

해수 및 대기 중 DMS의 분석 : 마산만을 중심으로 Dimethylsulfide (DMS) in Seawater and the Overlying Atmosphere of the Masan Bay

김기현¹⁾ · 오재룡²⁾ · 강성현²⁾ · 이수형²⁾ · 이강웅³⁾

¹⁾상지대학교 환경과학연구소

²⁾한국해양연구소

³⁾한국의외국어대학교 환경학과

(1996년 6월 8일 접수, 1996년 8월 31일 채택)

Ki-Hyun Kim¹⁾, Jae Ryong Oh²⁾, Sung-Hyun Kahng²⁾
Soo Hung Lee²⁾, Gangwoong Lee³⁾

¹⁾*Institute of Environmental Science, Sang Ji University*

²⁾*Korea Ocean Research and Development Institute*

³⁾*Department of Environmental Sciences, Hankook University of Foreign Studies*

(Received 8 June 1996; accepted 31 August 1996)

Abstract

The concentrations of dimethylsulfide (DMS) were determined from both seawater and the overlying atmosphere from a station located in the Masan Bay area during a ten-day field campaign period of January 1996. The resulting data were also used to derive saturation ratios (SR) as well as sea-to-air fluxes of DMS. The concentrations and fluxes of DMS for both reservoirs varied extensively over two to three orders of magnitude: DMS in air and seawater were measured at 9 to 4,300 pptv (mean: $600 \pm 1,170$, N=18) and at 0.24 to 10 nM (4.0 ± 3.4 , N=13), respectively, while its fluxes were found from 0.02 to 23 mol m⁻² day⁻¹ (3.1 ± 6.8 , N=11). A comparative analysis between our data and previously reported ones indicate that its atmospheric concentrations are abnormally high, but its seawater counterparts are slightly lower than expected. In light of high pollution levels of organic-rich materials in and the associated high biological productivity of the study area, the sea-to-air fluxes derived are notably low relative to those values typically reported from the coastal areas. These complicated features of DMS distributions/fluxes in the study site indicate that the near-by port-based anthropogenic activities from various industrial plants strongly interfere with natural processes leading to the production and release of DMS. It was however striking to find out relatively strong signals of diel cycle in its saturation ratios, concentration gradients between seawater and atmosphere, and the associated fluxes. Although it is yet difficult to provide meaningful explanations for the observed phenomena, the existence of clear diel cycle in some DMS-related parameters suggests that the natural processes may nonetheless exert important controls on the regional cycling of atmospheric sulfur species, of particular DMS.

key words : dimethylsulfide, flux, distribution, seawater, regional cycling

1. 서 론

지구의 대기환경계에 존재하는 황화합물은 인위적인 방출원 (anthropogenic sources)에 의한 기원과 자연적인 방출원 (natural sources)에 의한 기원으로 크게 구분할 수 있다. 인위적 방출원에 의해 방출되는 황화합물들이 주로 산화도 (oxidation state)가 높고 화학적으로 안정된 화합물인 이산화황 (sulfur dioxide: SO_2)으로 대표되는데 반해 (Varhelyi, 1985), 자연적인 방출원에 의해 대기환경계로 방출되는 황화합물들은 대개 수환경계 및 토양환경계에 존재하는 미생물들의 생장대사 과정 중에 발생하는, 높은 휘발성을 띤 환원 황화합물 (reduced sulfur compounds)들인 것으로 밝혀지고 있다 (Bates *et al.*, 1992). 자연적인 방출원에 의해 방출되는 황의 총량은 연간 약 15~40 Tg ($T=10^{12}$)에 달하는 막대한 양으로써 (Bates *et al.*, 1992; Andreae, 1990), 인위적인 오염원에 의해 방출되는 양 (약 100 Tg)의 약 40%에 이를 정도로 중요한 위치를 점하고 있다. 이런 환원황 화합물들의 예로는 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (dimethylsulfide: DMS), H_2S (hydrogen sulfide), CS_2 (carbon disulfide), COS (carbonyl sulfide), CH_3SH (methyl mercaptan) 등을 들 수가 있다 (Ivanov, 1981).

여러 종류의 환원 황화합물들 중에서도, 대기환경계에 존재하는 황의 수치균형적 (global atmospheric sulfur budget)인 차원으로 볼 때, DMS의 역할은 단연 두드러지는 것으로 밝혀지고 있다 (Andreae and Raemdonck, 1983; Nguyen *et al.*, 1983): 과거에는 이와 달리, H_2S 와 같은 화합물의 역할이 상대적으로 중요하리라고 잘못 추정되기도 하였다 (Andreae *et al.*, 1992; Cullis and Hirschler, 1980; Slatt *et al.*, 1978). 구체적으로 말하면, 자연적 기원에 의해 방출되는 전체 황의 약 90~95% 이상이 DMS의 형태로 방출되는데 (Bates *et al.*, 1992), 흥미로운 사실은 이렇게 방출되는 DMS의 절대량이 해양환경, 특히 해수면에서 대기로의 교환작용 (sea-to-air exchange processes)의 형태로 방출되고 있다는 사실이다 (Kim and Andreae 1987, 1992). DMS가 해수에서 대기로 방출되는 현상은 대개, 다양한 경로를 통해 이루어지는 것으로 밝혀지고 있다.

예를 들어, (1) 식물성 플랑크톤들에 의해 직접적으로 대기 중에 방출될 수도 있고 (Lovelock *et al.*, 1972), (2) 해조류의 삼투압을 조절하기 위한 방편으로

체내에 생성된 전위물 성격을 띤 dimethylsulfonium propionate (DMSP)가 붕괴되며 방출될 수도 있고 (Vairavamurthy *et al.*, 1985), 또한 (3) 이런 일반적인 작용들에 덧붙여, 동물성 플랑크톤에 의해 먹이로 포획되는 과정에서도 방출될 수 있는 것으로 밝혀지고 있다 (Dacey and Blough, 1987).

특히 황화합물들에 대한 연구가 외국의 과학자들에 의해 지속적인 관심을 받게 된 계기는, 이들 화합물의 높은 반응성과 그에 따라 파생되는 여러 가지 독특한 대기 화학적 특성들 때문인 것으로 추정된다. 예를 들어, 대기로 방출된 환원 황화합물들은 화학적으로 대단히 불안정하기 때문에 대개 수시간 또는 수일 범위내의 빠른 시간대에 OH (주로 낮 시간대에) 또는 NO_3 래디칼 (주로 밤 시간대에) 등과 반응하여 산화한다 (Kim and Andreae, 1992). 이런 산화과정을 통해 생성되는 이산화황이나 methane sulfonic acid (MSA)가 결국 최종적으로 황산으로 산화하여, 강수의 산도를 조절하는데 직접적인 영향을 미친다거나 (Nguyen *et al.*, 1992) 혹은 (상대적으로 인위적 오염원의 영향권에서 벗어난) 대양환경과 같은 곳에서 황산염입자의 주 생성원으로 작용하여, 태양의 복사열균형에 간여할 수 있다는 사실들이 밝혀지며 더욱 더 주목받게 되었다 (Hobbs, 1993, Charlson *et al.*, 1987).

환원 황화합물들의 교환작용이 지구 대기환경계에 산포한 황의 수치균형에 중요한 역할을 한다는 사실에도 불구하고, 한반도 지역에서는 아직도 이런 화합물의 거동에 대한 연구사재가 전무한 실정이다. 이들 물질의 대기 또는 수환경계의 거동양태를 조속히 파악해야 한다는 필요성을 절감하여, 본 연구팀은 해수 및 수면 인접 대기 중에 산재한 DMS를 정량적으로 분석할 수 있는 기법을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 분석방법은 광이온화 검출기를 장착한 가스크로마토그래피법 (GC/PID system-gas chromatography equipped with photoionization detector)으로 분류할 수 있는데 (Lee *et al.*, in prep.), 마산만의 돌섬지역을 중심으로 1996년 1월 중에 처음으로 현장실험이 실시되었다. 이 기간 중 본 연구팀은 연안해역의 해수 및 대기 중에 존재하는 DMS의 농도분포를 약 10여일 기간동안 관측하였는데, 이들 자료를 근거로 하여 해수면에서 대기로 방출되는 DMS flux의 정량화가 또한 시도되었다. 본 논문에서는 이 기간동안에 분석한 DMS의 데이터를 이용해, DMS의 수질화학적 또는 대기화학적 동태특성에 대해 해석하고자 시도하였다. 비록 이러한 연구가 짧은 기간 동안 행해졌고, 또한 시험적 성격을 강하게 내포하고 있

지만, 한반도지역에서 최초로 행해진 대기 및 해수상의 DMS 연구분석 결과라는 의의를 지닌다고 볼 수 있을 것이다.

2. 연구 및 실험방법

본 연구는 마산만의 돌섬지역을 중심으로 1996년 1월 16일에서 25일 까지의 10일 기간동안 실시되었다(그림 1 참조). DMS의 분석이 행해진 돌섬지역은 1995년 가을기간까지 빈번하게 적조가 발생되었고, 또한 주변 공단지역에서 지속적으로 오염물질을 배출하는 상황이었다. Lee *et al.*(1993)이 행한 연안지역의 수질조사결과에 따르면, 본 연구가 진행된 유역이 가장 심각한 수질오염을 겪고 있는 것으로 보고하고 있다. 이 기간 동안 대기 및 수질에 함유된 DMS의 농도를 분석하기 위해, 각각의 시료를 동일 시간대에 개별적인 방식으로 하루에 두 번씩(대략 정오와 자정을 기점으로) 채집하였다. 해수시료는 대형 플라스틱 용기(bucket)를 사용하여 해안가에서 직접 채집하였는데, 채집 즉시 1 liter 정도의 해수가 탈가스 용기(degassing vessel)에 적재되고, 용존성 DMS는 He가스(순도 99.999%)를 이용한 stripping을 통해 분리되었다. 용액으로부터 분리된

DMS는 즉각 탄소재질의 흡착물(Molecular Sieve 5A, 80 mesh size, Supelco, Inc.)이 충전된 유리관에 포집되었고, 이들 채집유리관은 48시간 이내에 현장에서 정량분석되었다(참고로, 유리관에 충전된 흡착물질들이 DMS와 같은 환원 황화합물질들에 대해 얼마만큼 강한 흡착성을 띄는가에 대한 문제는 Kuster and Goldan(1987)에 의해 비교적 소상히 밝혀진 바 있다.).

대기시료의 채집은 해수시료의 채집 및 선처리가 진행되는 인근지역에서 거의 동시간대에 실시되었다. 대기시료는 대개 지상에서 7 미터의 높이에서 채집할 수 있는 자체 제작된 안테나형 채집막대를 이용하여 약 1시간 동안 채집되었다. 진공펌프를 장착한 대기시료 채집 시스템은 공기가 유입되는 부분에 전급한 채집유리관을 설치하고, 채집시 유속은 대개 90 ml min⁻¹대에서 유지되었다. 대기시료의 채집 시스템은 시료채집과정을 최대한 단순화하기 위해, 특별히 가스상과 입자상의 분리가 이루어지지 않은 채 진행되었다(실상 대부분의 DMS가 짧은 대기체류시간동안 가스상으로 존재하기 때문에 고체·가스상의 분리는 큰 의미가 없다.).

이렇게 수질 또는 대기로 부터 채집된 시료들은 광이온 검출기가 장착된 GC/PID 시스템에 의해 분석되었

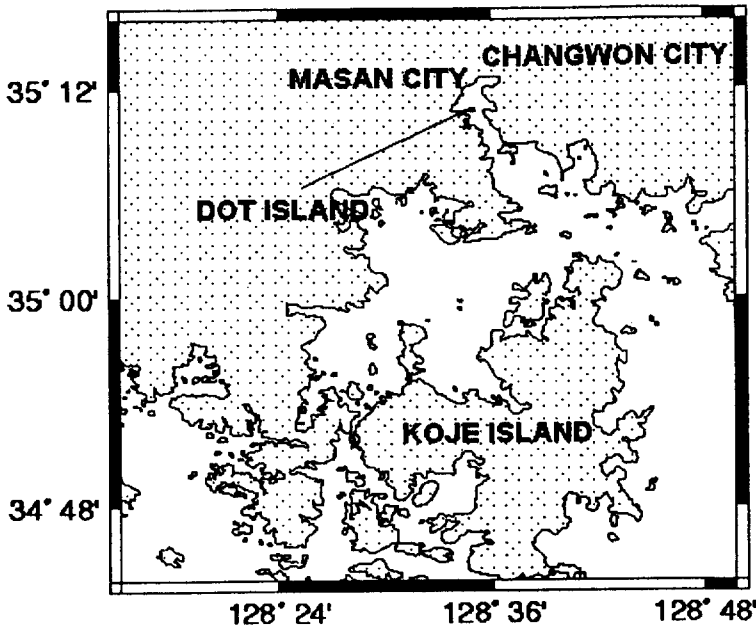


Fig. 1. The location of sampling station, Dot Island in the Masan Bay of Kyung Nam Province, Korea for the measurements of atmospheric and seawater concentrations of DMS.

다. 시료의 정량은 일정 온도 및 일정 유속에서 일정 양의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation cell을 사용하였다. 이 분석 시스템은 대개 1ng DMS의 검출한계치를 보여 주었다. 분석되는 해수량과 채집되는 공기량을 고려한 실제 작업시의 검출한계 (working detection limits)로는 물과 대기에서 각각 0.2 nmol l^{-1} (혹은 nM)과 15 pptv (parts-per-trillion by volume) 정도가 된다. 시료분석의 반복재현성 (reproducibility)의 관점으로 볼 때, 시험분석 기간 동안 본 시스템은 약 4%대의 정밀도 (precision)를 유지하였다. 대기 중에 산재한 강산화성 래디컬들에 의해 DMS의 산화가 유도되는 것을 억제하기 위해, 구미외국에서 행해진 DMS의 연구분석들은 산화성래디컬을 제거하는 filtering 시스템을 운용하는 것으로 알려져 있다 (Andreae *et al.*, 1994). 그러나 본 연구에서는 불행히도 산화제의 제거에 대한 방안이 충분히 고려되지 않았다. 따라서 대기 중의 DMS 농도는 실제값보다 약 수 % 정도 낮게 평가를 받는 문제가 발생하였으리라 사료된다. 그러므로 본 연구진은 이런 문제점들의 개선 및 절대 검출한계치의 향상을 위한 노력을 지속적으로 시행하고 있는 바이다. 분석방법의 세밀한 과정 및 평가 등은 후속논문에서 더욱 자세히 다룰 예정이다 (Lee *et al.*, in prep.).

3. 결과 및 토론

3.1 해수 중 DMS의 거동

시험기간 중 관측된 기본적인 환경변수들의 동태와 대기 및 해수시료로부터 분석된 DMS 값을 간략하게 정리한 결과가 표 1에 요약되어 있다 (물과 공기의 농도를 표기하는 방법이 다양하지만, 편의상 물의 농도는 nM (=nmol l⁻¹)로 대기 중의 농도는 pptv로 통일하여 표기하였다.). 시간에 대한 DMS의 농도분포가 변화하는 경향은 그림 2에 묘사되어 있다. 현장 시험기간 중 주야로 채집된 해수의 DMS 값은 0.24~10 nM의 범위대에

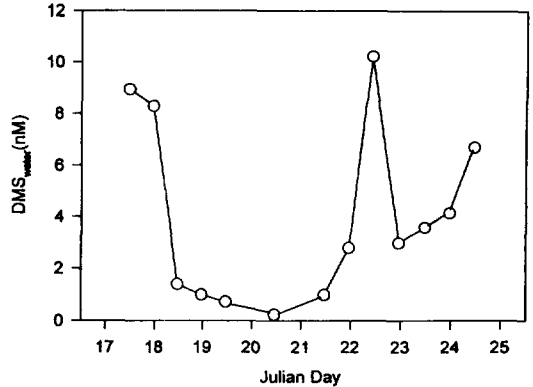


Fig. 2. Temporal variabilities in the concentrations of aqueous DMS during the study periods (16~25 January 1996). Aqueous samples for the DMS analysis were taken from surface seawater.

서 발견되었다 (평균과 표준편차는 $4.00 \pm 3.4 \text{ nM}$; N=13). 참고로, 외국의 많은 과학자들에 의해 발표된 데이터베이스를 취합해 볼 때, 연안해수의 DMS 평균농도는 약 2.8 nM에 이른다 (Andreae, 1990). 일반적으로 DMS의 농도는 개개의 수질이 지닌 생물생산성 (biological productivity)에 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다. 대개 생물의 생장이 활발한 연안지역 (열린바다에 대한 상대적 관점에서) 또는 여름철 (겨울에 대한 상대적 개념으로)에 대량으로 해수 중에서 생산되고, 그 다음 단계로 해수면에서 대기로의 유출이 이루어진다. 본 연구에서 밝혀진 4 nM 정도의 해수 중 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 해수 중의 DMS 농도치는 1월 겨울철의 낮은 기온과 이에 따른 생물활동의 저하 등에

Table 1. A summary of all data sets obtained during the entire measurements period (16-25 January 1996).

	Wind Speed (m sec ⁻¹)	Temp. (°C)	RH (%)	Chl.a (µg l ⁻¹)	K _{LM} (m day ⁻¹)	DMS-air (pptv)	DMS-wt (nM)	SR	ΔC (ng m ⁻³)	Flux (µmol m ² d ⁻¹)
Mean	3.67	2.85	34	12	1.17	598	4.00	100	3.49E-09	3.1
SD	1.61	1.91	10	15	1.34	1,167	3.4	153	3.14E-09	6.8
Min	0.6	0.1	18	2.5	0.04	9	0.24	1.49	7.90E-11	0.02
Max	6.8	7.2	53	50	4.9	4,278	10	523	9.46E-09	23
N	23	23	23	15	23	18	13	11	11	11
SE*	0.34	0.4	2	4	0.28	275	1	46	9.47E-10	2

* denotes standard error (SE=SD/(N)^{0.5})

부분적으로 영향을 받은 것이 아닌가 사료된다.

3.2 대기 중 DMS의 거동

표 1에는 해수 중의 DMS 농도와 나란히, 동일 시간에 관측된 대기 중의 DMS 값에 대한 요약이 제공되어 있다. 이 기간 중 대기로 부터 관측된 DMS는 약 9에서 4,300 pptv의 범위대를 형성하였다 (평균과 표준편차는 $600 \pm 1,170$ nM; N=18). 그림 3에는 시간대별 농도분포의 변화가 그려져 있는데, 1월 16~17일, 22일, 24일의 자정 등에 검출된 높은 관측치들은 해수의 농도분포와 상당히 유사한 상태를 유지하고 있다는 것을 확인시켜 준다. 단순히 농도분포의 대비만으로 볼 때, 대기 중의 DMS 농도가 물에서 발견된 농도보다 훨씬 더 큰 변폭으로 변화하는 것을 쉽게 알 수 있다. 해수 중의 DMS가 이미 외국학자들에 의해 발표된 결과와 비교적 유사했던 것에 반해, 본 연구에서 검출된 약 4,300 pptv에 달하는 대기 중 DMS 농도는 그의 유례가 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 DMS관련 연구문헌에서 수 백 pptv를 넘는 농도가 보고된 예는 극히 드물다: 열린바다에서 측정된 DMS 농도가 약 수에서 수십 pptv, 그리고 연안지역에서 100 pptv 정도의 농도를 취하는 것으로 잘 알려져 있다 (Bates *et al.*, 1992).

다음과 같은 상황을 고려할 때 - (1) 인위적인 오염원으로부터 방출되는 DMS는 비교적 미미하리라고 추정되

고, (2) 대개 자연상태에서 발견되는 DMS는 해수에서 생성되어 대기로 방출되는 특성을 지니고, (3) 대기 중에 방출된 DMS가 OH기 등에 의해 더욱 안정된 형태의 화합물로 빠른 시간내에 변형된다는 점, (4) 해수 중의 DMS 농도가 그리 높지 않다는 점 - 마산만 지역의 대기중에서 발견된 높은 DMS 농도값은 상당히 의외적이라 할 수 있다. 단순히 보면, 우리가 관측한 해수 중의 DMS 농도가 실제 보다 낮게 평가되었거나 또는 대기 중의 농도가 더 높게 평가된 경우, 또는 이러한 두 가지 요소가 동시에 작용한 경우를 가정할 수 있을 것이다. 만약 분석방법 또는 기술상의 문제에 따른 오차의 유입이 없었다면, 다음과 같은 부분적인 원인들이 그러한 결과를 초래하는데 작용하지 않았을까 추정해 볼 수도 있을 것이다: (1) 주변 공단지역과 같은 인위적오염원의 영향과 (2) 기온이 낮은 겨울철에 DMS의 산화-붕괴율 (oxidative destruction rate)이 저감되고 이에 따라 DMS의 대기체류기간 (atmospheric residence time)이 수 배 연장 (Andreae *et al.*, 1994) 되는 것 등을 그 예로 들 수 있겠다. 그러나, 이렇게 높은 DMS 농도의 존재에 대한 근원적인 설명을 위해서는, 보다 더 세밀하게 계획하고 심층적으로 접근하는 연구가 선행되어야 할 것이다.

3.3 포화상태의 진단 및 방출현상과의 관계

수환경계와 대기환경계를 유동하는 물질들에 대한 수직방향의 유동성 (침적 또는 방출과 같은)을 예측하는 데는, 물에서 발견된 농도를 기준으로 포화상태 (saturation ratios: SR)를 산출함으로써 평형이 어느쪽으로 기울어져 있느냐를 판단할 수 있다. 일반적으로 대기보다는 물쪽에 과포화상태를 보이는 물질들의 경우, Kim and Andreae (1987)가 이산화탄소 (CS₂)의 분석에서 적용한 바와 같이, SR 값을 다음과 같은 방식으로 구할 수 있다.

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

여기서 [DMS]_{equilibrated air}는 어떤 화합물질의 농도가 물과 대기간에 평형상태를 이룰 때, 대기 중에 포함되는 농도를, [DMS]_{equilibrated air}는 평형상태의 고려와 상관없이 실제 대기 중에서 측정된 농도를, 그리고 H는 DMS에 대한 헨리의 상수 (Henry's Law Constant: M atm⁻¹)를 의미한다.

SR 값을 구하기 위해, 해수의 온도를 5°C로 가정하

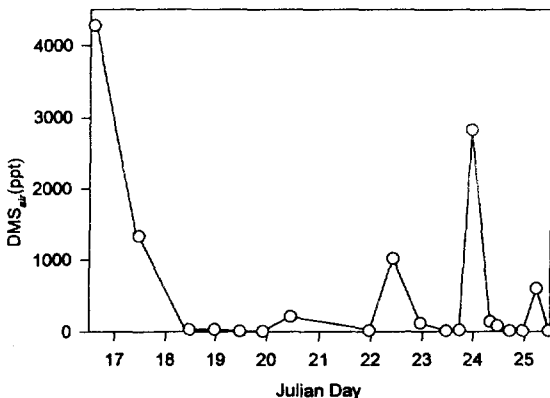


Fig. 3. Temporal variabilities in the concentrations of atmospheric DMS during the study periods (16~25 January 1996).

고, Bruyn *et al.* (1995)의 방식을 따라 DMS의 헨리 상수를 구한 후, 물과 대기의 농도편차가 동시에 이루어진 개개의 데이터에 대입해 주었다. 일반적으로 해수 중의 농도가 약 100~10,000배 이상의 과포화상태를 이룬다는 것을 감안하면(Ayers *et al.*, 1995), 본 연구에서 분석된 결과인 1.5에서 500배 가까운(평균 약 100배 정도) 과포화상태는 그 정도가 대단히 미약하다는 것을 알 수 있다(표 1). 이런 결과는 대기 중의 DMS 농도범위가 해수 중의 범위보다 훨씬 높다는 점에서 쉽게 예측되는 바 이기는 하나, SR 값의 최소치가 1.5 정도에서 산출되었다는 것은 대단히 시사하는 바가 크다. 자연적인 상황에서, 이런 낮은 SR 값이 산출될 수 없다는 점을 감안하면, 오염이 심한 마산만 지역과 같은 곳에서의 대기황 순환(cycling of atmospheric sulfur)은 상당히 복잡하게 진행되리라는 것을 시사하고 있다.

3.4 DMS 방출량의 정량화

DMS의 해수면-대기간의 교환율(sea-to-air exchange rate) 또는 flux는 대기 및 해수에서 구한 농도값과 헨리상수를 Liss (1973)가 개발하고 Liss and Merlivat (1986)에 의해 개발된 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 대기 중의 DMS 농도, H 는 헨리의 상수를 의미한다.

이렇게 flux를 구하는데 있어 가장 중요한 부분은 역시 k 값의 정량화라 할 수 있다. k 값은 실제 DMS 분자가 지닌 분자의 확산성(molecular diffusivity)과 해수면을 스치며 개스의 유출을 유도하는데 직접적으로 기여하는 풍속에 의해 결정이 된다고 볼 수 있다. 이런 점을 감안하여, Liss and Merlivat (1986)는 다음의 세 가지 수식에 따라 k 값을 구하는 것이 가장 이상적이라고 발표하였다(이 들의 이름을 따라 k 값을 k_{LM} 라고 하면).

$$k_{LM} = (600/S_c(DMS))^{0.60} \cdot 17u \quad (3)$$

$$u \leq 3.6 \text{ (m sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_{LM} = (600/S_c(DMS))^{0.5} \cdot (2.85u - 9.65) \quad (4)$$

$$3.6 < u < 13 \text{ (m sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_{LM} = (600/S_c(DMS))^{0.5} (5.9u - 49.3) \quad (5)$$

$$u > 13 \text{ (m sec}^{-1}\text{)}$$

여기서, u 는 풍속, S_c 는 분자의 확산성에 좌우되는 슈미트의 수(Schmidt number)라고 한다. 슈미트의 수는 온도에 민감하게 반응하는데, Saltzman *et al.* (1993)에 따르면 다음과 같은 방식으로 구할 수 있다.

$$S_c(t) = 2,674 - 147.12t + 3.76t^2 - 0.038t^3 \quad (6)$$

여기서 t 는 해수의 온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

이런 과정을 거쳐 구한 flux 값이 표 1에 요약되어 있다. 그 결과에 따르면 flux는 0.02에서부터 $23 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 에 이르는 광범위한 값을 보였다(평균과 표준편차는 3.1 ± 6.8 ($N=11$)). Andreae *et al.* (1994) 등이 발표한 바에 따르면, DMS flux의 세기는 열린 바다에서는 약 $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이내, 그리고 연안 해역에서는 그 값이 $50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 정도까지 증대되는 것으로 보고하고 있다. 이런 결과들과 단순히 비교하면, 마산만이 연안지역임에도 불구하고, 그 flux 값은 대단히 낮은 범주에 속한다고 볼 수 있다. 이렇게 낮은 flux 값이 산출되는 구조적인 이유는, 다음과 같은 원인에 기인한 듯 하다. 일반적으로 해수에 용해되어 있는 DMS가 절대 과포화 상태를 유지한다는 점을 감안하면, DMS의 대기농도는 해수면의 농도에 비해 그 존재 자체가 절대 미미하다고 볼 수 있다. 따라서 flux의 계산식 (2)에서 대기 중의 농도가 아예 무시되는 것이 보통이다. 그러나 본 연구에서는 헨리의 상수로 보정된 - 해수와의 평형상태에 놓인 - 대기농도가 비록 드물긴 하지만 해수의 농도에 육박할 정도로 큰 값이 발견될 정도의 상태이기 때문에, 결과적으로 산출되는 flux 값의 경감이 불가피한 듯 하다(대기 중의 농도가 해수농도의 약 15%대에 달할 정도여서, 무시하기 어려우리만치 중요하다라는 것을 확인시켜 주고 있다.). 따라서 마산만지역을 대표하는 flux 값을 구하기 위해서는 시간대별로 진행되는 DMS의 농도 및 flux의 광범위한 database에 대한 확보와 함께 DMS가 대기 중에서 유실되는 소멸기작(sink mechanism)에 대한 세밀한 연구를 동시에 수반하여야 할 것이다.

3.5 DMS 농도의 일주기 변화 양태

Andreae *et al.* (1985)에 의하면, 해수면에 생성되는 DMS의 양은 낮과 밤에 따른 생성물의 차이를 구별하기가 어렵다는 것을 알 수 있다. 그렇지만, 대기 중에

방출된 DMS농도는 낮과 밤의 시간대에 따라 약간의 차이를 낼 수도 있는 것으로 알려져 있다. 이는 DMS가 낮과 밤의 시간대에 따라 다른 두 가지의 상이한 소멸과정에 종속되기 때문이다. 두 가지의 소멸작용은 크게 볼 때, 주로 낮시간대에 일어나는 DMS와 OH 래디컬의 반응을 통한 붕괴와 밤 시간대에 농도가 증가하는 NO₃ 래디컬들에 의한 붕괴로 대별할 수 있다. 이런 반응들 중 특히 OH 래디컬에 의한 반응의 효율이 높기 때문에, 대개의 모델링결과나 또는 실측자료들을 분석하면 대기 중의 DMS 농도가 어느 정도 “晝低夜高” 형태를 취하는 것을 볼 수 있다. Andreae *et al.* (1985)의 모델계산 등에 의하면, 주로 해가 뜨기 직전 단계에서 DMS의 농도가 최고값을 그리고 태양열이 강력한 정오무렵에는 가장 낮은 값을 볼 수 있음을 시사한다. 물론 크게 뚜렷하지는 않지만, Andreae *et al.* (1985)의 실측된 데이터들도 그러한 추세의 존재를 어느 정도 확인시켜주고 있다.

본 연구에서 분석된 모든 결과를 주·야간대로 분리하여, 간단한 통계처리를 하여 보았다. 표 2에 나타난 결과에 따르면, 데이터의 분포가 엄청나게 산재된 와중에도, (1) 대기 중의 농도, (2) 해수상의 농도, (3) SR값, (4) 농도구배, (5) flux 등에서 일관적으로 주·야간대의 차이를 발견할 수 있었다. 주간대와 야간대 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 주고야저를

의미 한다. Data수가 상당히 제한적이기 때문에 각 data군이 지닌 차를 의미있게 진단하기 위해서는 통계적 기법의 응용이 불가피하다. 실제 시간대별로 분리된 두 데이터 집단간에 존재하는 이런 류의 차이가 통계적으로도 의미가 있는지의 여부를 가리기 위해, student's t-test로 검정하여 보았다. 이러한 분석결과에 따르면, 대기 중 또는 해수 중의 농도는 주·야의 차이가 구분하기 어려운 상태였다. 그러나, SR이나 flux에서는 약 50% 가까이, 그리고 농도구배에서는 약 80% 정도의 신뢰도로 주·야의 차이가 확연하다는 것을 알 수 있었다. 실제 대기 중의 DMS가 (통계적인 의미로는 미약하지만) 주저야고의 형태를 취하는 것은 일반적인 관측결과와 유사하지만, 그 외의 변수들이 뚜렷하게 주고야저의 형태를 취하는 것은 상당히 의외적이라 할 수 있다. 아직은 이런 현상에 대해 의미를 부여하기가 어렵지만, 이런 복잡다변한 현상들이 시사하는 바는 크다고 할 수 있다. 특히 대기 중의 DMS 농도와 flux가 뚜렷하게 유기적인 관계를 보여야 함에도 불구하고 그런 관계가 성립되지 않고 (아래에 언급 됨), 대기 중의 농도가 약한 주저야고를 띄는데 반해, flux는 반대로 주고야저의 형태를 띄는 것과 같이 복잡다변한 signal로부터 다음과 같은 가능성을 이야기할 수 있겠다. 공단지역이 발달한 마산만과 같은 지역에서는 여러 유형의 인위적 오염원들이 작용하고 있으며, 이런 오염원 중의 일부는 자연적 방출원으로부터 유출되는 황화합물들의 순환현상을 심하게 간섭하고 있다는 것이다. 그렇지만 여러 변수들이 비교적

Table 2. A summary of all data sets representing daytime and nighttime periods (16-25 January 1996).

	Wind Speed (m sec ⁻¹)	Temp. (°C)	RH (%)	Chl.a (µg l ⁻¹)	K _{LM} (m day ⁻¹)	DMS-air (pptv)	DMS-wt (nM)	SR	ΔC (ng m ⁻³)	Flux (µmol m ⁻² d ⁻¹)
(1) Daytime										
Mean	4.03	3.58	32	11	1.18	596	4.1	117	4.25E-09	4.3
SD	0.98	2.18	8	16	1.12	1,241	4	185	3.77E-09	8.5
Min	2.6	0.1	18	2.9	0.18	9	0.24	1.49	7.90E-11	0.02
Max	5.85	7.2	43	50	3.34	4,278	10	523	9.46E-09	23
N	13	13	13	8	13	12	8	7	7	7
SE*	0.27	0.61	2	6	0.31	358	1.4	70	1.42E-09	3
(2) Nighttime										
Mean	3.21	1.89	36	14	1.15	6.3	3.8	69	2.15E-09	2.1
SD	2.16	0.87	11	15	1.66	1,116	2.7	91	8.82E-10	2.7
Min	0.6	0.8	23	2.5	0.04	9	0.99	1.93	9.65E-10	0.12
Max	6.8	3.8	53	47	4.9	2,833	8	203	2.87E-09	6
N	10	10	10	7	10	6	5	4	4	4
SE*	0.68	0.28	4	6	0.52	456	1.2	45	4.41E-10	1

* denotes standard error (SE=SD/(N)^{0.5})

뚜렷하게 주·야간대의 분포특성을 띄는 것은, DMS의 생성 및 소멸작용이 지역적인 황의 순환작용에 대단히 중요한 변수로 작용하고 있음을 시사하는 듯 하다.

3.6 DMS를 조절하는 인자 및 작용들

DMS의 분포와 관련된 여러 관측치들과 주변환경 변수들간의 상관관계를 분석하는 것은 DMS의 농도나 flux가 어떻게 조절되는지의 여부를 이해하는데 중요한 단서를 제공할 수 있다. 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 일반론적인 진단을 내리는 것은 가능할 것이다. 표 3에는 이런 의도하에 실시된 상관관계의 분석결과가 나열되어 있다. 표 3의 결과에서 보다시피, 해수와 대기 중의 DMS 농도가 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 의미있을 것이다. 예를 들어, 해수중 농도 ($r=0.6513$)가 농도구배 ($r=0.6638$)보다 flux 값과 더 낮은 상관관계를 나타내는 것은, 아무래도 대기 중의 DMS 농도가 flux의 결정에 어느 정도 간섭하고 있음을 반영한다고 할 수 있을 것이다. 또한 표상에 주어진 상관관계의 분석으로는 높은 온도에서 DMS의 방출량이 직접적으로 증대할 수 있다는 것을 확인하기가 어렵지만, 온도와 SR 값 간에 비교적 높은 상관관계가 존재하고 있다는 것은 상당히 흥미로운 사실이다.

이런 분석결과에 뚜렷이 드러나지는 않았지만, 한 가지 주목해야 할 사항으로 flux의 변동과 대기농도의 변동과의 관계를 들 수 있다. 일반적으로 DMS의 flux가 거의 해수 중의 농도에 의해 결정되므로, 대기 중의 농도가 flux의 세기에 직접적인 영향을 미치기는 어렵다. 그러나 두 변수 간에 - flux와 대기농도 - 높은 상관관계가 존재한다는 것은 잘 알려진 사실이다 (Andreae *et al.*, 1994). 많은 양의 DMS가 해수로부터 방출되는 데, 그 방출율과 유실율 사이에 일정한 steady-state가 유지된다면, DMS가 대기 중에 높은 농도를 보이는 것은 쉽게 짐작할 수 있다.

표 3의 분석결과를 보면, 물론 데이터의 수가 너무 제한적이라는 문제점이 있지만, 두 변수간의 상관계수가 이런 가능성을 시사하기에는 약한 듯 하다. 두 변수간의 낮은 상관계수나, 대기 중의 DMS 농도가 극단적으로 산포되어 있다는 사실은 해양환경에서 생성되는 DMS 뿐 아니라, 위에서 언급한 바와 같이 외부적 요인들, 예를 들면 DMS를 생성할 수 있는 어떤 다른 mechanism이 지역적규모로 작용하지 않을까 하는 의문점을 제시한다.

4. 결 론

해양환경에서 생물의 활동으로 발생하는 DMS는 지구규모로 진행되는 황의 순환 현상을 제대로 이해하는데 대단히 중요한 자리를 잡고 있다. 본 연구에서는 연안역의 오염이 심각한 마산만을 중심으로 해수 및 대기 중에 존재하는 DMS의 농도를 GC/PID 기법으로 정량화하였다. 그리고, 이 들 data를 바탕으로 DMS의 flux를 산출하였다. 본 연구의 분석결과에 따르면, 해수 중의 DMS 농도가 비교적 낮는데 반해, 대기 중의 농도는 극

Table 3. Results of correlation analysis between DMS-related variables and the concurrently determined environmental parameters.

	DMS _{air}	DMS _{water}	SR	DC	Flux
ΔC (ng m ⁻³)					0.6638*
SR				0.0246	-0.1745
DMS _{water} (nM)			-0.1103	0.9811*	0.6513*
DMS _{air} (pptv)		0.4344*	-0.3743	0.2519	0.1803
Wind Speed (m sec ⁻¹)	0.0866	0.0964	-0.2696	-0.1042	-0.2288
Temp. (°C)	-0.2380	-0.3640	0.4123*	-0.1013	0.2463
RH (%)	-0.0482	0.0556	0.2822	0.1050	-0.2111
Press. (hPa)	0.1121	0.2281	-0.1407	0.3778	0.0463
Sea Surface Pres. (hPa)	0.1111	0.2251	-0.1249	0.3694	0.0339
Chl. a (μg L ⁻¹)	-0.0254	-0.0566	-0.1521	-0.1532	-0.1479

* denotes the cases where correlations between the variables are significant over 80% (or P<0.2).

히 이례적인 정도로 높은 농도를 띄고 있다는 것을 알 수 있었다. 이런 이유로 인해, 해수면-대기간의 DMS 농도에 대한 평형상태를 판단할 수 있는 과포화상태가 상당히 낮은 값인 것으로 확인되었다. 또한 이들 관계로부터 산출된 flux 값 조차 구미 각국에서 발표된 일반 연안역의 방출치보다 낮은 $3.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 의 수치를 보여주었다. 해수 또는 대기 중에 존재하는 DMS가 이런 형태의 이상분포를 취하고 있다는 사실은 마산만지역이 인위적 오염원의 영향을 강하게 받는 지역이기 때문에, 자연적으로 발생하는 황의 대기순환이 상당부분 간섭받고 있으리라는 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 시사한다.

참 고 문 헌

Andreae, M.O.(1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, *Mar. Chem.*, 30, 1-29.

Andreae, M.O. and H. Raemdonck (1983) Dimethylsulfide in the surface ocean and the marine atmosphere : A global view, *Science*, 221, 744-747.

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, 12891-12900.

Andreae, T.W., M.O. Andreae, and G. Schebeske (1994) Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic : 1. Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 99(11), 22819-22829.

Andreae, T.W., G.A. Cutter, N. Hussain, J. Radford-Knoery, and M.O. Andreae (1992) Hydrogen sulfide and radon in and over the Western North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 96, 18753-18760.

Ayers, G.P., S.T. Bentley, J.P. Ivey, and B. W. Forgan (1995) Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S, *J. Geophys. Res.*, 100, 21013-21021.

Bates, T.S., J.D. Cline, R.H. Gammon and S.R. Kelley-Hansen (1987) Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 2930-2938.

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.

Dacey, J.W.H. and N.V. Blough (1987) Hydroxide decomposition of dimethylsulfoniopropionate to form dimethylsulfide, *Geophys. Res. Lett.*, 14, 1246-1249.

Cullis, C.F. and M.M. Hirschler (1980) Atmospheric sulphur: natural and man-made sources, *Atmos. Environ.*, 14, 1263-1278.

Hobbs, P.V. (1993) In *Aerosol-cloud-climate Interactions*, Academic Press. New York, 233pp.

Ivanov, M.V. (1981) The global biogeochemical sulphur cycle, in *Some Perspectives of the Major Biogeochemical Cycles*, Edited by G.E. Likens, John Wiley, New York.

Kim, K.H. and M.O. Andreae (1987) Carbon disulfide in seawater and the marine atmosphere over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 92, 14733-14738.

Kim, K.H. and M.O. Andreae (1992) Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environments, *Mar. Chem.*, 40, 179-197.

Kuster, W.C. and P.D. Goldan (1987) Quantitation of the losses of gaseous sulfur com-

- pounds to enclosure walls, Environ. Sci. Technol., 21, 810-815.
- Lee, C.W., Y.T. Kwon, S.D. Han, and S.H. Kang (1993) Causes of coastal water pollution and characteristics of sediments in Jinhae Bay, Korea, in *Procs. of Environmental Management of Enclosed Coastal Seas*, Baltimore, USA.
- Liss, P.S. (1973) Processes of gas exchange across an air-water interface, *Deep Sea Res.*, 20, 221-238.
- 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*, Edited by P. Buat-Menrad, Reidel, Hingham, MA 113-127.
- Lovelock, J.E., R.J. Maggs, and R.A. Rasmussen (1972) Atmospheric dimethylsulfide and the natural sulphur cycle, *Nature*, 237, 452-453.
- Nguyen, B.C., B. Bonsang, and A. Gaudry (1983) The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 88, 10903-10914.
- Nguyen, B.C., N. Mihalopoulos, and S. Belviso (1992) Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 11, 123-141.
- Pashalidis, L.S., R. Girard, P. Carlier, and J. Morelli (1992) Characterization of parameters controlling atmospheric concentrations of biogenic dimethylsulfide near a coastal algal field, in *Oceans, Atmosphere, and Climate*, Edited by C.G. Angeleui, CSC, EEC, EAEC, 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, 16481-16486.
- Slatt, B.J., D.F.S. Natusch, J.M. Prospero, and D.L. Savoie (1978) H₂S in the atmosphere of the northern equatorial atlantic ocean and its relation to the global sulphur cycle, *Atmos. Environ.*, 12, 981-991.
- Vairavamurthy, A., M.O. Andreae, and R.L. Iverson (1985) Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hydrogenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations, *Limnol. Oceanogr.*, 30(1), 59-70.
- Varhelyi, G. (1985) Continental and global sulfur budgets : I. Anthropogenic SO₂ emissions, *Atmos. Environ.*, 19, 1029-1040.