹)

ρ : density of gas (mg m⁻³)

V : volume of the chamber (m³)

A : the bottom area of the chamber (m²)

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

채취된 시료들은 온실기체분석실로 옮겨진 후 기체크로마토그래피 (Model CP-3800, Varian)를 이용하여 해당 온실기체들(CO₂, CH₄, N₂O)을 정성·정량 분석하였다. 분석에 사용된 기체크로마토그래피는 CO₂, CH₄, N₂O를 함께 분석할 수 있도록 구성되었으며, 메탄변환장치 (methanizer)를 장착한 수소불꽃이온화검출기 (flame ionization detector, FID)에 의해

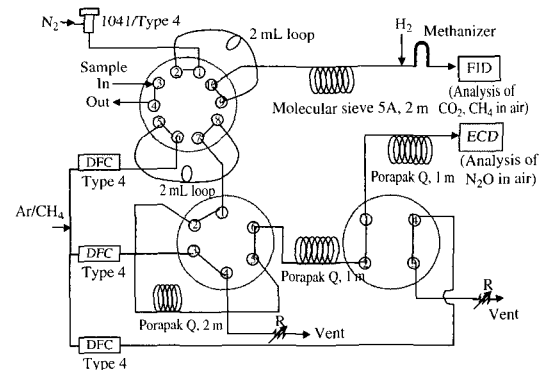


Fig. 3. Schematic and gas flow diagram for the gas chromatography (Model CP-3800, Varian) for major greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O).

Table 2. Summaries of GHG fluxes in monthly averages and sampling site soil chemistry for the experimental period.

Date		CH ₄ flux	CO ₂ flux	N ₂ O flux	Soil pH	OM (g/kg)	T-N (%)	NO ₃ -N (ppm)	NH ₄ -N (ppm)	Soil T (°C)	Air T (°C)	CH ₄ * (ppm)	CO ₂ * (ppm)	N ₂ O* (ppm)
February (Winter)	Mean	0.00	-3.01	0.01	7.57	13.07	0.03	5.41	1.32	5.96	10.70			
	SD	0.01	5.82	0.02	0.10	2.46	0.01	1.65	2.04	3.11	4.16			
	Min.	-0.01	-12.97	-0.04	7.41	9.98	0.01	3.85	0.28	1.62	5.05			
	Max.	0.02	5.50	0.03	7.73	19.78	0.04	10.19	7.99	12.88	18.57			
April (Spring)	Mean	0.04	-46.75	0.12	6.93	4.71	0.11	28.35	30.87	14.77	19.95	1.26	88.93	0.75
	SD	0.15	100.82	0.26	0.08	0.79	0.03	38.54	42.09	3.57	6.01	0.07	3.16	0.03
	Min.	-0.35	-296.82	-0.21	6.80	3.42	0.03	3.16	6.66	10.86	13.39	1.21	86.12	0.71
	Max.	0.21	63.20	0.78	7.06	5.70	0.15	135.04	165.95	20.80	31.80	1.38	93.34	0.79
June (Summer)	Mean	0.36	76.76	-0.23	7.99	1.91	0.05	0.77	1.10	25.93	25.83	1.90	84.33	0.49
	SD	1.57	212.91	1.17	0.37	0.56	0.00	0.12	0.93	3.00	3.75	0.11	5.81	0.08
	Min.	-1.18	-269.27	-2.07	7.33	1.50	0.04	0.62	0.29	18.26	19.99	1.83	77.66	0.33
	Max.	4.68	618.32	1.63	8.48	3.07	0.05	1.01	3.29	29.50	33.07	2.20	98.66	0.59
Total	Mean	0.13	5.83	-0.02	7.47	6.64	0.06	12.22	11.86	15.27	18.68	1.68	85.86	0.57
	SD	0.86	138.73	0.66	0.49	4.98	0.04	25.73	28.56	8.69	7.77	0.32	5.44	0.15

Flux unit is mg-GHG m⁻² h⁻¹; sd denotes one standard deviation; *indicates ambient GHG concentration 1 m above the ground.

CO₂, CH₄ 농도가 측정되고, Pye-Unicam ⁶³Ni를 장착한 전자포획검출기 (electronic capture detector, ECD)에 의해 N₂O 농도가 정량되었다 (그림 3). 기체분석에 사용된 컬럼 (column)들은 CO₂, CH₄의 경우 molecular sieve 5A column, N₂O 분석을 위해서는 Porapak Q (80/100 mesh) column이 사용되었고, 운반기체 (carrier gas)로는 순도 99.9999% N₂와 P5 혼합기체 (Ar-95%/CH₄-5%)를 사용하였다. 정량분석을 위해 사용된 표준기체들은 MICRO MAT10/14 (Matheson TriGas사)에서 해당기체별로 구입하여 사용하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 측정지 갯벌토양시료의 분석

조사지점 갯벌의 화학적 특성을 조사하고 측정된 온실기체 배출량의 상관관계를 분석하기 위하여 배출량 측정과 함께 갯벌토양을 함께 채취하였다. 채취된 토양 중 적당량을 분취하여 토양 pH를 바로 측정하였고, 나머지는 후에 토양화학분석법에 따라 토양유기물함량 (OM), 총질소량 (T-N), NO₃-N, NH₄-N를 분석하기 위해 그늘진 곳에서 건조시킨 후 4°C 이하의 냉암소에 보관하였다. 갯벌 토양시료의 화학성분량 측정결과와 주요 온실기체배출량 측정결과를 요약하여 표 2에 나타내었다.

조사된 갯벌 토양의 산성도는 전년을 걸쳐 평균 pH 7.47 (±0.49)로 매우 약한 알칼리성을 띠고 있었으며, 계절별로는 봄철 평균이 pH 6.93 (±0.08)으로 약 산성을 나타냈으나, 겨울과 여름의 경우는 pH 7.57 (±0.10), pH 7.99 (±0.37)로 모두 약한 알칼리성을 나타내어 봄철과는 차이를 보였다. 토양유기물함량의 경우는 2월 (겨울) 중에 측정된 결과 평균 13.1 g/kg으로 4월과 6월 중 측정된 결과인 4.71 g/kg과 1.91 g/kg에 비해 크게 차이가 나타났다. 2월의 경우는 닫힌챔버시스템을 구축한 이후 현장측정을 수행한 초기 단계로 금강 하구언의 갯벌을 대상으로 배출량측정을 하였으며, 따라서 해안과 접해있는 갯벌에서 보다는 도시와 농축산업 하폐수의 오염과 유기물의 축적으로 인한 영향일 것으로 사료된다. 갯벌 토양유기물함량의 전년에 걸친 평균은 6.64±4.98 g/kg으로 동일지역에 있는 군산 인근의 경작지 (논, 밭)에서의 유기물함량 (2.13~2.49%)에 비해 현저히 낮게 나타났다 (김득수와 오지만, 2003; 김득수 2001). 한편 총질소량 (T-N)의 경우 4월 (봄철)에 0.11±0.03%로 타 계절 (겨울: 0.03±0.01%, 여름: 0.05±0.001%)에 비해 비교적 높게 나타났으며, 타 계절에 비해 상대적으로 높았던 총질소량이 봄철 갯벌의 높은 산성도와 연관이 있을 것으로 생각될 수 있다. 토양으로의 NH₃와 NH₄⁺의 침적 (deposition)은 미생물이 관여하는 산화과정을 통해 NH₄⁺를 NO₃로의 전

Table 3. Daily averages of GHG fluxes and soil chemistry for the experimental period.

Date	pH	OM (g/kg)	T-N (%)	NO ₃ -N	NH ₄ -N	CH ₄ flux	CO ₂ flux	N ₂ O flux	Soil temp.
2/12	7.66	11.24	0.032	5.98	0.87	-0.015	-5.19	-0.04	1.6
2/13	7.41	14.26	0.040	6.20	0.64	-0.001	-1.94	0.00	3.6
2/16	7.59	11.86	0.028	4.18	0.28	0.015	-8.11	0.03	6.1
2/17	7.60	12.68	0.022	4.93	0.44	0.006	-1.59	0.02	4.9
2/18	7.47	12.52	0.020	5.03	0.41	0.017	5.50	0.03	4.3
2/19	7.58	10.94	0.026	6.36	0.35	0.006	-3.62	0.02	9.6
2/21	7.55	13.88	0.026	5.62	0.65	0.001	-1.98	0.03	12.9
2/22	7.69	15.26	0.039	10.19	7.99	-0.003	-12.97	-0.02	8.9
2/23	7.43	19.78	0.035	4.47	0.87	0.008	-2.96	0.02	8.1
2/24	7.73	9.98	0.018	3.85	0.80	-0.007	4.60	0.01	4.5
2/28	7.62	12.05	0.014	4.02	0.88	0.018	4.56	0.02	5.0
3/2	7.55	12.71	0.025	4.75	1.23	0.006	-3.23	0.01	2.9
3/3	7.57	12.75	0.015	4.79	1.82	-0.006	-12.22	-0.01	5.3
Mean	7.57	13.07	0.026	5.41	1.32	0.004	-3.01	0.01	5.96
SD	0.10	2.46	0.009	1.65	2.04	0.010	5.82	0.02	3.11
4/2	6.96	5.40	0.134	24.52	22.30	-0.02	-124.92	0.06	11.31
4/3	6.93	4.87	0.119	24.43	28.37	0.14	-162.80	0.27	11.88
4/5	6.98	5.53	0.151	135.04	165.95	-0.14	-296.82	-0.13	11.90
4/6	6.80	5.41	0.133	8.02	17.57	0.10	-9.62	0.34	12.67
4/7	6.95	5.47	0.126	8.77	20.80	-0.07	25.62	-0.06	14.22
4/8	6.87	4.96	0.126	18.53	16.15	0.13	25.41	0.18	13.79
4/12	6.89	5.07	0.126	12.73	17.00	0.21	-91.42	-0.17	12.26
4/15	7.00	5.70	0.150	42.85	40.00	0.09	-104.14	0.13	13.40
4/17	7.06	4.65	0.102	91.93	65.96	0.12	56.88	0.30	10.86
4/18	6.85	4.09	0.101	5.99	8.34	-0.08	-4.76	-0.09	15.17
5/1	7.01	3.59	0.085	7.68	7.13	-0.35	-57.73	0.03	19.61
5/2	6.89	3.42	0.033	3.16	6.99	0.14	63.20	0.78	18.26
5/4	6.83	3.95	0.057	6.95	6.66	0.12	35.72	0.20	20.72
5/7	7.05	3.86	0.081	6.29	8.99	0.11	-9.16	-0.21	20.80
Mean	6.93	4.71	0.109	28.35	30.87	0.04	-46.75	0.12	14.77
SD	0.08	0.79	0.035	38.54	42.09	0.15	100.82	0.26	3.57
5/31	7.33	1.66	0.046	0.62	0.88	1.16	618.32	-0.34	25.31
6/2	8.02	1.50	0.042	0.70	2.44	-0.86	-269.27	-0.03	24.38
6/5	8.40	1.50	0.050	1.01	0.44	0.46	5.52	1.51	25.56
6/6	8.48	1.61	0.048	0.95	0.45	-0.19	21.72	1.63	25.17
6/15	8.44	1.73	0.051	0.75	0.33	-0.53	117.21	-1.85	25.08
6/16	8.33	1.74	0.048	0.78	0.57	-0.76	159.44	-0.16	29.50
6/17	7.70	1.50	0.039	0.67	0.29	4.68	-120.73	-1.13	25.59
6/18	7.65	1.62	0.044	0.77	0.61	-1.18	13.24	0.57	28.94
6/19	7.93	1.63	0.053	0.72	1.58	-0.54	-0.71	0.44	27.41
6/20	8.07	2.54	0.046	0.79	1.19	0.24	39.66	-2.07	26.67
6/28	7.90	2.79	0.049	0.88	3.29	1.19	198.70	-0.35	29.27
6/29	7.66	3.07	0.040	0.62	1.11	0.67	138.07	-0.95	18.26
Mean	7.99	1.91	0.046	0.77	1.10	0.36	76.76	-0.23	25.93
SD	0.37	0.56	0.004	0.12	0.93	1.57	212.91	1.17	3.00
Mean	7.47	6.64	0.06	12.22	11.86	0.13	5.83	-0.02	15.27
SD	0.49	4.98	0.04	25.73	28.56	0.86	138.73	0.66	8.69

Units: flux in mg-GHG m⁻² h⁻¹; NO₃-N and NH₄-N in ppm; soil temperature in °C.

환을 유도하여 보다 산성화를 촉진시킬 수 있다(Mosquera *et al.*, 2004). 조사지점의 갯벌 토양성분

조사결과에서도 봄철의 경우에서 NO₃-N과 NH₄-N의 농도합량이 각각 28.4 ppm, 30.9 ppm으로 모두 겨

Table 4. Correlation coefficients (R) between each soil parameters and soil GHG emission for the experimental period.

	pH	OM (g/kg)	T-N (%)	NO ₃ -N	NH ₄ -N	CH ₄ flux	CO ₂ flux	N ₂ O flux
pH	1.00							
OM (g/kg)	-0.56	1.00						
T-N (%)	-0.29	0.55	1.00					
NO ₃ -N	0.18	0.22	0.64	1.00				
NH ₄ -N	0.38	0.28	0.40	0.83	1.00			
CH ₄ flux	-0.38	0.13	-0.26	-0.35	-0.28	1.00		
CO ₂ flux	-0.13	-0.24	-0.41	-0.54	-0.57	0.39	1.00	
N ₂ O flux	-0.32	0.05	-0.40	-0.59	-0.53	0.80	0.52	1.00

Unit: flux in mg-GHG m⁻² h⁻¹, and concentrations of NO₃-N, NH₄-N are in ppm.

을(5.4 ppm, 1.3 ppm)과 여름철(0.8 ppm, 1.1 ppm)에 비해 상대적으로 매우 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

측정지점에서 채취된 토양시료를 분석한 결과 얻어진 갯벌토양의 주요화학성분들과 배출량과는 매우 밀접한 관련성이 있을 것으로 가정될 수 있다. 그러나 이러한 토양의 화학성분과 토양을 통해서 직접 발생되어 배출되는 배출량과의 상호 관련성을 직접적으로 확인하기는 어려운 일이다. 화학적 성분 뿐 아니라 그 외의 다른 토양의 물리적 특성과 대기환경 또한 이들과 함께 복합적으로 지표배출에 관여하고 있기 때문이다. 이들 토양인자들은 항상 일정한 방향으로만 작용을 하는 것이 아니라, 즉 어떤 인자는 지표배출을 증가시키는 데 도움을 주며, 또 다른 요소는 감소시키는 방향으로 서로 상반된 영향을 주기도 한다. 표 3은 측정기간 동안 일별 산출된 GHG의 배출량 자료와 함께 배출에 영향을 미칠 수 있는 토양의 주요화학성분량과 토양산성도(pH)를 함께 제시하였다. 이들 사이의 직접적인 상관성을 조사하기 위하여 각 성분들 사이의 상관도를 살펴보았으나, 각 계절에 따른 GHG의 배출량과 주요화학성분량과는 여름철 CO₂ 배출량과 T-N, NH₄-N과의 상관성 이외에는 상관계수(R)가 60% 이상인 선형관계를 확인할 수 없었다. 따라서 측정기간 동안의 모든 자료를 고려하여 분석인자들과 배출량과의 상관분석 결과를 표 4에 정리하였다. 분석결과 토양유기함량(OM)은 R=~20% 이하로 나타나 CO₂, CH₄, N₂O 배출에는 거의 영향이 없었으며, 총인을 포함한 NO₃-N과 NH₄-N 성분량들이 CO₂와 N₂O 배출량과의 상관성의 경우에는 음의 상관으로 R=53~59%, CH₄ 배출량의 경우에는 역시 음의 상관으로 R=23~35%의 낮은 관

련성을 보여, 토양 내 질소성분량이 탄소성분과 함께 갯벌환경에서의 CO₂, CH₄, N₂O 배출에 중요한 작용을 하고 있는 것으로 사료된다.

3.2 갯벌표면에서의 온실기체배출량

측정기간 동안 산출된 측정일별 CO₂, CH₄, N₂O(이 후에는 greenhouse gas의 약어인 GHG를 병행하여 표기)의 배출량으로부터 산출된 평균 배출량은 CO₂의 경우 5.83±138.73 mg m⁻² h⁻¹, CH₄는 0.13±0.86 mg m⁻² h⁻¹, N₂O는 -0.02±0.66 mg m⁻² h⁻¹이었다. 일반적으로 평균값에 비해 자료의 표준편차가 수 배 이상씩 높게 나타났으며, 이는 온실기체에 대한 갯벌의 배출특성상 음의 값(지표침착에 의한 흡수원으로서 작용을 의미)으로 측정된 경우가 있었던 때문으로 판단된다. 특히 CH₄ 보다는 CO₂와 N₂O의 경우에 변동 폭이 높게 나타났으며, 이러한 결과는 상대적으로 배출량 측정시 음의 값을 갖는 경우가 CO₂와 N₂O에서 더 빈번하게 관찰되었고, 또한 흡원으로서 작용할 때 측정된 흡수량도 높았기 때문으로 사료된다. 산술적인 평균값의 경우는 N₂O의 배출평균이 음의 값을 보이고 있어 전반적으로 갯벌환경에서는 배출이 아닌 흡원으로 작용할 수 있음을 의미한다. 그러나 이러한 결과는 분석에 사용된 측정 자료의 수적 제한으로 나타날 수 있는 현상으로 측정일의 시간평균과 일평균 중에서 음의 값이 비교적 높았던 경우의 자료로 인한 영향일 수 있음을 배제할 수 없었다. 갯벌환경에서 분석된 온실기체의 배출이 음(negative)인지 양(positive)인지는 매우 중요한 결과이다. 갯벌이 해당 기체의 배출원(source)으로 작용할지, 흡원(sink)으로 작용할 지를 결정하는 요소이기 때문이다. 따라서 어느 특정한 값의 영향에

의한 결과인지 아닌지를 판단하기 위해 다음에 측정된 주요 온실기체배출량의 일별, 계절별 평균값을 분석하여 비교하였다.

3. 2. 1 배출량의 일별, 계절별 변화특성

배출량의 일변화를 분석함으로써 측정 기간 중 갯벌의 지표배출과 흡수 정도를 살펴보기 위해 측정기간 동안 수행된 GHG의 일별 평균배출량 산출 결과를 같은 날 측정 장소에서 채취된 갯벌토양시료를 분석한 화학특성 인자들과 함께 표 3에 제시하였다. 지표배출은 토양 내의 미생물 활동과 관련이 있어 지표온도의 계절적 변화에 따른 특성과도 상관성이 있을 수 있다. 따라서 측정기간은 각 계절의 대표성을 나타낼 수 있는 기간을 선정하여 집중적으로 배출측정과 갯벌토양을 분석하였다.

표 3에 제시된 자료는 측정기간을 대표하는 계절로 목록화하여 제시한 것으로 겨울철을 대표하는 2월의 경우 산출된 GHG 배출량은 CO₂, CH₄, N₂O의 경우 계절평균 $-3.01 \pm 5.82 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $0.004 \pm 0.01 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $0.01 \pm 0.02 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 각각 나타났다. 한편 측정된 배출량의 범위는 CO₂의 경우 $-12.97 \sim 5.50 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, CH₄의 경우 $-0.015 \sim 0.018 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, N₂O의 경우 $-0.04 \sim 0.003 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 나타나 크기의 차이는 있었으나 모든 경우에서 음과 양의 값이 함께 나타났다. 모든 계절에서 조사된 측정값의 경우 빈도의 차이는 있었으나, 겨울철에서처럼 음과 양의 배출값이 측정일에 따라 함께 나타났고 결과적으로 주요 GHG의 경우 갯벌환경에서는 배출원(source)으로서의 역할과 흡수원(sink)으로서의 역할을 함께 하고 있는 것으로 생각될 수 있다. 특히 겨울철 조사 지역의 갯벌에서는 CO₂의 경우 측정일 동안의 전체 평균값이 $-3.01 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 음의 값을 보였으며, 또한 전체 측정횟수의 약 77% 정도가 음의 값을 보임으로 해서 대기 중의 CO₂를 흡수하는 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 CH₄와 N₂O의 경우에는 각각의 평균이 양의 값으로 나타났고, 음의 값으로 측정된 경우도 전체횟수의 약 30%와 23% 정도로 CO₂에 비해 현저히 낮게 나타나, 겨울철 동안에 조사지역갯벌은 발생원으로서의 역할을 하고 있는 것으로 조사되었다.

봄철의 경우 주로 4월에 조사가 수행되었고, CO₂의 경우 음의 값을 갖는 빈도수는 약 64%로 겨울측

정과 비교하여 약간 감소하였으나, 평균배출량은 $-46.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 겨울에 비해 상당히 낮은 음의 값으로 CO₂의 강한 흡원(약 15배)으로 작용하고 있음을 보였다. CH₄와 N₂O의 경우는 흡원으로 작용하는 경우가 약 35% 정도로 나타났으나, 전반적으로는 양의 평균값인 $0.04 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 와 $0.12 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 각각 나타나 겨울에 비해 약 10배 정도 높은 배출원으로서의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

여름철 조사는 대부분 6월 중순과 말경에 수행되었고, CO₂의 경우 음의 값으로 조사된 빈도수가 2회로 전체의 약 17% 수준으로 타 계절 결과에 비해 매우 적었다. 양의 값을 갖는 배출량도 높아 결과적으로 CO₂ 평균배출량도 $76.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 타 계절에 비해 높게 나타나 여름철에는 겨울, 봄철의 결과와는 상반되게 나타나 강한 발생원으로 작용하고 있음을 보였다. 한편 CH₄와 N₂O 배출량은 음의 값을 갖는 빈도가 타 계절에 비해 증가하여 50%와 67%로 각각 나타났고, CH₄ 평균배출량은 $0.36 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, N₂O 평균배출량은 $-0.23 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 로 나타났다. 여름철 CH₄의 배출은 겨울과 봄철에 비해서 매우 증가한 것으로 겨울철의 ~100배, 봄철의 10배 수준을 보여 여름철에 왕성한 배출이 일어나는 것으로 기대된다. 이는 여름철 기온 상승에 따른 영향으로 갯벌환경 내의 생화학적 작용의 증대에 의한 것으로 단지 추정될 뿐이다. 그러나 N₂O의 여름평균 배출량은 음의 값으로 흡원으로서의 역할을 보이고 있으며, 절대값이 타 계절에 비해 높아 비교적 흡원으로 인한 영향도를 것으로 생각된다.

그림 4는 측정기간 동안 계절별(월별)로 측정된 일평균 GHG 배출량을 도시한 것으로 각 온실기체들에 대하여 조사지역의 갯벌이 측정일에 따라 source 또는 sink로 작용하고 있음을 보여준다. 일(daily)배출량은 조사지점 갯벌의 환경변화가 최소화된 상태에서 수행하기 위하여 가능하면 연속하여 2주일 정도씩 측정하였으나, 주로 기상변화 등의 요인으로 연속된 날에 측정이 이루어지지 못한 경우도 있었다. 계절별 특성분석에서도 이미 기술하였듯이 연속하여 측정이 지속된 경우에도 각 GHG의 배출량 변동이 같은 측정지점에서도 어느 날에는 음(sink)의 값, 또 다른 어느 날에는 양(source)의 값으로 나타났다(그림 4). 이러한 변화는 GHG의 지표배출에 영향을 줄 수 있는 여러 가지 외부요인들이 작용했을 것으로

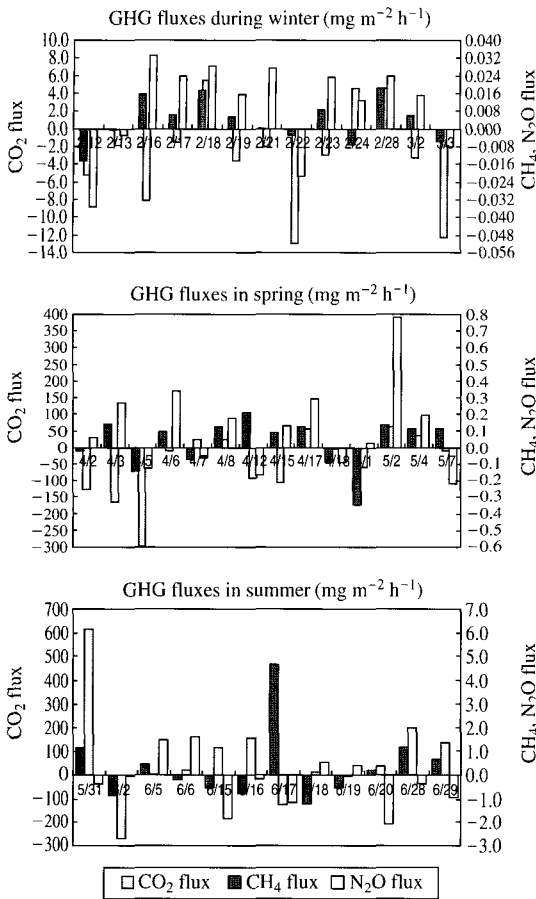


Fig. 4. Daily averaged GHG fluxes for winter, spring and summer during the experimental periods.

생각될 수 있다. GHG 배출에 영향을 주는 요소들은 해수유동에 따른 영향과 함께 갯벌토양에서의 화학적 변화, 갯벌생물과 미생물활동 변화, 기온의 변화 등이 될 수 있을 것이다. 이번 연구에서는 이러한 가능한 요인들 중에서 계절적 변화와 관련이 있는 갯벌토양온도, 갯벌 내 GHG 생성에 관여할 수 있는 유기물함량과 질소성분량과의 관련성을 조사하였다.

3. 3 토양인자들과 온실기체배출량

갯벌토양인자 중에서 토양의 온도와 토양의 화학성분량 등이 실제 갯벌토양에서 배출되는 GHG의 양에 영향을 미칠 수 있음은 과거 주요 미량기체들 (NO, N₂O NH₃ 등)의 지표토양 특성과 토양인자들에

관한 연구결과를 근거로 가능성을 제시할 수 있을 것이다. 이러한 가설 하에 토양과 관련된 주요 인자들이 GHG 배출을 결정하는 역할을 한다면, 이들 조절인자들과 GHG 배출과의 상관성을 이해하는 것은 갯벌과 지표대기층 사이의 GHG의 순환과정을 이해하는 데 필수적이다.

3. 3. 1 토양온도에 따른 배출량의 변화

과거 여러 관련연구 결과들에 의하면 경작지를 포함한 일반토양에서 NO와 N₂O지표배출은 토양의 수분함량과 토양온도변화와 밀접한 관련이 있음이 보고되었다(Rudaz *et al.*, 1999; Davidson, 1991). 수분함량과 토양온도는 기체배출에 영향을 주는 미생물의 성장과 활동에 영향을 미치기 때문으로, 그러나 이번 연구에서는 측정지역에서 채취된 갯벌토양의 경우 해수유입으로 하여 수분의 경우 항상 포화상태에 있어서 토양수분량에 따른 변화는 고려되지 않았다. 토양성상이 같은 N₂O 지표배출의 연구사례에서 적응환경이 다른 미생물을 가지고 실험한 결과에 의하면 각기 적응된 최적의 온도에서 왕성하게 성장하고, 일반적으로 그 지역의 평균온도와 같은 토양환경 조건에 잘 적응하는 것으로 보고되었다(Godde and Conrad, 1999; Saad and Conrad, 1993). 과거 연구결과들에 의하면 토양 온도가 높을수록 토양에서 배출되는 N₂O가 증가하는 것으로 보고되어 이번 연구에서도 토양 온도변화에 따른 CO₂, CH₄, N₂O의 배출변화를 살펴 보았다.

배출량 측정기간 동안 닫힌챔버를 측정지점에 설치한 후 온도센서를 사용하여 토양깊이 약 5 cm 정도에서의 온도를 측정하였다. 표 3에 제시된 토양 온도의 측정일 에 따른 결과는 겨울철의 경우 평균 6.0 ± 3.1°C, 봄철의 경우는 14.8 ± 3.6°C, 여름철은 25.9 ± 3.0°C로 계절로 인한 기온차이를 잘 보여주고 있는 것으로 판단되었다. 측정기간 중 각 계절별 평균 온도는 정상수준과 변화 폭을 보였으며, 전년의 경우는 평균은 15.3 ± 8.7°C이었다. 그림 5는 계절별 평균 온도와 측정된 각 GHG 배출량의 계절평균 변화와의 상관성을 검토하기 위해 도시한 것이다. 그림에서 직선은 주어진 평균값의 표준편차를 나타내며, CH₄과 N₂O의 배출값이 CO₂ 배출값에 비해 매우 적게 측정되어 함께 표시하기 위해 실제 측정값에 100을 곱하여 나타내었다. 그림 5에 의하면 계절에 따른 토양은

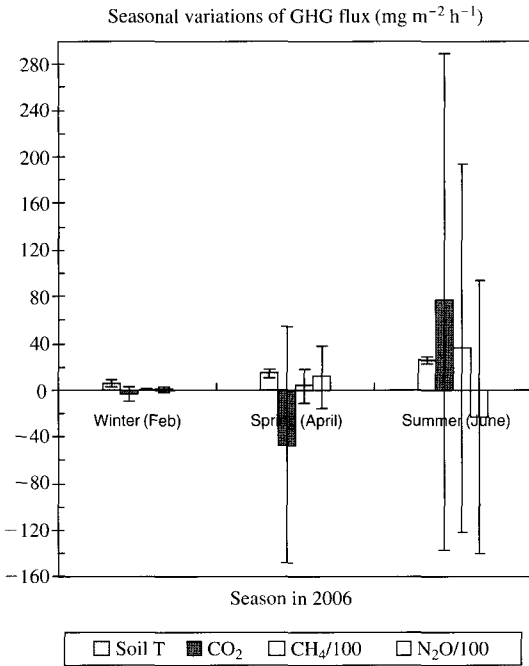


Fig. 5. Seasonal variations of GHG flux with soil temperature. Each bar indicates one standard deviation of the average.

도 증가에 따라 측정기간에 조사된 GHG 배출(또는 흡수)량의 절대값이 증가함을 보였다. 결과적으로 토양온도변화가 갯벌 GHG 배출에서 배출원과 흡원의 경우에 절대량을 증가시키는 방향으로 민감하게 반응하고 있음을 시사하는 것으로 보인다. 측정된 GHG 배출에서 각각의 특성을 살펴보면 평균 CO₂ 배출값의 경우 CH₄과 N₂O에 비해 약 100배 정도의 차이를 보이면서 배출되거나 흡수되는 양의 크기가 매우 큰 것으로 조사되었다. 갯벌토양의 역할도 겨울철 낮은 토양온도(평균 6°C 정도)와 봄철 온화한 토양온도(평균 15°C 정도)에서는 흡원으로 작용하였다가, 여름철 상대적으로 높은 토양온도(평균 26°C 정도)에서는 계절평균 중 절대값으로도 최대이면서, 흡원에서 배출원으로 전환되는 것으로 나타나 토양온도 15°C에서 26°C 사이에서 기체의 배출기구(emission mechanism)에 커다랗게 영향을 끼치는 전환점온도(turning point temperature)의 존재를 가정해 볼 수 있었다. 표 3에서 여름철의 일별 CO₂ 배출량과 평균 온도와의 자료상관도를 보면 음의 값으로 측정된 경

우가 여름철 측정일 12일 중에서 6월 2일(24.4°C), 6월 17일(25.6°C), 6월 19일(27.4°C)의 3일간으로 나타났다. 6월 19일의 경우 음수로 나타난 값이 -0.7 mg m⁻² h⁻¹로 다른 일들에 나타난 값들에 비해 매우 수십에서 수백 배 정도로 적게 나타났다. 그 외의 측정일에서는 모두 양의 배출 값을 기록하였고, 그 절대량들도 역시 비교적 음의 값보다도 크게 기록되어 6월 19일의 경우를 제외한다면, 배출기구에 영향을 주어 CO₂의 흡원에서 배출원으로 전환되는 온도범위가 있을 것으로 추정될 수 있다.

CH₄의 경우는 일별로는 음의 값을 띠는 경우도 있었지만, 모든 계절에서 평균적으로 토양온도 증가에 따라 배출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CH₄의 경우 저습지나 관개논경작지 등과 같은 얕은 수층으로 이루어진 상태에서 저층에 축적된 유기물질의 분해과정에서 생성될 수 있으며(Warneck, 2000), 측정대상지점인 갯벌의 경우도 미생물이 이용할 만큼의 유기물이 존재하고 혐기성 상태(anaerobic)가 유지되어 그에 따라 메탄의 발생으로 지표배출이 가능한 환경인 때문으로 사료된다. 한편 그림 5에서 N₂O 배출의 경우 CO₂와는 상반되는 변화를 보이고 있다. 평균 토양온도가 여름철에 비해 상대적으로 낮았던 겨울철과 봄철에는 갯벌표면으로부터의 배출이 양의 값을 갖는 source로서의 역할을 하고 있었으나, 토양온도가 약 26°C 정도로 증가한 여름철에는 음의 평균값으로 전환되어 흡원(sink)의 역할을 한 것으로 나타났다. 그림 6은 이상에서 논의된 내용과 결과들을 종합적으로 나타낼 수 있도록 토양온도에 따른 GHG 배출량의 변화를 도시한 것이다.

3. 4 대기환경농도와 배출량

생지화학적(bio-geo-chemical)요인에 의해 발생하는 미량기체(trace gas)는 일반적으로 지표배출의 경우 지표층 내에서의 해당기체의 대기환경농도가 그 미량기체의 배출(emission)과 침착(deposition)에 영향을 미칠 수 있음이 지금까지의 유사 연구들에서 보고되고 있다(Kim, 1997a; Kim *et al.*, 1994; Slemr and Seiler, 1991). 일산화질소(NO)의 토양배출량 측정연구에서는 지표면에서 토양미생물의 활동과 토양 조절인자의 변화에 의해 일반적으로 NO의 지표배출이 관측되고 있으나, 지표층 대기 중의 NO 농도의 정도에 따라 순 배출(net flux)이 영(zero)이 되는, 즉

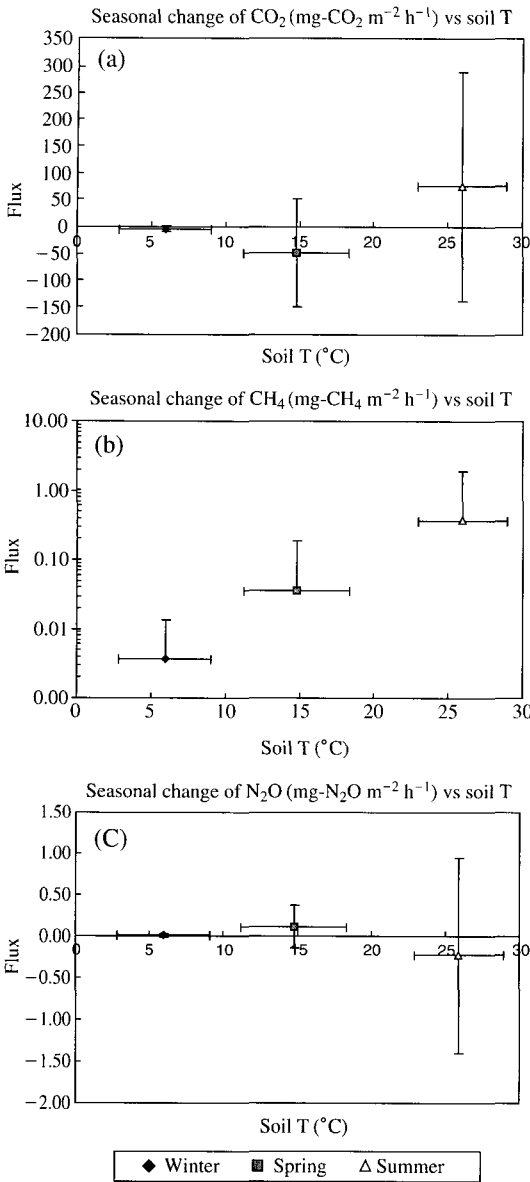


Fig. 6. (a) Seasonal change of CO₂ flux with soil temperature (Bars indicate one standard deviation of each variables), (b) Seasonal change of CH₄ flux with soil temperature (Bars indicate one standard deviation of each variables), (c) Seasonal change of N₂O flux with soil temperature (Bars indicate one standard deviation of each variables).

NO의 발생 (production)과 소멸 (consumption)이 같아 지표배출이 감지되지 않는 경우가 나타난다. 이러

한 경우는 주로 배경대기 중 NO의 농도가 상대적으로 높아 지표층 내의 혼합비가 증가하고 그로 인한 지표층 내의 NO 분압 (partial pressure)이 지표배출을 억제하여 생기는 현상으로 이해되고 있으며, 이를 NO 보상점 (NO compensation point)으로 정의한다. NO 보상점이 존재하는 경우가 여러 형태의 토양에서 자주 보고되어 왔으며, 토양으로부터 NO 배출량을 산출하는 데 중요한 요소로 고려되어지고 있다 (Slemr and Seiler, 1991). 따라서 NO의 경우 지표층 농도가 일정 수준 이상이 되면 배출이 아닌 침착 (deposition)이 발생할 수 있으며, 측정지 토양환경인자의 특성에 따라 NO compensation point의 크기는 차이가 있을 수 있다. NO 지표배출이 우세한 농지의 경우 NO 지표침착은 수 ppb 미만의 지표농도에서는 거의 관측되지 않고 있으며, 장거리이동이나 특이 source에 의한 영향으로 측정지역의 배경농도가 증가할 경우를 제외하고는 농경지 토양환경에서 NO의 지표배출이 나타나고 있어 compensation point의 존재와 농도량은 지표배출량 산정에 중요한 요소이다.

조사대상인 CO₂, CH₄, N₂O의 경우도 지표로부터 배출되고 있으며, 개별토양환경의 생지화학적 특성에 따라 배출량이 영향을 받는 미량기체들이다. 이들 주요 GHG에 대한 보상점농도 (compensation point concentration)를 확인하기 위해서 배출량 측정시에 함께 조사된 지표층에서의 대기환경농도와의 상관성을 조사하였다. 측정기간 겨울철을 제외한 봄철 (주로 4월)과 여름철 (주로 6월)에 플럭스 챔버 높이에서의 지표층대기환경 농도와 기온, 상대습도를 함께 측정하였고, 그 결과를 표 5에 요약하였다. 봄철과 여름철의 평균기온은 각각 18.0±4.3°C와 25.4±4.0°C이었고, 상대습도의 경우도 여름철 (72.6±14.6%)이 봄철 (58.4±13.7%)에 비해 평균 14% 이상 습한 것으로 기록되어 계절별 차이를 확인할 수 있었다. 현장에서 측정된 지표층 내의 GHG의 평균 대기농도는 CO₂는 86.8±6.0 ppm, CH₄는 1.63±0.34 ppm, N₂O는 0.59±0.15 ppm으로 기록되었다. 2006년 세계기상기구 (WMO, 2006)의 온실기체모니터링 측정망 자료를 인용해 보고된 바에 의하면, 배경대기 중의 주요 GHG의 평균혼합비는 CO₂ 377.1 ppm, CH₄ 1.783 ppm, N₂O 0.317 ppm이었다. 이번 연구 측정지에서 측정된 결과들은 배경대기 중의 평균 농도와 비교했을 때, CH₄의 경우는 거의 유사한 값을 나타내었으나 CO₂

Table 5. Summaries of ambient GHG concentrations, fluxes and atmospheric conditions during spring and summer experimental periods.

Date	Ambient concentration			Air T	RH (%)	Daily mean flux		
	CH ₄	CO ₂	N ₂ O			CH ₄ flux	CO ₂ flux	N ₂ O flux
4/3	1.27	93.34	0.79	17.72	69.33	0.14	-162.80	0.27
4/5	1.22	88.01	0.71	15.64	63.67	-0.14	-296.82	-0.13
4/6	1.24	90.99	0.72	15.80	61.56	0.10	-9.62	0.34
4/7	1.21	86.20	0.77	13.77	74.22	-0.07	25.62	-0.06
4/12	1.38	86.12	0.76	26.80	37.33	0.21	-91.42	-0.17
4/15	1.23	98.69	0.75	16.36	42.11	0.09	-104.14	0.13
5/2	1.25	88.80	0.75	19.99	60.89	0.14	63.20	0.78
Mean	1.26	90.31	0.75	18.01	58.44	0.07	-82.28	0.17
SD	0.06	4.51	0.03	4.33	13.68	0.13	123.26	0.33
5/31	1.90	87.34	0.33	29.59	46.44	1.16	618.32	-0.34
6/5	1.89	80.46	0.45	23.64	77.00	0.46	5.52	1.51
6/6	1.84	84.56	0.56	23.17	77.33	-0.19	21.72	1.63
6/15	1.87	77.66	0.43	29.69	75.56	-0.53	117.21	-1.85
6/16	1.83	84.53	0.54	33.07	50.00	-0.76	159.44	-0.16
6/17	1.86	85.11	0.43	23.59	81.11	4.68	-120.73	-1.13
6/18	1.83	82.79	0.53	23.17	90.56	-1.18	13.24	0.57
6/19	1.88	79.41	0.48	25.41	83.33	-0.54	-0.71	0.44
6/20	1.86	82.77	0.53	23.11	83.56	0.24	39.66	-2.07
6/29	2.20	98.66	0.59	19.99	60.89	0.67	138.07	-0.95
Mean	1.90	84.33	0.49	25.44	72.58	0.40	99.17	-0.24
SD	0.11	5.81	0.08	4.02	14.95	1.66	199.73	1.29
Mean	1.63	86.79	0.59	22.38	66.76	0.26	24.46	-0.07
SD	0.34	5.98	0.15	5.51	15.73	1.26	191.34	1.01

Units: flux in mg-GHG m⁻² h⁻¹, GHG concentration in ppm, air temperature in °C. RH is relative humidity in % in the air.

의 경우는 현저하게 낮았고, N₂O의 경우는 갯벌지표층에서의 측정값이 대기 중의 농도를 포함하고는 있었으나 비교적 배경대기의 평균농도 보다는 높게 나타났다. 배경대기의 농도는 장기관측을 통한 결과로서 최소한 지표 10 m 이상의 대기층을 대표하는 농도이다. 한편 지표플럭스 측정시 분석된 GHG 농도는 지표 1 m 높이 정도에서의 농도임을 감안한다면, 배경대기와 지표인접대기농도의 차이는 지표배출(emission)로 인한 증가(production), 또는 지표침착(deposition)에 따른 감소(consumption)와 같이 갯벌지표의 영향에 의한 결과로 사료될 수 있다. 그림 7은 측정기간 중 분석된 일별 CO₂, CH₄, N₂O의 지표층 농도를 도시한 것으로 CH₄의 경우는 여름철 지표층의 평균농도가 봄철에 비해 증가한 반면, CO₂와 N₂O의 경우는 여름철에 감소하여 상반된 결과를 보였다. 여름철 분석된 GHG 농도는 봄철의 평균농도

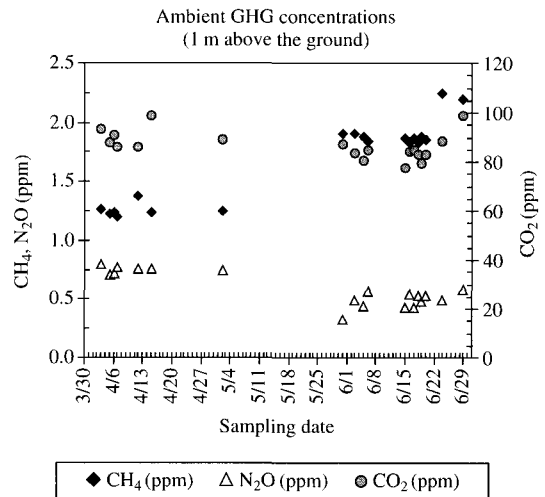


Fig. 7. Daily ambient GHG concentrations near surface during spring and summer experimental periods.

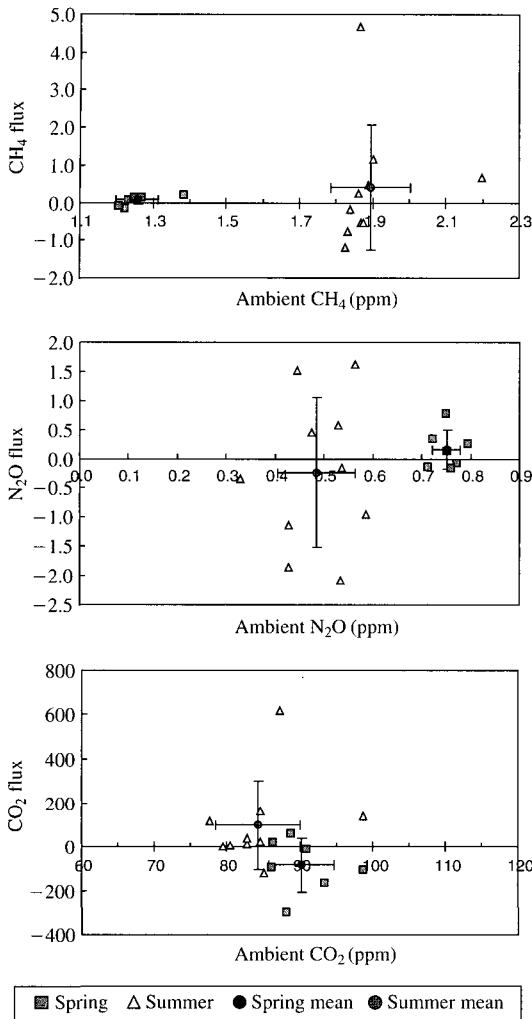


Fig. 8. Ambient GHG concentration versus GHG flux in $\text{mg-GHG m}^{-2} \text{h}^{-1}$ at the field site during spring and summer experimental periods.

에 비해 CH_4 의 경우 약 56% 증가, CO_2 의 경우는 약 7% 감소, N_2O 는 약 35% 감소한 것으로 나타났다. 이때의 감소와 증가율은 각 GHG 계절농도의 비교를 위하여 여름철 농도와 봄철농도의 차이를 봄철농도로 표준화(normalize)한 것이다.

그림 8은 측정된 갯벌환경에서 GHG의 배출량과 지표층 대기환경농도와의 상관성을 조사하기 위하여 도시한 것이다. 전체적으로는 NO의 토양배출량의 경우에서와 같이 지표부근의 대기환경 농도가 증가함

에 따라 지표배출이 감소하는 선형적으로 뚜렷한 음의 상관관계를 찾을 수가 없었으며, 지표대기농도와 거의 무관하게 배출이나 침착이 나타났다. 이들의 관계를 통계적으로 확인하고 신뢰성을 검토하기에는 측정자료의 수가 17개(대기환경 농도 측정일 17일)로 충분치 못하였으나, 결과적으로 발생과 소멸이 평형을 이루는 보상점(compensation point)을 측정실험을 통해 확인할 수 없었다. CH_4 의 경우 평균배출량이 봄철($0.07 \pm 0.13 \text{ mg-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$)에 비해 높은 양의 값을 보인 여름철($0.40 \pm 1.66 \text{ mg-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$)의 경우에 여름철 지표부근의 농도($1.90 \pm 0.11 \text{ ppm}$)가 봄철의 농도($1.26 \pm 0.06 \text{ ppm}$)에 비해 높게 나타났으며, N_2O 의 경우도 지표배출이 관측되었던 봄철($0.17 \pm 0.33 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{h}^{-1}$)의 지표 대기농도($0.75 \pm 0.03 \text{ ppm}$)가 음의 배출량($-0.24 \pm 1.29 \text{ mg-N}_2\text{O m}^{-2} \text{h}^{-1}$)으로 침착으로 나타난 여름철($0.49 \pm 0.08 \text{ ppm}$)보다 높게 나타나 지표배출에 의한 대기농도의 의존성을 어느 정도는 확인할 수 있었다. 그러나 CO_2 의 경우는 배출이 있었던 여름철($99.2 \pm 199.7 \text{ mg-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$)과 음의 배출값($-82.3 \pm 123.3 \text{ mg-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$)이 나타나 지표침착이 있었던 봄철과의 대기농도사이 큰 차이를 확인할 수 없었다.

4. 요약 및 결론

국내갯벌에서의 온실기체 배출량을 2006년 2월, 4월, 6월 중 해당 월별로 약 2주에서 3주간을 정하여 겨울철, 봄철, 여름철 배출량을 측정하였다. 측정은 닫힌챔버법(closed chamber technique)을 사용하여 하구언 주변갯벌과 습지로부터 CO_2 , CH_4 , N_2O 의 계절별 지표플럭스를 산정하였으며, 동시에 측정된 토양의 물리화학적 인자들과의 상관성이 함께 분석되었다. 측정기간에 총 364개 시료가 채취 분석되었고, 토양시료는 매 측정일에 최소한 1회 채취하여 총 41개 토양시료의 총유기물(TOC), 주요 무기물 성분, 토양 내 질소량($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$), pH, 토양온도가 분석되었다.

GHG 배출량과 각 토양성분들의 상관성은 여름철 CO_2 배출량과 총질소량, $\text{NH}_4\text{-N}$ 과의 상관성 이외에는 상관계수가 60% 이상인 선형관계를 확인할 수 없었다. 이는 여름철 온도 증가에 따른 토양 내 미생

물의 활동량 증가가 CO₂ 배출과 함께 다른 GHG와 NH₄의 증가에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 사료된다. 측정된 평균 배출량은 CO₂는 5.83±138.73 mg m⁻² h⁻¹, CH₄의 경우 0.13±0.86 mg m⁻² h⁻¹, N₂O는 -0.02±0.66 mg m⁻² h⁻¹이었다. 전 측정기간 동안 양과 음의 GHG 배출이 관측되었으며, 이는 갯벌이 환경요인에 따라 GHG의 흡원과 발생원으로 작용하고 있음을 시사한다. 전년 평균의 경우는 이번 조사기간 중 N₂O의 배출이 음의 값을 보이고 있어 갯벌환경에서는 배출원이 아닌 흡원으로 작용하고 있음을 보였으며, CO₂와 CH₄의 경우는 여름철 온도 증가에 따른 발생량의 증가로 인해 봄과 겨울철의 흡수량을 상회하여 전년에서 평균적으로 발생원으로 작용하고 있음을 보였다. 여름철 CO₂ 평균배출량은 76.7 mg m⁻² h⁻¹로 겨울, 봄철의 결과와는 상반되게 강한 발생원으로 작용하고 있었고, 여름철 CH₄ 평균배출량도 0.36 mg m⁻² h⁻¹으로 겨울과 봄철에 비해 10~100 배 수준으로 나타나 갯벌 토양 내 여름철 온도증가에 따른 활발한 미생물의 생육과정이 가스배출에 영향을 주었을 것으로 생각될 수 있어 온도 증가와 미생물활동에 따른 가스생성과정의 향후 연구가 온실가스 배출메카니즘을 이해하는 데 중요할 것으로 사료된다.

측정지점의 토양온도 측정 결과 계절로 인한 온도변화를 잘 보여주고 있었으며, 배출량과의 비교를 통해서 계절에 따른 토양온도 증가와 GHG 배출(또는 흡수)량의 절대값이 함께 증가함을 보였다. 결과적으로 토양온도변화가 갯벌 GHG의 배출과 흡수과정에 민감하게 반응하고 있음을 보였으며, 토양온도 15°C에서 26°C 사이에서 배출기구(emission mechanism)에 영향을 미치는 전환점온도(turning point temperature)의 존재를 가정해 볼 수 있었다. CH₄의 경우 토양온도 증가에 따라 배출량이 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 저습지나 논 등과 같이 얇은 수층으로 이루어진 상태에서 저층에 축적된 유기물질의 분해과정에서 CH₄이 생성되어 온도 증가가 CH₄ 발생에 주요 영향을 주기 때문으로 사료된다. 한편 갯벌환경에서 GHG의 배출량과 지표층 대기환경농도와의 상관성을 조사한 결과, NO의 토양배출량의 경우에서와 같이 지표부근의 대기환경 농도가 증가함에 따라 지표배출이 감소하는 일관된 관계를 확인할 수 없었으며, 지표대기농도와 거의 무관하게 배출이나 침착이

나타나 발생과 소멸이 평형을 이루는 보상점(compensation point)의 존재를 확인할 수 없었다.

갯벌환경의 특수성은 지표대기층과의 상호교환과정을 통해 GHG를 포함한 미량 기체성분의 배출 또는 흡수로 인하여 그들의 농도분포에 영향을 미칠 수 있다. 서해안의 경우 갯벌 분포가 집중되어 있어 주요 GHG 배출량의 규모를 파악하여 국내온실기체 배출량에 대한 기여정도를 조사하고, 필요하다면 그에 대한 대책이나 계획안을 마련할 필요가 있을 것이다.

끝으로 기후변화의 문제를 겪고 있는 현실에서 자연토양이나 습지환경이 주요 온실기체의 배출에 미치는 영향이 클 것으로 예상됨에도 불구하고 측정에 의한 배출량조사, 배출인자(emission factor)에 관한 연구가 국내의 경우 매우 부족하다. 아직도 갯벌매립을 통하여 경작지를 확보하기 위한 계획이 진행 중이며, 한편으로는 자연습지를 포함하여 국제적으로도 존재의 중요성을 인정받고 있는 세계적인 갯벌자원을 보유하고 있는 국내현실을 고려할 때, 구미의 선진과학기술 국가들에 비해 자연배출(natural biogenic source)자료의 축적과 정보가 빈약한 국내 자료수준의 향상과 관련기술 발전을 위해서도 국가적인 차원에서의 갯벌 온실가스배출 조사연구사업에 대한 지원을 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2005-015-C00519)이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

김득수(2001) 챔버를 이용한 농작지로부터의 기체배출량 측정과 배출특성연구: NO와 N₂O의 배출량 산정, 한국대기환경학회지, 17(2), 203-212.
 김득수, 오진만(2003) 밭 토양으로부터 아질산(N₂O)기체의 배출량 측정과 배출특성, 한국대기환경학회지, 19(5), 529-540.
 김득수, 오진만(2004) Closed chamber를 이용하여 측정한

- 토양 N₂O 배출량과 주요 토양인자들과의 상관성, 한국대기환경학회지, 20(6), 749-758.
- 인천광역시 (2000), 갯벌자연생태정보시스템, 2000 <http://www.wetland.or.kr/>, 인천광역시.
- 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, 3037-3042.
- Aselmann, I. and P.J. Crutzen (1989) Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions, *J. Atmos. Chem.*, 8, 307-358.
- Bartlett, K.B. and R.C. Harriss (1993) Review and assessment of methane emissions from wetlands, *Chemosphere*, 26, 261-320.
- Breuer, L., H. Papen, and K. Butterbach-Bahl (2000) N₂O emission from tropical soils of Australia, *J. Geophy. Res.*, 105, D21, 26353-26367.
- Cao, M., S. Marshall, and K. Gregson (1996) Global carbon exchange and methane emissions from natural wetlands: Application of a process-based model, *J. Geophy. Res.*, 101, D9, 14399-14414.
- Davidson, E.A. (1991) Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems, *American Society for Microbiology*, Washington, D.C., 219-235.
- 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.
- IAEA (1992) Manual on measurement of methane and nitrous oxide emissions from agriculture, IAEA-TECDOC -674, November 1992, 89 pp. International Atomic Energy Agency.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (1995) *Climate Change 1994, Radiative Forcing of Climate Change*, pp. 85-87. Cambridge University Press, New York.
- Kim, D.S. (1997a) Characterization of NO_x emissions from soils in southwest Korea and their atmospheric chemistry, *J. of Korea Air Pollution Res. Assoc.* 13-6, 451-461.
- Kim, D.S. (1997b) Emissions of nitric oxide (NO) from intensively managed agricultural soils in the lower coastal plain region, north Carolina, *J. of Korea Air Pollution Res. Assoc.* 13-E, 11-24.
- 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(5), 359-369.
- Kim, D.-S. and V.P. Aneja (1994) Oxides of nitrogen species measurement and analysis in the rural central piedmont of north Carolina, U.S.A., 10-E, 311-324.
- 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*, E, 11-13.
- Kim, D.-S., V.P. Aneja, and W.P. Robarge (1994) Characterization of nitrogen oxide fluxes from soil of a fallow field in the central piedmont north Carolina, *Atmos. Environ.*, 28, 1129-1137.
- Kim, D.-S., Y. Harazono, M.A. Baten, H. Nagai, and H. Tsuruta (2002) Surface flux measurements of CO₂ and N₂O from dried rice paddy in Japan during a fallow winter season, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 52, 416-422.
- Mosquera, J., G.J. Monteny, and J.W. Erisman (2004) Overview and assessment of techniques to measure ammonia emissions from animal houses: the case of the Netherlands, *Environmental Pollution*, 135, 381-388.
- NOAA (2005) <http://www.noaa.gov/stories2005/s2512.htm>.
- Paerl, H.W. (1995) Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition; Current perspectives, *Ophelia*, 41, 237-259.
- Papen, H. and K. Butterbach-Bahl (1999) A 3-year continuous record of nitrogen trace gas fluxes from untreated and limited soil of N-saturated spruce and beech forest ecosystem in Germany: 1. N₂O emissions, *J. Geophy. Res.*, 104, D15, 18487-18503.
- Parrish, D.D., E.J. Williams, D.W. Fahey, S.C. Lin, 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, 1609-1619.
- 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.
- Slemr, F. and W. Seiler (1991) Field study of environmental variables controlling the NO emissions from soil and the NO compensation point, *J. Geophys. Res.*, 96, 13017-13031.
- 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.
- Walker, J., D. Nelson, and V.P. Aneja (2000) Trends in ammonium concentration in precipitation and atmospheric ammonia emissions at a coastal plain site in north Carolina USA, *Environmental Science and Technology*, 34(17), 3527-3534.
- Warneck, P. (2000) *Chemistry of the Natural Atmosphere*. 2nd edition, Academic Press, New York.
- WMO (2006) *WMO Greenhouse Gas Bulletin No. 1:14 March 2006*.