

## SS4) 황해지역에서 관측한 DMS의 농도 - 덕적도를 중심으로 Atmospheric DMS in the Western Korean Sea: Preliminary Measurements from the Duk Juk Island

김기현<sup>1)</sup>·이강웅<sup>1)</sup>·김지영·송기범·배귀남<sup>2)</sup>·김용표<sup>2)</sup>

세종대학교 지구과학과, <sup>1)</sup>한국의국어대학교 환경학과, <sup>2)</sup>KIST 지구환경센터

### 1. 서론

최근 전지구적인 규모로 일어나고 있는 기상이변과 엘니뇨(El Nino)와 같은 현상들은 대기중 탄산가스농도의 증가와 그로 인한 지구온난화가 주요 원인중의 하나로 추정되고 있다. 이산화탄소를 위시한 여러 온난화가스들은 지표면에서 방출되는 태양의 복사열을 흡수하여 대기권 밖으로 열의 이동을 차단하는 효과를 발휘한다. 이러한 온난화 현상은 화석연료의 사용으로 대표되는 인간의 산업활동과 밀접한 연관성을 띠는 것으로 밝혀졌다 (김&이, 1999). 그러나 이와는 반대로 대기중에 산재한 입자상 황은 태양복사에너지를 대기권 밖으로 반사시켜, 지표면에 닿지 않게 하므로서 이산화탄소와는 반대로 기온하강을 유도하는 것으로 밝혀지고 있다 (Charlson et al., 1987).

중국 연안해지역에 밀집된 대규모의 산업단지로부터 발원하여 한반도로 유입되는 황화합물은 SO<sub>2</sub>로 대표되는 인위적 오염물질이 그 대부분을 차지한다. 그러나 DMS와 같이 해양성 기원의 자연 황화합물의 기여도도 무시할 수 없을 정도로 막대한 규모인 것으로 추정된다 (Kim et al., 1999). 따라서 중국 등으로부터 발원한 대기오염물질이 우리 나라의 대기환경에 영향을 미치는 정도를 정확히 산정하기 위해서는, 서해상에서 배출되는 자연적 황 (DMS)의 양을 지속적으로 측정하고 그에 기초한 자료로부터 전체규모의 배출을 추정하는 작업이 중요하다. 빠른 생성과 소멸 반응에 의해 국지적 규모로 진행되는 황의 대기순환에 종속되는 환원황화합물의 평가자료는 국가간 오염물질의 이동과 그에 따른 책임소재를 규명하는 데 있어서도 중요한 지표로 활용될 수 있을 것이다.

대기 중 환원황 화합물에 관한 연구는 구미지역의 경우 1980년대를 중심으로 지금까지 꾸준히 진행되어 왔다. 그러나 국내에서는 1996년에 마산만을 위시한 동해안 지역을 중심으로 한 DMS의 분포에 관한 연구가 시작된 이후 지속적으로 관심이 증대되고 있다 (김기현 등, 1996). 본 보고서에서는 서해상에서 자연적으로 방출되는 DMS의 배출량을 정량화하기 위한 현장중심의 실험결과를 토대로 우리 나라 주변지역에서 진행되는 환원황화합물의 순환현상에 대한 실제적인 규모를 밝히는데 기여하고자 한다.

### 2. 연구 방법

본 연구는 중국으로부터 발원한 오염물질의 직접적인 이동경로에 해당하는 서해지역상에서 유출입되는 오염물질의 규모와 종류 등을 측정한다는 기본적인 취지에 따라, 인천으로부터 서남쪽에 위치한 덕적도를 여러 가지 오염물질의 농도의 농도를 관측하는 주측정점으로 설정하였다. 따라서 본 연구진이 주도한 DMS의 측정외에도 여타 주요 오염물질의 농도관측 및 기상자료의 관측이 특정 기간동안 다른 기관 또는 연구소에 의해 시도되었다. 전체 연구기간 중 DMS와 관련자료의 측정은 덕적도 상에 위치한 관측점에서 2회 그리고 중국의 청도와 인천을 향해하는 페리선상에서의 1회 측정이 이루어졌다. 본 문에서는 1999년 4월 8일부터 14일까지 1주일동안 덕적도에서 시도된 1차 공동실험결과를 중심으로 서술하였다. 덕적도는 중국과 인접한 서해의 도서해안지역으로 비교적 내륙지역과의 교통이 원활하고, 청정한 대기상태를 유지하는 것으로 잘 알려져 있다. 관측지점은 덕적도의 해안선이 바라보이는 해발 ~ 100m 고도의 지점에 위치하고 있다. 강수와 같은 악천후에 대처하기 위해 실내에 설치된 manifold형 시료채취관을 이용하여 약 3m 고도의 높이에서 채취기구를 설치하고, 이를 통해 DMS시료를 채취하였다.

시료는 주간에는 오전 7시부터 오후 7시까지 평균적으로 2시간 간격으로 채취되었으며 그외 야간 시간 대에는 6시간 간격으로 프로그래밍된 타이머를 이용하여 12시간동안 2회씩 포집하였다.

시료의 채취는 김 기현 등(1996, 1997)의 방법을 따랐으며 이전의 방법과의 차이점은 분석시에 나타나는 수분의 영향(피이크를 확대하는 작용)을 최대한 제거하기 위해, 흡착관으로 유입되는 공기를 빙점이하의 상태로 유지하여, 최대한 수분의 제거를 꾀하였다는 점이다. 흡착관에 연결되는 시료채취용 teflon 튜빙의 일부를 원형으로 감은 후, 이 부분을 영하 10℃ 이하로 유지되는 냉동시스템에 주입하여, 흡착관으로 유입되는 공기 중의 수분이 일정량 이하가 되도록 유지하였다. 시료채취는 대개 100 ml min<sup>-1</sup> 대의 유속에서 이루어졌다. 시료채취에 사용된 흡착관은 양끝을 glass wool로 고정한 Carbosieve(Alltech)를 사용하였으며, 채취된 시료는 영하 5℃에서 냉장보관하여 채취시점으로부터 ~10 일 이내에 분석하였다. 실제로 대부분의 DMS가 짧은 대기체류시간동안 가스상으로 존재하므로, 시료채취과정을 최대한 단순화하기 위해 시료의 채취는 특별히 가스상과 입자상을 분리하지 않았다.

DMS의 검출은 SCD(sulfur chemoluminescence detector) 검출시스템을 연결장착한 Varian Star 3600 CX (또는 HP 6890) GC(gas chromatography)를 사용하였다. 본 기기는 미량의 DMS시료의 분석에 적합하도록 약간의 변형을 가하였다. 기기의 캐리어(carrier) 가스라인에서 시료의 유입부(injector lining system)를 열탈착시스템과 연결하였다. 즉 시료가 채취된 흡착관을 독립된 열탈착시스템에 연결하여 탈착시킨 후, 이를 다시 GC분석시스템에 자동적으로 유입되게 하므로써 DMS의 분석이 이루어지도록 하였다. 시료분석 중 GC/SCD 시스템에는 헬륨(carrier gas: 순도 99.999%), 수소, 공기가 사용되었다. 크로마토그램상에서 DMS의 분리를 위해 외경 1/8인치, 길이 2m의 chromasil 330 (80/100 mesh) 칼럼을 온도프로그래밍 상태에서 사용하였다. 대체로 시료의 주입시점으로부터 약 5분후에 DMS의 피이크가 검출되었다. 시료의 정량에는 일정 온도 및 유속에서 일정량의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation cell을 사용하였다 (VICI Metronics, Inc., Calif., USA). 본 연구에 사용된 GC/SCD시스템은 약 10 pg(0.01 ng) DMS의 검출한계치를 보여주었다. 대기시료의 분석시 검출한계는 채취된 공기의 양 (~12 l)을 감안할 경우, 실제 작업시 (working detection limits) 약 0.4 pptv 정도가 된다.

### 3. 결과 및 고찰

측정기간중 DMS의 농도분포는 0.6 ~ 100.7 pptv로 최고 및 최저농도의 차이가 100배 이상을 나타내었다 (평균과 표준편차는 18.7±22.8 pptv ; N=39). (전체 농도분포양상과 동떨어진 이상적인 고농도인 200 pptv가 넘는 값과 마찬가지로 이상적인 저농도인 0 pptv를 통계적인 outlier로 간주하여 자료분석에서 제외하였다.)

측정기간 동안 대기 중 DMS 농도의 시간적 변화양상을 살펴보면 (Fig. 1 참조), 시간이 지날수록 농도값은 전체적으로 감소하는 경향을 보인다. 특히 처음 3일간은 전반적으로 매우 높은 농도를 보이나, 그 이후로는 농도규모의 차이가 뚜렷이 달라지는 데 대체로 매우 낮은 범위의 값이 나타났다. 앞서서도 언급했다시피 측정기간 중 최저 및 최고 농도의 차이는 100배 이상이다. 이는 기온 및 풍향, 풍속 등의 기상조건이 미치는 영향이 크게 작용했기 때문이라 추측된다. 또한 이러한 결과는 DMS농도가 해안지역에서는 2주 정도의 짧은 기간 사이에 수십배 이상의 차이를 보일 정도로 변화도가 매우 심하다. 낮시간대와 밤시간대를 따로 분리해 보면 (편의상 주간은 오전 7시부터 오후 7시까지, 야간은 오후 7시부터 다음날 오전 7시까지로 정하였다), 셋째날(Julian day = 99.04, 99.29)을 제외하고는 비교적 밤이 낮에 비해 현저히 낮은 값을 보이는 경향이 측정기간 내내 동일하게 나타났다. 따라서 이러한 차이가 통계적으로도 의미가 있는지 알아보기 위해 낮시간대와 밤시간대의 자료집단에 대해 90%의 신뢰도에서 t-검정을 실시하였다. t-검정 결과로는 두 집단간에 통계적 차이가 있다고 할 수 없는 결과가 나타났다 (Table 1.). 즉 대기 중의 DMS 농도는 통계적인 의미에서 주간과 야간의 차이를 구분하기 어려웠다. 이는 일반

적으로 대기 중의 DMS농도가 낮시간대에는 DMS와 OH 라디칼의 반응에 의해, 밤시간대에는 NO<sub>3</sub> 라디칼에 의해 감소하며, 대체적으로 “晝低夜高”의 형태를 띠는 경향과는 어느 정도 차이가 있음을 알 수 있다. 과거 제주지역에서 관측된 DMS의 분포특성과 비교하기 위해서 뿐 아니라, 황해지역의 DMS flux에 대한 대표치를 산출하기 위해 보다 지속적인 관측이 절실하게 요구되고 있다.

짧은 기간 동안 최초로 시도된 덕적도의 DMS측정은 DMS의 배출 또는 환경거동과 관련된 해석을 시도하기에는 한정된 자료로 인해 제한이 따른다. 그러나 본 연구의 결과를 이미 과거에 오염물질의 장거리 이동을 규명하기 위해 제주나 강화지역 등에서 시도된 연구결과 (Kim et al., in press) 또는 마산지역 등을 중심으로 시행된 DMS의 연구결과 (김 기현 등, 1996)와 결부지어 볼 때, 대략 다음과 같은 가능성의 추정이 가능하다. 우선 본 연구기간동안에 관측된 낮은 수준의 평균농도는, 수백 pptv를 초과하는 높은 농도를 보인 마산, 100 pptv 수준의 제주, 그 보다 낮게 나타난 강화지역의 자료 등과 어느 정도 일관성을 보인다. 따라서 이와 같은 지역적 분포특성의 결과는 각 측정 해역의 청정도 등과 어느 정도 일관성이 있을 것으로 사료된다. 서해지역의 자연황화합물 배출규모를 보다 정량적으로 규정하기 위해서는 추후 예정된 계절별 분포비교실험 또는 선상실험 등의 수행을 통해, 축적된 자료를 이용하여 시도할 계획이다.

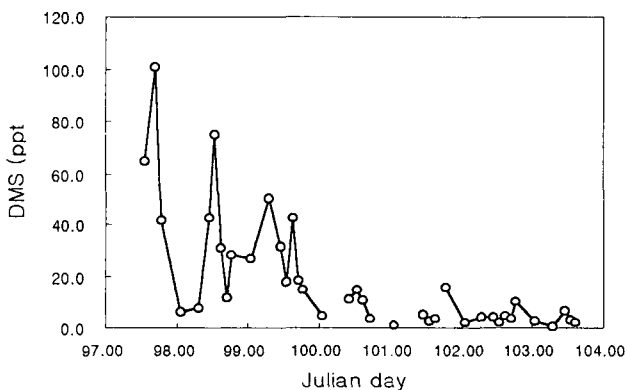


Fig 1. Distribution of atmospheric DMS in the Duk Juk Island during the whole study period (8 through 14 April 1999): Date of experiment expressed in Julian day.

	daytime	nighttime
mean	21.5	10.5
SE	4.53	5.02
N	29	10
degree of freedom	24	
t value	1.62	
P(T≤) 양측검정	0.12	
t 기각치 양측검정	2.06	

Table 1. Results of t-test to compare day-to-night variabilities in the DMS distribution pattern.

## 참 고 문 헌

- 김기현, 오재룡, 강성현, 이수형, 이강웅 (1996) 해수 및 대기중 DMS의 분석: 마산만을 중심으로, 한국 대기보전학회지, **12(4)**, 495-504.
- 김기현, 이강웅, 강창희, 허철구 (1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS농도의 관측, 한국대기보전학회지, **13**, 161-170.
- 김경렬, 이강웅 (1999) 기후변동, 사이언스북스 간 (Atmosphere, Climate, and Change by TE Graedel & PJ Crutzen)
- 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., Lee G., and Kim Y. P. (in press) Dimethylsulfide and its oxidation products in coastal atmospheres of Cheju Island. *Environ. Pollut.*