

서해지역을 중심으로 한 자연적 황화합물의 배출과 순환에 대한 연구

김기현 · 이강웅*

상지대학교 환경과학기술연구소
*한국의국어대학교 환경학과

Emissions of Sulfur Compounds and The Significance of Their Cycling in the Western Korea Sea

Ki Hyun Kim and Gangwoong Lee*

Institute of Environmental Science and Technology, Sang Ji University

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

ABSTRACT

The concentrations of atmospheric dimethylsulfide (DMS) and the relevant environmental parameters were measured as part of the 3rd year project (August 1997~July 1998) to investigate the long range transport of atmospheric pollutants (LRTAP) between China and Korea. The main purpose of this study was to derive the contribution of natural sulfur emissions (represented by oceanic DMS fluxes) in estimating the total budgets of sulfur transported across the Yellow Sea. To this end, DMS concentrations were determined from the two western coastal monitoring sites (Cheju and Kang Hwa islands) during three field intensive experiments covering fall, winter, and spring seasons. From these series of experiments, we found that DMS concentrations of Cheju and Kang Hwa were averaged at 74 ± 49.5 (range: 19~282 pptv (N=81)) and 63.7 ± 35.1 (range: 25.8~131 pptv (N=19)), respectively. By combining these 3rd year data with those measured previously from the 2nd year, we were able to derive some general pictures of seasonal distribution patterns of DMS. Although DMS data were difficult to derive relationships with other parameters determined simultaneously, they were rarely exhibiting good correlations with temperature or wind speed. The oceanic flux of DMS for the western coastal regions of Korea, when estimated based on our data from two islands, was found on the range of 8.8~12.2 GgS/yr. By considering the relationship between DMS and non-seasalt sulfate, we could also provide rough estimate of relative significance of natural emissions of sulfur. If oceanic DMS emitted from those regions is entirely converted to sulfate, it could represent 10 to 25% of total sulfur budgets in the western Sea of Korea.

Keywords : Dimethylsulfide(DMS), Emission, Oceanic, Non-seasalt, Sulfate, Global cycling

I. 서 론

자연적인 배출원으로 대표되는 해양환경계에서 상층대기로 배출되는 환원황 화합물의 대기화학은 지구적 규모로 진행되는 황화합물의 순환현상을 연구하는데 있어 중요한 의미를 지니고 있다. 황화합물의 발생, 배출, 파괴 등으로 요약되는 일련의 순환 과정은 산업시설과 같은 인위적 오염원의 영향이 배제된 환경권에서도 입자상물질의 생성을 촉진할 수

있다는 점으로 인해 많은 과학자들의 주목을 받고 있다. 특히 이러한 작용이 지구의 기후현상에 중요한 영향력을 행사할 수 있다는 사실이 제안되었고 (Charlson *et al.*, 1987), 그에 대한 인식이 점차 확대되고 있는 실정이다.

국내에서도 근래에는 환원황화합물의 대기환경계 순환작용이 갖는 환경학적 의미에 대한 인식이 확산되고 있는 추세이다. 최근에는 이들 화합물을 대표하는 DMS 등에 대한 연구가 수 차례 시도되고 있는

실정이다. 본 연구진은 환원황화합물의 환경학적 중요성에 대한 인식을 바탕으로, 이들에 대한 데이터 베이스의 확대를 위해 1995년부터 마산만을 위시한 동해안지역을 중심으로 초보적인 연구활동을 시작하였다(김기현 등, 1996). 서해안지역에서는 국립환경연구원이 주관하는 “오염물질의 장거리이동” 연구과제 2차년 사업(1996. 9~1997. 5)의 세부과제로 “DMS의 분포 및 배출량의 산정”을 목적으로 한 연구가 최초로 시도되었다(김기현 등, 1997; 김 & 이, 1998). 본문의 중심소재가 될 연구의 3차년(1997. 8~1998. 7) 기간 동안에는 2개의 관측점(제주 및 강화)을 중심으로 1997년 9/10월(3차년 1차), 1997년 12월(3차년 2차), 1998년 4월(3차년 3차)을 포함하는 3차례의 집중측정기간 동안 DMS의 측정이 이루어졌다.(강화지역은 1, 2차만 시도됨.) 그리고 이에 덧붙여 DMS의 산화작용에 의해 파생하는 주요 산화성 물질인 MSA, 기타 유기성이온, 주요 무기성이온 등에 대한 채취 및 분석을 새로이 시작하였다. 본문에서는 3차년의 기간동안 3차례에 걸쳐 실시한 현장연구결과를 바탕으로, DMS의 환경동태 및 배출량 그리고 그 파생물들의 환경거동에 대한 해석을 시행하였고, 결과를 아래에 제시하였다.

II. 연구 및 실험방법

1. 측정개요

본 연구에서는 제주와 강화를 포함하는 두 개의 측정점에서 측정이 이루어졌다. 그런데 연구의 주안점을 제주지역에서 발생하는 DMS의 계절적 배출양상을 파악하는데 두었기 때문에, 연구결과를 제주도의 북서쪽 해안지대에 위치한 고산지역에서 3차례의 집중측정기간 동안 측정한 자료를 중심으로 하고 강화지역의 자료를 비교하는 형식으로 기술하였다. 대기 중 DMS와 파생산물의 분석에 필요한 이온성분 시료의 채취는 해안선으로부터 수 미터 떨어진 절벽부의 내측의 field 실험용 trailer에서 그리고 수질시료의 채취는 절벽아래의 해변가에서 각각 이루어졌다. 본 연구에서도 2차년도와 마찬가지로 측정지점이 절벽상에 위치한다는 특수성 때문에, 수질보다 주로 대기 중 DMS 시료의 채집 및 분석에 치중하였다. 그러나 대기 중 DMS 농도와와의 비교를 위해 수질시료의 채취 및 분석도 드물게 이루어졌다. 원칙적으로 하루를 주기로 이루어지는 DMS의 순환을 관측하기 위해, 대기시료는 대략 6~8시간의 간격으

로 프로그래밍된 타이머를 이용하여 1일 또는 24시간동안 3~4회씩 채취하였다.

2. 대기시료의 채취 및 분석

시료의 채취 및 분석은 김기현 등(1996, 1997)의 방법을 원용하였다. DMS 시료의 채취는 흡착관이 부착된 약 10미터 길이의 진공튜브와 진공펌프로 지표면과 약 2미터의 간격을 유지하며 약 $350 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 유속으로 채취하였다. 시료 채취에 사용된 흡착관은 외경 6 mm와 길이 12 cm인 석영관의 중심에 1 cm 정도의 길이로 흡착제, Molecular Sieve 5A(MS-5A: Supelco Inc., PA, USA)를 충전하고 양끝을 glass wool로 고정하였다. 채취된 시료들은 2주 정도의 기간이 경과하기 전에 실험실로 가져와서 분석하였다.

DMS의 검출은 FPD가 장착된 Varian Star 3600 CX(또는 SRI GC model)을 사용하였다. 본 기기는 미량 대기시료의 분석에 적합하도록, 기기의 캐리어 가스라인에서 시료의 유입부(injector lining system)를 별도의 6-way rotary valve로 연결하고, GC로부터 독립된 열탈착시스템을 연결하였다. 시료의 분석은 이미 언급한 바와 같이 시료가 채취된 채취관을 6-way valve를 통해 GC 라인 상에서 열탈착한 후 분석하였다.

시료분석중 GC/FPD 시스템에는 질소(carrier gas: 순도 99.999%), 수소, 공기를 각각 25, 140, 250 (80/170) ml/min의 유속으로 공급되었다. DMS의 분리에는 1/8인치 외경에 2 m 길이의 10% OV 101 CWHP 80/100 mesh 칼럼이 활용되었다. 칼럼, 주입부, 검출부의 온도는 40, 150, 250°C로 유지하였을 때, 열탈착에 의해 시료가 주입되면, 약 2.5분대에서 DMS의 피크가 검출되었다.

3. 시료의 정량관련 변수: 검출한계와 정밀도

시료의 정량에는 일정 온도 및 유속에서 일정량의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation cell을 사용하였다(VICI Metronics, Inc., Calif., USA). 본 연구에 사용된 GC/FPD시스템은 DMS 양을 기준으로 대개 1 ng의 검출한계치를 보였다. 대기시료의 분석 시 검출한계는 공기의 양을 감안할 경우, 실제 작업 시(working detection limits) 약 15 pptv(parts-per-trillion by volume)정도가 된다(참고로 물의 경우, 0.2 nmol l^{-1} (혹은 nM)). 시료분석의 상대적인 정밀도를 밝히기 위해, 분석된 농도자료의 반복재현성(reproducibility)을 점검하면, 분석에 이용된 GC/

FPD 시스템은 약 4~8%대의 정밀도(precision)를 유지하는 것으로 밝혀졌다.

4. 기상

기상자료의 해석은 시료채취지점이 제주고층기상

Table 1. A statistical summary of meteorological data measured during the three field measurement periods

Parameter unit	Windspeed m/sec	Temperature °C	RH %	Rainfall mm	Irradiance MJ/m ²
		(a) 1st exps. (Sept./Oct. 1997)			
Mean±SD	7.01±3.59	20.14±2.02	68.3±13.7	11.0±13.0	98.4±83.6
Range (N)	0~14.3(280)	15.5~25.9(99)	40~98(99)	1~44(11)	0~306(153)
		(b) 2nd exps. (Dec. 1997)			
Mean±SD	7.51±3.83	9.92±3.08	60.0±25.2	12.2±13.8	52.2±58.2
Range (N)	1.5~16.3(256)	3.9~15.6(85)	4.9~94(85)	2~45(9)	1~259(101)
		(c) 3rd exps. (Apr. 1998)			
Mean±SD	6.41±4.01	16.78±2.84	87.2±9.62	2.5±1.7	121±110
Range (N)	0~18.3(200)	10.6~21.2(66)	59~96(66)	1~6(20)	0~346(108)
		(d) All three experiments			
Mean±SD	7.02±3.81	15.78±5.15	70.5±20.7	7.03±10.3	92.3±90.4
Range (N)	0~18.3(736)	3.9~25.9(250)	4.9~98(250)	1~45(40)	0~346(362)

*Each individual dataset used for the computation are measured basically at an hourly interval.

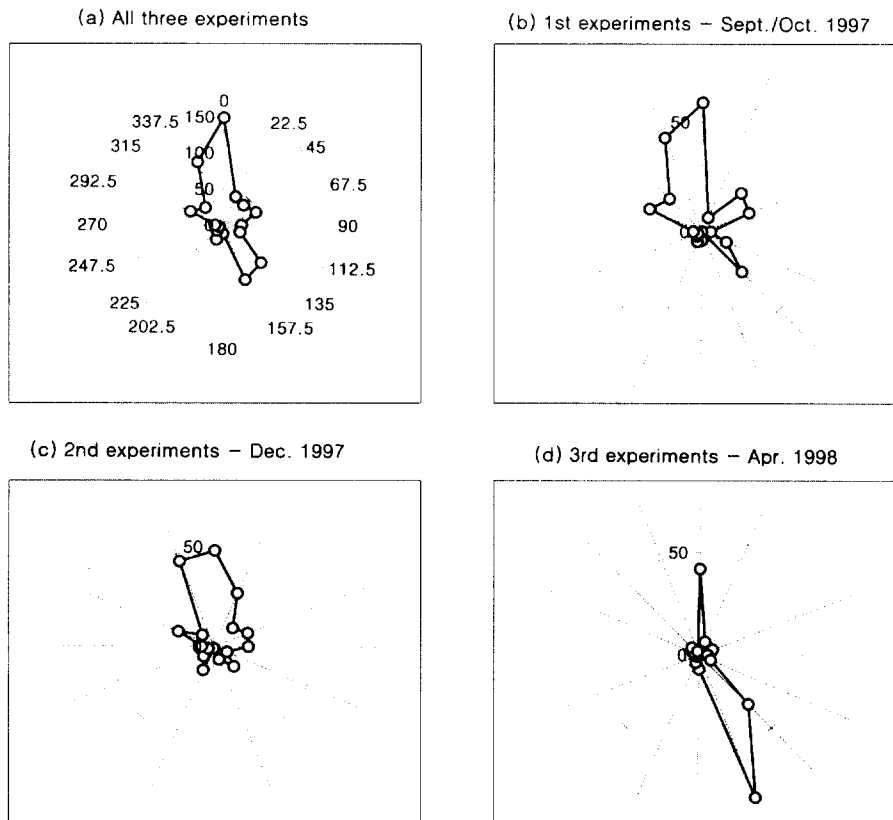


Fig. 1. Frequency distribution of wind rise during three field measurements: (a) all data, (b) 1st experiments (Sept./Oct. 1997), (c) 2nd exps. (Dec. 1997) and (d) 3rd exps. (Apr. 1998).

관측대에 인접하므로 관측대의 자료를 곧바로 활용하였다. 실험기간 중 측정된 풍속, 풍향, 기온, 상대습도와 같은 기본적인 기상인자의 변화양태가 표 1과 그림 1에 각각 제시되어 있다. 3차례의 측정기간 중 7 m/sec 내외의 풍속이 유지되었으나, 온도의 변화는 상대적으로 크게 나타났다. 특히 측정점의 위치를 감안한 기간별 풍향의 빈도분석 결과를 보면(그림 1), 전체적으로 해양성인 북풍의 빈도가 가장 높지만, 3차실험기간 중에는 반대로 제주의 내륙지역을 거친 남풍이 높은 빈도로 발생하였다.

III. 결과 및 토론

1. 대기 및 수질 중 DMS의 농도분포

대기 중 DMS 농도의 분포특성을 요약한 결과가 표 2에 제시되어 있다. 그리고 양 측정년도(2 및 3차년) 기간 중에 분석한 대기 중 DMS 자료의 시간적 분포양상을 그림 2에 제시하였다. 본문에서는 3차년의 자료를 중심으로 2차년의 결과를 비교하고자 한다. 3차년의 경우, 전체 측정기간 중에 약 19~282 pptv의 범위로 DMS가 검출되었다.(실제 농도의 분포가 불규칙하게 나타난 3차 측정기간 중에는 전체 농도분포양상과 동떨어진 이상적인 고농도(300 pptv를 초과하는)가 5회 발견되었다. 그러나 이들은 통계적인 outlier로 간주하여 자료분석에서 제외하였다.) 1차 측정기간인 97년 9/10월 기간 중에는 약 50 pptv 대의 농도를 보였지만, 97년 12월의 2차 및 98년 4월의 3차 측정기간 중에는 이를 두 배 가까이 초과하는 90 pptv 대의 농도가 나타났다. 측정기간

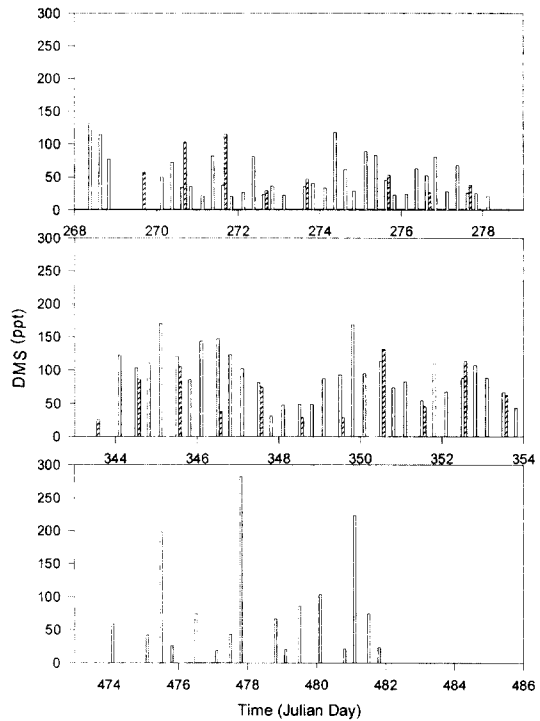


Fig. 2. The atmospheric concentrations of DMS measured from three field measurement periods: (a) Sept./Oct. 1997 (upper), (b) Dec. 1997(middle), and (c) Apr. 1998(lower). The light and dark bars represent the data obtained from Cheju and Kang Hwa island, respectively.

*Julian days 268(upper), 333(middle), and 474 (lower) represent 97/9/26, 97/12/10, and 98/4/20, respectively.

Table 2. A statistical Summary of DMS concentratin data from Cheju and Kang Hwa island, Korea during three field measurements including 1st(Sept./Oct. 1997), 2nd(Dec. 1997), and 3rd campaigns(Apr. 1998)

	1st exps.	2nd exps.	3rd exps.	All
1. DMS concentration in Cheju island air				
Mean±SD	51.7±30.7	94.3±35.6	84.9±79.9	74±49.5
Median(CV in %)	37.8(59.4)	90.8(37.7)	62.4(94.1)	67.8(66.9)
Range(N)	20.7~132(35)	31.1~169(30)	19~282(16)	19~282(81)
2. DMS concentration in Kang Hwa island air				
Mean±SD	58.6±33.1(50)	7.4±37.6(62.5)		63.7±35.1(53)
Median(CV in %)	56.5	55.8		55.1
Range(N)	26.5~115(8)	25.8~131(11)		25.8~131(19)
3. The seawater concentration of DMS in Cheju				
Mean±SD	3.4±1.3(3.0)	4.2±1.9(3.4)	5.5±1.7(5.6)	4.1±1.7(3.5)
Median(CV in %)	38.9	44.9	30.7	41.7
Range(N)	2.1~5.5(8)	2.6~7.3(5)	3.6~7.2(4)	2.1~7.3(17)

대별 농도분포의 양상을 비교하면, 평균농도가 가장 낮은 1차와 가장 높은 2차기간에 비해 3차 측정기간 중에는 농도분포의 변화가 대단히 심하게 나타났다. 이 기간 중에 과도한 고농도가 5회나 발견된 것은 물론이거니와 최고 및 최저농도간의 차이가 심하다는 것에 주목할 필요가 있다. 이처럼 농도분포의 변화가 심한 것은 이 기간 중에 DMS의 주요한 자연적 발생원이랄 수 있는 북쪽의 해양지대 보다 생성원의 영향이나 종류 등이 불규칙한 남풍의 발생이 빈번하였던 것과 관련성이 있을 것으로 추정된다. 대체로 균질하게 2에서 7 nM의 농도대를 보인 수질 중 DMS의 시간적 분포는 대기 중의 농도분포에 대한 측정과 달리 낮은 빈도로 측정이 이루어져서, 전체적인 변화경향을 논하기는 어려운 것으로 보인다.

1, 2차 집중측정기간에 걸쳐 총 20여회에 가까운 측정이 이루어진 강화지역의 결과도 그림 2에 제시되어 있다. 1차 측정기간 중에 분석된 강화지역의 결과는 제주지역보다 약 6% 정도 높게 나타났지만, 2차 측정기간 중에는 그와 반대로 약 25% 정도가 낮은 농도분포를 나타냈다. 두 지역간의 농도분포에서 어느 정도의 차이가 보이기도 하지만, 전체적으로는 두 지역에서 대략 유사한 농도분포가 형성되는 것으로 사료된다.

2. 대기 중 DMS의 시간적 변화양상

수치상으로 단순하게 비교했을 때, 전체 측정기간 중 제주지역 DMS 농도분포의 변화는 복잡한 양상을 보이고 있다. 1차 집중측정이 시행된 가을철에 50 pptv대에 달하는 가장 낮은 평균농도를, 그해 겨울철인 2차기간 대에는 가장 높은 평균농도인 94 pptv를, 그리고 봄철에 진행된 3차 측정에서도 2차와 유사한 결과가 나왔다.(이들 자료의 동질성 여부를 검증하기 위해 90% 신뢰구간에서 Z-분석을 실시한 결과, 가장 낮은 농도의 1차 측정결과는 여타 기간의 결과와 다르다는 결론이 나왔다. 반면 유사한 결과를 보인 2, 3차 측정결과는 통계적으로 구분할 수 없다는 결론이 나왔다.) 따라서 3차년도 결과를 보면, 대략 가을보다는 겨울과 봄기간에 DMS의 농도가 높은 것으로 보인다. 이에 반해 겨울기간에 한해 2차례의 집중적인 측정(96년 12월과 97년 1월)이 이루어진 2차년도의 결과를 보면(김기현 등, 1997), 비교적 인접한 시기임에도 불구하고 두 기간 중의 농도분포에 큰 차이가 났다. 우선 비교적 온화한 기후(11.6°C)가 지속된 1차 측정기간에는 180 pptv대의 평균농도(177±119(N=146))가 나왔고,

기온의 하강이 뚜렷했던 2차 측정기간(6.0°C)에는 그 절반에 해당하는 90 pptv대의 평균농도(96±59(N=85))가 나타났다.

이와 같은 2차년도 과제로부터 여러 가지 환경요인 중 DMS의 농도분포가 기온에 의해 크게 좌우된다는 점을 발견한 바 있다(김기현 등, 1997). DMS 농도에 대한 기온의 영향을 고려하여 2, 3차 년도간의 결과를 비교하면, 대략 다음과 같은 동질성과 이질성을 볼 수 있다. 동질성의 관점에서 보면, 3차년도 2차(97년 12월)에 측정된 90 pptv대의 농도는 계절적으로 유사한 기후조건을 보인 2차년도의 2차 측정자료(97년 1월)와 비슷한 농도범위를 알 수 있다. 그러나 이질적인 부분을 보면, 겨울철임에도 불구하고 비교적 따뜻한 기온이 유지되었던 2차년도의 1차 측정기간(97년 12월)에 DMS의 농도가 180 pptv에 달할 정도로 상당히 높는데 반해, 가장 높은 기온을 유지한 98년 4월의 자료에서는 여전히 3차년도 2차 측정기간의 농도가 연장된 것처럼 90 pptv대의 농도가 발견되었다.

자료의 분포양상에 대한 비교를 통해 시간적 분포의 대표성을 도출하기가 어려운 이유로 다음과 같은 사항들에 대한 고려가 필요할 수도 있다. 1) DMS의 평균적인 농도분포가 대체로 균질한 양상을 취하는 자료로부터 나오기 보다, 드물지만 특정 기간대에 발생하는 소수의 고농도자료에 의해 크게 좌우된다는 점이다. 2차년도의 양대 기간 측정자료를 보면, 이와 같은 불규칙성이 쉽게 발견된다. 3차년도의 경우에는, 1, 2차 측정에서 농도변화가 양호하게 나타났지만, 바람의 유입경로가 불규칙했던 3차기간 중에는 농도의 크기변화가 복잡하다는 것이 다시 확인되었다. 2) 이에 덧붙여, 측정점의 기상적 요인과 발생원과의 관계도 중요하다. 예를 들어, 3차년도 기간 중 가장 높은 농도를 떨 것으로 예상되던 3차 측정(4월)에서 2차년도에 가장 높은 결과를 보인 1차 측정(12월)의 결과보다 두 배 이상 낮게 농도가 나타나는 현상은 어떻게 설명할 수 있을까? 이와 같은 현상은 위에 언급한 두 가지 요인의 상호적인 작용에 따른 결과로 볼 수 있을 듯 하다. 이미 풍향자료를 면밀히 분석한 결과 예상보다 낮은 농도치가 나온 3차 측정에는 주로 순수한 해양성의 서 또는 북풍 대신 인위적 생성원의 영향을 받는 것으로 보이는 남 또는 동풍의 발생이 집중하였다. DMS의 발생이 주로 해양과 같은 자연적 발생원에 의존하므로, 높은 온도가 유지된 98년 4월에 90 pptv대의 농도가 발견

된 것은 이와 같은 이질적 요인들에 의한 간섭효과의 결과로 추정된다. 따라서 반드시 기온의 영향 뿐 아니라 풍향과 같은 요인들을 동시에 해석하면, 98년 4월에는 예상보다 낮은 농도가 나타나고, 비교적 온후한 기후의 96년 12월 중에 가장 높은 농도가 나타났다는 점은 DMS의 농도분포가 대단히 복잡한 작용에 의해 조절되리라는 점을 암시하고 있다. 그리고 이와 같은 비교결과들은 제주지역의 계절적 특성을 대표할 수 있는 농도를 밝히기 위해서는 보다 지속적으로 광범위한 자료의 확보를 꾀하는 것이 필요할 것으로 보인다.

3. DMS 농도의 지리적 분포특성과 대표농도치의 산정

DMS의 농도가 계절적 또는 시간적 요인과 어떻게 교감할 수 있는가의 여부를 이미 여러 가지 증거와 가설로 제시하였다. 그런데 연구의 대상인 서해안지역에서 DMS의 분포특성을 제대로 이해하기 위해서는 단순히 제주의 고산지점과 같이 1개 측정점에 대한 시간적 변화유형을 진단하는 것 뿐 아니라, DMS의 농도분포가 공간적인 규모로도 어떻게 변화하는가를 파악하는 것도 중요하다. 이를 연구하기 위해 1차 및 2차 측정기간 동안, 강화지역에서도(제주와 같이) 총 20여일의 기간동안 대기시료의 채취와 분석을 실시하였다. 강화에서는 1차 측정기간 중에는 농도가 약 54.9 ± 32.8 (N=9), 2차 측정기간 중에는 이보다 약간 증가한 71.6 ± 36.9 pptv (N=10)의 결과가 확인되었다(표 2). 강화지역의 결과는 제주지역의 결과에 비해 1차 측정에서는 6%정도가 높고, 반면에 2차 측정에서는 25% 정도 낮다.(제주지역의 자료와 마찬가지로 90% 신뢰구간에서 두 기간대의 농도자료에 대한 유의성 검정을 실시한 결과, 통계적으로 두 기간 동안 농도분포의 크기가 다르다는, 또는 구분이 가능하다는, 결론이 제시되었다.) 이러한 결과에 따르면, 대체로 강화지역의 농도분포가 1차에 비해 2차에 높은 농도치가 발견된 제주지역과 유사하다고 볼 수 있을 듯하다.

두 지역에서 측정된 자료를 이용하여, 농도발생의 빈도를 조사한 결과가 그림 3에 제시되어 있다. 그림 3은 두 지역에서 발견되는 농도분포가 유사하게 쌍곡선 형태(dual peak)를 취한다는 점을 확인해 주고 있다. 제주지역의 경우, 전체적으로 100 pptv 대의 농도를 중심으로 한 벨모양(bell shape)의 분포를 이루지만, 40 pptv 대에서 돌출적으로 고빈도가 발

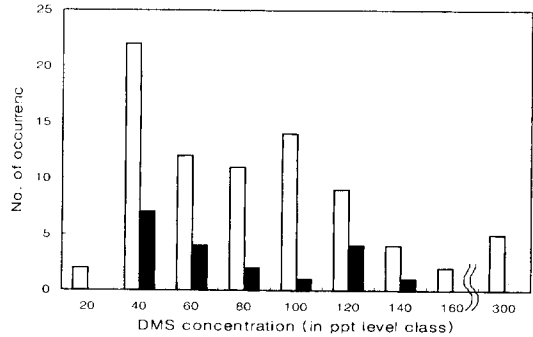


Fig. 3. Frequency distribution of atmospheric DMS concentration measured from Cheju(light bars) and Kang Hwa islands(dark bars) during three field measurement periods.

생하는 것을 볼 수 있다. 40 pptv 대의 농도는(외국 문헌에서 흔히 볼 수 있듯이), 아주 청정한 지역에서 발견되는 배경적인 DMS 농도를 대표하는 것으로 보인다(Andreae 1990). 반면 이러한 범위를 벗어나면, 100 pptv 대의 농도가 흔한데, 이는 어느 정도 해양환경의 오염이 진척된 제주지역에서 일반적으로 발견할 수 있는 농도분포대로 보인다. 비록 강화지역에서는 훨씬 낮은 빈도로 측정되었지만, 이와 유사한 동향을 볼 수 있다.(강화지역의 경우, 40과 120 pptv대에서 가장 빈번하게 검출되었다.)

4. 환경인자와 DMS의 농도

DMS의 분포와 주변환경 변수들간의 상관성을 파악하는 것은 DMS의 환경거동을 파악하는데 중요하다. 표 3에는 DMS와 기상인자 및 주요 이온성분들간의 상관관계를 분석한 결과가 제시되어 있다. 모든 기상인자는 1일 24회(또는 1시간) 간격으로 원자료의 정리가 이루어진 반면, DMS나 이온성분들은 24시간동안 각각 3~4회씩 또는 1~2회씩 측정이 이루어졌다. 측정간격의 차이로 인해, 이들 변수를 직접 비교하기는 어렵다. 그러므로 DMS나 이온성분

Table 3. Results of correlation analysis to investigate the relationships between chemical components and meteorological data

	All	1st	2nd	3rd
Windspeed	0.0784	0.2237	0.0174	0.0136
Temp.	-0.3293	0.4352	-0.4276	0.1923
RH	-0.0119	-0.0823	0.008	0.1062
IR	-0.0466	-0.3666	0.9054*	0.1468

의 관측이 이루어진 개별 측정기간동안 이들의 농도가 매시간별 동일한 상태를 유지하였다고 가정하고, 이들을 한 시간 단위의 농도로 분해하였다.(이와 같은 방식의 적용으로 인해, 상관성 분석 등에서 이들의 자료수는 실제보다 수배 증가하게 되었다.)

DMS와 기상인자들 간의 분석결과를 보면, 대단히 다양한 유형들이 제시되고 있다. 3차년도 1차 측정기간 중에는, 예전 2차년의 결과와 유사하게 DMS농도와 온도나 풍속 등과 같은 변수 간에 강한 양의 상관관계가 존재한다. 비록 강도의 변화는 있지만, 이런 관계가 3차 측정에서도 어느 정도 유지되었다. 그러나 2차 측정에서는 대단히 이질적인 결과가 나타났다. 이 기간 중에는 기온과 강한 음의 상관관계를 보이는 대신, 일사량과 대단히 강한 양의 상관관계를 보여주고 있다. 비록 기온이 DMS의 농도에 영향을 미치는 중요한 요인으로 자주 등장하지만, 이와 같은 결과는 그런 기온의 영향력이 복잡한 양상으로도 나타날 수 있다는 점을 확인하여 주고 있다.

DMS 농도분포의 변화에 대한 의미를 부여하기 위한 또 다른 방편으로, 동일한 측정점에서 DMS의 농도와 동시간대에 측정된 그 산화 파생물 MSA 및 여타 이온성분들에 대한 상관분석을 실시하였다(표 4). 그 결과는 DMS가 해염성 또는 비해염성 이온성분들과 가끔씩 강한 상관관계를 보여 주었다. 특히 DMS의 직접적인 산화파생물질로 잘 알려진 MSA와는 2차측정에서 강한 음의 상관성을 보였고, 그외 전체적으로는 거의 상관성을 발견할 수 없다. 이와 같은 결과는 DMS의 산화경로가 복잡하여, DMS의 산화반응에 의해 발생하는 주요 파생물인 SO₂와 MSA의 생성비율에 대한 관계를 뚜렷하게 설정하기가 어렵다는 점과 제주지역에서 발생하는 DMS의 농도가 여러 가지 인위적 요인들에 의해 간섭받고 있다는 점을 시사하는 것으로 간주된다.(여타 이온성분들간의 관계에 대해서는 김&이(재제예정)에서 더 자세히 설명하겠다.)

5. 배출량 산정

이미 과거 2차년의 연구결과로부터 제주도의 북쪽과 한국-중국이 마주보는 황해안 유역에 대한 DMS의 배출량을 추정할 바 있고, 그 결과 약 18 GgS가 DMS의 형태로 한반도 서해해역에서 배출된다고 결론을 지었다. 이제는 연구 3차년인 당해연도의 과제 수행을 통해 보다 더 많은 자료의 확보가 이루어졌기 때문에, 새로운 자료를 추가하여 보다 더 의미있는 배출량의 산정을 시도할 수가 있다. 해수면으로부터 대기로 배출되는 DMS의 flux는 김 기현 등(1997)이 이미 사용한 방식과같이 Wylie and de Mora(1996)의 물질수지균형을 고려한 모델링을 변형하여 계산하였다. 이러한 모델링은 다음 3대 전제조건을 기초로 실시하였다. (1) 황해유역에는 수직방향으로 대기의 혼합이 잘 이루어져 있고, 약 1 km의 높이로 해양경계면(marine boundary layer: MBL)이 존재한다(Toon *et al.*, 1987; Nguyen *et al.*, 1990). (2) MBL 내부에서 DMS가 제거되는 현상은(아래에 설명할) 세가지 종류의 화학적반응과 MBL로 유입될 DMS가 상층의 자유대류권(free troposphere: FT)으로 새어나가는 물리적 유실현상에 따른 것으로 가정한다. (3) DMS의 모든 소멸기작(sink mechanism)은 MBL 내부에서 이루어지는 DMS의 생성기작(source mechanism)과 정상상태(steady-state condition)를 유지한다.

위의 전제조건에 언급된 3종류의 소멸기작은 (1) DMS로부터 OH의 탈취반응(OH abstraction reaction), (2) DMS에 대한 OH의 첨가반응(OH addition reaction), (3) NO₃ 라디칼에 의한 DMS의 산화반응 등이 해당된다. 위 반응과 관련된 상수는 Chatfield and Crutzen(1990)으로부터 다음과 같은 상수를 사용할 수 있다.

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

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

Table 4. Results of correlation analysis between different chemical components measured during three field measurements made at Cheju island, Korea(Sept. 1997~Apr. 1988)

	Acetate	Formate	MSA	F	Cl	NO ₃	NSSS [^]	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
All	-0.0672	-0.1134	-0.0669	0.1214	0.0709	-0.124	-0.19	0.0395	-0.294	-0.089
1st	-0.3023	-0.18	0.1505	-0.2234	0.5939*	0.1004	-0.268	0.5820*	-0.172	0.2632
2nd	0.1614	0.1682	-0.3145	-0.2458	-0.03	-0.101	-0.058	0.1154	-0.087	-0.078
3rd	0.2172	0.2786	0.0765	0.4991*	-0.097	0.09	0.0974	-0.104	-0.005	-0.029

[^]Denotes non-sea-salt sulfate. *Denotes number of observation after adjustment. *Represents the case whose probability of no correlation is 10⁻⁶.

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

그리고 물리적 유실은 300 m day^{-1} 의 속도로 일어난다고 가정할 수 있다(Ferek *et al.*, 1986). OH 및 NO_3 래디컬의 농도는 Koga and Tanaka(1993)와 Noxon *et al.*(1983)의 연구결과를 이용하여, $1.63 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 와 0.3 pptv를 사용하였다.

제주도지역 북측의 황해유역 면적이 대략 $2.3 \times 10^5 \text{ km}^2$ 라면, 중국 등지에서 발생한 인위적 오염물질의 유입경로 상에서 자체적으로 발생하는 황화합물의 양은 각 집중측정 기간을 통해 산출된 평균 DMS 농도를 대입하여 추정할 수 있다. 물론 각각의 집중측정기간에 산출된 평균치를 동일한 기준에서 비교한다는 것이 각 측정별 자료수의 균형이라든가 계절간 균형(예를 들어 겨울기간에 많이 치중되는 것)과 같이 일부 문제점이 제기될 수도 있다. 그러나 아직까지 이들 화합물에 대한 실측 자료의 절대량이 미약하고, DMS 농도분포의 계절적 순환에 대한 많은 의문점들이 여전히 남아 있다는 점을 감안하여야 할 필요가 있다. 따라서, 가급적 개별 측정들에 유사한 무게를 부여하고 접근하는 것이 더 효율적일 수 있다. 이를 기준으로 배출량을 산정하면, 우선 2, 3차년 간 총 5차례의 집중측정을 실시한 제주의 경우, 평균 flux는 연간 약 $12.2 \pm 5.6 \text{ Gg S} (\text{Gg} = 10^9 \text{ g})$ 에 해당한다(범위 : 6.2~21 Gg S). 이에 반해 2, 3차년 동안 총 3차례의 측정을 실시한 강화를 기준으로 황해유역의 flux를 산출하면 $8.8 \pm 2.2 \text{ Gg S}$ 에 해당한다. 따라서 황해유역에서 발생하는 DMS의 연간 배출량은 8.8에서 12.2 Gg 대에 달할 것으로 추정된다. 이는 일차년도의 2차례 측정으로부터 구한 중앙수를 이용해서 산출한 18 Gg S/yr에 비해 약 30에서 50% 정도 감소한 배출량이다. 이와 같이 새로이 추정된 DMS의 배출량이 얼마만큼 중요한 의미를 갖는 가는 아래에 제시한 DMS와 여타 이온성분들간의 관계에서 보다 더 자세히 다루고자 하였다.

6. DMS, MSA, 황산이온의 관계에서 본 황화합물의 순환

해양과 같은 자연적인 기원에 의해 대기로 배출된 DMS는 대기 중에서 급격한 산화작용에 종속된다. DMS의 산화는 MSA나 SO_2 와 같은 파생산물을 배출시키고 이들은 궁극적으로 황산이온의 형태로 산화된다. 따라서 자연적으로 배출되는 DMS가 전체적인 황의 수지균형에 얼마만큼 기여할 수 있는 가를 파악

하기 위해서는 DMS와 이들 파생산물들간의 관계를 규명하는 것이 중요하다. 이들간의 관계를 설명하기 위한 한 가지 방편으로, 이들의 최종적인 산화과정인 황산이온성분을 기원별로 구분하는 것도 대단히 중요하다. 황산이온성분은 해수로부터 직접 기원하느냐의 여부를 기준으로 해염성과 비해염성으로 분류하는데, 후자의 경우 다시 다음과 같이 양분된다. 첫째 플랑크톤과 같이 해양생물에 의해 방출된 환원성 황화합물들이 산화과피된 생물성기원의 비해염성 황산이온(biogenic nontsalt sulfate), 둘째 내륙지역 등으로부터 발생한 인위적인 기원의 비해염성 황산이온(anthropogenic nontsalt sulfate)으로 구분된다. 전자는 DMS로 대표되는 환원황화합물들이 그 절대적인 부분을 차지하고, 후자는 자동차나 산업시설물로부터 SO_2 의 형태로 배출된 부분에 의해 대표된다. 기술적으로는 Na와 SO_4 의 해수내 성분비를 이용하여 황산이온의 총량을 해염성과 비해염성 성분으로부터 구분하는 것은 간단하다. 그러나 황산이온의 절대량을 차지하는 비해염성 성분 중에서 이를 다시 자연적인 기원과 인위적인 기원으로 구분하는 것은 거의 불가능하다. 그런데 DMS는 자연적인 기원에 의해 발생하는 황화합물을 대표한다는 점 때문에 DMS와 여타 성분들간의 성분비에 의한 추론을 통해 자연적인 황화합물들의 순환을 연구하는 중요한 소재로 활용되고 있다(김기현 등, 1997).

황화합물의 순환을 이해하기 위해 과거의 연구들은 황산이온과 여타 성분간의 관계를 다각도로 비교하는 접근방식을 흔히 활용하였다. 이러한 관점에서 우선적으로 DMS의 산화과피생물인 NSS-SO_4^{2-} 와 MSA의 관계를 설명하는 것도 중요하다. 본 연구기간 중 측정된 NSS-SO_4^{2-} 와 MSA의 평균농도는 약 28과 0.16 nequiv/m^3 인데 반해(김&이, 투고중), Gao 등(1996)이 오염이 심한 중국 측의 황해연안 지역으로부터 측정된 평균치는 각각 229와 0.50 nequiv/m^3 에 달한다. 참고로 여타 청정지역의 자료를 보면, 이와는 동 떨어진 경향성을 엿볼 수 있다. 우선 북미지역의 3개지역에서 황화합물의 농도를 연구한 Li 등(1993)은 이들 두 성분의 농도가 각각 33와 0.37 nequiv/m^3 으로 보고하였다. Savoie 등(1994)은 청정지역인 사모아섬 지역에서 7.7과 0.24 nequiv/m^3 의 농도를 발표하였다. 이를 종합하면, 오염이 심한 중국측 황해지역을 측정된 Gao 등의 자료와 같이 제주지역에서 관측한 MSA/NSS-SO_4^{2-} 의 비도 약 0.4~5.4% 정도로서, 여타 청정지역의 자료들

에 비해 뚜렷하게 낮은 비율을 유지하는 것으로 나타난다. 비록 Gao 등의 자료가 전체적으로 높은 농도를 취하기 때문에 약간 경향성이 떨어지기는 하지만, 청정 및 비청정지역의 비교를 통해 대략 다음과 같은 사실들을 추론할 수 있다. 비교적 청정지역일 수록 오염지역과 먼거리에 떨어져 있기 때문에, 오염물질의 유입이 작고 라디칼성 산화제의 농도가 낮을 것이다. 따라서 SO_4 (또는 NO_3)와 같이 화학적으로 안정된 완전 산화생물질들의 농도 또한 낮게 유지할 수 있다. 반면에 청정지역에서 상대적으로 높게 나타나는 MSA의 농도는 청정지역의 여건상 활발한 생물활동이 가능하고 이에 따라 다량으로 생산된 환원황화합물들이 산화되면서 MSA로 활발하게 전환된데 따른 결과로 볼 수 있을 듯 하다. 또 다른 측면에서 보면, 제주지역과 같이 어느 정도 오염원의 영향이 가시화 된 해양권에서 일어나는 황의 순환은 (1) 생물성 기원의 황화합물들이 MSA를 통해 산화되는 경로보다 (2) SO_2 를 통해 곧바로 산화되는 경로에 더 강한 영향을 받는다는 점을 간과할 수 없다. 따라서 자연적기원으로부터 발생하는 MSA의 양은 일정한데 반해, NSS- SO_4 의 양은 증가하기 때문에 상대적으로 낮은 MSA/NSS- SO_4 의 비를 유지하는 것으로도 볼 수 있을 것이다.

MSA와 NSS- SO_4 의 관계를 비교하는 것과 유사하게, DMS와 NSS- SO_4 의 관계를 비교하는 것도 어느 정도 의미를 갖을 것으로 보인다. DMS의 산화에 의해 곧바로 생성되는 MSA나 SO_4 의 형태를 거쳐 생성되는 생물성 NSS- SO_4 의 관계에서 MSA의 비율은 일반적으로 오염원의 영향을 받는 지역에서 흔히 볼 수 있듯이 낮은 MSA/NSS- SO_4 의 비를 유지한다. 따라서 MSA로 전환하지 않는 DMS의 절대적 부분은 궁극적으로 NSS- SO_4 로 전환할 것이다. DMS가 NSS- SO_4 로 전환하는 과정에서 반응의 효율성에 따른 S의 유실이라든가 DMS와 NSS- SO_4 의 대기안정도의 차이 등에 대한 감안이 필요할 수 있겠지만, 단순히 DMS 대 NSS- SO_4 의 비율을 고려하면 이론적으로 DMS의 농도가 NSS- SO_4 의 생성에 기여할 수 있는 최대치를 산정할 수 있다. 표 2의 DMS 농도와 동기간중에 분석된 NSS- SO_4 의 농도를 감안하여 두 성분간의 당량비를 계산하면, DMS의 당량은 최대한 NSS- SO_4 당량의 10~25% 정도를 설명할 수 있을 것으로 보인다.(본 수치계산은 제주지역의 측정자료 중에서 남풍이 빈번하게 발생하였던 3차측정 자료를 제외하고, 1, 2차 자료의 평균치를 사용하여 두 성분간의 당량비를 산출

한 결과이다.) 이미 황해안 지역으로부터 자연적으로 배출되는 S의 총량이 약 10Gg 대(8.8~12.2 Gg)로 추정되었는데, 이와 같은 당량비를 이용하면 자연적기원의 질적인 기여도를 산출하는데 어느 정도 참고적인 지표로 활용될 수 있을 듯 하다. 예를 들어, 황해지역에서 배출되는 모든 DMS가 전량 황산이온으로 변환할 수 있다면, DMS의 배출은 생성되는 황산이온의 총 10~25% 정도를 설명한다고 가정할 수도 있을 것이다. 이들에 대한 기여도를 보다 더 정량적으로 산출하기 위해서는 전체적인 배출량자료와 연계하여, 체계적인 방식으로 DMS의 측정을 시도하는 노력이 후속적으로 추진되어야 할 것으로 보인다.

IV. 결 론

자연황화합물의 순환을 밝히기 위해 DMS 농도의 계절적인 변화와 지역적인 변화를 규명하기 위한 연구가 시도되었다. 그러한 노력의 일환으로 제주지역을 중심으로 3차례 그리고 강화지역을 중심으로 2차례의 집중측정이 실시되었다. 그리고 DMS의 농도의 측정에 추가하여 이들로부터 파생되는 산화물 - MSA와 여타 유기산 및 무기성 이온의 농도에 대한 조사도 동시에 실시되었다. 본 과제의 수행을 통해 취합된 연구자료를 바탕으로 보다 더 대표성이 강한 DMS의 배출량을 산정하고자 시도하였다. 그 결과 오염물질이 이동하는 황해유역의 유입경로 상에서 자연적으로 발생하는 황화합물의 연간배출량은 대략 10Gg 대(8.8~12.2 GgS/yr)인 것으로 추정이 된다. 또 다른 방식으로 DMS와 DMS의 파생생물들간의 비값을 이용하여, 자연적 기원의 황들이 비해 염성 황산이온의 생성에 기여할 수 있는 이론적인 최대치를 계산하면, 약 10~25% 정도의 황산이온은 자연적 기원으로부터 발생한 부분으로 추정하는 것이 가능할 것으로 보인다. 이러한 연구를 통해 황해유역을 중심으로 일어나는 오염물질의 장거리이동현상에 대한 기원별 분류를 가하는 것이 어느 정도 가능할 것으로 보인다. 그러나 이러한 분야의 자료에 대한 신뢰성을 확보하기 위해서는 앞으로도 보다 체계적인 연구방식의 개발을 통해 보다 지속적인 연구의 수행을 꾀하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

감사의 글

DMS 시료의 채취 및 분석에 협력한 모든 분들에

게 감사드립니다. 본연구과제는 국립환경연구원의 동북아 대기오염 장거리이동과제의 지원, 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 지원, 1997년 교육부 학술연구조성비(BSRI-97-5412)의 지원으로 이루어졌습니다. Contribution No 980602 for the Institute of Environmental Science & Technology, Sang Ji University.

참고문헌

- 1) Andreae, M. O.: Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, *Mar. Chem.* **30**, 1-29, 1990.
- 2) Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae and S. G. Warren: Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate: a geophysiological feedback. *Nature*, **326**, 655-661, 1987.
- 3) Chatfield, R. B. and P. J. Crutzen: Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry, *J. Geophys. Res.* **95**, 22,319-22,341, 1990.
- 4) Ferek, R. J., R. B. Chatfield and M. O. Andreae: Vertical distribution of dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *Nature*, **320**(6062), 514-516, 1986.
- 5) Gao, Y., R. Arimoto, R. A. Duce, L. Q. Chen, M. Y. Zhou and D. Y. Gu: Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *J. Geophys. Res.* **101**, 12,601-12,611, 1996.
- 6) Koga, N. and H. Tanaka: Numerical study of the oxidation process of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, **17**, 201-228, 1993.
- 7) Li, S.-M. and L. A. Barrie: Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere: 1. Contributions to total sulfate, *J. Geophys. Res.*, **98**, 20,613-20,622, 1993.
- 8) Nguyen, B. C., N. Mihalopoulos, S. Belviso: Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 123-141, 1990.
- 9) Noxon, J. F., C. Bergeret and C. Lambert: NO₃ and NO₂ in the mid-Pacific troposphere, *J. Geophys. Res.*, **88**, 11,017-11,021, 1983.
- 10) Toon, O. B., J. F. Kasting, R. P. Turco and M. S. Liu: The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 943-963, 1987.
- 11) Wylie, D. J. and S. J. de Mora: Atmospheric dimethylsulfide and sulfur species in aerosol and rainwater at a coastal site in New Zealand, *J. Geophys. Res.*, **101**, 21,041-21,049, 1996.
- 12) 김기현, 오재룡, 강성현, 이수형, 이강웅: 해수 및 대기 중 DMS의 분석: 마산만을 중심으로, 한국대기보전학회지, **12**(4), 495-504, 1996.
- 13) 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희: 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, **13**, 161-170, 1997.
- 14) 김기현, 이강웅: 비냉각형 선농축방식에 의한 대기중 휘발성 황화합물의 분석방법 개발, 한국대기보전학회지, **13**(5), 355-360, 1997.
- 15) 김기현, 이강웅: 해양환경의 에어로졸 화학-농도와 함량비를 이용한 이온성분간의 관계에 대한 추론, 한국대기보전학회지 **14**(2), 143-152, 1998.
- 16) 김기현, 이강웅: 이온화합물의 환경거동과 기상인자와의 관계: 제주지역을 중심으로 한 유무기성 이온성분의 대기-해양지화학, 한국대기보전학회지, 게재예정. 1998.