

제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측

Dimethylsulfide (DMS) in the Coastal Areas of the Cheju Island, Korea

김기현 · 이강웅¹⁾ · 허철구²⁾ · 강창희³⁾

상지대학교 환경과학연구소, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과

²⁾제주대학교 해양환경공학과, ³⁾제주대학교 화학과

(1997년 3월 3일 접수, 1997년 4월 18일 채택)

Ki-Hyun Kim, Gangwoong Lee¹⁾, Chul-Goo Hu²⁾, Chang-Hee Kang³⁾

Institute of Environmental Science Sang Ji University

¹⁾*Department of Environmental Sciences, Hankook University of Foreign Studies*

²⁾*Department of Marine Environment Engineering, Cheju National University*

³⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*

(Received 3 March 1997; accepted 18 April 1997)

Abstract

The concentrations of dimethylsulfide (DMS) were determined using samples collected from a station located at Kosan, Cheju Island during two field campaigns held in December 1996 and January 1997. The atmospheric DMS concentrations measured at 6-hr intervals during the entire campaign periods, after excluding a few extreme values, spanned in the range of 14 to 410 pptv with mean and 1 SD value of 127 ± 94 pptv (N=42). Between two month periods during which the field campaigns were conducted, a notable reduction in DMS levels was observed which was comparable to the dramatic shift in air temperature. A considerable difference was also noted in DMS levels, when data were grouped by day/night basis. The cause of unexpected, high day-to-night DMS ratios is best explained in terms of high efficiency of daytime source processes relative to low efficiency of nighttime sink processes due to the characteristics of the study location. The surface water DMS of the study site, although scarcely measured, also behaved similarly to its atmospheric counterpart with its range from 0.3 to 19 nM (N=11). When correlation analysis was conducted between the atmospheric DMS concentration and other concurrently determined parameters, significant correlations were observed from most basic meteorological parameters such as windspeed, relative humidity, and air temperature. However, the existence of "not-so-strong" correlations between air temperature and DMS concentrations relative to other ones indicated that the effect of temperature on DMS behavior must be reflected in more complicated manners at the study site. The sea-to-air flux of DMS was approximated through an application of the mass-balance flux calculation method of Wylie and de Mora (1996) under the assumption that sink mechanism within the marine boundary layer is in steady-state condition with its counterpart, source mechanism. Based on this estimation method, we reached a conclusion that oceanic DMS emitted from the southwest sea of the Korean Peninsula can amount to approximately $9 \sim 36 \text{ Gg S yr}^{-1}$.

Key words : dimethylsulfide (DMS), sea-to-air flux, source, sink, global cycling

1. 서 론

1980년대에 접어들며 구미지역을 중심으로 환원황화합물의 대기화학적 역할에 대한 연구가 꾸준히 이루어져 왔다. 지난 십수년간의 노력에 대한 대가로 환원황화합물들을 다루는 기초적인 연구자료가 상당 부분 축적이 되었다. 또한 이들의 환경동태에 대한 이해의 폭도 확대되었다. 이러한 연구활동의 결과로, 이들 화합물이 우수의 산도증가나 가시도의 감소와 같은 환경변화에 간여할 수 있다는 사실 뿐 아니라 이산화탄소와 같이 광범위한 규모로 지구환경을 조절하는 인자로 작용할 수 있다는 가설이 제안되고 있다. 예를 들어, Charlson *et al.* (1987)은 환원황화합물이 발생과 소멸과정을 통해 지구환경을 생지화학적으로 순환하는 현상을 생물환경계와 대기환경계 간의 feedback현상으로 결부짓고, 지구의 기후변화가 직간접적으로 이러한 현상에 의해 영향을 받는다는 증거를 제시한 바 있다.

구미지역에서 이들 화합물에 대한 연구가 주요한 테마로 취급되는 상황과는 달리, 아시아 권역에서의 연구는 아직 초보단계에 머무르고 있다. 과거의 연구사례를 보면, 90년대 들어 일본의 Kanda 등에 의해 토양환경 또는 농작물로부터 환원황화합물이 배출되는 기작에 대한 연구가 수차례 시행되었다 (Kanda and Tsuruta, 1995; Kanda *et al.*, 1992; Kanda and Minami, 1991). 그러나, 막상 이들의 가장 중요한 발생원으로 간주되는 해양환경의 분포특성 또는 발생기작 등과 관련된 연구가 시도된 것은 근래의 일이다. 여러 가지의 환원황화합물중 양적으로 가장 중요한 중메틸황 (dimethylsulfide: DMS)의 해수면분포 및 수직분포 등에 대한 연구는 Hokkaido대학의 Uzuka 등(1996)에 의해 최초로 시도되었다. East China해의 연안역을 무대로 DMS를 측정하고, 해수면으로부터 배출되는 DMS의 양이 생물활동의 세기나 계절에 따라 민감하게 변화하며 대륙붕지역과 같이 생물활동이 활발한 곳에서는 약 49 (겨울) ~ 194 (여름) $\mu\text{gS m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 의 세기로 방출된다는 것을 밝혔다. 환원황화합물의 연구에 대한 아시아 권역의 일반적인 상황을 반영하듯이, 한반도지역을 배경으로 환원황화합물의 분포상태가 연구되기 시작한 것은 최근의 전개상황이다. 국내에서는 적조현상 및 해상오염이 심각한 마산만지역을 중심으로 DMS의 분포도가 최초로 연구되었다 (김기현 등, 1996). 이러한 기초연구의 결과는 한반도지역의 DMS가 약 4,000 pptv를 초과하는 높은 농도로 존재할 수 있다는 사실과 그 분포특

성이 시공적 요인에 대단히 민감하고 가변적이라는 사실을 확인하여 주었다.

한반도지역에서의 환원황화합물에 대한 자료의 축적이 중요한 이유로는, 이들 화합물에 대한 연구가 궁극적으로 한반도지역의 대기오염에 기여하는 인위적 오염원과 자연적 오염원의 상대적인 역할을 식별하는 가장 기본적인 배경자료로 활용될 수 있다는 점을 들 수 있겠다. 식물성플랑크톤과 같이 생물들의 활동 (자연적인 현상)에 의해 만들어지는 DMS (환원황화합물을 대표) 또는 사람들의 산업활동 (인위적인 현상)에 의해 주로 생성되는 SO₂ (산화황화합물을 대표)는, 모두가 산화반응을 통해 최종적으로 비해염성 황산이온 (non-sea-salt sulfate: NSSS)류의 미립자로 변해 환경오염에 기여한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 비록 이들 화합물이 동질의 화합물을 생성한다는 점에서 유사하지만, 그 이면에는 또한 뚜렷한 차이점이 존재한다. 예를 들어, 중국의 연안해지역에 밀집한 산업시설물들과 같이 대규모의 인위적오염원으로부터 배출되는 SO₂의 경우, 높은 산화도와 그에 따른 화학적 안정성을 지니고 있다. 따라서 이들 화합물은 기상여건에 따라 한반도나 일본지역 등으로 장거리이동이 가능하므로, 광역적인 오염물로서의 역할이 기대된다. 이에 반해, 이들 SO₂의 이동경로에 해당하는 황해지역으로부터 자체적으로 발생하는 DMS는 화학적으로 불안정하기 때문에, 대기로 방출이 이루어지는 순간부터 수시간 또는 1~2일 내에 빠르게 산화반응에 의해 소멸된다. DMS의 산화가 진행되면, 그 부산물로 SO₂ 및 MSA (methane sulfonic acid)가 대략 유사한 비율로 생성된다 (Li and Barrie, 1993). 이와 같이, DMS의 생성과 소멸이 빠르게 순환하는 현상은, DMS가 국지적인 오염인자로서의 중요한 역할을 부여한다. 전급한 바와 같이 황의 순환현상이 지닌 복잡성 때문에, 인위적 기원의 SO₂와 자연적기원 (즉, DMS의 파괴산물)의 SO₂를 분리하는 것이 결코 용이한 일은 아니다 (Li and Barrie, 1993). 그러나, 자연환경으로부터 방출되는 DMS의 양을 정량화하는 것이 가능하기 때문에, DMS의 자료를 지속적으로 광범위하게 축적하는 것은 국지적 규모와 광역적규모의 오염현상을 간접적으로 구분짓기 위한 가장 기본적인 접근방법이라 할 수 있겠다. 따라서 이와 같은 방식의 활용은 복잡하게 얽히고 설킨 황의 순환을 이해하는데 있어 대단히 중요한 의미를 지닌다.

환원황화합물의 국지적발생과 광역적인 이동현상과의 관계를 규명하기 위한 기초적인 연구과제의 수행을 위해, 본연구가 기안되었다. 이러한 목적을 지닌 유사한 연구들과의 연계성을 지키기 위해, 공동으로 지정한 제

주도 고산지역의 관측점에서 1996년 12월 초 및 1997년 1월의 양대 측정기간 동안 집중적으로 DMS의 포집 및 분석을 시행하였다. 본 연구진은 상기 기간동안에 구한 자료를 바탕으로, DMS의 환경동태 및 방출량 등에 대한 분석을 행하였고, 그 결과를 아래에 밝히고자 한다.

2. 연구 및 실험방법

본 연구는 제주도의 북서쪽 해안지대에 위치한 고산지역의 관측점을 중심으로 1996년 12월 9일부터 17일까지의 9일 기간동안 (제 1차 집중실험기간) 그리고 1997년 1월 8일부터 21일까지의 14일 기간동안 (제 2차 집중실험기간) 2회에 걸쳐 실시되었다(그림 1 참조). 관측지점은 해안선으로부터 수 미터 떨어진 절벽부의 내측에 위치한 야외실험용 trailer에 설치되었는데, 이 곳은 제주고층기상관측대로부터 수십미터 떨어진 거리에 위치하고 있다. 실험이 이루어진 기간동안 관측된 기본적인 기상인자들은 각각의 집중실험기간별 뚜렷한 특징을 나타

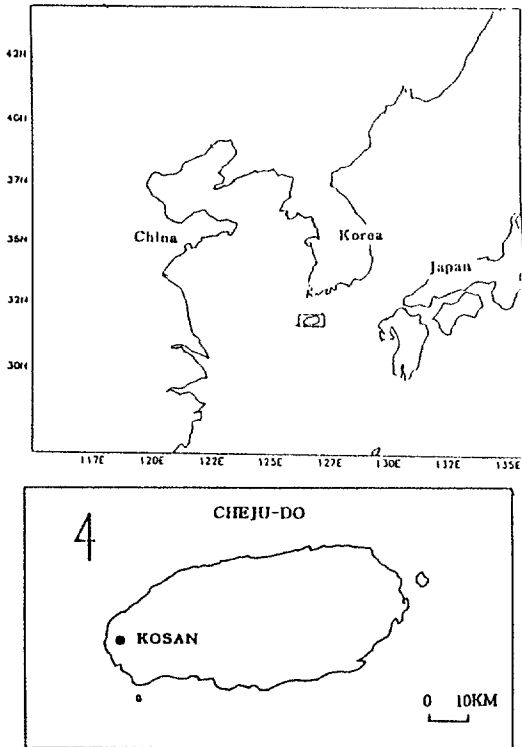


Fig. 1. The location of sampling station, Cheju Island in the southwest sea of Korean Peninsula.

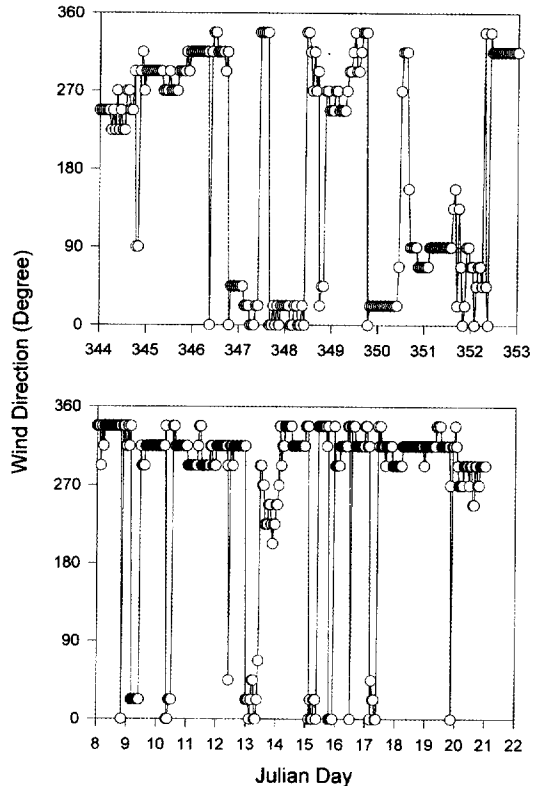


Fig. 2. Plot of wind direction during the two field campaigns.

내었다. 표 1에는 양대 집중측정기간 중에 관측된 기상 조건이 간략하게 요약되어 있는데, 이들 자료는 두 측정기간 중에 나타난 기상인자들의 특성을 잘 설명하고 있다. 같은 겨울기간이지만 96년의 12월에 비해 97년 1월의 경우, 풍속 및 상대습도는 각각 30 및 15% 정도 증가한 9.2 m sec^{-1} 과 65.5%대의 평균치를 보이지만 기온은 약 100% 가까이 감소한 6°C 대의 값이 관측되었다. 여타 기상인자들이 월별로 뚜렷한 차이를 나타내는데 반해, 풍향은 그림 2에 나타난 것처럼 양 집중측정기간동안 북동 및 북서쪽으로부터 집중되었다.

측정지점이 절벽상에 위치한다는 특수성 때문에, 본 연구는 수질보다 주로 대기시료의 채집 및 분석에 집중되었다. 그러나 대기 중 농도와와의 비교를 위해 비록 훨씬 낮은 빈도이기는 하지만, 수질시료의 채집도 드물게 이루어졌다(표 2). 대기시료는 원칙적으로 하루를 주기로 이루어지는 DMS의 순환을 관측하기 위해, 6시간의 간격으로 프로그래밍된 타이머를 이용하여 1일 또는 24

Table 1. A summary of DMS measurement data (December 1996~January 1997, Cheju Island, Korea).

	Windspeed (m sec ⁻¹)	Temperature (°C)	RH (%)	DMS (air) ^{a)} (pptv)	DMS (wt) (nmol l ⁻¹)
I. DMS data for the entire measurement periods (12/96-1/97)					
Mean±1SD	8.0±3.8(7.5) ^{b)}	8.3±3.36	61±12.3(62.8)	127±94(102)	4.4±5.2(2.6)
Range	2.0-22(N=88)	1.7-98(N=88)	24.7-98(N=88)	14-410(N=42)	0.3-19(N=11)
II. DMS data for the month of December 1996					
Mean±1SD	6.3±3.9(5.2)	11.6±2.0(11.2)	54.8±13.5(53.7)	177±119(146)	6.4±8.3(2.65)
Range	2.0-22(N=36)	8.3-17.4(N=36)	24.7-82(N=36)	45-410(N=16)	1.5-18.8(N=4)
III. DMS data for the month of January 1997					
Mean±1SD	9.2±3.3(9.1)	6.03±1.95(5.95)	65.5±9.2(65.8)	96±59(85)	3.3±2.5(2.6)
Range	3.3-15(N=52)	1.7-11.7(N=52)	41.3-97.5(N=52)	14-239(N=26)	0.25-7.2(N=7)

a) To derive statistically meaningful mean value of the DMS concentration, computations were made after excluding DMS values above mean+1SD.

b) Numbers in the parenthesis denote the median.

Table 2. A Comparison of DMS measurement data collected between daytime and nighttime periods^{a)}.

	Windspeed (m sec ⁻¹)	Temperature (°C)	RH (%)	DMS (air) (pptv)	DMS (wt) (nmol l ⁻¹)
I. DMS data for the daytime periods(December 1996)					
Mean±1SD	6.1±3.5(5.2) ^{b)}	12.5±2.0(12.5)	51.9±13(51.9)	200±149(166)	6.4±8.3(2.7)
Range	3.2-18.9(N=18)	9-17.4(N=18)	29.7-81.7(N=18)	59-410(N=4)	1.5-19(N=4)
II. DMS data for the nighttime periods(December 1996)					
Mean±1SD	6.4±4.4(5.3)	10.6±1.5(10.7)	57.7±13.8(57)	170±114(128)	-
Range	2.0-22(N=18)	8.3-14(N=18)	24.7-82(N=36)	45-364(N=12)	-
III. DMS data for the daytime periods(January 1997)					
Mean±1SD	9.0±3.5(9.0)	6.3±2.0(5.96)	65.1±9.9(63.8)	109±66(101)	3.3±2.5(2.6)
Range	3.5-15(N=26)	3.1-11.7(N=26)	41-82(N=26)	15-239(N=14)	0.3-7.2(N=7)
IV. DMS data for the nighttime periods(January 1997)					
Mean±1SD	9.3±3.1(9.4)	5.8±2.0(5.90)	66±8.6(66)	81.7±48.6(76)	-
Range	3.0-15(N=26)	1.7-10.2(N=26)	50.8(97.5(N=26)	14-166(N=12)	-

a) Comparison was made on datasets representing each monthly periods due to significant differences in their temporal distribution trends. Daytime datasets include measurements made during 0600-1200 and 1200-1800, while nighttime ones during 1800-2400 (or 0000) and 0000-0600.

b) Numbers in the parenthesis denote the median.

시간동안 4회씩 포집하였다. 대기 및 수질시료의 포집/분석에 관한 구체적인 과정은 이미 김기현 등(1996)에서 자세히 서술하였으므로, 본 논문에서는 새롭게 변형이 가해진 분석방법을 중심으로 간략한 설명을 추가하였다. 대기시료는 약 10미터 길이의 진공튜브와(trailer 내부에 설치된) 진공펌프를 이용하여, trailer로부터 약간 떨어진 지점에서 지표면과 약 2미터의 간격을 유지하며 포집하였다. 시료의 포집에 사용된 포집관은 외경 6

mm와 길이 12cm인 석영관의 중심에 1cm 정도의 길이로 흡착제, Molecular Sieve 5A (MS-5A: Supelco Inc., PA, USA)를 충전하고 양끝을 열처리된 glass wool로 고정시키는 방식으로 제작되었다. 진공튜브를 통해 trailer 내외부를 연결하는 포집 시스템은, 공기가 유입되는 진공튜브의 끝부분에 전극한 포집유리관을 연결하여 포집기간동안 약 350 ml min⁻¹의 유속을 유지하였다(본 실험에서는 과거 김기현 등(1996)에서

사용한 포집유속보다 약 4배 가까이 높은 유속을 적용하였다. 이러한 변화는 blank에 대비한 sample 중의 DMS 검출량을 최대한 높여주므로써, 실험수치의 정밀도를 높이기 위한 배려에 따른 결정이었다.). 참고로 대기시료의 포집과정을 최대한 단순화하기 위해, 특별히 가스상과 입자상의 분리를 고려해주지는 않았다(실상 대부분의 DMS가 짧은 대기체류시간 동안 가스상으로 존재하기 때문에 고체·가스상의 분리는 큰 의미가 없다.).

포집된 시료들은 실험실로 가져와서 포집시점으로부터 2주 정도의 기간이 경과하기 전에 분석하였다(참고로 흡착이 이루어진 포집제는 암냉한 조건에서 보관이 될 경우, 최소 일개월 이상의 기간동안 DMS의 유실이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.). DMS의 분석은 300°C로 포집관을 가열할 수 있는 열탈착기가 장착된 gas chromatography-photoionization detector (GC/PID) 시스템을 이용하여 분석하였다. 비록 전반적인 분석과정 및 방법 등이 과거의 연구와 유사하지만, DMS의 탈착 및 GC로의 유입과정에서 새로운 변형이 시도되었다. 흡착제로 사용된 MS-5A는 DMS의 포집시 과도한 수분을 흡수하므로, 이러한 수분이 GC로 곧바로 유입되는 것을 막기 위해 MS-5A에 포집된 DMS를 또 다른 흡착제의 일종인 Carbotrap 300 (Supelco Inc., PA, USA)에 흡착시킨 다음, 이를 다시 GC/PID 시스템으로 분석하였다.

시료의 정량에는 일정 온도 및 유속에서 일정량의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation cell이 사용되었다(VICI Metronics, Inc., Calif., USA). 분석에 사용된 GC/PID 시스템은 대개 1 ng DMS의 검출한계치를 나타낸다. 그리고 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, 분석에 이용된 GC/PID 시스템은 약 4%대의 정밀도 (precision)를 유지하는 것으로 밝혀진 바 있다(김기현 등, 1996). 대기 중에 산재한 강산화성 래디컬들에 의해 DMS의 산화가 유도되는 것을 억제키 위해, 구미외국에서 행해진 DMS의 연구분석들은 산화성래디컬을 제거하는 filtering 시스템을 운용하는 것으로 알려져 있다(Andreae *et al.*, 1994). 그러나 본 연구에서는 포집시스템의 운용을 최대한 단순화시키기 위해, 산화제의 제거에 대한 방안이 충분히 고려되지 않았다. 따라서 대기 중의 DMS 농도는 실제값보다 약 수% 정도 낮게 평가 받을 가능성도 배제할 수

없다.

3. 결과 및 토론

3.1 대기 및 수질 중 DMS의 농도분포

1996년 12월 및 1997년 1월의 양대 실험기간동안 분석된 대기 중의 DMS 농도가 그림 3과 표 1에 나타나 있다. 전체 기간 동안 대기 중 DMS의 농도가 47회 그리고 수질 중의 농도가 11회 측정되었다. 수질 중의 DMS 농도는 전급한 바와 같이 관측지점의 특수성으로 인해, 간헐적으로 분석이 이루어졌다. 그러나(아래에 자세히 설명한 바와 같이) 대기 중의 DMS 농도가 뚜렷

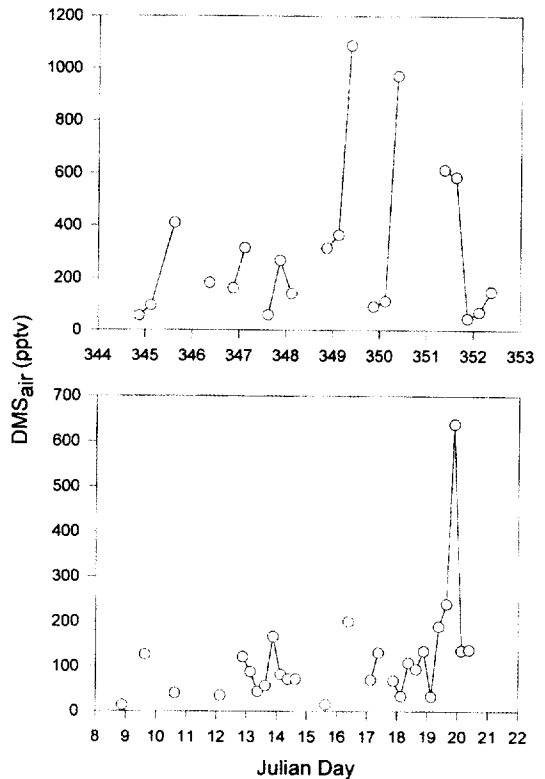


Fig. 3. Temporal variabilities in the DMS distributions observed during the two field campaigns: December 1996 (upper) and January 1997 (lower). For reference, the 344th and 8th Julian days in the upper and lower Figures correspond to the 9th of December and the 8th of January. DMS values with outlying trends (i.e., ones exceeding 430 pptv) were also included for comparison.

한 시간적 분포특성을 나타내듯이, 수질 중의 분포도 유사한 경향을 보여주었다. 대기 중의 DMS 농도는 전체 실험기간중 약 14에서 1,088 pptv의 대단히 넓은 범위 내에서 관측되었다(평균과 표준편차는 197 ± 232 pptv: $N=47$). 수치상으로 단순하게 비교했을 때, 제주지역의 DMS 농도는 과거 1996년 1월의 기간 중에 마산만 지역에서 측정된 농도보다 평균치로는 3배 정도 감소하였다. 그리고 50% 정도 증가한 최소값과 75% 감소한 최대값을 취하고 있어, 상대적으로 농도분포가 균질하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 그림 3에 나타난 시간대에 따른 농도분포의 변화를 보면, 일부 데이터는 전체의 경향과 상이하게 극단적인 농도값을 취하고 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 전체 자료의 해석에 있어, 농도분포가 몇몇 극단적인 데이터들에 의해 편향적으로 해석될 소지가 존재한다. 이를 방지 또는 억제하기 위해, Saltzman and Cooper (1988)가 과거 DMS 자료의 해석과정에서 실시했던 것 처럼 평균값에서 1 σ 를 초과하는 값(430 pptv)은 outlier로 간주하고 데이터분포에 대한 통계를 재시행해주었다(표 1). 이런 과정을 통해, 1차 측정기간 중 12월 14일(cf. 349th Julian day)에서 12월 16일의 3일 기간동안 4회 그리고 2차 측정기간 중에는 1월 19일에 한번 - 총 5회에 걸쳐 600 pptv를 초과하는 높은 DMS 농도값들은 제외되었다. 한 가지 특이한 사실은 1월중 한번 발생한 높은 농도를 제외하면, 모두 낮시간대(0600~1200 혹은 1200~1800)라는 공통점을 지닌다.

3.2 대기 중 DMS의 시간적 변화양상

표 1에 재취합-정리된 자료를 보면, DMS의 농도분포가 시간적 또는 계절적요인에 의해 민감하게 변할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 자료의 screening을 통해, 전체 측정기간 중의 평균농도 및 표준편차가 127 ± 94 pptv ($N=42$)로 나타나지만, 월별로 자료를 분리했을 때는 96/12월의 경우 177 ± 119 pptv ($N=16$) 그리고 97/1월의 경우 96 ± 59 pptv ($N=26$)로 약 2배에 가까운 농도차가 있다는 것을 알 수 있다. 동시에 관측된 환경인자들과 비교하면, 이러한 차이점의 주동인(major driving force)이 기온이라는 것을 쉽게 알 수 있다. 전급한 바와 마찬가지로 다른 변수들이 1개월의 기간동안 15~30%대의 변화를 일으키는 반면, 온도의 경우 11.6에서 6°C로 두배 가까운 감소가 일어났다는 것은 유의할만 하다. DMS의 생성이 기본적으로 생물활동에 의한 것이므로(Andreae, 1990), 다른 변수들에 비해 극단적인 감소를 나타낸 기온의 경우, 생물활동의

위축 또는 그에 따른 DMS 농도의 급감을 초래하는데 결정적인 작용을 하였으리라는 것을 짐작할 수 있다.

비록 2개월여의 짧은 기간이지만 급격한 온도의 감소와 DMS의 농도변화양태가 계절적변화의 특성을 어느 정도 반영하고 있다. 이와 유사하게 하루를 기준으로 DMS의 농도가 어떻게 변화하였는지를 확인하는 것도 중요한 의미를 지닐 것이다. 이러한 비교를 위해 DMS의 포집이 이루어진 간격을 기준으로 하루를 4개의 시간대로 분리하고, 동일 시간대에 포집된 자료를 모아서 데이터그룹들 간의 분포특성을 비교하는 것이 우선적으로 고려될 수 있을 것이다. 그러나 12월과 1월 사이의 농도분포에 현격한 차이가 있다는 점과 또한 전체적인 데이터 수의 부족하다는 점 등을 감안하여, 각각의 월별 데이터군을 단순히 낮(0600~1200과 1200~1800)과 밤(1800~2400과 0000~0600)의 시간대로 분리하였다. 표 2에 나타난 계산의 결과를 보면, 월별 시간대의 농도차는 12월과 1월에 각각 17 및 34% 만큼 주간대의 농도가 야간대의 농도보다 높게 나타나고 있다. 참고로 이와 같은 농도차이가 얼마만큼 통계적 의미를 갖는지의 검정결과가 표 3에 제시되어 있다. 표 3에 따르면 97/1월 기간 중에 발견된 주야간의 농도차는 통계적으로도 그 차이가 뚜렷하지만, 96/12월의 경우 외형적인 차이에도 불구하고 그 의미가 미미한 것으로 나타났다.

본 연구에서 발견된 주간 및 야간대 사이의 변화양상은, 이러한 차이를 발견하기가 어려웠던 마산만지역의 자료와는 상당히 대조적이다. 그러나 무엇보다 흥미로운 사실은, 이러한 분포특성은 외국문헌에서 흔히 발견되는 주야간의 변화양상과는 정반대라는 점을 들 수 있겠다(김기현 등, 1996). Cooper and Saltzman (1991)은 생물의 활동이 약하고 인위적오염원의 영향을 받지 않은 원해성(offshore) 공기과 중의 DMS 일주기를 분석하였는데, 이를 통해 다음과 같은 결론을 내리고 있다. 밤시간대에 비해 낮시간대에 낮은 농도가 발견되는 것은 낮시간대에 주로 OH 라디칼과의 광산화(photooxidation) 반응 등을 통해 DMS가 파괴되지만, 밤시간대의 파괴기작(DMS와 NO₃ 라디칼의 반응)의 효율이 이에 따르지 못하는데 따른 결과로 차이를 해석하였다. 이에 반해, 본 연구의 상반된 결과는 다음과 같은 원인에 기인한 것으로 추정된다. DMS의 생성은 생물적요인에 좌우되므로 생물활동이 활발한 연안역에서는 원해에 비해 낮과 밤시간대의 생성효율이 뚜렷한 차이를 나타낼 것이다. 따라서 생성기작의 효율차가 소멸기작의 효율차를 능가한다면, 주야간의 분포양상은 자연스러운 것이다. 그러나 아직까지 주야순환에 대한 대부분의 연구

Table 3. Results of a Z-statistics test on comparative datasets (Refer to Tables 1 and 2).

	Windspeed (m sec ⁻¹)	Temperature (°C)	RH (%)	DMS (air) (pptv)	DMS (wt) (nmol l ⁻¹)
I. Between the two month periods(December 1996 and January 1997)					
Z-value	-3.6481	12.9851	-4.1572	2.537	0.7281
P ^a	0.0003	<0.0001	<0.0001	0.0112	0.4666
II. Between daytime and nighttime datasets of December 1996					
Z-value	0.2264	-3.2448	1.2993	-0.3683	-
P	0.8209	0.0012	0.1938	0.7126	-
III. Between daytime and nighttime datasets of January 1997					
Z-value	0.3272	-0.8299	0.3889	-1.1935	-
P	0.7435	0.4066	0.6973	0.2327	-

^adenotes the results of z-statistics test to distinguish the differences between the two data groups. The P values represent the probability the two data groups compared are not statistically different. (As the P value approaches zero, difference between the data groups becomes more significant.)

사례가 연안역보다 원해성 공기에 집중하고 있어 이와 같은 원인분석을 실제로 발견하기는 어렵다.

3.3 환경인자와 DMS의 농도

DMS의 분포와 주변환경 변수들 간의 상관성을 파악하는 것은 DMS의 대기화학적 거동을 이해하는데 대단히 중요한 단서로 활용될 수 있다. 이러한 목적으로 전체 데이터를 이용하여, 개개 변수들 간의 상관성을 일차적으로 확인하였다. 그리고, 이차적으로 양대 집중측정 기간 중에 데이터의 성격이 뚜렷하게 구분되었다는 점에 착안하여, 각각의 월별자료군에 대해 개별적인 상관성검정을 실시하였다. 그렇지만 이러한 분석은 측정된 변수들이 제한적이어서, 주로 대기 중의 DMS 농도가 풍속, 기온, 상대습도와 같은 변수들과의 어떠한 관계를 갖고 있는가를 찾는 데 집중하였다. 분석결과를 보면, 마산만에서도 경험하였다시피, 강한 상관관계의 성립은 드물게 발견되었다. 비교적 강한 상관관계의 존재는 다음의 세 가지 경우로부터 확인할 수 있었다. 첫째, 96년의 자료군으로부터 DMS와 유속간에 강한 상관관계가 존재한다는 것을 발견할 수 있었다($r=0.4246$, $N=16$, $P<0.20$). 두 변수에 모두 로그를 취하였을 때, 이러한 상관성의 세기가 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다($r=0.5326$, $N=16$, $P<0.05$: 그림 4). 둘째로는 이와 유사하게 1997년의 자료에서도 DMS와 상대습도 간에 비교적 강한 log-log성 상관관계가 확인되었다($r=0.3781$, $N=26$, $P<0.10$). 셋째로는, 1996년과 1997년을 합한 전체 데이터군으로부터 온도와 DMS의 상관성을($r=0.2912$, $N=42$, $P<0.10$) 확인할 수

있었다.

자료의 제한성 때문에 상관성을 일관적으로 확인하기는 어려웠지만, 강한 상관성의 존재는 DMS의 환경거동을 설명하는 주요한 단서로 활용될 수 있다. 예를 들어, 유속의 증대가 대기 중 DMS의 농도와 정상관관계(positive correlation)를 유지하는 것은 다음과 같은 관점에서 해석이 가능할 것이다. 유속의 증가는 일차적으로 해수면으로부터 대기로 방출되는 DMS의 양을 증가시킬 것이다. 방출되는 DMS의 양이 증가하면, 대기 중에서 발견되는 DMS의 양도 증가할 것이다. 비록 간접적인 경로이기는 하지만, Andreae *et al.*(1994)는 유속과

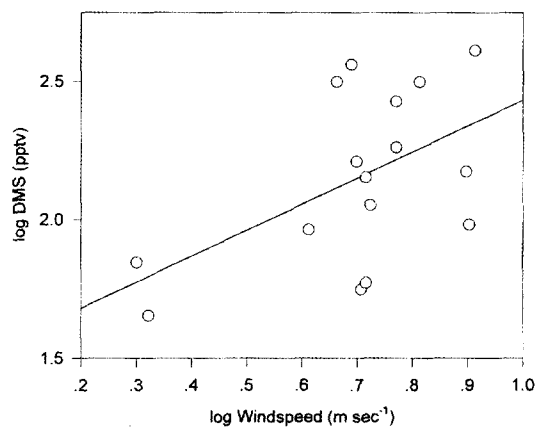


Fig. 4. Results of a correlation test between atmospheric DMS concentration and the windspeed using the data acquired during the December 1996 campaign.

flux 그리고 flux와 대기 중의 농도 간에 강한 상관관계가 형성된다는 사실을 발표한 바 있다. 그리고 흔히 잘 지적되는 사항이지만, 상대습도와 DMS의 상관성은 이들의 직접적인 관계라기 보다는 온도와의 관계에서 파생된 간접적인 상관관계로 추정된다(Kim *et al.*, 1995). 상관성의 존재가 드물게 확인되었지만, 한 가지 뚜렷한 의문점은 기온과 DMS의 농도 간에 존재하는 상관성이 다른 변수들의 경우보다 별로 명확하지 않다는 점이다. 위에서 월별 데이터들의 평균치를 비교한 결과에서(96/12월 대 97/1월), DMS와 온도가 모두 파격적인 변화를 겪었다는 점을 감안하면, 이러한 결과는 상당히 의외적이라 할 수 있다. 상대적으로 온도와의 상관성이 일반적인 수준에 머무르고 있다는 사실은 제주지역의 DMS 농도가 직접적인 방식이 아니라 더욱 복잡한 방식으로 기온의 영향을 받고 있다는 점을 시사하는 듯 하다.

3.4 수지균형 모델링을 통한 DMS 방출량의 계산

DMS의 해수면-대기간의 교환율(sea-to-air exchange rate) 또는 flux의 계산은 여러 가지 방식에 의해 시도될 수 있다. 가장 단순한 방법은 동시시간에 측정된 수질 및 대기 중의 DMS 농도치와 평형상태를 고려하여 농도구배를 계산해주고, 이 수치에 대해 해수-대기 간의 전달계수(piston velocity or transfer coefficient)를 곱해주므로써 flux를 구하는 방식이다. 이미 이와 같은 방식은 김기현 등(1996)에 의해 마산만의 DMS 자료해석에 적용된 바 있다. 그러나 본 연구의 경우, 수질자료의 절대적인 빈곤으로 인해 이와 같은 방법의 적용에 제한이 따른다. 이러한 점을 감안하여, 본 연구에서는 Wylie and de Mora(1996)의 물질수지 균형을 고려한 모델링을 이용하여 DMS flux의 계산을 시도하였다. 이러한 모델링의 적용을 위해, 다음과 같은 3가지의 가정을 전제하였다. 첫째, 제주해역상에는 수직방향으로 대기의 혼합이 잘 이루어져 있고, 약 1km의 높이로 해양경계면(marine boundary layer: MBL)이 존재한다(Nguyen *et al.*, 1990; Toon *et al.*, 1987). 둘째로, MBL내부에서 DMS가 제거되는 현상은(아래에 설명할) 세가지 종류의 화학적반응과 MBL로 유입된 DMS가 상층의 자유대류권(free troposphere: FT)으로 새어나가는 물리적 유실현상에 따른 것으로 가정한다. 셋째, 바로 언급한 모든 종류의 DMS 소멸기작(sink mechanism)은 MBL내에서 이루어지는 DMS의 생성기작(source mechanism)과 정상상태(steady-state condition)를 유지한다는 것이

다.

위의 2번째 전제조건을 구성하는 3종류의 화학적 반응에는 (1) DMS로부터 OH의 탈취반응(OH abstraction reaction), (2) DMS에 대한 OH의 첨가반응(OH addition reaction), (3) NO₃ 래디칼에 의한 DMS의 산화반응 등을 들 수 있다. 그리고 물리적 유실은 300 m day⁻¹의 속도로 일어난다고 가정할 수 있다(Ferek *et al.*, 1986). 세가지 화학반응을 계산하기 위해서는 다음의 농도조건 및 반응상수가 필요하다. 가장 우선적으로 한반도의 황해지역을 대표하는 DMS의 농도값을 정의해주는 것이 중요하다. 이를 위해, 상온의 조건이 유지된 12월의 DMS 자료에서 medium값인 146 pptv를 DMS의 대표농도로 가정하였다. OH 및 NO₃ 래디칼의 농도는 Koga and Tanaka(1993)와 Noxon *et al.*(1983)의 연구결과를 이용하면, 1.63 × 10⁶ molecules cm⁻³와 0.3 pptv를 사용할 수 있다. Chatfield and Crutzen(1990)으로부터, 다음의 관련 반응상수를 사용할 수 있다.

$$k(\text{OH abs})=4.20 \times 10^{12} \text{ molecules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{OH add})=4.80 \times 10^{12} \text{ molecules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{NO}_3 \text{ ox})=9.90 \times 10^{13} \text{ molecules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

위의 농도 및 상수를 이용하면, 화학적 유실율과 균형을 맞추기 위해서는 약 74.5 mg S m⁻² yr⁻¹의 flux가 필요하다. 추가적으로 MBL에서 FT로 빠져나가는 부분을 고려하면 총 76.8 mg S m⁻² yr⁻¹의 flux가 해수면으로부터 MBL로 방출되어야 할 것이다. 따라서 중국 등지에서 날아오는 인위적오염물의 물량에 대비해, 이들 물질의 이동경로상에서 자체적으로 발생하는 황화합물의 양은 다음과 같은 전제하에서 추정할 수 있다. 이동경로에 해당하는, 제주도지역 북측의 황해유역 면적이 대략 2.3 × 10⁵ km²라면, 이 곳에서 방출되는 황의 총량은 연간 약 18 Gg S (Gg=10⁹g)에 해당한다. 이러한 계산의 불확실성이 약 2배 정도라고 감안하면(Kim and Andreae, 1987), 황해지역으로부터 자체적으로 발생하는 황의 양은 연간 약 9~36 Gg에 달할 것이다

4. 결 론

막대한 양의 DMS가 플랑크톤과 같은 해양생물의 활동으로 생성된다. 해수상의 과포화상태 또는 해수면-대기간에 형성되는 강한 농도구배 - 이와 같은 요소들은, DMS가 해수면에서부터 상층의 대기를 향해 지속적인

방출이 일어나도록 작용하는 원동력이다. 여러 가지 물리적 또는 생지화학적 요인에 의해 대기로 진입하는 DMS는 그 양적 또는 질적인 규모에서 이산화황으로 대표되는 인위적인 황의 생성과 더불어, 황의 대기순환을 구성짓는 가장 중요한 변수로 작용한다. 따라서 DMS 순환의 세기에 대한 정량적인 접근은 황과 같은 오염인자의 수치출납을 고려함에 있어 우선적으로 고려되어야 할 전제 사항이다.

본 연구에서는 제주도 고산지역을 중심으로 1996년 12월과 1997년 1월 각각 2회의 집중측정기간을 설정하고 그 기간동안 DMS의 시간적 변화추이를 면밀하게 파악하였다. 이러한 자료를 바탕으로 DMS의 생지화학적 순환현상에 대한 기본적인 측면을 해석하였다. 추가로 이들 자료를 수치균형모델링에 응용하여, 약 9~36 Gg S yr⁻¹ (Gg=10⁹g)의 황이 한반도의 남서해지역으로부터 방출될 수 있다는 결론에 도달하였다. 인위적방출원에 의한 오염물의 방출은 궁극적으로 자연적방출원의 방출량에까지 영향을 미치게 된다는 점을 감안하면, 자연적방출원에 대한 연구는 황과 같은 대기오염물의 방출을 총체적으로 제어하기 위한 기본적인 정보로서 대단히 중요한 의미를 지닌다.

감사의 글

연구기간동안 도움을 주신 건국대학교 환경공학과와 김희강 교수님, 동대학원의 여현구군, 또한 KIST의 이종훈군에게 깊은 감사드립니다. 시료포집과 분석과정에서 헌신적인 지원을 아끼지 않은 상지대학교 환경공학과 의 이관희군, 제주대학교 해양환경공학과 의 전기현군 그리고 기상관측자료를 제공해주신 제주고층기상관측대의 대장님을 비롯한 crew 일동에게도 감사드립니다. 마지막으로 본 연구를 지원해주신 국립환경연구원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김기현, 오재룡, 강성현, 이수형, 이강웅(1996) 해수 및 대기 중 DMS의 분석: 마산만을 중심으로, 한국대기보전학회지, 12(4), 495-504.
 Andreae, M.O.(1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, Mar. Chem. 30, 1-29.
 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), 22, 819-22, 829.
 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.
 Chatfield, R.B. and P.J. Crutzen (1990) Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry, J. Geophys. Res. 95, 22, 319-22, 341.
 Cooper D.J. and E.S. Saltzman (1991) Measurements of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide in the western Atlantic boundary layer, J. Atmos. Chem., 12, 153-168.
 Ferek, R.J., R.B. Chatfield, and M.O. Andreae (1986) Vertical distribution of dimethyl sulfide in the marine atmosphere, Nature, 320(6062), 514-516.
 Kanda, K. and K. Minami (1991) Measurements of dimethyl sulfide (DMS) emission from lysimeter paddy fields, Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 62, 35-40.
 Kanda, K. and H. Tsuruta (1995) Emissions of sulfur gases from various types of terrestrial higher plants, Soil Sci. Plant Nutr., 41(2), 321-328.
 Kanda, K., H. Tsuruta, and K. Minami (1992) Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide from paddy fields, Soil Sci. Plant Nutr., 38, 709-716.
 Kim, K.H., S.E. Lindberg, and T.P. Meyers (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee, Atmospheric Environment 29(2), 267-282.
 Koga, N. and H. Tanaka (1993) Numerical study of the oxidation process of dimethylsulfide in the marine atmosphere, J. Atmos. Chem., 17, 201-228.
 Li, S.M. and L.A. Barrie (1993) Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere: 1.

- Contributions to total sulfate, *J. Geophys. Res.*, 98, 20, 613-20, 622.
- Nguyen, B.C., N. Mihalopoulos, and S. Belviso (1990) Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 11, 123-141.
- Noxon, J.F., C. Bergeret, and C. Lambert (1983) NO_3 and NO_2 in the mid-Pacific troposphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 11, 017-11, 021.
- Saltzman, E.S. and D.J. Cooper (1988) Shipboard measurements of atmospheric dimethyl sulfide and hydrogen sulfide in the Caribbean and Gulf of Mexico, *J. Atmos. Chem.*, 6, 191-209.
- Toon, O.B., J.F. Kasting, R.P. Turco, and M. S. Liu (1987) The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 943-963.
- Uzuka, N., S. Watanabe, and S. Tsunogai (1996) Dimethylsulfide in coastal zone of the East China Sea, *J. Oceanogr.*, 52, 313-321.
- Wylie, D.J. and S.J. de Mora (1996) Atmospheric dimethylsulfide and sulfur species in aerosol and rainwater at a coastal site in New Zealand, *J. Geophys. Res.*, 101, 21, 041-21, 049.