

생물성기원 황화합물의 해수면 방출현상: 마산만의
대기 및 해수중 DMS에 대한 기초연구

The Oceanic Emissions of Biogenic Sulfur Compounds:
Preliminary Measurements of DMS in Air and Seawater
over the Ma San Bay Area, Korea

¹김기현, ²오재룡, ²강성현, ²이수형, ³이강웅
¹상지대학교, ²한국해양연구소, ³한국의국어대학교

¹Ki-Hyun Kim, ²Jae Ryong Oh, ²Sung-Hyun Kahng, ²Soo Hung
Lee, and ³Gangwoong Lee

¹Sang Ji University, ²Korea Ocean Research and Development
Institute, ³Hankook University of Foreign Studies

1. 서론

여러 종류의 황화합물이 대기환경계 중에 존재한다. 화석연료의 사용과 같은 "인위적 작용" (anthropogenic processes)에 의해 주로 산화상태 (oxidation state)가 높고 화학적으로 안정된 이산화황 (SO₂)류의 산화성 황화합물 (oxidized sulfur species)들이 대기중으로 유입되는 것은 잘 알려진 사실이다 (~100Tg S yr⁻¹). 이러한 인위적작용 또는 인위적생성원에 기인한 황화합물들에 덧붙여, 해양 및 토양환경계의 생물 (자연적 생성원)에 의해 대기중으로 방출되는 황화합물의 양도 실로 막대한 것으로 밝혀지고 있다 (15 - 40 Tg S yr⁻¹: Bates et al. 1992). 이런 생물성 황 화합물들의 경우, 산화상태가 낮고 휘발성이 강한 환원성 황화합물 (reduced sulfur species)의 형태를 취하고 있다. 어떤 형태로 대기중에 존재하든, 이 들은 대기중의 래디칼들과 반응하여, 궁극적으로 황산이온 (sulfate ion: SO₄²⁻)과 같은 형태로 산화되고 입자상물질의 형태로 변형된다. 입자상 황 (sulfate particle)이 건조나 습윤침적과 같은 자연적 정화작용을 피해 성층권까지 도달하는 경우 온정핵으로 변형되어 지구기후에 직접적인 영향을 미칠 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다 (Charlson et al., 1987).

여러 종류의 환원황 화합물들 중, 대기환경계에 존재하는 황의 수지균형을 고려할 때, (CH₃)₂S (dimethylsulfide: DMS)는 가장 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다 (Bates et al. 1992): 자연적 기원에 의해 방출되는 전체 황의 약 90-95% 이상이 DMS의 형태로 방출되는데 (Bates et al. 1992), 그 절대량이 해양환경, 특히 해수면에서 대기중으로의 교환작용(sea-to-air exchange processes)의 형태로 방출되고 있다는 사실이다 (Kim and Andreae 1992). DMS와 같이 대기중으로 방출된 환원황 화합물들은 화학적으로 대단히 불안정하기 때문에 대개 수시간 또는 수일 범위내의 빠른 시간대에 OH (주로 낮 시간대에) 또는 NO₃ 래디칼 (주로 밤 시간대에) 등과 반응하여 산화한다. 이렇게 생성된 이산화황이나 methane sulfonic acid (MSA)는 다시 황산으로 산화하여, 강수의 산도를 조절하거나 (Nguyen et al. 1992) 혹은 (상대적으로 인위적 오염원의 영향권에서 벗어난) 대양환경과 같은 곳에서 황산염입자의 주 생성원으로 작용하며 태양복사열균형에 영향을 미친다고 한다 (Charlson et al. 1987).

2. 연구 및 실험방법

본 연구팀은 해수와 수면 인접 대기중에 산재한 DMS를 정량적으로 분석할 수 있는 기법을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 분석방법은 광이온화 검출기를 장착한 가스 크로마토그래피법 (GC/PID system - gas chromatography equipped with photoionization detector)으

로 분류할 수 있는데 (Lee et al. in prep.), 마산만의 돌섬지역을 중심으로 1996년 1월 중에 처음으로 현장실험이 실시되었다. 이 기간중 본 연구팀은, 연안해역의 해수 및 대기중에 존재하는 DMS의 농도분포를 약 10여일 기간동안 관측하였다. 이들 자료를 근거로 하여 해수면에서 대기로 방출되는 DMS의 flux의 정량화가 또한 시도되었다. 본 논문에서는 이 기간 동안에 분석한 DMS의 데이터를 이용해, DMS의 수질화학적 또는 대기화학적 동태특성에 대해 해석하고자 시도하였다. 비록 이러한 연구가 짧은 기간동안 행해졌고 또한 시험적 성격을 강하게 내포하고 있지만, 한반도지역에서 최초로 행해진 대기 및 해수상의 DMS 연구 분석 결과라는 의의를 지닌다고 볼 수 있을 것이다.

3. 결과 및 토론

현장 시험기간중 주야로 채집된 해수의 DMS값은 0.24 - 10 nM의 범위대에서 발견되었다 ($\bar{X} \pm SD = 4.0 \pm 3.4$ nM; N=13). 참고로, 외국의 많은 과학자들에 의해 발표된 연안해수의 DMS 평균농도는 약 2.8nM에 이른다 (Andreae 1990). 일반적으로 DMS의 농도는 개개의 수질이 지닌 생물생산성 (biological productivity)에 민감하게 반영하는 것으로 알려져 있다. 대개 생물의 생장이 활발한 연안지역 (열린바다에 대한 상대적 관점에서) 또는 여름철 (겨울에 대한 상대적 개념으로)에 대량으로 해수중에서 생산되고, 그 다음 단계로 해수면에서 대기로의 유출이 이루어진다. 본 연구에서 밝혀진 4nM정도의 해수중 DMS 농도는 일반적으로 연안역에서 발견되는 수준과 유사하지만, 마산만이 유기성물질에 의한 오염이 극도로 진행되어 있다는 특수성을 감안하면 예상 밖으로 낮은 농도치인 것으로 사료된다. 전체적인 설명이 될 수는 없겠지만, 예상보다 낮은 해수중의 DMS농도치는 1월 겨울철의 낮은 기온과 이에 따른 생물활동의 저하 등에 부분적으로 영향을 받은 것이 아닌가 사료된다.

이 기간중 대기로 부터 관측된 DMS는 약 9에서 4300 pptv의 범위대에 존재하였다 ($\bar{X} \pm SD = 600 \pm 1170$ nM; N=18). 단순히 농도분포의 대비만으로 볼 때도, 대기중의 DMS 농도가 물에서 발견된 농도보다 훨씬 더 큰 변폭으로 변화하는 것을 쉽게 알 수 있다. 해수중의 DMS가 이미 외국학자들에 의해 발표된 결과와 비교적 유사했던 것에 반해, 본 연구에서 검출된 약 4,300 pptv에 달하는 높은 대기중 DMS농도는 그의 유래가 없을 정도로 높다고 할 수 있다. 실제 해조류가 무성하게 번식한 France의 연안역에서 20,000 pptv를 초과하는 극단적인 DMS 농도치가 과거에 발표된 선례가 있지만 (Pashalidis et al. 1995), 대개의 DMS 관련 연구문헌에서 수 백 pptv를 넘는 농도가 보고된 예는 극히 드물다: 다음과 같은 상황을 고려할 때 - (1) 인위적인 오염원으로 부터 방출되는 DMS는 비교적 미미하리라고 추정되고, (2) 대개 자연상태에서 발견되는 DMS는 해수에서 생성되어 대기로 방출되는 특성을 지니고, (3) 대기중에 방출된 DMS가 OH기 등에 의해 더욱 안정된 형태의 화합물로 빠른 시간내에 변형된다는 점, (4) 해수중의 DMS농도가 그리 높지 않다는 점 - 마산만 지역의 대기중에서 발견된 높은 DMS 농도값은 상당히 의외적이라 할 수 있다.

수환경계와 대기환경계를 유동하는 물질들에 대한 수직방향의 유동성 (침적 또는 방출과 같은)을 예측하는 데는, 물에서 발견된 농도를 기준으로 포화상태(saturation ratios: SR)를 산출하므로써 평형이 어느쪽으로 기울어져 있느냐를 판단할 수 있다. 일반적으로 과포화상태를 보이는 물질들의 경우, SR값을 다음과 같은 방식으로 구할 수 있다.

$$SR = [DMS]_{\text{equilibrated air}} / [DMS]_{\text{ambient air}} = [DMS]_{\text{liquid}} / \{H \cdot [DMS]_{\text{ambient air}}\} \quad (1)$$

여기서 $[DMS]_{\text{equilibrated air}}$ 는 어떤 화학물질의 농도가 물과 대기간에 평형상태를 이룰 때, 대기중에 포함되는 농도를, $[DMS]_{\text{ambient air}}$ 는 평형상태의 고려와 상관 없이 실제 대기중에서 측정된 농도를, H는 DMS에 대한 헨리의 상수(Henry's Law Constant: $M \text{ atm}^{-1}$)를 의미한다.

SR값을 구하기 위해, 해수의 온도를 5°C로 가정하고, Bruyn et al. (1995)의 방식을 따라 DMS의 헨리상수를 구한 후, 물과 대기의 농도편차가 동시에 이루어진 개개의 데이터에 대입해 주었다. 일반적으로 해수중의 농도가 약 100-10,000배 이상의 과포화상태를 이룬다는 것을 감안하면, 본 연구에서 분석된 결과인 1.5에서 500배 가까운 (평균 약 100배 정도) 과포화상태는 그 정도가 대단히 미약하다는 것을 알 수 있다. DMS의 해수면-대기간의 교환율(sea-to-air exchange rate) 또는 flux는 대기 및 해수에서 구한 농도값과 헨리상수를 Liss and Merlivat (1986)에 의해 개량된 오염막모델(stagnant film model)에 대입해서 구할 수 있다. 이런 모델들에 따르면, 기본적으로 교환율, F (flux)는 다음의 식과 같이 정의할 수 있다.

$$F = k \cdot \Delta C = k(C_w - H \cdot C_a) \quad (2)$$

여기서 k 는 전달속도(transfer velocity), ΔC 는 해수면-대기간의 농도구배, C_w 와 C_a 는 해수 및 인접 대기중의 DMS농도, H 는 헨리의 상수를 의미한다. Liss and Merlivat (1986)에 따라 k 값 (이들의 이름을 따라 k 값을 k_{LM} 라고 하면)은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k_{LM} = (600/S_c(\text{DMS}))^{0.66} 0.17u \quad u \leq 3.6 \text{ (m sec}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

$$k_{LM} = (600/S_c(\text{DMS}))^{0.5} (2.85u - 9.65) \quad 3.6 < u \leq 13 \text{ (m sec}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

$$k_{LM} = (600/S_c(\text{DMS}))^{0.5} (5.9u - 49.3) \quad u > 13 \text{ (m sec}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

여기서 u 는 풍속, S_c 는 분자의 확산성에 좌우되는 슈미트의 수(Schmidt number)라고 한다. 슈미트수는 온도, t (°C)에 민감하게 반응하는데, Saltzman et al. (1993)식으로 구할 수 있다.

$$S_c(t) = 2674 - 147.12t + 3.76t^2 - 0.038t^3 \quad (6)$$

이렇게 구한 flux는 $0.02\text{-}23 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 의 광범위한 값을 보였다 ($\bar{X} \pm \text{SD} = 3.1 \pm 6.8$ (N=11)). Andreae et al. (1994) 등에 따르면, DMS flux의 새기는 열린 바다에서는 약 $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 이내, 그리고 연안해역에서는 그 값이 $50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 정도 까지 보고된 바 있다. 이에 비해, 마산만의 flux값은 연안지역임에도 불구하고, 대단히 낮은 범주에 속한다. 그리고 해수면에서 생성되는 DMS의 양은 낮과 밤에 따른 차이가 작지만, 대기중의 DMS농도는 주야의 차이를 낼 수 있다고 한다 (Andreae et al. 1985). 이는 DMS가 낮과 밤의 시간대에 따라 다른 두 가지의 상이한 소멸과정에 종속되기 때문이다. 이를 감안하여 모든 결과를 주·야간대로 분리하여, 간단한 통계처리를 하여 보았다. 데이터의 분포가 엄청나게 산재된 와중에도, (1) 대기중의 농도, (2) 해수상의 농도, (3) SR값, (4) 농도구배, (5) flux 등에서 일관적으로 큰 차이를 발견할 수 있었다. 주야 평균값의 차이를 퍼센트값으로 계산하면, 각각 (1) -1.2, (2) 5, (3) 45, (4) 98, (5) 48%인 것을 알 수 있다: 여기서 (-)는 주저야고, (+)는 주고야저. 대기중의 농도가 약한 주저야고를 띄는데 반해, flux는 반대로 주고야저의 형태를 띄는 것과 같이 복잡다변한 signal은 공단지역이 발달한 마산만과 같은 지역에 여러 유형의 인위적 오염원들이 작용하고 있다는 것 그리고 이런 오염원의 일부는 자연적 생성원으로부터 방출되는 황화합물들의 순환현상을 심하게 간섭한다는 것을 짐작할 수 있다.

DMS의 분포와 관련된 여러 관측치들과 주변환경 변수들간의 상관관계를 분석하는 것은 DMS의 농도나 flux가 어떻게 조절되는 지의 여부를 이해하는데 중요하다. 비록 데이터의 수가 극도로 제한되어, 여러 조건으로 분류된 데이터 그룹에 대한 통계적 의미의 해석이 제한되지만, 변수들간에 존재하는 극히 간단한 상관관계의 분석을 통해 DMS의 분포를 결정짓는 인자들에 대한 일반론 적인 진단을 내리는 것은 가능할 것이다. 상관분석의 결과

를 보면, 해수와 대기중의 DMS농도가 서로 유기적인 관계를 띄고 있음을 쉽게 확인할 수 있다. 그리고, flux가 DMS의 해수농도나 농도구배에 결정적인 영향을 받는다는 것이, 이들 변수간의 높은 상관관계로부터 쉽게 확인할 수 있다. 비록 그런 관계가 명백하지만, 그 강도를 상관계수와 같은 수치를 정량화하는 방법으로 상대적 개념의 수치를 유도하는 것도 의미 있을 것이다. 예를 들어, 해수중 농도 ($r=0.6513$)가 농도구배($r=0.6638$) 보다 flux값과 더 낮은 상관관계를 나타내는 것은, 아무래도 대기중의 DMS 농도가 flux의 결정에 어느정도 간섭하고 있음을 반영한다고 할 수 있을 것이다.

4. 결론

본 연구는 마산만을 중심으로 해수 및 대기중 DMS의 농도를 GC/PID 기법으로 정량화하고 이를 통해 flux를 산출하였다. 본 연구의 분석결과에 따르면, 해수중의 DMS농도가 비교적 낮는데 반해, 대기중의 농도는 이해적일 정도로 높다는 것을 알 수 있었다. 해수면-대기간의 DMS농도에 대한 평형상태를 판단할 수 있는 과포화상태 또한 상당히 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 이 둘 관계로부터 산출한 flux 값 조차 구미 각국에서 발표된 연안역의 방출치보다 낮은 $3.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 의 수치를 구했다. 해수 또는 대기중에 존재하는 DMS가 이런 형태의 이상분포를 취하고 있다는 사실은 마산만지역이 인위적오염원의 영향을 강하게 받는 지역이기 때문에, 자연적으로 발생하는 황의 대기순환이 상당부분 간섭받으리라는 것을 짐작케 한다. 그러나 이에 반해, 포화상태, 농도구배, flux 등이 주·야를 기준으로 비교할 때, 강한 일교차를 보인다는 사실은 자연적인 황의 순환현상이 지역적 규모의 황의 수지균형에 중요한 요소로 작용할 수 있음을 암시한다.

5. 참고문헌

- Andreae, M. O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, *Mar. Chem.* 30, 1-29.
- Andreae, M. O., R. J. Ferek, F. Bermond, K. P. Byrd, R. T. Engstrom, S. Hardin, P. D. Houmère, F. LeMarrec, H. Raemdonck and R. B. Chatfield (1985) Dimethylsulfide in the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 90, 12,891-12,900.
- Andreae, T. W., M. O. Andreae and G. Schebeske (1994) Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic I. Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer. *J. Geophys. Res.* 99(11), 22,819-22,829.
- Bates, T. S., B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon and R. E. Stoiber (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *J. Atmos. Chem.* 14, 315-337.
- De Bruyn, W. J., E. Swartz, J. H. Hu, J. A. Shorter, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser and C. E. Kolb (1995) Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulfur species from gas-liquid uptake measurements. *J. Geophys. Res.* 100, 7245-7251.
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae and S. G. Warren (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate: a geophysiological feedback. *Nature* 326, 655-661.
- Kim, K.-H. and M. O. Andreae (1992) Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environments, *Mar. Chem.* 40, 179-197, 1992.
- Liss, P. S. and L. Merlivat (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (ed. P. Buat-Menrad) Reidel, Hingham, MA 113-127.
- Nguyen, B. C., N. Mihalopoulos and S. Belviso (1992) Seasonal variation of atmospheric dimethyl sulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean. *J. Atmos. Chem.* 11, 123-141.
- Pashalidis, L. S., R. Girard, P. Carrier and J. Morelli (1992) Characterization of parameters controlling atmospheric concentrations of biogenic dimethylsulfide near a coastal algal field. In *Oceans, Atmosphere, and Climate* (ed. Angeleui C. G.), Brussels and Luxemburg. Netherlands, 129-141.
- Saltzman, E. S., D. B. King, K. Holmen and C. Leck (1993) Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water. *J. Geophys. Res.* 98, 16,481-16,486.