

Research Article



CrossMark

Open Access

밭토양에서 폐쇄형 자동 챔버법으로 측정된 아산화질소 농도에 대한 측정 불확도

주옥정^{1,2}, 강남구^{3,4*}, 임갑준⁵

¹경기도농업기술원 연구개발국 환경농업연구과, ²서울대학교 농업생명과학대학 협동과정 농림기상학전공,
³한국표준과학연구원 첨단측정장비연구소 장비인프라팀, ⁴과학기술연합대학원대학교 오딧세이교육프로그램,
⁵경기도농업기술원 연구개발국 작물연구과

Measurement Uncertainty of Nitrous Oxide Concentrations from a Upland Soil Measured by an Automated Open Closed Chamber Method

Ok Jung Ju^{1,2}, Namgoo Kang^{3,4*} and Gap June Lim⁵ (¹Environmental Agriculture Research Division, Research and Development Bureau, Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services, Hwaseong 18388, Korea, ²Interdisciplinary Program in Agricultural & Forest Meteorology, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea, ³Instrumentation Infrastructure Team, Advanced Measurement Instrumentation Institute, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Korea, ⁴Odyssey Education Program, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea, ⁵Crop Research Division, Research and Development Bureau, Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services, Hwaseong 18388, Korea)

Received: 6 August 2020/ Revised: 1 September 2020/ Accepted: 9 September 2020

Copyright © 2020 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Ok Jung Ju

<https://orcid.org/0000-0002-6345-0207>

Namgoo Kang

<https://orcid.org/0000-0002-2511-9142>

Abstract

BACKGROUND: The closed chamber method is the most commonly used for measuring greenhouse gas emissions from upland fields. This method has the advantages of being simple, easily available and economical. However, uncertainty estimation is essential for accurate assessment of greenhouse gas emissions and verification of emission reductions. The nitrous oxide emissions from upland field is very important for the nitrogen budget in the agriculture sectors. Although assessment of uncertainty components affecting nitrous oxide emission from upland field is necessary to take account of dispersion characteristics, research on these uncertainty components is very rare to

date. This study aims at elucidation of influencing factors on measurement uncertainty of nitrous oxide concentrations measured by an automated open closed chamber method from upland field.

METHODS AND RESULTS: The nitrous oxide sampling system is located in the upland field in Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services (37°13'22" N, 127° 02'22" E). The primary measurement uncertainty components influencing nitrous oxide concentrations (influencing factors) investigated in this research are repeatability, reproducibility and calibration in the aspects of nitrous oxide sampling and analytical instrumentation. The magnitudes of the relative standard uncertainty of each influencing factor are quantified and compared.

CONCLUSION: Results of this study show what influencing factors are more important in determination of nitrous oxide concentrations measured using the automated open closed chambers located in the monitoring site. Quantifying the

*Corresponding author: Namgoo Kang
Phone: +82-42-868-5221; Fax: +82-42-868-5042;
E-mail: nkang@kriss.re.kr

measurement uncertainty of the nitrous oxide concentrations in this study would contribute to improving measurement quality of nitrous oxide fluxes.

Key words: Closed chamber method, Emission, Nitrous oxide concentration, Uncertainty, Upland field

서 론

전 세계적으로 아산화질소(N_2O) 배출량은 약 16 Tg N_2O -N/yr으로 40~50%가 인위적 활동에 의한 것이며, 농경지 증가와 비료 사용 영향으로 계속해서 증가하였다[1]. 2006년 기후변화에 관한 정부간 협의체 보고서(IPCC, 2006)에 의하면 농경지에서 배출되는 아산화질소의 직접 배출량은 토양에 투입된 질소투입원별 각각의 배출계수에 활동자료를 곱하여 산정한다. 우리나라 인벤토리 보고서(GIR, 2018)에 의하면 농업 분야 N_2O 배출량은 9.7 백만톤 $CO_2eq.$ 으로 국가 전체 N_2O 배출량(14.8 백만톤 $CO_2eq.$)의 약 66%를 차지하며, 농업 분야 N_2O 배출량은 가축분뇨처리 부문과 농경지토양 부문에서 주로 발생한다. 농경지 토양에서 발생하는 N_2O 는 토양 내에서 미생물이 관여하는 질산화(nitrification)와 탈질화(denitrification) 과정에 의해 발생하며[2-4], 토양의 환경인자인 지온, 수분함량, 질소함량, pH 등에 의해 영향을 받으며[5-10], 화학비료의 종류와 토지이용 형태, 산소 조건, 겨울철 토양 동결/해동의 반복, 기상환경의 변동 등에 따라 시간적, 공간적 변이로 배출량의 변동폭이 매우 크다고 보고되었다[11-13].

전 세계적으로 질소수지 연구에서 질소 비료가 중요한 역할을 하며, 아산화질소가 지구 온난화에 미치는 영향이 이산화탄소 보다 310배 높기 때문에 농경지 토양 유래 아산화질소 배출량 산정에 관한 많은 선행연구가 있었다[14-21]. 국내에서는 정확한 온실가스 배출량 산정과 신뢰도를 높이기 위해 아산화질소 국가 고유 배출계수 7종을 개발한 바 있고[22-25], 가축분 퇴비, 질소소비 수준, 토양환경, 무경운, 녹비 재배 등을 통한 저감기술 개발을 위한 선행연구들이 있었다[26-33]. 아산화질소 배출량 직접측정 선행연구의 95% 이상이 챔버법을 사용하였으며, 챔버법은 배출표면을 덮은 챔버로부터 해당기체의 짧은 시간 동안의 농도변화를 측정하는 닫힌 챔버법을 주로 사용하였다[26]. 하지만 닫힌 챔버법을 이용해 측정한 결과의 신뢰 수준을 나타내는 불확도 구성요소와 정량적 평가 등 아산화질소 배출량 신뢰성 확보를 위한 품질관리 평가 기준이 부재한 실정이다.

측정결과는 추정값으로 그 값에 대한 불확도가 함께 명시되어야 완전하다고 국제표준화기구(ISO, International Organization for Standardization)에서 제시하였으며, 2006년 IPCC 국가 온실가스 인벤토리 지침에서도 온실가스 배출량 산정에 따른 불확도를 제시하도록 하였다. 이에 선진국에서는 농업부문 토양에서 직접 발생하는 N_2O 배출량의 불확도를 확률분포에 따라 42%~68%로 제시한 바 있다[34]. 2019년 개정된 2006 IPCC 지침에서는 화학비료 사용에 따른 N_2O 기본배

출계수의 불확도 범위를 0.013 ~ 0.019 kgN_2O -N로 제시하였으며, 국내에서는 봄배추 재배지 N_2O 기본배출계수 산정을 위한 2개 지역에서 닫힌 챔버법으로 산정한 N_2O 배출량의 95% 신뢰구간에서 평가한 불확도는 45%로 산정한 바 있다[23]. 위와 같이 N_2O 배출계수 산정에 불확도를 제시하였으나 작성된 불확도는 배출량에 대한 변동범위 평가(표준편차 및 오차)에 대한 것으로 측정결과에 영향을 미치는 불확도 요소에 대한 정보는 부재하다.

물리적 간섭에 의한 오차 없이 측정하는 것이 어려운 챔버법에서 발생할 수 있는 불확도는 챔버법의 절차(챔버 모양과 크기, 시료 채취법, 챔버 내 농도 평형을 위한 시간 등), 시·공간적인 환경 변화 등의 요인으로 나눌 수 있으며[35], 전 지구적인 N_2O 배출량은 시간과 공간적 해상도에 따라 불확도가 발생한다고 하였다[36]. 주요 N_2O 플럭스 불확도에 관한 연구도 제한된 공간에서 여러개의 챔버를 활용한 공간적 변동성 평가와 일 중 시간별 변화에 따른 불확도 평가에 관한 연구[37, 38] 등으로 챔버법으로 산정하는 플럭스 측정값에 가장 기본인 농도에 대한 불확도 요인에 관한 연구는 매우 제한적이다. 그러므로 본 연구에서는 N_2O 배출량을 산정하는 챔버법의 절차에서 발생할 수 있는 불확도 요소 중 N_2O 농도 측정결과에 영향을 미치는 불확도 요인을 선정하고, 이것을 측정결과 평가 요소의 기본인 반복성, 직선성, 변동성, 매질효과 등으로 평가하고자 하였다. 이를 위해 경기도 화성시 경기도농업기술원 내 고추밭에 폐쇄형 자동 챔버를 설치하여 챔버법으로 분석한 N_2O 플럭스 측정값에 포함된 농도 불확도의 잠재적 영향 요인들에 대한 정량적 모델식을 제시하고 이 식에 근거한 각 영향 요인의 상대표준불확도의 크기를 비교하여 N_2O 플럭스 챔버 측정법의 신뢰성 향상 방안을 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

시험장소 및 시험방법

본 연구는 경기도 화성시 기산동에 위치한 경기도농업기술원 내 밭토양 시험연구포장(37°13'22"N, 127°02'22"E)에서 2017년에 자동 챔버 시스템으로 측정된 N_2O 농도로 평가하였다. 시험 전 토양의 이화학적 특성은 Table 1과 같다. 유기물 함량은 11 g/kg으로 농촌진흥청 작물별 비료사용처방 보고서(RDA, 2017)에 따른 고추 재배에 적당한 유기물 함량(25 ~ 35 g/kg) 보다 적으며, 배수가 약간 양호인 양토이다.

시험에 처리한 화학비료는 고추 재배 표준시비량인 3요소 $N-P_2O_5-K_2O = 22.5-11.2-14.9$ kg/ha 으로 사용하였다. 화학비료 처리의 경우 N은 요소, P_2O_5 는 용과린, K_2O 는 염화칼리로 각각 사용하였으며, N은 기비 55%, 추비 15%, 15%, 15% 분시하였고, 인산은 전량 기비, 칼리는 기비 60%, 추비 20%, 20% 각각 분시하였다. N_2O 포집용 폐쇄형 자동 챔버는 357 m² (17 m × 21 m) 면적의 고추밭에 8 m 세로길이 간격으로 7개의 챔버를 설치하여 대각선으로 가장 원거리의 챔버 이격거리는 약 26 m 였다. 본 연구에 사용한 자동 챔버

Table 1. Physico-chemical properties of the upland soil used in the experiment

	pH (1:5)	OM (g/kg)	Av. P ₂ O ₅ (mg/kg)	EC (dS/m)	Ex. Cations (cmol/kg)			NO ₃ -N (mg/kg)	Soil texture
					K	Ca	Mg		
Upland Soil	6.6	11	175	1.1	0.52	7.5	2.2	38	Loam
Suitable range (RDA, 2017)	6.0~6.5	25~35	450~550	< 2	0.70~0.80	5.0~6.0	1.5~2.0	70~200	SL~CL



Fig. 1. A picture showing the automated open closed chambers located in hot pepper upland field in Gyeonggi-do Agriculture Research and Extension Services.

는 태양광으로 전원(배터리)을 충전하여 챔버 상단의 문 개폐를 위한 전동실린더와 진공펌프를 이용한 가스 포집을 자동으로 할 수 있는 챔버이다. 밭토양 N₂O 배출량 산정을 위한 고추밭에는 배로파 고추품종을 100 cm × 40 cm의 재식거리로 5월 2일 정식하였다.

N₂O 채취 및 분석방법

N₂O 배출량 분석을 위한 시료 채취는 PC (Polycarbonate) 소재 폐쇄형 자동 챔버(60 cm × 60 cm × 60 cm)에서 하였으며, 챔버 내에는 식물체가 없도록 조절하였으며, 자동 챔버는 챔버 내 단말기가 있어 통신으로 챔버 상단의 문 개폐와 진공펌프를 이용한 가스시료 포집을 자동으로 할 수 있는 챔버이다(Fig. 1). 가스 포집은 주 2회, 매회 오전 10 ~ 11시 사이에 하였으며, 가스 시료 채취 간격은 챔버의 상단 문이 열린 상태에서 1차로 채취한 후 문을 닫고 30분 경과 후 2차로 시료를 채취하여 농도 변화를 측정하였다. 시료 채취와 동시에 최초 온도와 30분 후 온도를 기록하며, 챔버 유효높이를 조사하여 Eq. 1에 준하여 N₂O 배출량 F를 산정하였다. F는 단위시간 당 단위면적에서 배출되는 N₂O의 양(mg N₂O/m²/hr), ρ는 N₂O의 밀도를 고려한 변환계수(mg/m³, ρN₂O = 1.96), h는 챔버 내부 유효높이(m), Δc/Δt는 챔버 내부 N₂O 농도

의 평균증가속도(ppmv/hr), T는 챔버 내부 평균기온(K)이다. N₂O 분석은 GC (Agilent7890A)-ECD로 분석하였으며, column은 HP-PLOT/Q 30m × 0.53mm × 40μm이며 운반기체(carrier gas)는 질소(N₂)로 10 ml/min이며, 검출기 온도는 250°C, make-up gas는 ArMe 5 ml/min이다.

$$F = \rho \times h \times \Delta c / \Delta t \times 273 / T \tag{1}$$

토양분석 및 기타 조사방법

토양분석은 2000년 농촌진흥청 토양화학분석법에 따라 분석하였다. 토양분석용 시료는 일체형 오가(직경 30 mm, Eijkelkamp, Giesbeek, Netherlands)를 이용하여 15 cm 깊이로 토양을 채취하여 그늘에서 건조시킨 후 2 mm 체를 통과시킨 것을 사용하였다. 토양 pH는 초자전극을 이용한 pH meter (Orion 370, Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA)로 측정하였으며, 토양의 유기물(OM)은 강산성 조건에서 강력한 산화제로 산화시켜 소모된 산화제의 양으로 탄소함량을 구하는 Tyurin법으로 구하였다. 유효인산(Av.P₂O₅)은 인산과 결합하고 있는 금속을 산과 알칼리로 녹여내고 NH₄F로 용해하여 착화합물을 만들어 녹여내고 발색시켜 분석하였으며, 사용한 침출액 중 CH₃COOH 등 산은 Ca-P, NH₄F는 Al-P,

NaOH는 Fe-P 등에 대한 용해성이 높은 특성이 있다. 토양의 치환성 양이온(Exchangeable cations)은 1N-NH₄OAC (pH 7.0) 완충용액으로 침출하여 유도결합플라즈마 발광광도계(Integra XMP, GBC Scientific Equipment Ltd., Australia)로 정량하였다.

불확도 산정기법

측정 불확도를 평가하고 표현하는 방법으로 세계적으로 널리 채택되어 사용하고 있는 측정 불확도 표현지침(ISO/IEC Guide 98-3: 2008)에 근거하여 측정결과에 기여하는 불확도 요인들과 요인별 관계식(f)을 설정하여 개개 불확도 요인들로부터 불확도를 추정하였다. 개별 요인에 따라 설정하는 수학적 관계식 f는 불확도 요인에 대한 표준상태의 기준값 1에서 상대적으로 벗어난 상태에 대한 관계 모델을 설정하는 것이다. 측정에 포함된 알지 못하는 영향량들은 반복관측에서의 변동이나 수학적 모델 자체에 연관된 불확도의 경우와 같이 측정결과와 불확도에 영향을 미친다. 본 연구에서는 발토양에서 폐쇄형 자동챔버로 측정된 N₂O 플릭스의 농도 불확도 요인에 대하여 표준불확도를 추정하는 2가지 방법(A형 또는 B형 평가 방법)으로 추정값의 표준편차와 확률분포에 대한 특성에 따라 정량화하였다.

A형 평가 방법에 의한 표준불확도는 유한 반복측정에 의한 표본의 추정값(산술평균)의 표준편차 즉, 관측 자료의 표준오차로서 모집단을 추정하는 통계적 평가 방법으로 산정한다. 본 연구에서는 일련의 반복된 개별 관측값으로부터 Eq. 2와 같이 구한 개별 관측값의 표준편차(s(x))를 관측 자료 수(n)의 양의 제곱근으로 나누어 표준불확도(u_A(x))를 산정하였다(Eq. 3). 통계적 분석이 아닌 다른 방법이 필요한 B형 평가 방법에 의한 표준불확도(u_B(x))는 일반적으로 측정량의 가정된 확률분포에 대해 주어진 신뢰의 수준(포함확률)에서 추정값 범위의 절반(a)을 포함인자(k)로 나누어 산정한다(Eq. 4). 본 연구에서는 국제적으로 채택된 원칙(ISO 15796:2005 Annex B)에 따라 측정값과 추정값의 차이로 정의된 편향(bias) B(x)이 현실적으로 교정되기 어려운 경우, 즉 측정값을 추정값과 동일하다고 가정한 경우에는 편향 자체를 해당 요인의 표준불확도로 산정하였다(Eq. 5). 이와 같이 개별 요인에 따라 정의된 수학적식에 따라 A형 또는 B형 평가 방법을 적용하여 표준불확도 u(x)를 구하였고 이를 해당 추정값(x̄)으로 나누어 상대 표준불확도 u_R(x)를 도출하였다(Eq. 6).

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$u_A(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

$$u_B(x) = \frac{a}{k} \quad (4)$$

$$u_B(x) = |B(x)| = |\bar{x}_{estimated} - \bar{x}_{measured}| \quad (5)$$

$$u_R(x) = \frac{u(x)}{\bar{x}} \cdot 100(\%) \quad (6)$$

또한 발토양에서 폐쇄형 자동챔버로 측정된 N₂O 플릭스의 농도 불확도 요인 평가는 다음과 같은 조건들을 충족한 환경에서 수행하였다. 첫째, N₂O 농도 분석을 위한 GC-ECD와 폐쇄형 자동 챔버 시스템이 정상적으로 가동된 상태에서 진행된 것이다. 둘째, 이 분야에 이미 숙련된 전문 인력이 해당 측정 작업을 수행한 것이다. 셋째, 본 연구에서 다른 N₂O 농도 개별 불확도 요인들에 대한 정량 평가는 일상적인 모니터링 활동에 포함되지 않는 추가적이고 광범위한 측정 품질 관리 활동으로 수행된 것이다. 넷째, 측정 불확도 전문가의 객관적 평가 하에 정량적으로 평가된 것이다.

결과 및 고찰

N₂O 분석기(GC-ECD)에서 발생할 수 있는 N₂O 농도 불확도 요인과 불확도 산정기법

발토양에서 폐쇄형 자동 챔버로 측정하는 N₂O 농도(측정값)를 분석하는 분석기(GC-ECD)에서 발생할 수 있는 불확도 요인은 3가지 방법으로 분석하였다. 첫 번째, 기기 검정용 N₂O 표준가스 매질의 차이로 인한 효과(matrix effect)를 평가하였다. 기기 검정용 N₂O 표준가스의 3가지 농도(99, 397, 1995 nmol/mol)에서 매질 효과 분석은 두 번째 농도 397 nmol/mol의 N₂O 표준가스를 이용하였다. 질소(N₂)와 공기(Air) 매질의 397 μmol/mol 농도 N₂O 표준가스를 10번씩 서로 독립적인 시기에 3반복하여 GC에 주입하여 얻은 크로마토그램 피크 면적인 기기감응(response of GC, Hzs)에 해당 표준가스 농도를 나누어 구하는 감도계수 RF (Response Factor)와 정밀도의 지표인 상대표준편차(RSD, Relative Standard Deviation)로 매질 차이 효과를 분석하였다(Table 2). Air 매질 N₂O 표준가스에서는 RSD값이 1.3 ~ 1.4%, N₂ 매질 N₂O 표준가스에서는 1.7 ~ 2.1% 범위로 나타났으며, 등분산 F-검정 결과 95% 신뢰수준에서 동일한 N₂O 표준가스 농도에 대해 Air and N₂ balance gas간 기기 감응의 분산이 서로 다르지 않았으며, 이분산을 가정한 t-검정과 등분산을 가정한 t-검정 결과 95% 신뢰수준에서 동일한 N₂O 농도에 대해 Air, N₂ balance gas 가스 간 감응의 평균이 서로 다르지 않았다. 표준가스 매질 차이로 인한 상대표준불확도는 10번 반복 분석한 N₂O 표준가스 Air balance의 농도와 기기감응으로 산정한 감도계수(기기감응/분석대상온실가스 농도, RF_{N₂O, Air})의 평균과 10번 반복 분석한 N₂O 표준가스 N₂ balance의 감도계수(기기감응/분석대상온실가스 농도, RF_{N₂O, N₂})의 평균을 나누어 비교하는 관계식을 Eq. 7에 준하여 f_{matrix}로 산정하였으며, 1과 f_{matrix} 차이인 편향으로 표준불확도를 구하였다. 이와 같이 산정한 N₂O 표준가스 매질 차이에 인한 상대표준불확도는 4.4%로 나타났으며, 이는 표준가스 매질의 차이는 N₂O 농도에 대한 작은 영향 요인임을 시사하는 것으로 설명할 수 있다.

$$f_{matrix} = RF_{N_{2}O, Air} / RF_{N_{2}O, N_{2}} \quad (7)$$

Table 2. Response Factors (RF) of GC and Relative Standard Deviation (RSD) by different balance gas

N ₂ O concentration (nmol/mol)	Balance gas	1st avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)	2nd avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)	3rd avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)
397	Air	92.3	1.4	93.6	1.3	93.2	1.3
	N ₂	89.1	2.1	89.9	1.8	90.2	1.7

Table 3. Response Factors (RF) of GC by different concentrations of N₂O gases

N ₂ O concentration (nmol/mol)	1st of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	2nd of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	3rd of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	4th of RF (Hz·s)/(nmol/mol)
99	106.5	94.5	100.8	106.2
397	92.6	91.9	90.9	73.6
1995	87.6	87.7	86.9	68.2

Table 4. N₂O standard gas concentration and Response Factor (RF) of GC by the standard gas

Concentration	Unit	N ₂ O Standard gas in Air balance			GC-ECD
	nmol/mol	99	397	1995	
RF	(Hz·s)/(nmol/mol)	102.0	87.3	82.6	Agilent 7890A

두 번째, N₂O 분석기(GC-ECD)에서 발생할 수 있는 불확도 요인으로 다점교정을 통한 분석기기 검량선의 시간에 따른 변화에 대한 재현성을 평가하였다. 고추밭에 설치한 폐쇄형 자동 챔버를 통해 N₂O 시료를 채취하여 분석(5월 상순)하기 전에 분석기(GC-ECD)에서 N₂O 표준가스 다점교정(3수준 농도, 99, 397, 1995 nmol/mol)을 3번 반복 평가하였고, 고추밭에서의 측정이 끝난 후(10월 상순) N₂O 표준가스 다점교정을 다시 평가하였다(Table 3). 검량선의 시간에 따른 재현성으로 인한 불확도를 챔버 자동 샘플링 시료 측정 개시 직전 3회와 직후 1회, 총 4회에 걸쳐 평가하여 N₂O i번째 표준가스 검량선 감도계수(기기감응/분석대상 온실가스 농도, RF_{N₂O, set*i*})와 전체 평균 N₂O 표준가스의 감도계수(RF_{N₂O, sets})를 비교하는 관계식을 Eq. 8과 같이 설정하였다. 검량선의 시간에 따른 재현성의 상대표준불확도는 4회의 f_{cal}의 표준편차를 구하여 6.2%로 산정되었다. 이 결과는 발토양 N₂O 플럭스 측정 기간 동안 검량선의 재현성이 N₂O 농도의 불확도에 유의한 영향 요인으로 나타났다.

$$f_{cal} = RF_{N_{2}O, set_i} / RF_{N_{2}O, sets} \quad (8)$$

세 번째, N₂O 분석기(GC-ECD)에서 발생할 수 있는 불확도 요인으로 검량선 자체의 직선성에 관해서 평가하였다. 본 연구에서 사용한 기기 검정용 N₂O 표준가스 농도는 10번씩 3회 반복하여 얻은 표준가스 분석기기 반응의 평균과 표준편차의 3배로 검출한계(LOD, Limit of Detection)를 산정한 후, 과거 관측된 발토양 N₂O 플럭스 농도의 최소값 보다 낮은 농도와 최빈값, 최대값 범위 안에 있는 3가지 농도

(99, 397, 1995 nmol/mol)로 설정하였다. 검량선 직선성 평가는 3개의 표준가스에 대한 농도와 각 농도의 피크 면적값인 기기감응으로 산정한 감도계수(RF)로 분석하였으며(Table 4), 3개의 표준가스 감도계수의 평균(avg. RF_{N₂O, set*i*})과 개별 감도계수(RF_{N₂O, i})를 비교하는 관계식 f_{lin}을 Eq. 9에 따라 산정하였다. 검량선 직선성에 대한 상대표준불확도는 f_{lin} 최댓값과 f_{lin} 최솟값의 차이인 편향으로 산정하여 26.5%으로 나타났다으며, 이는 검량선의 직선성이 N₂O 농도에 매우 중요한 영향 요인임을 나타낸다.

$$f_{lin} = RF_{N_{2}O, i} / \text{avg. } RF_{N_{2}O, set_i} \quad (9)$$

폐쇄형 자동 챔버법에서 발생할 수 있는 N₂O 농도 불확도 요인과 불확도 산정기법

N₂O 배출량 산정을 위해 사용하는 폐쇄형 자동 챔버법에서 발생할 수 있는 N₂O 농도 불확도 요인은 2가지 방법으로 분석하였다. 첫 번째, 자동 챔버 시료 채취 과정에서 발생할 수 있는 N₂O 농도 불확도 요인 분석을 위해 N₂O 표준가스 재현성을 분석하였다. 고추밭에 설치된 폐쇄형 자동 챔버에서의 시료 샘플링 과정과 동일하게 N₂O 표준가스를 10번씩 서로 독립적인 시기에 3반복 채취하여 기기 감도 재현성을 분석하였다(Table 5). 자동 챔버법 시료 채취 단계에서의 N₂O 기준 시료에 대한 기기감응의 반복성을 살펴본 결과, 상대표준편차(RSD)는 1.3% ~ 2.2% 범위로 나타났으며, 서로 독립적인 시기들에 대한 재현성 평가는 N₂O 표준가스의 감도계수(RF, 기기감응/메탄 농도) 평균(RF_{N₂O, setavg})과 개별 감도계수(RF_{N₂O, set*i*})를 비교하는 관계식 f_{sampling, Δ}를 Eq. 10과 같

Table 5. GC responses and Relative Standard Deviation (RSD) according to auto sampling by the chamber

N ₂ O concentration (nmol/mol)	Balance gas	1st avg. of GC response (Hz·s)	RSD (%)	2nd avg. of GC response (Hz·s)	RSD (%)	3rd avg. of GC response (Hz·s)	RSD (%)
397	Air	35,548	1.5	34,787	2.2	32,226	1.3

Table 6. Response Factor (RF) of GC and Relative Standard Deviation (RSD) using automated chamber sampling in comparison with those according to direct GC sampling

	1st avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)	2nd avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)	3rd avg. of RF (Hz·s)/(nmol/mol)	RSD (%)
Automated Chamber	89.5	1.5	87.6	2.2	81.2	1.3
Direct GC	92.3	1.4	93.9	1.3	93.2	1.3

이 구하였다. 자동 챔버 시료 채취 단계에서의 상대표준불확도는 $f_{\text{sampling, A}}$ 를 구한 후 $f_{\text{sampling, A}}$ 에 대한 표준편차 2.2%로 산정되어 자동 챔버 시료 채취 단계의 재현성은 N₂O 농도에 대한 큰 영향 요인이 아닌 것으로 나타났다.

$$f_{\text{sampling, A}} = \text{RF}_{\text{N}_2\text{O, set1}} / \text{RF}_{\text{N}_2\text{O, setavg}} \quad (10)$$

두 번째, 자동 챔버 시료 채취 단계에서의 불확도 요인 분석을 위해 N₂O 표준가스 농도 편향(bias)을 분석하였다. 고추밭에 설치된 자동 챔버에서 10번씩 3반복으로 포집된 397 nmol/mol 농도의 N₂O 표준가스가 10번씩 3반복으로 GC에서 직접 분석한 397 nmol/mol 농도의 N₂O 표준가스의 농도로부터 편향(bias)을 가지는 지에 대한 정량적 평가를 위해 관계식 $f_{\text{sampling, B}}$ 를 Eq. 11과 같이 N₂O 표준가스의 감도계수(RF, 기기감응/N₂O 농도) 기준($\text{RF}_{\text{N}_2\text{O, GC}}$)과 측정대상값($\text{RF}_{\text{N}_2\text{O, sampling}}$)을 비교하였다(Table 6). 3반복에 의한 $f_{\text{sampling, B}}$ 에서 최대값으로 산정한 상대표준불확도는 12.9%로 중요한 영향요인으로 나타났다.

$$f_{\text{sampling, B}} = \text{RF}_{\text{N}_2\text{O, sampling}} / \text{RF}_{\text{N}_2\text{O, GC}} \quad (11)$$

밭토양 N₂O 농도 불확도 요인들의 상대표준불확도 비교

본 연구에서 수행한 고추밭에서 폐쇄형 자동 챔버법으로 측정된 N₂O 농도 불확도 요인들에 대한 상대표준불확도 기준으로 평가한 결과, 분석기기 3점 교정 검량선 직선성 영향(f_{lin}) 26.5% > 폐쇄형 자동 챔버 샘플링 시스템 영향($f_{\text{sampling, B}}$) 12.9% > 분석기기 검량선의 재현성 영향(f_{cal}) 6.2% > 표준가스 매질의 차이로 인한 영향(f_{matrix}) 4.4% > 폐쇄형 자동 챔버 샘플링 시스템의 표준가스 재현성 영향($f_{\text{sampling, A}}$) 2.2% 순으로 나타났다. 본 연구를 통해 파악하고자 하는 밭토양에서 챔버법으로 측정된 N₂O 농도의 상대합성표준불확도를 추정하기 위해 사용한 측정모델식은 Eq. 12와 같다. 여기서 5가지 불확도 요인의 관계식 f 는 동일하게 1이다. 상대합성표준불확도($u_{\text{c,rel}}$)는 국제표준지침(GUM)에 제시된 불확도 전

과 법칙에 근거하여 5가지 요인별(f_i) 상대표준불확도(u_{rel})를 제공하여 모두 합한 후 다시 양의 제곱근을 취하여 산정하였으며, 그 결과 최종 N₂O 농도의 상대합성표준불확도 $u_{\text{c,rel}}[\text{N}_2\text{O}]$ 는 30.5%로 나타났다(Eq. 13). 5가지 불확도 요인들은 서로 독립으로 상관관계가 없다는 전제하에 적용하였다.

$$[\text{N}_2\text{O}] = [\text{calibrated N}_2\text{O}] \times f_{\text{matrix}} \times f_{\text{cal}} \times f_{\text{lin}} \times f_{\text{sampling, A}} \times f_{\text{sampling, B}} \quad (12)$$

$$u_{\text{c,rel}}[\text{N}_2\text{O}] (\%) = \sqrt{[\sum \{u_{\text{rel}}(f_i) (\%)\}^2]} \quad (13)$$

또한 5가지 불확도 요인들의 상대표준불확도가 N₂O 농도의 합성표준불확도에 미치는 영향의 정도를 정량적으로 비교 평가하였다. 이를 위해 사용된 비교 지표는 분산의 비로 평가한 불확도 기여 계수(%)로서 Eq. 14와 같이 정의된다.

$$\text{Coefficient of uncertainty contribution} (\%) = \frac{u_{\text{rel}}(f_i)^2}{\{u_{\text{c,rel}}[\text{N}_2\text{O}]\}^2} \quad (14)$$

그 결과 f_{lin} 75.5% > $f_{\text{sampling, B}}$ 17.8% > f_{cal} 4.1% > f_{matrix} 2.0% > $f_{\text{sampling, A}}$ 0.5% 순으로 나타나 분석기기(GC-ECD)에 따른 불확도(f_{lin} , f_{cal} , f_{matrix}) 81.6%, 폐쇄형 자동 챔버 시스템의 샘플링에 따른 불확도($f_{\text{sampling, B}}$, $f_{\text{sampling, A}}$) 18.3% 인 것으로 평가되었다(Fig. 2).

밭토양에서 폐쇄형 자동 챔버법으로 측정된 N₂O 단일 플럭스에 영향을 미치는 농도 측정 불확도 요인들에 대한 상대표준불확도 결과의 비교로부터 향후 N₂O 측정 데이터의 불확도를 감소시키고 혹은 편향을 제거하여 농도 측정값의 정확성을 향상시키기 위한 우수 실행(good practice) 방법들은 다음과 같다. 첫째, 상대불확도가 가장 큰 것으로 나타난 가스분석기(GC-ECD)에 대해 현재 적용한 3점 검량선의 감도의 불확도를 감소시키기 위해서는 중간 농도와 최대 농도 사이에 2점 이상을 추가시켜 보다 정밀한 검량선(총 5점 이상)으로 변경하는 것이 필요하다. 둘째, 상대불확도가 다음으로

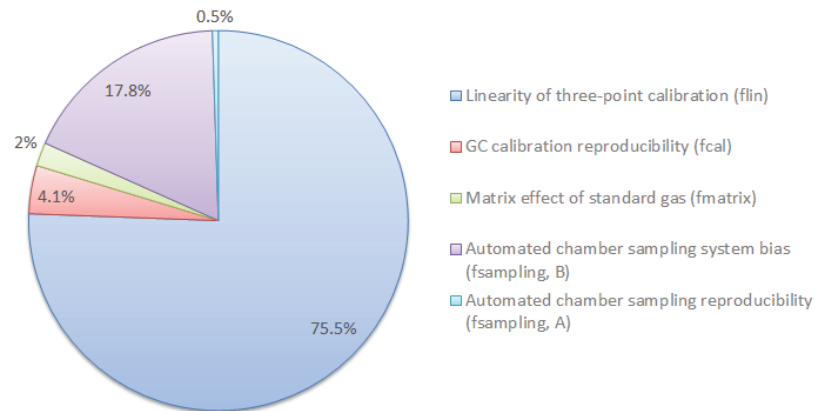


Fig. 2. A pie chart for comparison of relative standard uncertainties of a single nitrous oxide concentration affected by influencing factors.

큰 가스분석기(GC-ECD)에 의한 표준 검량선 사용으로 인한 농도 측정값의 편향(bias)을 제거하기 위해서는 자동 챔버 샘플링 시스템을 거친 표준 검량선으로 변경하는 것이 필요하다. 셋째, 표준가스 매질의 차이로 인한 불확도를 제거하기 위해서는 질소 매질로 된 표준가스가 아닌 공기 매질로 된 표준가스로 변경하는 것이 필요하다.

본 연구는 밭토양에서 발생하는 N_2O 배출량의 근간이 되는 단일 플럭스 값에 내포된 N_2O 농도 측정 불확도 요인들에 대해 측정 불확도 산정기법을 확립하여 밭토양에서 발생하는 N_2O 플럭스에 대한 이해를 높이고 측정 결과의 신뢰도를 향상하고자 하였다. 이에 본 연구에서는 밭토양 N_2O 배출량의 단위 측정량인 단일 플럭스에 미치는 N_2O 농도 불확도의 요인을 N_2O 분석기와 자동 챔버 샘플링 시스템으로 구분하여 세부적으로 평가하였다. 향후 밭토양 N_2O 플럭스에 영향을 미치는 추가적인 외부 환경 요인에 대한 불확도 평가 방법을 연구할 예정이다. 예를 들면 외부 환경 변화의 구성 요소로서 일내 변동성, 고추 재배기간 중 일간 변동성, 그리고 토양 환경의 불균일성으로 인한 연중 평균값의 불확도 등을 추가적으로 연구하여 배출계수에 이르기까지의 전반적인 불확실성 요인들에 대한 중장기적인 연구가 필요하다. 본 연구에서 제시하는 밭토양에서 폐쇄형 자동 챔버법으로 측정된 N_2O 농도 불확도 평가 기법은 N_2O 배출량의 기본 단위인 플럭스의 측정 방법에 대한 품질 관리 측면에서 과학적 이해를 높이며 제어 가능한 불확도 요인들을 파악하여 측정 방법을 개선하거나 고도화하기 위한 기초 정보로 활용할 수 있다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This work was supported by Rural development administration (Project number: PJ012489032020).

References

- Dave SR, Davidson EA, Smith KA, Smith P, Melillo JM, Dentener F, Crutzen PJ (2012) Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nature Climate Change*, 2(6), 410-416. <https://doi.org/10.1038/nclimate1458>.
- Freney JR (1997) Emission of nitrous oxide from soils used for agriculture. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 49, 1-6. <https://doi.org/10.1023/A:1009702832489>.
- Singh BP, Hatton BJ, Singh B, Cowie AL, Kathuria A (2010) Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environment Quality* 39(4), 1224-1235. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0138>.
- Venterea RT, Clough TJ, Coulter JA, Breuillin-Sessoms F, Wang P, Sadowsky MJ (2015) Ammonium sorption and ammonia inhibition of nitrite-oxidizing bacteria explain contrasting soil N_2O production. *Scientific Reports*, 5(1), 12153. <https://doi.org/10.1038/srep12153>.
- Clayton H, McTaggart IP, Parker J, Swan L, Smith KA (1997) Nitrous oxide emissions from fertilised grassland: A 2-year study of the effects of N fertiliser form and environmental conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 25(3), 252-260. <https://doi.org/10.1007/s003740050311>.
- Arone JA, Bohlen PJ (1998) Stimulated N_2O flux from intact grassland monoliths after two growing seasons under elevated atmospheric CO_2 . *Oecologia*, 116(3), 331-335. <https://doi.org/10.1007/s004420050594>.
- Dobbie KE, McTaggart IP, Smith KA (1999) Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D21), 26891-26899.

- <https://doi.org/10.1029/1999JD900378>.
8. Sozanska M, Skiba U, Metcalfe S (2002) Developing an inventory of N₂O emissions from British soils. *Atmospheric Environment*, 36(6), 987-998.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00441-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00441-1).
 9. Khalil MI, Baggs EM (2005) CH₄ oxidation and N₂O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH₄ concentrations. *Soil Biology and Biochemistry*, 37(10), 1785-1794.
<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.02.012>.
 10. Kim GY, Song BH, Roh KA, Hong SY, Ko BG, Shim KM, So KH (2008) Evaluation of green house gases emissions according to changes of soil water content, soil temperature and mineral N with different soil texture in pepper cultivation. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 41(6), 399-407.
 11. Mosier A, Kroeze C, Nevison C, Oenema O, Seitzinger S, van Cleemput O (1998) Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 52, 225-248. <https://doi.org/10.1023/A:1009740530221>.
 12. Scheer C, Wassmann R, Kienzler K, Ibragimov N, Eschanov R (2008) Nitrous oxide emissions from fertilized, irrigated cotton (*Gossypium hirsutum* L.) in the Aral Sea Basin, Uzbekistan: Influence of nitrogen applications and irrigation practices. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(2), 290-301. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.08.007>.
 13. Li B, Fan CH, Xiong Zq, Li Q, Zhang M (2015) The combined effects of nitrification inhibitor and biochar incorporation on yield-scaled N₂O emissions from an intensively managed vegetable field in southeastern China. *Biogeosciences*, 12, 2003-2017.
<https://doi.org/10.5194/bg-12-2003-2015>.
 14. Denmead OT, Freney JR, Simpson JR (1979) Nitrous oxide emissions during denitrification in a flooded field. *Soil Science Society of America Journal*, 43(4), 716-718.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300040017x>.
 15. Jury WA, Letey J, Collins T (1982) Analysis of chamber methods used for measuring nitrous oxide production in the field. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 250-256.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600020007x>.
 16. Christensen S (1983) Nitrous oxide emission from the soil surface: continuous measurement by gas chromatography. *Soil Biology and Biochemistry*, 15(4), 481-483.
[https://doi.org/10.1016/0038-0717\(83\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(83)90015-9).
 17. Ambus P, Robertson GP (1998) Automated near-continuous measurement of carbon dioxide and nitrous oxide fluxes from soil. *Soil Science Society of America Journal*, 62(2), 394-400.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200020015x>.
 18. Barton L, Kiese R, Gatter D, Butterbach-Bahl K, Bukc R, Hinz C, Murphy D (2008) Nitrous oxide emissions from a cropped soil in a semi-arid climate. *Global Change Biology*, 14(1), 177-192.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01474.x>.
 19. Rowlings DW, Grace PR, Kiese R, Weier KL (2012) Environmental factors controlling temporal and spatial variability in the soil-atmosphere exchange of CO₂, CH₄ and N₂O from an Australian subtropical rainforest. *Global Change Biology*, 18(2), 726-738.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02563.x>.
 20. Yao Z, Zheng X, Xie B, Liu C, Mei B, Dong H, Butterbach-Bahl K, Zhu J (2009) Comparison of manual and automated chambers for field measurements of N₂O, CH₄, CO₂ fluxes from cultivated land. *Atmospheric Environment*, 43(11), 1888-1896.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.031>.
 21. Charles A, Rocheette P, Whalen JK, Angers DA, Chantigny MH, Bertrand N (2017) Global nitrous oxide emission factors from agricultural soils after addition of organic amendments: A meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 236, 88-98.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.11.021>.
 22. Jeong HC, Lee JS, Choi EJ, Kim GY, Seo SU, So KH (2014) A comparison of the changes of greenhouse gas emissions to the develop country-specific emission factors and scaling factors in agricultural sector. *Journal of Climate Change Research*, 5(4), 349-357.
<https://doi.org/10.15531/KSCCR.2014.5.4.349>.
 23. Kim GY, Park WK, Jeong HC, Lee SI, Choi EJ, Kim PJ, Seo YH, Na US (2015) A revised estimate of N₂O emission factor for spring Chinese cabbage fields in Korea. *Korean Journal of Agricultural and Forest Meteorology*, 17(4), 326-332.
<https://doi.org/10.5532/KJAFM.2015.17.4.326>.
 24. Choi EJ, Jeong HC, Kim GY, Lee SI, Lee JS (2016) Estimation of national greenhouse gas emissions in agricultural sector from 1990 to 2013: focusing on the crop cultivation. *Journal of Climate Change Research*, 7(4), 443-450.
<https://doi.org/10.15531/KSCCR.2016.7.4.443>.
 25. Jeong CH, Choi EJ, Lee JS, Kim GY, Lee SI (2017) The Analysis of Differences by Improving GHG Emission Estimation Methodology for Agricultural

- Sector in Recent 5 Years. *Journal of Climate Change Research*, 8(4), 347-355.
<https://doi.org/10.15531/KSCCR.2017.8.4.347>.
26. Kim DS and Kim JC (2002) Soil nitric and nitrous oxide emissions from agricultural and tidal flat fields in southwestern Korea. *Canadian Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(5), 359-369.
 27. Kim GY, So KH, Jeong HC, Shim KM, Lee SB, Lee DB (2010) Evaluation of N₂O emissions with changes of soil temperature, soil water content and mineral N in red pepper and soybean field. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 43(6), 880-885.
 28. Yang SH, Kang HJ, Lee SC, Oh HJ, Kim GY (2012) Influence of N fertilization level, rainfall and temperature on the emission of N₂O in the Jeju black volcanic ash soil with potato cultivation. *Korean Journal of Soil Science Fertilizer*, 45(4), 544-550.
<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2012.45.4.544>.
 29. Seo YH, Kim SW, Choi SH, Kim IJ, Kim KH, Kim GY (2012) Effect of green manure crop and biochar on nitrous oxide emission from red pepper field. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 45(4), 540-543. <https://doi.org/10.7745/KJSSF.2012.45.4.540>.
 30. Ju OJ, Lim GJ, Lee SD, Won TJ, Park JS, Kang CS, Hong SS, Kang NG (2018) A Study on the mitigation of nitrous oxide emission with the horticultural fertilizer of containing urease inhibitor in hot pepper and chinese cabbage field. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(4), 235-242.
<https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.4.36>.
 31. Kim SU, Chuanpit R, Lee HH, Park HJ, Hong CO (2018) Effect of Application Rate of Composted animal manure on nitrous oxide emission from upland soil supporting for sweet potato. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 37(3), 172-178.
<https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.3.28>.
 32. Choi EJ, Kim GY, Lee SI, Jeong HC, Lee JS, Gwon HS, Oh TG (2019) Estimation of nitrous oxide emission from different livestock manure composts applied to cropland. *Journal of Climate Change Research*, 10(4), 325-332. <https://doi.org/10.15531/KSCCR.2019.10.4.325>.
 33. Lee SI, Kim GY, Lee JS, Choi EJ (2019) Effect of no-tillage and green manure practices on the nitrous oxide emission from cropland. *Korean Journal of Environmental Biology*, 37(3), 309-316.
<https://doi.org/10.11626/KJEB.2019.37.3.309>.
 34. Brown L, Brown SA, Jarvis SC, Syed B, Goulding KWT, Phillips VR, Sneath RW, Pain BF (2001) An inventory of nitrous oxide emissions from agriculture in the UK using the IPCC methodology: emission estimate, uncertainty and sensitivity analysis. *Atmospheric Environment*, 35, 1439-1449.
 35. Wong CLY (2018) Analysis of the number of flux chamber samples and study area size on the accuracy of emission rate measurements. *Journal of Air and Waste Management Association*, 68(10), 1103-1117.
 36. Shurpali N, Rannik Ü, Jokinen S, Lind S, Biasi C, Mammarella I, Peltola O, Pihlatie M, Hyvönen N, Rätty M, Haapanala S, Zahniser M, Virkajärvi P, Vesala T, Martikainen PJ (2016) Neglecting diurnal variations leads to uncertainties in terrestrial nitrous oxide emissions. *Scientific Reports*, 6, 25739.
<https://doi.org/10.1038/srep25739>
 37. Chadwick DR, Cardenas LM, Misselbrook TH, Smith KA (2014) Optimizing chamber methods for measuring nitrous oxide emissions from plot-based agricultural experiments. *European Journal of Soil Science*, 65(2), 78-89. DOI: 10.1111/ejss.12117
 38. Lammirato C, Lebender U, Tieling J, Lammel J (2018) Analysis of uncertainty for N₂O fluxes measured with the closed-chamber method under field conditions: Calculation method, detection limit, and spatial variability. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 181, 78-89.