

한국 황해지역의 DMS 분포특성에 대한 연구 - 덕적도를 중심으로

김기현¹ · 김지영¹ · 송기범¹ · 김나영¹ · 이강웅² · 배귀남³
세종대학교 자연과학대학 지구과학과 대기환경연구소/세종연구원¹
한국의국어대학교 자연과학대학 환경학과²
한국과학기술연구원(KIST) 지구환경연구센터³

Distribution of DMS Concentration in the Atmosphere over Yellow Sea – Preliminary Measurements from Duk-Juk Island

Ki-Hyun Kim¹ · Ji-Young Kim¹ · Ki-Bum Song¹ · Na-Young Kim¹ · Gang-woong Lee² · Gwi-Nam Bae³

¹Dept. of Earth Sciences, Sejong University, Seoul, Korea

²Dept. of Environmental Sciences, Hankook University of Foreign Studies, Young in, Korea

³Korean Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

Abstract: This study was performed to accumulate database for natural sulfur emissions in the Yellow Sea region of Korea. The atmospheric concentrations of dimethylsulfide (DMS) were measured during two intensive field experiments (April and September 1999) from Duk-Juk Island located in the Yellow Sea. Ship-measurement of DMS was made additionally between Chungdo (China) and Inchun (Korea) across the Yellow Sea during June 1999. The mean (and 1SD) of DMS concentrations in Duk-Juk Island during two field campaigns was 24.0 ± 40.5 (n=40, April) and 61.1 ± 37.9 pptv (n=35, September), respectively. The atmospheric DMS measured from ship experiments was generally low and close to the background concentrations in the open sea area. The temporal distributions of DMS concentration were complicated in some sense but comparable to those of ambient meteorological parameters. On the basis of our measurements of atmospheric DMS (and evidence found from previous studies), the sea-to-air flux of DMS in the Yellow Sea is estimated to be about 4Gg S/yr. This amount of natural S emissions is relatively lower than the estimates derived for Cheju Island. Therefore, additional experiments may be desperate to derive more reliable figures for natural sulfur emissions in the Yellow Sea region.

Key words: dimethylsulfide(DMS), sulfur, emission, atmosphere, distribution, Duk-Juk Island

요약: 황해지역에서 생성 및 배출되는 자연황화합물의 규모를 정량적으로 구명하기 위한 노력의 일환으로, 본 연구진은 황해에 위치한 덕적도를 주 측정점으로 설정하고 대기 중에 존재하는 DMS의 농도분포를 1999년 4월과 9월 2차례의 집중측정기간을 통해 측정하였다. 그리고 이에 덧붙여 1999년 6월에는 청도-인천간 해상실험을 통해 황해상의 DMS 농도를 측정하였다. 덕적도를 중심으로 시행한 양 측정기간 중 DMS의 농도값은 4월 측정의 경우 평균과 표준오차가 24.0 ± 40.5 pptv (n=40)인데 반해 9월 측정의 경우 61.1 ± 37.9 pptv (n=35)로 나타났다. 그리고 선상실험에서 측정된 DMS 값은 대체로 배경농도에 가까운 낮은 농도범위를 갖는 것으로 밝혀졌다. DMS의 농도분포는 일반적으로 불규칙한 양상을 보였지만, 주변 기상인자의 변화경향과 유사하게 변화하는 것으로 나타났다. 본문에서는 이러한 연구결과와 기존의 연구결과 등을 연계하여 잠정적인 연간 배출량규모를 4Gg 대로 추정하였다. 이러한 배출규모는 과거 제주지역 등을 중심으로 측정된 결과에 비해 상대적으로 낮은 수치인데, 시간적 및 공간적으로 대표성이 강한 보다 객관적인 배출량을 산정하기 위해서는 추가적인 측정 자료의 축적이 요구된다.

주요어: 중메틸황, 황, 배출, 대기, 분포, 덕적도

서론

공기 중에 존재하는 황화합물은 복잡한 과정을 통해 대기권으로 유입되고, 다시 여러 가지 경로를 통해 대기권으로부터 소멸된다. 생성과 소멸이라는 관점에서 볼 때, 특히 황화합물이 최초로 어떤 형태로 공기 중으로 유입되었는가의 여부는 대기오염을 연구하는 데 대단히 중요한 의미를 내포하고 있다. 사람들의 산업활동이 케도에 오름과 동시에 황의 중요한 배출오염원으로 분류되기 시작한 여러 유형의 인위적 오염원들은 대개 산화도가 높은 이산화황 (SO_2)의 형태로 황을 배출한다. 반면, 바다의 식물성 플랑크톤 등과 같이 자연적 배출원으로부터 기원하는 황의 절대량은 산화도가 낮고 휘발성이 강한 중메틸황 $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$: DMS, dimethylsulfide)과 같은 환원황화합물의 형태를 취한다. 이와 같이 발생원과 관련된 이중적인 구조는 대기 중에서 일어나는 황화합물의 순환을 이해하는 데 가장 기본적인 출발점으로 간주되고 있다.

한반도 내륙지역으로 유입되는 대기오염물질의 외부적인 기원은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 중국의 산업기반시설과 같은 인위적인 오염원이 우선적으로 중요하겠지만, 황해와 같이 DMS류의 환원황화합물을 배출하는 자연적 기원의 발생원량도 무시할 수 없다. 따라서 이러한 유입원의 종류에 따른 유입규모를 정량적으로 파악하여야 할 필요성이 다각도로 제기되고 있다. 이러한 요구에 부응하여, 여러 가지 연구과제들이 실행되었고 앞으로도 계획 중이다. 1995년도부터 국립환경연구원의 주관으로 실시된 대기오염물질의 장거리 이동 관련 연구 등은 이러한 성격의 연구과제를 대표한다고 볼 수 있다. 김 등(1997)은 이러한 연구과제의 일환으로 제주지역을 중심으로 DMS의 분포특성에 대한 연구를 수행하였고, 이를 통해 황해지역의 DMS 배출규모를 추정하였다.

본 연구진은 황해지역의 DMS 배출규모를 정량적이고 객관적으로 산출하기 위한 노력의 일환으로 황해의 도서지역인 덕적도를 중심으로 측정점을 설치하고, DMS의 농도분포를 1999년 4월과 9월 2차례에 걸쳐 측정하였다. 그리고 이에 덧붙여 1999년 6월에는 청도-인천간 해상실험을 통해 황해상의 DMS 농도를 측정하였다. 본문에서는 이러한 연구결과에 대한 해석과 기존의 연구결과와의 비교분석을 통해, 황해 도서지역의 DMS

분포특성과 잠재적인 배출규모 등을 추정하고 해석하고자 하였다.

연구 및 실험방법

측정개요

황해지역에 대한 DMS의 농도분포특성을 연구하기 위해, 황해상에 위치한 덕적도를 측정점으로 선정하였다. 덕적도 ($126^{\circ} 8' \text{E}$, $37^{\circ} 14' \text{N}$)는 인천으로부터 남서쪽으로 80km 떨어진 위치에 있고, 총면적 20.6km^2 에 인구는 1300 여명인 황해안의 소규모 섬이다. 본 연구진은 99년 4월 8일부터 14일(1차) 과 9월 7일부터 14일(2차)에 두 차례 집중측정기간을 설정하고, DMS를 위시한 여러 가지 대기 오염물질의 측정을 실시하였다. 이에 덧붙여, DMS의 환경거동을 보다 체계적으로 설명하기 위한 노력의 일환으로 인천에서 중국의 청도 ($120^{\circ} 22' \text{E}$, $36^{\circ} 4' \text{N}$)까지 그리고 다시 청도에서 인천까지 경로의 해상실험을 '99년 6월 12일부터 15일까지 4일간 실시하였다. 1차 및 2차 관측기간 중 시료채취는 주간대(오전 9시부터 오후 7시까지)에는 평균적으로 2시간 간격으로, 야간대(오후 7시부터 오전 7시까지)에는 6시간 간격으로 이루어졌다. 그리고 해상실험에서는 주·야간의 구분없이 약 4시간 간격으로 채취되었다. 본문에서는 덕적도에서 양 연구기간 동안 시행된 측정자료와 선상실험결과 등을 토대로 DMS의 대기 중 분포특성과 배출규모 등을 분석하였다.

대기시료의 채취 및 분석

DMS 분석을 위한 시료의 채취는 김 등(1996, 1997)이 이미 활용한 방법을 일부 변형하여 사용하였다. 과거 방식과의 가장 큰 차이점은 분석시에 나타나는 수분의 영향(피이크를 확대하는 작용)을 최대한 억제하기 위해, 빙점 이하의 상태에서 흡착관으로 공기를 유입시켜, 수분의 제거를 최대화하였다는 점이다(흡착관에 연결되는 시료채취용 Teflon 튜빙의 일부를 원형으로 감은 후, 이 부분을 영하 10°C 이하로 유지되는 냉동시스템에 주입하여, 흡착관으로 유입되기 전단계에서 공기 중 수분의 양이 최소화되게 하였다). 시료채취는 대개 100ml min^{-1} 대의 유속에서 이루어졌다. 시료채취에 사용된 흡착관은 양끝을 glass wool로 고정된 Carbo-sieve(Alltech) 흡착제를 사용하였다. 채취된 시료는 영

하 5°C에서 냉장보관하여 채취시점으로부터 ~10일 이내에 분석하였다. 실제로 대부분의 DMS가 짧은 대기체류시간 동안 가스상으로 존재하므로, 시료채취과정을 최대한 단순화하기 위해 시료의 채취는 특별히 가스상과 입자상을 분리하지 않은 채 진행하였다.

DMS의 검출은 SCD(sulfur chemiluminescence detector) 검출시스템을 연결장착한 Varian Star 3600C (또는 HP 6890) GC(gas chromatography)를 사용하였다. 본 기기는 미량의 DMS시료를 분석하기에 적합하도록, 다음과 같은 부분들에 대한 변형이 이루어졌다. 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 함으로써 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 chromosil 330(80/100mesh) 칼럼을 온도프로그램 상태에서 사용하였다. 대체로 시료의 주입시점으로부터 약 5분 후에 DMS의 피크가 검출되었다.

시료의 정량에는 일정 온도 및 유속에서 일정량의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation cell을 사용하였다(VICI Metronics, Inc., Calif., USA). 본 연구에서 DMS의 분석에 사용된 GC/SCD 시스템은 약 10pg (0.01ng) 수준의 검출한계치를 유지하였다. 대기시료의 분석시 검출한계는 채취된 공기의 양(~12 l)을 감안할 경우, 실제 작업시(working detection limits) 약 0.4 pptv(parts-per-trillion by volume) 정도가 된다.

결과 및 토론

대기 중 DMS의 농도분포

다음에는 덕적도에서 시행된 1차와 2차 실험의 결과를 중심으로 황해도서상에서 관측한 DMS의 계절별 농도분포를 비교분석하였다. 1차 및 2차 측정기간인 1999년 4월과 9월 양 기간 중 DMS의 농도분포를 Fig. 1에 나타내었다. 1차와 2차 측정에서 측정횟수는 각각 40과 35회로 비슷한 규모로 이루어졌다. 각각의 실험에서 발견된 농도범위는 0.6~234pptv와 0.3~466pptv로서 최

고 및 최소 농도의 차이가 상당히 크다는 것을 알 수 있다(Table 1). 양 측정기간 중 처음 3~4일간은 대체적으로 고농도를 유지하다, 그 이후는 농도가 급격히 감소하여, 전반부와 후반부의 농도분포양상이 뚜렷하게 구분되는 경향이 확연하게 나타났다(Fig. 1). 이렇듯 비교적 짧은 기간 동안 농도의 차이가 심하게 벌어지는 현상은, DMS의 경우 해안지역에서는(2주 정도의) 짧은 기간 사이에 수십 배 이상의 차이를 보일 정도로 변화도가 매우 심하다는 Bates and Cline(1985), Leck *et al.* (1990) 등의 연구결과와도 유사하다.

양 측정기간 중 DMS의 농도값은 1차 측정의 경우 평균과 표준편차가 24.0 ± 40.5 pptv(n=40)인데 반해, 2차 측정의 경우 61.1 ± 37.9 pptv(n=35)로 나타났다. 따라서 전체적으로 1차와 2차의 DMS 농도 차이가 약 2.5 배 이상 벌어짐을 알 수 있다. 여기에는 기상학적 인자들의 영향이 어느 정도 차지하고 있으리라는 것을 Table 1과 Fig. 1을 통해서 추정할 수 있다. 평균기온의 경우 2차는 23.5°C, 1차는 9.1°C로 2차 측정에서 약 2.5 배정도 높게 나타났다. 최고기온과 최저기온의 비 또한 크게 감소하여 비교적 균일한 기온분포를 보여주었다. 해안지역에서 DMS의 배출은 주로 식물성 플랑크톤에 의해 주도되는 데, 특히 생물활동이 왕성한 조건에서 대량의 배출이 이루어지는 것으로 밝혀지고 있다(Andreae, 1990). 따라서 기온이 낮은 1차 측정기간에 비해 2차 기간 중에는 일반적으로 고농도의 DMS가 나타나기 쉬운 조건이라 할 수 있겠다. 다음으로 강수량을 살펴보면 1차 측정기간 중 강우의 빈도가 더 높는데, 최고 강수량이 18mm에 이르러 2차 측정기간과는 상당한 차이가 있음을 볼 수 있다(Fig. 1). 따라서 1차 측정에서는 높은 강우량으로 인해, DMS가 대기 중에서 제거되기에 좋은 여건이 유지되었을 것이다.

최고 농도가 200pptv 대에 있었던 4월 관측에 비해, 9월 관측에서는 200pptv 대를 넘는 농도가 4회 이상 나타났으며 최고 농도는 466pptv로서, 이는 4월 최고관측치의 2배에 이르는 수치이다. 이처럼 농도변화의 폭이 매우 크고 과도한 고농도가 빈번하게 발생하는 현상은 본 측정지점인 덕적도와 함께 청정지역을 대표한다고 할 수 있는 제주에서의 DMS 관측결과(김과 이, 1998)에서도 발견되었다. 과거 제주의 서해안지대인 고산지역에서 시행한 연구결과를 보면, 그와 같은 고농도의 출현이 남풍의 빈도가 높을 때 나타난 것으로 제

Table 1. A summary of DMS measurement data during April and September, 1999.

	DMS (ppt)	Temp (°C)	Max Temp (°C)	Min Temp (°C)	Wspeed (m/s)
1. April 1999					
Mean	24.0	9.1	11.2	5.9	4.8
SE	6.4	0.4	0.5	0.2	0.3
Med	10.4	8.7	11.3	5.9	4.7
Min	0.6	4.1	4.8	3.9	1.6
Max	23.4	16.8	18.5	8.4	10.9
90% CI	10.9	0.7	0.9	0.4	0.5
N	40	43	43	43	43
2. September 1999					
Mean	61.1	23.5	25.7	21.2	3.2
SE	19.0	0.2	0.2	0.1	0.3
Med	13.4	23.4	25.9	21.3	3.0
Min	0.3	21.1	22.1	19.5	0.0
Max	466	26.4	28.7	22.6	7.9
90% CI	32.2	0.3	0.4	0.2	0.5
N	35	47	47	47	43
3. All data					
Mean	41.3	16.6	18.7	13.9	4.0
SE	9.7	0.8	0.8	0.8	0.2
Med	11.3	21.7	22.5	19.5	4.0
Min	0.3	4.1	4.8	3.9	0.0
Max	466	26.4	28.7	22.6	10.9
90% CI	16.1	1.3	1.4	1.4	0.4
N	75	90	90	90	86

시하고 있다. Fig. 2에 따르면 1차 측정기간인 4월에는 해양성으로 간주되는 북풍 및 북서풍이 비교적 빈번하게 발생하였으며, 2차 측정기간인 9월의 경우 육지를 거쳐 불어오는 남동풍의 빈도가 압도적으로 높게 나타났다. 이는 DMS의 주된 발생원이 해양이라고는 하나, 순수하게 해양으로부터 기원하는 부분외에 여러 가지 발생원의 영향도 무시하기 어려울 것이라는 점을 짐작하게 한다.

선상실험결과

청도-인천간 선상실험이 이루어진 측정기간 중 DMS의 농도분포는 1.1~10.3pptv, 평균과 표준편차는 3.6±3.3pptv(N=7)로 나타났다. 측정기간 동안 관측된 대기 중 DMS 농도의 시간적 변화 양상을 살펴보면, 주간대인 Julian day 162일과 165일에 각각 6과 10pptv로 높

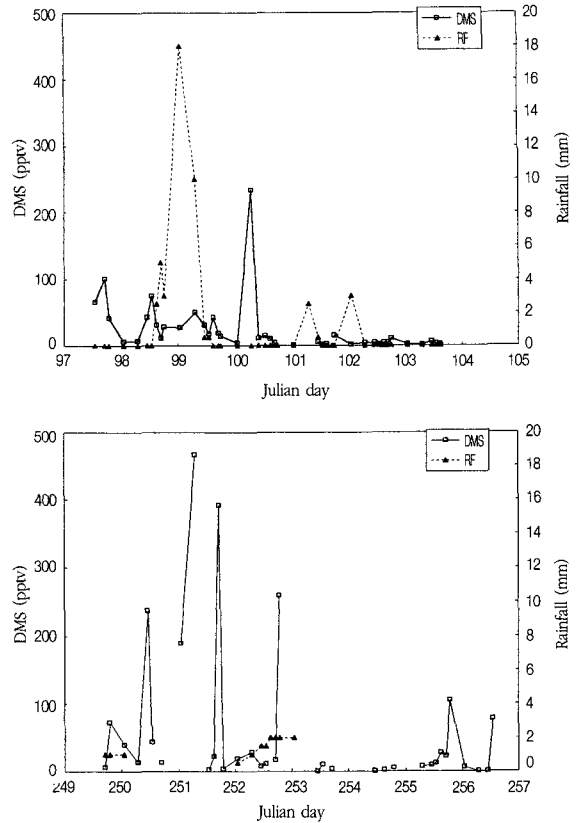


Fig. 1. Temporal variabilities in the DMS and rainfall distributions observed during April(upper) and September (lower), 1999. * Julian days 97 (upper) and 247 (lower) represent April 8 and September 7, 1999, respectively.

은 값들이 나타났다. 이를 제외하고는 3pptv 이하의 저농도가 관측되었다. 제한된 자료로부터 전체적인 경향성을 도출하기는 어렵다. 그러나 이와 같이 낮은 수준의 농도는 대체로 과거에 대서양 등지의 열린 바다지역에서 주로 발견되는 수준의 낮은 농도에 해당한다. 비교적 고농도가 관측된 지점은 공간적으로 인천에 근접한 해상이라는 점이 공통적인 특징이다. 덕적도에서 실시한 1차 및 2차 실험과 비교하여 20배 이상 벌어진 최대농도값의 차이를 비롯하여 전체적인 DMS 농도값의 분포가 선상실험에서 크게 감소하였다. 극히 적은 측정횟수 탓에 그 원인을 자세히 규명하는 것은 어려운 것으로 보이나 다음과 같은 추정이 가능하다. 즉 측정지점이 고정된 경우와 이동하는 경우에 일어날 수 있는 차이를 포함하여, 연안해와 외해의 공간적인 차이로 인하여 해상에서 급변하는 기온 및 풍향, 풍속 등의 기상

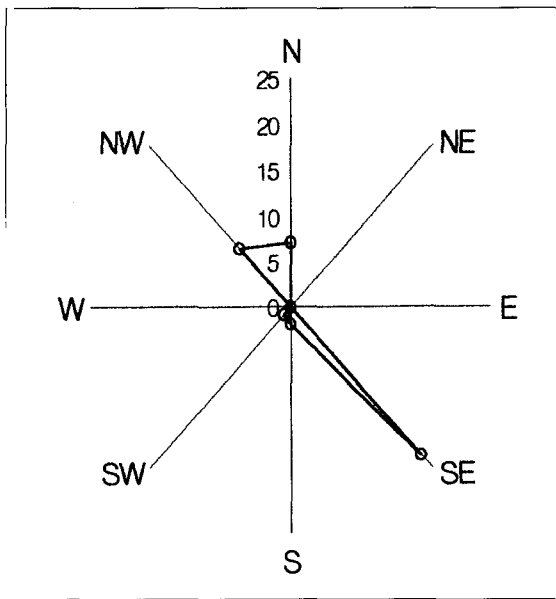
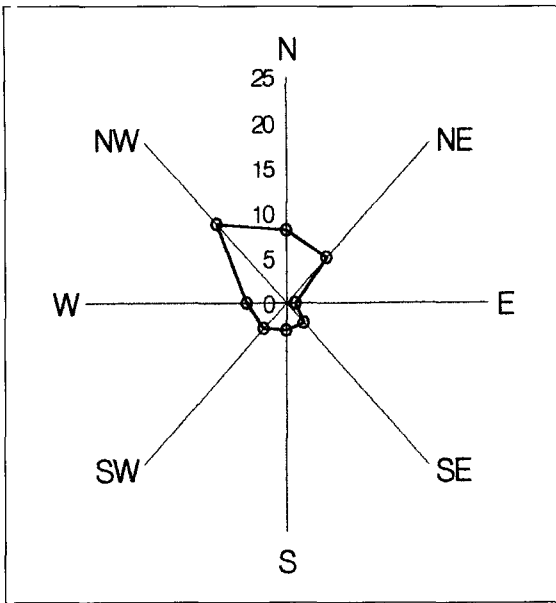


Fig. 2. Frequency distribution of wind rose patterns during April(upper) and September(lower), 1999.

조건이 미치는 영향이 크게 작용했기 때문이라고 추측된다.

본 연구에 대한 참고자료로 Uzuka *et al.*(1996) 등이 발표한 연구결과에 따르면 계절적으로 비슷한 시기인 10월에 황해상의 해수 중에서 DMS 농도를 측정된 결과, Kuroshio 지역의 경우 $19.7 \pm 4.3 \mu\text{g/l}$ 그리고 East

China Sea 의 경우 $53.7 \pm 28.8 \mu\text{g/l}$ 을 발견하였다.

대기 중 DMS의 일주기 변화양상

Andreae *et al.*(1985)에 따르면 (낮과 밤 기간대에 생성율의 차이를 구별하기 힘든) 해수 중의 DMS 농도에 비해 대기 중의 DMS 농도는 시간에 따라 변화할 수 있다고 한다. 본 연구에서도 이러한 대기 중 DMS 농도의 일주기 특성을 살펴보기 위하여 낮시간대와 밤시간대를 분리하여 자료의 비교를 시도하였다(편의상 주간은 오전 7시부터 오후 7시까지, 야간은 오후 7시부터 다음 날 오전 7시까지로 정하였다). 양 측정기간 내내 특정일 (4월 측정의 경우 Julian day=100, 9월 측정의 경우 Julian day=251) 을 제외하고는 야간대에 비교적 낮은 농도를 유지하는 경향이 측정기간 내내 동일하게 나타났다(Fig. 3). Table 2에서는 DMS 농도와 기상자료를 주야간대로 분리하여 비교하였는데, DMS의 경우 평균 농도는 1차 및 2차 측정기간내내 전반적인 경향과는 반대로 밤이 낮에 비해 상당히 높은 값을 보였으나 기온과 풍속의 차이는 거의 없는 것으로 보인다. 따라서 이는 양 측정기간 중 공통적으로 나타나는 과도한 고농도(4월 측정의 경우 234pptv, 9월 측정의 경우 466pptv)의 영향으로 보이며, 불규칙적으로 발생하는 이러한 소수의 고농도에 의해 전체자료의 대표성이 상당히 영향받는 것으로 보인다.

다음으로 이러한 낮과 밤의 DMS 농도 차이가 통계적으로 의미가 있는지 알아보기 위해 4월과 9월 측정 각각에 대해 낮시간대와 밤시간대로 구분하여 90%의 신뢰도에서 t-검정을 실시하였다. t-검정 결과로는 두 집단간에 통계적 차이가 있다고 할 수 없는 결과가 나타났다. 즉 대기 중의 DMS 농도는 통계적인 의미에서 주간과 야간의 차이를 구분하기 어려웠다. 이는 일반적으로 대기 중의 DMS 농도가 낮시간대에는 DMS와 OH 래디칼의 반응에 의해, 밤시간대에는 NO₃ 래디칼에 의해 감소하여, 대체적으로 “주저야고(晝低夜高)”의 형태를 띤다는 경향과는 차이가 있으나 주야의 농도 차이를 구분하기 어려웠던 우리 나라 마산만 지역에서의 관측 결과와는 유사하다.

국내 여타 지역의 DMS 농도 분포와 비교

DMS 농도는 시간적 변화에 따라서 뿐만 아니라 지리적 분포특성에 따라라도 다른 양상을 보일 수 있다.

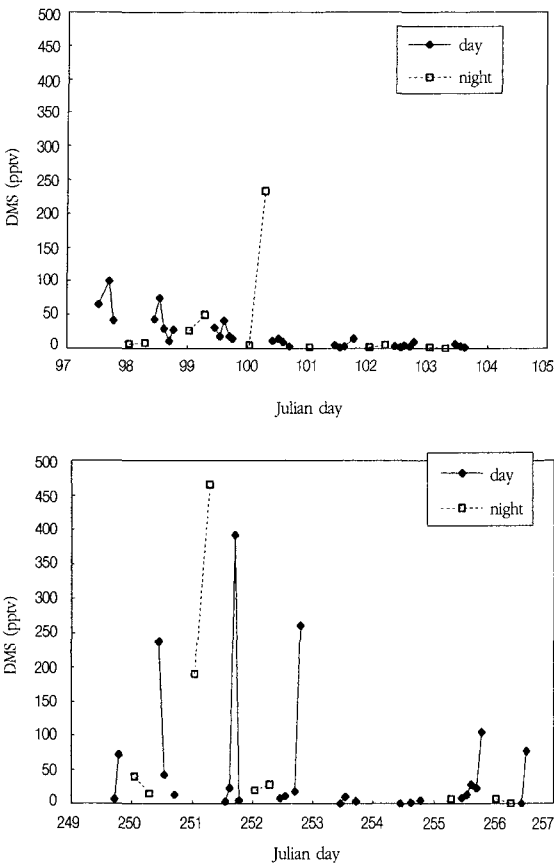


Fig. 3. Distribution of atmospheric DMS in the daytime and nighttime during April(upper) and September(lower), 1999.

지금까지 우리 나라에서 DMS 관측은 제주와 강화 그리고 마산만 지역에서 몇 차례 집중측정기간을 통해 이루어졌다. 제주 고산지역의 경우 1996년 12월, 1997년 1월, 9월/10월, 12월, 1998년 4월 이렇게 5차례에 걸쳐 관측이 이루어졌다. 강화지역의 경우, 1997년 9월과 10월, 같은 해 12월에 집중관측되었고, 마산만 지역은 1996년 1월 1차례 관측이 이루어졌다. 계절적으로 본 연구의 관측기간과 일치하는 곳은 제주 고산과 강화지역으로, 1997년 9월/10월(강화) 및 1998년 4월에 이들의 농도분포를 살펴보면 고산은 $51.7 \pm 30.7(N=35)$, $84.4 \pm 79.9(N=16)$ pptv 이며 강화는 $58.6 \pm 33.1(N=8)$ pptv 로 나타났다. 평균적으로 4월에는 $24.0 \pm 40.5(N=40)$, 9월에는 61.1 ± 37.9 pptv($N=35$)의 농도분포를 보인(4월보다는 9월에 높은 농도를 보였던) 본 연구결과와는 매우 상반된 결과가 제주 고산지역에서 나타났다. 또한 고산과 강화지역이 9, 10월에 비슷한 농도규모를

가지는 반면, 같은 기간동안 덕적도에서의 DMS 농도는 고산과 강화에 비해 50% 이상 감소된 값을 보인다. 농도분포의 양상을 더 자세히 살펴보기 위하여 4월과 9월 측정기간 중 DMS 농도발생의 빈도를 히스토그램으로 나타내었다(Fig. 4). (김과 이(1998)의 Fig. 3을 참고하시오).

본 연구의 측정결과 가장 빈번하게 출현하는 농도대는 10pptv 이하로 전체의 40~50%를 차지하나, 고산과 강화지역은 40pptv 대와 100pptv 대 이상에서 고빈도를 나타낸다. 결과적으로 덕적도에서의 관측결과는 소수의 고농도에 의해 크게 좌우되므로, 아직까지 2차례의 실험결과만으로 실제적인 농도분포의 대표성을 추정하기는 어려울 것으로 보인다. 이는 본 연구의 대상지점인 덕적도가 육지에서 상당히 떨어져 위치하므로서 제주 고산이나 강화 혹은 마산만 지역과 같이 연안해에 있는 측정점에서의 농도에 비해 전체적으로 매우 낮은 값을 보이며, 연안해보다는 외해에 가까운 기상조건에서 DMS 농도값의 분포가 더 불규칙하게 나타났을 가능성이 큰 것으로 추정해 볼 수 있다.

DMS의 배출량 산정과 의의

황해지역에 대한 DMS의 배출량 산정은 이미 마산만과 제주, 강화지역에서의 대기 및 해수 중 DMS 측정을 통해 이루어진 바 있다. 과거의 연구에서 김 등(1997)은 한반도 서해지역에서 약 9~36GgS가 DMS의 형태로 배출된다고 결론지었다. 배출량 산정에 있어서는 해수면-대기간의 교환율, 즉 flux를 계산하여야 하는데 본 연구에서도 대기 중 DMS 농도를 이용하여 과거 김 등(1997)의 연구와 마찬가지로 DMS의 배출규모를 추정해 볼 수 있다. 과거 김 등(1997)은 Wylie and de Mora(1996)의 물질수지 균형을 고려한 모델링을 적용하기 위하여, 다음의 세 가지 가정을 전제하였다. 첫째, 황해상에는 수직방향으로 대기의 혼합이 잘 이루어져 있고, 약 1km의 높이로 해양경계면(marine boundary layer: MBL)이 존재한다(Nguyen *et al.*, 1990; Toon *et al.*, 1987). 둘째, MBL내부에서 DMS가 제거되는 현상은 아래에 설명할 세 가지 종류의 화학적 반응과 MBL로 유입된 DMS가 상층의 자유대류권(free troposphere: FT)으로 새어나가는 물질적 유실현상에 따른 것으로 가정한다. 셋째, 바로 전급한 모든 종류의 소멸기작은 MBL 내에서 이루어지는 DMS의 생성기작(source mech-

Table 2. A summary of DMS measurement data in daytime and nighttime during April and September, 1999.

(a) Daytime					
	DMS (ppt)	Temp (°C)	Max Temp (°C)	Min Temp (°C)	Wspeed (m/s)
April					
Mean	21.5	9.7	11.5	5.9	4.7
SE	4.5	0.5	0.6	0.2	0.4
Med	11.5	8.8	11.6	5.9	4.4
Min	2.0	5.7	6.6	3.9	1.6
Max	101	16.8	18.5	74	10.9
90% CI	7.7	0.9	1.0	0.4	0.6
N	29	31	31	31	31
September					
Mean	52.5	24.1	26.2	21.3	3.0
SE	18.9	0.2	0.2	0.2	0.4
Med	11.9	24.1	26.1	21.3	2.8
Min	0.3	22.6	23.6	19.5	0.0
Max	392	26.4	28.7	22.6	6.3
90% CI	32.2	0.3	0.4	0.3	0.6
N	26	33	33	33	29
All data					
Mean	36.2	17.1	19.1	13.8	3.9
SE	9.4	0.9	1.0	1.0	0.3
Med	11.5	22.7	23.8	19.5	3.8
Min	0.3	5.7	6.6	3.9	0.0
Max	392	26.4	28.7	22.6	10.9
90% CI	15.7	1.6	1.6	1.6	0.5
N	55	64	64	64	60
(b) Nighttime					
	DMS (ppt)	Temp (°C)	Max Temp (°C)	Min Temp (°C)	Wspeed (m/s)
April					
Mean	30.8	7.6	10.4	5.9	5.1
SE	20.8	0.6	1.1	0.4	0.6
Med	4.44	7.7	9.7	5.9	5.0
Min	0.6	4.1	4.8	3.9	1.8
Max	234	11.3	18.5	8.4	9.4
90% CI	37.7	1.0	2.0	0.8	1.1
N	11	12	12	12	12
September					
Mean	85.7	22.2	24.4	21.1	3.8
SE	51.4	0.2	0.5	0.2	0.4
Med	19.5	22.1	24.0	21.2	3.3
Min	0.4	21.1	22.1	19.5	1.9
Max	466	23.5	28.7	22.6	7.9
90% CI	95.6	0.3	0.9	0.4	0.7
N	9	14	14	14	14
All data					
Mean	55.5	15.5	17.9	14.1	4.4
SE	25.8	1.5	1.5	1.5	0.4
Med	7.23	21.4	22.3	19.6	4.2
Min	0.4	4.1	4.8	3.9	1.8
Max	466	23.5	28.7	22.6	9.4
90% CI	44.6	2.5	2.6	2.6	0.6
N	20	26	26	26	26

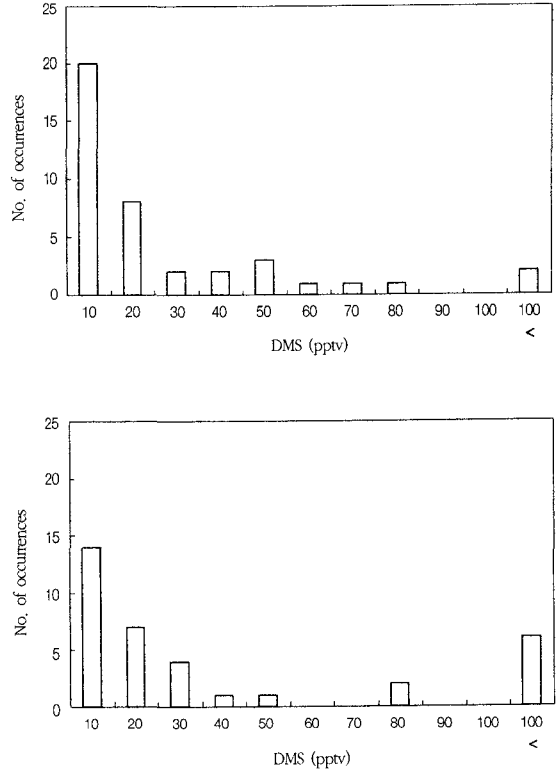


Fig. 4. Frequency distribution of atmospheric DMS concentration measured from Duk-Juk island during April (upper) and September(lower), 1999.

anism)과 정상상태(steady-state condition)를 유지한다는 것이다.

위의 전제를 구성하는 세 종류의 화학반응은 다음과 같다. (1) DMS로부터 OH의 탈취반응 (OH abstraction reaction), (2) DMS에 대한 OH의 첨가반응 (OH addition reaction), (3) NO₃ 라디칼에 의한 DMS의 산화반응. 다음은 각 화학반응식의 속도상수이다.

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

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

$$k(\text{NO}_3 \text{ oxidation reaction})=4.20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

물리적 유실은 300m day⁻¹의 속도로 일어난다고 가정하고(Ferek *et al.*, 1986), OH 및 NO₃ 라디칼의 농도는 Koga and Tanaka(1993)와 Noxon *et al.*(1983)의 연구결과를 이용하여 1.63×10⁶ molecules cm⁻³ 와 0.3 pptv 를 사용하였다. 다음으로 가장 중요한 덕적지역을 대표하는 DMS 농도로 40 pptv 를 가정하면, 연간 약 4

GgS가 황해상에서 배출된다는 계산이 가능하다. 그러나 아직까지 측정횟수의 제한성 등으로 이런 초기 연구의 결과를 완전히 신뢰하기는 어렵다. 덕적지역의 대표성을 확보하기 위한 추가적인 측정자료의 축적은 물론, 범 황해권의 대표성을 인정할 수 있기 위한 추가적인 연구의 필요성이 강하게 제기된다.

결론

우리 나라 황해지역에서의 자연적 황화합물인 DMS의 농도를 밝히기 위한 노력은 최근에 들어 활발히 이루어지고 있으며 그와 같은 연구의 결실을 보기까지는 아직까지 많은 점이 부족한 형편이다. 덕적도를 관측지점으로 한 이번 연구를 통하여 황해에서 자연적으로 발생하는 황화합물의 연간배출량 약 4Gg 대로 추정할 수 있었다. 이 수치는 이전의 유사한 연구결과에서 얻어진 추정치(10Gg 대)와는 규모면에서 차이가 있다. 따라서, 시간적 및 공간적으로 대표성이 강한 보다 객관적인 배출량을 산정하기 위해서는 추가적인 측정자료의 축적이 요구된다.

참고문헌

김기현, 오재룡, 강성현, 이수형, 이강웅, 1996, 해수 및 대기 중 DMS 분석: 마산만을 중심으로, 한국대기보전학회지, 12(4), 495-504.
 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희, 1997, 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(5), 161-170.
 김기현, 이강웅, 1998, 서해지역을 중심으로 한 자연적 황화합

물의 배출과 순환에 대한 연구, 한국환경위생학회지, 24(3), 77-86.
 Andreae, M.O., Ferek, R.J., Bermond, F., Byrd, K.P., Engstrom, R.T., Hardin, S., Houmère, P.D., LeMares, F., Raemdonck, H., and Chatfield, R.B., 1985, Dimethylsulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 90, 12819-12900.
 Andreae, M.O., 1990, Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical cycle, *Mar. Chem.*, 30, 1-29.
 Ferek, R.J., Chatfield, R.B., and Andreae, M.O., 1986, Vertical distribution of dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *Nature*, 320(6062), 514-516.
 Koga, N. and Tanaka, H., 1993, Numerical study of the oxidation process of dimethylsulfide in the maine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, 17, 201-228.
 Nguyen, B.C., Mihalopoulos, N., Belviso, S., 1990, Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 11, 123-141.
 Noxon, J.F., Bergeret, C., and Lambert, C., 1983, NO₃ and NO₂ in the mid-Pacific troposphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 11017-11021.
 Toon, O.B., Kasting, J.F., Turco, R.P., and Liu, M.S., 1987, The sulfur cycle in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 943-963.
 Uzuka, N., Watanabe, S., Tsunogai, S., 1996, Dimethylsulfide in Coastal Zone of the East China Sea, *J. Oceanography*, 52, 313-321.
 Whlie, D.J. and de Mora, S.J., 1996, Atmospheric dimethylsulfide and sulfur species in aerosol and rainwater at a coastal site in New Zealand, *J. Geophys. Res.*, 101, 21041-21049.