

Research Article



CrossMark

Open Access

벼논에서 폐쇄형 자동 챔버 시스템으로 측정된 메탄 농도에 대한 요인별 측정 불확도 비교

주옥정^{1,2}, 강남구^{3,4*}, 임갑준¹

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

Measurement Uncertainty of Methane Concentrations from a Rice Paddy Measured by a Closed Automated Chamber System

Ok Jung Ju^{1,2}, Namgoo Kang^{3,4*} and Gap June Lim¹ (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)

Received: 25 June 2020/ Revised: 13 August 2020/ Accepted: 3 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 rice fields. This method has the advantages of being simple, easily available and economical. However, a measurement result using the chamber method is an estimated value and is complete when the uncertainty is estimated. The methane emissions from a rice paddy account for the largest portion of the greenhouse gas emissions in the agriculture sectors. Although assessment of uncertainty components affecting methane emission from a rice paddy is necessary to take account of dispersion characteristics, research on these uncertainty components is very rare to date. The goal of this study was to elucidate influencing factors on measurement uncertainty of methane concentrations measured by a closed automated chamber

system from a rice paddy.

METHODS AND RESULTS: The methane sampling system is located in the rice paddy in Gyeonggi-do Agricultural Research and Extension Services (37° 13' 15" N, 127° 02' 22" E). The primary measurement uncertainty components influencing methane concentrations (influencing factors) investigated in this research were repeatability, reproducibility and calibration in the aspects of methane sampling and analytical instrumentation. The magnitudes of the relative standard uncertainty of each influencing factor were quantified and compared.

CONCLUSION: Results of this study showed what influencing factors were more important in determination of methane concentrations measured using the chamber system and analytical instrumentation located in the monitoring site. Quantifying the measurement uncertainty of the methane concentrations in this study would contribute to improving measurement quality of methane fluxes.

Key words: Closed chamber method, Emission, Methane concentration, Rice paddy, Uncertainty

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

서론

기후변화협약(UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change)에 따라 협약당사국의 온실가스 저감 활동을 위한 정확하고 일관성 있으며, 국제적으로 비교할 수 있는 온실가스 배출량이 필요하다. 이에 정확하고 신뢰성 있는 온실가스 배출량 산정을 위하여 기후변화에 관한 정부간 협의체(IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change)에서 1996년 국가 온실가스 인벤토리 지침(1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories) 등을 제공하고 있으며, 이에 따라 보고된 우리나라 2018년 국가 온실가스 인벤토리 보고서의 2015년 온실가스 총 배출량은 UNFCCC 의무감축국과 비교하면 6번째로 많은 것으로 산정된 바 있다. 또한 우리나라 온실가스별 배출량 분석에서 따르면 메탄(CH_4) 배출량은 농업 분야 비 재배 부문이 가장 큰 기여를 하며, IPCC 지침에 따라 벼는 CH_4 배출량은 일 CH_4 배출계수(emission factor)에 활동자료(재배면적)를 곱하여 산정한다.

우리나라는 정확한 농업부문 벼는 CH_4 배출량 산정을 위하여 국내·외에서 보편적으로 사용한 폐쇄형 챔버법의 직접 측정을 통한 벼는 국가 고유 CH_4 배출계수를 개발하였다[1, 2]. 그러나 지표면을 동봉하여 시간에 따라 변화하는 가스 농도를 측정하는 폐쇄형 챔버법은 물리적 간섭에 의한 오차 없이 측정하는 것이 매우 어렵다. 이에 챔버법 도입 초기에 챔버 재질에 따른 챔버 내 기온 변화[3, 4], 밀폐에 따른 챔버 내·외부 압력 차이에 따른 가스 교환을 영향[5], 챔버에 의한 토양교란효과, 가스 채취 높이, 시간 간격, 가스 혼합을 위한 챔버 내 송풍기(fan) 설치[6] 등에 대한 연구가 수행되어 챔버법으로 측정된 값의 신뢰성을 높이고자 한 바 있다. 또한 노동력의 부담과 시료 채취 횟수 등의 제한이 있는 수동형 챔버법에서 시료 채취와 이송, 분석의 모든 과정을 자동화한 챔버법으로의 기술 발전을 통해 측정자료의 신뢰성과 정확성을 높이고자 노력한 바 있다[7-10].

국제적으로 측정결과의 신뢰성을 판단할 수 있는 척도로서 불확도(uncertainty) 개념이 도입되고, 측정과 표준화 전반에 대한 지침을 제시하는 국제표준화기구(ISO, International Organization for Standardization)에서 1993년 발간한 “측정불확도 표현지침(GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)”에서는 측정결과는 추정값으로 그 값에 대한 불확도가 함께 명시되어야 완전하다고 하였으며, 측정불확도는 측정량을 합리적으로 추정된 값의 분산 특성을 나타내는 모수(parameter)로 정의하였다. 2006년 IPCC 국가 온실가스 인벤토리 지침에서도 온실가스 배출량 산정에 따른 불확도를 제시하도록 하였으며, 2019년 개정된 2006 IPCC 지침에서는 벼는 CH_4 기본배출계수의 불확도는 오차범위(error range)로 미국, 아시아, 유럽을 포함한 전세계에서 0.80 ~ 1.76 kg CH_4 /ha/d, 동남아시아 지역은 0.83~1.81 kg CH_4 /ha/d로 제시된 바 있다. 국내 벼는 상수담수 조건에서 폐쇄형 챔버법으로 산정한 CH_4 배출량에서의 불확도는

확률분포 함수(PDF, Probability Density Function) 선택에 따라 11.3% ~ 40.2%로 산정된 바 있으며[11], 국내 벼는 CH_4 기본배출계수 산정을 위한 4개 지역에서 폐쇄형 챔버법으로 산정한 CH_4 배출량의 불확도는 오차범위로 21.7%로 산정된 바 있다[1]. 위와 같이 CH_4 배출계수 산정에 제시된 불확도는 CH_4 플럭스 측정값 평균에 대한 표준편차로 불확도를 제시하였으나 CH_4 플럭스 챔버법의 측정결과에 영향을 미치는 불확도 요소에 대한 평가는 부족하다. 따라서 벼논에서 발생하는 CH_4 플럭스는 측정방법에 따라 불확도 추정 기법 개발과 불확도 유발 요인에 대한 평가가 필요하다.

CH_4 플럭스 챔버법의 불확도는 절차(procedural), 시간(temporal), 공간(spatial)에 따른 요인으로 나눌 수 있다[12]. 챔버법 절차에 따른 불확도는 챔버 모양과 크기, 바람과 챔버 내 압력에 영향을 받는 시료 채취, 평형을 위한 시간, 비평형 상태의 챔버 내 농도 측정값 해석 등의 샘플링과 분석조건에 따른 영향요인과 관련된다. 시간의 불확도는 시간 변동성과 관련되어 벼논에서 시간에 따라 다른 CH_4 배출량을 보이는 것과 관련되며, 하루 중 한 번의 시료 채취는 하루 중 평균 농도를 대표할 수 있는 시간 선정이 중요하다고 지적한 연구들과 연결된다[9, 13, 14]. 공간적 불확도는 플럭스 산정 지역에 제한적인 챔버를 사용함으로써 규모가 큰 지역의 대표성이 지역적 변동성으로 산정될 수 있는 것과 연결된다. 본 연구는 농업 분야 온실가스 배출량에서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 벼논에서 발생하는 CH_4 배출량의 근간이 되는 단일 플럭스 값에 내포된 CH_4 농도 측정 불확도 요인들에 대해 측정 불확도 산정기법을 확립하여 벼논에서 발생하는 CH_4 플럭스에 대한 이해를 높이고 측정 결과의 신뢰도를 향상하고자 하였다. 본 연구에서는 CH_4 농도 변화로 플럭스를 산정하는 챔버법의 절차에서 발생할 수 있는 불확도 요소 중 CH_4 농도 측정결과에 영향을 미치는 불확도 요인을 선정하고, 이것을 측정결과 평가 요소의 기본인 반복성, 직선성, 변동성, 매질효과 등으로 평가하고자 하였다. 좀 더 상세하게는 벼는 CH_4 배출량의 단위 측정량인 단일 플럭스에 미치는 CH_4 농도 불확도의 요인을 CH_4 분석기와 자동 챔버 시스템으로 구분하여 세부적으로 평가하였다. 이를 위해 경기도 화성시에 위치한 경기도농업기술원 내 벼논에 폐쇄형 챔버에서 시료 채취, 이송, 분석까지 자동화된 챔버 시스템을 이용하여 CH_4 플럭스 측정값에 포함된 농도 불확도의 잠재적 영향 요인들에 대한 정량적 모델식을 제시하고 이 식에 근거한 각 영향 요인의 상대표준불확도의 크기를 비교하여 CH_4 플럭스 챔버 측정법의 신뢰성 향상 방안을 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

시험장소 및 시험방법

본 연구는 경기도 화성시 기산동에 위치한 경기도농업기술원 내 벼는 시험연구포장(37°13'15"N, 127°02'22"E)에서 2017년에 자동 챔버 시스템으로 측정된 CH_4 농도로 평가하였다. 시험 전 토양의 이화학적 특성은 Table 1과 같다. 유기

Table 1. Physico-chemical properties of the rice paddy used in the experiment

	pH (1:5)	OM (g/kg)	Av. P ₂ O ₅ (mg/kg)	Av. SiO ₂ (mg/kg)	Ex. Cations (cmol/kg)			Soil texture
					K	Ca	Mg	
Rice paddy	6.3	23	53	217	0.59	8.0	1.6	Silt loam
Suitable range (RDA, 2017)	5.5~6.5	20~30	80~120	> 157	0.20~0.30	5.0~6.0	1.5~2.0	Loam~ Clay loam

물 함량은 23 g/kg으로 농촌진흥청 작물별 비료사용처방 보고서(RDA, 2017)에 따른 벼 재배에 적당한 유기물 함량(20 ~ 30 g/kg)이며, 배수가 약간 불량인 미사질양토이다.

시험에 처리한 화학비료는 벼 재배 표준시비량인 3요소 N-P₂O₅-K₂O = 90-45-57 kg/ha 으로 사용하였다. 벼짓는 전년도에 수확된 생벼짚을 가을에 콤바인으로 절단하여 토양에 사용 후 경운하였으며, 벼짚의 전질소(T-N) 함량은 1.0%, 전탄소함량(T-C)은 32.2%로 탄소 대 질소 비율은 32.2이었다. 화학비료 처리의 경우 N은 요소, P₂O₅는 용과린, K₂O는 염화칼리로 각각 사용하였으며, N은 기비 50%, 분얼비 20%, 수비 30% 분시하였고, 인산은 전량 기비, 칼리는 기비 70%, 수비 30% 각각 분시하였다. 시험에 사용한 벼 품종은 추정벼로서 15 cm × 30 cm의 이앙거리로 증묘를 기계이앙 하였으며, 물관리는 수확 2주전까지 상시담수를 유지하였다.

CH₄ 채취 및 분석방법

농경지 CH₄ 플럭스 측정 기술로서 가장 널리 이용되고 있는 폐쇄형 정적 챔버법은 챔버 내 CH₄ 농도 변화에서 플럭스를 산출하는 것으로, 챔버 내부에 갇힌 공기 중 CH₄ 혼합비를 시간의 함수로 기록하여 플럭스(mg/m²/h)를 산정한다 [15, 16]. CH₄ 플럭스 산정에 사용한 챔버는 PC (Polycarbonate) 소재 폐쇄형 자동 챔버(60 cm × 60 cm × 120 cm)로 1,458 m² (54 m × 27 m) 면적의 벼논에 7개 설치하였으며, 각 챔버별 거리는 약 8 m ~ 38 m 내에 있었다(Fig. 1). CH₄ 포집용 폐쇄형 자동 챔버는 챔버 상단의 문 개폐를 위한 전동실린더가 설치되어 통신으로 챔버 상단의 문 개폐를 자동으로 할 수 있으며, 진공펌프와 유량조절기를 이용하여 가스 포집과 분석기기까지 시료이송을 자동으로 할 수 있는 챔버이다. 챔버 내에는 묘가 3본씩 8주가 식재되도록 조절하였으며, 자동 챔버에는 테프론(Teflon) 튜브 샘플링 라인이 시험포장에서 약 3 m 떨어진 온실가스 분석실까지 이어져 있다. 가스 포집은 주 2회, 매회 오전 10 ~ 11시 사이에 진공펌프와 유량조절기에 의해 200 ml/min의 일정한 유속으로 1분 30초간 온실가스 샘플 포집기(30 ml pyrex 관) 안으로 지나가며 약 10초간 약 30 ml의 가스 시료가 포집되어 가스 분석기(Varian 450 GC, Scion instruments, USA)에서 분석된다. 가스 시료 채취 간격은 챔버의 상단 문이 열린 상태에서 1차로 채취한 후 문을 닫고 30분 경과 후 2차로 시료를 채취하여 농도 변화를 측정하며, 시료 채취와 동시에 최초 온도와 30분 후 온도를 기록하며, 논물로부터 챔버 상단까지 유효

이를 조사하여 Eq. 1에 준하여 CH₄ 플럭스 배출량 F를 산정하였다[18-19]. F는 단위시간 당 단위면적에서 배출되는 CH₄의 양(mgCH₄/m²/hr), ρ는 CH₄의 밀도를 고려한 변환계수(mg/m³, ρCH₄ = 0.714), h는 챔버 내부 유효높이(논물로부터의 높이, m), Δc/Δt는 챔버 내부 CH₄ 농도의 평균증가속도(ppmv/hr), T는 챔버 내부 평균기온(K)이다. CH₄ 분석은 12 port gas sampling valve가 장착된 GC (Varian 450)-FID로 분석하였으며, column은 Porapack Q (80/100 mesh)이 충전된 1/8" × 3 m의 stainless steel tubing column이며 검출기 온도는 250°C, 운반기체(carrier gas)는 질소(N₂)로 유속을 분당 30 mL로 조절하였다.

$$F = \rho \times h \times \Delta c / \Delta t \times 273 / T \quad (1)$$

토양분석 및 기타 조사방법

토양 분석은 토양 및 식물체 분석법(National Institute of Agricultural Sciences, 2000)에 의거 토양분석용 시료는 일체형 오가(직경 30 mm, Eijkelkamp, Giesbeek, Netherlands)를 이용하여 15 cm 깊이로 토양을 채취한 후 음건하여 2 mm 체를 통과시킨 것을 사용하였다. 토양 pH는 초자전극법에 의거 pH meter (Orion 370, Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA)로 측정하였으며, 유기물(OM)은 Tyurin 법, 유효인산(Av. P₂O₅)은 Lancaster법으로 분석하였다. 토양의 치환성 양이온(Exchangeable cations)은 1N-NH₄OAC (pH 7.0) 완충용액으로 침출하여 유도결합플라즈마 발광광도계(Integra XMP, GBC Scientific Equipment Ltd., Australia)로 정량하였다. 총질소와 총탄소는 CNS원소분석기(Vario MAX CNS, Elementar, Germany)로 분석하였다.

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 일반적인 불확도 요인은 측정량에 대한 불완전한 정의, 측정량의 정의에 대한 불완전한 구현, 대표성이 없는 표본추출, 환경조건이 측정에 미치는 영향에 대

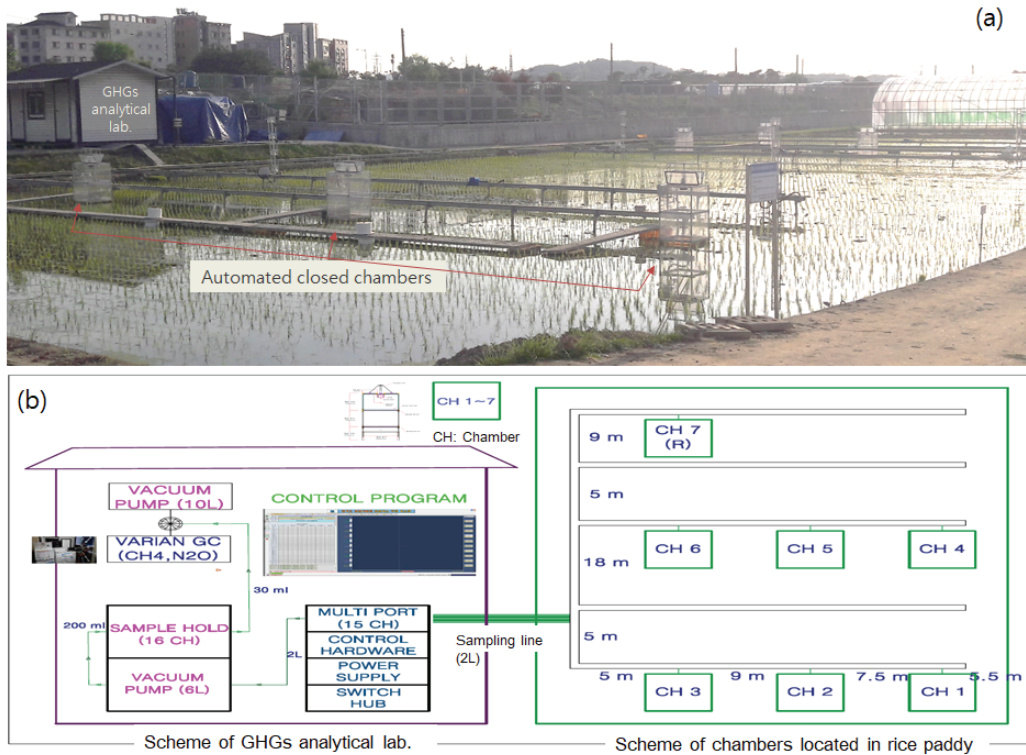


Fig. 1. A picture (a) and a scheme (b) showing the automated closed chamber system located in Gyeonggi-do Agriculture Research and Extension Services.

한 지식 부족 및 환경 조건에 대한 불완전한 측정, 아날로그 기기에서의 개인적인 판독 차이, 기기의 분해능과 검출 한계, 측정표준과 표준물질의 부정확한 값, 외부자료에서 인용하여 데이터 분석에 사용한 상수와 파라미터의 부정확한 값, 측정 방법과 측정과정에서 사용되는 근사값과 여러 가지 가정, 외관상 같은 조건에서 측정량의 반복적인 관측값에서 나타나는 변동 등이 있다. 이와 같이 알지 못하는 영향량들은 반복관측에서의 변동이나 수학적 모델 자체에 연관된 불확도의 경우와 같이 측정결과와 불확도에 영향을 미친다. 본 연구에서는 벼논에서 폐쇄형 자동챔버로 측정된 CH₄ 플럭스의 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 지정된 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(\bar{x})으로 나누어 상대표준불확도 u_R(x)를 도출하였다(Eq. 6).

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

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

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

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

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

결과 및 고찰

CH₄ 분석기(GC-FID)에서 발생할 수 있는 CH₄ 농도 불확도 요인과 불확도 산정기법

벼논에서 폐쇄형 자동 챔버 시스템으로 측정하는 CH₄ 농

도(측정값)를 분석하는 분석기(GC-FID)에서 발생할 수 있는 불확도 요인은 3가지 방법으로 분석하였다. 첫 번째, 기기 검정용 CH₄ 표준가스 매질의 차이로 인한 효과(matrix effect)를 평가하였다. 기기 검정용 CH₄ 표준가스의 3가지 농도(1.1, 10.1, 60.2 μmol/mol)에서 매질 효과 분석은 두 번째 농도 10.1 μmol/mol의 CH₄ 표준가스를 이용하였다. 질소(N₂)와 공기(Air) 매질의 10.1 μmol/mol 농도 CH₄ 표준가스를 10번씩 서로 독립적인 시기에 3반복하여 GC에 주입하여 얻은 크로마토그램 피크 면적인 기기감응(response of GC, μV · min)으로 정밀도의 지표인 상대표준편차(RSD, Relative Standard Deviation)로 매질 차이 효과를 분석하였다(Table 2). Air 매질 CH₄ 표준가스에서는 RSD값이 1.2 ~ 2.1%, N₂ 매질 CH₄ 표준가스에서는 1.4 ~ 2.1% 범위로 나타났으며, 등분산 F-검정 결과 95% 신뢰수준에서 동일한 CH₄ 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 CH₄ 농도에 대해 Air, N₂ balance gas 가스 간 감응의 평균이 서로 다르지 않았다. 표준가스 매질 차이로 인한 상대표준불확도는 10번 반복 분석한 CH₄ 표준가스 Air balance의 감도계수(기기감응/분석대상온실가스 농도, RF_{CH₄, Air})의 평균과 10번 반복 분석한 CH₄ 표준가스 N₂ balance의 감도계수(기기감응/분석대상온실가스 농도, RF_{CH₄, N₂})의 평균을 나누어 비교하는 관계식을 Eq. 7에 준하여 f_{matrix}로 산정하였으며, 1과 f_{matrix} 차이인 편향으로 표준불확도를 구하였다. 이와 같이 산정한 CH₄ 표준가스 매질 차이로 인한 상대표준불확도는 1.0%로 나타났으며, 이는 표준가스 매질의 차이는 CH₄ 농도에 대한 유의한 영향 요인이 아님을 시사하는 것으로 설명할 수 있다.

$$f_{\text{matrix}} = \text{RF}_{\text{CH}_4, \text{ Air}} / \text{RF}_{\text{CH}_4, \text{ N}_2} \text{ where RF} = \frac{\text{Response of GC}}{\text{Concentration of CH}_4} \quad (7)$$

두 번째, CH₄ 분석기(GC-FID)에서 발생할 수 있는 불확

도 요인으로 다점교정을 통한 분석기기 검량선의 시간에 따른 변화에 대한 재현성을 평가하였다. 버논에 설치한 폐쇄형 자동 챔버를 통해 CH₄ 시료를 채취하여 분석(5월 중순)하기 전에 분석기(GC-FID)에서 CH₄ 표준가스 다점교정(3수준 농도, 1.1, 10.1, 60.2 μmol/mol)을 3번 반복 평가하였고, 버논에서의 측정이 끝난 후(10월 하순) CH₄ 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 CH₄ i번째 표준가스 검량선 감도계수(기기감응/분석대상 온실가스 농도, RF_{CH₄, seti})와 전체 평균 CH₄ 표준가스의 감도계수(RF_{CH₄, sets})를 비교하는 관계식을 Eq. 8과 같이 설정하였다. 검량선의 시간에 따른 재현성의 상대표준불확도는 4회의 f_{cal}의 표준편차를 구하여 6.7%로 산정되었다. 이 결과는 버논 CH₄ 플릭스 측정기간 동안 검량선의 재현성이 CH₄ 농도의 불확도에 유의한 영향 요인인 것으로 생각할 수 있다.

$$f_{\text{cal}} = \text{RF}_{\text{CH}_4, \text{ seti}} / \text{RF}_{\text{CH}_4, \text{ sets}} \text{ where RF} = \frac{\text{Response of GC}}{\text{Concentration of CH}_4} \quad (8)$$

세 번째, CH₄ 분석기(GC-FID)에서 발생할 수 있는 불확도 요인으로 검량선 자체의 직선성에 관해서 평가하였다. 본 연구에서 사용한 기기 검정용 CH₄ 표준가스 농도는 10번씩 3회 반복하여 얻은 표준가스 분석기기 반응의 평균과 표준편차의 3배로 검출한계(LOD, Limit of Detection)를 산정한 후, 과거 관측된 버논 CH₄ 플릭스 농도의 최소값 보다 낮은 농도와 최빈값, 최대값 범위 안에 있는 3가지 농도(1.1, 10.1, 60.2 μmol/mol)로 설정하였다. 검량선 직선성 평가는 3개의 표준가스에 대한 농도와 각 농도의 피크 면적값인 기기감응으로 산정한 감도계수(RF)로 분석하였으며(Table 4), 농도와 면적 비로 정의되는 감도계수 직선성의 관계식 f_{lin}을 Eq. 9에 따라 산정하였다. 검량선 직선성에 대한 상대표준불확도는 f_{lin} 최대값과 f_{lin} 최소값의 차이인 편향으로 산정하여 7.1%으로 나타났으며, 검량선의 직선성은 CH₄ 플릭스 농도에 유의한 영향

Table 2. GC responses and Relative Standard Deviation (RSD) by different balance gas

CH ₄ concentration (μmol/mol)	Balance gas	1st avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)	2nd avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)	3rd avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)
10.1	Air	685.2	2.1	680.7	1.2	681.8	1.7
	N ₂	692.0	2.1	683.8	1.6	683.0	1.4

Table 3. GC responses by different concentrations of CH₄ gases

CH ₄ concentration (μmol/mol)	1st of GC response (μV · min)	2nd of GC response (μV · min)	3rd of GC response (μV · min)	4th of GC response (μV · min)
1.1	72.7	83.4	79.0	71.5
10.1	612.0	679.6	680.9	593.2
60.2	3757.6	4045.8	4278.8	3733.9

Table 4. CH₄ standard gas concentration and Response Factor (RF) of GC by the standard gas

Concentration	Unit	CH ₄ Standard gas in Air balance			GC-FID
	μmol/mol	1.1	10.1	60.2	
RF	(μV · min)/ (μmol/mol)	0.0758	0.0673	0.0672	Varian 450

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

CH ₄ concentration (μmol/mol)	Balance gas	1st avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)	2nd avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)	3rd avg. of GC response (μV · min)	RSD (%)
10.1	Air	667.64	1.6	625.30	0.8	674.17	0.4

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

	1st avg. of RF (μV · min)/ (μmol/mol)	RSD (%)	2nd avg. of RF (μV · min)/ (μmol/mol)	RSD (%)	3rd avg. of RF (μV · min)/ (μmol/mol)	RSD (%)
Automated Chamber	0.0648	1.6	0.0607	0.8	0.0655	0.4
Direct GC	0.0678	2.1	0.0674	1.2	0.0675	1.7

요인임을 알 수 있었다.

$$f_{lin} = RF_{CH_4, i} / \text{avg. } RF_{CH_4, set\ i} \text{ where avg. RF=}$$

average RF of Concentration of standard CH₄ gases (9)

폐쇄형 자동 챔버 시스템에서 발생할 수 있는 CH₄ 농도 불확도 요인과 불확도 산정기법

CH₄ 배출량 산정을 위해 사용하는 폐쇄형 자동 챔버 시스템에서 발생할 수 있는 CH₄ 농도 불확도 요인은 2가지 방법으로 분석하였다. 첫 번째, 자동챔버 시스템에서의 시료 채취 과정에서 발생할 수 있는 CH₄ 농도 불확도 요인 분석을 위해 CH₄ 표준가스 재현성을 분석하였다. 버논에 설치된 폐쇄형 자동 챔버에서의 시료 샘플링 과정과 동일하게 CH₄ 표준가스를 10번씩 서로 독립적인 시기에 3반복 채취하여 기기 감도 재현성을 분석하였다(Table 5). 자동챔버 시료 채취 단계에서의 CH₄ 기준 시료에 대한 기기감응의 반복성을 살펴본 결과, 상대표준편차(RSD)는 0.4% ~ 1.6% 범위로 나타났으며, 서로 독립적인 시기들에 대한 재현성 평가는 CH₄ 표준가스의 감도계수(RF, 기기감응/메탄 농도) 평균(RF_{CH₄, setavg})과 개별 감도계수(RF_{CH₄, seti})를 비교하는 관계식 $f_{sampling, A}$ 를 Eq. 10과 같이 구하였다. 자동 챔버 시료 채취 단계에서의 상대표준불확도는 $f_{sampling, A}$ 를 구한 후 $f_{sampling, A}$ 에 대한 표준편차 1.6%로 산정되어 자동 챔버 시스템 시료 채취 단계의 재현성은 CH₄ 농도에 대한 유의한 영향 요인이 아닌 것으로 나타났다.

$$f_{sampling, A} = RF_{CH_4, seti} / RF_{CH_4, setavg} \text{ where RF=}$$

Response of GC/Concentration of CH₄ (10)

두 번째, 자동 챔버 시료 채취 시스템에서의 불확도 요인 분석을 위해 CH₄ 표준가스 농도 편향(bias)을 분석하였다. 자동챔버 시료 채취 시스템으로 10번씩 3반복으로 포집된 10.1 μmol/mol 농도의 CH₄ 표준가스가 10번씩 3반복으로 GC에서 직접 분석한 10.1 μmol/mol 농도의 CH₄ 표준가스의 농도로부터 편향(bias)을 가지는 지에 대한 정량적 평가를 위해 관계식 $f_{sampling, B}$ 를 Eq. 11과 같이 CH₄ 표준가스의 감도계수(RF, 기기감응/메탄 농도) 기준(RF_{CH₄, GC})과 측정대상값(RF_{CH₄, sampling})을 비교하였다(Table 6). 3반복에 의한 $f_{sampling, B}$ 에서 최대값으로 산정한 상대표준불확도는 9.9%로 상당히 큰 것으로 나타났다.

$$f_{sampling, B} = RF_{CH_4, sampling} / RF_{CH_4, GC} \text{ where RF=}$$

Response of GC/Concentration of CH₄ (11)

버논 메탄 농도 불확도 요인들의 상대표준불확도 비교

본 연구에서 수행한 버논에서 폐쇄형 자동 챔버 시스템으로 측정된 CH₄ 농도 불확도 요인들에 대한 상대표준불확도 기준으로 평가한 결과, 폐쇄형 자동챔버 샘플링 시스템 영향 ($f_{sampling, B}$) 9.9% > 분석기기 3점 교정 검량선 직선성 영향 (f_{lin}) 7.1% > 분석기기 검량선의 재현성 영향(f_{cal}) 6.7% > 폐쇄형 자동 챔버 샘플링 시스템의 표준가스 재현성 영향($f_{sampling}$)

A) 1.6% > 표준가스 매질의 차이로 인한 영향(f_{matrix}) 1.0% 순으로 나타났다. 본 연구를 통해 파악하고자 하는 벼논에서 폐쇄형 자동 챔버 시스템으로 측정된 CH_4 농도의 상대합성 표준불확도를 추정하기 위해 사용한 측정모델식은 Eq. 12와 같으며, 이를 어골도로 표현하면 Fig. 2와 같다. 여기서 5가지 요인들이 최종 CH_4 농도에 영향을 미치며, 이 요인들의 표준불확도가 최종 CH_4 농도의 표준불확도에 반영된다. 어골도를 기초로 최종 CH_4 농도에 대한 상대합성표준불확도는 국제표준지침(GUM)에 제시된 불확도 전과 법칙에 근거하여 상대표준불확도를 제공하여 5가지 요인별로 모두 합한 후 다시 양의 제곱근을 취하여 산정하였으며, 그 결과 최종 CH_4 농도의 상대합성표준불확도는 14.0%로 나타났다(Eq. 13). 5가지 불확도 요인들은 서로 독립으로 상관관계가 없다는 전제하에 적용하였다.

$$\text{최종 } CH_4 \text{ 농도} = (\text{검량선으로 추정된 } CH_4 \text{ 농도}) \times f_{matrix} \times f_{cal} \times f_{lin} \times f_{sampling,A} \times f_{sampling,B} \quad (12)$$

$$\text{상대합성표준불확도}(\%) = \sqrt{[\sum(\text{각 요인의 상대표준불확도}(\%))^2]} \quad (13)$$

또한 5가지 불확도 요인들의 상대표준불확도가 합성표준 불확도에 미치는 영향의 정도를 정량적으로 비교 평가하였다. 이를 위해 사용된 비교 지표는 불확도 기여계수(%)로서 Eq. 14와 같이 정의된다.

$$\text{불확도 기여계수}(\%) = (\text{각 요인의 상대표준불확도})^2 / (\text{상대합성표준불확도})^2 \quad (14)$$

그 결과, $f_{sampling,B}$ 50.0% > f_{lin} 25.6% > f_{cal} 22.7% > $f_{sampling,A}$

1.2% > f_{matrix} 0.5% 순으로 나타나 분석기(GC-FID)에 따른 불확도($f_{lin}, f_{cal}, f_{matrix}$) 48.8%, 폐쇄형 자동 챔버 시스템의 샘플 플링에 따른 불확도($f_{sampling,B}, f_{sampling,A}$) 51.2%인 것으로 평가되었다(Fig. 3). 상기 평가 결과는 다음과 같은 조건들을 충족한 환경에서 얻어진 것임을 주지하기 바란다. 첫째, CH_4 농도 분석을 위한 GC-FID와 시료 포집 이송을 위한 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 CH_4 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. 그러므로 벼논에서 폐쇄형 자동 챔버법으로 측정된 CH_4 단일 플럭스에 영향을 미치는 농도 불확도 요인들에 대한 상대표준불확도의 상기 정량 비교 결과를 통해 분석기기 3점 교정 검량선과 자동 챔버 샘플링 시스템 영향으로 인한 편향을 향후 검량선 모델의 최적화된 변경을 통해 불확도의 크기를 감소시키고 샘플링 시스템을 통한 표준 검량선 작성을 통해 편향을 제거할 수 있을 것으로 예상된다. 향후 벼논 CH_4 플럭스에 영향을 미치는 추가적인 외부 환경 요인에 대한 불확도 평가 방법을 연구할 예정이다. 예를 들면 외부 환경 변화의 구성 요소로서 일내 변동성, 벼 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 벼논에서 폐쇄형 자동 챔버 시스템으로 측정된 CH_4 농도 불확도 평가 기법은 CH_4 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.

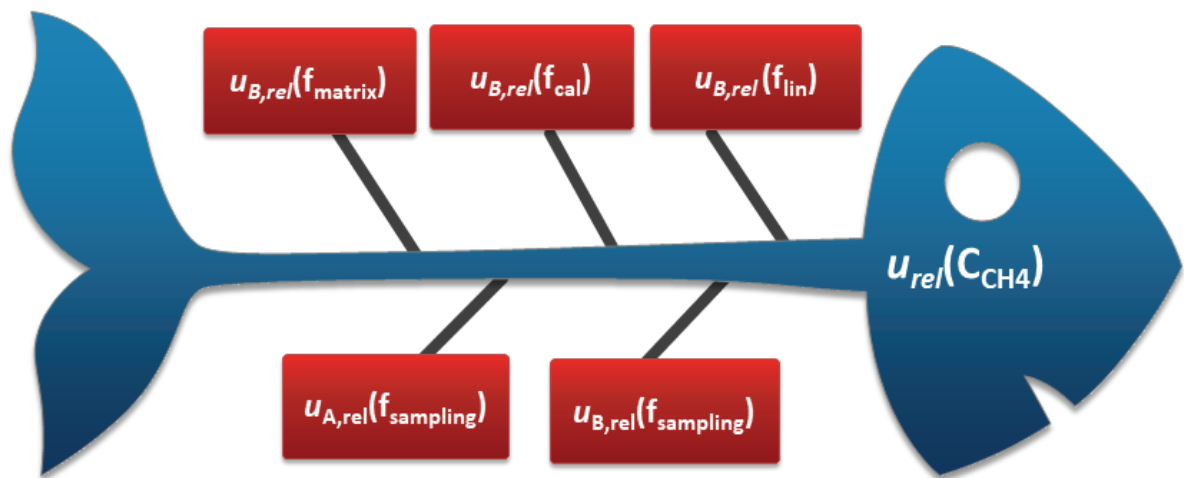


Fig. 2. A fishbone diagram showing relative standard uncertainties affecting the relative combined uncertainty of methane concentration measured by the chamber method in a rice paddy.

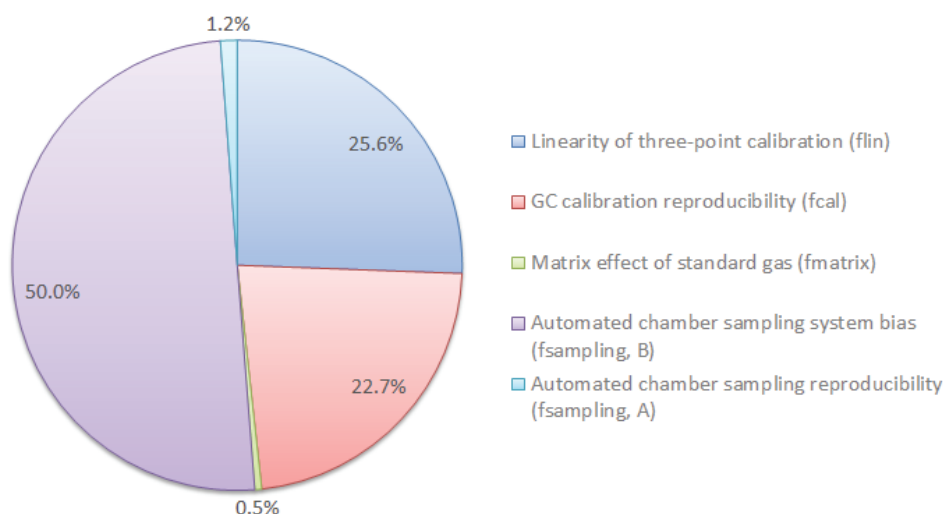


Fig. 3. A pie chart for comparison of relative standard uncertainties of a single methane concentration affected by influencing factors.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This work was supported by Rural development administration (Project number: PJ012489022020).

References

- Kim GY, Jeong HC, Ju OJ, Kim HK, Park JH, Gwon HS, Kim PJ (2013) Establishment of baseline emission factor of methane in Korean rice paddy soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(4), 359-365. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.4.359>.
- Ju OJ, Won TJ, Cho KR, Choi BR, Seo JS, Park IT, Kim GY (2013) New estimates of CH₄ emission scaling factors by amount of rice straw applied from Korea paddy fields. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(3), 179-184. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2013.32.3.179>.
- Hutchinson GL, Livingston GP (1993) Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. *Agricultural Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change*, 55, 63-78. <https://doi.org/10.2134/aspectpub55.c4>.
- Matthias J, Bun R, Nahorski Z, Marland G, Gusti M, Danylo O (2019) Quantifying greenhouse gas emissions. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 24(6), 839-852. <https://doi.org/10.1007/s11027-019-09867-4>.
- Kanemasu ET, Powers WL, SIJ JW (1974) Field chamber measurements of CO₂ flux from soil surface. *Soil Science*, 118(4), 233-237.
- Shin YK, Lee YS, Yun SH, Park ME (1995) A simplified closed static chamber method for measuring methane flux in paddy soils. *Korean Society of Soil Science and Fertilizer*, 28(2), 183-190.
- Schutz HA, Seiler W (1989) Methane flux measurements; methods and results, in: Andreae MO, Schimel DS, Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. pp. 209-228, Wiley, USA.
- Xunhua Z, Mingxing W, Uuesi W, Renxinig S, Jing L, Kogge JHM, Laotu L, Jisheng J (1998) Comparison of manual and automatic methods for measurement of methane emission from rice paddy fields. *Advances in Atmospheric Sciences*, 15(4), 569-579. <https://doi.org/10.1007/s00376-998-0033-5>.
- Yagi K, Tsuruta J, Kanda K, Minami K (1996) Effect of water management on methane emission from a Japanese rice paddy field: Automated methane monitoring. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(2), 255-267. <https://doi.org/10.1029/96GB00517>.
- Jeong HC, Choi EJ, Kim JS, Kim GY, Lee SI (2018) Comparison of CH₄ emission between auto chamber and manual chamber in the rice paddy. *Journal of Climate Change Research*, 9(4), 377-384. <https://doi.org/10.15531/KSCCR.2018.9.4377>.
- Kang N, Jung MH, Jeong HC, Lee YS (2015) Comparison of pooled standard deviation and standardized t-bootstrap methods for estimating uncertainty about average methane emission from rice cultivation. *Atmospheric*

- Environment, 111, 39-50.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.041>.
12. 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 & Waste Management Association*, 68(10), 1103-1117.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1469555>.
 13. Khalil MAK, Rasmussen RA, Shearer MJ, Dalluge RW, Ren LX, Duan CL (1998) Measurement of methane emissions from rice field in China. *Journal of Geophysical Research*, 103(D19), 25181-25210.
<https://doi.org/10.1029/97JD02611>.
 14. Shin YK, Lee YS, Koh MH, Eom KC (2003) Diel Change of methane emission through rice plant under different water management and organic amendment. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 36(1), 32-40.
 15. Denmead OT (1995) Measuring fluxes of greenhouse gases between rice fields and the atmosphere, in: Peng S, Ingram KT, Neue HU, Ziska LH, *Climate Change and Rice*. pp. 15-29, Springer, Germany.
 16. Minamikawa K, Tokida T, Sudo S, Padre A, Yagi K (2015) Guidelines for measuring CH₄ and N₂O emissions from rice paddies by a manually operated closed chamber method, p. 76, National Institute for Agro-Environmental Sciences, Tsukuba, Japan.
 17. Xunhua Z, Mingxing W, Uuesi W, Renxinig S, Jing L, Kogge JHM, Laotu L, Jisheng J (1998) Comparison of manual and automatic methods for measurement of methane emission from rice paddy fields. *Advances in Atmospheric Sciences*, 15(4), 569-579.
<https://doi.org/10.1007/s00376-998-0033-5>.
 18. Shin YK, Kim GY, Ahn JW, Koh MH, Eom KC (2003) Effect of rice vegetation and water management on turnover of incorporated organic materials to methane in a Korean paddy soil. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 36(1), 50-56.