

黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

Influence of Yellow Sands (Asian Dusts) on Marine Environments

2010. 5

주관연구기관 / 한국해양연구원

국 토 해 양 부
한국해양수산기술진흥원

제 출 문

국토해양부 장관 귀하

본 보고서를 “황사가 해양환경에 미치는 영향 연구”과제의 보고서로 제출합니다.

2010. 5.

주관연구기관명 : 한국해양연구원

주관연구책임자 : 이 희 일

연구원 : 신 동 혁, 장 석, 신 임 철
임 운 혁, 홍 상 희, 하 성 용
오 재 룡, 최 유 정, 정 희 석
조 지 영, 이 은 혜, 이 동 호
성 찬 경, 윤 태 훈, 오 정 환
홍 성 래, 고 미 영, 조 근 수
김 준 동

위탁연구기관명 : 서울대학교

위탁연구책임자 : 이 용 일

연구원 : 이 민 경

위탁연구기관명 : 충남대학교

위탁연구책임자 : 최 만 식

연구원 : 송 윤 호, 이 동 엽, 오 혜 영
우 준 식, 조 주 혜, 이 지 윤

위탁연구기관명 : 한국외국어대학교

위탁연구책임자 : 이 강 응

연구원 : 장 유 운, 박 승 명, 윤 인 철
서 범 근, 권 정 민

위탁연구기관명 : 인하대학교

위탁연구책임자 : 최 중 기

연구원 : 이 영 주, 김 선 영, 유 만 호

위탁연구기관명 : 국립수산과학원

위탁연구책임자 : 김 상 우

연구원 : 서 영 상, 고 우 진, 성 기 탁
야마다게이꼬, 장 이 현
임 진 욱, 박 정 아

보고서 요약서

과제관리번호	PM224-00 PM257-00 PM315-00 PM373-00 PM455-00 PM534-00 PM55170	해당단계 연구기간	2003.04.23~ 2010.05.31	단계 구분	(1단계) (2단계)/(10단계)
연구사업명	해양환경기술개발사업				
연구과제명	황사가 해양환경에 미치는 영향연구				
연구책임자	이희일	참여연구원수	총 : 39명 내부 : 5명 외부 : 34명	총 연구비	정부: 1,607,920천원 계 : 1,607,920천원
연구기관명 및 소속부서명			한국해양연구원 해양환경·방제연구부		
국제공동연구	상대국명 : 상대국연구기관명 :				
위탁연구	연구기관명 : 서울대학교 위탁책임자 : 이용일 연구기관명 : 충남대학교 위탁책임자 : 최만식 연구기관명 : 한국외국어대학교 위탁책임자 : 이강웅 연구기관명 : 인하대학교 위탁책임자 : 최중기 연구기관명 : 국립수산과학원 위탁책임자 : 김상우				
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서면수	311
<ul style="list-style-type: none"> ○ 황사발원지 토양 입도분포 및 광물조성 파악 ○ 세 해양고정관측점 (백령도, 제주도, 울릉도)에서 황사채취기 운영 및 시료채취 ○ 선박을 활용한 해수 중 황사물질 유입 및 영향 분석 ○ 황사발원지 퇴적물과 대기 중 황사물질에 의한 식물플랑크톤 성장저해 및 황사 전·후의 식물플랑크톤 현존량, 일차생산력 변화를 현장에서 추적하고 황사물질에 의한 식물플랑크톤 개체군 영향 파악 ○ 황사분진에서 광물분석 통해 황사의 계절적 변화 및 황사발원지와 이동경로를 파악 ○ 황사에 의해 해수 중 미세 영양염 및 분진 지시자들의 거동을 규명하고 식물 플랑크톤 변화와의 관련성을 파악 ○ 황사 기간 중 증가되는 주요 영양염의 자연적인 기원과 인위적인 기원을 정량 적으로 산출하고 원양 환경에서 가장 중요한 영양염으로 평가되는 철의 수용화에 관여하는 DMS 황화합물의 거동을 규명 ○ 계절적으로는 겨울철이 다른 계절에 비해 높은 수준의 오염도를 보임. PAHs 조성은 오염원판별과 역계적분석을 통하여 중국의 난방 석탄연소에 의해 발생된 PAH물질로 파악 ○ 황사시 제주도와 울릉도에서 영양염 증가, 백령도 > 제주도 > 울릉도, 영양염은 울릉도 > 제주도 > 백령도 임. 또한 대기확산 모델을 이용하여 영양염 침적량을 산정하였음 ○ 실험실 실험, 메조코즘실험, 현장조사를 통하여 황사분진에 의하여 식물플랑크톤 그룹별로 뚜렷하게 다른 생물학적 반응을 보이는 것으로 나타났으며, 현장조사시에는 황사발생시기에 식물플랑크톤 현존량이 증가하고 일차생산력이 감소하며 미소형, 소형 동물플랑크톤 현존량이 감소하여 나타났으나 황사와 다른 환경적 요소에 의한 영향을 구분하여 판단하기 어려웠다. ○ NOAA 영상을 이용한 황사발생 전·후의 한반도 주변해역 표면수온의 단기변동 및 SeaWiFS 해색위성을 이용한 황사발생 전·후의 한반도 주변해역 식물플랑크톤 색소농도의 변동 파악 					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	해양환경, 황사발원지, 해양고정관측점, 한반도주변 해역, 기후변화			
	영 어	Marine Environments, Yellow Sand sources, marine fixed obervation station, Climatic Changes, Seas of Korean Peninsula			

요 약 문

I. 제 목

황사가 해양환경에 미치는 영향 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 중국 황사발원지 토양 광물조성 및 입도, 중금속분포 파악함
2. 황사발원지 퇴적물과 대기 중 황사물질에 의한 식물플랑크톤 성장저해 및 황사 전·후의 식물플랑크톤 현존량, 일차생산력 변화를 현장에서 추적하고 황사물질에 의한 식물플랑크톤 개체군 영향 파악함
3. 세 해양고정관측점인 백령도, 제주도, 울릉도 황사분진채집기 설치 및 운영함
4. 선박을 이용한 대기 및 해수에서의 황사 특성 분석함
5. 황사분진에서 광물분석 통해 황사의 계절적 변화 및 황사발원지와 이동경로를 파악함
6. 미세영양염 (Fe) 및 중금속 분석을 통하여 황사 현상과 관련된 해양 환경 및 생태계 영향 파악함
7. 황사에 의해 해수 중 미세 영양염 및 분진 지시자들의 거동을 규명하고 식물 플랑크톤 변화와의 관련성을 파악함
8. 황사분진의 유기오염물질 분석을 통하여 황사에 흡착 혹은 동반 이동되는 지속성 유기오염물질의 평균 오염수준을 파악함
9. 황사시 해양-대기 상호작용에 의해 해양으로 유입되는 오염물질의 부하량을 산정 함
10. 황사 기간 중 증가되는 주요 영양염의 자연적인 기원과 인위적인 기원을 정량적으로 산출하고 원양환경에서 가장 중요한 영양염으로 평가되는 철의 수용화에 관여하는 DMS 황화합물의 거동을 규명함.
11. 황사 중 영양염의 영향조사, 황사 기간 중 DMS 발생량 조사 및 모델을 통한 황사시 영양염 침적량 계산함
12. 황사 전·후의 식물플랑크톤 군집구조 변동 파악 및 황사분진 투여 실험을 통한 영향파악 및 메조코즘 실험을 통해 황사에 의한 식물플랑크톤 일차생산력 및 엽록소-a 영향 파악함

13. 위성에서 관측한 황사의 계절 및 경년별 분포양상과 동해를 대상해역으로 해색위성을 이용한 식물플랑크톤의 대표 색소인 클로로필 a의 변동을 파악함

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 중국 황사발원지 퇴적물의 입도분석기, 주사전자현미경, 전자현미분석기, x-선 회절분석기를 이용한 광물조성 및 입자특성 분석 및 전자현미경을 통한 황사 입자를 관찰함
2. 세 해양고정관측점에서 황사채취기를 이용한 황사시료 채취함
3. 세 해양고정관측점에서 채취된 황사시료의 광물조성 및 입자특성 분석함. 이 자료와 황사발원지 퇴적물과 비교 분석함
4. 선박을 이용하여 해양대기 및 해양 수층시료 채취 및 분석함
5. 전자현미경을 통해 황사입자를 관찰하고, 황사시기와 비황사시기에 한반도로 운반된 분진양을 비교하며, 황사 입자의 화학 조성을 분석함
6. 대기 금속 농도 및 화학 조성의 계절적 변화 규명, 대기로 부터의 미세영양염 및 중금속의 침적물에 대한 장기 자료 획득, 대기 금속의 해수에 대한 용해도, Pb 동위원소를 이용한 대기 금속의 해수에 대한 영향, 생물 가용한 금속의 대기 부하량 추정 및 계절적 변화 및 대기로 부터의 용존 Fe 부하량의 동해 일차 생산력을 이해함으로써 황사 현상의 한반도 주변 해양 환경 및 일차 생산에 미치는 영향을 파악함
7. 해양고정관측정점에서 지속성 유기오염물질의 장기모니터링을 통하여 평균 오염수준을 파악함. 황사시 집중적인 관측을 통하여 대기 및 해양내 지속성 유기오염물질의 오염수준을 조사함. 해양-대기 상호작용을 통하여 비황사시 및 황사시 해양으로 유입되는 오염부하량을 산정하여 황사에 의한 영향을 파악함
8. 기상자료 분석, 연속 지상 관측 및 세 해양고정관측점에서 대기 중 영양염, 질소화합물 분석, 대기유입량 산정 기초자료 확보 및 선상 관측을 통한 DMS 관측 및 대기 중 배출량 산정함
9. 실험실 실험을 통하여 황사발원지 퇴적물, 부유사, 대기포집된 황사분진에 의한규조류, 와편모류, 초미소식물플랑크톤의 성장률 및 식물플랑크톤 생산력 변화 연구함
10. 현장연구에서 황사발생시 해양 식물플랑크톤 군집 및 일차생산력 변화 파악함
11. 메조코즘 실험시 대기포집된 황사분진에 의한 크기별 식물플랑크톤 생물량 및생산력 변화 파악, 황사 물질 투입 전·후의 해양 식물플랑크톤의 크기별 엽록소-a 의 정량 및 일차생산력 변화 파악함

12. NOAA 영상을 이용한 황사발생 전·후의 한반도 주변해역 표면수온의 단기변동 및 SeaWiFS 해상위성을 이용한 황사발생 전·후의 한반도 주변해역 식물플랑크톤 색소농도의 변동 파악함

IV. 연구개발 결과

1. 황사발원지 퇴적물의 입도분포에서 중국황토지역과 고비사막에서의 란주황토 실트함량은 18~72%, 점토함량은 5~23%로서 황해, 동해 및 남해 그리고 한반도 주변으로 유입될 수 있는 황사분진 크기를 많이 포함하고 있다.
2. 중국 황사발원지 중 몽골지역이나 사포토사막은 실트함량이 10% 미만, 점토함량은 거의 없다. 따라서 이 지역에서의 황사가 발생할 경우 상대적으로 한반도에 미치는 영향에서 그 입자의 크기가 매우 미미할 수 있다.
3. 황사발원지 토양내 광물조성은 중국 황토지역과 고비사막지역에서는 석영 이외에 세립질 장석류와 탄산염으로 구성된다.
4. 세 해양고정관측점 (백령도, 제주도 및 울릉도)에서 황사채취기를 설치, 시료채취 및 장비 운영을 한다.
5. 세 해양고정관측점의 황사분진을 분석한 결과 발원지 퇴적물과 비교한 결과 고 비사막, 타클라마탄 사막이나 황토고원 등이 대부분의 황사 발원지로 파악된다.
6. 세 해양고정관측점의 분진은 황사가 활발한 봄에 그 양이 증가하며 그 안에는 소금이나 석탄분진 등도 발견된다. 소금이나 석탄가루 등은 황사기간 보다 비황 사기간에 그 양이 더 증가한다.
7. 한반도 주변해역 중 황해에서는 광물분진이 $36.6 \text{ g/m}^2/\text{yr}$, 남해에서는 $11.8 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 그리고 동해에서는 $9.08 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 의 부하량을 보였으며 50~60%가 봄철에 집중되었다.
8. 황사기간 중 채취된 분진의 주요원소 분석을 EDS와 X-ray 현미경을 사용하였다. 주요원소 중 Si, Al, Fe, Ti 원소는 감소하며, Mg, S, Cl, Ca 원소는 증가한다.
9. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 원소비는 분진이 타클라마칸 사막이나 황토고원이라는 것을 밝힐 수 있는 원소들로서 2006년 봄에 발생한 황사의 발원지는 이곳으로 파악된다.
10. 대기 중 금속은 기원에 따라 NEE (Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Co), MEE (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu), HEE (nnsSO₄, As, Sn, Mo, Zn, Pb)로 구분되며 분진기원, 기상조건, 황사발원지같은 요인으로 농도와 농축계수가 계절별로 변화한다.

11. 봄철과 가을철에는 MEE (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu)가 토양기원이며 여름철에는 NEE (Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Co)도 오염기원이 우세하나 풍부한 강수에 의해 농도가 최저이고 가을철에는 HEE (nnsSO₄, As, Sn, Mo, Zn, Pb) 농도증가는 강수량 감소에 의해 발생하며 겨울철에는 토양 및 오염기원이 증가하여 MEE (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu 및 HEE (nnsSO₄, As, Sn, Mo, Zn, Pb)의 농축계수가 증가한다.
12. 용해 가능한 금속농도들은 산성물질 (nssSO₄)의 농도와 강한 산성양과 상관관계를 보였으며, Al과 Fe의 용해도를 산성물질 (nssSO₄)의 수식으로 표현한다.
13. 황해 해수에서의 Pb는 대기 유입에 따라 입자상의 농도 증가를 보였으나 총 Pb 중 입자상이 차지하는 비율이 90% 이상이어서 동위원소 조성은 용존상 대기 시료와 입자상 사이의 중간 값을 나타내어 약 50%가 대기에서 새로이 유입된 Pb으로 판단된다.
14. 용존 Fe의 공급량이 동해 일차생산력에 필요한 Fe량보다는 약간 작은 것으로 판단되며 대륙붕 퇴적물 혹은 와류 및 용승 같은 다른 공급 방법이 수반되고 있다고 판단된다.
15. 세 해양고정관측점에서 장기간의 모니터링된 오염물질 평균값은 백령도에서 2.44 ng/m³, 제주도에서 2.06 ng/m³, 그리고 울릉도에서 2.01 ng/m³이다. 백령도 해양고정관측점에서 다른 정점들에 비해 높은 수준의 오염도를 보였다.
16. 황사입자의 양과 검출된 PAHs의 농도사이에는 상관성이 없었으며, 이는 황사분진 입자량보다는 입자의 성상이 중요함을 지시한다.
17. 계절적으로는 겨울철이 다른 계절에 비해 높은 수준의 오염도를 보였다. PAHs 조성 또한 봄과 겨울이 여름과 가을과는 다른 분포를 보였다. 오염원판별과 역계적분석을 통하여 오염물질의 계절적 특성은 중국의 난방연료인 석탄연소에 의해 발생된 PAH물질로 파악되었다.
18. 세 해양고정관측점에서 황사시기에 대기 및 해양내 입자상 및 증기상, 용존상 PAHs 분석을 통하여 해양-대기 상호작용에 의한 건식침적을 및 증기상 교환율을 산정하였다. 건식침적율의 경우 비황사기인 가을에 비해 황사기에 5배 이상 증가했다.
19. 증기상 교환율은 저분자량과 고분자량 PAHs로 나뉘어지며, 이 두 종류는 서로 다른 경향의 값을 보였다. 저분자량의 경우 해양에서 대기로 이송되었으며 고분자량의 경우 대기에서 해양으로 이송되었다. 비황사기에 비해 황사기에 저분자량이 약 13배 이상 해양에서 대기로 이송되었으며, 고분자량의 경우 화합물에 따라 황사기에 감소 혹은 미약하게 증가하는 경향을 보였다.

20. 황사시 제주도과 울릉도에서 영양염이 증가하였고 영양염 농도는 백령도가 가장 높고, 그 다음이 제주도, 울릉도이다. 한편으로는 황사가 해수로 떨어지는 영양염 정도는 울릉도가 가장 높고 다음이 제주도 해역, 그리고 백령도 해역으로 실제 황사분진에 존재하는 영양염의 양과는 반대로 나타났다. 또한 대기확산 모델을 이용하여 영양염 침적량을 산정하였다.
21. 황사물질은 발원지와 가까운 백령도가 가장 많은 양이며, 제주도 울릉도 순으로 그 양이 감소한다. 그러나 이온성분 농도는 백령도와 서해 북부해역에서는 황사 기간 중 오히려 감소한다. 이는 황사시기에 비교적 오염이 적은 중국 북부지역을 경유한 대기물질의 유입으로 이온성분 농도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 서해안 남부 및 동해안 지역의 경우, 황사 발생시기 동안 대부분의 이온 성분 농도가 증가하는 것으로 나타났다.
22. 질산염과 황산염 비는 황사분진량이 감소하는 순서대로 감소하는 것으로 나타났다. 즉 백령도, 제주도, 울릉도 순으로 감소가 나타나 중국이 그 발원지로 파악된다.
23. 우리나라 연안의 질소침착량은 관측치는 약 $1.54\sim 1.93\text{ g/m}^2/\text{day}$, 모델치는 황해연안 $1.24\text{ g/m}^2/\text{day}$, 남해연안 $0.56\text{ g/m}^2/\text{day}$, 동해연안 $0.36\text{ g/m}^2/\text{day}$ 로 나타났다. 관측치와 모델치의 차이는 관측치에 영향을 주는 국지적인 인자를 모델에서 반영하지 못하였다는 것을 알 수 있다. 황사기간에는 강한 기류에 영향으로 중국에서 배출되어지는 NH_4^+ 와 NO_3 가 한반도 연안에 영향을 주는 것으로 조사되었다. 이러한 차이는 배출량에서 NH_4^+ 가 과대평가, NO_3 가 과소평가되는 것으로 판단된다.
24. 황사 발원지 퇴적물, 부유사, 대기 중 황사에 의한 식물플랑크톤 그룹별 성장률 및 일차생산력 실험결과 황사농도에 따라 규조류의 경우 성장을 촉진시키고 와 편모류는 성장을 저해시켰으며, 높은 농도의 황사가 초미소플랑크톤의 성장을 저해시키며 세포주기에도 영향을 주는 것으로 보인다.
25. 황사발생시기에 서해연안에서는 규조류가 높은 출현율을 보였으며 황사와 함께 동반되는 강한 바람과 수괴의 수직 혼합으로 황사 발생 중과 후에 저서성 규조류의 우점율과 현존량이 다소 증가되었고, 이로 인하여 식물플랑크톤 현존량이 증가하여 나타났다. 식물플랑크톤 일차생산력은 높은 탁도로 인한 광저해로 황사발생 후 다소 감소되었다. 조사수역에서 소형동물플랑크톤 각 그룹에 대한 현존량이 낮았으나 강한 황사 이후 현존량이 다소 감소하여 나타났고 바로 회복되는 경향을 보였다. 황사발생시 수행된 현장조사 결과 황사와 함께 동반되는 기상악화 (강한바람, 높은 탁도, 광조건 악화, 수괴의 수직혼합 등)로 인하여 황사에 의한 식물플랑크톤 및 소형동물플랑크톤의 영향을 다른 환경적 요소에 의한 영향과 구분하여 판단하기 어려운 것으로 보인다.

26. 중국에서 발생한 황사가 황해 식물플랑크톤 생태에 미치는 영향을 파악하기 위하여 2004년부터 2006년까지 실험실에서 황사발원지 토양과 서해안에서 포집한 황사를 이용하여 식물플랑크톤 생리실험을 수행하였고, 백령도해역, 태안 외 해역에서 황사시기 전·후에 식물플랑크톤 군집과 일차생산력 변화를 조사하였다.
27. 황해에서 황사에 의한 식물플랑크톤과 부유 원생동물에 대한 영향은 황사시에 바람에 의한 저서성 규조류의 재부유로 현존량증가가 일어났고 이에 따른 외편 모류와 원생동물의 감소를 유발하였으나, 황사에 의한 식물플랑크톤 일차생산력 과 규조류의 성장률은 황사에 의해 증가할 것으로 보인다.
28. 황사발원지 퇴적물투여 실험결과 적조원인인 외편모류인 *Cochlodinium polykrikoides*는 대조구에 비해 성장률이 감소하는 경향을 나타냈다. 반면에 저서성 규조류인 *Navicula* sp.는 황사발원지 퇴적물 투여농도가 증가할수록 세 포수와 성장률이 증가하는 경향을 보였다.
29. 황사분진 투여실험에서는 외편모류인 *Cochlodinium polykrikoides*와 *Prorocentrum minimum*, *Heterocapsa triquetra* 모두 성장률 감소가 크게 일어났다. 반면에 규조류인 *Skeletonema costatum*과 *Pleurosigma angulatum*, *Thalassiosira pacifica*는 세포수가 증가하고 성장률 또한 증가하였다.
30. 선박을 이용하여 채취한 해수에 직접 황사 투여실험 결과 황사농도가 증가함에 따라 일시적으로 일차생산력이 감소되었으나 48시간 후 초기 실험구에 비해 약 4배 이상 일차생산력이 크게 증가하였다. 이는 규조류가 우점한 식물플랑크톤군 집에서 황사에 의한 광제한 효과 보다는 황사에서 유출된 영양염과 일부성분이 규조류의 성장률 촉진한 것에 기인된 것으로 사료된다.
31. 선박을 이용하여 조사된 2004년 4월 황사가 발생한 시기에 백령도 해역에서 황 사농도가 높았던 4월 14일에 총질소농도와 규산염규소의 농도가 높았고 총 부유 물질 (TSM)과 입자성 유기물질 (POM)의 농도가 크게 증가하였다.
32. 식물플랑크톤 군집은 규조류의 큰 증가에 의해 현존량과 *chlorophyll a*는 크게 증가하였으나, 외편모류의 현존량은 감소하였다. 일차생산력은 황사 전과 비슷 하였으나 황사발생이 끝난 4월 15일에 증가하였다.
33. 선박을 이용하여 2005년 황사발생시 한국 서해 태안 외 해역 조사에서 황사발생 중 소광계수의 약간의 증가가 일어났고, 황사발생 후에는 강한 바람에 의해 소 광계수의 큰 증가가 일어나 식물플랑크톤의 일차생산에 큰 영향을 주었다. 황 사시 식물플랑크톤 군집에서 규조류가 우점하였고, 황사 후에 규조류의 우점율이 약 85% 이상 증가하였다. 식물플랑

크톤 현존량과 *chlorophyll a*는 황사발생 후 저서성 규조류인 *Paralia sulcata*의 대거출현으로 크게 증가하였다.

34. 선박을 이용하여 현장조사 중 식물플랑크톤의 동화계수는 황사발생전과 황사발생 중에 유사한 동화계수를 보였으나, 황사발생 후에 가장 낮은 동화계수를 보여 바람에 의한 탁도의 증가가 광합성에 영향을 주었음을 알 수 있다.
35. 황사에 의한 원생동물의 영향은 황사 중에 일시적인 감소를 보였으나 황사 후에 증가하는 경향을 보여 황사로 인한 수층유기물의 증가가 수층 부유원생동물의 증가를 유발하는 것으로 보인다.
36. 저농도인 약 5 ppm의 황사분진을 이용한 메조코즘 실험 결과 식물플랑크톤 생물량, 생산력, 초미소플랑크톤 개체수, 그리고 미세영양염은 시간에 따라 다른 변화를 보였으나 황사분진을 첨가한 실험구와 첨가하지 않은 대조구에서의 변화양상에 유의적 차이를 보이지는 않았다. 그러나 실험구와 대조구에서 부분적으로 미세한 변화가 관측되어 강한 황사가 지속될 경우 식물플랑크톤 생물량 및 생산력, 군집구조에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다.
37. 동해연안에서 메조코즘 실험 결과 식물플랑크톤 크기별 생물량과 생산력, 초미소 식물플랑크톤 현존량은 실험기간동안 각기 다른 변화양상을 보였고 특히 실험 초기인 황사분진 투입 후 3일 이내에 대조구와 실험구에서 다소 차이를 보였으나 전체 실험기간동안 황사분진을 첨가한 실험구와 첨가하지 않은 대조구 사이에 유의성 있는 차이를 나타내지 않았다. 그러나 소형식물플랑크톤의 경우 일차생산력에서 미세한 증가 현상이 나타나 실제 황사발생시 수중으로 자연 낙진되는 황사분진의 양은 동해연안에서 식물플랑크톤 생물량과 생산력에 일부 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다.
38. TOMS AI의 검증으로, 한국 기상청의 황사발생 일수 9년간(1998~2006) 224개 자료를 분석한 결과, 강릉 62일, 포항 60일, 부산 55일, 울릉도 47일로 나타났다. 황사가 관측된 일수는 주로 3, 4월에 집중되어 있으며, 전체 황사 발생 일수의 약 84%가 나타났다. 9년간 관측 자료에서 6~10월 사이에는 황사가 관측되지 않았고, 11월과 12월에 황사가 관측되었으나 전체의 약 3%만 차지하였다.
39. 흡수성 에어로졸 발생일수의 계절 및 경년변동의 경우, TOMS AI가 1.0이상 되는 일수를 에어로졸 관측일로서 가정한 후 1998년부터 2006년까지 9년 동안의 월평균 에어로졸 관측일수를 계산했다. 에어로졸은 3월부터 5월 사이에 가장 많이 발생하였다. 티벳고원을 제외한 중국 대륙의 넓은 지역에서 에어로졸이 10일 이상 발생하였고, 이것은 한반도를 넘어서 동해까지 확장되어 나타났다. 가장 적은 에어로졸 관측일수는 8월부터 10월까지 나타났다.

40. 동해 주변해역에서 흡수성 에어로졸 발생일수의 계절 및 경년변동 한 북위 34~50 °N, 동경 127~143 °E 해역에 대한 9년간 (1998~2006) 에어로졸 관측 일수는 4 월에 9.8일로 가장 많았고, 9월에 0.8일로 가장 적었으며, 11~12월 및 1월에 3~5일 로 증가하는 경향을 나타내었다. 1998년 1월부터 2007년 9월까지 연 변동을 보면, 거의 연도별로 춘계에 큰 피크와 추계에 적은 피크를 보였다.
41. 지난 9년간 (1998~2006) 해색위성관측 동해 클로로필 a 농도의 월평균 값은 춘계 와 추계에 연 2회의 피크를 나타내었다. 즉, 춘계는 4월 (1.57 µg/L)에 최대 피 크를 보였고, 추계는 11월 (0.85 µg/L)에 피크를 나타내었다. 클로로필 a 농도는 동계와 하계에도 약 0.5 µg/L의 농도를 보였다. 각 9년간의 위성관측 클로로필 a 농도의 변동 양상은 평균값과 거의 같은 변동을 보이지만, 춘계 불륨의 크기는 경년별로 차이를 보였다.
42. Tau865의 월평균 값은 춘계인 4, 5월에 약 0.16으로 높고, 하계는 약 0.13~0.15로 서 중간, 동계인 12일은 0.1로서 가장 낮았다. Tau865는 위성관측 클로로필 a 농도보다도 경년변화가 심하였고, 특히 2003년 4~6월은 평균보다 약 1.3배 높은 값 (약 0.18~0.2)을 나타내었다.
43. A510의 월평균 값은 4~9월까지 높고(>0.8), 1월과 12월에 낮게(0.52) 나타났다. 황사 등과 같이 입자 직경이 큰 입자는 A510 값이 낮아지지만, 동해에서 황사가 많이 관측된 춘계에도 A510 값이 하계와 비슷하게 높은 값을 보였다.
44. 동해의 하계 Tau865와 해색의 상관관계에서 nLw443과 Tau865의 관계는 약간 양의 상관이 보였지만, 상당히 분산되어 나타났다. 한편 nLw555와 Tau865 사이에는 강한 양의 상관이 보였으나, nLw555와 클로로필 a 농도와의 상관은 거의 나타나지 않았다.
45. 9년간 (1998~2006) 동해 하계 6~9월 중에서 Tau865가 가장 높았던 2003년 6월과 가장 낮았던 2001년 9월의 영상을 비교한 결과, Tau865 값은 2003년 6월이 2001년 9월보다 2배 정도 높았다. 2003년 6월의 A510 값은 1.0 이상이 되는 입자 직 경이 작은 에어로졸이 광역해역에 확인되었지만, 2001년 9월의 A510 값은 45 °N 이북에서만 보였다. 2003년 6월의 Tau865는 동해 북부의 중앙부 (42 °N, 137 °E) 부근과 대한해협 주변해역에서 높았다. 2001년 9월의 Tau865는 전체적으로 낮게 나타났지만, 42 °N 이북에서는 다른 해역보다도 약간 낮았다. 그 공간적인 분포의 패턴은 nLw555의 공간분포에도 보였다.
46. 황사발생시 황해 수온의 단기변동에서 NOAA 수온영상을 이용한 황사발생 전·후의 한반도 주변해역 표면수온의 단기변동 파악하기 위하여 2008년 황사발생 전·후인 3월 1~3일 시간별 황해 해양표면수온의 분포를 살펴본 결과, 황사발생 이전의 수온범위는 2-16°C를 나타내었다. 황사가 직접적으로 황해에 영향을 미치기 시작한 3월 1일 22시 이후부터 3월 2일까지 내부 수온은 거의 2~5°C를 나타 내었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 과학기술분야에 활용

- 황사의 발원지와 그에 따른 이동경로 추정
- 황사분진의 미량원소 및 동위원소 분석법은 여러 환경 분야에 활용
- 한반도 주변 해양환경에서 황사발원지로부터 장거리 수송된 황사특성 파악 및 해양에 미치는 영향 파악
- 한반도 주변 해역에 운반된 황사의 특성을 파악함으로써 황사가 해양 환경에 어떠한 영향을 미칠 수 있는지 예측
- 황사발원지 퇴적물과 해양에어로졸의 광물조성 및 입자형태 특성 비교를 통한 발원지 추적자 개발은 한반도를 포함하는 북동태평양에서의 황사발원지 연구에 활용
- 한반도 동서남해에서의 연 중 대기에서 금속 농도, 화학 조성, 부하량 자료들은 해양 환경 보존, 금속 순환 등의 기본 자료로 활용
- 황사의 입자상 및 증기상 POPs 분석기술 및 해양고정관측점에서 대기 중 POPs 의 배경농도 제시
- 황사가 춘계 구조류의 대증식을 촉진시킬 가능성 및 황사가 황해해역에서 와편모 류 등에 적조현상 등을 막을 수 있는 긍정적인 현상 제시
- 황사로 인한 식물플랑크톤과 미세생물먹이망에 대한 영향여부 파악은 우리나라 주변 생태계의 황사 전·후 변화과정을 이해하는데 기초가 되고, 부유생태계 모델구축 전에 활용
- 소형 (micro), 미소형 (nano), 초미소형 (pico) 식물플랑크톤의 분포는 지역에 따라, 시기에 따라 차이를 보이며, 황사에 의한 크기별 식물플랑크톤 생물량과 일차생산력의 영향정도를 정량적으로 파악하는 것은 황사의 지역별 영향정도를 예측하고 대책을 수립하는데 기여할 수 있고, 현 시기의 황사에 의한 생태연구를 통하여 황해의 고해양생태 및 고기후 연구와 연관
- 식물플랑크톤 색소농도 (클로로필 a)는 황사에 포함된 영양염류 등에 영향을 받으므로 황사에 따른 해양환경의 영향을 정량적으로 평가하는 것은 해양환경 보존 측면에서 매우 중요한 기술적인 가치를 갖음
- 위성영상을 이용하여 황사발생에 따른 해양생태계 변동과 관련된 연구는 아직 미진한 실정이며, 현장관측 자료와 위성자료의 결합을 통해 효율성을 높일 수 있음
- 황사에 따른 해양환경변화를 효율적으로 탐색할 수 있는 기반 기술의 향상에 활용

2. 산업계에의 활용

- 황사발원지에 따른 황사의 특성과 그 이동경로 그리고 황사의 물리·화학적 특성 및 광물 조성에 대한 정보를 제공
- 배경 대기 중 금속농도가 파악되면 환경오염 정도를 파악하는데 활용
- 황사의 증기상 오염물질 포집기술인 일체형 텀블-PUF의 상업화
- 황사로 인한 식물플랑크톤의 증감은 수산자원 변동에 영향을 줄 것으로 예상
- 위성영상을 이용한 광역해역의 수산자원에 미치는 영향을 정량적으로 평가하기 위한 기반 기술을 확보가능
- 2010년 6월에 발사예정인 COMS 위성의 해색센서인 GOCI와 연계하여 해양환경 분야에 적극 사용해 산업적으로 활용가능

3. 국가정책 결정에 활용

- 황사발원지 추적 연구 완성은 국가 간 환경분쟁 해소에 대한 기초자료 제공
- 황해 수역의 적조가 미치는 영향과 황사의 관계규명에 대한 자료제공
- 해양에서의 황사 및 환경 오염물질이 해양 생태계에 미치는 영향에 대한 판단 근거를 제공
- 황사의 해양영향은 다양한 변수로 긍정적, 부정적요소가 논의되고 있으므로 우리 나라 해역에서 어떤 영향을 주는지 파악하여 황사대책을 수립 및 활용이 가능
- 황사의 특성을 알아봄으로써 중국·일본과 환경분야의 외교적 문제에 대비할 수 있는 자료를 제공
- 황사 이동에 따른 오염물질에 대한 국가간 분쟁 시 이에 대응할 수 있는 충분한 과학적 근거 자료 확보로 향후 환경 친화적인 무역환경에서 외교적, 경제적 부담에 따른 문제에 대처가능

4. 사회·문화적 분야에 활용

- 황사는 해양생태계에 미량으로 존재하는 철과 인 등 영양염의 중요한 공급원으로 수산자원에 영향을 미치며, 해양의 탄소순환의 영향뿐만 아니라 대기 중 온실기체의 농도를 조절하여 전지구적인 기후에까지 영향을 미치기 때문에 사회적인 파장이 높음

SUMMARY

I. Title

Influence of Yellow Sands (Asian Dusts) on Marine Environments

II. Significance and Objectives of the Study

1. Analysis of mineral composition and grain size and heavy metals of soils from source area in China
2. Wind driven yellow dust is an important source for the transport of minerals and nutrients from the arid region of China and Mongolia to the Yellow Sea. It is important to understand the effect of yellow dust on marine phytoplankton and microbial food-web.
3. Operation of three marine fixed stations from three islands. That is Backryeong-do, Jeju-do, and Ulleung-do.
4. Measurement of mineral composition and grain morphology of the Asian Dust from around the Korean Peninsula as well as from China
5. Analysis of mineral composition of the Asian Dust from three marine stations can provide information of the seasonal changes of Asian Dust amounts and the provenance and transport routes
6. Understanding of hampering of phytoplankton growth, and community of phytoplankton and primary productivity before, during and after the Yellow Sand events
7. Therefore, it is essential to develop the estimation method for the influence of marine aerosols into seawater quality as well as marine ecosystem
8. Understanding the effect of yellow dust on marine phytoplankton biomass and primary production in marine ecosystem through the mesocosm experiments.
9. This study investigates the behaviour of micro-nutrients and aerosol tracers in seawaters, and the relationships to phytoplankton variation.
10. Since large quantities of Asian mineral dusts accompanied with metal pollutants emitted

from China continent would input to marine environment as well as the atmosphere of Korean peninsular through long-range transport and chemical modification of aerosols during cloud formation, it is essential to determine their effects on marine environment and ecosystem through micronutrients and trace elements.

11. Analysis of nutrient concentration from the Asian Dust and DMS values from both the atmosphere and the sea water
12. Seasonal and annual distribution of Asian Dust using by satellite images

III. Contents of the Study

1. Equipments of Sedigraph 5100D, SEM, EPMA, X-Ray Diffractometer were used for observation and analysis of mineral compositions and grain sizes of soils from source area in China
2. Collection and analysis of Asian Dusts from three marine fixed stations
3. Analysis of mineral composition and grain sizes of the Asian Dusts from three marine fixed stations. They are compared with analysis from source areas of Asian Dusts
4. The research vessel can provide the collection and analysis of sea waters and marine atmosphere materials
5. To determine the relations between yellow dust depositions and response of phytoplankton, we carried out
 - 1) *in situ* study during the yellow dust periods in coastal waters of the Yellow Sea
 - 2) laboratory experiments and mesocosm experiment for the effect evaluation of yellow dust on the growth rates of phytoplankton and primary production.
6. Analyzing the variation of the size fractionated *chlorophyll-a* concentration before and after addition of yellow dust. Analyzing the variation of the size fractionated primary production
7. Study of atmospheric metal concentration, chemical composition and their seasonal variation, long-term monitoring of deposition fluxes for micronutrients and trace elements, metal solubilities over seawater, the effect of atmospheric metals on seawater metals by Pb isotopes, deposition fluxes for soluble metals and their seasonal variation, and the

effect of atmospheric bioavailable Fe on the primary production in the Ulleung Basin can provide understanding of the role of Asina Dusts on the marine environments, especially marine ecosystems surrounding the Korean Peninsula.

IV. Results of the Study

1. The fine-grained loesses showed relatively lower concentrations of Na, Ga, Nb and Sn but twice higher concentrations of Bi, Cd, Cr, Cs, Li, Ni, and Sb than those of UCC
2. This study setup the analytical method of Al using 8-HQ TSK resin and flow injection method. The standard addition to seawaters showed the reliable measured values. The detection limits of Al in seawaters were estimated $0.05 \text{ ng}/\mu\ell$ enough to be able to analyse normal Al levels in seawaters.
3. The solubilities of atmospheric trace metals in seawaters were measured through dissolution experiments and rainwater collection. The rainwater solubilities varied depending on rain pH, that is, high solubilities in low pH but low in high pH. Al and Fe solubilities in rainwaters scavenged Yellow dust were extremely low and approached to those in seawaters.
4. Total 160 aerosols collected from September 2006 to October 2008 at the Ulleung island were analysed for trace metals. All the trace metals were in the very low levels while aerosols showed metal associations with both pollutant and soil-derived nature. It seemed to be aerosols from coal burning products. Aerosols in other seasons would be the mixture between coal burning products and soil particles.
5. Atmospheric metals were divided into three groups based on their sources; EE (Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Co), MEE (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu), HEE (nnsSO₄, As, Sn, Mo, Zn, Pb).
6. Seasonal cycles for atmospheric chemical composition were identified. In spring, soil-sources were dominated including MEE while all the metals were originated from anthropogenic sources, in summer, even though the concentrations were very low due to scavenging. In autumn, dry weather increase the concentrations of HEE but intermittently input of soil sources occurred while the intensity of anthropogenic sources and soil sources, in winter, increased by space heating and strong northwesterly,

respectively.

7. The deposition fluxes of mineral dust were estimated 36.6 g/m²/yr in the Yellow Sea, 11.8 g/m²/yr in the South Sea and 9.08 g/m²/yr in the Ulleung basin. 50-60% of mineral dusts were concentrated in spring.
8. Soluble metals were strong-positively correlated with nssSO₄ concentrations and percent solubilities for Al and Fe could be presented as a function of nssSO₄.
9. Although the Pb concentration was slightly increased in suspended particulate materials by the deposition of atmospheric Pb, the isotopic composition of dissolved Pb was intermediate between aerosols and SPM because over 90% of Pb existed as the particulate phase in the Yellow Sea seawaters.
10. Since the enrichment of Pb in aerosols increased and approached to maximum before the Yellow Sand event and decreased during the event, both Pbs in dissolved and particulate phases increased before the event and decreased during and after the event in the East Sea seawaters.
11. The atmospheric supply of soluble Fe from the atmosphere seemed to be lower compared the required quantity for the primary production in the Ulleung basin. Other sources, e.g. coastal sediments, eddy & upwelling processes would be necessary.
12. It has been well demonstrated that Asian dust can regulate the primary production in the Pacific Ocean. We measured the ionic composition of aerosol, atmospheric and seawater DMS in the Baekryoung, Jeju, and Ulleung Island. The main foci of our study can be summarise as below,
 - 1) Influence of aerosol during Asian Dusts periods
 - Measurement data of dust deposition to the surrounding seas of Korea Peninsula
 - 2) Atmospheric and seawater DMS concentrations during Asian Dusts periods
 - DMS were measured during four years campaigns covering the Southern Sea and Northern Pacific Ocean.
 - 3) Compute nutrients deposition flux using the chemical model
13. Nitrate concentration in collected aerosol over the Yellow Sea showed their maxima during the spring when Asian Dust events prevailed. Asian dust were found to be the dominating fluxes of nutrients to the marine ecosystems near the Jeju and Ulleung

Island sites where are remote and isolated marine environments. However, the ionic concentrations, including the nitrate and sulfate, decrease during the Asian dust periods. It indicated that northwesterly wind with Asian dust brought relatively clean airs compared to those ones influenced heavily from nearby polluted land areas in china and korea.

14. Atmospheric DMS mean concentration were measured 14pptv from Guam to Geoje Island Oct. 2007. This concentration was lower than Micronesia 2006 (50pptv), and from Chile to Geoje Island 2003 (117pptv). It was found that Seawater DMS concentrations influence Atmospheric DMS. The effect of atmospheric condition, amount of sulphur emission was (to the atmosphere originates from biogenic DMS) decreased. Seawater DMS concentration was measured 0.8 nM (2007), 1.83 nM (2006) and 1.09 nM (2003).

Deposition of nitrogen compounds were calculated 1.54~1.93 g/m²/day. Atmospheric Transport Model (CAMx) simulated the deposition of nitrogen 1.24, 0.56, 0.36 g/m²/day at the Yellow Sea, Southern Sea, East Sea respectively. During the Asian Dust periods, model simulated that NH₄⁺, NO₃⁻ were influenced heavily from nearby continent.

15. It has been demonstrated that Asian dust can regulate the primary production in the Pacific Ocean. However, measurement data of dust deposition to the surrounding seas of Korea Peninsula does not exist although its effects may far exceed contributions in the Pacific Ocean
16. We measured the aerosol concentration and composition collected over the Yellow sea and East Sea since September of 2003. 24 hour filter samples have been collected with high volume samplers in Baekryoung Island, Jeju Island, and Ulleung Island in every two or three days
17. Results of laboratory experiment showed that the influences of yellow dust /sand on diatoms and dinoflagellates were different. For dinoflagellates and picophytoplankton, the yellow dust/sand samples showed an inhibition trend on its growth as shown negative growth. But diatoms showed positive growth.
18. In the mesocosm experiment, there were no significant differences in the phytoplankton biomass and picophytoplankton cell numbers in the controled samples and experimental

samples due to the low concentration (5 ppm) of yellow dust. However there is a little increase in the primary production of microsize phytoplankton.

19. The results in situ study showed that diatom abundance was significantly increased due to the increase of benthic diatom abundance, but dinoflagellate abundance was decreased during the yellow dust periods. Primary production was decreased due to the high turbidity and low light condition during yellow dust periods. After intense yellow dust, the abundances of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) and bacteria were showing a decrease, but the abundance of nanoflagellate increased. The variation of these groups recovered after 1~2 days later from the periods of yellow dust. However it is difficult to distinguish the effect of yellow dust and other environmental factors (strong wind, high turbidity, light condition, vertical mixing) during the yellow dust periods.
20. To investigate the effect of yellow dust on the phytoplankton, we carried out mesocosm experiment for the variations of size fractionated *chlorophyll-a* concentration, primary production and picoplankton abundance before and after addition of yellow dust. There are some changes in the phytoplankton biomass, primary production, and picophytoplankton cell numbers during the mesocosm experiment, but no significant differences in those of control samples and experimental samples added yellow dust. However there is a little increase in the primary production of microsize phytoplankton. The results indicated that there is a little effect of yellow dust on the micro-phytoplankton biomass, primary production, but no effect on picophytoplankton.
21. To investigate the influence of yellow dust aerosol originated from China and Mongol on the phytoplankton ecology in the Yellow Sea, we have carried out phytoplankton culturing experiments using yellow dust aerosol in the laboratory and two surveys for the phytoplankton community and primary productivity in Baekryong Island and offshore waters from Taean during aeolian dust periods from 2004 to 2006
22. Seasonal and interannual variability of day when absorptive aerosol observed in the East Sea during 1996 to 2006 was derived from TOMS Aerosol Index (AI) which detects the back-scattering of ultraviolet range. AI was validated by ground yellow dust observation data by Korea Meteorological Administration, and 64.9% of yellow dust day

showed AI more than 1.0. Assuming that absorptive aerosol such like the yellow sand existed when AI was more than 1.0, the days when absorptive aerosol observed was most in April, decreased to September and slightly increased from November to next January. The spring peak of it was mainly observed in April, but in March in 1998 and 1999 and in May in 2001. The days when absorptive aerosol observed were twice more than average, from May to August in 2003 and from October to December in 2001.

23. Atmospheric Optical Thickness (AOT) showed the strong positive correlation with the normalized water leaving radiance at 555 nm (nLw555) in summer. However, nLw555 did not showed remarkable relationship with satellite chlorophyll concentration. June, 2003 when the AOT and AI were highest during summer from 1998 to 2006, increase of AOT corresponded with the ones of nLw555 and satellite chlorophyll concentration. The aerosol at the time was expected to be small radius and absorptive aerosol but yellow dust. It is possible to attribute to massive forest fires in Russia that was occurred during mid-April to August in 2003. In September 2001 when AOT was lowest, horizontal distributions of AOT and nLw555 were similar, but nLw555 did not lead the overestimation of satellite chlorophyll concentration. Satellite chlorophyll concentration in the East Sea was affected by high thick absorptive atmospheric aerosol in summer. The types of atmospheric aerosol which come to the East Sea are variable. The factors which affect the ocean color in the East Sea in summer were also variable. It is needed to derive the effects by many kinds of atmospheric aerosols on the satellite ocean color.

V. Suggestions for Applications.

1. Use in the areas of Science and Technology

- o Atmospheric metal concentration, chemical composition and deposition fluxes over Korea seas would be applied in the fields of environmental policy, metal cycles etc.
- o Estimation of Asian dust effect to the sea area around Korean peninsula by understanding characteristics of Asian dust particles

- o Investigation on the effect of yellow dust on phytoplankton, primary production and microbial food-web could be applicable to understand the change of marine plankton community after impact of yellow dust.
- o The investigation of the effect of yellow dust on size fractionated phytoplankton biomass and primary production is essential to predict the amount of damage and establish measures regionally because there are seasonal and spatial variations of micro, nano, and pico phytoplankton of coastal seawater. It can also be related to paleoceanography and paleoclimatology of the Yellow Sea.

2. Use in the areas of industry

- o Heavy metal concentration in background atmosphere of Korea will help to estimate the contamination levels in the environment
- o Preparation against yellow dust

3. Use in the areas of the decision of policies

- o Understanding negative or positive effect of yellow dust on marine phytoplankton is used to establish the policy and countermeasure to the yellow dust.
- o Preparation for diplomatic relations between China and Japan in environmental issues
- o The effects of Yellow Sand and accompanied pollutants on the marine environments and ecosystem could be visualized.

CONTENTS

Summary	xv
Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Present status for the foreign and domestic technical development	7
Section 1. Foreign technical trend	9
Section 2. Domestic technical trend	14
Chapter 3. Contents and results	17
Section 1. Source area of Asian Dust	19
1. Introduction	21
2. Materials and methods	22
3. Results and discussion	23
4. Conclusions	26
Section 2. Mineral composition of Asian Dust particle and sea-water	29
1. Introduction	31
2. Materials and methods	32
3. Result and discussion	35
4. Conclusions	38
Section 3. Micronutrients and heavy metals	49
1. Introduction	51
2. Materials and methods	51
3. Results and discussion	54
4. Conclusions	68
Section 4. Characteristics and distribution of organic pollutants	87
1. Introduction	89
2. Materials and methods	89
3. Results and discussion	92

4. Conclusions	98
Section 5. Characteristics of nutrient species and DMS	105
1. Introduction	107
2. Materials and methods	107
3. Results and discussion	108
4. Conclusions	114
Section 6. Influence to marine phytoplankton	127
1. Introduction	129
2. Materials and methods	130
3. Results and discussion	145
4. Conclusions	165
Section 7. Application of Satellite Data	219
1. Introduction	221
2. Materials and methods	223
3. Results and discussion	225
4. Conclusions	228
Chapter 4. Accomplishment and contribution of the study	241
Chapter 5. Suggested applications of research results	249
Chapter 6. Overseas information during research development	255
Chapter 7. References	261

목 차

요약문	v
Summary	xv
제1장 연구개발과제의 개요	1
제2장 국내외 기술개발 현황	7
제1절 국외 기술동향	9
제2절 국내 기술동향	14
제3장 연구개발수행 내용 및 결과	17
제1절 황사 발원지퇴적물	19
1. 서 론	21
2. 재료 및 방법	22
3. 결과 및 토의	23
4. 결 론	26
제2절 분진과 해수에서 광물특성	29
1. 서 론	31
2. 재료 및 방법	32
3. 결과 및 토의	35
4. 결 론	38
제3절 미세영양염 및 중금속	49
1. 서론	51
2. 재료 및 방법	51
3. 결과 및 토의	54
4. 결 론	68
제4절 오염물질 분포 및 특성	87
1. 서 론	89
2. 재료 및 방법	89
3. 결과 및 토의	92
4. 결 론	98

제5절 영양염과 DMS 특성	105
1. 서론	107
2. 재료 및 방법	107
3. 결과 및 토의	108
4. 결론	114
제6절 해양 식물플랑크톤 영향	127
1. 서론	129
2. 재료 및 방법	130
3. 결과 및 토의	145
4. 결론	165
제7절 위성자료 활용	219
1. 서론	221
2. 재료 및 방법	223
3. 결과	225
4. 결론	228
제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	241
제1절 연구개발 목표의 달성도 및 기술기여도	243
제2절 대외 기여도	248
제5장 연구개발결과의 활용계획	249
제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	255
제7장 참고문헌	261

List of Figures

Fig. 3-1-1. Topography of Northern China with the indication of cities or villages (Δ) that we have visited during the field trip period. Deserts and surface observation sites (\blacklozenge) are also indicated.	28
Fig. 3-1-2. UCC normalized pattern of loess and desert sediments for bulk and $< 20\mu\text{m}$ fraction. sediments.	28
Fig. 3-2-1. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Baekryoung Island site.	41
Fig. 3-2-2. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Jeju Island site.	42
Fig. 3-2-3. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Ulleung Island site.	43
Fig. 3-2-4. Changes of annual dust amounts from the three marine fixed station in 2007.	44
Fig. 3-2-5. Element composition of dust from the three marine fixed stations analyzed by EDS.	45
Fig. 3-2-6. Isotope ratios of Nd and Sr of dust particles collected from sea waters compared with published data of potential sources of yellow dust. The data of Gobi Desert are after Biscaye et al. (1997), of Taklamakan desert are after Nakano et al. (2004) and Yokoo et al., (2001), of Loess Plateau are after Gallet et al. (1996), Jahn et al. (2001), Liu et al. (1994) and Nakano et al. (2004). The data of Beijing and its vicinity (Biscaye et al., 1997) and Tarim basin (Liu et al., 1994) are plotted for comparison.	46
Fig. 3-3-1. Daily variation of atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island.	69
Fig. 3-3-2. Two-day multiple back trajectories for air parcels that arrived at the Ulleung Island during the high-dust event ($\text{Al } 9.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$) from the NOAA HYSPLIT model	70
Fig. 3-3-3. Percentiles of loess enrichment factors for atmospheric metals in the Ulleung island.	71
Fig. 3-3-4. Monthly variations of atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island from 2003 to 2008.	72

Fig. 3-3-5. Schematic presentation for seasonal variation of metal composition based on the relative importances between soil-derived and anthropogenic sources in the Ulleung Island.	73
Fig. 3-3-6. Monthly deposition fluxes of atmospheric metals in the Baekryung Island.	74
Fig. 3-3-7. Monthly deposition fluxes of atmospheric metals in the Jeju Island	75
Fig. 3-3-8. Percent solubilities of atmospheric metals relative to dust concentration for aerosols collected at the Ulleung Island.	76
Fig. 3-3-9. Soluble metal concentrations over nssSO_4 concentration in the atmosphere over the Ulleung Island.	77
Fig. 3-3-10. Percent solubilities of Al and Fe vs. the concentration of nssSO_4	78
Fig. 3-3-11. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Baekryung Island.	79
Fig. 3-3-12. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Jeju Island.	80
Fig. 3-3-13. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Ulleung Island.	81
Fig. 3-4-1. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Baekryung Island.	100
Fig. 3-4-2. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Jeju Island.	101
Fig. 3-4-3. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Ulleung Island.	101
Fig. 3-4-4. Calculated dry deposition flux in non Asian Dust period and Asian Dust period. ...	102
Fig. 3-4-5. Calculated gas exchange flux in non Asian Dust period and Asian Dust period.	102
Fig. 3-4-6. SPMD and LDPE-type passive sampler.	103
Fig. 3-4-7. The above diagram is the principle of passive air sampler, while the below diagram is shown for the PUF DISK sampler (Harner type).	103
Fig. 3-5-1. Variations of of nitrate aerosol at Jeju, Baekryung, Ulleung during the measurement period 2004.	117
Fig. 3-5-2. Variations of of ammonium aerosol at Jeju, Baekryung, Ulleung during the measurement period 2004-2005.	118

Fig. 3-5-3. Monthly variation of atmospheric nitrate and ammonium ions in Baekryoung Island for three years from September, 2003 to September, 2006.	119
Fig. 3-5-4. Seasonal Ionic Compositions Baekryung.	120
Fig. 3-5-5. Seasonal Ionic Compositions Jeju.	120
Fig. 3-5-6. Seasonal Ionic Compositions Ulleung.	121
Fig. 3-5-7. Yearly variations of major ionic species in Baek-ryoung Island.	122
Fig. 3-5-8. Temporal variations of atmospheric DMS and SO ₂ at Jeju Island on March of 2004.	123
Fig. 3-5-9. Temporal variations of atmospheric and seawater DMS during the shipboard experiment on September 2006.	124
Fig. 3-5-10. Monthly Ionic Compositions Baekryung Island.	125
Fig. 3-5-11. Monthly Ionic Compositions Jeju Island.	125
Fig. 3-5-12. Monthly Ionic Compositions Ulleung Island.	126
Fig. 3-5-13. Comparisons of major ionic species between Asian dust and non dust period in Baekryoung Island.	126
Fig. 3-6-1. (a) culture samples of <i>Prochlorococcus</i> and (b) observation on <i>Prochlorococcus</i> by fluorescence microscope.	169
Fig. 3-6-2. (a) culture samples of <i>Synechococcus</i> and (b) observation on <i>Synechococcus</i> by fluorescence microscope.	169
Fig. 3-6-3. Flow cytometer analysis of <i>Prochlorococcus</i> (Pro) and <i>Synechococcus</i> (Syn).	170
Fig. 3-6-4. Acrylic incubator (400L) and circulation system for mesocosm experiment.	170
Fig. 3-6-5. Artificial light gradient incubators for primary production.	171
Fig. 3-6-6. Flow cytometric analysis of <i>Prochlorococcus</i> (Pro), <i>Synechococcus</i> (Syn), and pico eukaryotes (PEuks).	171
Fig. 3-6-7. A map of the study area with sampling stations from 9 April to 16 April, 2005.	172
Fig. 3-6-8. A map of the study area with sampling stations, 22, 24 and 26 April, 2006.	172
Fig. 3-6-9. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth of <i>Cochlodinium polykrikoides</i>	173
Fig. 3-6-10. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth rate of <i>Cochlodinium polykrikoides</i>	174

Fig. 3-6-11. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth of <i>Navicula</i> sp.	175
Fig. 3-6-12. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth rate of <i>Navicula</i> sp.	176
Fig. 3-6-13. The effect of yellow dust on the growth of <i>Cochlodinium polykrikoides</i>	177
Fig. 3-6-14. The effect of yellow dust on the growth of <i>Prorocentrum minimum</i>	178
Fig. 3-6-15. The effect of yellow dust on the growth of <i>Skeletonema costatum</i>	179
Fig. 3-6-16 The effect of yellow dust on the growth of <i>Pleurosigma angulatum</i>	180
Fig. 3-6-17. <i>Cochlodinium polykrikoides</i> cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with Yellow dust aerosol added.	181
Fig. 3-6-18. <i>Heterocapsa triquetra</i> cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with Yellow dust aerosol added.	181
Fig. 3-6-19. <i>Thalassiosira pacifica</i> cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with Yellow dust aerosol added. Fig. 38. <i>Heterocapsa triquetra</i> cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with Yellow dust aerosol added	181
Fig. 3-6-20. The effect of yellow dust on the growth rate of <i>Prochlorococcus</i> . (a) control experiment (b) yellow dust adding experiment	182
Fig. 3-6-21. The effect of yellow dust on (a) chl- <i>a</i> concentration and (b) the gross growth rate (d^{-1}) of <i>Prochlorococcus</i>	183
Fig. 3-6-22. The effect of yellow dust on the growth rate of <i>Synechococcus</i> . (a) control experiment (b) yellow dust adding experiment	184
Fig. 3-6-23. The effect of yellow dust on (a) chl- <i>a</i> concentration and (b) the gross growth rate (d^{-1}) of <i>Synechococcus</i>	185
Fig. 3-6-24. Diel variability of the percentage of <i>Synechococcus</i> cells in the S and G ₂ phases of the cell cycle. The dark box corresponds to night hours.	186
Fig. 3-6-25. The effect of suspended solids on the assimilation number of phytoplankton.	187
Fig. 3-6-26. The addition of aeorian yellow dust experiment using in-situ seawater and phytoplankton community for the variations of primary production. (a) After the	

addition of aeorian yellow dust, primary production influence by each aeorian yellow dust concentrations within 2 hours, and (b) incubation experiment for 48 hours.	188
Fig. 3-6-27. Variation of the chlorophyll- <i>a</i> concentration after adding the extraction of yellow dust.	189
Fig. 3-6-28. Variation of the size fractionated chlorophyll- <i>a</i> concentration after adding the extraction of yellow dust.	190
Fig. 3-6-29. Variation of the size fractionated primary production after adding the extraction of yellow dust. (a: Total, b: micro, c: nano + pico).	191
Fig. 3-6-30. Variation of the nutrients after adding the extraction of yellow dust.	192
Fig. 3-6-31. Variation of Fe content after adding the extraction of yellow dust.	193
Fig. 3-6-32. Variation of the picoplankton cell number after adding the extraction of yellow dust.	194
Fig. 3-6-33. Variation of the picoplankton group cell numbers after adding the extraction of yellow dust. (a) <i>Synechococcus</i> , (b) <i>Prochlorococcus</i> , (c) Pico eukaryotes	195
Fig. 3-6-34. Temporal variations of temperature and salinity in surface water during the study periods.	196
Fig. 3-6-35. Relationship between wind velocity and water temperature according to sampling date.	196
Fig. 3-6-36. Temporal variations of silicate, total inorganic nitrogen and phosphate concentration in surface water during the study periods.	197
Fig. 3-6-37. Temporal variations of TSM and POM concentration in surface water during the study periods.	197
Fig. 3-6-38. Correlation between TSM (Total suspended matter) and NO ₃ ⁻ , Total chlorophyll- <i>a</i>	198
Fig. 3-6-39. Temporal variation of chlorophyll- <i>a</i> concentration during the study periods.	198
Fig. 3-6-40. Temporal variations of two dominant group in the phytoplankton community during the study periods.	199
Fig. 3-6-41. Temporal variations of centric diatom and pennate diatom during the study periods.	199

Fig. 3-6-42. Temporal variation of daily primary production during the study periods.	200
Fig. 3-6-43. Daily variation of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) on April, 2005 in Baengnyeong Island. Y.D., yellow dust.	200
Fig. 3-6-44. Percentage composition of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Baengnyeong Island, 2005.	201
Fig. 3-6-45. Variation of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust.	201
Fig. 3-6-46. Daily variation of abundance of nanoflagellates in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust; HNF, Heterotrophic nanoflagellates; ANF, Autotrophic nanoflagellates.	202
Fig. 3-6-47. Variation of abundance of nanoflagellates in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust; HNF, Heterotrophic nanoflagellates; ANF, Autotrophic nanoflagellates.	202
Fig. 3-6-48. Daily variation of abundance of heterotrophic bacteria in Baengnyeong Island, 2006. Y.D., yellow dust.	202
Fig. 3-6-49. Spatial and temporal distribution of temperature during the study period.	203
Fig. 3-6-50. Spatial and temporal distribution of salinity during the study period.	204
Fig. 3-6-51. Spatial and temporal distribution of euphotic depth and vertical attenuation coefficient(k) during the study period. (• : before a.d., ○ : the time of a.d., ▼ : after a.d.)	205
Fig. 3-6-52. Species composition of phytoplankton community during the study periods.	206
Fig. 3-6-53. The change of phytoplankton community during the study periods.	206
Fig. 3-6-54. Spatial and temporal distribution of phytoplankton abundance during the study period.	207
Fig. 3-6-55. The change of phytoplankton dominant species during the study periods.	208
Fig. 3-6-56. Spatial and temporal distribution of chlorophyll- <i>a</i> concentration during the study periods.	209
Fig. 3-6-57. The compared with chlorophyll- <i>a</i> concentration during the study periods.	209
Fig. 3-6-58. The variation of daily light (PAR) during the study periods.	210

Fig. 3-6-59. The change of primary production and P-I curve during the study period (at St.1).	211
Fig. 3-6-60. Variation of abundance of total microzooplankton in Taean, 2006. Y.D., yellow dust.	212
Fig. 3-6-61. Percentage composition of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Taean, 2006.	212
Fig. 3-6-62. Variation of abundance of <i>Mesodinium</i> (Ciliophora) in Taean surface water, 2006. (Y.D., yellow dust.)	213
Fig. 3-6-63. The effect of yellow dust from China and Mongolia on the growth rate of phytoplankton species in test bottles on those of control bottles.	213
Fig. 3-6-64. The effect of yellow dust from Incheon and Baengnyeong-do on the growth rate of phytoplankton species in test bottles on those of control bottles.	214
Fig. 3-6-65. The effect of yellow dust from on the growth rate of primary production and assimilation number in test bottles on those of control bottles.	215
Fig. 3-6-66. Variation of the phytoplankton abundance, nano- and microzooplankton abundance, the primary production and assimilation number of phytoplankton by the effect of yellow dust.	216
Fig. 3-7-1. The area of TOMS AI observation in this study (20-50°N, 70-150°E, a), and smaller area was picked up to observe the relationship between absorbing aerosol and satellite ocean color in the East Sea (34-50°N, 127-143°E, b). Pink dots with alphabets indicate the ground Asian Dust observation stations by Korean Meteorological Administration. G: Gangneung, P: Pohang, B: Busan, U: Ulleungdo.	231
Fig. 3-7-2. The monthly images of absorbing aerosol observed day during 1998 to 2006 calculated by TOMS AI. Observed day was defined as the day that TOMS AI exceeded 1.0. ...	232
Fig. 3-7-3. Interannual variability of absorbing aerosol observed days in the East/Japan Sea calculated by TOMS AI. Red, pink, orange, yellow, light green, green, light blue, blue and purple indicate years from 1996 to 2006, respectively. Nine years average was shown by black thick line.	233
Fig. 3-7-4. Interannual variability of chlorophyll (a), Tau865 (b) and A510 (c) measured by SeaWiFS in the East/Japan Sea area during 1998 to 2006. Line colors are same with Fig.3.	234

Fig. 3-7-5. The relationship between nLw443 and Tau865 (a), nLw555 and Tau865 (b) and nLw555 and satellite chlorophyll concentration (c) in summer (June-September) during 1998 to 2006.	235
Fig. 3-7-6. Tau865 and A510 derived by SeaWiFS of June 2003 and September 2001 when Tau865 was highest and lowest in summer (June-September) during 1998 to 2006, respectively.	236
Fig. 3-7-7. Chlorophyll a, nLw555, and nLw443 derived by SeaWiFS of June 2003 and September 2001 when Tau865 was highest and lowest in summer (June-September) during 1998 to 2006, respectively.	237
Fig. 3-7-8. Horizontal distributions of SST in the Yellow Sea during the periods 1-3 March, 2008.	238

List of Tables

Table 3-2-1. Grain size distribution of dusts collected at three island sites.	47
Table 3-2-2. Asian Dust events in 2007.	47
Table 3-2-3. Numbers of Asian Dust events observed in Beakryoung Island from the year of 2000 to 2007.	47
Table 3-2-4. Numbers of Asian Dust events observed in Ulleung Island from the year of 2000 to 2007.	48
Table 3-2-5. Numbers of Asian Dust events observed in Jeju Island from the year of 2000 to 2007.	48
Table 3-2-6. Relationship among nine elements resulted from analysis of chemical element composition.	48
Table 3-3-1 Comparison of element concentrations (geometric mean) in aerosols determined in this study with those estimated in previous study.	82
Table 3-3-2. Sry of element concentrations in aerosols observed from October 2003 totatistical summa October 2008 at Ulleung Island in the East Sea.	83
Table 3-3-3. Correlation matrix for atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island.	84
Table 3-3-4. Comparison of atmospheric soluble Fe inputs and primary production for the Ulleung Basin.	86
Table 3-6-1. Summary of the mesocosm experiment.	217
Table 3-6-2. Nutrient concentrations for added filter.	217
Table 3-6-3. Metal concentrations for added filter.	217
Table 3-7-1. In-situ observed day of Asian dust by Korea Meteorological Administration. Dust was defined when PM10 data exceeded $300 \mu\text{g m}^{-3}$	239



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제1장 연구개발과제의 개요

제1장 연구개발과제의 개요

동아시아 지역에서 아시아 대륙에 부는 계절풍 (Asian Monsoon)에 의해 봄철에 발생하는 황사는 최근까지 대기 오염과 관련하여 주로 연구되어 왔으나, 외부로부터 유입된 많은 양의 분진은 대기 오염뿐 아니라 지표의 환경에도 많은 변화를 가져오는 것으로 알려져 있다. 특히 해양 환경은 안정적이므로, 갑자기 많은 양의 분진이 유입되면 그 균형이 깨질 수 있어 해양 생태계에도 큰 영향을 주는 것으로 알려졌다. 또한 지구 온난화가 진행됨에 따라 아시아몬순이 강화됨으로써 그 영향은 극대화될 수도 있다. 또 한반도에 운반되는 황사에 많이 포함된 철 산화물은 발원지에서 기원한 것이 아니라, 화석연료의 연소에 의해 생성된 것으로 운반되는 과정에서 중국의 동부 산업지대를 통과하면서 흡착되는 것이라고 한다. 따라서 황사 뿐 아니라 황사의 발원지인 몽골과 중국의 사막 퇴적물을 비교함으로써 퇴적물-대기-해양의 상호작용에 관한 연구를 통해 앞으로 황사 발생시 해양 환경에 어떤 변화가 일어날 것인지를 예측하고 대비하는 것이 가능하다.

한국은 중국과 몽골의 황사발원지로부터 장거리 수송과정에서 가장 가까운 곳에 위치, 또한 삼면이 해양으로 둘러싸여 있음에도 불구하고 황사가 해양환경에 미치는 영향에 대한 연구는 그동안 본 연구를 제외하면 거의 미미한 수준이다.

한반도 주변해역에서 지속적인 황사관측을 위해서 백령도, 제주도, 울릉도에 해양고정관측점을 설치하고, 장비운영·관리 및 시료채취가 꾸준히 이루어진다. 세 해양고정관측점에서는 에어로졸의 광물조성 및 중금속 측정에 필요한 셀룰로즈 필터가 장착된 고용량에어로졸채취기 (high volume air sampler) 1 대와 에어로졸의 영양염 및 오염물질측정에 필요한 유리실과 이버 필터가 장착된 고용량에어로졸채취기 1 대가 총 2 대의 고용량에어로졸채취기가 설치되었다.

본 연구를 통하여 황사발원지에서 이동되어 한반도주변해역에 영향을 미치는 입자상 및 수용성 황사의 형태, 조성, 흡착된 유기물 및 오염물질을 파악, 해양식물플랑크톤 성장에 영향을 파악하고, 황사가 해양환경에 미치는 영향을 밝히고자 한다. 또한 황사가 발원지로부터 이동 과정에서 해양환경에서 발생하는 변화과정과 거리별, 위치별 변화과정이 규명될 것이다. 그리고 황사에 대한 새로운 연구 분야를 개척함으로써 첨단 분석법과 연구결과를 도출코자한다.

황사가 해양 생태계에 영향주는 요소들은 미세 영양염을 공급하여 식물 플랑크톤의 대증식을 일으키고 표층에서의 유기물들이 저층으로 침강하는 속도를 증가시키는 효과가 있다고 보

고되었다. 또한 오염물질에 의해 연안역에서 적조와 같은 플랑크톤 대증식이 일어날 수 있음이 보고되었다. 그러나 이들 현상이 직접적으로 연결되어 있음과 정량적으로 평가할 수 있는 방법은 아직 개발되어 있지 않고 간접적인 방법으로만 평가되고 있다. 한편, 한반도 주변 해역은 대기로부터 수백만 톤의 광물 입자 및 오염물질을 공급받고 있으므로 빈영양 상태인 해양 환경에 큰 영향을 줄 수 있으며 매년 일어나는 장소이기 때문에 정량적인 평가를 위해 매우 적절한 연구 장소가 될 수 있다.

한반도 주변 해역에서 미세 영양염인 Fe과 분진의 지시자인 Al 및 Pb은 거의 보고된 바 없어 매년 막대한 량의 황사가 공급되는 해역에서 미세 영양염에 의한 해양 생태계 변화는 학문적으로 매우 중요하며 생물 생산성이 대기 중 이산화탄소와 관련성이 깊기 때문에 지구적 기후 변동과도 밀접한 관련성이 있다.

한편 황사에 의해 많은 량의 광물 입자가 공급되지만 공급량이 전부 생물에 의해 이용되지는 않는다. 즉, 발원지 퇴적물은 해수에 총 량의 0.01~0.02%만 용해되는 반면 대양에 공급된 분진은 최대 80%까지 용해가 되어 이동 거리에 따라 매우 다른 성격을 갖게 된다. 이는 이들 금속들이 안개나 구름 속의 물방울과 반응하여 용해된 후 황산염 화합물을 만들게 되어 빗물이나 해수에 쉽게 용해될 수 있는 형태로 변화하기 때문이다. 즉, 오염물질이 많이 포함된 분진에서 Fe의 용해도는 급격히 증가할 수 있다. 이와 같이 용해 정도는 분진에 포함된 다른 성분들에 의해 좌우될 수 있기 때문에 지역적으로 매우 다른 양상을 보여 한반도 주변 해역에서의 분진에 대한 직접적인 자료들이 필요하다.

따라서 매년 막대한 량의 황사 유입과 이와 함께 오염물질이 수반되고 있는 한반도 주변 해역에서 황사에 의한 해양 환경 영향은 매우 크리라 예상되며 이를 정량적으로 평가하는 방법을 개발하는 것은 해양 환경 보존에서 매우 중요한 기술적 가치를 갖는 것이다.

국내에서 황사나 대기 분진의 중금속 농도는 많은 연구들이 있었다. 환경 관련 연구 단체들이 주로 도시 대기 분진의 중금속 농도를 보고하는 반면 배경 대기에 관한 자료들도 소백산 정상, 서해안 안면도, 제주도 성산 및 고산 (이선기 등, 1995; 최만식 등, 1995)에서 보고되었다. 그리고 ACEASIA 및 AIMS (northeast Asian Marginal Seas) 프로그램을 통하여 한반도 주변 해역의 대기 중 영양염과 중금속 농도가 보고되었다. 그러나 이들 대부분의 연구들은 대기 분진 중의 중금속 농도 및 부하량 추정에 주안점을 두었고 대기의 해양 환경에 대한 영향에 대한 직접적인 연구 활동은 없었다.

본 연구는 황사 현상이 한반도 주변 해수 및 해양 생태계에 미치는 직, 간접적인 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 1) 대기 금속 농도 및 화학 조성의 계절적 변화 규명 2) 대기로

부터의 미세영양염 및 중금속의 침적물에 대한 장기 자료 획득, 3) 대기 금속의 해수에 대한 용해도, 4) Pb 동위원소를 이용한 대기 금속의 해수에 대한 영향 5) 생물 가용한 금속의 대기 부하량 추정 및 계절적 변화 6) 대기로부터의 용존 Fe 부하량의 동해 일차 생산력에 대한 영향을 파악하려고 하였다.

대기를 장거리 이동하는 유기오염 물질로는 황사와 같이 퇴적물 기원이 있고 화석연료 연소로 인하여 형성되는 입자상과 가스상 물질로서 검댕, 황산화물, 질소산화물이 있다. 그리고 지속성 유기오염물질로 분류되는 유기염소계화합물, 다환방향족탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)가 있다. 그중에서 16가지 대표적인 지속성 유기오염물질은 유기염소계 화합물인 유기염소계 농약, PCBs, 다이옥신류, 그리고 다환방향족탄화수소 (PAHs)로서 이들 대부분은 내분비계 장애물질로도 분류되며 환경내에서 심각한 영향을 미친다. 다환방향족탄화수소 (PAHs)는 어류의 간종양, 돌연변이 유발 등 독성이 높은 물질로 알려져 있다. 이런 오염물질은 그 위해가 상위 먹이단계인 인간에게까지 미칠 수 있으며, 특히 한국과 일본은 어패류 섭취가 많은 나라로서 바로 국민 건강과도 직결된다.

동북아시아 지역에서 심각한 대기오염 문제로 인식되고 있는 황사는 단지 인간에게 유해한 것 뿐 만 아니라 해양 생태계에 지대한 영향을 줄 수 있다. 황사에 흡착 혹은 황사와 동반이동하는 오염물질을 황해, 남해, 동해를 대표하는 해양고정정점에서 장기간 모니터링하여 평균적인 오염현황을 파악하고, 황사에 의한 해양오염 기여도를 산정하고자 한다. 또한 해수내 PAHs도 관측하고자 한다. 이를 바탕으로 해양과 대기 상호작용에 의한 대기내 오염물질이 해양으로 유입부하되는 양을 산정하여 황사에 의한 영향을 파악하고자 한다.

Martin (1991), Swap et al. (1992) Hutchins and Brunland (1998) 및 Chadwick et al. (1999) 등은 대기의 에어로졸 물질이 해수에 녹아있는 미량의 철과 인 등 영양염의 중요한 공급원임을 밝혔다. 따라서 이 미세영양염인 철 등은 해양의 탄소순환에 영향을 끼치고 다시 대기 온실기체 농도를 조절하므로써 전지구 기후변화에 영향을 미친다고 한다.

황사 내 영양염 특성은 기후변화에 중요한 역할을 하고 있다. 따라서 세 해양고정관측점인 백령도, 제주도, 울릉도에서의 황사입자 중 영양염의 거동을 꾸준히 추적하고, 3차원 대기 델을 활용하여 황사발생 기간 동안 한반도주변해역으로 유입되는 영양염을 국내에서 최초로 산정하였다. 이와 동시에 황사의 영향과 관련된 해양의 식물생산성 지표인 DMS 배출량을 산정하였다.

많은 과학자들은 황사와 해양생태계의 관계에서 과연 해양 생산성에 영향을 미치는 여부에 관심을 두고 있다. 만일 황사가 해양 생산성에 영향을 미친다면 해수 중 황화합물 (DMS)의

대기유입이 증가 할 수 있다. 황화합물 (DMS)은 바다 속 식물성 플랑크톤에 의해 발생된다. 대기로 유입되는 황화합물 양의 약 50%를 발생시키는 것으로 알려져 있다. Charlson et al. (1987) 연구에 의하여 DMS는 식물플랑크톤에서 만들어져서 해수로 방출되어 다시 대기로 유입될 수 있다. 이 과정에서 SO_2 , SO_4^{2-} 로 산화과정을 거치면서 대기의 산성오염물질을 만들 수 있다. 이런 경우 바다에 안개 등 시정을 흐리게 하여 선박이나 비행기의 운행을 방해할 수 있다. 또한 대기 높이 올라가서 구름응결핵을 형성하여 지구열 수지균형에 문제를 일으키는 물질이 될 경우 전지구적인 기후변화에도 영향을 미친다. DMS 자체로 해양과 연안의 일차생산력에 영향을 직접 미치므로 황사 등 이차적인 물질유입으로 DMS 배출량에 변화를 줄 수 있다.

황사가 식물플랑크톤 생태에 미치는 영향에서 목적 및 필요성은 다음과 같다. 황사는 Al, Fe을 비롯한 다양한 미량중금속과 영양염을 포함하고 있으며, 이러한 물질들이 미소입자로서 수중에 낙진될 경우 수중에서 입자에 의한 광제한 효과, 미량중금속 농도의 증가, 영양염의 증가 등 수중 부유생물의 생리, 생태에 영향을 줄 수 있는 요소를 많이 가지고 있다. 특히 식물플랑크톤의 조성별, 크기별 영향정도 및 미세생물먹이망을 이루고 있는 다른 미세생물에 대한 영향 여부를 생리, 생태학적 관점에서 접근한 연구는 드물며 이러한 연구는 우리나라 주변 생태계의 황사 전후 변화과정을 이해하는데 기초가 되고, 부유생태계 모델구축 전에 파악해야 할 사항이다. 메조코즘 실험을 통해 황사에 의한 식물플랑크톤 일차생산력 및 엽록소-*a* 영향 파악하고자 한다. 또한 연구개발 내용 및 범위는 첫째, 메조코즘 실험시 황사 물질 투입 전 후의 해양 식물플랑크톤의 크기별 엽록소-*a* 의 정량변화 파악코자 하며, 둘째, 메조코즘 실험시 황사 물질 투입 전 후의 해양 식물플랑크톤의 크기별 일차생산력 변화 추적하고자 한다.

식물플랑크톤 색소농도의 변동 분석은 황사가 해양환경에 미치는 영향을 파악하기 위한 기초연구로서 광범위한 해역의 해양생태계 변화를 예측하는데 중요한 요인 중의 하나이다. 본 연구에서는 위성에서 관측한 황사의 계절 및 경년별 분포양상과 동해를 대상해역으로 해색위성을 이용한 식물플랑크톤의 대표 색소인 클로로필 *a*의 변동을 파악하였다. 또한, 본 연구에서 개발된 결과는 2009년 발사 예정인 통신해양기상위성 (COMS)의 GOCI (Geostationary Ocean Color Imager) 해색센서의 영상 활용과 연계하여 해양환경 분야에 적극 활용되어 산업적 활용 가치를 고조시킬 것으로 생각된다.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제2장 국내·외 기술개발 현황

제2장 국내외 기술개발 현황

제1절 국외 기술동향

- (1) 중국과 일본의 공동 연구 결과, 황사에 가장 많은 양이 포함되어 있는 광물인 석영의 E10 center의 signal 강도를 전자스핀 공명 분광법으로 얻음으로써 석영이 포함되어있던 암석의 생성 연대를 알아내고, 석영의 결정도를 통해 그 생성 조건을 알아내어 황사의 기원지를 규명하는 방법이 개발되었다 (Sun et al., 2009).
- (2) 황사분진의 화학적 성분으로 원소의 비율이나 동위원소 비율을 사용하여 발원지를 파악할 수 있으면 기상자료와 함께 분석이 가능하다.
- (3) 대양뿐만 아니라 연안 해역의 물질 수지에 대기를 통한 유입이 매우 중요한 역할을 한다. 특히 동아시아 대륙은 태평양으로 유입하는 육상 기원물질의 주요 발원지가 되며 이들 물질의 이동이 주로 대기를 통해 이루어진다 (Duce et al., 1983; GESAMP, 1989). 또한 대기를 통한 장거리 수송으로 대기 중 금속들의 화학적 성질이 변화하여 발원지와는 다른 상태로 해양으로 유입되므로 발원지 부근에서의 대기 중 화학적 특성 연구는 해양의 물질 수지 연구에 필수적이다 (Chester, 1990). 황사의 해양 환경 영향은 이미 상당하리라 예상되고 있으며 다량의 영양염류의 유입에 의한 일시적 적조 현상도 보고되고 있다. 중금속도 황사와 함께 막대한 양이 이동된다고 보고되었고 그 부하량은 강물을 통해 유입되는 양과 유사한 수준이었다.
- (4) 황사에 의해 많은 양의 광물 입자가 공급되지만 공급량이 전부 생물에 의해 이용되지는 않는다. 즉, 발원지 퇴적물은 해수에 총량의 0.01~0.02%만 용해되는 반면 대양에 공급된 분진은 최대 80%까지 용해가 되어 이동 거리에 따라 매우 다른 성격을 갖게 된다 (Baker and Croot, 2008). 이는 이들 금속들이 안개나 구름 속의 물방울과 반응하여 용해된 후 황산염 화합물을 만들게 되어 빗물이나 해수에 쉽게 용해될 수 있는 형태로 변화하기 때문이다. 즉, 오염물질이 많이 포함된 분진에서 Fe의 용해도는 급격히 증가할 수 있다. 이와 같이 용해 정도는 분진에 포함된 다른 성분들에 의해 좌우될 수 있기 때문에 지역적으로 매우 다른 양상을 보여 한반도 주변 해역에서의 분진에 대한 직접적인 자료들이 필요하다. 물론 해수의 성질도 매우 중요하다. 즉, 해수에서 Fe 농도, Fe과 복합체를 만드는 리간드 농도, 생물 생산성, 입자 흡착, 용해 속도 등도 중요한 변수가 될 수 있다 (Baker and Croot, 2008).

- (5) 중금속뿐만 아니라 토양 입자에 주성분으로 존재하는 Al, Fe 등도 이동에 따른 분진 입자들의 변화에 의해 해수에 쉽게 용해될 수 있음이 보고되었다. 즉, 이들 금속들이 안개나 구름 속의 물방울과 반응하여 용해된 후 황산염 화합물을 만들게 되어 빗물이나 해수에 쉽게 용해될 수 있는 형태로 변화하는 것이다 (Losno et al., 1993).
- (6) 황사가 해양환경에 미치는 영향에 대한 연구는 동북아시아뿐만 아니라 북서태평양 해역인 미국과 캐나다 등에서도 활발하게 연구가 이루어지고 있다. Bishop *et al.* (2002)은 북태평양에 Carbon Explorer 부표장치를 설치하고 추적한 결과 황사발생시 식물플랑크톤 양이 증가하여 황사와 해양환경이 직접적인 연관성이 있음을 밝혔다.
- (7) Iwasaka *et al.* (1983), Kai *et al.* (1988), Yoon (1990), Ishizaka (1987), Tanaka *et al.* (1989) Lee *et al.* (1993), Kotamarthi and Carmichael (1993) Chun *et al.* (2001)은 황사발원지와 그 이동경로에 대한 시뮬레이션을 주로 연구하였다.
- (8) 황사에 의한 식물플랑크톤 및 해양생물의 영향성 연구는 고비사막에서 발생한 황사가 북태평양의 식물플랑크톤 증식을 유발시켰다는 보고 (Bishop *et al.*, 2002)와 대기 중에 부유하여 이송되는 황사에는 Al, Fe, Mg, Na 등의 금속과 질산염, 황산염, 인산염 등의 영양염을 다량 포함하고 있다는 보고가 있다 (Gao *et al.*, 1992; 홍 등, 1997).
- (9) 황사의 해양 환경 및 생태계의 영향을 파악하기 위하여 대만 및 동중국해에서 대기 중 금속 농도, 금속의 기원, 해수 용해도, 대기 부하량 등이 최근에 보고되었다 (Hsu *et al.*, 2005; 2007; 2008a; 2008b). 특히 금속의 해수 용해도 변화 요인이 산성 물질 혼합 > 화학종, 혹은 분진 발원지 > 광물 부하량 순으로 중요함이 평가되었으며 용해 가능한 Fe의 부하량이 $39 \pm 50 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{d}$ 로 추정되었다. 대양에서 식물 플랑크톤의 번성과 대기에 의한 광물입자 공급은 매우 관련성이 크다고 알려져 있고 특히 HNLC (High Nutrient Low Chlorophyll) 지역에서의 생물 생산성은 미세 영양염인 Fe의 공급에 좌우된다. 연안역에서의 생물 생산성이 Fe의 공급 여부와 관련이 있다는 보고는 드물지만 연안의 용승이 있는 지역에서 보고되고 있다 (Jickells *et al.*, 2005). 또한 연안 퇴적물에 의한 Fe 공급이 주요 기원이 될 수 있다 (Johnson *et al.*, 1999).
- (10) 해수중의 Al은 표층 해수로의 dust 유입을 나타내는 가장 이상적인 지시자가 된다 (Kramar *et al.*, 2004). 이는 몇 가지 이유에서 찾아볼 수 있는데 첫째로 Al은 육상 물질 중 주성분이 금속이고 이동 중에 변화하지 않는 금속이기 때문이다. 즉, 지각의 평균 성분은 8%이고 대기 분진의 용해도는 강수나 해수에서 1.5%에서 10%로 작은 편이다. 두 번째로 표층 해수에서의 Al 농도 분포는 dust 유입이 큰 해역에서 가장 높은 농도로 관

측되며 dust 유입이 없는 해역에서는 1nM 이하의 매우 낮은 농도로 관측된다. 세 번째로는 하천 기원의 Al은 염하구나 천해역에서의 스케빈징 작용으로 대양으로 거의 이동되지 못한다. 그래서 표층 해수에서 Al 농도를 사용하여 분진 유입률을 성공적으로 추정하기도 하였다(Measures and Vink, 2000).

- (11) 해수중의 Al 분석은 Chelex-100 혹은 8-HQ 같은 킬레이팅 수지를 사용하는 방법으로 농축하여 GFAAS, ICP-MS로 측정하는 법을 많이 사용하였다. 그러나 현장에서 직접 측정이 가능한 흐름 주입법이 매우 유용하다 (Resing and Measures, 1994; de Jong et al., 2000). 또한 이 흐름 주입법의 기본 시스템을 사용하고 필요한 검출기만 갖출 수 있으면 현장에서 Fe, Mn과 함께 Al도 분석이 가능하다 (de Jong et al., 2000).
- (12) 빗물에서 분진의 용해도는 분진을 빗물에 용해시키거나 (Williams et al., 1988) 직접 빗물을 채취하여 입자상과 용존상을 비교함 (Losno et al., 1988; Lim et al., 1994; Choi, 1998)으로써 밝혀졌는데 각 금속의 빗물에 대한 용해도는 빗물의 pH에 상당한 관련성을 보이고 각 금속의 흡착-탈착 평형에 따라 조절됨이 보고되었다. 또한 황산염과 같은 불용성 염에 의해서도 Al과 같은 금속의 농도는 조절되고 (Lim et al., 1994) 황산염뿐만 아니라 빗물에 있는 유기 리간드에 의해 Fe의 용해도가 달라진다 (Jickell and Spokes, 2001). 그렇지만 pH가 5 이상인 빗물에서는 용해도의 변화는 분진의 화학 조성에 따라 매우 심한 변화를 보인다 (Guieu et al., 1991). 또한 해수에서의 분진 중 금속의 용해는 분진에서 각 금속의 화학적 존재 형태에 따라 많은 변화를 보여주는데 이는 분진이 방출된 후 이동되는 기간과 습기를 얼마나 경험하였는지에 따라 달라진다 (Chester et al., 1993). 예를 들면 대기 중 Pb는 여러 화합물로 존재하는데 이를테면 $PbClBr$, $PbSO_4(NH_4)_2SO_4$ 등과 같이 매우 복잡한 형태를 이루기도 한다. 이 화합물의 생성은 방출 발원지에서 얼마만큼 거리에 있고, 대기 중에 다른 성분이 어떻게 있느냐에 따라 결정된다. 특히 구름이 생성되는 곳을 지나면 분진 중 금속의 존재 형태는 급격한 변화를 보인다(Spokes et al., 1994). Maring et al. (1987, 1989, 1990)은 대기 중 Al, Cu, Zn에 의한 대양에서의 영향을 전 지구적으로 평가하기도 하였다.
- (13) 최근에 황사 및 비 황사 시에 황해에 유입되는 건식 부하량을 실제 측정한 자료가 발표되었는데(Kai and Huiwang, 2007), 이 자료에 의하면 매년 황해로 유입되는 황사 유입량은 2000~2002년 사이에 $47.45 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 이고 황해 전체로 유입되는 황사의량은 17.9 Mt/yr였다. 남해의 경우 이 량의 2/3에 해당되었고 동해는 1/3에 해당되었다. 1단계에서 분진에서 Al을 이용하여 모델에 의한 황사 유입량을 추정한 결과 황해에서 2003~2004년 동

안 17.6 g/m²/yr였고 같은 기간 남해에서는 9.88 g/m²/yr 그리고 동해에서는 6.41 g/m²/yr 였다. 2001년의 황사의 세기에 매우 강했던 것을 고려하면 황해에서의 차이가 설명될 수 있으며 황해, 남해 및 동해에서의 비율도 거의 유사하였음을 알 수 있다.

- (14) 대양의 표층 해수 중 Fe은 보통 0.02~1 nmol 농도의 매우 낮은 수준이고 연안 해수에서도 1~20 nmol 수준으로 역시 매우 낮은 수준이다 (Bruland and Rue, 2001). 이러한 낮은 농도 수준 때문에 Fe은 Zn와 더불어 주변 오염원이 매우 많아 해수에서 측정하기 가장 어려운 원소로 손꼽힌다. 따라서 시료 채취, 여과, 보관 및 분석 과정에서 매우 엄격한 조절이 필요하다. 예를 들어 JGOFS 북대서양 연구에서 5개의 실험실에서 실시한 실험실 간 비교에서 Cu와 Ni의 경우 20~30%의 차이만 있었지만 Fe과 Zn의 경우 실험실 간에 10~100배 사이의 차이를 보여 실험 중의 오염이 얼마나 중요한 지를 보고되었다. 지금은 여러 실험실에서 Clean Sampling Technique을 이용한 시료 채취와 Clean Room에서의 실험으로 자료를 생산하고 있지만 자료의 신뢰성을 인정받고 있는 실험실은 매우 적은 편이다.
- (15) 해수 중 극미량 Fe은 APDC-DDDC를 이용하는 용매추출법, 킬레이팅 화합물을 C-18 컬럼에 점착시켜 Fe을 농축하는 방법, Chelex-100 혹은 8-HQ 같은 킬레이팅 수지를 사용하는 방법으로 농축하여 GFAAS, ICP-MS로 측정하는 법을 많이 사용하였다. 이는 총 용존 가능 Fe을 분석하는 방법이다. 또 다른 방법으로 CSV를 이용하여 해수에서 직접 Fe(III)를 분석하는 방법으로 총 용존 가능 Fe을 분석하기 위해서는 UV 분해를 한 후 가능하다. 그러나 UV 분해에 대한 효율에 대해서는 문제점을 많이 갖고 있다. 또 다른 방법으로 FIA에 8-HQ 레진을 부착하여 On-line으로 Fe 농축과 측정을 하는 방법으로 기존에 Al 분석법과 유사한 방법이다. 이를 이용하면 현장에서 II가와 III가의 Fe을 분리하여 농축하고 측정할 수 있고 On-line 방법이기 때문에 다량의 시료를 빠른 시간 내에 분석할 수 있기 때문에 오염에 관한 문제를 많이 극복할 수 있다. 현재 여러 실험실에서 이 방법으로 해수 중 Fe, Al, Mn 자료를 생산하고 있다.
- (16) 한편, 수화된 Fe과 Fe(II) 복합체는 수용액에 잘 용해되지만 III가의 Fe은 주로 입자상이나 콜로이드로 존재한다. Fe은 지각 기원의 금속으로 황사의 발원지 퇴적물의 경우 총 Fe의 0.001~0.02% 정도로 매우 적은 부분이 용해되지만 황사 현상과 같이 대기에 노출되면 구름 속에 있는 황산이나 질산에 의해 용해가 일어나 많은 부분이 쉽게 빗물이나 해수에 용해될 수 있는 부분이 된다. 해수 표층에 생물에 가용한 Fe이 늘어나면 일차 생산력뿐만 아니라 대기 중 이산화탄소의 흡수를 증가시키고 생물학적으로 발생하는 DMS가 많이

발생되어 기후를 조절하게 된다. DMS가 대기 중에서 산화되는 것이 Fe에 의해 촉매될 수 있고 이는 또한 대기 산성도를 증가시켜 황산염 구름핵을 만들 뿐만 아니라 Fe의 용해도를 증가시키게 된다 (Jickells and Spokes, 2001).

- (17) 아시아 내륙에서 발원한 황사가 이동하는 경로에 있는 여러 국가들은 황사의 이동에 따른 현상과 피해를 체계적으로 규명하기 위해 다양한 노력을 경주하고 있다. 최근에는 인접 국가뿐만 아니라 전 세계적으로 황사에 대한 연구가 막대한 지원으로 진행되고 있다 (ACE-ASIA, TRACE-P, SOLAS, ABC). 이는 황사가 지역적인 문제뿐만 아니라 전 지구적인 기후변화와 밀접하게 연관되어 있는 것을 지시할 뿐 만 아니라 미래에 발생할 수 있는 환경적 변화와 피해를 예측하고 최소화하려는 노력을 하고 있다.
- (18) 해양 환경에 황사와 같은 대기의 질적인 요소의 영향을 평가하려는 노력은 기술적인 어려움 때문에 매우 제한적으로 실행되어 해상에서 이들에 대한 고품질의 자료를 얻는 것이 난제로 인식되어 왔다. 하지만 이미 10여 년 전부터 각 국에서는 해양환경에서 대기로부터의 다양한 오염물질의 유입이 전체 순환에서 중요한 부분을 차지하고 있다는 연구 결과가 나타나있다. 해양환경의 지역적, 기상학적, 물리적 요소들의 자연적 환경 특성과 인구밀도, 오염물질 배출현황등의 인위적 환경 특성에 따라 대기 유입량이 차지하는 상대적 크기가 변화한다. 연안해양 환경의 생물학적, 화학적 특성을 조사하기 위해서는 세계적으로 이미 종합적이고 유기적인 연구가 병행되어야 하는 것으로 인식되고 있는 실정이다.
- (19) 대기를 통한 육상 먼지의 이동은 해양생태계에 영향을 주는 것으로 알려져 오고 있다. 황사가 빈영양의 태평양 수역의 생물 생산력에 영향을 준다는 연구가 있으며 (Duce et al., 1980), 최근 고비사막에서 발생한 황사가 북태평양의 유기탄소 증가를 유발시켰음이 보고되었다 (Bishop et al., 2002). 대기 먼지를 이용한 남극 규조류 실험에서 규조류는 대기 먼지에서 유래된 철의 일부를 이용하여 성장이 증진됨이 보고되었다 (Visser et al., 2003).
- (20) 해색센서를 이용한 식물플랑크톤 검출에 의한 광합성 잠재능력의 계측, 황색물질(용존 유기물)의 검출에 관한 연구, 현탁물질의 검출에 관한 연구가 활발하다.
- (21) 식물플랑크톤 색소농도의 시공간적 변동특성, 수질오염, 적조 등의 연구 분야에 해색 위성 자료를 활용한 연구가 활발히 진행 중이며 해색위성 관측 시 황사의 영향에 대한 알고리즘 개발 등의 연구가 있다.
- (22) 미국과 일본에서는 북태평양 해양을 중심으로 IOC 와 JGOFS 프로그램을 통해 황사 등에 따른 대기의 해양에 대한 영향을 평가하기 시작했으며 대만에서는 SEATS (South East

Asia Time_series Stations) program을 1998년 도입하여 황사와 같은 현상으로 발생하는 해수중의 조성의 변화를 장기적으로 관측하고 있는 상황이다. 우리나라도 황사에 대한 관심이 최근 들어 지속적으로 증가되어 많은 연구들이 시작되어 있지만 주로 대기오염 현상에 집중되거나 인간에 미치는 피해에 중점적으로 지원이 이루어져 해양생태계와 해양 환경에 미치는 영향과 같은 연구는 매우 낙후한 실정이다.

제2절 국내 기술동향

- (1) 국내에서 황사나 대기 분진의 중금속 농도는 많은 연구들이 있었다. 환경 관련 연구 단체들이 주로 도시 대기 분진의 중금속 농도를 보고하는 반면 배경 대기에 관한 자료들도 소백산 정상, 서해안 안면도, 제주도 성산 및 고산 (이선기 등, 1995; 최만식 등, 1995; 최와 박, 1999)에서 보고되었다. 그리고 ACEASIA 및 AIMS (northeast Asian Marginal Seas) 프로그램을 통하여 한반도 주변해역의 대기 중 영양염과 중금속 농도가 보고되었다. 그러나 이들 대부분의 연구들은 대기 분진 중의 중금속 농도 및 부하량 추정에 주안점을 두었고 대기의 해양 환경에 대한 영향에 대한 직접적인 연구 활동은 없었다. 동해에서 대기 분진 금속을 이용한 해수 금속의 영향을 평가한 논문이 최근 보고되었는데 (Kang et al., 2009) 이에 의하면 동해 해수의 금속 중 Al, Zn, Pb은 대기를 통한 공급량이 주된 유입원으로 보고되었다.
- (2) 황사 및 비 황사 시에 황해에 유입되는 건식 부하량이 본 연구에서 이루어졌고 분진에서 Al을 이용하여 모델에 의한 황사 유입량을 추정한 결과 황해에서 2003~2004년 동안 $17.6 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 였고 같은 기간 남해에서는 $9.88 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 그리고 동해에서는 $6.41 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 였다. 2001년의 황사의 세기에 매우 강했던 것을 고려하면 황해에서의 차이가 설명될 수 있으며 황해, 남해 및 동해에서의 비율도 거의 유사하였음을 알 수 있다.
- (3) 한반도 주변 해역에서 미세 영양염인 Fe과 분진의 지시자인 Al 및 Pb은 거의 보고된 바 없어 매년 막대한 량의 황사가 공급되는 해역에서 미세 영양염에 의한 해양 생태계 변화는 학문적으로 매우 중요하며 생물 생산성이 대기 중 이산화탄소와 관련성이 깊기 때문에 지구적 기후 변동과도 밀접한 관련성이 있다.
- (4) 국내에서 해수중의 Fe, Mn, Al 자료는 연안역을 제외하고는 거의 보고된 적이 없다. 동해에서 대기 분진 금속을 이용한 해수 금속의 영향을 평가한 논문이 최근 보고되었는데 (Kang et al., 2009) 이에 의하면 동해 해수의 금속 중 Al, Zn, Pb은 대기를 통한 공급량이

주된 유입원으로 보고되었다.

- (5) 서울에서 포집한 황사의 자기적 성질을 연구한 결과, 황사에 포함된 철 산화물은 화석연료의 연소에 의해 생성되며, 이는 황사가 발원지로부터 중국 동부와 한국 서부의 산업지대를 거쳐 운반되는 과정에서 입자 표면에 달라붙는 것으로 판명되었다.
- (6) 국내에서 해수 중 Fe 분석 자료는 염하구 내부에서만 보고되었으며 대기의 영향이 중요할 수 있는 연안, 대륙붕 해수에서는 전혀 보고된 적이 없다. 이는 오염되지 않는 시료 채취법과 주변 환경에 영향 받지 않는 Fe 분석법이 제대로 확립되어 있지 않기 때문이다. 또한 분진의 해수 용해도 역시 매우 낮은 농도를 분석해야 하는 어려움으로 아직 보고된 바 없다. 이 연구를 통하여 주변 환경에서 오염 받지 않는 시료 채취와 분석 방법을 정립하게 될 것이다.
- (7) 해양에서 대기 중으로 유입되는 황화합물질의 영향을 평가하기 위한 연구는 황해와 연안 지역에서 본 연구진에 의해서 다수 수행되었다 (Kim et al., 2000). 이와 같은 연구의 꾸준한 수행을 위해 DMS (Dimethylsulfide)의 관측 기술은 본 연구진이 이미 확보하였다 (이강웅 외, 1999). 지금까지의 관측결과 황해와 연안지역 해수 및 대기 중 황화합물과 해수에서 대기 중으로 유입되는 DMS 농도가 좁은 지역에서도 매우 다양한 농도 변화를 보였다.
- (8) 국내에서는 해양 환경 연구가 상당히 진행되어 있으면서도 종합적인 구도에서 황사와 같은 문제에서 발생하는 해양환경의 변화를 연구하려는 이와 같은 시도가 거의 없다. 대기 오염 물질의 월경이동, 그에 따른 연안 해양 환경에의 영향 등이 중국, 우리나라, 일본을 포함한 동북아시아 지역에서 매우 심각한 문제로 대두될 수 있다. 이를 대비하기 위하여 우리나라에서도 대기 오염 물질의 이동량과 그에 따른 피해 규모를 추정하는 작업이 절실하게 요구되고 있다. 외부에서 유입되는 대기오염 물질의 영향이 우리에게 중요한 것만큼 우리나라에서 발생한 오염물질이 국내에 어떤 영향을 주고 얼마가 이동되어 국외로 나가는지 정량적으로 평가하는 작업도 필요하다. 이와 같은 자료를 충분히 확보하지 못할 경우 앞으로 진행될 환경 친화적인 무역환경에서 외교적, 경제적인 우위를 준비하는데 어려움이 있게 될 것이다.
- (9) 동북아시아 국가들이 황사연구에 많은 노력을 기울이고 있으며 ACE-ASIA, TRACE-P, SOLAS, ABC 프로그램이 있다. 최근 들어 황사와 같은 대기 중 먼지가 해양의 생산성과 어느 정도 유사성이 있는지 평가한 결과가 계속 발표되고 있어 이번 연구로 동북아시아 국가 간의 유기적인 연대와 공조를 이끌어 내는데 선도적인 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

- (10) 국내에서는 동해 위성자료를 이용하여 춘계 대증식과 황사와의 인과관계를 분석한 연구가 있으며 (Jo et al., 2007), 중국에서는 40ppm의 황사농도가 규조류의 성장을 촉진시킨다는 연구 결과를 국제학회에 발표하는 등 (Zhang et al., 2007) 많은 연구가 수행되고 있으나 구체적으로 어떠한 기작에 의해 증가시켰는지 정확히 밝혀지지 않았으며, 황사 분진에 의한 일차생산력의 증감과정을 정확히 파악하지 못하고 있는 상태이다.
- (11) NOAA 위성의 해양표면수온 자료를 제외한 기타 해양 위성원격탐사 자료 활용이 저조하며, 다양한 위성자료를 이용한 황사가 해양에 미치는 영향에 대한 연구도 부족하다. 기초생산량 추정, 해수의 광학적 특성, 해양 부유물질 (Suspended matters)의 검출 기술 개발 등에 관한 기초과학에의 위성원격탐사 활용이 최근 활발히 연구가 진행 중이며, 황사가 해양에 미치는 연구는 거의 없는 실정이며 일부 해색위성 관측 시 황사의 영향에 대한 알고리즘 개발 등의 연구가 있다.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제3장 연구개발수행 내용 및 결과



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제1절 황사 발원지퇴적물

제1절 황사 발원지퇴적물

1. 서론

한반도에 운반되는 황사입자는 육상환경 및 해양환경에 큰 영향을 미친다. 이러한 입자들은 고비사막과 타클라마칸 사막, 혹은 중국의 황토고원에서 기원되는 것으로 알려져 있다. 발원지 퇴적물의 황사입자와 광물특성은 황사의 발원지와 이동과정 그리고 해양으로 낙하하기 까지를 이해하는데 중요하다.

연중 대기 중에 이동되는 황사입자들을 채취하고, 황사시기에 바다로 떨어지는 황사입자를 채취한 후, 한반도 해역에서 관측된 황사입자와 발원지퇴적물의 황사입자를 비교하여 기원지를 파악하고자 한다. 또한 황사입자들이 운반되는 과정과 관측위치에 따라 나타나는 차이점을 연구하여 황사시기에 해양환경에 미치는 영향을 알아보하고자 한다.

최근까지 국내·외 황사연구는 대부분 인공위성 자료와 황사이동 모델을 이용한 황사발생 및 이동현상에 초점을 맞추었다. 또한 황사의 중금속함량 (Zhang et al., 2001)과 먼지농도 (김민영 외, 2003) 연구도 있다. 황사는 중국 및 몽고지역에 광범위하게 발달된 황토지역, 사막지역 및 건조지역으로부터 발생되며, 대기를 통하여 장거리 수송과정을 거쳐 한국, 일본, 북서태평양 또는 북미대륙까지 이동되는 것으로 보고된다.

중국에서 채취된 황사 발원지퇴적물의 입자 및 중금속을 분석하여 한반도해역의 황사입자 및 중금속 등과 비교하고자 한다.

황사란 중국과 몽고의 사막지대, 황하 중류의 황토지역에 저기압이 통과할 때 다량의 먼지가 한랭전선 후면에서 부는 강한 바람이나 지형에 의해 만들어진 난류에 의하여 대기층 상층으로 떨어져 올라가 공중에 부유하다가 장거리 수송 도중 지표에 서서히 낙하하는 부유퇴적물 먼지를 말한다. 이러한 황사입자들은 고비사막과 타클라마칸 사막, 중국의 황토고원, 혹은 중국 북쪽의 작은 사막들 (Badain Jaran, Tengger, Ulan Buh, Qubqi, Mu Us)과 중국 내몽고와 만주지역에서 기원하는 것으로 알려져 있다. 한국으로 운반되는 황사는 중국 황하중류의 황토고원을 거쳐서 오는 경우가 대부분이며, 만주나 내몽고에서 기원하여 한반도로 운반되는 경우는 매우 드문 편이다. 타클라마칸 사막은 한반도로부터 약 5,000km이상 떨어져 있어 그 영향이 적은 편이다.

2. 재료 및 방법

가. 황사 발원지퇴적물

(1) 입도분석

2002년 2월 25일부터 2002년 3월 10일까지 약 15 일간 중국 황사발원지 퇴적물 46점을 채취하였다 (Fig. 3-1-1).

발원지퇴적물 시료는 유기물과 탄산염을 제거한 후, 4 ϕ 크기의 체를 이용하여 4 ϕ 이하인 모래 (sand)와 자갈 (gravel), 그리고 4 ϕ 이상인 실트 (silt)와 점토 (clay)로 분리하였다. 4 ϕ 이하의 조립질 퇴적물은 0.5 ϕ 간격의 체를 이용하고, 4 ϕ 이상의 세립질 퇴적물은 Sedigraph 5100D 장비를 사용하여 입도크기를 분석하였다.

(2) SEM(주사전자현미경) 분석

SEM 분석에서 발원지퇴적물 입자들의 주요원소로 Na₂O, SiO₂, Al₂O₃, MgO, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, FeO 및 MnO 분석과 backscattered image를 획득하였다. 또한 중국 황사발원지 퇴적물은 퇴적물을 분말로 가공한 후 고온 x-선 회절분석기 (High Temperature X-ray Diffractometer)를 이용하여 5~70 (2-Theta-Scale) 범위에서 분석이 이루어졌다.

(3) 중금속 분석

황사 발원지 시료는 Fig. 3-1-1에 표시한 것 같이 중국의 황토와 사막에서 채취한 14개 시료를 선택하여 중금속을 분석하였다. 대기에 의해 이동될 수 있는 분진입자의 최대 크기가 약 10~20 μ m인 점을 고려하여 20 μ m 간격의 나일론 체로 습식체질에 의해 통과하는 세립한 부분만을 모아 건조시킨 후, 아게이트 모르타르에서 분말, 균질화하여 화학 분석을 실시하였다. 황사 발원지퇴적물은 분말화한 후 0.1 g을 분진과 같은 방법으로 전처리하였고 부유물질은 여과지를 건조 후 무게를 측정하여 여과지에 있는 시료량을 구한 다음 분진과 같은 시약 처리를 하였다. 여과지에 남은 염분의 영향을 제거하기 위하여 Na를 측정한 다음 염분의 Na만 계산해 NaCl 무게를 부유물질 농도 및 금속 농도에서 보정하였다 (Choi, 1998).

3. 결과 및 토의

가. 입도분포 및 광물특성

황사발원지 퇴적물 연구는 중국의 사막과 황토 및 건조 지역 중에서 13개 지역을 조사하였으며 6개 지역에 대한 정밀 분석을 하였다. 현장조사에서 중국 중북부 란쥬지역은 두꺼운 황토층이 잘 발달되어있다 (Fig. 3-1-1). 그러나 중국 사포토사막은 식생발달이 없는 사막 환경, 민칭사막, 사단사막, 중국 북동쪽 내몽고의 훈산타크사막에서는 식생이 발달한 사막 환경이고 고비사막은 식생의 발달과 역들이 많이 포함되어 있는 다양한 토양 및 식생환경을 지니고 있었다.

황사발원지 퇴적물의 입도분석은 13개 정점 46개 퇴적물에 대해서 실시하였다. 황사발원지 퇴적물은 란쥬황토, 중국중부 사막지역, 고비사막, 중국북동쪽 내몽고 사막지역 5군데로 나누어서 입도특성을 비교하였다.

우선 란쥬 황토 퇴적물 입도는 실트가 약 72%로 우세하며 모래가 약 5%, 점토가 약 23%이다. 실트 중에서도 4.5φ에서 6φ사이, 즉 0.0442 mm~0.0156 mm의 입자크기에서 약 38%로 가장 많이 분포한다. 황토지역에서는 한반도에 영향을 미치는 황사분진 입자가 많이 포함되어 있다. 사포토 (Shapotou) 사막의 퇴적물은 조립질로 구성되어 있고 분급이 불량한 모래로 구성되어 있다. 사포토 사막 퇴적물은 모래가 99.98%, 실트는 0.02%로 구성되어 있으며, 점토함량은 전혀 없다. 따라서 대량 황사 현상이 일어나지 않는 이상 한반도에 영향은 많지 않을 것으로 파악된다. 민칭 사막 퇴적물은 모래가 약 60%~75%, 실트가 20%~30%, 점토가 5%~8%로 모래함량이 상대적으로 가장 높지만 실트가 20%~30%로 황사분진의 물질로 기여할 수 있는 양이다. 고비 사막 퇴적물은 많은 자갈들이 포함되어 있으며, 다양한 입도특성을 갖는다. 고비사막 퇴적물은 자갈 23%, 모래 46%, 실트 18%, 점토 13%로 구성되어 있으며, 다른 지역의 사막퇴적물비하여 실트와 점토함량이 높게 나타난다. 내몽고 훈산타크 (Hungshan Dake) 사막에서 채취된 퇴적물은 모래가 80%~90%로, 거의 대부분이 모래이며 점토함량은 거의 없다.

중국 중북부인 란쥬 (Lanzhou) 황토지역과 중부 사포토 (Shapotou)사막, 민칭 (Minquin) 사막, 고비 (Gobi)사막과 중국 북동쪽 내몽고의 훈산타크 (Hungshan Dake) 사막 퇴적물의 구성광물과 입자특성을 전자현미분석기를 이용하여 분석하였다.

란쥬황토지역의 퇴적물은 원마도와 분급이 아주 불량하고 사포토사막지역의 퇴적물은 원마도와 분급이 보통이다. 사장석과 정장석은 석영입자보다 상대적으로 원마도가 불량하게 나

타난다. 민칭사막 지역의 퇴적물은 원마도가 양호한 상태이며, 분급은 불량하다. 석영입자에서는 풍화 양상이 거의 나타나지 않으며, 세립질의 사장석과 정장석은 석영입자보다 상대적으로 원마도가 불량하게 나타난다. 고비사막지역의 퇴적물은 원마도와 분급이 불량하다. 석영입자는 외곽경계부분과 틈새가 풍화되어 있으며, 세립질의 사장석, 정장석, 탄산염광물이 분석되었다. 훈산타크사막 지역의 퇴적물은 원마도가 양호하다.

중국 황사발원지 퇴적물의 구성광물과 입자특성을 분석한 결과, 각 황사발원지별로 구성광물 및 분급, 입자형태 및 특성의 차이가 나타난다. 란주황토지역과 고비사막지역에서는 석영이외에 세립질의 장석류와 함께 탄산염광물이 관찰된다. 사포토사막지역과 고비사막의 석영입자에서는 외곽경계부분과 틈새에 화학적인 풍화가 관찰되었다. 사포토사막지역, 민칭사막지역, 훈산타크사막지역의 석영입자는 원마도가 양호한 반면에 기타 지역의 석영입자는 원마도가 불량하다.

중국 황사발원지의 6개 지역에서 입자의 미세구조를 밝히기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 석영입자를 관찰하였다.

란주황토 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 덜 진행된 상태이며, 측면에 dish-shape depression이 발달한다. 사포토사막 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 많이 진행된 상태로 low relief가 특성이며, dish-shape depression이 잘 발달되어 있다. 석영입자의 측면에 화학적인 풍화면이 나타난다. 민칭사막 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 덜 진행된 상태이며, low relief가 특징적으로 나타난다. 또한 석영입자는 완전히 부서진 상태이며 dish-shape depression이 관찰된다. 사단사막 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 진행된 상태로 low relief가 특성이며, dish-shape depression이 잘 발달되어 있다. 고비사막 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 덜 진행된 상태로 low relief가 특성이며, dish-shape depression이 관찰된다. 훈산타크사막 퇴적물의 석영입자는 모서리마모가 덜 진행된 상태로 low relief가 특성이며, 또한 석영입자는 완전히 부서진 상태이다.

황사발원지 퇴적물의 석영입자는 low relief가 특성이며, dish-shape depression이 특징적으로 발달한다. 모서리마모가 진행되었거나, 다소 진행이 되지 않은 상태가 일반적이다. 그러나 석영입자 표면에 활모양 또는 직선계단이나 패각상 단면, V자 홈은 전혀 관찰되지 않는다. 따라서 중국 황사발원지 6 지역의 석영입자는 전체적으로 훈산타크사막 퇴적물을 제외하면 비슷한 특성을 가진다.

중국 황사발원지 6 지역의 퇴적물의 조성성분은 퇴적물 전체 분말을 x-선 회절분석기를 이용하여 분석하였다. x-선 회절분석기를 이용한 분석으로 석영, 점토광물, 탄산염광물, 사장석,

정장석이 확인되었다. 란쥬황토 퇴적물은 상대적으로 가장 많은 점토광물이 함유되어 있으며, 석영, 사장석, 미량의 정장석과 탄산염광물이 존재한다. 사포토사막 퇴적물은 미량의 점토광물과 석영, 미량의 사장석과 정장석이 확인되었다. 민칭사막 퇴적물은 미량의 점토광물과 석영, 미량의 사장석과 정장석으로 구성된다. 사단사막 퇴적물은 미량의 점토광물과 석영, 미량의 사장석과 정장석으로 구성된다. 고비사막 퇴적물은 미량의 점토광물과 석영, 미량의 탄산염광물, 사장석, 정장석으로 구성된다. 훈산타크사막 퇴적물은 점토광물이 전혀 포함되지 않았으며, 석영과 사장석, 미량의 정장석이 관찰된다.

중국 황사발원지 6 지역의 퇴적물 x-선 회절분석결과는 란쥬황토 퇴적물에 가장 많은 점토광물인 Chlorite, Illite, Kaolinite가 구성되어 있다. 한편 훈산타크사막 퇴적물에는 점토광물이 전혀 관찰되지 않으며 란쥬황토 퇴적물과 고비사막 퇴적물에서는 탄산염광물이 확인되었다. 6 지역의 퇴적물에서는 석영이 주된 구성광물이며 장석류들도 관찰된다.

나. 황사 발원지퇴적물의 금속 농도 특성

황사의 발원지로 알려져 있는 중국 북부 지역의 사막 및 황토 층 표층 퇴적물의 화학 성분을 분석하였고 Bulk 및 <20 μm 부분의 금속 성분에 대한 분석이 이루어졌다. 황토 성분에 관한 자세한 설명은 이 보고서의 범주를 벗어나기 때문에 그만두고 먼저 황토 성분을 UCC (Upper Continental Crust) 성분과 비교하고 각 성분들을 조절하는 요인들을 요인 분석 (factor analysis)을 통하여 살펴보았다. Fig. 3-1-2은 분석한 모든 금속들에 대하여 UCC에 표준화된 값을 각 금속에 대해 그린 것이다. 분석한 16개의 황토 시료 사이에는 농도 차이가 크지 않기 때문에 각 시료군의 평균값만을 도시하였다. UCC에 비교하여 bulk와 <20 μm 모두 적은 농도로 존재하는 금속들은 Na, Ga, Mo, Nb, Sn이었고 두 배 이상으로 부화된 금속들은 Bi, Cd, Cr, Cs, Li, Ni, Sb 등이었다. <20 μm 과 bulk 사이에는 농도 차이가 있었는데 K, Na, Ba, Sr을 제외하고는 모든 금속들이 bulk보다 <20 μm 부분에서 20~50% 높은 농도를 보였다.

Bulk 시료를 요인 분석을 하면 총 4개의 인자로 총 변수의 82.5%를 설명할 수 있었다 (2차년도 보고서 Table 3-3-6). 48.5%의 변이를 설명할 수 있는 제 1 인자는 REEs, Zr, Hf, Nb, Ti, Pb, Th등의 원소들이 그룹으로 만들어지는 것으로 금속의 성격상 중광물에 의한 금속 원소 조절 인자로 판단된다. 16.4%를 차지하는 제 2 인자는 Fe, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sc 등으로 입자의 크기가 작으면 함께 농도가 증가하는 경향을 갖는 금속들이다. 즉, 점토 광물에 주로 존재하는 금속들이다. 10.1%를 설명하는 제 3인자는 Al, As, Ba, Cd, Ga, K, Na, Rb

등으로 조립질 입자에 주로 존재하는 금속들이다. 나머지 제 4인자는 Ca, Cs, Li, Sr, Bi, Mo, P, S, Sn, U 등의 금속들이 속하는 것으로 7.7%의 변이를 설명하며 탄산염 광물에 관련되어 있는 금속들로 판단된다.

<20 μm 부분은 bulk와 상당히 다른 결과를 보여준다 (2차년도 보고서 Table 3-3-7). 먼저 47.3%를 나타내는 제 1인자의 경우 bulk에서와 마찬가지로 REEs, Hf, Zr, Nb, Th, Ti, Y이 주도하는 중광물에 의한 영향을 나타낸다. 그리고 특징적인 점은 Ba이 이 인자에 포함되어 세립질에서는 Ba이 중광물에 의한 조절도 나타내주었다. 제 2인자는 21%를 설명하며 Al, As, Co, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mn, Ni, Rb, Sc, V, Zn가 양의 변수들로 작용하며 Ca, Sr, Na이 음의 변수로 작용하는 인자로 점토 광물에 의한 양의 변수, 조립질 장식 및 탄산염 광물에 의한 음의 변수를 의미한다. 제 3인자는 Bi, Cd, Mo, P, Pb, S, Sn으로 구성되어 있어 광물보다는 대기 중에 농축되어 있는 금속들로 구성되어 있다. 즉, 오염물질을 대표한다고 할 수 있다. 제 4인자는 7.2%를 설명하는 Cr, Mg, Sb, U으로 dolomite의 광물을 의미한다.

해양 분진에서 금속의 부화 정도, 이동 중의 변화, 발원지 퇴적물의 영향 등을 평가하는데 발원지 퇴적물 중 <20 μm 부분의 성분 자료가 이용될 것이다.

4. 결 론

1. 황사발원지 6 지역인 란쥬황토지역, 사포토사막지역, 민칭사막지역, 사단사막지역, 고비사막지역, 훈산타크사막지역에서 채취한 퇴적물은 입도분석기에 의해서 입도분포를 파악하였으며, 전자현미분석기를 이용하여 광물분석을 하였고 주사전자현미경을 이용하여 입자형태 관찰하였다.
2. 황사발원지 퇴적물의 광물조성은 퇴적물 전체를 분말로 가공한 후에 x-선 회절분석기 (x-ray Diffractometer)를 이용하여 분석하였다.
3. 황사발원지 퇴적물의 입도분포는 란쥬황토 퇴적물, 민칭사막 퇴적물, 고비사막 퇴적물의 실트함량은 18%~72%이며, 점토함량은 5%~23%로서 황사가 한반도 주변해역에 영향을 미칠 수 있는 입자크기로 구성되어있다.
4. 사포토사막 퇴적물, 훈산타크사막 퇴적물, 사단사막 퇴적물에는 실트함량이 10% 미만이며 점토함량은 거의 없다. 따라서 황사가 한반도에 영향을 미치는 입자크기 범위는 적다.
5. 황사발원지 퇴적물의 광물조성은 중국 란쥬황토지역과 고비사막지역에서는 석영이외에 세립질의 장식류와 함께 탄산염광물이 관찰되었다. 사포토사막지역과 고비사막의 석영입자

에서는 외곽경계부와 틈새에 화학적인 풍화가 관찰되었다. 또한 사포토사막지역, 민칭사막 지역, 훈산타크사막 지역의 석영입자의 원마도는 양호한 반면에 기타 지역의 석영입자는 원마도가 불량하다. 또한 사포토사막지역의 석영입자는 모서리 마모 (edge abrasion)가 상당히 진행된 상태이며, 다른 지역에서도 모서리 마모가 다소 진행된 상태로 low relief가 특징적으로 나타난다. 또한 전체적으로 dish-shape depression이 흔하게 나타난다. 중국 황사발원지 6개 지역의 퇴적물 x-선 회절분석결과는 석영과 장석이 주요광물로 분석되었으며, 란주황토 퇴적물에 가장 많은 점토광물이 포함되어 있음이 밝혀졌다. 이에 반해 훈산타크사막 퇴적물에는 점토광물이 전혀 관찰되지 않았다. 그리고 란주황토 퇴적물과 고비사막 퇴적물에서는 특징적으로 탄산염광물이 확인되었다. 중금속분석에서는 UCC에 비교하여 발원지 퇴적물은 Na, Ga, Mo, Nb, Sn 농도가 작고 Bi, Cd, Cr, Cs, Li, Ni, Sb은 2배 이상 높은 농도를 보인다.

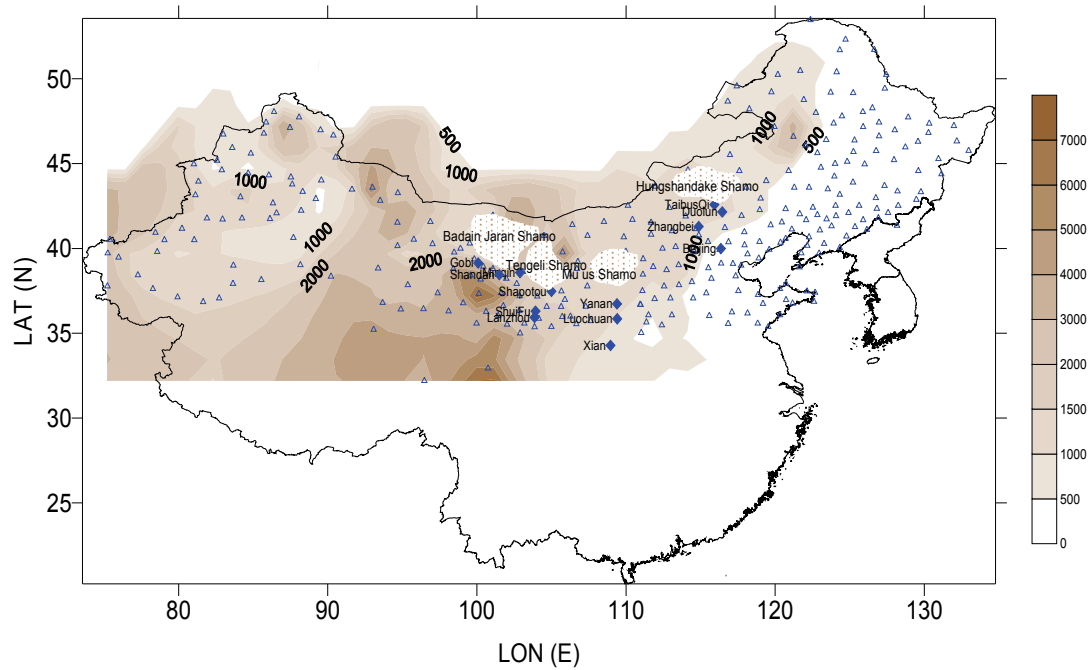


Fig. 3-1-1. Topography of Northern China with the indication of cities or villages (Δ) that we have visited during the field trip period. Deserts and surface observation sites (\blacklozenge) are also indicated.

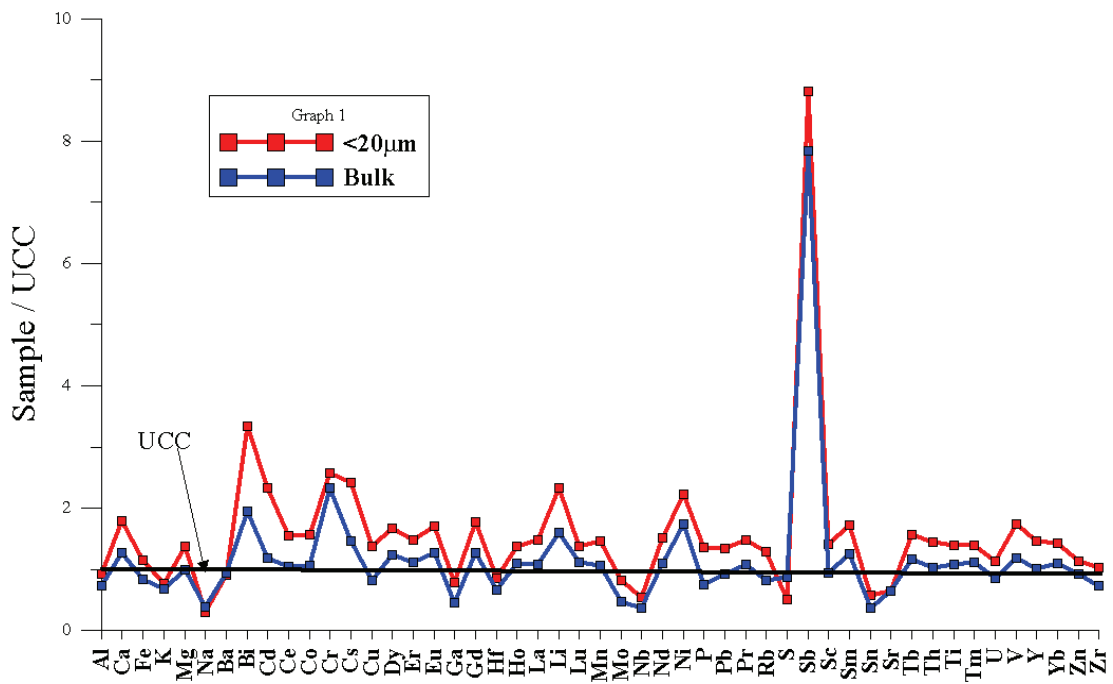


Fig. 3-1-2. UCC normalized pattern of loess and desert sediments for bulk and < 20µm fraction.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제2절 분진과 해수에서 광물특성

제2절 분진과 해수에서 광물특성

1. 서론

황사분진을 채취하기 위한 위치로 한반도 주변해역인 서해, 남해, 동해에서 육상의 영향을 가장 적게 받을 수 있는 섬 3군데, 즉 백령도, 제주도 및 울릉도를 선정하였다. 이 세 고정관측점을 각 해양으로 떨어지는 분진을 대표할 수 있는 장소로서 에어로졸 샘플러를 설치하였다. 2003년도부터 2010년 5월까지 이 세 해양고정관측점은 꾸준히 분진시료들이 채취되고 실험실에서 처리되어 분석되어 왔다. 에어로졸 샘플러에서 총부유입자량, 광물, 중금속, 오염물질, 영양염 등을 분석하였다.

세 해양고정관측점에서는 장소에 따라 매일 또는 삼일에 한 번씩 분진필터 시료를 채취하였고, 시료들은 분야별로 나누어져 분석이 이루어졌다.

본 연구기간 중 선박을 이용하여 황사기간 중 조사된 경우는 두 번으로서 2003년 4월 26일부터 5월 5일까지 황해남부 및 동중국해 해역에서 한국해양연구원 연구선인 '이어도호'를 이용하여 에어로졸 조사되었고, 백령도와 태안반도 앞에서 조사가 이루어졌다. 그리고 중금속은 동해에서 조사가 한번 실시되었고, DMS 또한 제주도와 북서태평양 조사를 활용하였다.

2005년 10월부터 2006년 4월까지 해양고정 관측점인 백령도 (백령도 기상대), 제주도 (제주 고산 기상대), 울릉도 (태화 등대 관측소)에서 각각 두 대의 High-Volume Air sampler를 이용, 정기적으로 매주 2~3개의 황사 및 비황사기의 분진 시료가 셀룰로스 필터에 채취되었다. 이 시료를 주사전자현미경으로 관찰하여 각 입자의 크기분포를 알아보고, 주사전자현미경에 부착된 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy를 사용하여 주원소 성분을 분석하였다. 또한 2006년 4월 22, 24 (황사발생), 26일 충남 태안군 소원면 모항항 근처의 연해와 근해에서 표층 (surface) - 중층 (표면으로부터 10 m) - 저층 (base)에서도 해수를 1L씩 채취하였으며, 이로부터 해수에 포함된 입자를 polycarbonate 필터로 걸러 채취하였다. 채취한 해수 시료는 기원지를 알아보기 위해 열이온화 질량분석기 (Thermal Ionization Mass Spectrometer)를 이용하여 Sm과 Nd 동위원소비를 분석하였다. 이와 같은 실험을 통해서 황사 내의 광물 조성을 알아보고, 황사가 발생하는 시기와 그 외시기에 있어 원소조성과 입자크기에 어떠한 변화가 있는지, 또 한반도로 운반되는 황사의 기원지는 어디인지를 알아보려고 하였다.

2007년 1월부터 2007년 12월까지 해양고정 관측점인 백령도 (백령도 기상대), 제주도 (제주 고산 기상대), 울릉도 (태화 등대 관측소)에서 각각 두 대의 High-Volume Air sampler를 이

용, 정기적으로 매주 2~3개의 황사 및 비황사기의 분진 시료가 셀룰로스 필터에 채취되었다. 이 시료를 주사전자현미경으로 관찰하고, 주사전자현미경에 부착된 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy를 사용하여 주원소 성분을 분석하였다. 또한 SEM으로 황사시기와 비황사시기의 입자를 관찰하였다. 이와 같은 실험을 통해서 황사를 이루는 광물 조성을 알아보고, 황사가 발생하는 시기와 그 외시기에 있어 원소조성과 입자크기에 어떠한 변화가 있는지, 또 한반도로 운반되는 황사의 기원지는 어디인지를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

세 해양고정관측점으로부터 두 대의 에어로졸 샘플러가 운영되어 분석되었다. 이 분진시료를 주사전자현미경 입자크기 등을 관찰하고 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하여 주원소를 분석하였다. 또한 2006년 4월 22, 24 (황사발생), 26일 충남 태안군 소원면 모항항 근처의 연해와 근해에서 표층(surface) - 중층(표면으로부터 10 m) - 저층(base)에서도 해수를 1L씩 채취하였으며, 이로부터 해수에 포함된 입자를 polycarbonate 필터로 걸러 채취하였다. 채취한 해수 시료는 기원지를 알아보기 위해 열이온화 질량분석기 (Thermal Ionization Mass Spectrometer)를 이용하여 Sm과 Nd 동위원소비를 분석하였다. 이와 같은 실험을 통해서 황사 내의 광물 조성을 알아보고, 황사가 발생하는 시기와 그 외시기에 있어 원소조성과 입자크기에 어떠한 변화가 있는지, 또 한반도로 운반되는 황사의 기원지는 어디인지를 알아보았다.

가. 황사분진의 입자 및 광물조성

세 해양고정관측점인 제주도, 백령도, 울릉도에서 채취된 황사분진 시료는 SEM과 EDS분석, 중금속분석, 영양염분석, 유기오염분석으로 나뉘어지고, 해양생태계실험을 위한 실험실 배양시 분진시료를 사용하였다.

중국과 몽고의 황사발원지에서 대기에 부유되어 장거리 수송된 황사는 한반도 주변해역에 낙하된다. 본 연구에서는 육지로부터 상당한 거리에 위치하는 백령도, 제주도, 울릉도의 해양고정관측점에서 에어로졸 시료를 채취하였다.

울릉도 해양고정관측점에서는 2003년 9월에 채취된 필터시료, 제주도 해양고정관측점에서는 2003년 9월 26일~29일 3일간 채취한 필터시료와 2003년 10월 24일~28일 4일간 채취된

필터시료, 그리고 백령도 해양고정관측점에서는 2003년 9월 13일~14일과 2003년 9월 15일~16일 각각 하루 동안 채취한 필터시료를 분석하였다. 에어로졸 필터시료의 입자형태 및 광물 조성 연구는 주사전자현미경 (SEM/EDS)을 이용하였다.

백령도 해양고정관측점은 중국과 몽고에 위치하는 황사발원지로부터 가장 가까이 위치하는 지점이다. 백령도의 고용량에어로졸채취기에 장착된 셀룰로스 필터에는 10~20 μm 크기의 석영입자가 확인되었다. 석영입자는 low relief가 특징이고 모서리마모가 다소 진행된 상태이며, dish-shape depression이 관찰된다 (Fig. 3-2-1). 또한 셀룰로스 필터에 tabular 형태의 석고결정 (gypsum crystal; CaSO_4 , calcium sulphate)이 관찰되는데, 크기는 2~3 μm 이다.

제주도 해양고정관측점은 백령도보다는 황사발원지로부터 먼 거리에 위치한다. 제주도에 채취된 셀룰로스 필터에는 10~20 μm 크기의 석영입자가 확인되었다. 석영입자는 low relief가 특징이고, 모서리마모가 다소 진행된 상태이다. 또한 석영입자 표면에는 tabular lath 형태의 석고결정이 놓여있다 (Fig. 3-2-2). 필터시료에는 1 μm 이하의 많은 양의 에어로졸들이 관찰되며, 약 10 μm 크기의 패각편이 확인되었다.

울릉도 해양고정관측점은 중국 황사발원지로부터 서해와 남해를 지나고 한반도를 통과하여 위치한다. 울릉도에서 채취된 셀룰로스 필터에서는 에어로졸 함량이 현저히 줄어들었으며, 약 10 μm 크기의 입자집합체 (grain aggregates)가 관찰되며, 약 1 μm 정도의 미량의 에어로졸이 확인된다 (Fig. 3-2-3). 또한 종을 확인할 수 없는 해양생물편이 셀룰로스 필터에서 확인되었다.

나. 대기 중 황사채취 및 분석

제주도, 백령도, 울릉도에 설치된 Anderson사의 High-volume air sampler를 사용하여 cellulose 필터에 채취한 후 Carbon으로 coating하여 JEOL사의 Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS)가 부착된 주사전자현미경 (JSM-6380)으로 관찰하고, 이로부터 얻은 SEM image를 I-solution이라는 Image analyzer 프로그램을 사용하여 입자의 크기를 측정하였다.

제주도, 백령도, 울릉도에 설치된 Anderson사의 High-volume air sampler를 사용하여 셀룰로스 필터에 포집된 입자를 채취한 후 carbon으로 coating하여 JEOL사의 주사전자현미경 (model JSM-6380)으로 관찰하고, 이로부터 얻은 SEM image를 I-solution이라는 Image analyzer 프로그램을 사용하여 입자의 크기를 측정하였다. EDS는 WDS (wavelength dispersive spectroscopy)와는 달리 표준시료와의 intensity 비교를 거치지 않으므로 정확한

wt%를 얻을 수는 없지만 상대적으로 빠르고 편리하게 반정량적인 결과를 얻을 수 있다. WDS 분석으로 보다 정확하고 정량적인 결과를 얻을 수 있으나, 필터에 부착된 입자의 경우 산화물 혹은 광물 표준시료와 그 상태가 달라 WDS 분석을 할 수 없기 때문에 이번 연구에서는 가속전압 15 kv, spot size 70의 조건으로 EDS로 분석하였다. 또 air-sampler를 통해 셀룰로스 필터에 채취된 입자들의 시기별 원소 조성을 비교하기 위해서 SEM에 부착된 EDS를 사용하여 시료당 약 1 mm²의 면적에 대해 elemental mapping을 실시하였다.

Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS)를 사용하여 시료당 약 1 mm²의 면적에 대해 elemental mapping을 실시하였다. 주사전자현미경 관찰을 위해 시료를 Carbon으로 coating하였고, 셀룰로스 필터가 C, O를 포함하고 있어 이들을 제외한 원소들만 고려하였다.

EDS는 WDS (wavelength dispersive spectroscopy)와는 달리 표준시료와의 intensity 비교를 거치지 않으며 원소별로 peak가 겹치기도 하므로 정확한 Wt%를 얻을 수는 없지만 상대적으로 빠르고 편리하게 반정량적인 결과를 얻을 수 있다. WDS 분석을 하면 보다 정확하고 정량적인 결과를 얻을 수 있으나, 필터에 부착된 입자의 경우 산화물 혹은 광물 표준시료와 그 상태가 달라 WDS 분석을 할 수 없기 때문에 이번 연구에서는 가속전압 15kV, spot size 65 nm의 조건으로 EDS를 사용하여 화학 조성을 분석하였다. 이들 시료는 전기를 잘 통하는 도체가 아니므로, 주사전자현미경 관찰을 위해 시료를 carbon으로 coating하였고, 그 외에 셀룰로스 필터도 C (carbon), O (oxygen)를 포함하고 있어 이들을 제외한 원소들만 고려하였다.

다. 해수시료의 채취 및 분석

2005년 백령도와 2006년 4월 22일, 24일, 26일 3일간 태안반도 모항항 앞 근해에서 표층해수와 해저면 해수를 채취하여 해수중 부유물질을 분석하였다. 연구정점을 연안해와 연안으로부터 약 10 km 두 정점에서 해수의 깊이에 따라 표층해수, 표층으로부터 10 m 깊이 해수, 해저면 해수에서 각각 채취하였다. 이 채취된 해수 중 부유물질은 열이온화 질량분석기를 사용하여 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd와 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr의 동위원소비를 분석하였다.

라. SEM (주사전자현미경) 분석

세 해양고정관측점에서 채취된 필터자료의 입자형태 및 구성광물의 정량분석을 기초과학지원연구원이 보유한 환경주사전자현미경과 전자현미분석기를 이용하여 분석하였다. 울릉도

해양고정관측점에서는 2003년 9월에 채취된 필터시료를 분석하였고, 제주도 해양고정관측점에서는 2003년 9월 26일~29일 3일간 채취한 필터시료와 2003년 10월 24일~28일 4일간 채취된 필터시료를 분석하였다. 백령도 해양고정관측점에서는 2003년 9월 13일~14일과 2003년 9월 15일~16일 각각 하루 동안 채취한 필터시료를 분석하였다.

3. 결과 및 토의

가. SEM(주사전자현미경)을 사용한 황사 분석

셀룰로스 필터로 채취된 황사분진 입자들을 SEM (주사전자현미경)으로 관찰한 결과, 황사 발생시기의 분진필터에서 비황사시 분진필터보다 훨씬 더 많은 양의 입자들이 존재하는 것으로 파악되었다. 비황사시기에는 비교적 분진입자의 크기가 작고, 황사시기에는 입자 크기가 크게 나타났다. 비황사시기에는 입자들이 서로 뭉쳐져 있는 양상을 보이고 입자 표면에 작은 결정들로 덮여있는 것을 관찰할 수 있었다. 작은 결정들은 주로 Na와 Cl이 주성분이며, 염분인 것으로 판단된다. 황사시기에는 비교적 황사분진 입자의 크기가 크고, 입자표면이나 분진필터에 염분의 양이 적다.

SEM (주사전자현미경) 사진에서 이미지 분석기를 사용하여 입자크기를 계산한 결과 (Table 3-2-1). 백령도는 황사시기에 입자크기의 변화가 거의 없다. 그러나 울릉도는 황사시기에 4 μm 이상의 분진입자들이 증가하는 것으로 관찰되고, 제주도는 황사시기에 6 μm 이상 입자는 증가하고, 2 μm 이하의 입자는 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 황사입자는 채취지역에 따라 그 입자크기의 차이가 있음을 알 수 있다.

나. 황사 발생시기

황사시기와 비황사시기를 비교하기 위하여 제공하는 백령도, 울릉도, 제주도 세 지역의 황사시기를 알아보았다 (Table 3-2-2). 또한 2000년부터 2007년까지의 백령도 (Table 3-2-3), 울릉도 (Table 3-2-4) 그리고 제주도 (Table 3-2-5)의 월별 황사발생일수도 파악하였다.

2006년과 비교해볼 때 2007년에는 황사의 발생 횟수가 적고 지속 기간이 짧은 편이며, 2000~2007년의 연속적인 기록상으로는 황사가 자주 발생하는 3, 4, 5월 중 과거에는 3월말에서 4월 중에 황사가 집중되는 경향이 있었으나 최근 들어서는 5월에 발생하는 황사의 빈도수가 높아지고 있다.

다. 황사분진 총량

백령도는 한반도의 북서쪽에 위치하는 섬으로, 한반도 중 남한에서는 중국과 몽고의 황사 발원지로부터의 가장 가까운 곳으로 황사의 영향이 가장 큰 곳으로 예상된다. 백령도 해양고정관측점에서는 에어로졸의 광물조성과 중금속분석을 위한 셀룰로스 필터는 2003년 7월 24일부터 가동되었으며, 하루에 한 번씩 시료가 (시료채취시간은 필터교환시간을 제외한 약 23시간 55분) 획득되었다. 그러나 기상악화시, 실제적으로는 한 달에 평균 약 20개의 시료가 획득되었다. 황사의 오염물질과 영양염 분석을 위한 글래스 파이버 필터는 2003년 9월 5일부터 채취되었으며, 한 달에 평균 약 20개의 시료가 획득되었다.

한반도 주변해역에서는 봄철에 황사의 영향을 가장 많이 받지만, 연중 지속적인 황사의 영향권 안에 포함된다. 백령도에서 에어로졸시료를 채취한 이후에 2003년 여름철에는 100~400 μg 의 높은 에어로졸 무게 값을 보이고 있다. 백령도의 고용량 에어로졸채취기는 설치 초기에 높은 에어로졸 무게 값을 보이며, 이후 9월과 10월에 각각 상대적으로 높은 에어로졸 무게 값을 갖는다.

울릉도 해양고정관측점은 지리적으로 한반도의 동쪽에 위치하며, 세 해양고정관측점 중에서 중국 황사발원지와 가장 멀리 떨어져 있다. 황사의 광물과 중금속 분석을 위한 셀룰로스 필터 채취는 2003년 7월 23일부터 시작되었다. 그리고 황사의 오염물질과 영양염 분석을 위한 글래스 파이버 필터 채취는 2003년 9월 5일부터 이루어졌다. 울릉도 해양고정관측점의 경우, 최초에 설치된 장소로부터 획득된 자료 값에서 주변 환경의 영향을 많이 받는 값이 발견되어, 해양고정관측점을 이동하여 재설치하였다.

제주도 해양고정관측점은 지리적으로 한반도의 남쪽에 위치하며, 세 해양고정관측점 중에서 중국 황사발원지 및 태풍 등 다양한 대기현상에 영향을 받는다. 황사의 광물과 중금속 분석을 위한 셀룰로스 필터 채취는 2003년 9월 24일부터 시작되었다. 그리고 황사의 오염물질과 영양염 분석을 위한 글래스 파이버 필터 채취는 2003년 9월 5일부터 이루어졌다.

2007년부터 1월부터 2007년 12월까지 (백령도의 경우 기기 고장으로 2007년 2월부터 11월까지) 고정관측점에서 채취된 시료의 양을 도시해본 결과는 다음과 같다 (Fig. 3-2-4). 세 시료 모두 황사가 주로 발생하는 3~5월에 필터에 포집된 황사분진의 양이 증가하는 것이 관찰되었다. 제주도의 경우 1~2월이나 7~8월에도 시료의 양이 많으나, 가장 황사분진의 양이 많은 때는 역시 3~5월이다. 이 경우, 백령도와 울릉도와는 다르게 황사의 영향 외에 태풍이나 지역적인 다른 요인에 의해 그 양의 변화가 일어나는 것으로 여겨진다.

라. 황사분진의 주요 원소

황사분진 중 입자들은 주로 Si나 Al의 높은 함량을 보였으며 이들 원소는 주로 석영과 장석이 기원광물로 파악된다. 그 밖에 Fe, Mg, Zn, Cl, Na, K 원소도 분석된다. 백령도와 울릉도에서 채취된 시료는 황사가 발생하는 시기에 대체로 Si, Al, Fe, Ti는 감소하고 Mg-S-Cl-Ca는 증가하는 경향을 보이나, 제주도 시료는 반대의 경향을 보인다.

울릉도와 제주도의 시료에서 Ca가 Si와 음의 상관관계를 가지며 Ca는 주로 실리케이트 기원이 아닌 것으로 해석된다. Ca가 S와 양의 상관관계를 보이며, SEM 관찰시 Ca와 S의 함량이 높은 입자에서 관찰된 것으로 이는 CaSO_4 로 구성된 gypsum (석고)로부터 기인하는 것으로 파악된다. 실제로 사막의 토양에서 CaSO_4 의 형태로 황이 존재한다는 보고가 있는데 (Hseung and Jackson, 1952; Zhou et al., 1996), CaSO_4 의 S/Ca 무게 비는 0.8이다. 본 시료들은 S/Ca 비가 1.1로서 CaSO_4 이외에도 바다로부터 기원한 염분으로부터, 또는 황사가 운반되는 과정에서 S가 추가적으로 공급되는 것으로 추정된다.

주사전자현미경에 부착된 EDS를 이용하여 시료를 채집한 셀룰로스 필터의 면적분석을 실시하였고, C와 O를 제외한 원소들의 결과를 도시하였다 (Fig. 3-2-5). 입자들은 주로 Si나 Al의 높은 함량을 보였으며 이들 원소는 주로 석영과 장석으로부터 유래한 것으로 여겨진다. 그 밖에 Mg, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Na 등의 원소도 포함되어 있다는 것을 알 수 있었다. 세 시료채취지역에서 황사시기에 공통적으로 나타나는 경향은 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이들 원소의 증가-감소 경향을 좀 더 간단하고 명확하게 알아보기 위해서 도시한 원소들 중 Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe 원소들의 상관분석을 실시하였다. 상관분석 결과 상관계수가 0.5보다 큰 결과들만 고려해 볼 때, 상호 관계가 밀접한 집단을 크게 Al-Cl-Ti-K-S와 Si-Ca의 둘로 나눌 수 있었으며, 두 집단은 서로 음의 상관관계를 보였다 (Table 3-2-6). Fe의 경우에는 다른 원소와 밀접한 상관관계가 없는 것으로 나타났다. 세 지역에서 원소조성의 상관관계가 모두 비슷한 양상을 보였다. 이는 2006년의 분석결과와는 상반되는 것으로, 2006년에는 백령도와 제주도 / 울릉도 시료가 다른 경향을 보였다. 또한 세 지역에서 Ca가 Si와 양의 상관관계를 가지는 것으로 미루어, 시료들에 포함된 Ca는 carbonate 기원이 아니며, 주로 silicate 기원임을 알 수 있다. 이 역시 2006년의 분석결과와는 상반되는 것으로, 2006년에는 Ca가 주로 gypsum 등 sulfate와 carbonate 기원 광물에 의해 공급되었다. 이러한 결과는 2006년과 2007년 황사의 원소 조성에 차이가 있으며, 나아가서는 기원지나 운반경로가 달랐을 가능성을 시사한다.

마. 해수 중 부유물질의 Sr과 Nd 동위원소 분석

해양이동관측점은 황사집중시기 동안에 연구선을 이용하여 대기 및 해수 층에 황사의 영향을 측정하는 것이다. 2003년 4월 26일부터 2003년 5월 5일까지 한국해양연구원 연구선 “이어도호”를 이용하여 최초로 해양환경에서의 황사연구가 이루어졌다. 1차년도에는 DMS (Dimethylsulfide)농도의 해수 층과 대기에서의 상호작용이 중점적으로 밝혀졌으며, 에어로졸의 광물분석, 중금속, 오염물질 연구는 시범적으로 실시하였다. 2003년도 해양이동관측점의 연구대상해역은 제주도 서쪽해역인 황해남부 및 동중국해북부에서 이루어졌다.

광물이나 암석은 지질학적 기원에 따라 각각의 고유한 Sr과 Nd 동위원소비 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)를 가지고 있기 때문에, 이들 동위원소비는 기원지를 알아보는 데 있어 좋은 지시자로 활용될 수 있다.

2006년 4월 22일, 24일, 26일에 걸쳐 해수를 채취하고, 해수를 여과하여 입자들을 걸러낸 후 열이온화질량분석기 (Thermal Ionization Mass Spectrometer)를 사용하여 Nd와 Sr의 동위원소비를 분석하였고, 그 결과를 원래 황사의 발원지로 알려진 고비 사막, 타클라마칸 사막, 중국의 황토고원의 기존 자료들과 함께 도시해보면 다음과 같다 (Fig. 3-2-6). 채취된 해수 시료의 ϵNd 값은 $-13.8 \sim -15.7$ 의 분포를, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 비는 $0.715 \sim 0.721$ 의 분포를 나타냈고, 채취한 날짜나 지점에 따른 차이는 나타나지 않는다. 기원지로 생각되는 세 곳 중 고비 사막 보다는 황토고원과 타클라마칸 사막의 값과 가깝게 나타나고, 황토고원과 타클라마칸 사막이 유력한 기원지로 여겨진다. 대부분의 해수시료의 ϵNd 값은 황토고원이나 타클라마칸 사막의 분석치보다 약간 낮은 값을 나타냈다.

4. 결 론

- 1) 황사가 해양환경에 미치는 영향연구를 위하여 백령도, 제주도, 울릉도 해양고정관측점에 총 여섯 대의 고용량 에어로졸채취기를 설치하였다. 세 해양고정관측점인 백령도, 제주도, 울릉도는 서해, 남해, 동해의 각 해양환경을 대표하는 곳이다.
- 2) 황사와 비황사기의 해수에서 채취한 분진들을 SEM (주사전자현미경)으로 관찰한 결과, 황사 발생 시기에 분진의 양이 증가하고 입자크기 역시 증가하였다.
- 3) 또 비황사기에는 황사시기와 비교하여 비교적 분진 표면이나 필터 상의 염분이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다.

- 4) 입도 분포는 황사시기에 4~6 μm 이상의 입자들은 증가하고 2 μm 이하의 작은 입자는 감소하는 경향을 보여 SEM (주사전자현미경)의 관찰 결과와 일치한다.
- 5) 연중 시료의 양은 황사가 발생하는 3~5월에 그 양이 증가하는 경향을 나타내며, 울릉도 시료의 경우 황사가 주로 발생하는 시기인 3~5월 외에 6월 말~7월 초에도 높은 값이 관찰되었다. 이는 태풍이나 지역적인 다른 요인에 의한 것으로 여겨진다.
- 6) 주원소 조성 분석결과에 따르면 분진들은 주로 Si나 Al의 함량이 높고, 그 외에 Fe, Mg, Zn, Cl, Na, K 등의 원소도 포함되어 있다.
- 7) 세 지역에서는 황사발생시기와 관련하여 동일한 경향이 나타나지는 않으나, 대비시킨 황사시기의 자료가 시료채취지역에서의 황사시기와는 꼭 일치하지 않는다는 점과 원소간의 상관관계를 고려할 때 대체로 황사시기에는 Al, Si, K, Fe, Ti 원소는 감소하고 Mg, S, Cl, Ca 원소는 증가하는 것으로 나타난다.
- 8) 주로 분석된 시료들은 봄철에 집중되어 있고, 이 시기에는 황사가 심하게 발생하지 않았다 하더라도 꾸준히 황사가 오는 시기이므로, 추가적으로 분석을 실시하여 연중 일어나는 변화를 관찰할 필요가 있다.
- 9) 해수로부터 채취한 황사의 Nd와 Sr 동위원소비를 분석하여 기원지를 추정해 본 결과, 고비 사막보다는 황토고원과 타클라마칸 사막의 조성과 가깝게 도시되어, 황토고원과 타클라마칸 사막이 유력한 기원지로 추정된다.
- 10) 황사와 비황사기의 해수에서 채취한 분진들을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 황사 발생 시기에 분진의 양이 증가하고 입자 크기 역시 증가하였다. 또 비황사기에는 황사시기와 비교하여 비교적 분진 표면이나 필터 상의 염분이 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 입도 분포도 황사시기에 4~6 μm 이상의 입자들은 증가하고 2 μm 이하의 작은 입자는 감소하는 경향을 보여 주사전자 현미경의 관찰 결과와 일치한다.
- 11) 중국 및 몽고의 황사발원지로부터 발생되어 상층바람에 의해서 장거리 수송과정을 거쳐서 한반도 주변해역에 낙하되는 황사 특성을 밝히기 위하여 세 해양고정관측점에서 연속적인 에어로졸 필터시료를 채취하여 입자형태, 광물조성, 중금속, 오염물질, 영양염류를 분석하였다. 중국과 몽고에 위치하는 황사발원지 퇴적물과 한반도 주변해역에 위치하는 해양고정관측점에서 채취된 에어로졸의 입자특성과 광물조성을 밝힘으로써, 황사발원지와 장거리 수송이후의 변화과정을 분석하였다.
- 12) 황사발원지로부터 대기를 통하여 장거리 수송을 거쳐서 한반도 주변 해역에 낙하되는 황사는 2003년 9월부터 백령도, 제주도, 울릉도에 설치된 고용량에어로졸채취기에 장착된

셀룰로스 필터를 이용하여 채취되었다. 각 해양고정관측점에서 채취된 에어로졸 필터시료는 SEM (주사전자현미경) (Scanning electron microscope /EDS)을 이용하여 입자형태 및 광물조성 분석하였다. 백령도와 제주도 해양고정관측점에서 채취된 셀룰로스 필터시료에서 관찰된 10~20 μm 크기의 석영입자는 모서리 마모가 다소 진행된 상태로 low relief 특징을 보인다. 특히 제주도 필터시료의 석영입자 표면에는 tabular lath 형태의 석고결정이 관찰되는데, 석고결정은 장거리 수송과정 또는 낙하 이후에 형성된 것으로 보인다. 울릉도 해양고정관측점에서는 에어로졸의 함량이 현저히 줄어들었으며, 입자집합체가 관찰되었다.

- 13) 황사기와 비황사기의 분진들을 채집하여 SEM (주사전자현미경)으로 관찰한 결과, 황사가 주로 발생하는 3~5월에 분진의 양이 증가하였다. 비황사기에는 황사기와 비교하여 비교적 분진 표면이나 필터 상의 염분이 증가하며, 황사기에는 angular한 grain들이 주로 관찰되었다. 주원소 조성 분석결과에 따르면 분진들은 주로 Si와 Al의 함량이 높고, 그 외에 Ca, K, Fe, Mg, S, Cl, Na 등의 원소도 포함되어 있다.
- 14) 세 지역에서는 황사시기와 관련하여 동일한 경향이 나타나지는 않으나, 원소간의 상관관계를 고려할 때 대체로 황사시기는 Al, Cl, Ti, K, S는 감소하고 Si와 Ca는 증가하는 것으로 나타난다. 2006년의 황사를 분석한 결과와 비교해볼 때, 2007년에는 세 지역의 원소조성이 모두 비슷하게 나타났으며, 황사와 관련하여 뚜렷한 원소조성의 변화가 나타나지 않았다. 이는 2007년에 황사의 발생빈도와 일수, 그 강도가 약하기 때문에, 채취된 전체 분진에 황사가 미치는 영향이 크지 않았기 때문으로 생각된다.

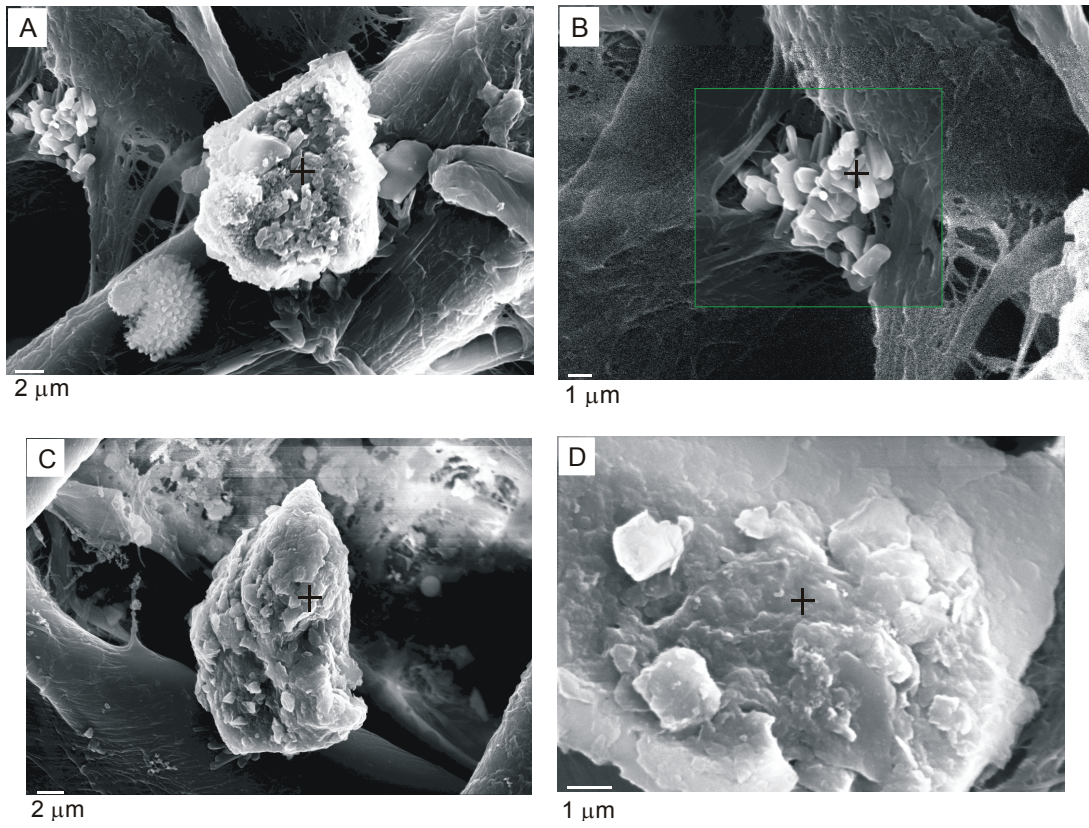


Fig. 3-2-1. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Baekryoung Island site.

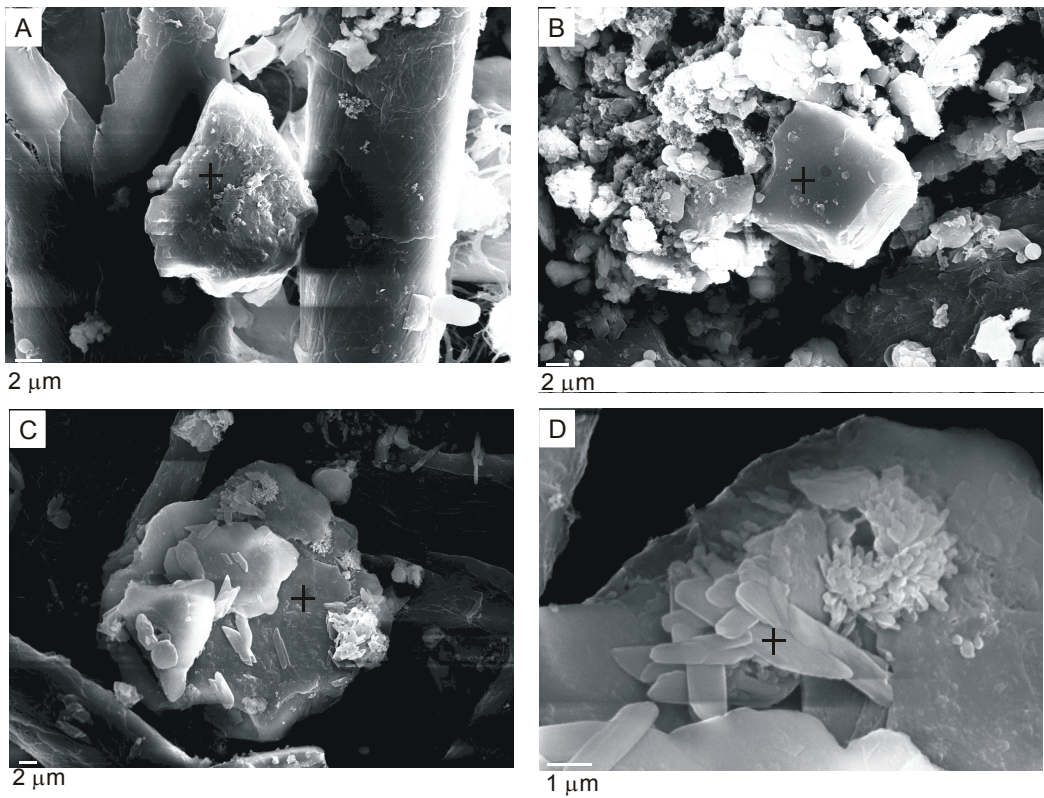


Fig. 3-2-2. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Jeju Island site.

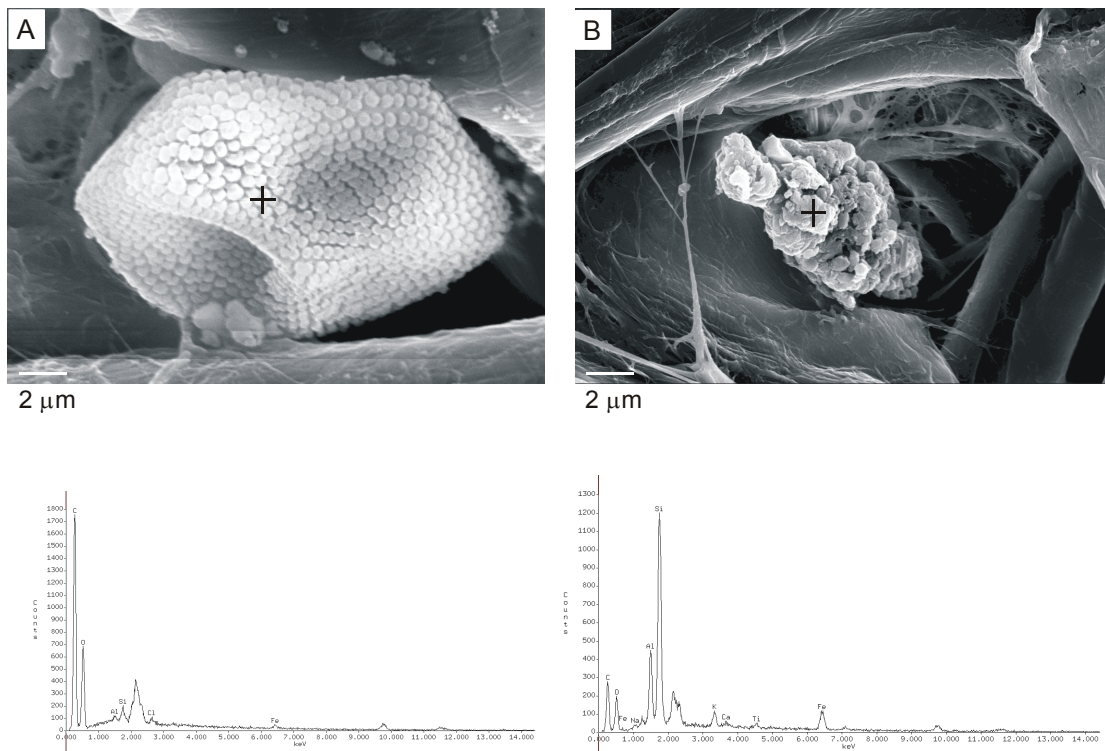
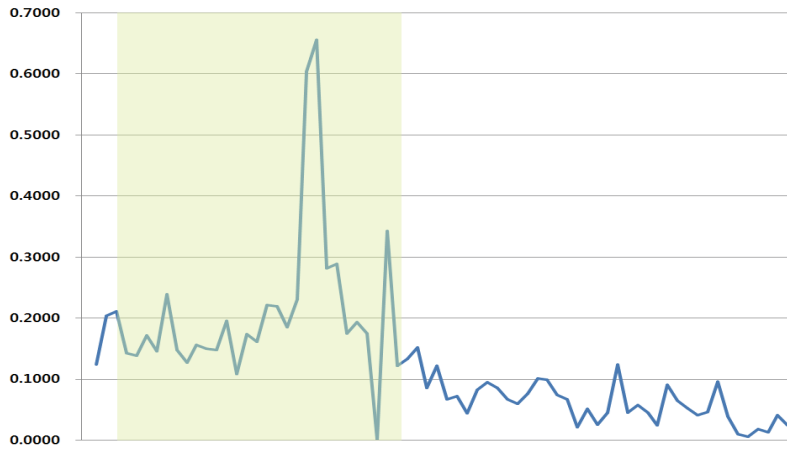
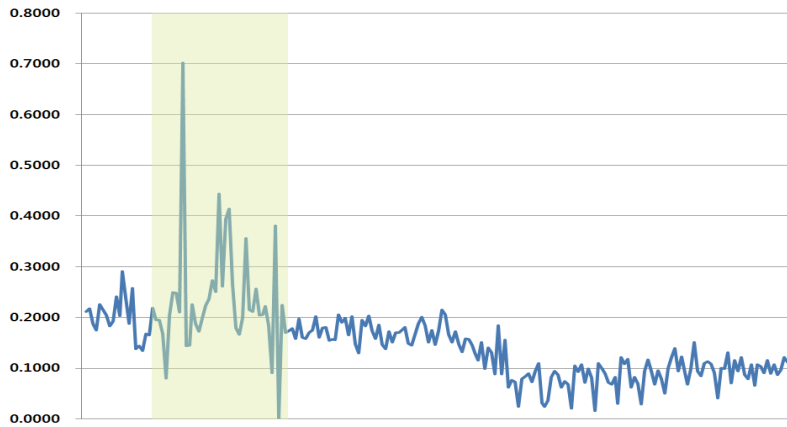


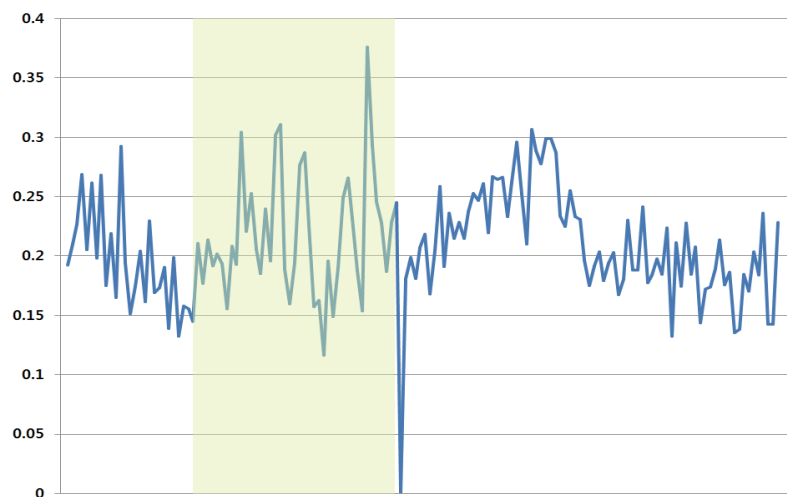
Fig. 3-2-3. Grain morphology and compositions of the marine aerosols by SEM analysis from Ulleung Island site.



Baekryeong Island

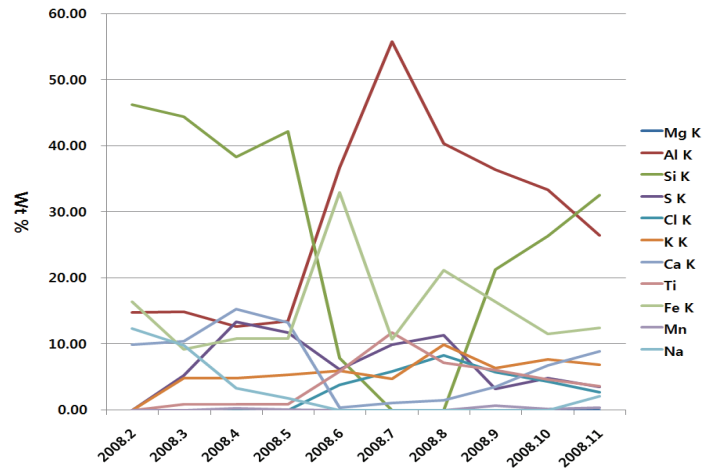


Ulleung Island

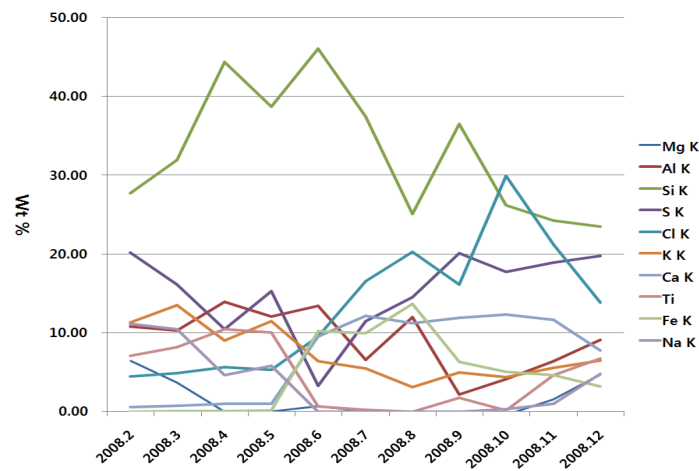


Jeju Island

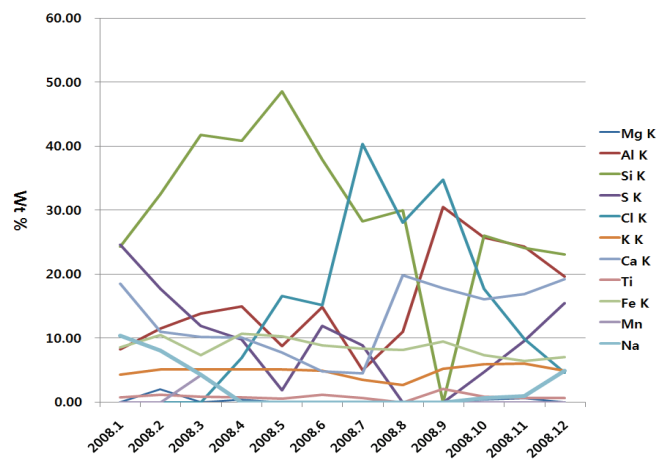
Fig. 3-2-4. Changes of annual dust amounts from the three marine fixed station in 2007.



Baekryeong Island



Ulleung Island



Jeju Island

Fig. 3-2-5. Element composition of dust from the three marine fixed stations analyzed by EDS.

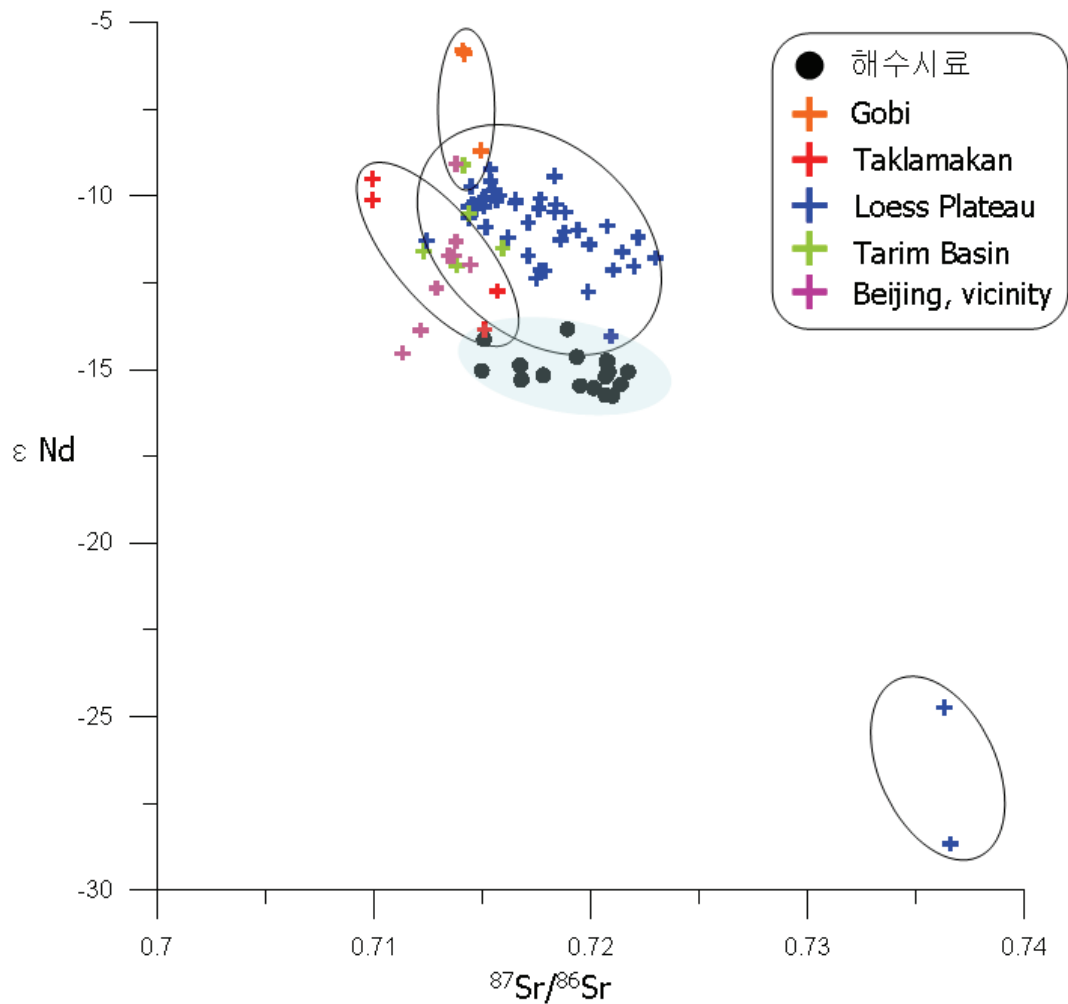


Fig. 3-2-6. Isotope ratios of Nd and Sr of dust particles collected from sea waters compared with published data of potential sources of yellow dust. The data of Gobi Desert are after Biscaye et al. (1997), of Taklamakan desert are after Nakano et al. (2004) and Yokoo et al., (2001), of Loess Plateau are after Gallet et al. (1996), Jahn et al. (2001), Liu et al. (1994) and Nakano et al. (2004). The data of Beijing and its vicinity (Biscaye et al., 1997) and Tarim basin (Liu et al., 1994) are plotted for comparison.

Table 3-2-1. Grain size distribution of dusts collected at three island sites.

site	time	number	max.	min.	mean	median	standard deviation
Baekryeong	non-event	504	12,70	0,63	3,54	3,13	1,77
	yellow dust event	491	14,99	0,80	3,75	3,34	1,98
Ulleung	non-event	913	15,36	0,04	3,87	3,48	2,05
	yellow dust event	431	51,45	1,11	5,54	4,47	4,37
Jeju	non-event	502	15,48	0,45	3,15	2,80	2,07
	yellow dust event	112	31,87	1,42	4,22	3,55	3,18

Table 3-2-2. Asian Dust events in 2007.

Baekryeong		Ulleung		Jeju	
황사발생일	황사종료일	황사발생일	황사종료일	황사발생일	황사종료일
2월 14일	2월 14일	3월 27일	3월 28일	2월 23일	2월 23일
3월 25일	3월 25일	3월 31일	4월 2일	3월 31일	4월 2일
3월 27일	3월 27일	5월 8일	5월 8일	5월 26일	5월 27일
3월 31일	4월 2일	5월 26일	5월 26일		
4월 4일	4월 4일	4월 23일	4월 25일		
5월 7일	5월 9일	4월 30일	5월 1일		
5월 25일	5월 28일				

Table 3-2-3. Numbers of Asian Dust events observed in Baekryoung Island from the year of 2000 to 2007.

년도	1월	2월	3월	4월	5월	11월	12월
2007년	.	.	3	2	2	.	1
2006년	.	.	3	6	1	.	.
2005년	.	.	.	3	.	.	.
2004년	.	.	2	1	.	.	.
2003년	.	.	.	1	.	.	.
2002년	.	.	6	4	.	2	.
2001년	2	.	3	4	2	.	.
2000년	.	.	4	2	.	.	.

Table 3-2-4. Numbers of Asian Dust events observed in Ulleung Island from the year of 2000 to 2007.

년도	1월	2월	3월	4월	5월	11월	12월
2007년	.	1	3	3	7	.	2
2006년	1	.	6	8	1	.	.
2005년	.	.	1	10	1	1	.
2004년	.	1	5	1	1	.	.
2003년	.	.	.	2	.	.	.
2002년	.	.	9	8	.	2	.
2001년	1	.	12	8	4	.	2
2000년

Table 3-2-5. Numbers of Asian Dust events observed in Jeju Island from the year of 2000 to 2007.

년도	1월	2월	3월	4월	5월	11월	12월
2007년	.	1	1	2	2	.	.
2006년	.	.	2	6	.	.	.
2005년	.	.	1	3	.	3	.
2004년	.	2	3	1	2	.	.
2003년	.	.	1	1	.	.	.
2002년	.	.	6	4	.	2	.
2001년	1	.	11	7	3	.	.
2000년	.	.	6	6	.	.	.

Table 3-2-6. Relationship among nine elements resulted from analysis of chemical element composition.

Baekryeong		Ulleung		Jeju	
(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
Al-Si	Al-Cl	Al-Si	Al-Cl	Al-Si	Al-Cl
Si-Cl	Al-Ti	Al-Ca	Al-Ti	Al-Ca	Al-Ti
Si-K	Si-Ca	Si-Cl	Si-Ca	Si-Cl	Si-Ca
Si-Ti	S-K	Si-K	S-K	Si-Ti	S-K
Si-Fe	Cl-K	Si-Ti	Cl-K	Si-Fe	Cl-K
Cl-Ca	Cl-Ti	Si-Fe	Cl-Ti	Cl-Ca	Cl-Ti
Ca-Ti	K-Ti	Cl-Ca		Ca-Ti	
Ca-Fe		Ca-Ti		Ca-Fe	
		Ca-Fe			



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제3절 미세영양염 및 중금속

제3절 미세영양염 및 중금속

1. 서론

본 연구는 황사 현상이 한반도 주변 해수 및 해양 생태계에 미치는 직, 간접적인 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 1) 대기 금속 농도 및 화학 조성의 계절적 변화 규명 2) 대기로부터의 미세영양염 및 중금속의 침적률에 대한 장기 자료 획득, 3) 대기 금속의 해수에 대한 용해도, 4) Pb 동위원소를 이용한 대기 금속의 해수에 대한 영향 5) 생물 가용한 금속의 대기 부하량 추정 및 계절적 변화 6) 대기로부터의 용존 Fe 부하량의 동해 일차 생산력에 대한 영향을 파악하려고 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 시료 채취

(1) 해양고정관측점에서 분진 채취

해양 에어로졸을 채취한 고정 정점은 황해에서 백령도 기상 관측소, 남해에서는 제주도 고산 기상 관측소 그리고 동해에서는 울릉도 서쪽 등대이다. 각 지점의 건물 옥상에 High volume air sampler (KIMOTO)를 고정시키고 날씨가 맑은 날을 골라 24시간에 하나의 시료를 얻었다. 금속용의 에어로졸은 Whatman 41 셀룰로오스 여과지를 이용하였으며 시간 당 평균 50 m³의 공기를 통과시켰다. 백령도의 경우 2003년 8월 1일부터 2008년 12월 23일까지 (200개), 제주도에서는 2003년 9월 24일부터 2008년 12월 24일까지 (258개) 그리고 울릉도에서는 2003년 10월 2일부터 2008년 10월 21일까지 (333개) 매달 5~6개씩의 해양 에어로졸을 채취하였다. 채취한 에어로졸 입자는 건조하여 무게를 측정하고 다음 비닐 백에 분석시까지 보관하였다.

(2) 해수 및 분진시료 채취

황해의 대기중 금속의 해수연구는 2005년 4월 9일부터 2005년 4월 15일까지 백령도 서북쪽 해역 세 정점에서 수행되었다. 매일 두번씩 PVC 봉에 시료 채취병을 연결하여 표층수를 채취하였고, 같은 기간 내에 백령도 기상대 옥상에 분진채취기를 운영하여 총 아홉개의 대기 분진시료를 채취하였다. 또한 옥상에 직경 25 cm의 깔때기에 Nalgene 1L HDPE 병을 연결한 총강하물 채취 장치를 설치하여 24시간 단위의 강하물을 채취하였다. 사용한 용기들은 미리 10% 염산 용액에 1주일 이상 담그어 놓았다가 초순수로 세척한 후 비닐 백으로 두 번 포장하여 보관 및 이동하여 사용하였다.

동해는 2006년 4월 6일부터 2006년 4월 16일까지 동해 울릉분지에서 여섯개 정점에서 4월 8일 관측된 황사를 기준으로 각각 앞뒤 이틀씩의 자료를 분석하였다. 즉, 황사 전 2일 (4월 6, 7일), 황사 중 2일 (4월 8, 9일) 그리고 황사 후 2일 (4월 14, 15일)에 걸쳐 바다의 수층 10 m와 20 m의 해수를 채취하였다. 채취 시 한국 해양연구원 이어도 호를 사용하였고 배에 의한 오염을 방지하기 위하여 해수채취를 연동펌프와 실리콘튜브를 이용하였다. 입자상 금속을 분석하기 위해서는 적어도 20 ℓ 이상의 해수를 채취·여과하였다. 같은 기간 중 대기시료는 선상에서 별도로 시료를 채취하지는 않고 울릉도 고정관측점에서의 채집기준에서 분진을 채취하였다.

나. 분석 방법

(1) 시료 전처리

해수 용존금속 시료의 전처리는 Grasshoff et al. (1999)의 방법을 활용한다. 즉, 해수중 부유 물질을 여과한 후 정제한 진한 질산을 해수 1 ℓ 당 1 μℓ를 넣어 시료의 pH를 2 이하로 보관한다. 해수 100 g을 테플론 분액 깔때기에 넣고 아세테이트 완충용액으로 pH를 4.5로 맞춘 다음 APDC/DDDC를 첨가하여 금속 복합체를 형성시킨다. 이를 프레온용매를 이용하여 추출하고 이 과정을 두 번 반복한 후 테플론 바이알에 넣고 진한 질산 세방울을 첨가한 다음 청결건조 장치에서 유기용매를 휘발시킨다. 완전 증발시킨 후 잔류 유기물을 진한 질산 수 방울로 분해시키고 1% 질산 용액 1 μℓ로 금속을 추출한다.

분진 용해도 실험을 위한 전처리는 분진시료 24 cm²을 세라믹가위로 자른 다음 60 μℓ 코니

컬 바이알에 넣고 여과한 해수 50 μl 를 주입하고 3시간 동안 간헐적으로 흔들어 주고 진공 여과 장치와 0.45 μm 멤브레인 여과지를 사용하여 여과하였다. 여과한 부분은 정제 질산을 세방을 넣어 용액의 pH를 2 이하로 만들며 잔류부분은 분진의 금속 분석 방법과 같이 전처리한다.

(2) 분석 방법

분진, 퇴적물 및 용출 잔류 부분의 미량 금속 분석 방법 중 기기 분석은 ICP/AES (Perkin Elmer) 및 ICP/MS (X7 model, Thermo Elemental Ltd.)를 이용하였다. ICP/AES로는 Al, Fe, Mn, Ca, Na, Mg, P, S, K, Sr의 10개 원소를 ICP/MS로는 As, Ba, Bi, Cd, REE (La~Lu), Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Cs, Li, Mo, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Th, U, V, Y, Zr 24개 원소를 측정하였다. 사용한 표준물질은 SPEX사의 ICP용 표준용액 1,000 ppm과 ICP-MS용 10 ppm을 1% 질산용액으로 희석한 것이었다. 각 기기의 정도 관리를 위해서는 3개 이상의 표준물질을 사용하였고 20개 시료 당 1회의 재검정 표준용액을 사용하며 ICP/MS의 경우 ^{115}In 을 이용하여 매질 효과 및 시간에 따른 감도 변동을 보정하였다. 자료의 신뢰성을 검증하기 위하여 미국 표준연구소에서 제작 판매하는 도시분진 표준물질 시료 NBS1648을 11회 반복 분석하였다. 분석한 원소들이 모두 보증값이 있지 않아 전 원소를 평가하지는 못하였으나 보증값이 있는 원소들은 측정된 값이 75%~114% 범위를 보였다.

Pb 동위원소의 분석방법은 해양 분진, 대기 강하물, 부유물질 및 용존 금속용 해수에서 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 를 분석하였는데 시료 전처리하는 미량 금속과 같은 방법으로 하였고 기기 분석법은 최만식 외 (2001)의 방법을 사용하였다. 즉, Pb 동위원소 비율을 측정하기 위하여 미리 Pb 농도를 정량하고 Pb과 Tl의 농도가 10:1이 되게끔 NBS997 용액을 시료에 첨가하여 분석하였으며 시료 5개 당 1개의 NBS981 100 ng/ μl 용액에 대해서도 Pb 동위원소 측정을 하였다. 질량 편이 (mass bias)는 지수 함수 (exponential equation)를 이용하고 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 비율값을 2.38868으로 사용하였다. 100 ng/ μl Pb 농도로 분석한 NBS 981 용액의 Pb 동위원소 비율은 매번 측정시 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위원소 비율은 200~400 ppm (%2SD)의 오차를 보이고 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 100~200 ppm의 오차 범위를 보였다. 19번 측정된 것의 평균에 대한 오차는 73~3~258 ppm으로 내부 오차보다 조금 작게 나타났다. NBS981의 표준값인 Todt et al. (1996)의 값과 비교해보면 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 만 240 ppm 차이가 있고 나머지는 모두 100 ppm 이하의 차이를 보였다.

대기 분진 시료를 분석하기 위한 시약 및 여과지 공시료에서의 Pb 동위원소 비율을 살펴본 있는데 시약 blank는 ^{208}Pb 이 약 20,000 cps로 분석시 감도를 고려하였을 때 20 pg/ μl 의 농도 이었고 여과지 blank의 경우 약 80,000 cps로 80 pg/ μl 의 농도이므로 순수한 여과지는 60 pg/ μl 의 Pb blank를 보여주었다. 분석한 대기 분진 중 Pb 농도를 살펴보았을 때 총 blank가 차지하는 비율은 0.02%에서 6%까지 기여하였다. 여과지 Blank의 Pb 동위원소 비율은 시료와 유사한 범위의 값들을 보여주어 6%까지 blank가 기여하는 시료조차도 blank에 의한 시료의 Pb 동위원소 변화 비율은 0.24%로 매우 작음을 알 수 있었다.

용출 해수 중 Fe 분석은 FIA (Flow Injection Analysis, FIALAB 2600 model) 방법과 Ferrozine을 사용하였으며 50 cm 길이의 flow cell을 사용하여 감도를 최대화 하였다. 대기 역 패적 분석은 울릉도 에어로졸 관측 지점에 도달하는 기단은 미국 NOAA에서 제공하는 Hybrid Single~Particle Lagrangian Integrated Trajectory Version 4 (HYSPPLIT_4) 모델을 이용하여 분석하였다 (Kim et al., 2005; Seto and Hara, 2006). 기단의 trajectory는 각 에어로졸 마지막 관측날의 12 UTC (Coordinated Universal Time)에서 시작하여 평균해수면으로부터 1500 m에 도달하는 기단을 하루에 6시간 간격으로 계산을 하였다. 각 기단의 이동시간은 48 시간이다. 비 해염 (non~sea salt)에어로졸 금속성분 분석은 해수 기원의 Na성분은 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$[\text{Na}]_{\text{marine}} = [\text{Na}]_{\text{total}} - \{([\text{Na}]/[\text{Al}]_{\text{soil}}) \times [\text{Al}]_{\text{total}}\} \quad (1)$$

위 식에서 $[\text{Na}]/[\text{Al}]_{\text{soil}}$ 값은 황사 발원지 토양에서 분석된 두 성분의 평균값에 대한 비로써 0.11을 적용하였다. 그리고 비 해염 K, Ca, Mg 및 S 성분들의 에어로졸 농도는 각 해수에서 Na에 대한 평균 농도 비 (X/Na), K 0.022, Ca 0.022, Mg 0.114, S 0.060 (Chester, 2000),을 이용하여 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$[\text{nss} \sim \text{X}] = [\text{X}]_{\text{total}} - \{([\text{X}]/[\text{Na}]_{\text{seawater}}) \times [\text{Na}]_{\text{marine}}\} \quad (2)$$

3. 결과 및 토의

가. 울릉도 에어로졸의 금속성분 농도와 시간적인 변화

2003년 10월부터 2008년 10월까지 울릉도 에어로졸에서 분석한 금속성분들의 농도에 대해서 Appendix (Table 3-3-1)에 정리하였다. 분석된 농도를 바탕으로 다음과 같이 농도구간과

이에 대응하는 금속성분들을 나누어 볼 수 있다. (1) <100 ng/m³: Cd, Co, Mo and Sn; (2) <101 ng/m³: As, Cu, Li, Ni, Sr and V; (3) <102 ng/m³: Mn, Pb, Ti and Zn; (4) <103 ng/m³: Al, Fe, K, Ca and Mg; (5) <104 ng/m³: Na and S. 이러한 금속성분들의 농도수준은 대전의 산업지역에서 결과 (Kim et al., 2002)와 비교해 볼 때 전반적으로 한 차수 정도 낮다. 다른 한편으로 울릉분지 주변해역에서 보고된 자료 (Kang et al., 2009)와 비교에서는 Al, Co 및 Ni의 농도수준은 비슷한 반면 Cu, Pb 및 Zn의 농도는 본 연구에서 약 1.5배 낮았다 (Table 3-3-1). 이는 오염물질 농도의 연변화화와 관련이 있다.

에어로졸 기원을 알아보기 위해 통계 패키지 (SPSS, 11.5.0)를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 분석과정에서 커뮤날리티 (communality)가 낮은 As와 Sn은 제외시켰다. 분석결과 3개의 인자로 총 변수의 83.8%를 설명할 수 있었다. 49.3%의 변이를 설명할 수 있는 제 1 인자는 Al, Fe, K, Ti 성분들이 0.9 이상의 적재 값을 보이며 토양 기원을 나타내며, 이 성분들이 울릉도 에어로졸의 주요 구성성분임을 말해준다. 제 2 인자는 총 변동의 25.5%에 의해 설명이 되며, S, Cd, Cu, Mo, Pb, Zn성분들이 높은 적재 값을 보인다. 이는 제 2 인자가 인위적인 기원과 관련이 있음을 말해준다. 마지막으로 제 3 인자는 총 변동의 9.1%에 의해 설명이 되며, Na, Mg 및 Sr 성분들이 유의한 적재 값을 갖는다. 따라서 제 3 인자는 해염입자의 이동과 관련이 있다.

본 연구에서는 요인 1과 2에 의한 울릉도 에어로졸의 화학적인 특성을 살펴보기 위해 해염입자에 의해 기여된 부분을 제외 시켰다. 그 결과를 (Table 3-3-2)에 정리하였다. 그리고 각 금속성분들에 대한 시간적인 변화를 (Fig. 3-3-1)에 도시하였다. 시간적인 변화에서 금속성분들 중 Al, nssMg, nssCa, Fe, Ti, Co의 경우는 봄철 (3, 4, 5월)에 높은 농도가 분포한다. 이는 황사의 영향 때문이며, 강한 Asian 분진으로 구분 짓는 Al 2.8 µg m⁻³ (Hsu et al., 2008a) 이상 되는 에어로졸 관측이 조사기간 동안 15회 이루어졌다 (11월 1회, 2월 1회, 3월 3회, 4월 6회, 5월 4회). 이 시기 동안의 Al 농도는 3.05~9.69 µg/m³범위이었다. NOAA에서 제공하는 HYSPLIT 모델에 의해 Al 9.69 µg/m³가 조사된 관측날짜의 역과적 자료를 (Fig. 3-3-2)에 도시하였다. (Fig. 3-3-2)에서 황사의 발생 지역은 중국 북동지역으로, Chen et al. (2008)에 의하면 황사의 발생 지역이 최근 몇 년 사이에 중국 북동지역으로 이동되고 있으며, 반면 Taklamakan과 Gobi사막 지역에서의 분진 발생은 감소하는 것으로 보고되고 있다 (Wang et al., 2008).

다른 한편으로, 여름철 (6, 7, 8월)과 초 가을철 (9월)에 낮은 농도가 분포를 한다. 이러한 계절적인 패턴이 nssK, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu 성분들의 시간적인 변화에서도 보여 진다. 반면

nssS, As, Sn, Mo, Zn, Pb, Cd 성분들에서는 계절적인 패턴이 뚜렷하지 않다.

(1) 울릉도 금속성분 에어로졸의 화학적인 특성과 계절적인 변화

각각의 금속성분들에 대한 화학적인 특성은 농축계수 (enrichment factor, EF_{soil}, $x=(X/Al)_{air}/(X/Al)_{soil}$)를 계산하여 알아볼 수 있다 (예, Chester et al., 1999). 위 식에서 (X/Al)_{air}와 (X/Al)_{soil}은 각각 에어로졸과 황사 발원지 토양에서의 Al에 대한 목적 성분들 (X)의 비를 나타낸다. 계산된 결과를 (Fig. 3-3-3)에 도시하였다. 상자길이가 (사분위범위)를 바탕으로, Mg, Ti, Ca, Fe, Co 성분들 농축계수가 1~2 사이를 보이며 토양기원을 말해준다. 반면 As, Sn, Mo, Zn, Pb, Cd, S 성분들은 10 이상의 높은 농축계수를 보여 전형적인 오염기원의 영향을 나타낸다. 나머지 V, Mn, Li, K, Sr, Ni, Cu 성분들의 경우는 대부분 농축계수가 2~10 사이를 보여 토양과 인위적인 기원의 영향을 복합적으로 받고 있다. 농축계수에 의한 울릉도 에어로졸 금속성분들의 화학적인 특성은 황해 (Hao et al., 2007)와 동중국해 (Hsu et al., 2008b)에서 보고된 결과와 일치하였다.

각 금속성분들의 월별 기하평균값과 농축계수 분포를 (Fig. 3-3-4)에 도시하였다. 앞서 언급한 농축계수에 의해 3 그룹으로 구분할 경우 각 그룹의 금속성분들에 대한 계절적인 변화 특성은 다음과 같다.

① 토양 기원의 금속성분 (Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Co): 이들 금속성분들의 월별 농도범위는 다음과 같다. Al 0.17~1.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg 0.03~3~0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca 0.14~0.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Fe 0.19~0.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 Ti 9.7~86.8 ng/m^3 , Co 0.08~0.44 ng/m^3 이다. 3, 4, 5월인 봄철에 높은 농도가 분포를 하며, 반면 8, 9월에 낮은 농도가 조사되었다. Al, Mg, Ti 및 Co 성분들의 경우 연중 빗물이 집중되는 시기인 6~9월 사이에 낮은 농도가 분포하였다. 이 시기의 에어로졸 농도는 빗물에 의한 세정 효과와 더불어 여름철 (6, 7, 8월)의 경우 북태평양 고기압의 확장에 따른 깨끗한 기단의 이동에 의해 에어로졸 농도수준이 낮아진 것으로 보여진다.

② 토양과 인위적인 기원이 혼합된 형태의 금속성분 (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu): 이들 금속성분들의 월별 농도범위는 다음과 같다. V 0.66~2.64 ng/m^3 , Mn 4.75~25.1 ng/m^3 , Li 0.53~3~1.54 ng/m^3 , Sr 2.03~3~8.12 ng/m^3 , Ni 0.46~1.91 ng/m^3 , Cu 0.81~3.17 ng/m^3 그리고 K 0.18~0.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 앞서 토양기원 성분들과 마찬가지로 봄철에 높은 농도가 분포한다. 금속성분들 중 K, Mn 및 Sr들은 6~9월의 빗물이 집중되는 시기에 낮은 농도를 보이는 반면 V, Ni 및 Cu 성분들은 여름철에 농도가 증가한다. 월별 농축계수는 전반적으로 봄철에 낮고

Al 농도가 낮은 시기인 6~9월 사이에 증가한다. 이 시기에 농축계수는 봄철에 비해 대략 2배 이상이었으며, 이러한 농축계수의 증가는 빗물에 의한 Al를 포함한 조대입자의 스카벤징과 상대적으로 오염기원인 미세입자의 대기 중 잔류와 이동들과 관련이 있다 (Chester et al., 1997; Kumar and Sarin, 2009). 그러한 예로 여름철에 V과 Ni성분의 농도증가는 중국과 한국의 산업지역에서 발생하고 있는 연료오일 연소에 따른 영향을 반영 한다 (Hao et al., 2007; Kang et al., 2009).

③ 인위적인 기원의 금속성분 (S, As, Sn, Mo, Zn, Pb, Cd): 이들 금속성분의 월별 농도범위는 다음과 같다. As 0.56~3.51 ng/m³, Sn 0.30~0.94 ng/m³, Mo 0.20~0.61 ng/m³, Zn 12.4~48.8 ng/m³, Pb 3.97~21.7 ng/m³, Cd 0.15~0.56 ng/m³ 그리고 S 0.84~3.44 μg/m³이다. 이러한 금속성분들은 연중 다양한 오염기원에 의해 대기 중 이동된 성분들로 월별 농도변화는 앞서 언급한 성분들과 다르다. 9월에 낮은 농도가 나타나지만, 봄철의 농도는 늦가을 (11월)부터 겨울철 (12, 1, 2월) 사이에 분포하는 농도와 큰 차이를 보이지 않는다. 월별 농축계수 분포를 보면, 11~2월 사이에 여름철 시기와 더불어 증가한다. 겨울철 오염기원 에어로졸 농도의 증가는 난방을 위한 화석연료 사용의 증가와 빗물에 의한 스카벤징 정도의 약화에 따른 결과로 보여 진다 (Hao et al., 2007).

특히 S 성분의 경우 다른 성분들과 더불어 7월에 가장 높은 농도가 분포한다. 에어로졸의 S성분은 가스상의 SO₂가 산화된 황산이온 (SO₄²⁻) 형태로 존재하기 때문에 계절적인 농도변화는 SO₂ 방출량, 기단의 기원 및 황산이온 형태의 전환들에 의해 영향을 받는다. 이러한 요인들 중 황산이온으로 전환은 기상조건 즉, 높은 상대습도, 높은 온도 및 약한 바람들과 관련이 있다 (Igarashi et al., 2006; Han et al., 2007). 여름철은 이러한 기상조건을 충족시키기 때문에 다른 계절에 비해 에어로졸 S 성분의 농도가 증가될 수 있다 (Hao et al., 2007).

전반적으로 울릉도 에어로졸의 금속성분에 대한 계절변화는 봄철 강한 북서풍에 의한 토양기원 성분들이 이동되고, 여름몬순의 영향을 받는 6~9월 사이의 빗물에 의한 에어로졸 스카벤징과 오염기원의 에어로졸 이동들에 의해 농도 변화가 발생하고 있다.

(2) 울릉도 금속성분의 계절별 상관관계

본 연구에서는 Al농도가 높은 시기인 3, 4월을 봄철, 기온이 높은 시기인 7, 8월을 여름철, 강우량이 낮은 10, 11월을 가을철 그리고 일일 강우량이 비슷하며 기온이 낮은 1, 2월 시기를 겨울철로 정하였다. 이러한 달에 관측된 금속성분들의 상관관계를 (Table 3-3-3)에 나타냈다.

금속간 높은 상관계수는 (1) 기원과 제거과정의 유사성과 (2) 비슷한 이동 패턴을 의미한다 (Koçak et al., 2004).

봄철 혼합형태의 기원을 갖는 금속성분들 (V, Mn, K, Sr, Ni)과 Al 사이의 상관계수는 0.85 이상으로 강한 양적 선형관계를 보이며, 또한 이들 혼합형태의 기원을 갖는 금속성분들간에도 0.90 이상의 높은 상관계수를 보인다. 그러나 오염기원의 금속성분들 (As, Zn, Pb, Cd, S)과 Al 사이에서는 약한 양적 선형관계를 나타낸다. 따라서 혼합형태의 금속성분들이 부분적으로 Al과 같은 토양기원임을 말해준다. 오염기원 성분들과 Al간 낮은 상관계수는 비록 오염기원 입자들이 분진 입자들과 같은 기단을 통해 이동된다 할지라도 분진 입자와는 다른 기원에서 이동된 입자임을 말해준다 (Mori et al., 2003).

여름철 에어로졸 구성은 앞서 계절변화에서 살펴보았듯이 오염기원의 미세입자들 이동과 관련이 있다. 먼저 혼합 형태인 금속성분들과 Al과 관계는 봄철에 비해 약하다. 그러나 오염기원의 성분들과 Al 사이에는 양호한 양적 선형관계를 보인다. 다른 한편으로 혼합 형태인 금속 성분들간 상관계수는 봄철에 비해 낮아지며, 반면 Mn과 K 성분들은 Zn, Pb, Cd 및 S 성분들과 0.75이상의 강한 양적 선형관계를 보인다. 따라서 Al을 비롯하여 혼합형태의 금속성분들이 오염기원으로부터 이동되었다.

Al과 K 사이에 상관계수는 0.74로 강한 양적 선형관계를 보인다. (Fig. 3-3-4)에 의하면 7, 8월에 농축계수가 3이상으로 다른 토양기원 성분들의 농축계수보다 높다. 중국에서 에어로졸 내 농축된 K성분은 석탄연소 (coal burning)에서 기인된 것으로 잘 알려져 있다 (Hsu et al., 2008b). 중국의 남 남동 지역은 북 북서지역 (황사 발원지)에 비해 산업단지가 잘 발달되어 있다. 이러한 지역의 석탄 산업체에서 발생한 플라이 애쉬 (fly ash)는 대기 중 미세입자의 Al 성분에 대한 또 다른 공급원으로 인식되고 있다 (Guo et al., 2007). 동해 연안에서 분석된 역패적 자료를 보면, 5~8월 사이에 중국 남동지역으로부터 이동되는 기단들이 확인된다 (Kang et al., 2009).

가을과 겨울철에 Al과 혼합형태의 금속성분간 상관계수는 대체로 0.70이상 강한 양적 선형관계를 보이는 반면 오염기원 성분들과는 낮은 상관계수를 보인다. 이러한 Al 성분과 다른 금속성분간 상관관계 패턴은 앞서 봄철에 나타난 현상과 일치한다. 또한 여름철에 비해 혼합형태 성분들간 상관계수는 증가하며, 이 또한 상관계수의 차이는 있지만 봄철에 보여준 현상과 일치한다. 다만 봄철과 비교하여 다르지만 여름철과 비교해서는 여전히 가을과 겨울철에 Al 성분이 오염기원의 As, Pb 및 Cd 성분들과 양호한 양적 선형관계를 보인다. 이러한 상관관계는 가을과 겨울철에 강한 북서풍과 더불어 토양기원뿐만 아니라 오염기원의 성분들이 혼

합되어 이동된 것으로 보여 진다.

황사시기와 비 황사시기에 서울에 이동되는 Al과 Pb성분은 중국의 산업지역과 사막지역에서 발생한 입자들이 상호 영향을 준다 (Han et al., 2004). 봄철과 가을/겨울철의 동해 연안에서 분석한 기단의 이동 패턴은 차이가 없기 때문에 (Kang et al., 2009), 봄철에도 토양성분과 오염기원의 금속들이 혼합되어 이동될 것이다. 앞서 언급한 Al 농도가 $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 15개 에어로졸 시료에서 분석한 As, Zn, Pb, Cd의 농축계수 (중앙값)는 각각 4.2, 13.9, 17.9 및 64.2 이었다. 따라서 오염기원의 금속 성분이 황사와 더불어 이동되고 있음을 알 수 있다. 그러나 가을/겨울철과 달리 봄철에 Al과 다른 오염기원 금속 성분과 낮은 상관계수를 보이는 것은 봄철에 빈번히 발생하는 황사가 대기 부유입자의 물리, 화학적 특성에 변화를 주었기 때문이다 (Kim et al., 2003).

(3) 울릉도 금속성분의 연간 화학 구성과 변화

동해연안에서 분석된 기단의 이동을 보게 되면 (Kang et al., 2009), 이틀 이내에 한국, 일본 및 중국대륙에서 발생하고 있는 자연, 인위적 기원의 금속성분들이 동해의 울릉도 주변 해역에 도달하고 있다. 따라서 울릉도 에어로졸의 금속성분에 대한 계절변화는 발원지에서 배출되는 양의 변화에 민감하게 반응한다. 봄철의 경우 중국 북서지역에서 발생하는 황사의 이동이 토양기원 성분뿐만 아니라 대기의 에어로졸 입자 농도를 증가 시킨다. 그 결과 오염기원인 금속성분 농도가 비 황사시기와 비교해서 희석된다 (농축계수의 감소) (Kim et al., 2003). 여름철로 접어들면서, 여름몬순에 따른 바람 방향의 변화와 빗물에 의한 에어로졸 스카벤징은 “background” 상태를 초래한다. 여름 background 시기에는 상대적으로 오염기원의 미세한 입자들이 장기간 잔류하며, 중국 동부지역과 한국의 산업단지에서 발생하고 있는 오염기원 성분들 (예, nssS, V, Ni)의 이동이 두드러진다. 상대적으로 토양기원의 이동이 약하기 때문에 여름철에는 금속성분의 농축계수가 증가한다. 특히 Al, nssK, As, Pb 및 nssS 성분들에서 높은 상관계수는 플라이 애쉬의 이동이 주요한 여름철 에어로졸의 구성성분으로 여겨진다. 가을철에는 점차 강해지는 북서풍이 증가하면서 토양 기원 입자들의 유입이 증가하고 강수량이 감소하면서 오염 기원 금속들의 농도도 증가하게 된다. 이 계절에 Al 및 MEE 금속들은 주로 토양 기원을 갖는다. 겨울철에는 북서풍이 더욱 강해지면서 중국의 산업 및 난방을 위한 석탄 연소 산물이 증대하고 사막지역에서 토양기원의 입자들 공급이 증가하게 되어 MEE 및 HEE 금속들의 농축 계수가 증가하게 된다. 이러한 울릉도 에어로졸의 화학적인 특성변화를 토양

기원 (황사의 이동)과 오염기원의 두 가지 측면에서 고려했을 경우 연간 에어로졸의 구성과 변화 메커니즘에 대해서 (Fig. 3-3-5)에 간략히 도시하였다.

나. 대기를 통한 해양 부하량 추정 및 시간적 변화

(1) 대기금속 부하량의 해양강하 추정

대기를 통한 금속의 부하량을 추정하려면 총 강하량, 습식 강하량, 그리고 건식 강하량을 직접 측정하는 방법과 해양분진을 채취하여 모델에 의해 Gross deposition flux를 간접적으로 계산하는 방법이 있다. 이 중 직접적으로 측정하는 것이 가장 이상적이지만 현재 개발된 시료 채취 방법에서 많은 오류의 가능성을 갖고 있다. 즉, 총 강하량 채취 방법은 오랜 기간 동안의 노출로 시료 채취 용기 내에서의 금속 물질의 변화가 예상되고 대기의 지역별 불균질성을 극복하기 어렵다. 습식 강하량 측정은 빗물 자동 채수기를 이용하면 양질의 시료를 채취할 수 있으나 비의 특성 상 큰 인력 소비가 있어야 하며 특히 섬과 같이 원거리에서 시료 채취기 운영은 어려움이 따른다. 건식 강하량 채취기는 재부유에 의한 시료 손실 가능성이 매우 커, 방법적으로 문제가 된다. 따라서 대기의 지역별 불균질성으로 미루어 볼 때 간접적인 부하량 추정이 타당성을 갖는다.

건식 강하 속도는 지각물질 에어로졸인 경우 0.3~3 cm/s의 값을 갖는데 지역에 따라 입자들의 크기가 달라지므로 대양에선 0.4 cm/s, 연안에서는 2 cm/s의 평균값을 이용한다 (GESAMP, 1989). 오염 기원 에어로졸의 경우 0.03~0.3 cm/s의 값의 범위를 갖고 평균값은 0.55 cm/s를 사용한다. 본 연구에서도 이 값을 이용하여 대기를 통한 토양 기원 금속 (Al, Fe)과 오염 기원 금속 (Zn, Cd, Cu, Pb)의 월 총 부하량을 계산하였고 (Figs. 3-3-6~3-3-7)에 도시하였다.

(2) 한반도 부근 해역에서 대기를 통한 금속 부하량의 시간적 변화

백령도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn의 매월 강하량은 각각 27~1541 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 217 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{month}$), 19~811 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 128 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.001~0.054 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.016 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.021~0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.104 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.07~2.32 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.68 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 및 0.195~4.66 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 1.51

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$) 범위였다. 제주도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn의 매월 강하량은 각각 12~323 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 84 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 11~224 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 70 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.002~0.033 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.02~1.78 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.115 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.065~1.158 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.392 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 및 0.145~2.668 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.963 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$) 범위였다. 그리고 울릉도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn의 매월 강하량은 각각 8~269 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 60 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 8~188 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 45 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.002~0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.007 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.01~0.21 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 0.07~0.567 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.259 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$), 및 0.182~1.23 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ (평균 0.566 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$) 범위였다.

연 중 강하량은 백령도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 1,976~3,820 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 2929 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 1,279~2076 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 1680 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 0.12~0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 1.07~1.48 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 1.32 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 5.55~9.56 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 8.01 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 및 14.6~18.7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 17.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$) 범위였다. 백령도의 경우 2004에 비해 2007, 2008년에 Al 및 Fe의 부하량이 두 배, Cu는 1.5배 가량 증가한 반면 오염물질인 Cd, Pb는 절반, Zn는 2/3 수준으로 감소하였다. 제주도에서는 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 605~1189 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 944 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 670~1028 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 787 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 0.12~0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 0.13 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 0.61~2.76 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 1.12 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 3.45~5.91 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 4.22 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 및 8.45~12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 10.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$) 범위였다. 제주도에서는 연도별로 모든 금속들에 대해 강하량의 차이가 없었다. 울릉도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 연 강하량은 658~703 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 727 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 494~652 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 545 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 0.06~0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 0.08 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 0.34~0.69 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 2.60~3.42 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 3.07 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 및 5.78~8.05 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 6.85 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$) 범위였다. 연도별로 Al 및 Fe의 강하량은 유사하였지만 Cd, Cu, Pb, Zn의 경우 감소하는 경향을 뚜렷이 보인다.

계절별로는 Al 및 Fe의 부하량은 세 장소 모두에서 연 중 부하량의 50%~60%가 봄철에 집중되고 겨울철에 20%~25%, 가을철에 12%~20%를 차지한다. 오염 금속의 경우에는 봄철에 장소에 따라 차이가 나지만 대체로 22%~36%의 부하량을, 겨울철에 22%~39%, 가을철에 17%~25%를 차지한다. 모든 금속에 대해 여름철의 부하량이 10%~17%로 가장 작아 여름철 금속 농도가 배경 농도를 나타낸다고 할 수 있다. 그러나 울릉도의 경우 오염 금속들은 여름철과 가을철이 유사한 비율을 보여 발원지에 따른 차이가 있음을 예상할 수 있다.

Al의 부하량을 이용하여 대기 중 입자상 물질 총량을 추정하면 (토양에서 Al은 8% 이므로 Al 농도에 12.5를 곱하여 산정) 황해에서 입자상 물질은 $36.6 \text{ g/m}^2/\text{yr}$, 남해에서는 $11.8 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 그리고 동해에서는 $9.08 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 의 부하량을 추정할 수 있다. 이를 Zhang and Gao (2007)이 Micap meteorology data에 기반하여 추정한 2000~2002년 황해 건식 강하량 $47.5 \text{ g/m}^2/\text{yr}$, 남해 $25 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 및 동해 $14.1 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 과 비교하면 2배 범위 내에서 유사한 수치라고 할 수 있다. 본 연구에서 추정한 대기에서의 입자 물질 부하량을 발원지에서 거리에 따라 종합한 자료인 10~1000 km 범위에서 $1.0\sim 50 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ (Lawrence and Neff, 2009)의 범주에 포함되는 것으로 연구 지역이 대부분의 입자 물질 발원지인 중국 사막 및 황토 지역에서 수백 km 떨어져 있는 점을 고려하면 이전 자료와 잘 일치한다고 할 수 있다.

다. 해양 용존 부하량 추정

황사가 해양의 수질 및 생태계에 주는 영향을 평가하기 위해서는 대기에서 유입되는 중금속 및 미세 영양염의 생물 가용한 농도를 알아야 한다. 생물 가용한 농도는 직접 측정하기 불가능하기에 해수에서 용존상으로 대체할 수 있다. 앞에서 대기를 통한 금속 총 부하량을 추정하였기에 여기에 해수 및 강수에서 용해 가능한 부분 (% 용해도)을 적용하면 대기를 통한 용존 금속 부하량을 추정할 수 있다. 분진의 용해도는 분진을 초순수, pH 완충 용액, 해수 등에 용해시키는 실험을 통해 이루어진다. 분진 Fe의 해수에 대한 용해 정도를 지배하는 요인들은 대기 부분과 해수 부분으로 나누어질 수 있는데 먼저 대기 부분에서는 분진의 광물 조성 및 발원지, 햇빛에 노출 시 광화학, 이동 과정 중의 입경 변화, 여러 기원의 혼합 등 분진의 화학적 특성을 결정하는 인자들을 고려할 수 있다. 또한 해수 부분에서는 해수중 용존 Fe의 농도, Fe과 결합하는 리간드 농도, 생물 종류 및 량, 입자에 의한 흡착, 용해 속도 등이 용해 정도를 조절한다 (Baker and Croot, 2008). 이러한 결과로 Fe의 해수 중 용해도는 0.001%에서 80%까지 매우 넓은 범위가 보고되었다 (Jickels and Spokes, 2001). 본 연구에서는 울릉도의 다양한 분진 40개를 여과한 해수에 직접 용해시키는 실험을 수행하였다. 각 금속의 용해도는 아래의 식을 사용하였다.

측정된 용해도를 금속별로 살펴보면 Al은 0.3%~3%~11.9% (평균 4.1%), Fe은 0.9%~19.1% (평균 5.3%), Mn은 51%~85% (평균 72%), Co는 16.6%~69% (평균 39.5%), Cu는 32.4%~97% (평균 60.9%), Zn는 67.5%~97.2% (평균 87.2%), Cd는 87%~100% (평균 87.2%) 그리고 Pb는 26.6%~79.4% (평균 61%) 범위를 나타내었다. 이 값을 황해 분진에 대한 pH

5.57인 강수에서의 용해도 값인 Al 0.2%~15.3%, Fe 0.2%~14.3%, Cu 15%~72%, Zn 5%~93%, Cd 9%~93%, Pb 3%~3~64% (Choi, 1998)과 비교하면 Al을 제외하곤 대체로 큰 값에 해당된다. Al은 범위 및 평균값이 유사한 수준이었다. 대만 연안에서의 용해도 값인 Al 0.02~6.9% (평균 1.3%), Fe 0.04~5.6% (평균 1.1%), Mn 4%~74% (평균 43%), Cu 9%~48% (평균 26%), Zn 1%~77% (평균 45%), Cd 20%~91% (평균 69%), Pb 1%~45% (평균 20%) (Hsu et al., 2005)와 비교하여도 모든 금속에 있어 2~5배 큰 용해도를 보였다. 동중국해에서 대기 분진 중 금속 용해도는 Al 5.1±2.8%, Fe 7.7±4.5%, Mn 49±12%, Co 36±12%, Cu 51±12%, Zn 84±18%, Cd 87±13%, Pb 45±16% (Hsu et al., 2008)과는 Mn을 제외하고는 유사한 용해도 수준이었다. 즉, 연안에서 채취한 분진보다는 큰 용해도이면서 발원지에서의 거리가 유사한 해양 환경에서 채취한 분진과 유사한 용해도를 보였다. 그리고 먼 대양에서의 용해도보다는 비교적 작은 값을 보였다 (Lim et al., 1994). 따라서 대기 중 금속의 용해도는 발원지에서 멀어질수록 대기 중에서의 체류 시간이 오래될수록 증가함을 알 수 있고 동해에서의 용해도는 동중국해에서와 유사한 값을 갖는다.

용해도의 변화를 분진의 농도 (Al 농도로 대체)와 비교하면 분진의 농도가 증가하면서 용해도가 작아지는 일반적인 경향 (Hsu et al., 2005; 2008; Baker and Croot, 2008)과는 Al, Zn, Pb, Cu, Co에 있어서는 유사하였으나 Fe, Mn, Cd은 약간 다른 모습을 보였다 (Fig. 3-3-8). 즉, Fe은 분진 농도가 증가하면서 감소하는 용해도도 있으나 분진에 따라서는 증가하는 경향도 보였으며 Mn과 Cd은 분진 농도와 상관없이 유사한 용해도를 보였다. Mn과 Cd의 경우에는 분진에서 주로 흡착, 탄산염, Mn 산화물에 존재하기 때문에 용액에 쉽게 용해될 수 있다 (Chester, 1990). Fe의 경우 광물 분진 농도가 증가하면 용해도가 감소한다고 보고되었고 이는 이동 중에 크기가 큰 입자들이 제거되면서 분진의 입경 분포가 변하는 물리적 과정에 의해 조절되는데 분진 농도가 작은 경우 주된 입자 크기가 매우 작아 해수에 노출된 총 표면적이 증가하기 때문에 용해도가 증가한다 (Baker and Jickells, 2006). 그러나 본 연구에서 사용한 울릉도 분진은 한 지점에서 다른 시점에 채취된 시료를 사용하였기 때문에 발원지와 거리의 차이에 의한 효과는 배제할 수 있다. 다른 가능성은 전술하였듯이 계절에 따라 분진의 화학 조성 및 기원 결국 입경 분포가 달라질 수 있기에 분진 농도에 따라 Fe의 용해도가 감소하는 경향을 보일 수 있다. 그러나 계절별 Fe 용해도를 계산해보면 봄철에 5.5±5.4%, 여름철 4.4±2.7%, 가을 및 겨울철 5.9±3.0%로 계절에 따른 차이는 거의 없는 것으로 판단된다. 같은 시기에 Al 농도는 봄철에 2.7±2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철에 0.2±0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을 및 겨울철에 0.51±0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 많은 차이가 있었다. 따라서 이러한 물리적 요인으로 용해도를 설명하기는 한계가

있다.

또 다른 주요한 요인으로 산성 물질에 의한 분진 중 화학종의 변화가 있을 수 있다 (Baker and Croot, 2008). 이러한 산성 물질에는 연소 과정에서의 SO₂ 및 NO/NO_x 개스와 DMS의 산화에 의한 황산 및 질산이 있을 수 있다. 질산의 경우는 해염 입자와 급격히 반응하여 크기가 커지기 때문에 세립한 광물 및 오염입자와는 주로 황산의 거동이 유사하다 (Andreae and Crutzen, 1997). 본 연구에서 얻어진 대기 중 용해 가능한 금속 농도와 nssSO₄ 농도 사이에는 뚜렷한 양의 상관관계를 모든 금속들에 대해 볼 수 있다 (Fig. 3-3-9). 즉, nssSO₄ 농도가 증가하면 용해 가능한 금속의 농도도 함께 증가한다. 이는 용해 가능한 금속들이 nssSO₄와 유사한 기원을 갖는 것을 의미한다. 또한 용해 가능한 금속들이 대기 중 산성 물질들과 결합되어 있음을 나타낸다. 그러나 실제로 결합되어 (internally mixed) 있는지 달리 있지만 함께 포집되어 용출 실험 중에 작용하여 금속을 용해를 했는지 (externally mixed)는 현재 단계에서 판단하기는 어렵다. 이를 위해서는 입자 하나하나의 분석 방법이 성립되어야 한다.

본 연구에서는 산성 물질인 nssSO₄ 농도와 금속의 % 용해도를 직접 관계하여 대기를 통한 용존 금속 부하량을 추정하였다. 이를 위해 Al, Fe 및 Cu의 경우 nssSO₄ 농도와의 상관관계 (Fig. 3-3-10)에서 직접 회귀 직선을 구하고 경험식을 작성하였는데 Al = 0.19 nssSO₄ + 2.28 (r²=0.19), Fe = 2.88 + 0.193nssSO₄ + 0.0227 (nssSO₄)² (r²=0.30), Cu = 75.77 ~ 1.776nssSO₄ (r²=0.32)의 수식을 얻을 수 있었다. 그 이외의 금속들 (Cd, Zn, Pb)에 대해서는 용해도 평균값을 적용하였다.

연 중 용존 금속의 부하량은 백령도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 77~147 μg/m²/yr (평균 119 μg/m²/yr), 83~3~150 μg/m²/yr (평균 122 μg/m²/yr), 0.12~0.25 μg/m²/yr (평균 0.19 μg/m²/yr), 0.66~0.90 μg/m²/yr (평균 0.81 μg/m²/yr), 3.39~5.83 μg/m²/yr (평균 4.88 μg/m²/yr), 및 12.7~16.3 μg/m²/yr (평균 14.9 μg/m²/yr) 범위였다 (Fig. 3-3-11). 백령도의 경우 2004에 비해 2007, 2008년에 Al 및 Fe의 부하량이 두 배, Cu는 1.5배 가량 증가한 반면 오염물질인 Cd, Pb는 절반, Zn는 2/3 수준으로 감소하였다. 제주도에서는 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 28~47 μg/m²/yr (평균 38 μg/m²/yr), 31~52 μg/m²/yr (평균 38 μg/m²/yr), 0.12~0.14 μg/m²/yr (평균 0.13 μg/m²/yr), 0.37~1.77 μg/m²/yr (평균 0.68 μg/m²/yr), 2.11 ~ 3.61 μg/m²/yr (평균 2.58 μg/m²/yr), 및 7.37 ~ 10.6 μg/m²/yr (평균 9.23 μg/m²/yr) 범위였다 (Fig. 3-3-12). 제주도에서는 연도별로 모든 금속들에 대해 강하량의 차이가 없었다. 울릉도에서 Al, Fe, Cd, Cu, Pb 및 Zn에 대해 연 강하량은 22~34 μg/m²/yr (평균 26 μg/m²/yr), 22~34 μg/m²/yr (평균 25.5 μg/m²/yr), 0.06~0.09 μg/m²/yr (평균 0.08 μg/m²/yr), 0.22

~0.44 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 0.31 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 1.58~2.09 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 1.87 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$), 및 5.04~7.02 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (평균 5.97 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$) 범위였다 (Fig. 3-3-13). 연도별로 Al 및 Fe의 강하량은 유사하였지만 Cd, Cu, Pb, Zn의 경우 감소하는 경향을 뚜렷이 보인다.

계절별로는 용존 Al 및 Fe의 부하량은 백령도에서는 연 중 부하량의 60%~62%가 봄철에 집중되고 겨울철에 19%~21%, 가을철에 11%를 차지한다. 제주도에서는 46%~54%가 봄철에 겨울에 21%~24%, 가을철에 17%~20%를 차지하였다. 울릉도에서는 봄철에 54%, 겨울에 21% 및 가을철에 12.5%이고 여름에 12%~16%를 차지하였다. 오염 금속의 경우에는 장소와 금속 종류에 따라 차이가 나지만 봄철과 겨울철이 유사한 28%~35%를 차지하고 가을철에 17%~25%를 차지하였다. Al과 Fe에서와 마찬가지로 울릉도에서는 오염 금속에 대해서도 여름철에 17%~23%의 부하량을 보였다.

각 용존 금속의 연 중 부하량을 다른 해역과 비교하면 동중국해의 경우 Al이 14.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, Fe이 14.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, Cu 4.38 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, Zn 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, Pb 0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$, Cd 0.069 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ (Hsu et al., 2008)으로 오염금속들은 울릉도와 유사한 수준이지만 Al 및 Fe은 울릉도에 비하여 절반 이하였다. 이는 광물 분진의 경우 발원지에서 거리에 따라 더 급격히 감소하기 때문이다.

라. 대기금속의 해수질 영향 관계

대기 중의 금속은 습식강하 및 건식강하 모두에 의해 해수에 유입되며 습식강하의 경우, 비에 의해 이미 금속이 용해되어 용존상 및 입자상으로 공급된다. 건식 강하에 의해서 유입된 금속입자는 해수에 일부용해되고 잔류 입자들은 금속이 농축된 입자로 남는다. 따라서 습식강하와 건식강하 모두 용존상과 입자상을 동시에 공급하게 된다. 이 때 대기기원의 입자상 물질은 양적으로는 매우 적지만 금속이 농축되어 있는 입자들이다. 용존상으로 된 금속은 해수에 존재하던 입자들에 흡착되어 입자상으로 전환되거나 해수에 용존해 있던 음이온, 용존 유기물과 복합체를 형성하여 용존상으로 안정화된다.

첫 해양조사는 2005년 백령도에서 대기 분진, 강하물 시료를 칠일 동안 매일 채취하였고 같은 기간 동안 해수를 하루에 두 번씩, 세 정에서 채취하여 대기 중 Pb 농도, 강하량, 용존상 및 입자상 Pb의 자료를 획득하였다. Pb의 강하량은 1.1~200.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 범위로 구의 강우에 의한 습식 강하량이 큰 값을 보여주었고 비가 온 후 최소값을 보이다가 다시 점차 증가하였다. 반면에 대기분진에서는 강우 후 0.2 ng/m^3 와 같이 매우 낮은 농도를 보이다가 오일째

되는 날에 100 ng/m³까지 급격히 증가하였으며 황사 현상이 관측된 육일째 날에는 약간 감소하였다. 황사 현상 시보다 비에 의한 강하량이 훨씬 큰 것으로 보아 대기 중의 Pb는 입경이 토양입자보다는 훨씬 작아 건식강하보다는 습식강하에서 주로 일어남을 보여준다. 같은 시기에 용존상 Pb는 0.015±0.010 µg/kg로 매우 큰 폭의 변화를 보여주고 입자상 Pb는 0.429±0.208 µg/kg으로 용존상에 비하여 30배의 높은 농도를 보이며 부유물질 농도의 변화와 유사한 폭으로 변화하였다. 따라서 입자상 금속이 90% 이상을 차지하므로 용존상 금속의 변화에 대한 완충 역할을 하는 것으로 판단된다. 부유물질 중 Pb 농도는 33 µg/g에서 약간씩 증가하여 약 35 µg/g 까지 평균적으로 2 µg/g 정도 증가한 것으로 평가된다. 이 때의 부유물질 농도가 평균 20 µg/l 정도이므로 0.04 µg/l의 입자상 Pb의 증가를 가져온 것으로 계산된다. 그러나 용존상은 2일째 이후에 첫째 날보다 절반 정도 감소하여 유사한 농도를 유지하였다. 첫 날의 강우에 의해 용존 Pb이 유입되어 첫째 날의 높은 농도가 형성되었다면 해수에 존재하던 입자들에 의해 빠른 시간 내에 흡착되어 입자상의 금속 농도를 증가시킨 결과로 판단할 수 있다.

이러한 결과는 대기 시료, 용존상 및 입자상 Pb의 동위원소 조성에서 파악될 수 있다. 즉 다양한 동위원소 조성을 갖는 대기 시료가 강하하여 해양에 새로이 유입되면 기존에 입자상 물질과 평형 상태로 존재하던 용존상과 대기에서 유입되어 용해된 Pb이 혼합되어 중간 형태의 Pb 동위원소 조성을 갖게 되고 해수의 혼합에 의해 변화 폭이 훨씬 줄어들게 된다. 즉, 현재의 용존상 Pb는 기존에 입자상과 평형을 이루었던 Pb과 대기에서 새로이 유입된 Pb과의 혼합으로 생각할 수 있다. 따라서 Pb 동위원소 조성으로 볼 때 약 50%가 대기에서 새로이 유입된 Pb으로 판단된다. 앞 절에서 용존상의 흡착에 의해 입자상의 농도가 증가하였다면 용존상과 입자상 그리고 대기 시료가 유사한 Pb 동위원소 조성을 보여야 하나 연구 지역의 경우 기존에 존재하는 Pb이 대부분 입자상으로 존재하기 때문에 Pb 동위원소 비율이 다른 조성을 보여주는 것으로 판단된다.

동해에서 2006년 4월 1일부터 4월 20일까지 총 일곱개의 해양 분진을 울릉도고정 정점에서 채취하였고 4월 6일부터 15일까지 울릉분지에서 표층 해수를 채취하여 용존상 및 입자상 Pb을 분석하였다. 4월 8일 강한 황사 현상이 발생하여 황사 전, 중 및 후를 비교할 수 있었다. 조사기간 동안 대기 중 Pb는 6.42~84.3 ng/m³의 범위로 최소와 최대값 사이에 13 배 차이를 보였다. AI을 이용한 농축 인자를 계산한 결과 황사 현상 당시에는 오염물질이 함께 수반되지는 않지만 황사가 오기 직전에 오염물질이 농축된 분진이 울릉도 정점에 유입되고 황사가 끝난 후에는 서서히 농축도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

해수 중 용존상 Pb는 11.6±3.9 ng/kg의 평균과 표준편차를 보여 변화 폭이 30% 범위를 보

였고 입자상 Pb는 5.80 ± 3.14 ng/kg으로 용존상에 비하여 절반 정도 되었다. 대기 시료와 해수를 비교하면 Pb는 황사 전에 강하량 및 농축 인자가 증가되고 황사시 농축 인자가 최소이므로 해수에서 용존 금속이 황사 전까지 급격히 증가하다가 황사 후에 감소하는 모습을 보여주고 이것은 용존상과 입자상에서 공통적으로 관측되는 사항이다. 특히 입자상 Pb/Al의 비율은 3~4배 이상의 증가를 보이다가 Al 농도가 증가되는 황사시에는 급격히 감소되는 것을 볼 수 있었다. 즉, 동해에서는 용존상이 70% 이상을 차지하기 때문에 황사 직전 농축된 오염물질이 유입으로 용존 Pb 및 입자상 Pb이 동시에 증가하는데 용존상은 약 50% 정도이지만 입자상은 3배 이상의 증가를 보인다. 이러한 관계는 Pb 동위원소 조성에서 잘 볼 수 있는데 즉, 대기 시료, 용존상 및 입자상 Pb의 동위원소 조성은 매우 유사하여 거의 같은 범위의 값을 갖는다. 그리고 동위원소 비율값의 범위도 0.860~0.874 및 2.100~2.125로 비교적 좁은 범위를 보여 황해와 달리 동해에서는 대기의 영향이 용존상 및 입자상 Pb에 잘 표시된다고 할 수 있다.

마. 대기 Fe이 동해 일차생산에 미치는 영향

대기로 부터의 용존 Fe의 공급이 동해 울릉분지의 경우 일차 생산에 필요한 Fe의 량에 충분함을 검토하였다 (Table 3-3-4). 2006~2008년 사이에 울릉분지 네 계절에 걸쳐 여러 정점에서 측정된 일차생산력은 15.94 ± 12.2 molC/m²/yr 이었으며 ²³⁰Th 비평형 방법으로 추정된 유광대 이하로의 심층 이동 생산력은 4.37 ± 3.03 molC/m²/yr (Kim et al., 2010) 이었다. 해양 일차 생산에 필요한 C/Fe의 비율은 104~105 (Martin, 1990) 이므로 동해의 일차 생산에 필요한 Fe의 량은 0.16~1.59 mmol/m²/yr가 되고 심층 이동 생산력을 위해서는 0.044~0.44 mmol/m²/yr의 Fe 공급이 필요하다. 같은 시기에 대기를 통해 공급된 Fe의 량은 0.39~0.61 mmol/m²/yr으로 각 추정치의 여러 오차를 고려하였을 때 필요한 유사한 량이 된다. 그러나 Fe은 질산염 혹은 인산염 같은 다른 영양염과 달리 대기에서 공급되어 용해된 후 생물에 흡수될 뿐만 아니라 무기물에도 스캐빈징되기 때문에 대기에서 공급된 모든 량이 생물에 흡수되기는 곤란하다. 그리고 Fe의 공급이 봄철에 약 54%로 집중되고 일차 생산도 봄철에 집중되므로 연중 부하량으로 추정하기는 곤란한 점이 있다. 위의 같은 계산을 2008년 2월 울릉분지에 적용해보면 세 지점에서 측정된 일차생산력은 2.55 molC/m²/month이고 심층으로의 이동 생산력은 0.49 mol C/m²/month이었다 (Kim et al., 2010). 이에 필요한 Fe의 량은 각각 0.026 ~ 0.26 mmol/m²/month 및 0.005~0.05 mmol/m²/month이 되고 2008년 2월의 대기로부터 강하하는 용존 Fe 부하량은 0.048 mmol/m²/month 으로 대기 부하량만으로는 필요한 Fe의 량

을 설명하기 어렵다. 따라서 울릉분지에서도 대륙붕 퇴적물에서 공급되는 Fe (Johnson et al., 1999) 또는 와류 및 용승에 의한 (Hyun et al., 2009) Fe의 공급이 관측된 일차 생산력이 이루어지기 위해서는 필요하다고 할 수 있다.

4. 결론

1. 대기 중 금속은 기원에 따라 NEE (Al, Mg, Ca, Fe, Ti, Co), MEE (K, V, Mn, Li, Sr, Ni, Cu), HEE (nnsSO₄, As, Sn, Mo, Zn, Pb)로 구분되며 분진의 기원, 기상 조건, 발원지 등의 요인으로 농도와 농축 계수가 계절별로 변화한다.
2. 봄철에는 MEE가 토양 기원이며 여름철에는 NEE도 오염 기원이 우세하나 풍부 한 강수에 의해 농도가 최저이고 가을철에는 MEE가 토양 기원이 되며 HEE 농도 증가는 강수량 감소에 의해 발생하며 겨울철에는 토양 및 오염 기원이 증가하여 MEE 및 HEE의 농축 계수가 증가하게 된다.
3. 황해에서는 36.6 g/m²/yr, 남해에서는 11.8 g/m²/yr 그리고 동해에서는 9.08 g/m²/yr의 부하량을 보였으며 50~60%가 봄철에 집중되었다.
4. 용해 가능한 금속의 농도들은 산성 물질 (nssSO₄)의 농도와 강한 양의 상관관계를 보였으며, Al과 Fe의 용해도를 산성 물질 (nssSO₄)의 수식으로 표현될 수 있다.
5. 황해 해수에서의 Pb은 대기 유입에 따라 입자상의 농도 증가를 보였으나 총 Pb 중 입자상이 차지하는 비율이 90% 이상이어서 동위원소 조성은 용존상이 대기 시료와 입자상 사이의 중간 값을 나타내어 약 50%가 대기에서 새로이 유입된 Pb으로 판단된다.
6. 동해 해수의 경우 황사 직전에 대기 중 오염물질 농축되었으나 황사시에는 농축 인자가 최소이므로 해수에서 용존 금속이 황사 전까지 급격히 증가하다가 황사 후에 감소하는 양상을 보여주었으며 입자상의 증가를 뚜렷하게 나타내 주었다. 대기, 해수의 용존상 및 입자상의 Pb 동위원소가 거의 유사하여 같은 기원으로 판단된다.
7. 용존 Fe의 공급량이 동해 일차 생산력에 필요한 Fe의 량보다는 약간 작은 것으로 판단되며 대륙붕 퇴적물 혹은 와류 및 용승 같은 다른 공급 방법이 수반되고 있다고 판단된다.

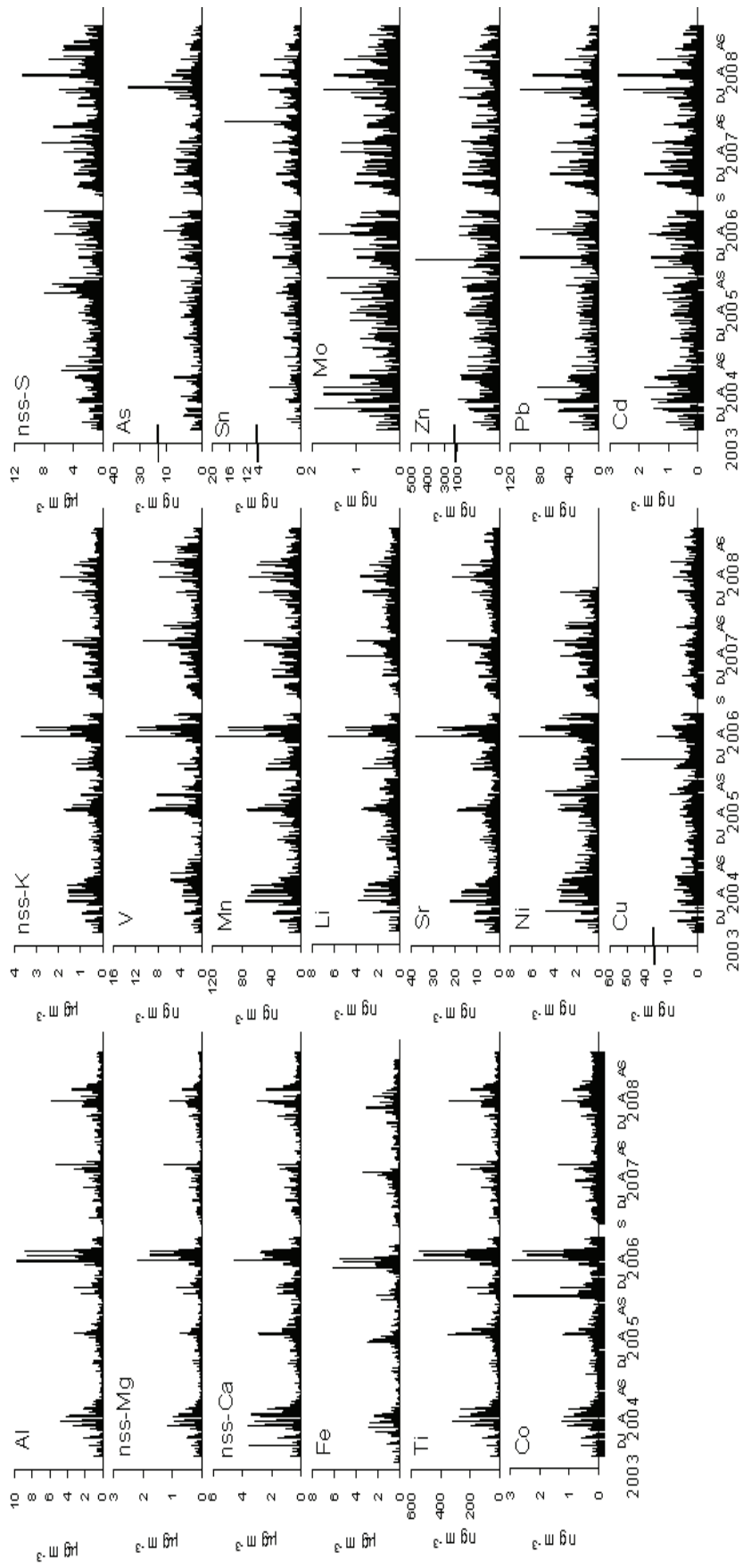


Fig. 3-3-1. Daily variation of atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 1200 UTC 15 Mar 06
 GDAS Meteorological Data

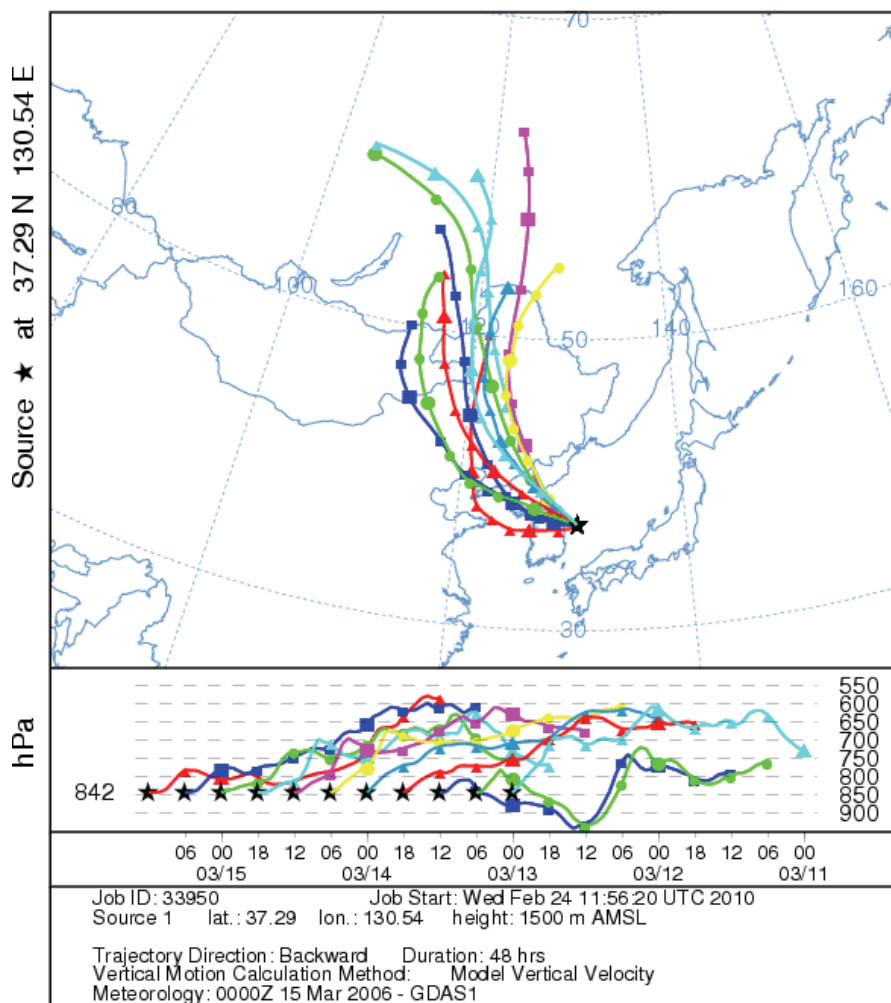


Fig. 3-3-2. Two-day multiple back trajectories for air parcels that arrived at the Ulleung Island during the high-dust event ($AI\ 9.69\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) from the NOAA HYSPLIT model (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).

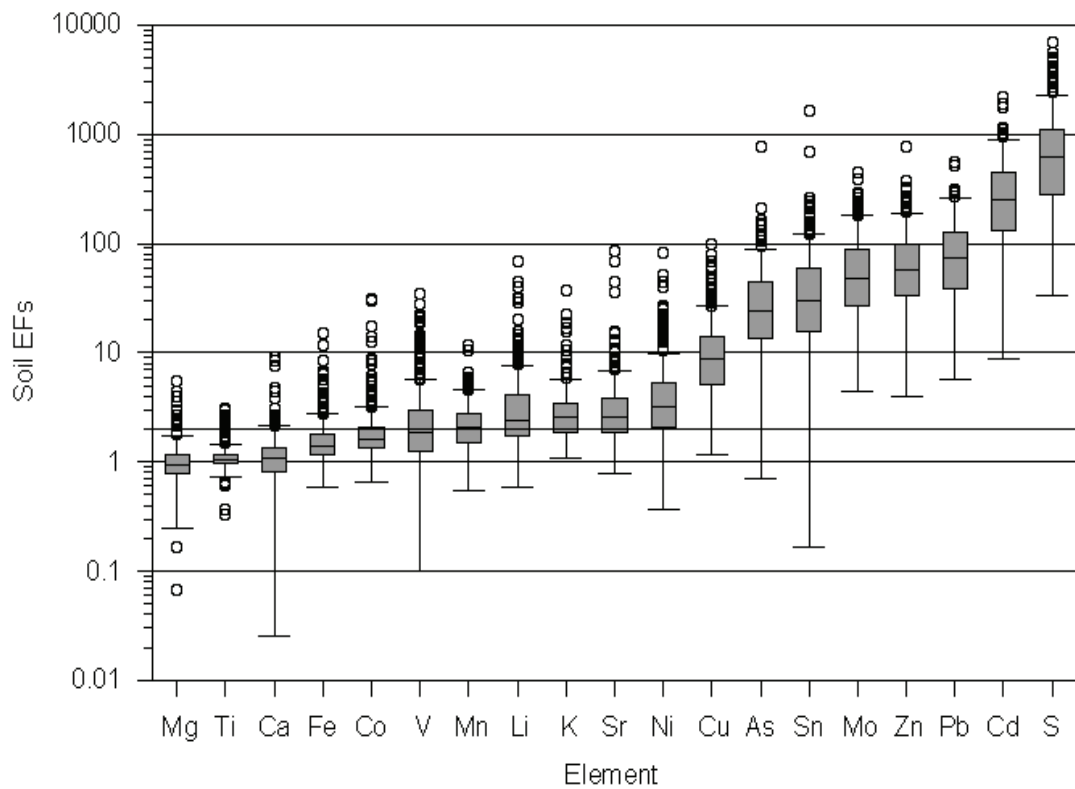


Fig. 3-3-3. Percentiles of loess enrichment factors for atmospheric metals in the Ulleung island.

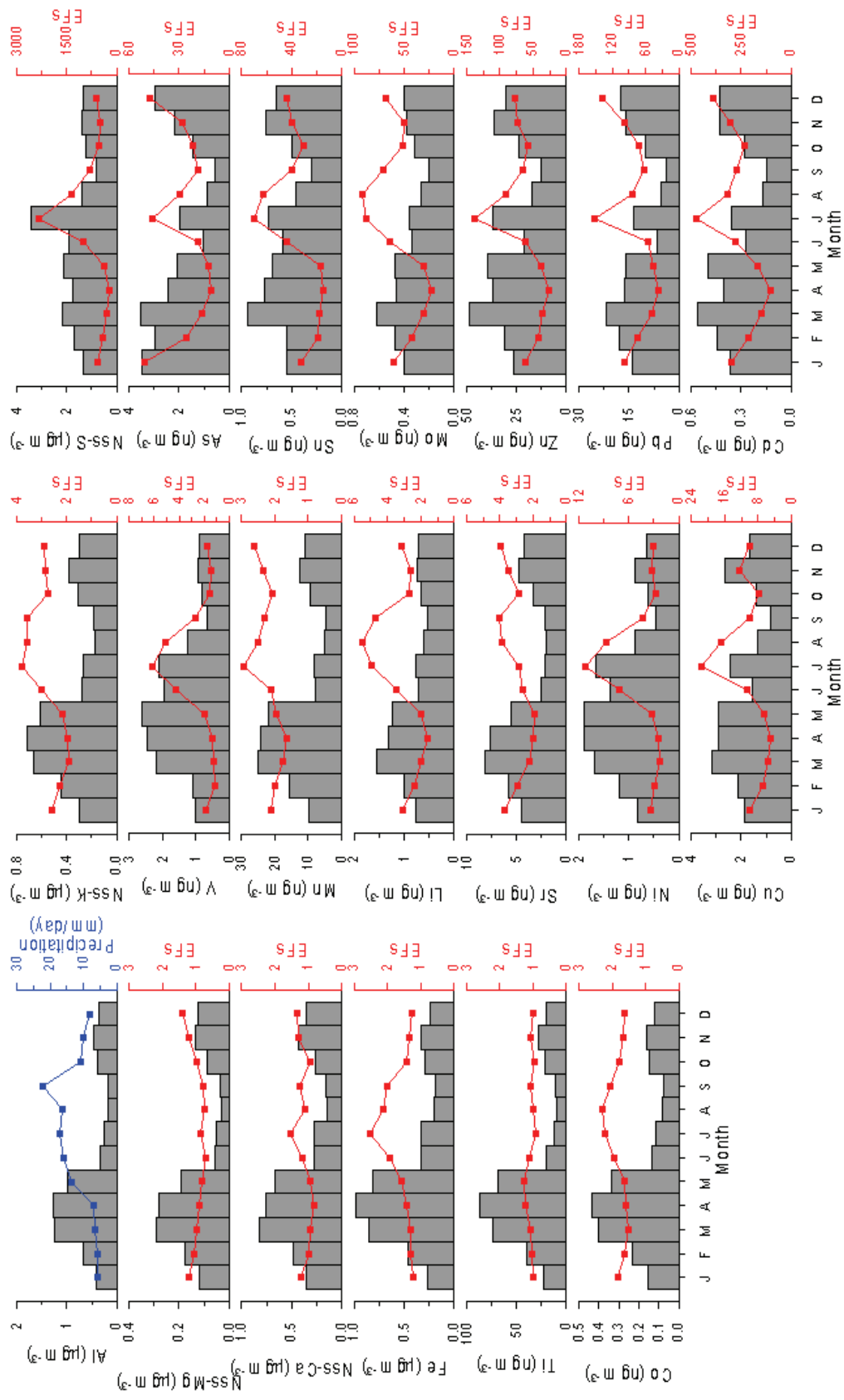


Fig. 3-3-4. Monthly variations of atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island from 2003 to 2008.

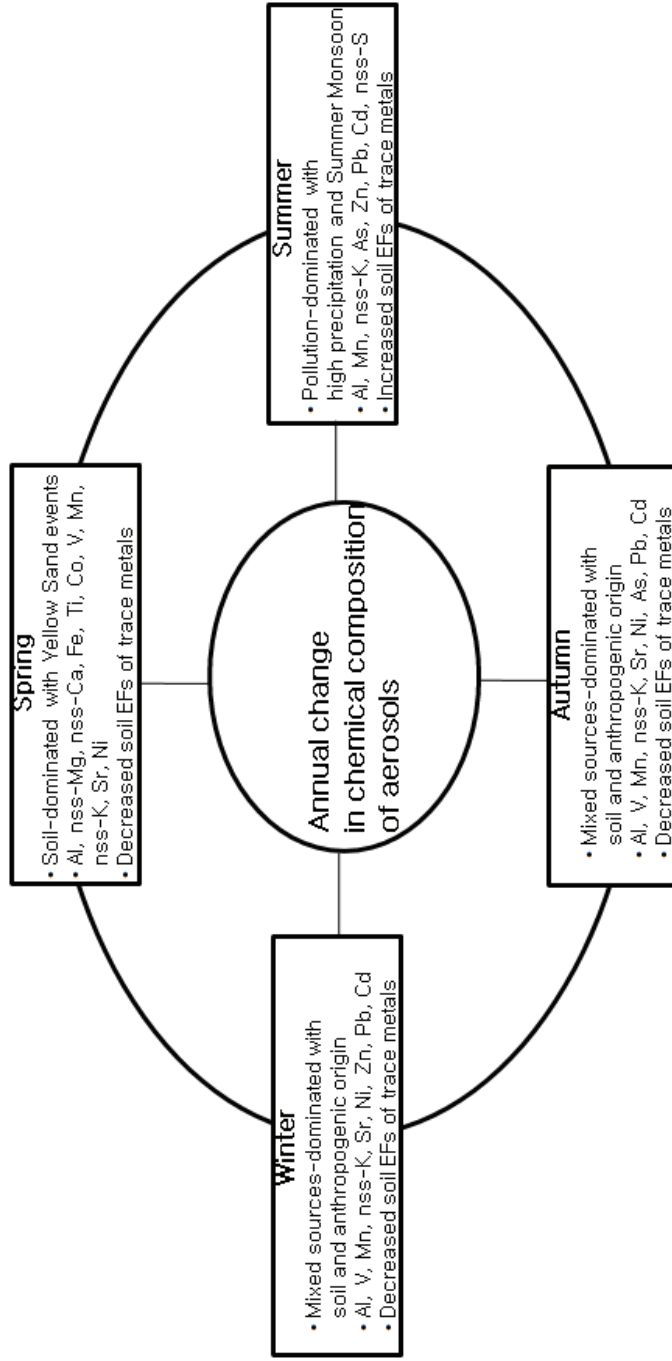


Fig. 3-3-5. Schematic presentation for seasonal variation of metal composition based on the relative importances between soil-derived and anthropogenic sources in the Ulleung Island.

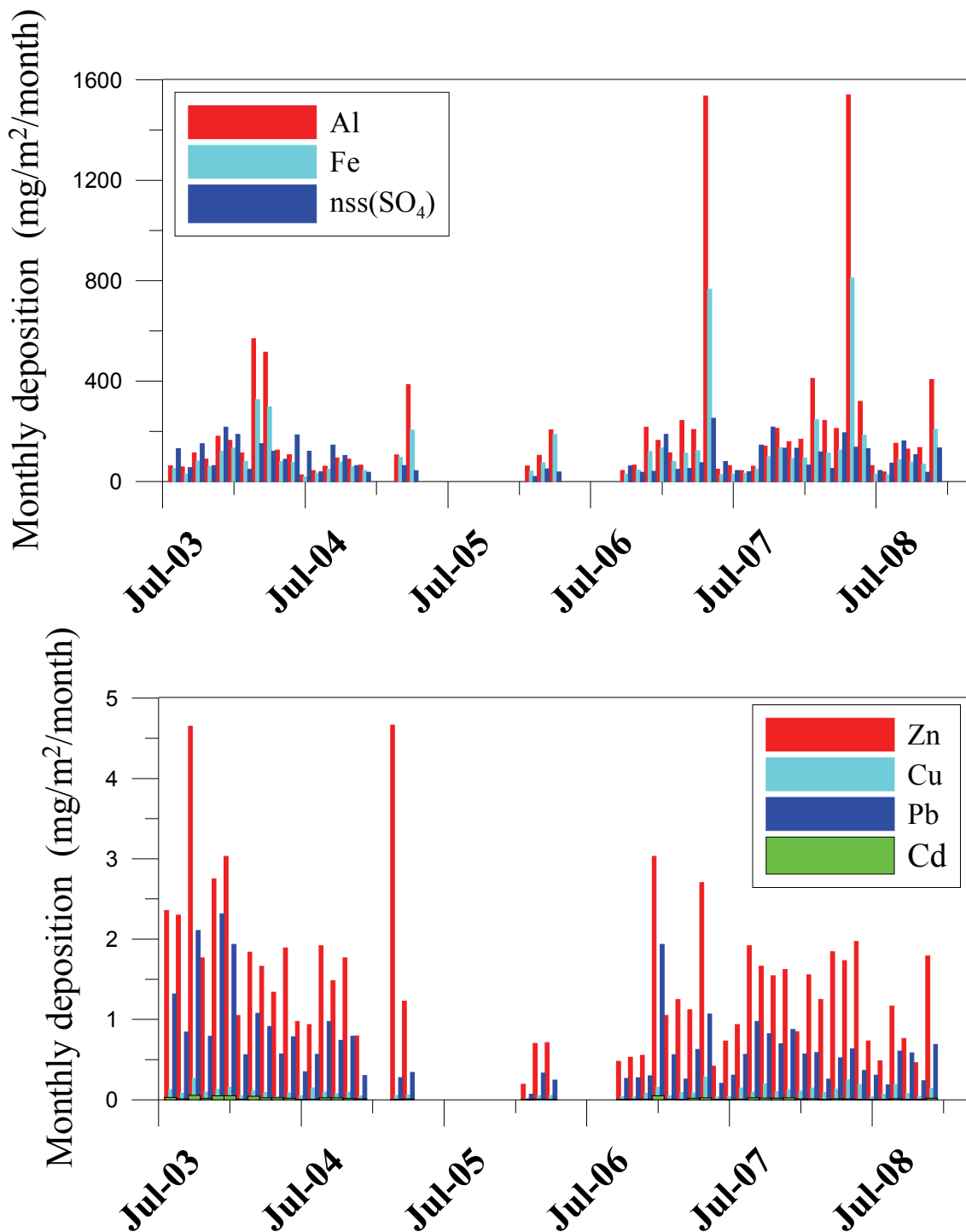


Fig. 3-3-6. Monthly deposition fluxes of atmospheric metals in the Backryung Island.

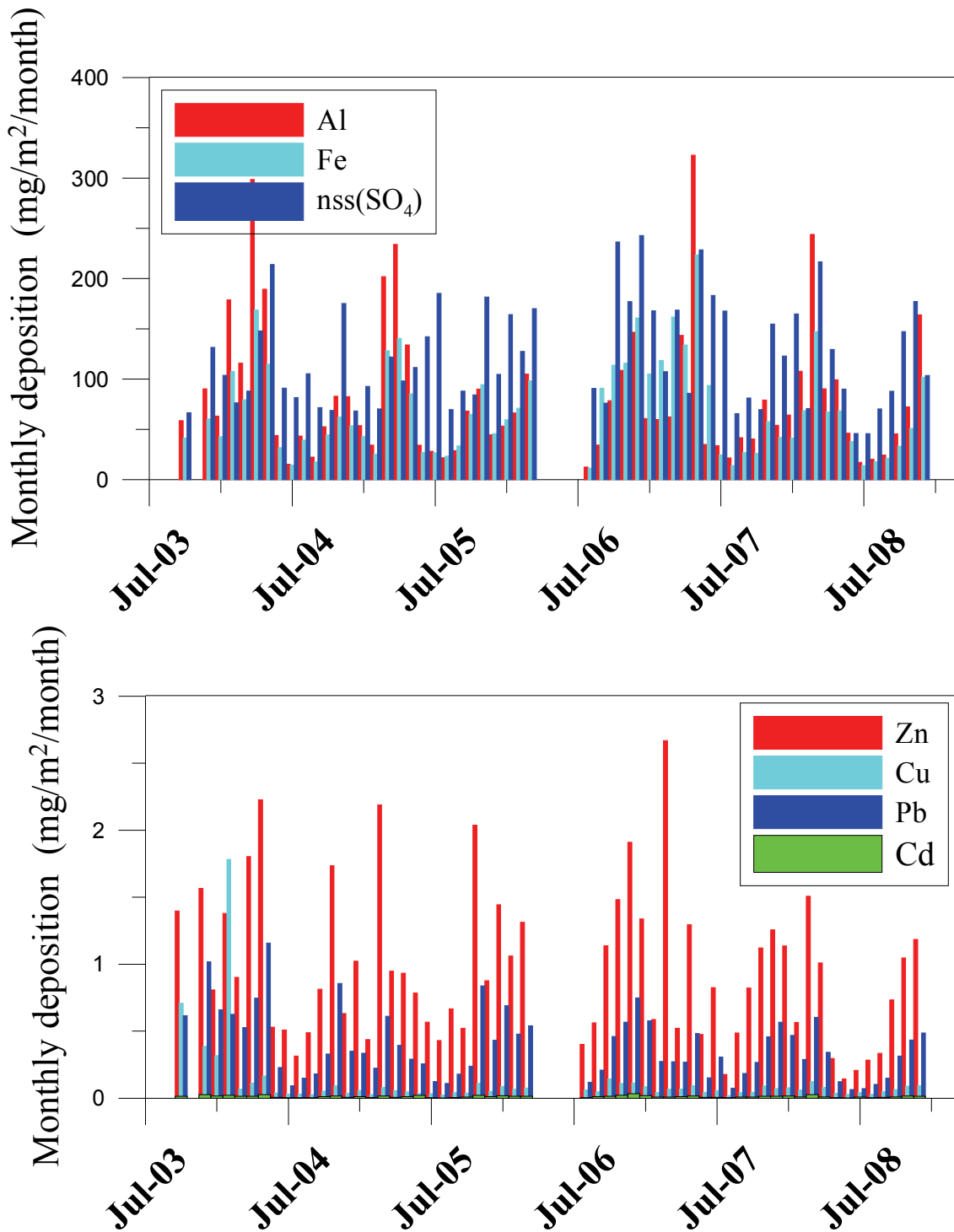


Fig. 3-3-7. Monthly deposition fluxes of atmospheric metals in the Jeju Island.

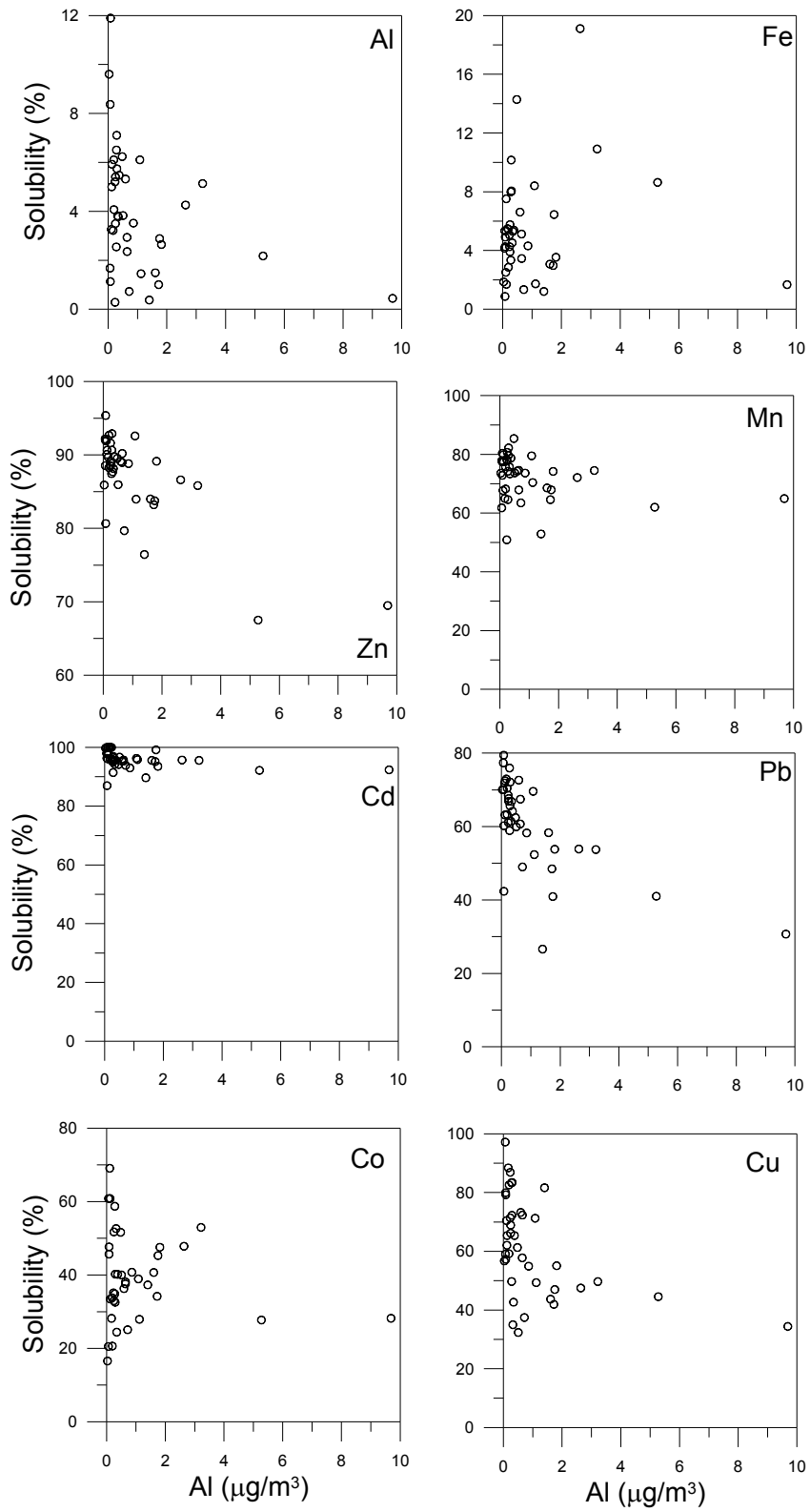


Fig. 3-3-8. Percent solubilities of atmospheric metals relative to dust concentration for aerosols collected at the Ulleung Island.

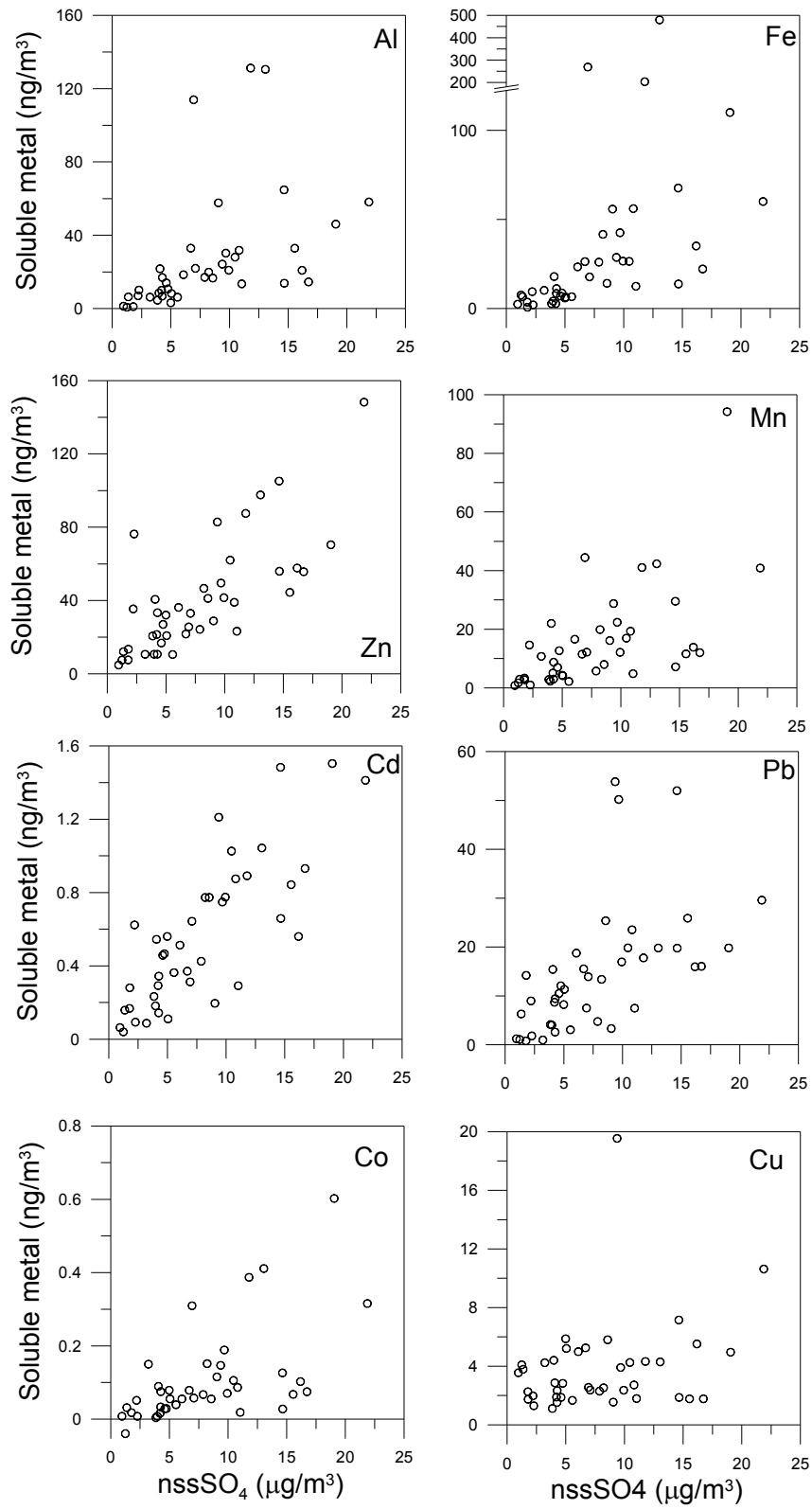


Fig. 3-3-9. Soluble metal concentrations over nssSO₄ concentration in the atmosphere over the Ulleung Island.

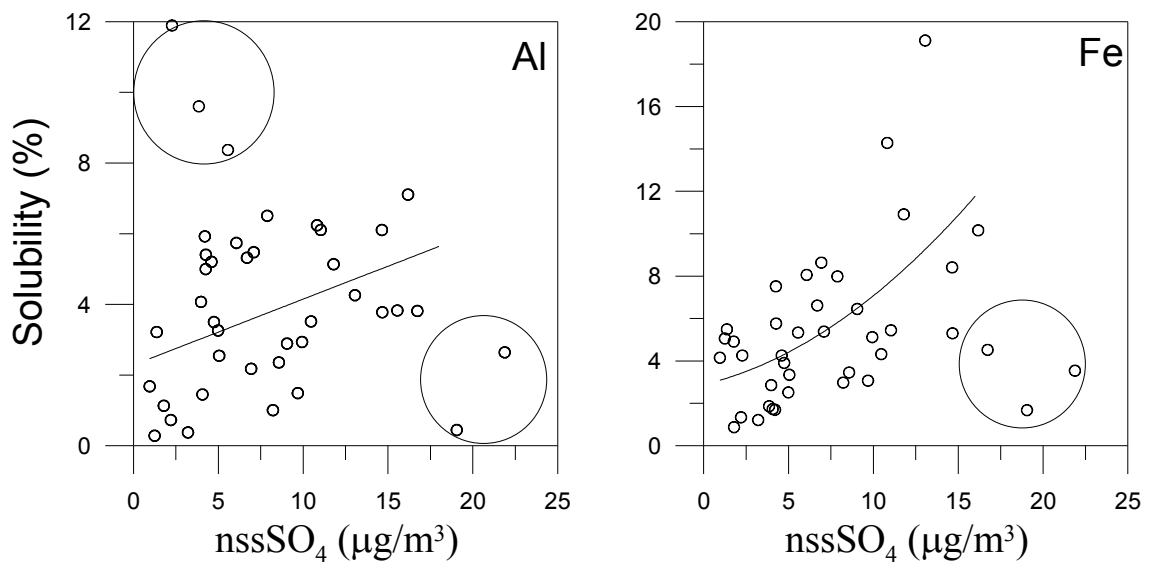


Fig. 3-3-10. Percent solubilities of Al and Fe vs. the concentration of nssSO₄.

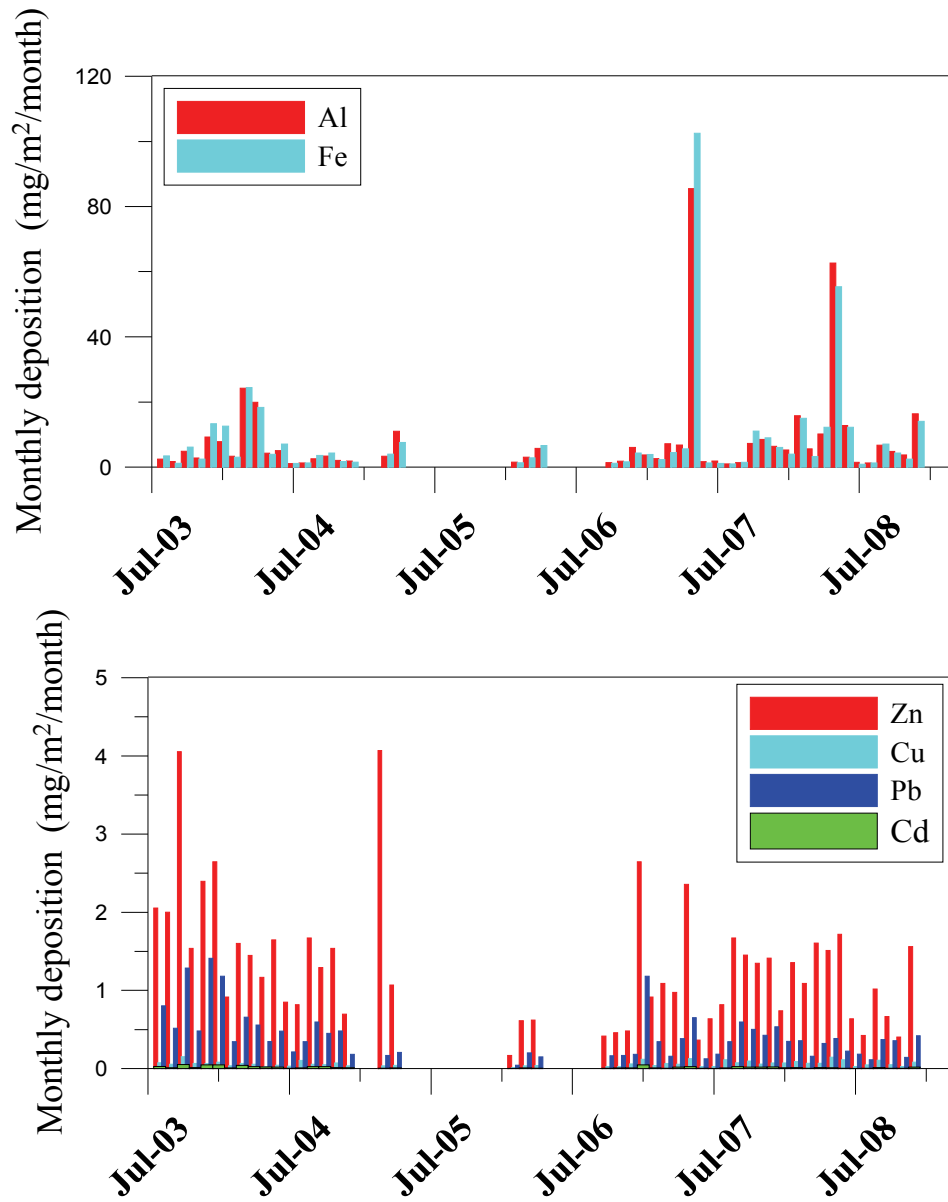


Fig. 3-3-11. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Backryung Island.

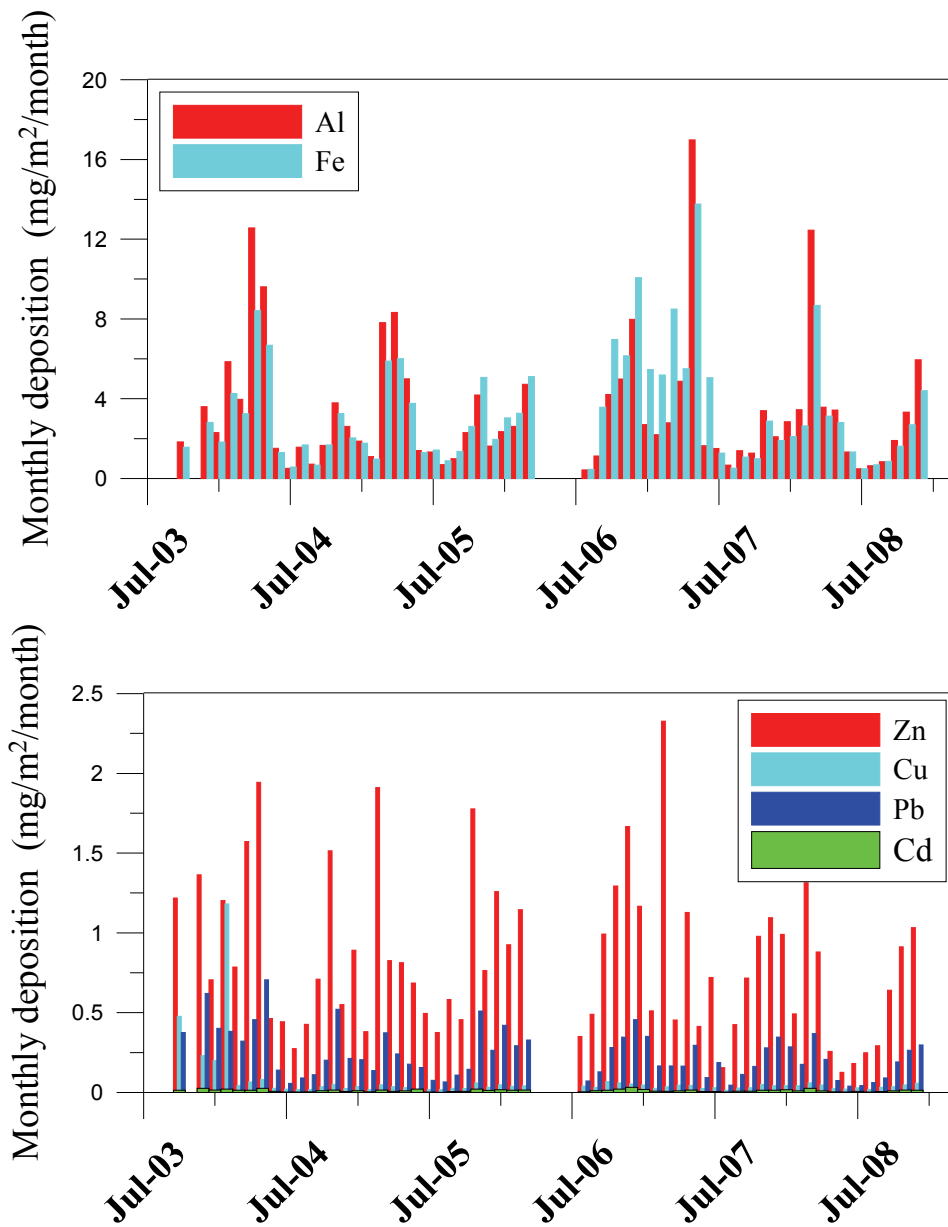


Fig. 3-3-12. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Jeju Island.

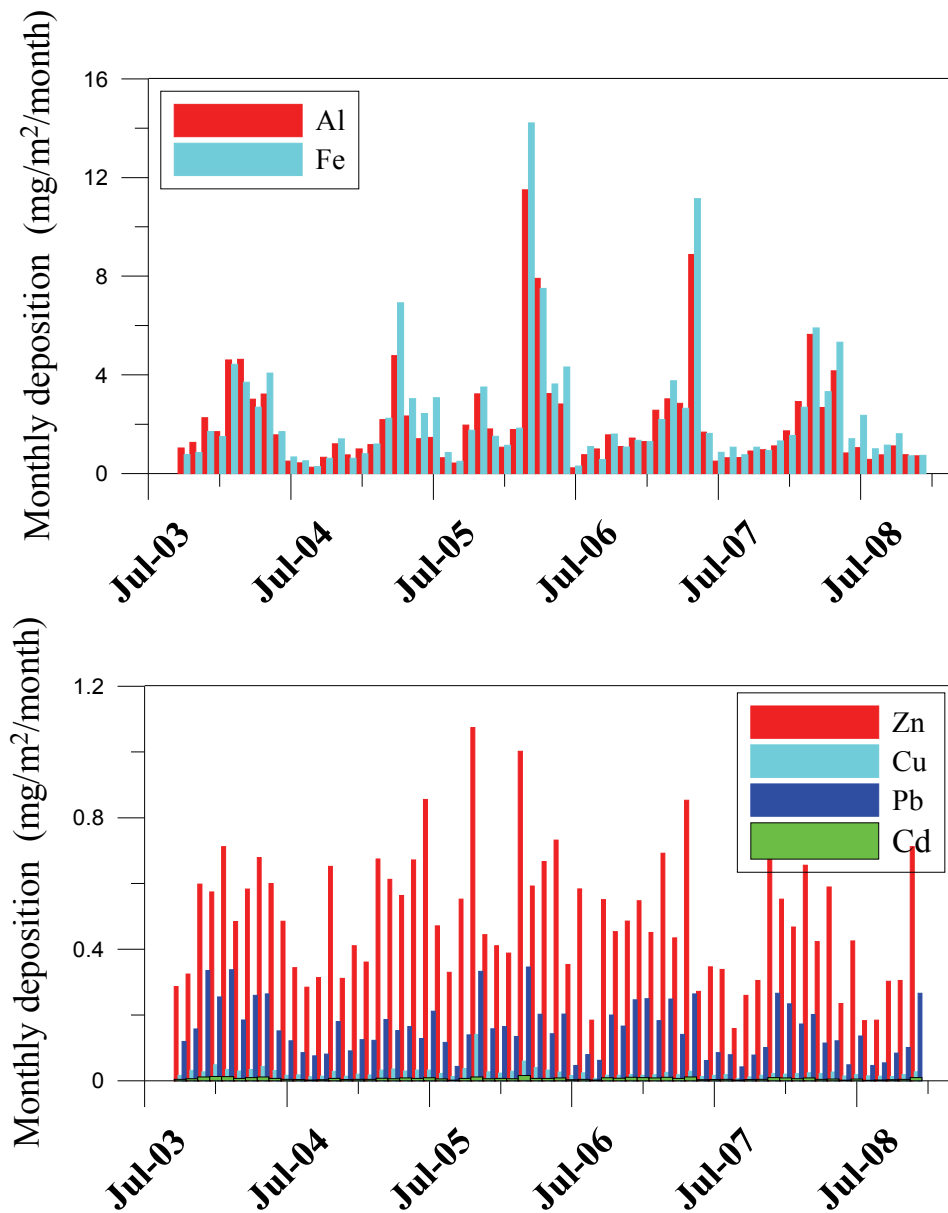


Fig. 3-3-13. Monthly dissolved metal deposition fluxes from the atmosphere in the Ulleung Island.

Table 3-3-1. Comparison of element concentrations (geometric mean) in aerosols determined in this study with those estimated in previous study.

Element	Ulleung Island	
Al ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.47	0.52
Co (ng m^{-3})	0.18	0.20
Cu (ng m^{-3})	1.91	6.37
Ni (ng m^{-3})	1.04	1.31
Pb (ng m^{-3})	11.59	19.4
Zn (ng m^{-3})	27.82	40.2

* Kang et al. (2009); February 2002~April 2003.

Table 3-3-2. Statistical summary of element concentrations in aerosols observed from October 2003 to October 2008 at Ulleung Island in the East Sea.

Element	Mean		S.D.	Range	N
	Arithmetic	Geometric			
Al ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.84	0.47	1.16	0.01–9.69	332
Fe ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.63	0.39	0.75	0.02–6.08	332
nss-K ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.49	0.36	0.45	0.04–3.66	332
nss-Ca ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.59	0.37	0.68	0.00*–4.57	326
nss-Mg ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.19	0.11	0.26	0.00*–2.20	332
nss-S ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.01	1.57	1.52	0.22–10.94	332
As (ng m^{-3})	2.97	1.82	3.17	0.03–3–34.22	330
Cd (ng m^{-3})	0.51	0.34	0.42	0.01–2.70	324
Co (ng m^{-3})	0.30	0.18	0.37	0.01–2.92	334
Cu (ng m^{-3})	2.79	1.91	3.42	0.02–53.34	334
Li (ng m^{-3})	1.10	0.84	0.86	0.06–6.50	331
Mn (ng m^{-3})	18.19	11.65	17.43	0.20–115.95	331
Mo (ng m^{-3})	0.49	0.37	0.34	0.03–3–1.95	334
Ni (ng m^{-3})	1.42	1.04	1.10	0.06–7.15	269
Pb (ng m^{-3})	18.23	11.59	16.63	0.16–106.44	334
Sn (ng m^{-3})	0.88	0.60	1.20	0.01–17.21	325
Sr (ng m^{-3})	5.40	4.07	4.67	0.65–38.07	333
Ti (ng m^{-3})	53.59	28.28	75.67	0.63–3–586.83	333
V (ng m^{-3})	2.09	1.38	2.07	0.07–13.84	324
Zn (ng m^{-3})	40.29	27.82	38.29	1.46–475.16	334

* The calculated value is negative, indicating that the non-sea salt contribution is insignificant.

Table 3-3-3. Correlation matrix for atmospheric metal concentrations in the Ulleung Island.

	Al	V	Mn	nss-K	Sr	Ni	Cu	As	Zn	Pb	Cd	nss-S
(b) Summer												
Al	1											
V	0.32	1										
Mn	0.79	0.58	1									
nss-K	0.74	0.39	0.82	1								
Sr	0.22	0.23	0.36	0.55	1							
Ni	0.23	0.56	0.51	0.29	0.23	1						
Cu	0.52	0.58	0.82	0.66	0.28	0.65	1					
As	0.63	0.27	0.53	0.59	0.20	0.22	0.41	1				
Zn	0.58	0.57	0.85	0.79	0.23	0.64	0.92	0.51	1			
Pb	0.69	0.48	0.81	0.85	0.25	0.43	0.77	0.74	0.91	1		
Cd	0.56	0.52	0.80	0.77	0.41	0.53	0.88	0.55	0.94	0.91	1	
nss-S	0.57	0.60	0.80	0.76	0.27	0.53	0.75	0.50	0.85	0.84	0.76	1

	Al	V	Mn	nss-K	Sr	Ni	Cu	As	Zn	Pb	Cd	nss-S
(b) Summer												
Al	1											
V	0.32	1										
Mn	0.79	0.58	1									
nss-K	0.74	0.39	0.82	1								
Sr	0.22	0.23	0.36	0.55	1							
Ni	0.23	0.56	0.51	0.29	0.23	1						
Cu	0.52	0.58	0.82	0.66	0.28	0.65	1					
As	0.63	0.27	0.53	0.59	0.20	0.22	0.41	1				
Zn	0.58	0.57	0.85	0.79	0.23	0.64	0.92	0.51	1			
Pb	0.69	0.48	0.81	0.85	0.25	0.43	0.77	0.74	0.91	1		
Cd	0.56	0.52	0.80	0.77	0.41	0.53	0.88	0.55	0.94	0.91	1	
nss-S	0.57	0.60	0.80	0.76	0.27	0.53	0.75	0.50	0.85	0.84	0.76	1

Bold numbers show strong correlation coefficient.

Table 3-3-3. (continued).

	Al	V	Mn	nss-K	Sr	Ni	Cu	As	Zn	Pb	Cd	nss-S
(c) Autumn												
Al	1											
V	0.76	1										
Mn	0.87	0.73	1									
nss-K	0.91	0.81	0.93	1								
Sr	0.87	0.69	0.84	0.90	1							
Ni	0.72	0.71	0.83	0.83	0.74	1						
Cu	0.32	0.28	0.49	0.55	0.44	0.46	1					
As	0.61	0.45	0.70	0.68	0.67	0.72	0.37	1				
Zn	0.32	0.24	0.44	0.41	0.31	0.30	0.27	0.34	1			
Pb	0.45	0.54	0.69	0.72	0.58	0.64	0.85	0.58	0.38	1		
Cd	0.62	0.72	0.80	0.83	0.67	0.74	0.56	0.66	0.39	0.87	1	
nss-S	0.27	0.61	0.50	0.53	0.36	0.64	0.34	0.49	0.25	0.68	0.74	1
(d) Winter												
Al	1											
V	0.70	1										
Mn	0.84	0.72	1									
nss-K	0.90	0.78	0.96	1								
Sr	0.93	0.65	0.89	0.92	1							
Ni	0.58	0.64	0.67	0.67	0.65	1						
Cu	0.47	0.48	0.67	0.65	0.60	0.89	1					
As	0.05	0.17	0.05	0.09	0.01	0.01	0.04	1				
Zn	0.53	0.64	0.82	0.79	0.59	0.61	0.70	0.15	1			
Pb	0.57	0.61	0.83	0.80	0.61	0.59	0.67	0.20	0.97	1		
Cd	0.51	0.61	0.77	0.74	0.57	0.68	0.78	0.15	0.95	0.94	1	
nss-S	0.44	0.59	0.73	0.73	0.49	0.55	0.61	0.13	0.88	0.87	0.85	1

Bold numbers show strong correlation coefficient.

Table 3-3-4. Comparison of atmospheric soluble Fe inputs and primary production for the Ulleung Basin.

Annual rate of primary production integrated over the euphotic zone (mol C/ m ² /yr)	15.94±12.2	(Kim et al, 2010)
Annual rate of carbon export from the euphotic zone (mol C/m ² /yr)	4.37±3.03	(Kim et al., 2010)
Assuming a C/Fe ratio for primary production	10 ⁴ -10 ⁵	(Martin, 1990)
Fe requirement for primary production (mmol/m ² /yr)	0.16-1.59	
Fe requirement for export production (mmol/m ² /yr)	0.044-0.44	
Atmospheric Fe input in the Ulleung basin (mmol/m ² /yr)	0.39 - 0.61	
Atmospheric Fe input in the South Sea (mmol/m ² /yr)	0.55-0.93	
Atmospheric Fe input in the Yellow Sea (mmol/m ² /yr)	1.48-2.68	



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제4절 오염물질 분포 및 특성

제4절 오염물질 분포 및 특성

1. 서론

본 연구에서는 대표적인 장거리이동오염물질 중 하나인 다환방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)를 이용하여 황사 및 황사시 동반이동하는 오염물질을 연구하고자 한다.

연소기원과 유류기원을 가진 PAHs는 인간 활동에 의해 만들어진 것이다. 연소기원 PAHs는 굴뚝산업과 자동차 배기가스가 주요 오염원이다. 유류기원 PAHs는 해수로 유류오염 사고 및 고의적인 유류투기가 원인이 된다. PAHs는 고유한 성상을 가지고 있어서 오염원을 추적할 수 있다. 따라서 대기를 통해서 유입되는 PAHs에 대해서는 각종 인덱스 및 통계치리로 산정할 수 있고, 유지문법이 개발됨으로서 해양 유류오염은 오염원을 판별할 수 있을 뿐만 아니라 오염원이 미치는 기여도까지도 파악할 수 있다. 황사에 흡착 혹은 동반 이동하는 PAHs는 총량 및 조성에 따른 오염원 판별이 필요하다.

본 연구에서는 미국 EPA에서 권장하는 16종의 PAHs 뿐만 아니라 알칼화된 PAHs까지 포함하여 총 24종의 PAHs를 분석하였다. 24종의 PAHs를 이용하여 기존에 이용되던 각종 지수 뿐만 아니라 유지문법에서 사용되는 기법까지 이용하여 오염원에 대한 정보를 제공한다.

2. 재료 및 방법

가. 분석준비는 실험에 사용되는 초자기구, 유기용매, 흡착제, 표준물질 등은 다음과 같은 방법으로 세척, 정제 및 준비하여 사용한다. 실험에 사용되는 모든 초자기구는 세제로 깨끗이 세척하고 증류수로 잘 헹군 후에 건조기에서 건조시킨다. 알루미늄 호일로 입구를 밀봉한 후에 450 °C에서 4시간이상 태워서 사용한다. 건조된 초자기구를 디클로로메탄으로 세척한 알루미늄 호일로 입구를 밀봉한 후에 청결한 장소에 보관했다가 사용하기 전에 고순도 디클로로메탄으로 닦아서 사용한다. 유기용매로서 표준물질의 준비, 칼럼 크로마토그래피, 시료병과 실험에 사용되는 기구의 세척 등 실험에 사용된 모든 용매는 미국 Burdick & Jackson사의 잔류농약 분석용 용매를 사용하는데 사용하기 전에 약 300배 정도 농축을 하여 기체 크로마토그래프로 순도를 확인한 후에 사용한다. 흡착제 및 기타 시약은 7단계를 거쳐서 처리한다.

① 알루미늄: 약 150 메쉬의 중성 알루미늄을 450 °C에서 5 시간 동안 건조시킨 후 120 °C에서 보관하고 사용직전에 상온으로 식힌다. 상온의 알루미늄에 1%의 증류수를 첨가한 후에 완전히 섞어서 사용한다.

② 실리카겔: 100~200 메쉬의 실리카겔을 450 °C에서 5시간 동안 건조시킨 후 180 °C에서 보관하고 사용직전에 상온으로 식힌다. 상온의 실리카겔에 5%의 물을 첨가한 후에 완전히 섞어서 사용한다.

③ 무수황산나트륨: 450 °C에서 5시간 동안 건조시킨 후 120 °C에서 보관하고 사용직전에 상온으로 식혀서 사용한다.

④ 모래: 왕수에 하룻밤 동안 담가둔 후 증류수로 3 회 세척하고 메탄올과 디클로로메탄으로 차례로 세척한 후 건조시킨다. 450 °C에서 4 시간 동안 태운 후 사용한다.

⑤ 구리: 10~40 메쉬의 구리를 사용하기 1시간 전에 염산에 담가 5 분간 유리막대로 저으면서 활성화시킨 후 메탄올로 2회 세척하고 디클로로메탄으로 3회 세척한다. 구리가 공기와 접촉하지 않도록 디클로로메탄에 담가두고 사용한다.

⑥ 테플론 비등석 (boiling chip): 10~40 메쉬의 것을 속실렛 추출기에서 디클로로메탄으로 추출하여 정제한 후 사용한다.

⑦ 유리섬유: 1 l 용량의 경질 유리 비이커에 매트형 유리섬유를 넣고 450 °C에서 4시간 동안 태운 것을 사용한다.

표준물질과 첨가시약에 있어서 분석에 소요된 표준물질은 NIST (미국), UltraScientific (미국), Supelco (미국)에서 구입하여 혼합 및 희석하여 사용하고 SRM (Standard Reference Material)은 NIST와 NRC (캐나다)에서 구입하여 사용한다. 내부 표준시약은 나프탈렌-d8, 아세나프렌-d10, 페난스렌-d10, 크리센-d12, 그리고 페릴렌-d12를 10 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 농도로 노말헥산에 녹여 회수율 검정을 위한 내부 표준물질로 사용한다. 터페닐-d14 (Terphenyl-d14)용액은 터페닐-d14를 10 $\text{ng}/\mu\text{l}$ 농도로 노말 헥산에 녹여 사용하며 기체크로마토그래프 내부 표준시약으로 쓴다. 검정시약은 표준물질 (순도 95% 이상)을 헥산에 10, 100, 250, 500, 1000 $\text{ng}/\mu\text{l}$ 의 농도로 만들어 검정에 사용한다.

나. 유리섬유필터 분석방법

분진추출 및 추출액의 사전 정제 및 농축에 있어서 유리섬유필터 분석방법으로는 먼저 추출한 후 추출액의 사전정제 및 농축하였다. 황사분진을 추출하기 위하여 무게측정이 끝난 유

리섬유필터를 세척된 가위로 0.5×0.5 cm 크기로 잘라서 유리팁블에 넣어준 다음 무수황산나트륨 50 g을 첨가하여 잔여수분을 제거한다. 팁블내부에 내부 표준용액인 나프탈렌-d8, 아세나프텐-d10, 페난스텐-d10, 크리센-d12, 페릴렌-d12 혼합액을 30 μ l를 넣어준 다음 한 조의 추출 준비가 끝나면 모래 중탕의 온도를 속실렛 추출기의 1회 용매 순환 속도가 8~10분이 되도록 맞추고 6시간 이상 추출을 한다. 추출이 끝나면 추출액을 회전식 진공농축기를 이용해 1~2 μ l로 농축을 한 후 노말 헥산을 이용하여 용매치환을 해준다.

추출액의 사전 정제 및 농축을 위하여 유리섬유를 칼럼에 넣은 후 메틸렌클로라이드로 채운다. 1 cm 높이로 무수황산나트륨을 채운 후 10 g의 알루미늄과 20 g 실리카겔을 현탁액 상태로 칼럼에 넣어준다. 무수황산나트륨을 0.5 cm 높이가 되게 넣어준 다음 칼럼내의 용매를 빼내고, 농축된 시료를 유리피펫으로 옮겨 담는다. 메틸렌클로라이드 100 μ l을 흘려서 정제액을 125 μ l 플라스크에 받아낸다. 분취액을 회전식 진공농축기로 농축한 다음 8 μ l 바이알에 옮겨 담은 다음 질소가스로 1 μ l까지 농축한다. 농축액을 HPLC를 이용하여 2차 정제한다. 정제액을 질소가스를 이용하여 500 μ l로 농축한 후 30 μ l의 기체크로마토그래프 내부 표준용액을 첨가하고 와류혼합기로 수조간 섞어준 후에 0.5 μ l 바이알에 농축액을 옮기고 뚜껑을 한 후에 GC-MSD로 분석하기 전까지 냉장고에 보관한다.

GC-MSD를 이용한 기기분석은 농축액 2 μ l를 자동시료주입기를 이용하여 기체크로마토그래프에 주입한다. 얻어진 크로마토그램에서 각각의 다환 방향족탄화수소에 대하여 검정용 표준용액의 머무름 시간 (retention time)을 기록한다. 검정용 표준용액의 머무름 시간과 시료중 각 피크의 머무름 시간을 비교하여 성분을 확인한다. 크로마토그램에서 얻은 각 피크의 면적과 각 성분의 농도별 검정관계식을 이용하여 시료중의 농도를 계산한다.

다. PUF 분석

일체형 팁블-PUF를 대용량 속실렛 장치에 장착한 후 팁블 내부에 내부 표준용액인 나프탈렌-d8, 아세나프텐-d10, 페난스텐-d10, 크리센-d12, 페릴렌-d12 혼합액을 50 μ l를 넣어준다. 한 조의 추출 준비가 끝나면 가열기의 온도를 속실렛 추출기의 1회 용매 순환 속도가 8~10분이 되도록 맞추고 6시간 이상 추출을 한다. 추출이 끝나면 추출액을 회전식 진공농축기를 이용해 1~2 μ l로 농축을 했다. 정제 및 기기분석과정은 유리섬유필터와 같은 과정을 거쳤다.

라. 팀블 일체형 PUF (polyurethane Foam)

증기상 시료를 분석하기 위하여 PUF사용시 주의점은 전처리, 보관, 시료채취 그리고 추출 전 과정에서 발생할 수 있는 오염이다. 이 문제의 해결을 위해 팀블 일체형 PUF를 제작하였으며, 각 단계에서 발생할 수 있는 오염문제 및 시료채취 수행성을 검증하였다. 팀블 일체형 PUF는 고강도 pyrex 유리로 팀블을 제작하여 PUF를 충전 하였다. 현재 판매되는 PUF는 전혀 처리되지 않은 상태로 판매되기 때문에 전처리를 통해 오염물질들을 제거해야한다. 전처리 과정은 먼저 증류수로 세척한 후, 아세톤, 디클로로메탄, 헥산의 순으로 대용량 속실렛 추출기에서 추출한다. 추출이 끝난 PUF는 진공오븐에서 건조하며 최종적으로 고순도 질소로 충전시킨다. 일련의 과정이 끝난 PUF는 오염이 되지 않게 보관한다. 최종적으로 팀블 일체형 PUF는 현장검증을 통해 수행성이 평가되어야한다. 투과실험 (breakthrough test)는 가장 필수적인 증기상 포집을 위한 PUF 테스트이다. 팀블 일체형 PUF를 장착한 후 아래에 처리된 PUF를 재장착함으로써 위에서 포집되지 않은 증기상을 아래에서 재 포집하여 포집 수행성을 테스트하는 것이다. 팀블 일체형 PUF는 다른 논문에서 보고된 것 이상의 포집수행성을 보였다. 총 PAHs는 10% 미만이 투과되었으며, 저분자량 PAHs중 일부가 투과되었고, 고분자량 PAHs에서는 극소량만이 투과되었다.

3. 결과 및 토의

가. 백령도 관측정점

백령도에서는 대용량 대기시료채취기의 평균 유속은 500 L/min 이었으며, 총유량은 평균적으로 718 m³이었다. 총입자의 농도는 0.012~0.169 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위에 평균 0.068 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 비황사기에는 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만 수준이었고 황사기에는 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상 수준이었다 (Fig. 3-4-1). 24종 PAHs의 합은 0.17~9.87 ng/m³ 범위에 평균 2.095 ng/m³ 농도수준이었다. 입자의 농도보다는 계절적인 요인이 총 PAHs의 농도분포에 주된 영향을 미쳤다. 2006년 2월 1일에 가장 높은 농도를 그리고 2006년 6월 5일에 가장 낮은 농도를 나타냈다.

입자농도의 계절적인 평균값은 동계와 춘계에 다른 계절에 비해 상대적으로 높아진 경향을 나타냈다. 하계와 추계의 경우 평균적으로 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 내외 수준이었고, 동계와 춘계의 경우 2005~2006년 동계를 제외하고 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 내외 수준이었다. 특히 이번조사에서는 1월과 2월

에 부유입자의 농도가 낮은 수준이었다.

총 PAHs의 계절적인 변화는 2003년 동계에 가장 높은 농도인 10.6 ng/m³를 2003년 하계에 가장 낮은 농도인 0.45 ng/m³를 나타냈다. 2004년 동계와 2005년 동계에는 2003년에 비해 낮은 수준인 5 ng/m³ 수준이었다. 2005년 춘계의 경우 다른 조사년도와 달리 동계와 유사한 농도 수준까지 검출되었다. 2006년 조사에서는 2004~2005년과 유사한 수준의 계절적인 평균 값을 나타냈다. 입자의 양으로 표준화를 하면 경향성이 더욱 뚜렷하게 나타난다. 총 PAHs의 농도는 조사년도와 상관없이 동계에 높은 수준으로 검출되었다. 평균적으로 동계에는 100 µg/g 이상의 오염도를 보였으며, 나머지 계절에는 대부분 50 µg/g 미만 수준이었다. 특히 하계의 경우 2003년에는 6.8 µg/g 수준의 낮은 농도를 보이기도 했다. 동계만 비교했을 때, 체적당 가장 낮은 농도수준을 보였던 2006년에, 입자의 양으로 표준화하면 가장 높은 농도를 보였다.

입자의 양과 총 PAHs의 농도사이에는 상관성이 없었다. 이는 입자의 양보다는 입자 자체의 특성이 PAHs의 농도에 더 큰 영향을 미치고 있음을 지시한다.

분석대상 24종 PAHs가 대부분의 정점에서 모두 검출되었으며 계절별로 뚜렷한 특성을 보인다. 동계와 춘계의 경우 플루오란센과 피렌이 가장 높은 비율로 검출되었으며, 그 뒤를 이어 벤조[a]안트라센과 크리센의 비율이 높다. 그러나 하계의 경우 저분자량이 상대적으로 높게 검출되었으며, 페난스렌, 플루오란센, 피렌의 비율이 다른 계절에 비해 낮다. 이는 하계와 동계, 춘계 사이에 유입되는 PAHs의 오염원에 차이가 있음을 보여준다.

중국 대도시 및 서울에서 조사된 결과와 백령도의 결과를 비교하였다. 중국 대도시의 경우 동계에 100 ng/m³ 이상 검출된 도시가 60% 이상이었으며, 광저우, 충칭, 시안, 텐진에서는 최고 900 ng/m³ 이상 검출되기도 했다. 하계에는 전반적으로 동계에 비해 10배정도씩 낮은 농도를 나타냈지만, 충칭과 시안의 경우 하계에도 100 ng/m³ 이상으로 높은 수준의 오염도를 보였다. 우리나라 서울에서는 극히 제한적인 조사만 진행되어, 동계에 100 ng/m³ 수준의 오염도를 보인다고 보고된 바 있다. 중국에서는 동계에 난방연료로 석탄을 주로 사용하므로 이에 의한 영향이 큰 것으로 보고되고 있다. PAH 오염원 판별지수 (indeno[1,2,3-cd]pyrene / indeno[1,2,3-cd]pyrene + benzo[ghi]perylene)를 이용한 오염원 비교결과 백령도에서 관측된 결과는 석탄의 연소에 의한 영향이 우세한 것으로 나타났다. 국내에서는 난방연료로 석탄을 거의 사용하지 않으며 이는 백령도도 유사한 상황이다. 그러나 동계에 나타난 이러한 오염특성은 중국 측에서 난방연료의 연소에 의해 발생한 PAHs가 동계에 우세한 풍향에 따라 백령도로 유입되는 것으로 해석할 수 있다. 가장 높은 농도를 보인 동계에 실시된 역궤적분석결과

백령도로 유입된 대기는 중국의 대도시들을 직접 거치는 것으로 나타났다. 그러나 황사기에는 중국의 대도시보다는 북방에 있는 도시를 통과하는 경로를 따르는 것으로 나타났다. 이는 백령도에서 검출되는 PAHs가 유입되는 대기의 경로에 의해 주로 영향을 받고 있음을 명확히 보여준다. 편서풍이 우세한 동계에는 주로 중국에서 발생된 오염원에 의해 영향을 받지만 다른 계절에는 우세한 풍향에 따라 오염의 정도와 지속정도가 달라지는 것으로 추론할 수 있다.

나. 제주도 관측정점

제주도에서는 2006년 1월부터 2006년 8월까지 채취된 시료의 분석이 완료되었다 (Fig. 3-4-2). 대용량 대기시료채취기의 평균 유속은 800 L/min 이었으며, 총유량은 평균 3658 m³이었다. 총입자의 농도는 0.084~0.122 μg/m³ 범위에 평균 0.050 μg/m³ 이었다. 24종 PAHs의 합은 0.020~5.17 ng/m³ 범위에 평균 1.04 ng/m³ 농도수준이었다. 가장 높은 농도를 보인 시기는 2006년 3월 16일이었으며, 가장 낮은 농도를 보인 시기는 2006년 7월 16일이었다.

연도별 비교에 의하면 입자농도의 계절적인 평균값은 2003년의 경우 추계와 동계에 다른 계절에 비해 상대적으로 높아진 경향을 나타냈지만 2004년의 경우 동계에 높은 경향을 나타냈다. 그러나 2005년과 2006년의 경우 춘계에 다른 계절에 비해 높아져, 제주도의 경우 백령도와 다른 경향을 나타냈다.

총 PAHs 농도의 계절적인 평균값은 동계가 다른 계절에 비해 높아지는 경향을 뚜렷이 나타냈다. 2003년 동계에 6.28 ng/m³ 으로 가장 높은 농도를 보였고, 2004년과 2005년에는 각각 1.36, 1.98 ng/m³ 으로 상대적으로 낮은 농도수준을 나타냈다. 연도별로 2003년 추계부터 2004년 춘계가 다른 조사년도에 비해 높은 수준의 오염도를 보였다. 입자의 농도보다는 계절적인 요인이 총 PAHs의 농도분포에 주된 영향을 미쳤다. 입자의 양으로 표준화를 하여 계절적 및 월별 변화를 조사하였다. 입자의 양과 무관하게 총 PAHs의 농도는 동계에 높은 수준으로 검출되었지만 전반적인 농도수준은 백령도에 비해 낮았다. 계절별 평균적인 PAHs의 농도수준은 1.38~38.2 μg/g 범위를 나타냈다. 동계에 다른 계절에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타냈으며, 2003년 동계에 76.0 μg/g으로 가장 높았다.

다. 울릉도 관측정점

울릉도에서는 2006년 1월부터 2006년 8월까지 채취된 시료의 분석이 완료되었다 (Fig.

3-4-3). 대용량 대기시료채취기의 평균 유속은 500 L/min 이었으며, 총유량은 평균 2163 m³이었다. 총입자의 농도는 0.007~0.227 µg/m³ 범위에 평균 0.053 µg/m³ 이었다. 이례적으로 5월에 가장 높은 농도를 보였으며, 동계와 춘계에 0.05 µg/g 내외수준 그리고 다른 계절에 0.02 µg/g 수준의 농도를 보였다. 24종 PAHs의 합은 0.027~2.85 ng/m³ 범위에 평균 0.91 ng/m³ 농도수준이었다. 가장 높은 농도를 보인 시기는 2006년 3월 4일이었으며, 가장 낮은 농도를 보인 시기는 2006년 8월 18일이었다.

입자농도의 계절적인 평균값은 다른 해양 정점과 다른 경향을 보였다. 2003년과 2004년의 경우 계절적인 변이가 크게 없었지만, 2006년에는 1, 2월에 낮고, 춘계에 높아지는 경향을 보였다. 총 PAHs 농도의 계절적인 평균값은 전반적으로 동계에 가장 높았고, 그 뒤를 이어 춘계에 높은 경향을 보였다. 2003년 동계와 2004년 춘계에 다른 조사연도보다 높은 오염도를 나타냈다. 이번조사에서도 1월과 2월 평균값은 1.74 ng/m³, 춘계 1.31 ng/m³으로 다른 조사연도와 유사한 경향을 나타냈다. 입자의 양으로 표준화를 하여 계절적 및 월별 변화를 조사하였다. 입자의 양과 무관하게 총 PAHs의 농도는 동계에 높은 수준으로 검출되었지만 전반적인 농도수준은 제주도와 유사한 수준이었다. 총 PAHs의 평균적인 농도수준은 5.05~67.2 µg/g 범위였다. 체적기준과 다르게 입자의 양으로 표준화한 농도는 다른 해양 정점보다 계절적인 변이가 뚜렷하게 나타났다. 동계의 경우 2004년, 2005년 모두 45 µg/g 이상 수준이었고, 춘계가 20 µg/g, 그리고 다른 계절의 경우 2003년 추계를 제외하고 10 µg/g 미만이었다. 2006년 1월과 2월에 조사에서 가장 높은 농도를 보였다.

해양고정정점별로 비교를 하였을 때 전반적으로 백령도에서 다른 정점에 비해 높은 수준의 TSP 농도를 보였다. 특히 2004/2005 동계의 경우 백령도에서 다른 정점들에 비해 뚜렷이 증가된 농도를 나타냈다. 총 PAHs의 농도는 계절적인 변이가 TSP에 비해 더욱 뚜렷한 경향을 보였으며 TSP와 유사하게 전반적으로 백령도에서 다른 정점들에 비해 높은 농도를 나타냈다.

라. 황사시기 집중관측

황사시기에 해양고정정점에서 입자상 및 증기상 PAHs를 집중 관측하였다. 2006년 4월 14일에서 21일까지 백령도에서 시료를 채취하였으며, 입자상의 경우 다른 시기와 마찬가지로 유리섬유 필터를 사용하였고, 증기상의 경우 PUF (polyurethane foam)을 사용하였다. 이 시기에 관측된 대기 중 TSP의 농도는 92.0~1100 µg/m³ 범위에 평균 286 µg/m³ 으로, 비황사기에 비해서 TSP의 농도가 높았다. 특히 4월 18~19일 시기에 다른 관측시기에 비해 높은 농도

를 나타냈다. 입자상 PAHs는 2.53~8.60 ng/m³ 범위에 평균농도 4.96 ng/m³으로 관측되었다. 4월 14~15일 관측치가 가장 높았으며 4월 18~19 2일이 가장 낮은 값을 나타냈다. 해양고정점에서 다른 시기에 관측된 것과 같이 먼지의 농도와 입자상 PAHs는 서로 다른 관측시기에 최고, 최저 농도를 나타내, 서로 상관성을 보이지 않았다. 증기상 PAHs는 2.69~8.39 ng/m³ 범위에 평균농도 5.41 ng/m³ 수준으로 검출되었다. 4월 20~21일 관측치가 가장 높았으며 4월 14~15일이 가장 낮은 값을 나타냈다.

황사시기에 백령도 인근 해상에서 대용량 해수시료채취기를 이용하여 입자상 PAHs를 집중 관측하였다. 해수내 PAHs는 대기와 달리 저분자량 특히, 나프탈렌 계열이 주변 오염원에 쉽게 영향을 받아서, 총 PAHs의 농도산정시에는 제외하고 계산하였다. 그래서 해수내 총 PAHs의 농도는 아세나프틸렌에서 벤조[ghi]페릴렌 까지만 고려하였다. 시료채취는 4월 15일에서 4월 21일에 걸쳐 실시되었다. 해양의 특성상 해상으로 침적된 부유입자와 대기 중 먼지 입자 사이에는 상관성을 찾을 수 없었다. 입자상 PAHs는 5.50~9.99 ng/L 범위에 평균농도 7.71 ng/L로 검출되었다. 4월 18일 오전에 채취된 시료에서 가장 높은 농도를 나타냈고, 4월 15일 시료에서 가장 낮은 값을 보였다.

마. 해양-대기 상호작용을 통한 해양유입량 산정

건식침적량 뿐만 아니라 가스교환을 통한 유출입량 산정을 위해 대기내 입자상 및 증기상 PAHs, 그리고 해수내 입자상 및 용존상 PAHs 자료가 모두 측정된 자료를 활용하였다. 비행사기 자료의 경우 2005년 10월 황해 선상자료를 이용하였으며, 황사기 자료는 2005년 4월에 측정된 자료를 이용하였다. 각종 계수와 입력 값은 기타 논문에서 제시된 값들을 이용하였다. 본 연구에서는 모든 계수가 확인 가능한 플루오렌, 플루오란센, 피렌, 크리센 그리고 벤조[a]피렌에 대해서만 고려하였다. 건식침적의 경우 입자의 크기에 따른 입자침적속도가 중요한 요인이다. 여기서는 049±0.23 cm/s를 사용하였다.

비황사기에는 5종 PAHs의 침적률이 131 ng/m² day이었으나, 황사기에는 673 ng/m² day로 황사기에 5배 이상 증가한 값을 보였다 (Fig. 3-4-4). 대상화합물들의 침적률은 개별화합물들의 대기 중 농도와 같은 경향을 보였다. 대기 중 낮은 농도 수준이었던 플루오렌의 경우 대상화합물 중 가장 낮은 침적률을 보였으며 1.83 ng/m² day 수준에서 10.2 ng/m² day로 증가하였다. 대기 중에서 높은 농도를 나타냈던 플루오란센이 가장 높은 침적률을 보였으며 황사기에는 224 ng/m² day 증가하였다. 비황사기와 황사기의 증가율은 대부분의 화합물이

5배 수준이었던 반면, 벤조[a]피렌의 경우 $9.94 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 에서 $87.2 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 까지 증가하여 8.8배 증가한 수치를 보였다.

증기상 교환율은 다양한 변수의 영향을 받는다. 먼저 개별 화합물마다 이송계수, 헨리상수가 다르기 때문에 개별화합물에 대한 정보가 필수적이다. 그리고 대기내 증기상의 농도뿐만 아니라 해수내 용존상의 농도까지도 측정이 되어야하므로 극히 제한적인 수준에서만 자료가 산출될 수밖에 없다.

증기상 교환율은 건식침적율에 비해 뚜렷한 차이를 나타낸다 (Fig. 3-4-5). 우선 화합물의 종류에 따라 이송계수와 헨리상수의 차이가 크기 때문에 저분자량 PAHs의 경우 교환의 방향이 해양에서 대기이며, 고분자량의 경우 대기에서 해양으로 움직인다. 저분자량 중 플루오렌은 비황사기에 $39.9 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 그리고 황사기에 $538 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 으로 약 13배 이상 증가된 경향을 보였다. 나머지 화합물의 경우 모두 대기에서 해양으로 이송되었다. 플루오란센, 피렌은 비황사기에 각각 $140 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$, $125 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 였으나 황사기에 $52.7 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$, $33.8 \text{ ng/m}^2 \text{ day}$ 로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 크리센, 벤조[a]피렌은 기여도는 미약하지만 각각 2배 이상 증가된 이송율을 나타냈다.

황사기에 증가된 침적율 및 교환율의 변화는 단순히 황사의 영향에 의한 것으로 결론짓기에는 무리가 있다. 비황사기의 개념상 황사기가 아닌 모든 시기여서 계절적인 변이까지 포함된다면 해석이 복잡해질 수밖에 없다. 황사에 의한 영향을 정확히 산정하기 위해서는 계절적인 요소를 감안하여 황사가 본격화되기 이전 시기 혹은 이후시기에 각종 지표의 측정이 이루어져야 한다.

바. passive sampler 개발

황사시 동반 이동하는 오염물질을 대기 및 해수에서 passive sampler를 이용하여 측정함으로써 해양-대기 가스교환을 통한 오염물질의 교환을 산정하고 황사에 의한 영향을 규명하기 위하여 장비가 개발되었다 (Fig. 3-4-6).

본 연구는 passive sampler를 활용한 대기 중 증기상 및 해수 중 용존상 오염물질 시료 채취기법 확립하고 passive sampler를 활용한 년중 대기 증기상 및 해수 용존상 오염물질 모니터링하며 해양-대기 가스교환을 통한 오염물질의 해양유입 및 황사에 의한 기여도 산정을 위하여 sampler를 개발코자 한다 (Fig. 3-4-7).

passive sampler를 이용한 대기 및 해양 모니터링 기법 확립는데 있고 이는 대기 중 증기상

오염물질 채취를 위한 passive air sampling 기법 개발 및 현장 적용하고 해수 중 용존상 오염물질 채취를 위한 SPMD 성능평가 및 현장 적용시키는 것이 목적이다. 본 장비는 해양관측망과 연계하여 해양수질 측정시 일반수질 항목 뿐만 아니라 특정유해화학물질까지 모니터링 항목에 추가할 수 있고 기상청의 황사관측망에 passive sampler를 추가하면 국내 전지역의 증기상 오염물질을 년중 모니터링할 수 있다는 장점이 있다. 국내에서 passive sampler를 이용한 휘발성 유기화합물 (volatile organic chemicals: VOCs)과 일부 환경기준 물질에 대한 연구가 수행되었지만, POPs 모니터링 연구에 passive sampler를 도입한 경우는 없었다. passive sampler의 세계적인 권위자인 Environment Canada의 Tom Harner 박사 연구팀과 교류하여 초기 시행단계의 문제점을 극복하고 단기간에 세계적인 수준에 도달코자 시도되었으나 1차년도 사업으로 끝나 향후 꾸준하게 추진될 필요가 있다.

4. 결 론

1. 해양고관측정점 (백령도, 제주도, 울릉도)에서 황사기간을 포함하여 연중 입자상 PAHs를 장기 관측하였다. 세 고정관측점에서 동계의 경우 PAHs의 총 농도가 백령도가 가장 높고 제주도 다음이 울릉도 순으로 나타난다.
2. 백령도에서는 입자상 PAHs의 농도가 0.17~9.87 ng/m³ 범위에 평균농도 2.65 ng/m³으로 관측된다. 계절적인 평균값은 동계에 5.65 ng/m³, 춘계에 2.79 ng/m³로 하계에 0.74 ng/m³으로 관측된다.
3. 제주도에서는 입자상 PAHs의 농도가 0.02~5.18 ng/m³ 범위에 평균농도 1.04 ng/m³으로 관측된다. 계절적인 평균값은 동계에 1.98 ng/m³, 춘계에 1.46 ng/m³로 하계에 0.13 ng/m³으로 관측된다.
4. 울릉도에서는 입자상 PAHs의 농도가 0.03~2.85 ng/m³ 범위에 평균농도 0.95 ng/m³으로 관측됨. 계절적인 평균값은 동계에 1.74 ng/m³, 춘계에 1.31 ng/m³로 하계에 0.08 ng/m³으로 관측된다.
5. 황사시기에 백령도에서 집중관측을 실시하여 대기 및 해수중 입자상 및 증기상 PAHs의 농도변화를 관측한다. 대기 중 입자상 PAHs는 2.52~8.60 ng/m³ 범위에 평균농도 4.96 ng/m³으로 관측된다. 입자의 농도는 90~1,100 µg/m³ 범위에 평균 290 µg/m³으로 관측된다. 대기 중 증기상 PAHs 2.56~8.39 ng/m³ 범위에 평균농도 5.41 ng/m³으로 관측된다. 황사시기에 대용량 해수시료채취기를 이용하여 해수내 PAHs를 집중 관측하였으며 해수내

입자상 PAHs는 13.5~22.2 ng/L 범위에 평균농도 18.1 ng/L로 관측된다.

6. 비황사기와 황사기로 구분하여 기존자료 및 황사시기 집중 관측 자료를 활용하여 해양-대기 상호작용에 의한 해양으로의 유입 부하량을 산정함. 부하량 산정에 이용된 PAHs 화합물은 fluorene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene 다섯종이다.
7. 건식침적량은 비황사기에 다섯종 PAHs의 합이 약 130 ng/m² day 수준이었으나, 황사기에는 673 ng/m² day으로 황사기에 약 5.2배 증가한다.
8. 증기상 PAHs의 교환율은 fluorene의 경우 해양에서대기로 이동되었고, 나머지 화합물의 경우 대기에서 해양으로 교환된다. 비황사기에 fluorene의 교환율은 39.9 ng/m² day였으나, 황사기에는 538 ng/m² day로, 약 13.5배 증가한다. 나머지 화합물의 경우 비황사기에 274 ng/m² day, 황사기에 106 ng/m² day으로 감소하는 경향을 보인다.
9. 2003년 8월부터 2006년 8월까지 황해, 남해, 동해 세 곳의 해양 정점에서 장기간의 모니터링이 실시되었다. 3년 평균값은 백령도에서 2.44 ng/m³, 제주도에서 2.06 ng/m³, 그리고 울릉도에서 2.01 ng/m³로 평균적으로 황해에 위치한 백령도에서 다른 정점들에 비해 높은 수준의 오염도를 보였다.
10. 입자의 양과 검출된 PAHs의 농도사이에는 상관성이 없었으며, 이는 입자의 양보다는 입자의 성상이 중요함을 지시한다.
11. 계절적으로 동계에 다른 계절에 비해 높은 수준의 오염도를 보였으며, PAHs 조성 또한 동계와 춘계에 다른 계절과 다른 분포를 보였다.
12. 오염원 판별과 역궤적분석 결과 이러한 계절적 특성은 중국에서 주로 난방연료로 사용되는 석탄의 연소에 의해 발생된 PAHs가 장거리 이동된 것으로 판단된다.
13. 황사시 집중적인 조사를 통해 대기 및 해양내 입자상 및 증기상, 용존상 PAHs를 조사하였으며, 이를 바탕으로 해양-대기 상호작용에 의한 건식침적율 및 증기상 교환율을 산정하였다. 건식침적율의 경우 비황사기 (가을)에 비해 황사기에 5배 이상 증가한 값을 보였다. 증기상교환율의 경우 저분자량과 고분자량 PAHs 사이에 다른 패턴을 보였으며, 저분자량의 경우 해양에서 대기로 이송되었으며 고분자량의 경우 대기에서 해양으로 이송되었다.
14. 비황사기에 비해 황사기에 저분자량이 약 13배 이상 해양에서 대기로 이송되었으며, 고분자량의 경우 화합물에 따라 황사기에 감소 혹은 미약하게 증가하는 경향을 보였다.
15. passive sampler를 일차적으로 개발을 시도하였다.

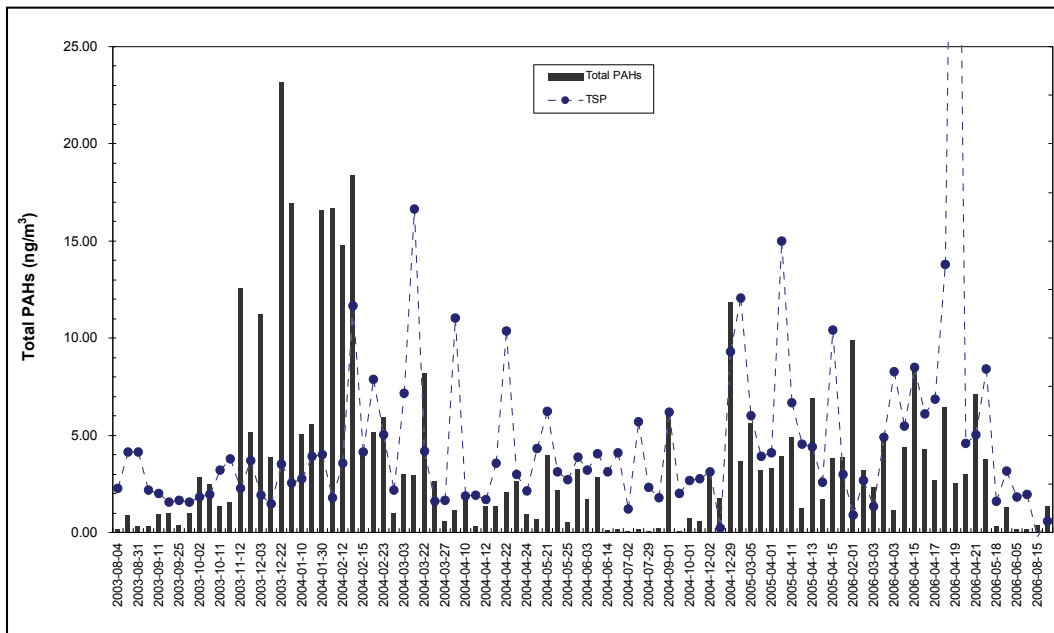


Fig. 3-4-1. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Baekryoung Island.

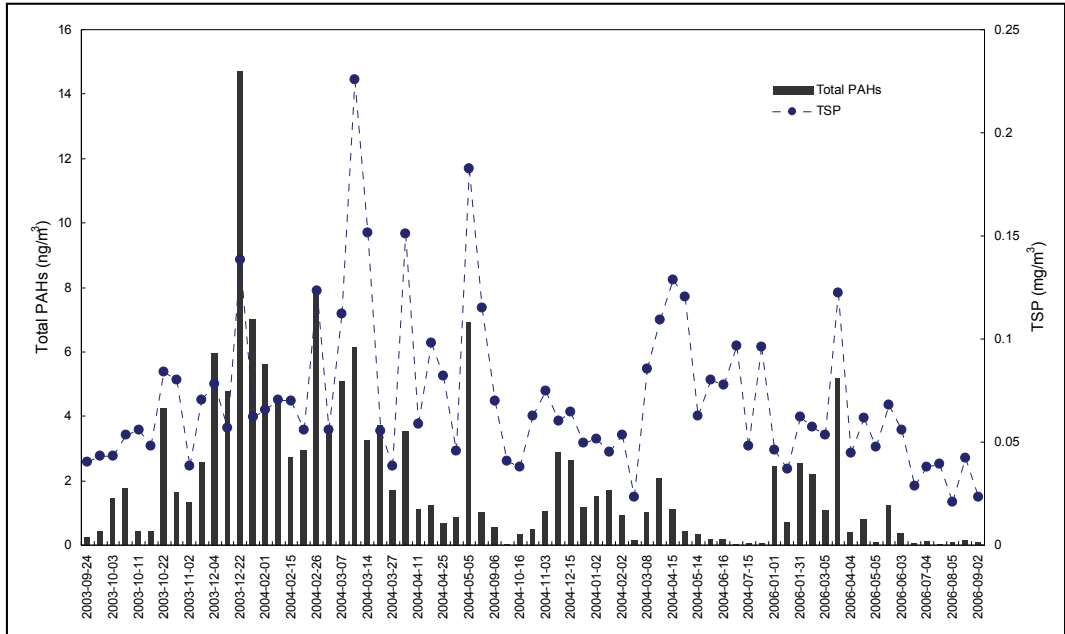


Fig. 3-4-2. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Jeju Island.

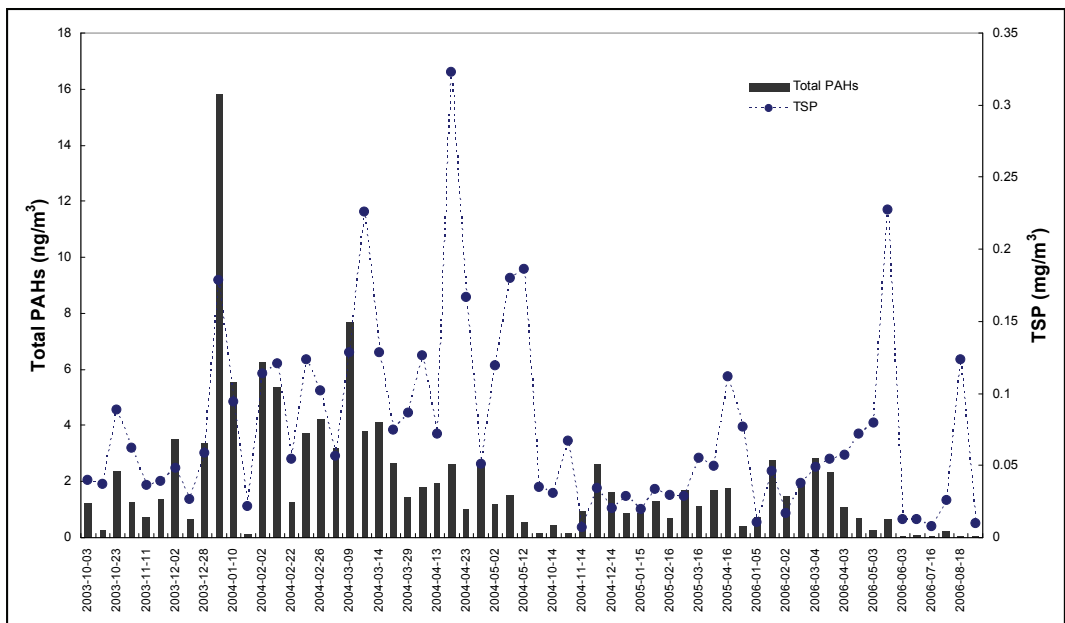


Fig. 3-4-3. Long-term monitoring results of particles and particulate PAHs sampled in Ulleung Island.

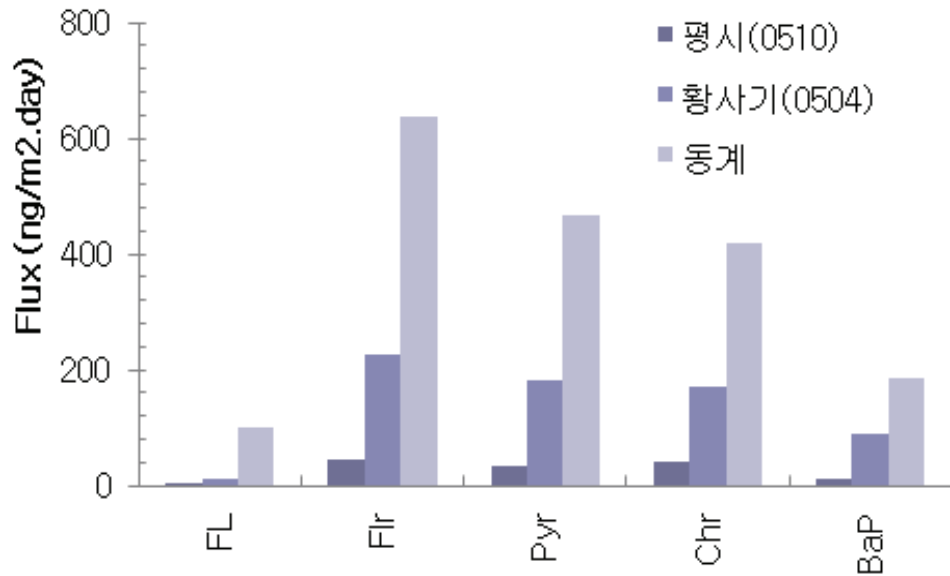


Fig. 3-4-4. Calculated dry deposition flux in non Asian Dust period and Asian Dust period.

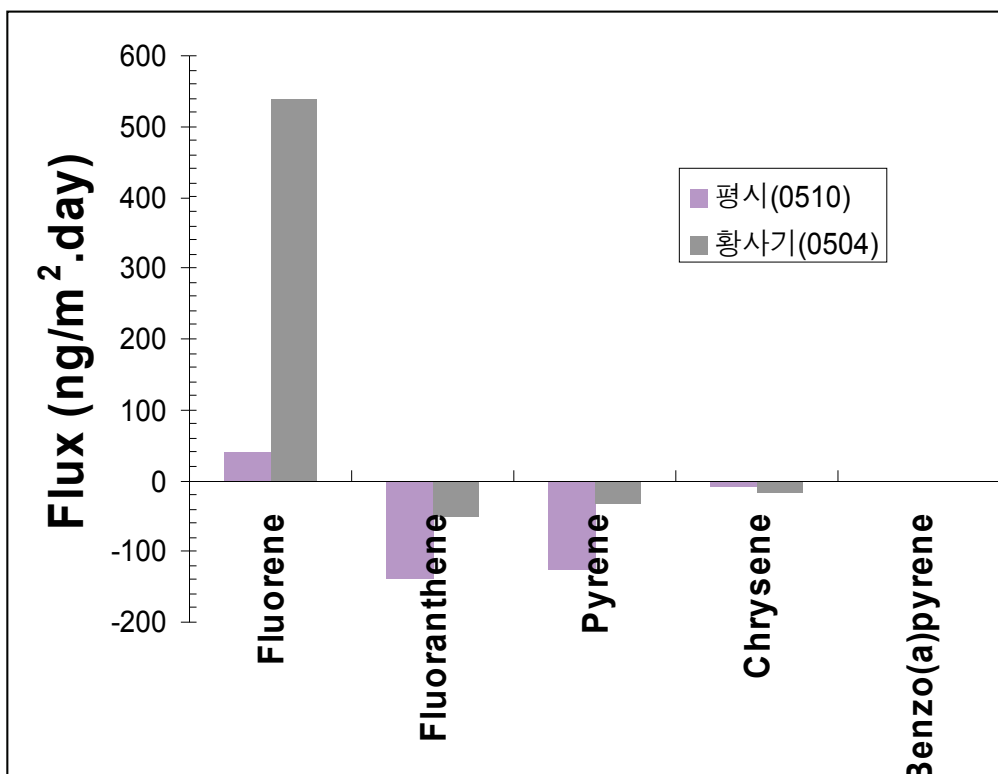


Fig. 3-4-5. Calculated dry exchange flux in non Asian Dust period and Asian Dust period.



Fig. 3-4-6. SPMD and LDPE-type passive sampler.

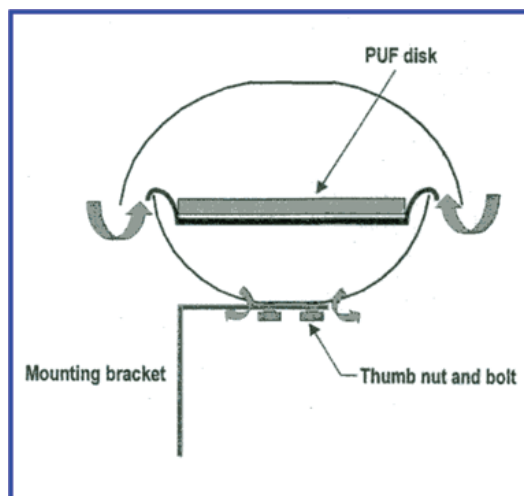
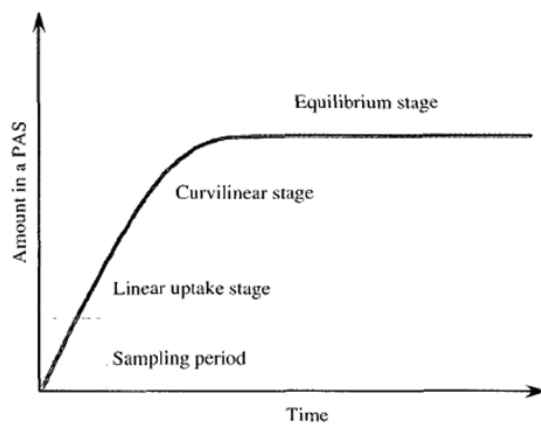


Fig. 3-4-7. The above diagram is the principle of passive air sampler, while the below diagram is shown for the PUF DISK sampler (Harner type).



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제5절 영양염과 DMS 특성

제5절 영양염과 DMS 특성

1. 서론

해양에서 대기 중으로 유입되는 황화합물질의 영향 연구는 황해와 그 주변 연안지역에서 다수 수행되었다 (Kim et al., 2000). 이강웅 외 (1999)는 DMS (Dimethylsulfide)의 관측 기술을 확보하였다. 현재까지 연구에 의하면 황해와 연안지역 해수 및 대기 중 황화합물과 해수에서 대기 중으로 유입되는 DMS 농도가 지역적으로 다양한 농도 변화를 보였다. 따라서 지속적이고 장기적인 DMS 연구가 필요하다. 우리나라 주변해역에 대기로부터 유입되는 영양염에 관한 연구가 Liu et al. (2003)에 의해 수행되기도 했다.

2. 재료 및 방법

백령도, 제주도, 울릉도에서 영양염의 연속관측을 2003년 이후 지속적으로 분석하고 있으며, 선상관측으로 제주도 인근 서해안 (2003년, 4월 26일~5월 5일), 남해 및 태평양 (2003년 8월 9일~9월 10일), 경기만 (2004년 4월 13일~15일), 덕적도 (2004년 12월 9일~16일), 제주도 (2005년 3월 7일~27일), 백령도 (2005년 4월 8일~15일, 2005년 10월 8일~16일), 덕적도 (2005년 10월 15일~25일), 서해안 태안연안 (2006년 4월)에서 실시하였고 한국해양연구원 남태평양해양기지 축에서 해양 및 대기 DMS 관측 실험을 실시하였다 (2006년 6월). 또한 2006년 9월 1달간 축기지에서 한국 남해안까지 대기 및 해양 DMS 선상 관측을 실시하였다.

2007년 연구에서는 백령도, 제주도, 울릉도에서의 계속적인 황사 입자 중 영양염의 거동을 추적하였고, 3차원 대기 모델을 활용하여 황사발생 기간 동안 우리나라 주변 해역으로 유입되는 영양염을 국내 최초로 산정하였다. 이와 동시에 황사의 영향과 관련된 해양의 식물생산성 지표인 DMS 배출량을 2007년 남해안과 북태평양 지역에서 산정하였다. 이와 같은 실험의 목적은 비교적 청정지역에서의 연속관측을 통해 황사 기간과 비황사기간간의 영양염류의 조성의 변화를 추적하고 우리나라 주변해역으로 침적되는 영양염류의 양을 산정하고자 하였다.

가. 분진의 영양염 분석

세 해양고정관측점 (백령도, 제주도, 울릉도)에서 채취한 황사분진은 Ion chromatography로 분석하였다. 이온들을 분석하기 위해 Waters 626 LC system의 이온크로마토그래피를 사용하였다. 양이온은 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 5개 이온 성분을 분석하였다. 음이온은 Acetate, Formate, MSA, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 6개 성분을 분석하였다.

나. DMS의 분석방법

냉동보관한 시료는 Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD, Sievers Instruments Ltd.)가 장착된 Gas Chromatograph를 사용하여 실험실에서 분석하였다. DMS는 열탈착장치 (Supelco)를 이용하여 300 °C에서 3분 동안 2.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량으로 탈착시킨 후 column으로 주입되게 하였다. GC의 oven은 45 °C에서 3분 동안 유지시킨 다음 1분에 15 °C의 비율로 200 °C까지 온도를 올린 후 3분 동안 그 상태를 유지시켰다. carrier gas 유량은 15 $\mu\text{l}/\text{min}$ 으로 하였으며 column은 chromosil 330 (Supelco Canada)을 사용하였다. SCD의 controller 압력은 150~275, SCD의 압력은 5~10 torr의 범위에 있도록 하였으며, 연소기의 온도는 800 °C, hydrogen gas의 유량은 100 $\mu\text{l}/\text{min}$, air의 유량은 40 $\mu\text{l}/\text{min}$ 으로 조절하였다. DMS의 calibration을 위하여 일정온도 및 유속에서 일정량의 DMS를 지속적으로 방출하는 permeation tube (VICI Metronics, California)를 사용하였는데 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량으로 1분 동안 시료포집용 tube에 포집하면 10 ng의 DMS를 채취할 수 있으므로 시간에 따른 포집으로 농도를 조절하였다.

3. 결과 및 토의

가. 세 해양고정관측점에서의 영양염

세 해양고정관측점 (백령도, 제주도, 울릉도)에서 연속 채집되는 시료를 분석하여 입자상 물질에서의 NO_3^- 등 영양염 이온의 농도를 측정하고 이를 이용하여 대기에서 해양 환경으로 유입되는 영양염분의 정량분석을 하였다. 백령도, 제주도, 울릉도 시료 모두의 경우 2004년 8월부터 새로운 시료의 채집이 이루어졌으나 백령도의 경우 시료의 양이 다른 지역보다 많지

않았다. 지금까지 분석된 시료 중 영양염류인 질산염, 황산염과 암모니아염의 농도가 (Figs. 3-5-1~3-5-2)에 각각 나타나있다. 질산염의 경우 백령도가 가장 높은 오도 수준을 보였고 제주도 울릉도 순으로 나타났다. 이와 같은 농도 분포는 발생원인 육상과의 근접성에 기인하는 것으로 판단된다. 특히 백령도에서 상대적으로 높은 농도가 관측되는 것은 우리나라나 북한의 영향보다는 중국의 영향이 큰 것으로 믿어진다. 백령도에서 관측되는 상당히 높은 수준의 질산염은 중국에서 유래하는 것으로 파악된다.

황산염 (Fig. 3-5-1)의 경우 질산염과 비슷하게 백령도, 제주도, 울릉도 순의 농도 수준을 보여주고 있으며 겨울철과 봄철에 높은 농도를 나타내었다. 지역적 농도 경향 뿐 만 아니라 농도 변화추이도 질산염과 매우 유사하게 겨울철에 높게 나타났다. 이는 질산염과 황산염의 배출원이 매우 유사한 것을 나타내는 것으로 중국에서의 이동을 강력하게 시사한다.

암모니아염 (Fig. 3-5-2)은 백령도의 경우 자료의 개수가 적지만 질산염과 달리 백령도의 농도가 다른 지역보다 높은 경향을 보이지는 않았다. 제주도에서의 농도는 울릉도보다 높게 나타나 울릉도가 상대적으로 제주도보다 청정한 해양환경을 나타내고 있었다. 제주도와 백령도 모두 장마철을 제외한 여름철에 가장 높은 농도를 보여 가축이나 비료 사용등 주로 여름철 활발한 농업활동과 높은 기온에 따라 배출이 많이 나타나고 있음을 지지하고 있다.

나. 계절별 연 변화

관측된 영양염 중 질산염 성분의 계절적인 변화는 전반적으로 3-5월 봄철에 최대를 갖는 것으로 나타났다 (Figs. 3-5-3~3-5-6). 이는 황사 시기와 거의 일치하는 것으로 황사의 발생과 함께 전반적인 대륙에서 우리나라로 이동되는 대기의 흐름과 연관되어 있다. 영양염성분의 하나인 암모니움 성분의 경우 봄철 보다는 여름철 농도가 증가하는데 이는 여름철 대기 중 암모니아 농도의 증가와 관련이 있다. 암모니아의 경우 대륙에서 발생한 황사나 인위적인 영향 보다는 관측점 주변의 암모니아 농도에 더욱 민감하게 반응하는 것으로 사료된다.

비교적 청정 대기 해역인 제주도와 울릉도에서는 황사가 질산염의 양의 효과를 주지만 백령도에서는 대기의 기여도를 오히려 줄이는 현상으로 나타나는 것이다. 2004년부터 2006년까지 비록 년 변화를 보기에는 짧은 관측 기간이지만 대부분의 관측 농도가 3년 동안 전반적인 증가를 보이는 것으로 나타났다 (Fig. 3-5-7). 이와 같은 농도증가가 앞으로 계속 지속될 지는 꾸준한 관측으로 밝혀질 수 있을 것이다. 특히 2006년의 증가가 현저하게 나타나는데 2006년 4월 매우 강한 황사의 영향으로 나타난 결과이다.

다. DMS 측정 및 배출량 기여도 산정

백령도 근해에서 관측된 DMS의 농도가 제주도 보다 현저히 낮은 때문이다. 2003년 연구와 같은 기간 동안 측정되었음에도 불구하고 이와 같은 결과가 나타난 것은 DMS의 서해에서의 지역적인 특성을 반영할 때문으로 보여 진다. 백령도 근해는 제주도보다 DMS의 배출이 작은 것으로 추정되며 이와 같은 현상이 반복적으로 나타나는지 지속적인 관측이 꼭 필요하였다. 또한 2005년 10월 안면도에서 관측된 대기 중 DMS의 농도 또한 제주도에 비하여 매우 낮은 수준을 보였고 이것이 안면도 뿐 만 아니라 비슷한 시기에 덕적도에서도 비슷한 수준으로 관측되어 서해 중북부 지역의 해양 환경에서 DMS의 배출이 남부 해역보다 활발하지 않은 경향을 반복적으로 보여 주고 있다. 2003년과 2005년 산정된 배출량을 이용하여 황해 전체의 배출량을 비교했다. 황해로 이동되는 SO₂의 양이 년 간 160 GgS정도이며 2003년 제주도 근해의 자료로 산정한 DMS 배출은 40 GgS 인 반면 올해 백령도 인근 해에서의 배출량 값은 1.6 GgS 불과하다. 황해 전체를 대표할 수 있는 값의 산정을 위해서는 DMS의 지속적인 관측적인 연구가 필수적으로 필요하다. 같은 지역은 아니지만 해양 중 농도와 배출량의 차이가 20배 정도 차이가 나기 때문에 대표성 있는 농도와 배출 기여도 산정을 위해서는 꾸준한 관측을 필요로 하여 꾸준한 관측을 수행하였고 그 결과가 (fig 3-5-8).에 잘 나타나 있다.

이와 같은 노력의 연속으로 2006년 북태평양과 남해안 지역에서 DMS 관측을 실시하였고 그 결과가 (Fig. 3-5-9).에 나타나 있다. 2006년 9월에 북서태평양 및 남해안에서 관측된 해수 중 DMS의 수준은 2003년 제주도 인근 서해안의 농도 수준과 비슷하고 백령도 수준보다 20-30배 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 앞으로도 지속적인 측정을 통해 확인이 되어야 할 것이나 우리나라 인근의 DMS 농도와 배출량은 다시 2003년 수준을 유지하고 있는 것으로 추정된다. 9월 관측에서는 (Fig. 3-5-9).에서 보여주듯이 대기 중 DMS농도는 해수 중 DMS농도와 상관성이 초기 관측 시기를 제외하고 잘 나타났다. 대기 중 DMS의 농도가 거의 대부분 해수에서 유래하는 관계로 당연한 결과이나 이와 같은 상관성을 보여주는 결과가 항상 나타나는 것이 아니다. 대기 중에서 DMS는 광산화제와 반응하여 빠른 속도로 산화된다. 본 연구를 통해서도 광산화제의 농도가 증가하는 오후시간대에 DMS의 농도가 감소하는 것이 관측되었다.

라. 해양고정관측점에서 입자상 물질의 특성

(1) 월별 이온의 주요변화

백령도에서 관측한 황산염의농도는 다른 두 지역과 달리 높은 수준을 보여 주고 있는데 특히, 겨울철 농도가 다른 지역에 비해 상당히 높은 수준을 유지하고 있는 것을 알 수 있다 (Fig. 3-5-10) 백령도와 제주도의 경우 황사 시기동안 농도의 증가가 나타나지 않고 오히려 농도 감소가 나타났으나 (Fig. 3-5-11), 울릉도의 경우 황사 시기동안 농도증가가 관측되었다. 세 장소 모두에서 공통적인 7, 8, 9월 중의 농도 감소는 종관풍의 변화와 우기에 따른 영향이다 (Fig. 3-5-12).

질산염의 농도는 황산염과 유사함을 알 수 있다. 백령도 질산염의 경우에 황사 시기동안 농도의 감소가 나타났으나 제주도와 울릉도에서는 뚜렷한 증가가 관측되었다. 암모니움의 경우 국지적인 영향을 많이 받기 때문에 전반적인 추이를 추정하는 어려운 것으로 나타났다.

가장 뚜렷한 변화는 황사의 지시종인 칼슘이온으로 세 장소모두 황사가 집중적으로 나타나는 3월과 4월에 농도증가가 현저하게 나타났다. 백령도와 제주도의 경우 전반적인 겨울철 농도증가가 나타나는 것으로 볼 때 이 시기동안 계속적인 대륙의 토양성분의 유입이 꾸준함을 보여주고 있다. 하지만 울릉도의 경우 겨울철 농도 증가가 거의 나타나지 않는 것은 이시기 동안 대륙의 영향이 상대적으로 작은 것을 알 수 있다. 이는 울릉도가한 동해 환경에서는 황사가 가장 뚜렷한 대기의 영향인자임을 알 수 있다.

(2) 황사와 비황사시 주요 이온의 농도변화

황사와 비황사 기간의 농도 비교결과 지역적인 차이가 매우 뚜렷하게 관측되었다. 백령도의 경우 황사 기간 동안 오히려 현저한 질산염의 농도가 감소하는 것으로 나타났다 (Fig. 3-5-13). 하지만 제주도와 울릉도에서는 황사 기간에 농도가 증가가 나타났다. 이는 백령도의 경우 일반적인 질산염의 농도가 제주도와 울릉도의 경우보다 배 이상 높은 것으로 잘 설명된다. 제주도와 울릉도의 경우 전반적으로 황사가 포함된 대기의 영양염 농도 보다 낮은 농도가 일반적이다. 황사가 발생하면 이 지역에서는 당연히 농도증가 보이지만 백령도의 경우 상시적인 질산염의 농도가 높은 수준을 항상 유지하고 있기 때문에 황사가 발생한 공기가 이동할 경우 오히려 농도의 수준이 낮아지는 것이다.

질산염의 경우 백령도에서는 황사 시기가 비황사 시기보다 농도가 낮게 관측되었고 제주도와 울릉도에서는 뚜렷한 증가를 보였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 백령도의 경우 대륙에서의 인위적인 영향을 항상 많이 받고 있기 때문에 빠르게 움직이고 비교적 청정한 중국북부를

통해 유입되는 황사 경로의 영향으로 질산염의 농도가 오히려 희석되어 감소하는 것이다. 하지만 제주도와 특히 울릉도의 경우 인위적인 영향이 상대적으로 작아 황사와 그에 따른 질산염의 농도증가를 볼 수 있다. 황산염의 경우는 질산염과 거의 유사한 결과를 보여 주고 있다.

암모니움의 경우 지역적인 영향을 구별하기가 어려운 것으로 관측되었다. 칼륨의 경우 백령도와 달리 제주도와 울릉도에서는 황사 시기동안 현저한 농도 증가가 관측되어 남해안과 특히 동해안에서는 황사의 영향이 큰 해양환경의 변화 요인으로 작용할 수 있음을 보여 주고 있다.

(3) 이온 농도를 통한 해석

황사에 따른 영향이외에도 인위적인 오염의 발생이 많은 지역으로 특히 NO_x의 경우 한반도 주변 해역으로 이동 중 산화되어 질산염으로 전환되어 해양환경에 영양염으로 기여할 것으로 판단되며 그 기여율의 정확한 평가가 추후에 필요하다.

인위적인 오염원에서 질산염과 황산염의 전구물질은 각각 NO_x 와 SO₂이다. 일반적으로 NO_x의 산화속도가 SO₂의 산화속도보다 2~3배 빠르기 때문에 근원지에 가까운 곳에서는 질산염과 황산염의 비가 큰 값을 보이다 점점 멀어질수록 비가 작아지게 된다. 백령도, 제주도, 울릉도에서 관측된 질산염과 황산염의 비를 볼 때 이와 같은 물질의 비가 이동 경로를 잘 반영하는 것으로 알 수 있다. 특히 이들 물질의 대부분이 대륙기원임을 이 표를 통해 알 수 있다. 만약 한반도 인근에서 이들 물질의 배출이 많은 영향을 준다면 제주도와 특히 울릉도에서 이들 비가 백령도보다 증가해야 하지만 지속적인 감소를 보이는 것으로 보아 한반도 보다 대륙에서의 영향이 가장 중요한 요인임을 확인 할 수 있다.

주요 내용을 정리하자면 지금까지 관측결과, 백령도가 가장 많은 양의 황사물질의 영향을 받고 황사의 농도가 제주도 울릉도 순으로 감소하는 것으로 나타났다. 영양염 성분인 질산염을 포함하여 대부분의 이온성분의 농도는 오히려 황사기간 중에 감소하는 것으로 나타났다. 이는 백령도를 비롯한 황해북부지역의 경우 이미 인위적인 원인에 의한 이들 물질의 농도가 이미 상당히 높은 수준을 유지하고 있어서 전선을 동반한 황사시기에 비교적 오염도가 덜한 중국 북부지역을 경우한 공기의 유입으로 농도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 서해안남부 및 동해안 지역의 경우 황사 발생시기 동안 영양염성분을 비롯한 대부분의 이온성분 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 백령도, 제주도 울릉도 순으로의 입자상물질의 감소현상과 더불어 질산염과 황산염비의 지속적인 감소가 나타나 중국대륙이 이들 물질의 주요 발생원임을 확인할 수 있다.

마. 해양, 대기 중 DMS의 농도 비교

일반적으로 DMS의 소멸에는 NO_3 와 OH radical이 관여한다. 하지만 본 연구는 깨끗한 해양 대기에서의 측정이기 때문에 대륙에서의 NO_x 영향을 배제할 수 있다. OH radical은 310 nm 이하의 파장에서 O_3 의 광분해로 생성되며, 주로 CO와 반응하여 소멸한다. 하지만 CO의 lifetime은 길기 때문에 먼 해양 대기에서는 농도가 균일하게 존재한다. 따라서 OH의 농도는 태양 복사에 의존하게 된다. 따라서 깨끗한 해양 대기에서는 오후시간 동안의 강한 태양복사로 인해 발생된 OH와 DMS의 반응이 우세하다. 이 결과 이른 아침에 최대, 늦은 오후에 최저 농도로 보이는 전형적인 DMS의 일변화 양상을 나타낸다. 이는 기본적으로 대기 중으로 DMS가 방출됨에 있어 해수의 DMS 농도와 밀접한 관계가 있음을 지시한다. 하지만 경향성이 일치하는 곳과 일치하지 않는 곳이 보여 진다. 따라서 이지역의 생물학적인 조건 (플랑크톤)과 물리적인 조건 (수온, 풍속)들의 자료와 비교하여야 하며, 본 자료를 토대로 DMS Flux를 산출해 좀 더 명확한 평가를 수행하여야 할 것이다. 2007년 10월 괌-거제도간 대기 중 DMS의 평균 농도는 14 pptv로 나타났다. 이는 2006년 9월 마이크로네시아-거제도간 대기 중 평균 농도인 50 pptv와 거제도-칠레간 측정된 117 pptv와 비교하여 상당히 낮은 수준이다. 이러한 결과는 대기 중 DMS 농도에 기여하는 해양 DMS 농도의 차이라 판단된다. 실제로 2007년의 실험에서는 해수 중 DMS의 농도가 0.8 nM인 반면 2006년의 해수 중 DMS의 평균농도는 1.83 nM이었고 2003년의 거제도-칠레 간 해수 중 DMS의 농도는 1.09 nM이었다, 아울러 본 연구 기간 중 기상조건에서 2006년의 연구와 비교해 맑은 날이 현저히 적었다. 이는 플랑크톤의 성장에 관여하는 Solar Radiation이 줄어들게 되면서 근본적으로는 해수 중 DMS양을, 더 나아가 대기 중 DMS의 농도에 영향을 미친 것으로 사료된다.

2006년의 실험에서 태평양 지역의 단위 배출량을 토대로 태평양의 면적 ($165,246,000 \text{ km}^2$)을 이용하여 연간 배출량을 산출한 결과 12.3 TgS였다. 이러한 결과를 통하여 전 지구적으로 배출되는 해양기원 DMS (12-38 Tg S/Yr)의 상당 부분임을 확인할 수 있었다.

Diurnal variations은 주간과 야간의 농도 변화가 크지 않게 조사되었다. 이는 밤 시간대에도 NO_3^- 에 의한 DMS산화가 있다는 것을 나타내는 것이다. 비록 청정한 지역에 속하여 있지만 질소산화물의 배출원이 많은 지역적인 특색에 의한 결과로 판단된다. 대기와 해양 DMS는 경향성이 일치하지 않는다. 대기 DMS의 경우 하루에 8번 3시간 간격으로 시료를 채취하였지만 해수의 채취는 7번이었다. 실험 여건상 새벽시간대에 채취가 이루어지지 않았기 때문에 패턴이 조금 틀어졌다. 하지만 연구 중반까지의 고농도나 연구 후반대의 낮은 농도의 패턴은

일치하고 있다.

DMS flux는 통영의 경우 $10.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{day}$ 로 측정되었다. 이는 2006년 겨울에 고산에서 측정한 $1.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{day}$ 보다 높은 값이 나타났다. 고산의 경우 겨울이라는 계절적인 영향에 기인한 것이지만, 통영의 경우는 같은 겨울임에도 연안 양식에 의해 유기물의 유입이 활발하면서 높은 농도를 나타내었다. 태평양의 경우 2007년 $3.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{day}$, 2006년 $3.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{day}$ 로 계산되었다. 비록 측정된 시기와 장소가 다르지만 비교적 유사한 수준이다. 이는 시기와 지역의 차이가 있더라도 대양 지역에서의 DMS 생산성이 일정하게 유지된다는 것을 나타낸다.

바. 한반도 주변 해역의 질소 침착량 산정

우리나라 연안의 질소침착량은 관측치는 약 $1.54 \sim 1.93 \text{ g}/\text{m}^2\text{day}$ 이며, 모델치는 황해연안은 $1.24 \text{ g}/\text{m}^2\text{day}$, 남해연안은 $0.56 \text{ g}/\text{m}^2\text{day}$, 동해연안은 $0.36 \text{ g}/\text{m}^2\text{day}$ 로 나타났으며, 관측치와 모델치의 차이는 관측치에 영향을 주는 국지적인 인자를 모델에서 반영을 하지 못하였다는 것을 알 수 있다. 황사기간에는 강한 기류에 영향으로 중국에서 배출되어지는 NH_4^+ 와 NO_3^- 가 한반도 연안에 영향을 주는 것으로 모사되었다. 관측치와 모델치의 차이는 배출량에서 NH_4^+ 가 과대평가, NO_3^- 가 과소평가되는 것으로 판단된다. Model은 MeteorologMx (Comprehensive Air quality Model with extensions)을 사용하였고, 그 중 ical Model : MM5 (Mesocale Model version 5), Chemical Model인 CASimulation period를 사용하여 2006년 1월 5일부터 1월 20일까지, 2006년 3월 30일부터 4월 14일까지, 2006년 10월 13일부터 10월 27일까지, 2007년 1월 9일부터 1월 22일까지, 2007년 4월 14일부터 4월 27일까지 그리고 2007년 7월 14일부터 7월 28일까지 기간에 대하여 분석하였다. Emission data는 East Asia emission by Japan (FRGCC/RFRGCC/RIHN (tohara@nies.go.jp))을 사용하였고, 사용된 영양염원은 NO_3^- 와 NH_4^+ 를 사용하였고, Model simulation기간은 2006.04.07. 02hr~2006. 04.08. 03hr 황사가 발생한 기간이다.

4. 결 론

1. 영양염인 질산염의 경우 세 측정지점 중 백령도가 가장 높은 농도 수준을 보였고 제주도 울릉도 순으로 나타났다. 이와 같은 농도 분포는 발생원인 육상과의 근접성에 기인하는 것으로 판단된다. 백령도에서는 황사 시 영양염의 총량은 오히려 감소하나 제주도와 울릉도

에서는 현저한 증가가 관측되었다. 백령도에서의 영양염 감소는 황사 기간 중 중국과 한국의 인위적인 오염원에서 좀 더 격리되는 영향으로 나타나지만 비교적 청정 지역인 제주도와 울릉도에서는 황사에 의한 영양염의 농도가 크게 나타났다.

2. 해수면에서 포화상태로 존재하는 DMS는 해수면과 대기사이에 형성되는 강한 농도구배에 의해서 대기로 배출되며 특히 그 양적인 규모에서 SO_2 로 대표되는 인위적인 황화합물과 더불어 대기 중 황의 순환을 결정짓는 중요한 요소로 작용한다. 이러한 중요성을 바탕으로 본 연구에서는 2003년 이후 매년 2~3회 실행하였던 DMS 측정을 통하여 해수에서 생성된 DMS의 변화양상과 대기로 배출된 DMS가 해양대기에 미치는 영향을 구하였다. 측정된 DMS의 농도와 이에 따른 산화생성물의 농도가 지역과 시간에 따른 변화가 매우 크게 나타났다. 이러한 결과는 해수의 특성에 민감한 영향을 받는 해수 DMS의 경우와 마찬가지로, 여러 화학적, 기상적 요소들에 의해 대기의 DMS 거동이 결정되며 또한 DMS의 산화정도에 복잡한 관련이 있음을 나타내는 것이다. 측정된 기상조건과 해수 중 농도분포를 통하여 우리나라의 주변 해양환경에서의 거동을 확인하였다.
3. 백령도가 가장 많은 양의 황사물질의 영향을 받고 황사의 농도가 제주도 울릉도 순으로 감소하는 것으로 나타났다. 대부분의 백령도를 포함한 서해북부지역에서 이온성분의 농도는 오히려 황사기간 중에 감소하는 것으로 나타났다. 이는 황사시기에 비교적 오염도가 덜한 중국 북부지역을 경우한 공기의 유입으로 농도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 서해안남부 및 동해안 지역의 경우 황사 발생시기 동안 대부분의 이온성분 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 백령도, 제주도 울릉도 순으로의 입자상물질의 감소현상과 더불어 질산염과 황산염비의 지속적인 감소가 나타나 중국대륙이 이들 물질의 주요 발생원임을 확인할 수 있다.
4. 2007년 10월 괌-거제도간 대기 중 DMS의 평균 농도는 14 pptv로 나타났다. 이는 2006년 9월 마이크로네시아-거제도간 대기 중 평균 농도인 50 pptv와 거제도-칠레간 117 pptv와 비교하여 상당히 낮은 수준이다. 이러한 결과는 해양 DMS 농도의 차이라 판단된다. 실제로 2007년의 실험에서는 해수 중 DMS의 농도가 0.8 nM인 반면 2006년의 해수 중 DMS의 평균농도는 1.83 nM이었고 2003년의 거제도-칠레 간 해수 중 DMS의 농도는 1.09 nM이었다. 아울러 본 연구 기간 중 기상조건에서 2006년의 연구와 비교해 맑은 날이 현저히 적었다. 이는 플랑크톤의 성장에 관여하는 Solar Radiation이 줄어들게 되면서 근본적으로는 해수 중 DMS양을, 더 나아가 대기 중 DMS의 농도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 남해안 지역에 위치한 통영의 경우 겨울에 측정했음에도 불구하고 높은 농도의 DMS가 측정되었

는데 이는 비록 청정한 지역에 속하여 있지만 질소산화물의 배출원이 많은 지역적인 특색에 의한 결과로 판단된다.

5. 우리나라 연안의 질소침착량은 관측치는 약 1.54~1.93 g/m²/day, 모델치는 황해연안 1.24 g/m²/day, 남해연안 0.56 g/m²/day, 동해연안 0.36 g/m²/day로 나타났으며, 관측치와 모델치의 차이는 관측치에 영향을 주는 국지적인 인자를 모델에서 반영을 하지 못하였다는 것을 알 수 있다. 황사기간에는 강한 기류에 영향으로 중국에서 배출되어지는 NH₄⁺와 NO₃⁻가 한반도 연안에 영향을 주는 것으로 모사되었다. 이러한 차이는 배출량에서 NH₄⁺가 과대평가, NO₃⁻가 과소평가되는 것으로 판단된다.

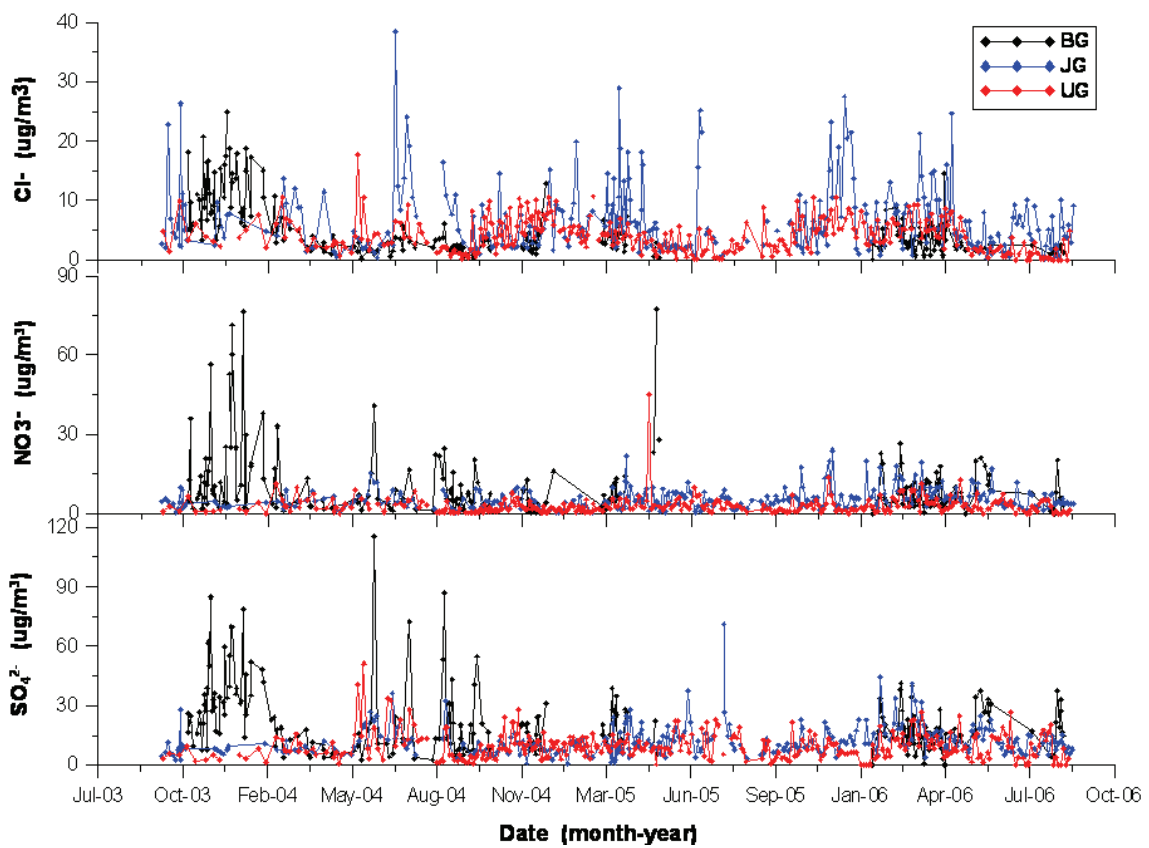


Fig. 3-5-1. Variations of of nitrate aerosol at Jeju, Baegryung, Ulleung during the measurement period 2004.

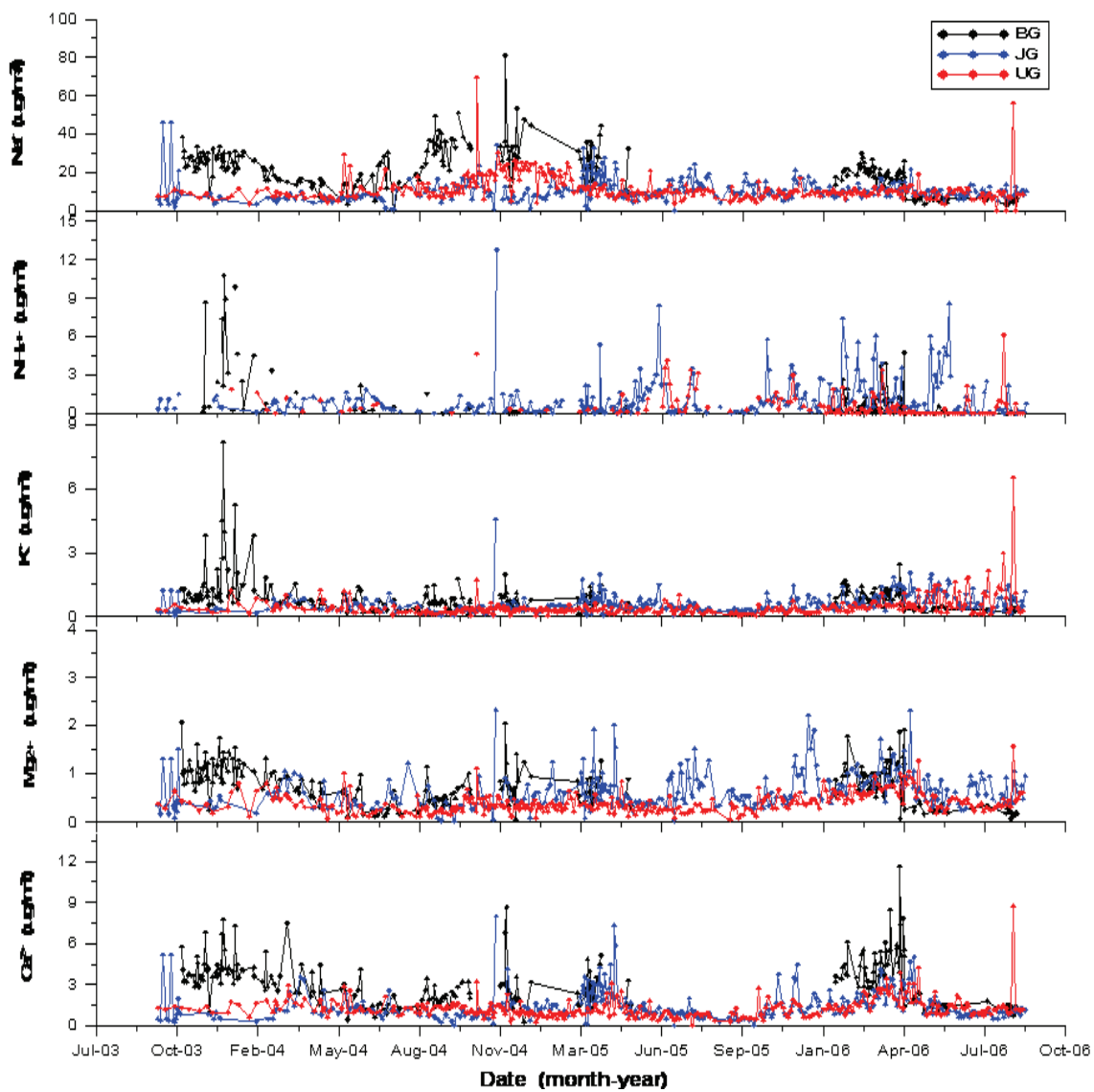


Fig. 3-5-2. Variations of of ammonium aerosol at Jeju, Baegryung, Ulleung during the measurement period 2004-2005.

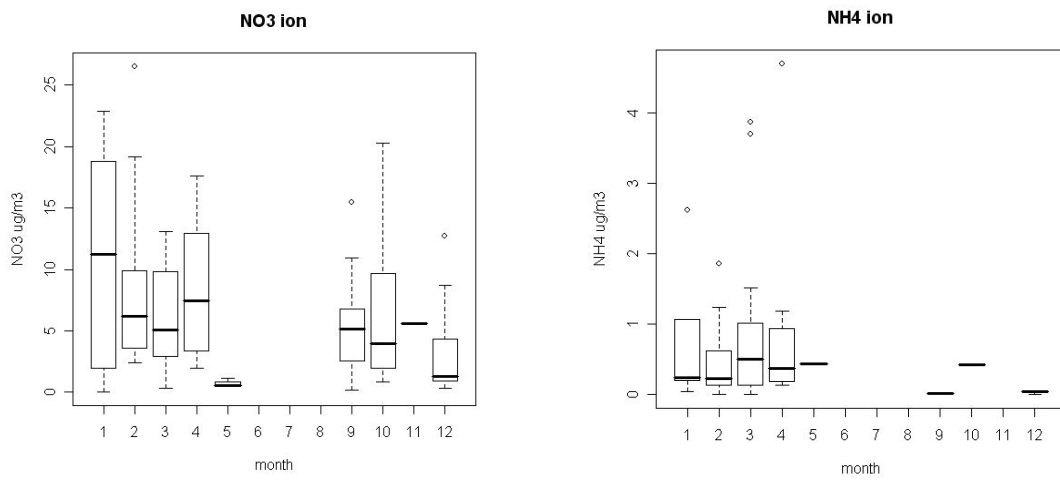


Fig. 3-5-3. Monthly variation of atmospheric nitrate and ammonium ions in Baekryoung Island for three years from September, 2003 to September, 2006.

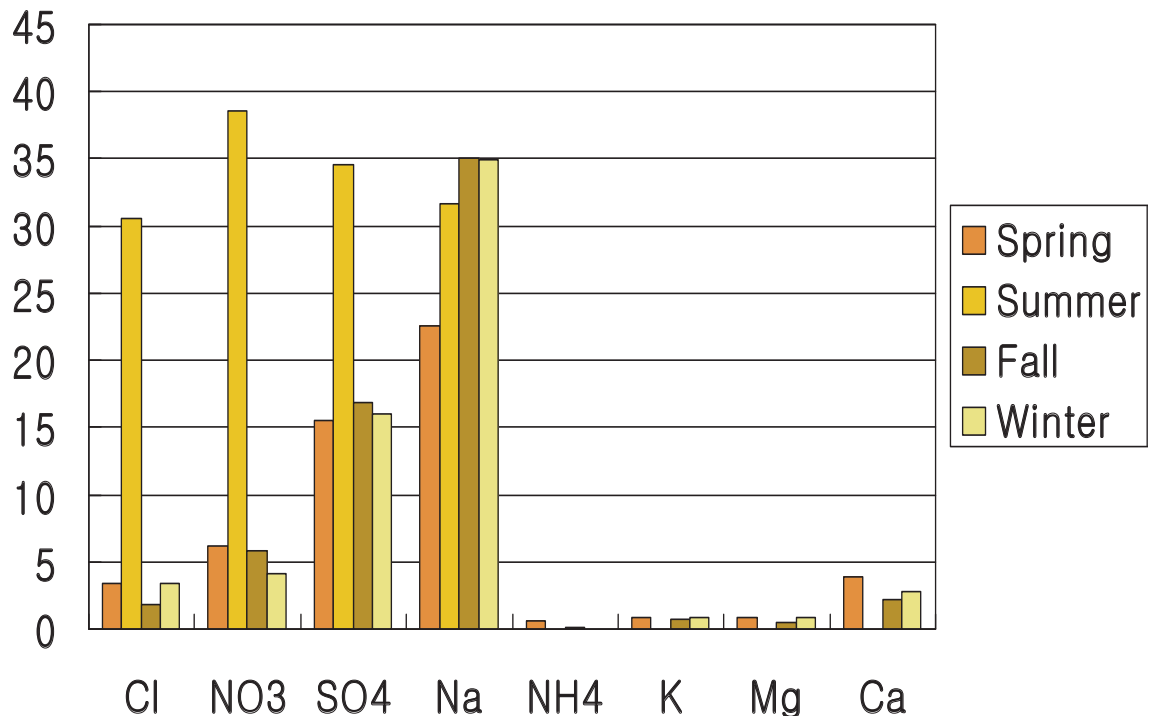


Fig. 3-5-4. Seasonal Ionic Compositions Baekryung.

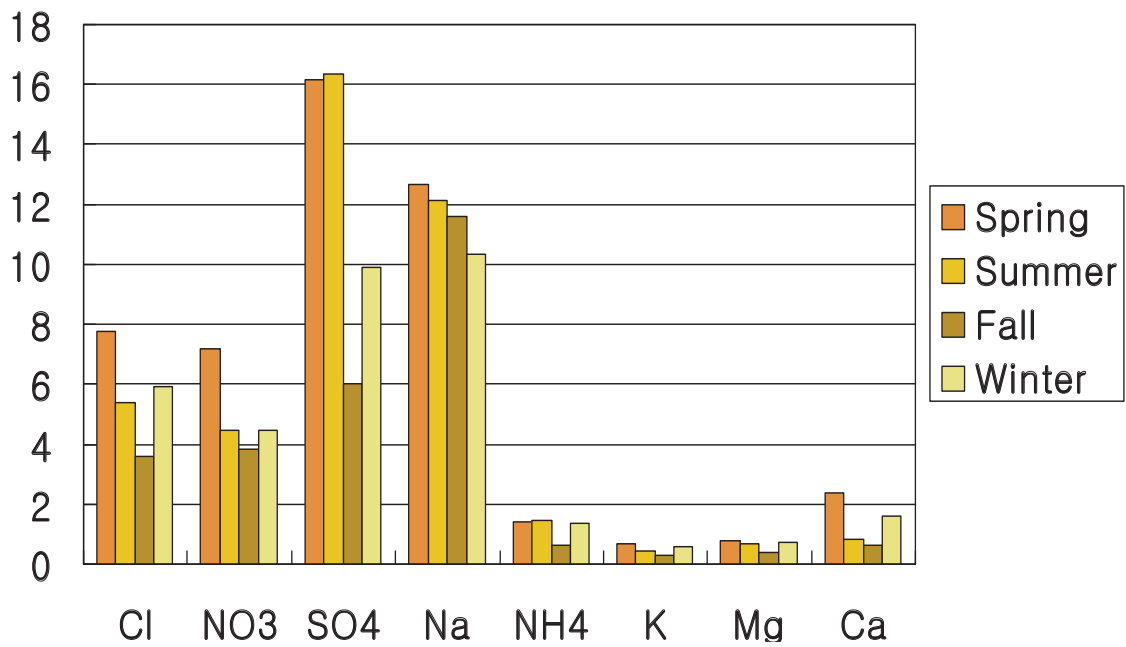


Fig. 3-5-5. Seasonal Ionic Compositions jeju.

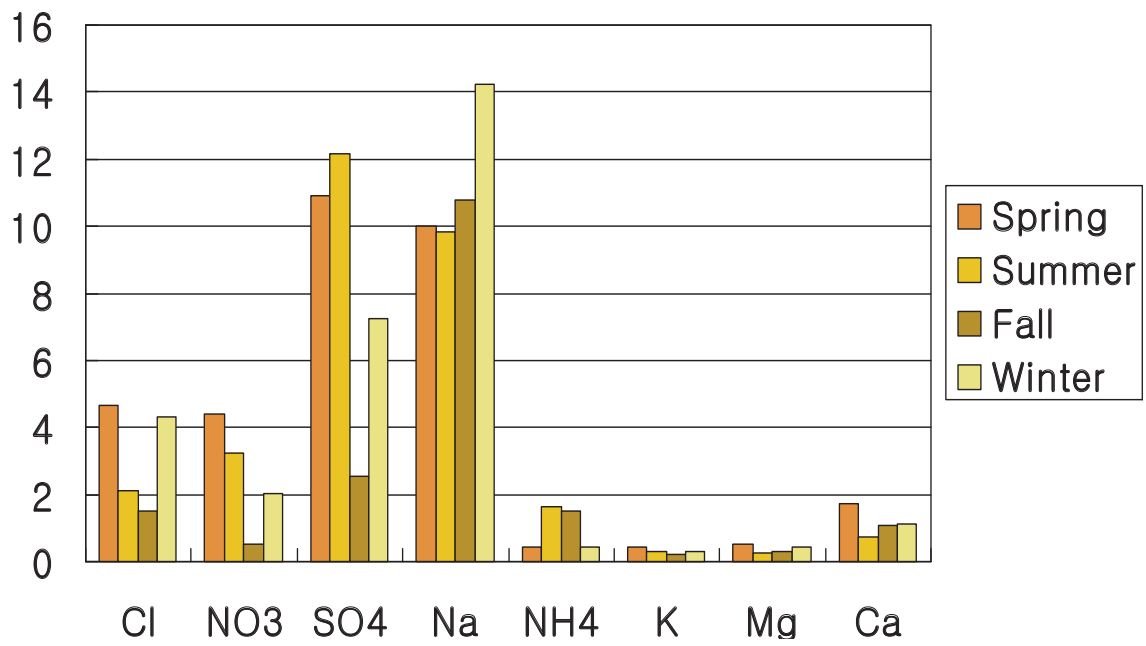


Fig. 3-5-6. Seasonal Ionic Compositions Ulleung.

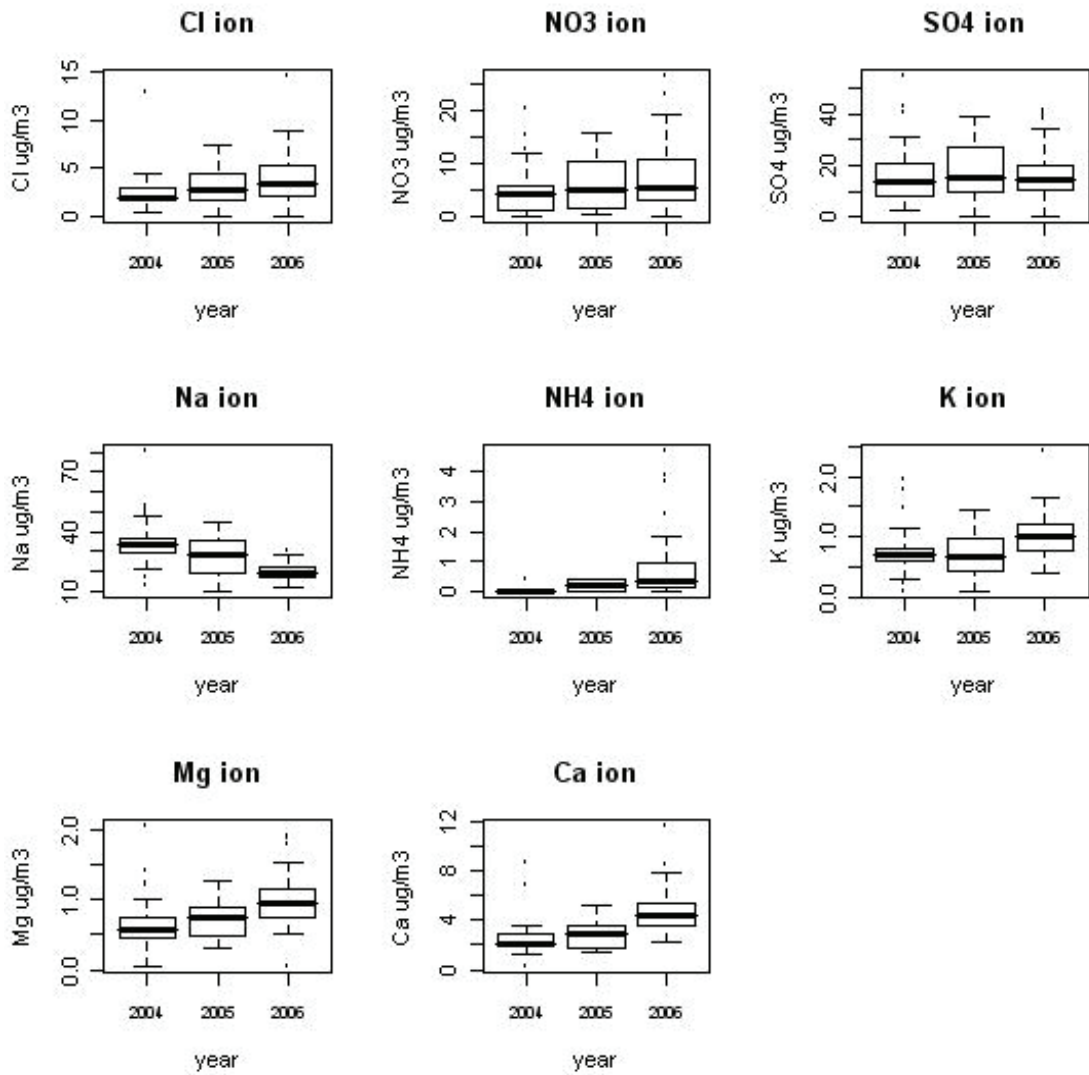


Fig. 3-5-7. Yearly variations of major ionic species in Baek-ryoung Island.

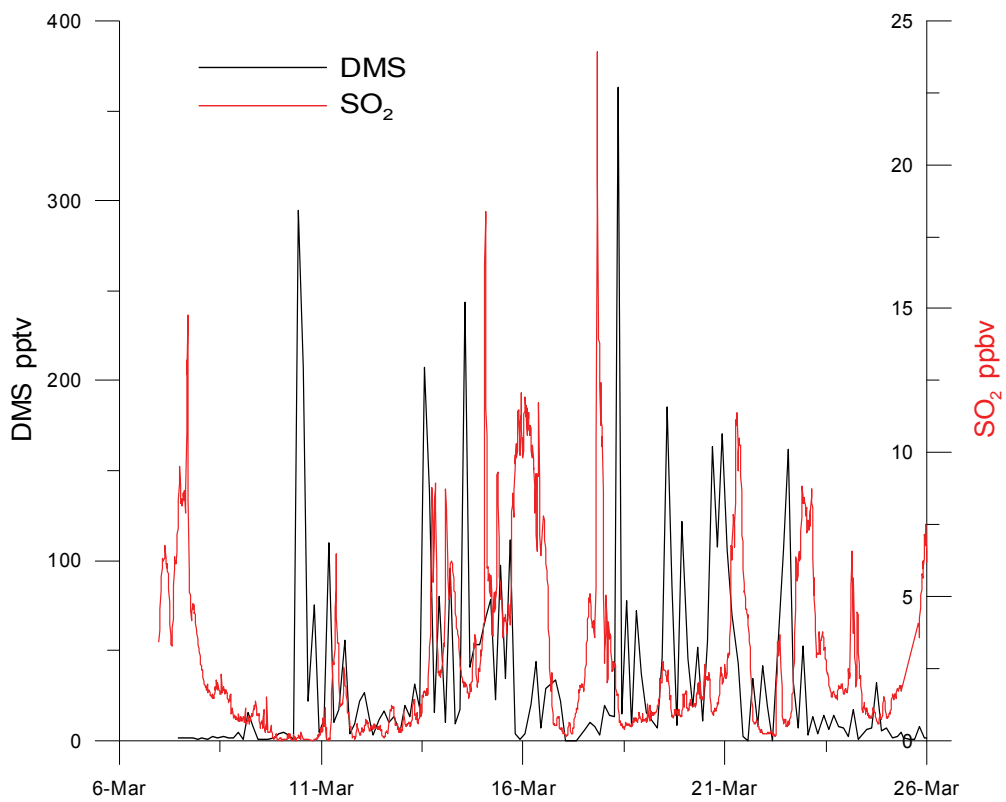


Fig. 3-5-8. Temporal variations of atmospheric DMS and SO₂ at Jeju Island on March of 2004

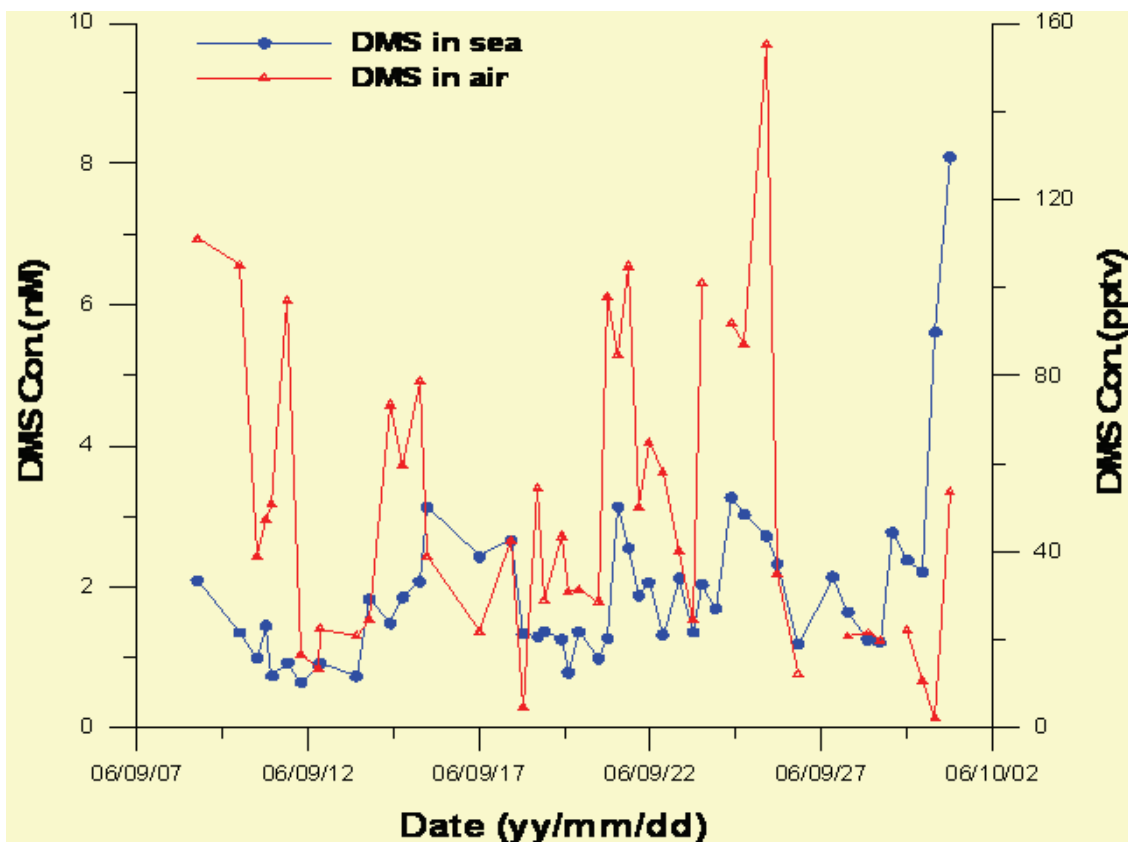


Fig. 3-5-9. Temporal variations of atmospheric and seawater DMS during the shipboard experiment on September 2006.

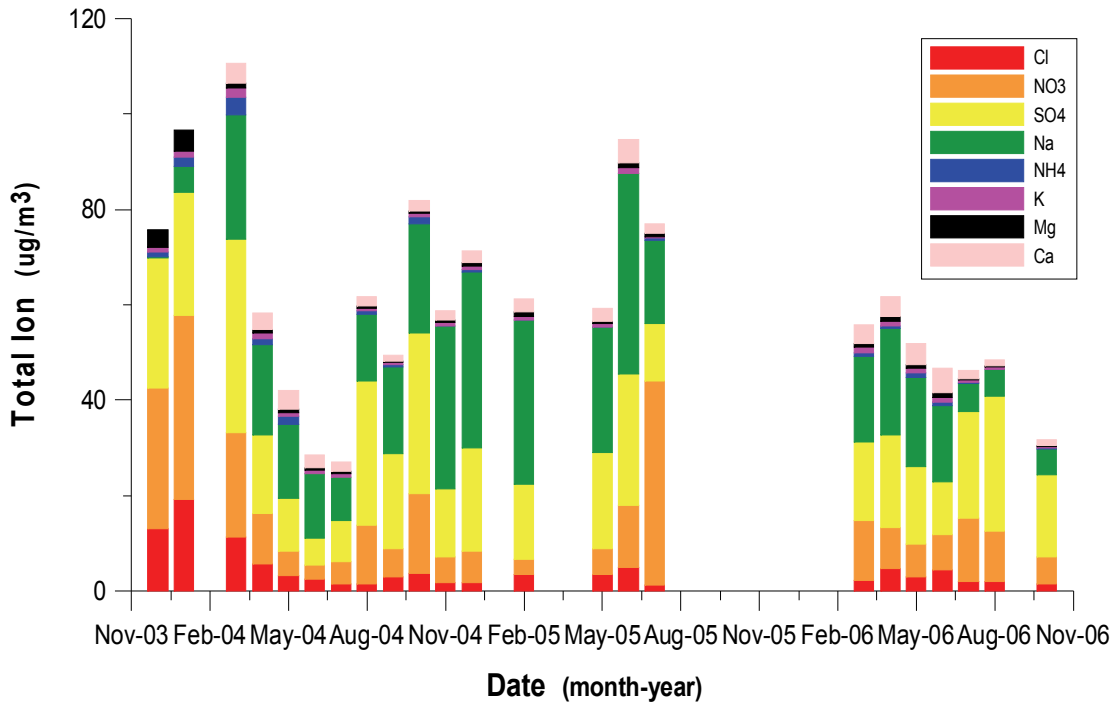


Fig. 3-5-10. Monthly Ionic Compositions Baekryung Island.

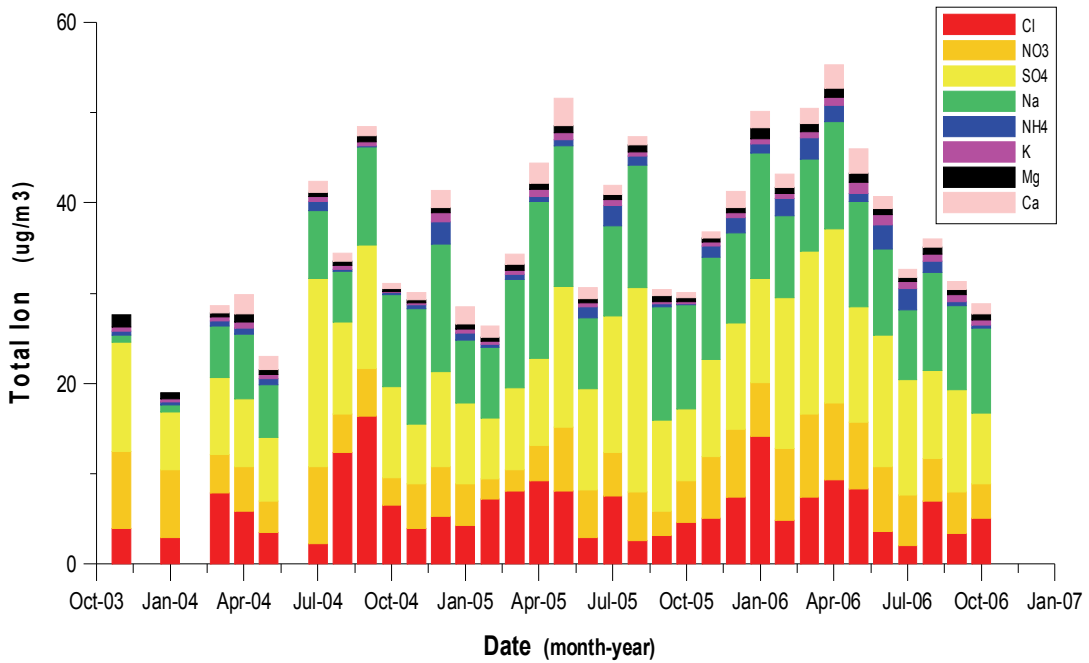


Fig. 3-5-11. Monthly Ionic Compositions Jeju Island.

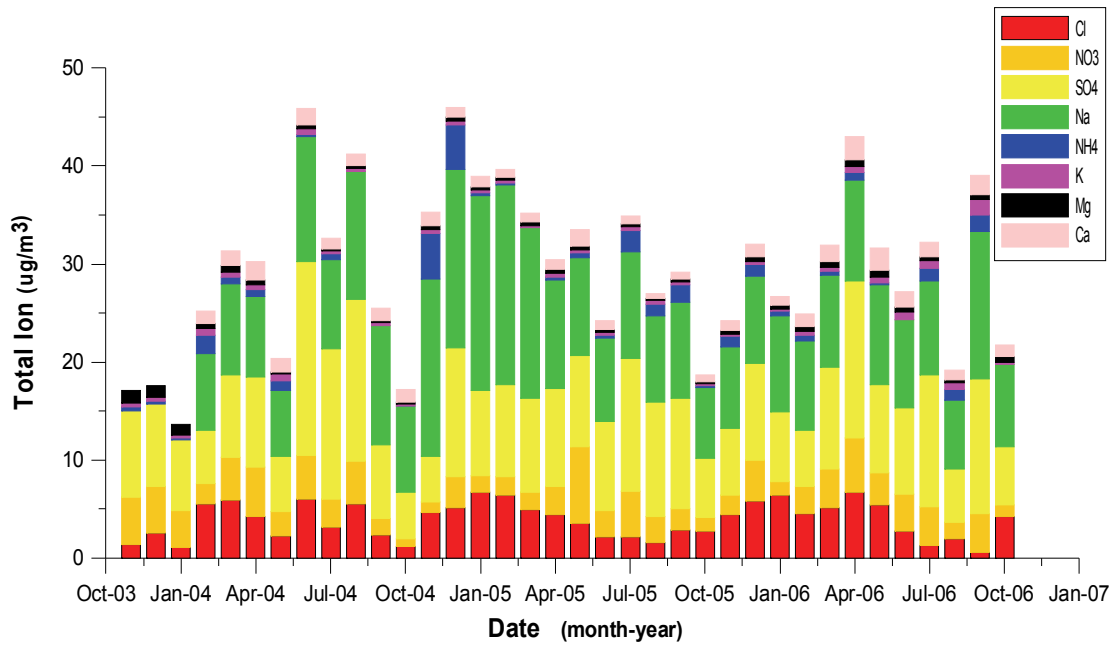


Fig. 3-5-12. Monthly Ionic Compositions Ulleung Island.

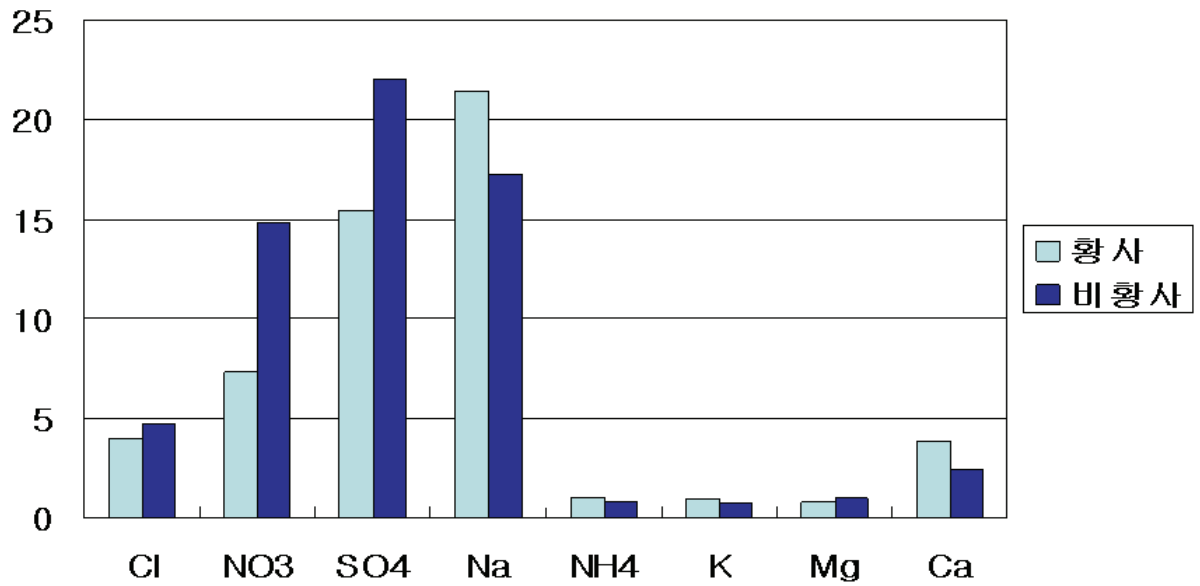


Fig. 3-5-13. Comparisons of major ionic species between Asian dust and non dust period in Baekryoung Island.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제6절 해양 식물플랑크톤 영향

제6절 해양 식물플랑크톤 영향

1. 서론

중국과 몽골의 타클라마칸, 고비사막 등에서 발원한 모래폭풍 (沙塵暴; 사천바오)중 미세먼지는 편서풍을 타고 중국 동북부의 산업화 도시를 지나 한국과 일본 등에 영향을 미친다. 이러한 황사는 수중에 낙진으로 떨어질 경우 수중에서 입자에 의한 광제한 효과, 미량중금속 농도의 증가, 영양염의 증가 등 수중 부유생물의 생리, 생태에 영향을 미칠 수 있는 요소를 가지고 있다.

최근 연구결과에 의하면 황사 발생기간 동안 동해 위성자료를 통해 황사가 식물플랑크톤의 춘계 대증식 현상과 관련이 있다고 하였고 (Jo et al., 2007), 태평양 빈영양수역과 지중해에서 황사의 영향이 나타나는 것으로 보고되었지만 (Bishop et al., 2002; Herut et al., 2005) 황사가 식물플랑크톤 생리, 생태에 미치는 직접적인 영향을 연구한 사례는 매우 드물다.

식물플랑크톤 성장률과 일차생산력은 수온, 무기영양염류, 광조건, 일조시간, 세포 크기, 종 조성 등과 같은 생물 또는 무생물학적 환경요인이 영향을 준다. 따라서 해양내의 황사유입은 아래와 같이 식물플랑크톤 성장과 생산력에 영향을 미칠 수 있다.

- 1) 무기영양염류 및 미량원소를 증가시켜 식물플랑크톤 성장을 증가시킴.
- 2) 성장환경의 변화로 해양내의 식물플랑크톤 군집조성을 변화시킴.
- 3) 황사입자는 수괴내의 탁도를 증가시켜 광조건을 감소시키는 원인으로 가능함.
- 4) 황사입자를 중심으로 식물플랑크톤이 응집되어 침강속도를 증가시킴.
- 5) 황사발생시 동반되는 기상악화: 강한 바람, 활발한 수괴혼합, 탁도증가 등의 영향.

식물플랑크톤을 포함하는 해양의 미세생물 먹이망에서 미소형 동물플랑크톤은 미소편모류, 섬모충류, 종속영양 외편모류등 다양한 그룹으로 구성되어있고 (Porter et al., 1985; Stoecker and Capuzzo, 1990), 박테리아와 소형 식물플랑크톤등을 섭식하여 상위 중형동물플랑크톤으로 그 에너지를 전달하는 중요한 역할을 한다 (Azam et al., 1983; Berggreen et al., 1988; Rassoulzadegan et al., 1988). 그러나 황사가 미소형동물플랑크톤 군집에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 연구된 바가 없다.

따라서 황사에 의한 크기별 식물플랑크톤 생물량과 일차생산력의 영향정도 및 미세생물 먹이망의 군집구조 변동을 정량적으로 파악하는 것은 황사의 지역별 영향정도를 예측하고 대책을 수립하는데 기초자료로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 황사 분진을 이용한 실험실 실험, 메조코즘 실험 및 황사발생시기에 현장연구를 통하여 황사가 해양의 크기별 식물플랑크톤 생물량과 일차생산력, 그리고 초미소 식물플랑크톤 (picoplankton) 및 미소형동물플랑크톤에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 실험실 실험

(1) 배양종

(가) 규조류

Navicula sp., *Skeletonema costatum*, *Pleurosigma angulatum*, *Thalassiosira pacifica*의 4종을 황해 중앙수역처럼 영양염 농도가 낮다고 판단되는 동해 울진 앞바다 15 km 지점에서 채수한 표층수 (34 psu)에 18 °C 3000 Lux하에서 생육시켰으며, 매 3주마다 계대 배양 하였다.

(나) 와편모류

Cochlodinium polykrikoides, *Prorocentrum minimum*, *Heterocapsa triquetra*의 3종을 황해 중앙수역처럼 영양염 농도가 낮다고 판단되는 동해 울진 앞바다 15 km 지점에서 채수한 표층수 (34 psu) 에 18°C 3000 Lux하에서 생육시켰으며, 매 3주마다 계대 배양 하였다.

(다) 초미소식물플랑크톤

초미소플랑크톤에 속하는 그룹중 가장 큰 부분을 차지하는 두 그룹인 *Prochlorococcus* (CCMP1986)와 *Synechococcus* (CCMP1183) 를 택하여 F2 medium을 첨가한 seawater 배지에서 계대배양하였다 (Figs. 3-6-1~3-6-2). 배양조건은 온도 21 °C, 염분 31psu, 광도 5,000~

7,000 lux, 14h : 10h의 명암주기, cool-white 형광조건으로 하였으며 *Prochlorococcus*와 *Synechococcus*의 단종 배양을 안정적으로 유지하였다. 초미소플랑크톤은 실험 전 F2 medium을 첨가하지 않은 해수를 이용하여 배양하여 준비하였다.

(2) 식물플랑크톤 성장률 실험

(가) 발원지 모래에 의한 식물플랑크톤 성장률 변화

황사의 발원지로 알려진 중국의 ShuiFu (2002.2), Gobi (2002.3), TaibusQi (2002.3) 등 세 지역에서 황사 (sand) 를 획득하였다. 황사투여에 따른 식물플랑크톤 종들의 반응을 알아보기 위하여 외편모조류인 *Cochlodinium polykrikoides*와 규조류인 *Navicula* sp.를 선정하여 실험종들이 지수성장장기에 접어들었을 때 황사 (sand) 샘플을 50 μm 의 mesh size 를 가진 체 (sieve) 로 걸러 50 μm 크기 이하의 황사 (sand) 를 실험구에 투여하였다. 이 때 실험구에 투여되는 황사 (sand) 의 농도는 50 $\mu\text{g SS}/\ell$, 100 $\mu\text{g SS}/\ell$, 150 $\mu\text{g SS}/\ell$, 200 $\mu\text{g SS}/\ell$ 씩 그 농도를 달리 하였다. 배양조건은 18°C, 34 psu, 광량은 80 $\mu\text{Em-2s-1}$, light : dark = 12 : 12로 하였다.

(나) 대기포집 황사에 의한 식물플랑크톤 성장률 변화

① 규조류, 외편모류

㉞ 인천항 대기포집 황사

황사현상이 관측되었던 날인 2004년 3월 10일 (기상청 발표) 24시간동안 인천항에서 대기포집기 (Kimoto 121-FT, Whatman No.41 셀룰로오스 필터사용) 를 이용하여 황사를 포집하였다. 대수증식기중반에 접어든 외편모조류 *Cochlodinium polykrikoides*, *Prorocentrum minimum*와 규조류 *Skeletonema costatum*, *Pleurosigma angulatum*을 취하여 polycarbonate bottle 에 넣은 후, 포집된 황사가 묻어있는 셀룰로오스 필터를 1cm×1cm 크기로 잘라 4개의 실험구 (1cm×1cm×1개, 1cm×1cm×2개, 1cm×1cm×5개, 1cm×1cm×10개) 에 넣어 5일간 배양하였으며, 1일 1회 세포수를 측정하여 성장률 변화를 알아보았다. 실험구에 투여된 황사내의 영양염 농도를 알기위해 대기포집기로 포집한 셀룰로오스 필터 (Whatman No.41) 를 1×1cm 1조각, 1×

1cm 2조각, 1×1cm 5조각, 1×1cm 10조각을 3차 증류수에 넣어 24시간 용출시킨 후 NO₃⁻ 와 SO₄⁻ 농도를 측정하였다.

㉔ 백령도 대기포집 황사

2005년 조사기간 대기 중 황사의 농도가 가장 높았던 (기상청 발표) 2005년 4월 14일 백령도의 최고지대인 기상대 옥상에 설치한 High Volume air Sampler 를 이용하여 8시간 25분간 황사를 포집하였다. 실험 대상종으로는 외편모조류 *Heterocapsa triquetra* 와 규조류 *Thalassiosira pacifica* 를 선정하였고, 이밖에 *Cochlodinium polykrikoides* 추가하여 총 3종의 실험종을 선정 하였다. HVS 를 이용하여 포집된 황사가 묻어있는 cellulose filter를 (1cm ×1cm)×1조각 (exp.1), (1cm×1cm)×3조각 (exp.2), (1cm×1cm)×9조각 (exp.3) 으로 나누어 배양해수 (200 μl) 에 각각 넣어 24시간 동안 용출시켰으며 투여된 cellulose filter 에 포함된 황사의 금속성분 농도를 분석하였다. 배양중인 실험대상종이 지수성장기에 접어들었을 때 준비된 황사가 투여된 배양해수에 접종하여 18°C, 34 psu, 광량은 80 μEm-2s-1, light : dark = 12 : 12하에서 7일간 배양하였으며, 1일 1회 세포수를 측정하여 성장률 변화를 알아보았다.

㉕ 초미소식물플랑크톤 (백령도 대기포집 황사)

㉖ 백령도 대기포집 황사

2007년 춘계에 백령도에서 황사발생일 (기상청 제공) 동안 채집된 필터지중 일부를 취하여 약 2일간의 황사 채집필터를 확보하였다. 해수를 0.2 μm mesh size의 membrane filter로 거른 후 autoclave하였으며 준비된 해수 1ℓ 에 황사 필터지를 넣고 24시간 동안 황사분진과 이에 포함된 영양염, 중금속 등을 용출시켰다. 삼각플라스크에서 배양중인 초미소플랑크톤에 황사 용출해수를 황사 농도가 5.5 ppm, 22 ppm, 55 ppm이 되게 첨가하였으며 첨가한 황사가 침전되지 않도록 1일 수회 흔들어주었고 황사 첨가전과 첨가후 7일 동안 일일 1회의 성장률을 관찰하였다. 세포주기 실험은 황사 첨가전과 첨가후 18시간동안 1시간 30분~3시간 간격으로 subsample을 채집하였다.

(3) 식물플랑크톤 생산력 실험

(가) 부유물질 (SS; suspended solids) 농도에 따른 식물플랑크톤 생산력 변화

황사분진이 해양으로 유입될 경우 식물플랑크톤에 미치는 영향은 부유물질 농도 증가와 황사내 포함되어진 다양한 성분에 의한 영향으로 구분된다. 부유물질 농도와 황사내에 포함되어진 성분에 의한 영향을 구분하기 위하여 2005년 4월 현장해수에 인위적으로 부유물질을 첨가하여 부유물질농도에 따른 일차생산력변화를 파악하였다. 부유물질 (SS)로는 일반적으로 구할 수 있는 점토를 사용하였으며, 이것을 오븐에 건조시킨 후 50 μm 의 mesh size의 체로 거른 다음 50 μm 크기 이하의 부유물질 농도를 실험구에 투여하였다. 실험구에 투여된 부유물질의 농도는 50 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm 로 하였고, 12시간동안 현장 배양 후 생산력의 변화를 측정하였다.

(나) 대기포집 황사에 의한 식물플랑크톤 생산력 변화

황사가 발생한 2006년 4월 24일에 high volume air sampler (Sibata HV-500F, 500 $\ell \text{ min}^{-1}$)로 채집된 황사 여과지 (Whatman 934-AH, GF/F, 110 mm)를 500 μl bottle에 넣고, sonicator (화신테크, POWERSONIC 405)로 10 min동안 작동하여 필터지로부터 황사를 분리, 추출하였다. 황사발생 전 채수된 해수와 황사 추출 용액을 첨가하여 황사첨가 최종농도가 각각 0 ppm, 40 ppm, 80 ppm, 120 ppm이 되도록 하여 각 황사첨가 농도구배별 일차생산력변화를 파악하였다.

(다) 대기포집 황사에 의한 48시간 식물플랑크톤 생산력 변화

황사추출액을 첨가한 실험구 (10 ppm)와 첨가하지 않은 대조구 (control)를 48시간동안 배양하여, 초기 (T0)와 48시간 후 (T48)에 식물플랑크톤 일차 생산력변화 및 생리 매개변수를 파악하였다.

(4) 분석방법

(가) 식물플랑크톤 성장률

규조류와 와편모류의 성장률 측정을 위하여 실험구와 대조구에서 subsample 한 후 Lugol's solution으로 고정하였다. 고정된 시료는 Sedgwick-Rafter counting chamber를 이용하여 광학현미경하에서 전량 계수하였고 모든 실험은 2개의 반복횟수로 이루어졌다.

(나) 초미소식물플랑크톤 성장률 및 세포주기

초미소플랑크톤인 *Prochlorococcus*와 *Synechococcus*의 개체수는 488 nm의 아르곤 이온 레이저가 장착된 flow cytometer (FACSCalibur-Becton Dickinson)를 이용하여 계수하였다. 채집한 시료는 곧바로 5 μ l cryobenic 튜브에 넣었고 0.5% glutaraldehyde로 고정하였으며 flow cytometer로 분석하였다. 시료에는 산란과 형광을 표준화하기 위한 내부표준물질인 0.95 μ m yellow-green beads를 혼합하여 사용하였으며 side scattering light (SSC)와 엽록소에 의한 적색형광, phycoerythrin에 의한 오렌지색 형광 특성 등을 이용하여 분리, 계수하였다 (Fig. 3-6-3). *Synechococcus*의 세포주기 분석을 위하여 샘플은 RNase와 SYBR Green I으로 염색 후 분석되었다 (Marie et al., 1997). Flow cytometer에서 산출된 자료는 FlowJo와 ModFit 프로그램을 이용하여 분석하였다.

(다) Gross growth rate (d⁻¹)

식물플랑크톤의 gross growth rate (μ , d⁻¹)는 시료채집시기동안의 growth rate로 다음 식을 이용하여 구하였다 (Equation 1).

$$\text{Gross growth rate} = \frac{\ln(N_T) - \ln(N_0)}{t_T - t_0} \quad (\text{Equation 1})$$

여기에서 N_0 , N_T 는 time 0과 time T에 식물플랑크톤의 개체수이다.

(라) 식물플랑크톤 생산력

일차생산력 측정은 C-14 방법을 사용하였다. 현장 해수를 GF/F로 필터한 후 멸균하여 pH 9.5 이상으로 맞춘 $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ 일정량을 첨가한 뒤, 분배기를 이용하여 10개 배양용기 (Falcon flask)에 60 μl 씩 분배하여 광구배 (100, 80, 60, 40, 20, 10, 5 % 정도)가 이루어진 상자 (radial photosynthetron)에 넣었다. 광원은 인공광 (OSRAM lamp; 150W)을 사용하였으며 광구배는 스칼라 피복사도 측정기 (quantum scalar irradiance meter; Biospherical Instruments Inc. Model QSL-2100)를 사용하여 최대 광원이 약 $1,000 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이상이 되게 맞추었다. 항온수조를 사용하여 배양 용기가 담겨진 상자 내의 온도를 현장의 수온에 맞춰주었으며, 약 2 시간 배양하였다. 배양실험을 거친 시료는 25 mm (0.45 μm pore size) 여과지로 걸러내어 여과지를 20 μl 섬광용기병 (LSC vial)에 담은 뒤 3N HCl을 1 μl 넣어 24시간 훈증 (fuming)하여 무기탄소를 제거하였다.

훈증이 끝난 시료는 바로 섬광액 (scintillation cocktail)으로 LUMAGEL SAFE (LUMAC · LSC)를 15 μl 넣어 냉암소에서 2~3일 보관한 뒤 실험실에서 섬광 계수기 (RackBeta II Scintillation Counter)로 분당붕괴수 (dpm)를 측정하였다. 해수의 알칼리도를 추정하기 위해서는 채수한 시료의 pH를 측정하고 시료를 100 μl 에 0.01N HCl 25 μl 를 첨가하여 acid pH를 측정하였다.

배양 실험을 통해 얻은 결과를 가지고 다음의 광합성-광도 모델에 비선형 회귀법으로 적합화하여 매개변수들을 구하였다 (Press et al., 1986).

우선 광저해가 없을 경우에는 다음의 식을 이용하였다 (Cullen, 1990).

$$P = BP^B_m (1 - \exp^{-\frac{a^B}{P^B_m} I})$$

여기에서 P는 구하고자하는 총 일차생산력이고, B는 엽록소량 (*chlorophyll a*), P^B_m 는 포화광에서의 단위 엽록소 당 최대 광합성량으로 동화계수 (assimilation number)와 같으며 적어도 네 가지 주요 변수 (수온, 영양염, 세포 크기, 광)에 의해 좌우된다 (Falkowski, 1981). a^B 는 광합성의 최대 광량자 수율 (maximum quantum yield)과 관련된 매개변수로서 (위첨자 B는 단위 엽록소를 의미) 세포가 입사광을 모을 수 있는 능력을 나타내는 값인데 (Cote and Platt, 1983), 포화광 이하에서 광합성-광도 모델의 초기 기울기를 나타낸다. 또, 광저해 현상이 일어난 경우엔 다음의 식을 이용하였다 (Platt et al., 1980).

$$P = BP_s^B (1 - \exp^{-\frac{\alpha}{P_s^B} I}) \exp^{-\frac{\beta}{P_s^B} I}$$

여기에서 β 는 광저해 정도를 나타내는 매개변수이고, P_s^B 는 광저해가 없을 때의 최대 잠재 광합성량으로 $\beta = 0$ 일 경우 P_s^B 는 P_m^B 와 동일하게 된다. 위의 식에서 유추될 수 있는 광합성이 최대가 되는 광도 I_m 은

$$I_m = \frac{P_s^B}{\alpha} \ln\left(\frac{\alpha + \beta}{\beta}\right)$$

또, 광저해가 있을 경우의 P_m^B 은 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$P_m^B = P_s^B \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{\beta}{\alpha}}$$

그리고 광적용 매개변수 I_k 는 아래의 식으로 구하였다.

$$I_k = \frac{P_m^B}{\alpha}$$

나. 메조코즘 실험

(1) 메조코즘 실험 장소

메조코즘 실험을 위하여 2008년 11월 21일 강릉 국립수산물과학원 동해수산연구소에서 메조코즘을 설치하여 12월 5일까지 총 15일간 메조코즘을 운영하였다 (Fig. 3-6-4). 400리터 부피의 아크릴 수조를 이용하여 메조코즘 2 세트를 설치하였고, 인근의 영진항 연안에서 해수를 채수하였으며 현장 해수의 수온은 13°C, 염분은 31 psu로 나타났다. 동물플랑크톤에 의한 섭식을 줄이기 위하여 즉시 100 um mesh로 해수를 거른 후 메조코즘에 각각 400리터 부피가 되도록 채웠다. 광주기를 현장과 유사하게 맞추어주었고, air bubble을 이용하여 메조코즘 내에 해수의 순환이 되도록 하였으며 수온은 15°C로 일정하게 맞추어 주었다. 두 세트의 메조코즘 중

하나는 채집된 황사 분진을 첨가한 실험구로 하였고, 나머지 하나는 대조구로 정하여 14일간 배양실험을 수행하였다. 황사분진은 2008년 백령도에서 황사발생일 (기상청 제공) 동안 채집된 필터지중 일부를 취하여 가장 강한 황사가 3일간 지속되었을 경우 해수 중에 낙진되는 양과 유사한 농도의 황사 채집필터를 확보하여 사용하였다. 준비된 해수에 황사 필터지를 넣고 30분간 sonication 하여 필터지로부터 황사분진을 분리시킨 후 약 5 ppm의 농도가 되도록 실험구에 첨가하였다.

시료는 대조구와 실험구에서 황사첨가 직후와 2시간 후에 채집하였으며 이후 1일, 2일, 3일, 6일, 9일, 13일 후에 각각 일일 1회씩 채집하여 생물량과 일차생산력, 초미소플랑크톤에 관한 실험을 수행하였다 (Table 3-6-1).

(2) 메조코즘 실험 분석방법

(가) 식물플랑크톤 크기별 엽록소-a 농도

식물플랑크톤 크기별 엽록소-a 농도 (생물량)를 측정하기 위하여 해수를 micro (>20um), nano (3-20um), pico (<3um)의 크기별로 prefilter 후 각각 500 μ l씩 GF/F (Whatmann, 47mm)로 필터하여 분석전까지 냉동보관 하였다. 분석을 위해 90% 아세톤에 여과지를 넣어 24시간 동안 냉암소에서 보관하였고, Fluorometer를 이용하여 흡광도를 측정하였으며, UNESCO (1976) 계산식을 통하여 계산하였다.

(나) 메조코즘실험에 의한 식물플랑크톤 크기별 일차생산력

황사투여에 의한 식물플랑크톤 일차생산력 변화를 파악하기위해 대조구 (자연해수)와 황사투여실험구 (자연해수+황사)를 총 311시간동안 배양하였고, 황사투여 후 2, 20, 43, 66, 144, 311시간에 대조구와 황사투여실험구에서 각각 크기별 (Total, Nano) 일차생산력을 측정하였다 (Fig. 3-6-5).

(다) 메조코즘실험에 의한 초미소식물플랑크톤

초미소플랑크톤인 *Prochlorococcus*와 *Synechococcus*, *pico eukaryotes*의 개체수는 488 nm의 아

르곤 이온 레이저가 장착된 flow cytometer (FACSCalibur-Becton Dickinson)를 이용하여 계수하였다. 채집한 시료 4 μl 은 곧바로 5 μl cryogenic 튜브에 넣었고 10% paraformaldehyde 0.4 μl 을 첨가하여 고정하였으며 flow cytometer 분석전까지 액체질소에 보관하였다. 시료에는 산란과 형광을 표준화하기 위한 내부표준물질인 0.5 μm 와 0.95 μm yellow-green beads를 혼합하여 사용하였으며 side scattering light (SSC)와 엽록소에 의한 적색형광, phycoerythrin에 의한 오렌지색 형광 특성 등을 이용하여 분리, 계수하였다 (Fig. 3-6-6). Flow cytometer에서 산출된 자료는 FlowJo 프로그램을 이용하여 분석하였다.

다. 현장연구

(1) 연구수역

(가) 백령도 해역

황사에 의한 해양 식물플랑크톤 및 미세생물의 영향을 파악하기 위하여 황사기간인 2005년 4월 9일부터 2005년 4월 16일까지 백령도 서북쪽 해역에서 7일간 현장조사와 실험을 수행하였다 (Fig. 3-6-7). 현장조사와 실험은 인접한 약 200m 간격의 3곳의 정점을 선정하여 수행함으로써 측정의 오차 값을 줄이고자 하였고 오전, 오후 각 1회씩 1일 2회 실시하였다. 조사는 황사시기 해역의 물리·화학적 상태인 환경요인과 황사에 의한 식물플랑크톤 및 미세생물의 생리·생태적 반응인 생물학적 요인으로 나누어 조사하였고 대부분 해양표층에서 이루어졌다. 환경요인으로는 수온, 염분, 무기영양염류, 총부유물질, 입자성유기물질을, 생물학적 요인으로는 엽록소-*a*, 식물플랑크톤 현존량 및 일차생산력, 원생동물플랑크톤 및 미소편모류의 현존량, 박테리아 현존량을 조사하였다.

(나) 태안반도 서쪽해역

황사에 의한 해양 식물플랑크톤 및 미세생물의 영향을 파악하기 위하여 태안반도 서쪽 인근해역에서 황사발생 전, 중, 후 시기인 2006년 4월 22일 (황사발생 전 시기), 4월 24일 (황사발생 시기), 4월 26일 (황사 후 시기) 현장조사를 실시하였다. 조사정점은 연안의 영향을 비교적 덜 받는 정점 1 (St.1)과 연안에 인접한 정점 2 (St.2)로 나누어 수심을 각각 약 70 m와 30 m에

서 조사하였다 (Fig. 3-6-8). 환경요인으로는 수온, 염분, 수심에 따른 수중광량을, 생물학적 요인으로는 엽록소-*a*, 식물플랑크톤 및 일차생산력 현존량, 원생동물플랑크톤 현존량을 조사하였다.

(2) 현장조사 분석방법

(가) 조사해역의 환경요인

① 수온, 염분, 수중광

CTD (sea-bird, SBE 19plus)를 이용하여 수심에 따른 수중광량, 수온, 염분 등의 변화를 조사하였다. 수중광의 변화는 수심이 깊어짐에 따라 지수적으로 감소하며, 이것을 식으로 표현하면 아래와 같다.

$$I_z = I_0 - \exp^{-kz}$$

여기서, I_z 와 I_0 는 각각 수심 z 와 표층에서의 광량이며, k 는 소광계수이다.

② 용존무기 영양염류

현장에서 해수를 채수 후 즉시 냉동시켜 실험실로 운반하였고, 용존 무기 영양염류 측정은 Parsons et al. (1984)의 방법에 의거 영양염 자동분석기 (Traacs 2000, BRAN+LUEBBE)를 사용하여 측정하였다.

㉞ 암모니아염-질소 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)

시료에 EDTA 와 sodium nitroprusside 혼합용액 및 alkaline phenol 과 dichloroisocyanic acid 용액을 가하여 발색 시켜 630nm 의 파장에서 흡광도를 측정하였다.

㉟ 아질산염-질소 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)

시료를 sulfanilamide 와 naphthylethylenediamine 용액을 가하여 발색 시킨 후 파장 550 nm에서 흡광도를 측정하였다.

㉔ 질산염-질소 (NO_3^- -N)

시료를 Cd coil에 통과시켜서 아질산염-질소로 환원시킨 후 아질산염-질소 측정방법과 동일하게 측정하였으며, column의 환원율을 구하여 보정 후 아질산염-질소의 농도를 감하여 질산염-질소의 농도를 구하였다.

㉕ 인산염-인 ($\text{HPO}_4^{=}$ -P)

시료에 sodium molybdate, 황산, antimony potassium tartrate의 혼합시약을 가하고, ascorbic acid 로 환원시켜 발색 시킨 후 파장 880nm에서 흡광도를 측정하였다.

㉖ 규산염-규소 ($\text{Si}(\text{OH})_4$ -Si)

시료에 sodium molybdate를 가하여 silicomolybdate complex를 만든 후 oxalic acid와 ascorbic acid를 가하여 발색 시킨 후 파장 660 nm에서 흡광도를 측정하였다.

㉗ 총부유물질, 입자성유기물질

총부유물질 (Total Suspended Matter) 과 입자성유기물질 (Particulate Organic Matter)의 측정을 위하여 유리섬유여과지 (GF/F, pore size 0.45 μm)를 미리 건조기 안에서 건조시킨 후 (450 $^{\circ}\text{C}$, 3시간) 무게를 정밀히 측정하였다. 총부유물질 (TSM) 측정은 현장에서 해수 1L 를 미리무게를 측정한 유리섬유여과지로 여과한 후 20 μl 의 증류수로 유리섬유여과지를 린스하였고 (염분과 용존유기물질 제거), 입자성유기물질 (POM) 측정은 1L 의 해수를 유리섬유여과지로 여과한 후 이를 린스하지 않았다 (유기물질의 손실 방지를 위함). 이상의 여과지를 petri dish 에 넣어 즉시 드라이아이스로 옮겼으며 실험실로 운반 후 -20 $^{\circ}\text{C}$ 하에 보관하였다. 총부유물질 (TSM)의 농도 측정은 현장에서 여과한 유리섬유여과지를 건조기에서 건조 시킨 후 (60 $^{\circ}\text{C}$, 24시간) 무게를 측정하였고, 입자성유기물질 (POM)은 유리섬유여과지를 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 연소시킨 후 재의 무게를 측정하였다.

(나) 조사해역의 생물학적 요인

① 엽록소-a (*chlorophyll-a*)

식물플랑크톤 *chlorophyll-a* 분석을 위해 현장에서 채수한 해수 500 μl 를 유리섬유여과지 (Whatman GF/F, pore size 0.45 μm)로 여과한 후 여과지를 즉시 냉동 보관하여 실험실로 운반하였고, 분석전까지 -70°C 의 냉동고에서 보관하였다. 분석 전에 90% 아세톤에 여과지를 넣어 24시간 동안 냉암소에서 보관하였고, fluorometer (Turner Designs, Model 10AU)를 이용하여 분광도를 측정하였으며, UNESCO (1976) 계산식을 통하여 계산하였다.

② 식물플랑크톤 현존량

식물플랑크톤 정량분석을 위해 Niskin 채수기를 이용하여 현장에서 해수를 채수한 후, 선상에서 Lugol's solution으로 고정하여 실험실로 운반하였다. 고정된 시료는 침전법에 의해 50 μl 로 농축시킨 후 상등액을 제거한 다음 Sedgwick-Rafter counting chamber를 이용하여 광학현미경 하에서 계수하였다.

③ 식물플랑크톤 일차생산력

일차생산력 측정은 C-14 방법을 사용하였다. 현장 해수를 GF/F로 필터한 후 멸균하여 pH 9.5 이상으로 맞춘 $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ 일정량을 첨가한 뒤, 분배기를 이용하여 10개 배양용기 (Falcon flask)에 60 μl 씩 분배하여 광구배 (100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 1 % 정도)가 이루어진 상자 (radial photosynthetron)에 넣었다. 광원은 인공광 (OSRAM lamp; 400W)을 사용하였으며 광구배는 스칼라 피복사도 측정기 (quantum scalar irradiance meter; Biospherical Instruments Inc. Model QSL-100)를 사용하여 최대 광원이 약 1,000 $\mu\text{Em}2\text{s}1$ 이상이 되게 맞추었다. 항온수조를 사용하여 배양 용기가 담겨진 상자 내의 온도를 현장의 수온에 맞춰주었으며, 약 2 시간 배양하였다. 배양실험을 거친 시료는 25 mm (0.45 μm pore size) 막 여과지로 걸러내어 여과지를 20 μl 섬광용기병 (LSC vial)에 담은 뒤 3N HCl을 1 μl 넣어 24시간 훈증 (fuming)하여 무기탄소를 제거하였다.

훈증이 끝난 시료는 바로 섬광액 (scintillation cocktail)으로 LUMAGEL SAFE (LUMAC·

LSC)를 15 μl 넣어 냉암소에서 2~3일 보관한 뒤 실험실에서 섬광 계수기 (RackBeta II Scintillation Counter)로 분당붕괴수 (dpm)를 측정하였다. 해수의 알칼리도를 추정하기 위해서는 채수한 시료의 pH를 측정하고 시료를 100 μl 에 0.01N HCl 25 μl 를 첨가하여 acid pH를 측정하였다. 배양 실험을 통해 얻은 결과를 가지고 다음의 광합성-광도 모델에 비선형 회귀법으로 적합화하여 (Press et al., 1986) 매개변수들을 구하였다.

우선 광저해가 없을 경우에는 다음의 식을 이용하였다 (Cullen, 1990).

$$P = B P^B_m (1 - \exp^{-\frac{\alpha}{P^B_m} I})$$

여기에서 P는 구하고자하는 총 일차생산력이고, B는 엽록소량 (chlorophyll a), P^B_m 는 포화 광에서의 단위 엽록소 당 최대 광합성량으로 동화계수 (assimilation number)와 같으며 적어도 네 가지 주요 변수 (수온, 영양염, 세포 크기, 광)에 의해 좌우된다 (Falkowski, 1981). α 는 광합성의 최대 광량자 수율 (maximum quantum yield)과 관련된 매개변수로서 (위첨자 B는 단위 엽록소를 의미) 세포가 입사광을 모을 수 있는 능력을 나타내는 값인데 (Cote and Platt, 1983), 포화광 이하에서 광합성-광도 모델의 초기 기울기를 나타낸다. 또, 광저해 현상이 일어난 경우엔 다음의 식을 이용하였다 (Platt et al., 1980).

$$P = B P^B_s (1 - \exp^{-\frac{\alpha}{P^B_s} I}) \exp^{-\frac{\beta}{P^B_s} I}$$

여기에서 β 는 광저해 정도를 나타내는 매개변수이고, P^B_s 는 광저해가 없을 때의 최대 잠재 광합성량으로 $\beta = 0$ 일 경우 P^B_s 는 P^B_m 와 동일하게 된다. 위의 식에서 유추될 수 있는 광합성이 최대가 되는 광도 I_m 은

$$I_m = \frac{P^B_s}{\alpha} \ln \left(\frac{\alpha + \beta}{\beta} \right)$$

또, 광저해가 있을 경우의 P^B_m 은 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$P^B_m = P^B_s \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right) \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta} \right)^{\frac{\beta}{\alpha}}$$

그리고 광적응 매기변수 I_k 는 아래의 식으로 구하였다.

$$I_k = \frac{P^B_m}{\alpha}$$

④ 일일 일차생산력

물기둥 내의 생산력은 식물플랑크톤의 생체량과 단위생체량 당 생산력 (동화율)에 의해 결정된다. 즉,

$$P(z, t) = P^B(z, t)B(z)$$

여기서 단위생체량 당 생산력, $P^B(z, t)$ 는 P-I 실험에서 구해진다. $P^B(z, t)$ 는 짧은 시간규모에서는 광량이 주요 변수가 되며 기타요인은 상수로 간주할 수 있다.

$$P^B(z, t) = p(I(z, t))$$

여기서 $I(z, t)$ 는 광량이다. 따라서 물기둥 전체의 하루 동안의 일차생산력은 시간과 수심전체에 대해 위의 식을 적분하여 얻을 수 있다.

$$P_{z, T} = \int_t \int_z B(z) p(I(z, t)) dz dt$$

조사당일의 광량은 광량계 (Li-Co quantum meter LI-1400)에서 5분 간격으로 측정된 PAR (Photosynthetically Available Radiation) 값을 사용하였다.

⑤ 원생동물플랑크톤 현존량

시료의 채집은 조사수역에서 Niskin 채수기를 이용하여 해수 500 μl 을 채수한 후 최종농도 5%가 되도록 루골 용액으로 고정하였다. 채집한 시료는 실험실로 옮겨와 침전시켜 20~50 μl 로 농축시킨 후 S-R 챔버를 이용하여 광학현미경 하에서 100~150 배율로 검경하였다. 미소형 동물플랑크톤은 크게 종속영양 와편모류 (Heterotrophic dinoflagellates, HDF)와 섬모충류 (Ciliates)로 나누어 계수하였으며 섬모충류는 피갑을 가지는 유충섬모충류 (tintinnid)와 빈섬모류 (oligotrichs)로 나누었으며 혼합영양방식을 취하는 메소디니움 (*Mesodinium* spp.)은 별도로 계수하였다.

⑥ 미소편모류 현존량

종속영양 미소편모류 (Heterotrophic nanoflagellates; HNF)와 자가영양 미소편모류 (Autotrophic nanoflagellates; ANF)는 Niskin 채수기로 해수를 채수하여 글루타알데하이드로 최종 농도가 1% 되게 고정하였다. 시료를 3일 이내에 DAPI로 염색한 후 (Porter and Feig, 1980), black-stained Nuclepore polycarbonate black filter (0.4 μm pore-size)위에 여과하여 형광 현미경 (Nikon type 104, $\times 600$)하에서 관찰하였다.

⑦ 박테리아 현존량

종속영양 박테리아의 현존량 조사를 위해서 Niskin 채수기로 표층에서 해수를 채수하여 중성 포르말린으로 최종 농도 1% (v/v)가 되도록 현장에서 고정한 후 냉동상태로 보관하여 실험실로 옮겨졌다. 종속영양 박테리아는 DAPI (Porter and Feig, 1980)로 염색된 후, black-stained Nuclepore polycarbonate black filter (0.4 μm pore-size)위에 여과되어 형광현미경 (Nikon type 104, $\times 1,500$)하에서 이루어졌다.

3. 결과 및 토의

가. 실험실 실험

(1) 발원지 모래에 의한 식물플랑크톤 성장을 변화

대상종으로 선택한 *Cochlodinium polykrikoides* 는 적조 원인생물로서 잘 알려져 있는 종이며 실험실 내에서 황토 첨가를 통한 제거 실험이 많이 이루어져왔다. 따라서 황사 투여로 인한 성장률의 변화 파악은 황사에 의한 영향을 밝힘과 동시에 황토 첨가 실험과 비교 해 볼 수 있다는 장점이 있다. 또한 나아가 황사 현상시 해양에서의 반응 기작을 유추해 볼 수 있다. *Navicula* sp. 는 황해 연안에서 흔히 출현하는 우점 저서성 규조류이다. 이는 춘계 황사로 인한 황해연안 기초 생태계로의 영향을 알아보기 위한 실험실 실험으로서 적합한 종이라 할 수 있다.

Cochlodinium polykrikoides : 황사의 발원지로 알려진 중국의 ShuiFu, Gobi2, TaibusQi 의 세 지역에서 채취한 황사 (Sand)를 실험구에 각각 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm을 투여한 후 성장률을 관찰한 결과 황사의 SS 농도가 증가할수록 세포 수는 증가하였지만 (Fig. 3-6-9) 대조구에 비해 성장률이 감소하는 경향을 나타내었고 (Fig. 3-6-10), 이는 세 지역의 발원지 황사를 투여한 모든 실험에서 비슷하였다. 대기 중으로 수송되는 황사의 입경보다 발원지 황사의 입경이 크다는 차이점이 있으나 대기 중 포집된 황사를 통한 실험과 유사한 결과가 나타난 점은 황사 내 성분이 *Cochlodinium polykrikoides* 의 성장을 저해하는 효과를 나타낸다고 할 수 있다.

Navicula sp. : 황사의 발원지로 알려진 중국의 ShuiFu, Gobi2, TaibusQi 의 세 지역에서 채취한 황사 (Sand)를 실험구에 각각 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm 씩을 투여한 후 성장률을 관찰한 결과 세 지역의 황사 실험구 대부분에서 황사의 SS 농도가 증가할수록 세포 수가 크게 증가하였으며 (Fig. 3-6-11) 성장률 또한 대조구에 비해 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 3-6-12). ShuiFu 지역의 황사 투여 실험의 경우 대조구에 비해 성장률의 큰 증가가 보이지는 않았으나 모든 실험구에서 성장률이 감소하는 결과는 나타나지 않았다.

저서성 규조류인 *Navicula* sp.에 대한 발원지 황사의 투여 실험 결과 규각을 가지고 있는 본 대상종의 경우 황사 투여를 통한 SS 증가가 성장률에 미치는 영향이 미약하거나 오히려 성장을 촉진하는 작용을 한다는 것으로 밝혀졌다. 이는 저서성으로 연안에 넓게 분포하는

Navicula sp. 의 경우 높은 tidal mixing 에 적응하여 황사로 인한 SS 증가에 따른 광저해 효과가 성장률에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 그 보다는 황사 내 포함되어 있는 성분, 예를 들어 Si 등에 의해 규조류의 성장이 촉진된다고 볼 수 있다.

(2) 대기포집 황사에 의한 식물플랑크톤 성장률 변화

(가) 규조류, 외편모류

① 인천항 대기포집 황사

황해 수역의 식물플랑크톤 우점 그룹으로 나타나는 외편모조류와 규조류를 대상으로 대기 중에서 포집한 황사를 투여한 후 성장률 변화를 관찰하였다. 황사 발원지 샘플을 투여한 앞선 실험과 달리 본 실험은 황사가 대기 중으로 수송되어 그 포함성분의 변화를 겪은 후 실험 대상중에 적용했다는 점에서 그 의미가 앞선 실험과 다르다 할 수 있다. 즉, 황해 기초생태계에서 황사로 인한 식물플랑크톤의 반응 기작을 보다 명확히 규명할 수 있는 실험이라 할 수 있다. 실험에 사용된 황사의 영양염 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 농도는 Table 3-6-2와 같다.

실험에 사용된 식물플랑크톤은 외편모조류인 *Cochlodinium polykrikoides*, *Prorocentrum minimum* 과 규조류인 *Skeletonema costatum*, *Pleurosigma angulatum* 이었으며 *Cochlodinium polykrikoides*를 제외한 나머지 종들은 춘계 황해의 우점종으로 출현하고 있다.

Cochlodinium polykrikoides : 황사기간 대기 중에서 24시간 포집한 황사를 투여한 실험의 결과 대조구에 비해 모든 실험구에서 성장률의 감소가 일어났다 (Fig. 3-6-13). 앞선 발원지 황사를 투여한 실험과 비교해 보았을 때 성장률 감소의 폭이 훨씬 크게 일어났으며 특히 대조구 exp.4 의 경우 실험기간내의 평균 성장률이 음의 값을 나타내었다. 이는 황사의 농도가 크게 증가할수록 성장률이 급격히 감소한다는 것을 뜻하며 발원지의 황사 (sand) 보다 대기를 통해 수송된 황사 (dust)에 의한 성장 저해 효과가 더 큼을 나타낸다. 즉, 황사현상시 해양에서 *Cochlodinium polykrikoides* 군집의 성장이 저해 될 것이라고 사료된다.

Prorocentrum minimum : 황사기간 대기 중에서 24시간 동안 포집한 황사를 투여한 실험의 결과 대조구에 비해 모든 실험구에서 성장률의 감소가 일어났다 (Fig. 3-6-14). 5일간의 배양실험 기간동안 개체수의 감소는 일어나지 않았지만 투여된 황사의 농도가 증가할수록 성장률의 균일한 감소가 일어났다. 이는 황해의 우점 외편모조류인 *Prorocentrum minimum* 역시

Cochlodinium polykrikoides 와 마찬가지로 황사에 대한 적응에 있어 부정적인 결과를 보여 준 것이라 할 수 있다.

Skeletonema costatum : 황해의 년중 주요 우점종인 *Skeletonema costatum*을 대상으로 황사기간 대기 중에서 24시간 포집된 황사를 투여한 실험의 결과 모든 실험구에서 개체수의 증가와 함께 성장률 또한 증가하는 결과를 나타내었다 (Fig. 3-6-15). 실제 황사현상시 보다 과도하게 높은 농도의 황사를 투여한 실험구 (exp3, exp4) 에서도 성장률의 증가를 나타낸 점은 황사로 인한 광저해 효과가 *Skeletonema costatum* 의 성장에 큰 영향을 미치지 않음을 의미하며 황사내에 포함되어 있는 영양염이 성장에 있어 긍정적인 작용을 하는 것이라고 사료된다. 이는 황사현상시 황해에서의 춘계 대증식과 맞물려 황해 우점종인 *Skeletonema costatum* 군집의 성장이 보다 크게 일어날 수 있을 것으로 사료된다.

Pleurosigma angulatum : 황사기간 대기 중에서 24시간 포집된 황사를 투여한 실험의 결과 대조구에 비해 모든 실험구에서 성장률의 증가가 일어났다 (Fig. 3-6-16).

exp. 1에서 특히 높은 성장률을 보였으며 exp. 1에 비해 exp. 2와 exp. 3에서 성장률이 다소 감소하였고 exp. 4에서는 exp. 2의 수준으로 성장률이 증가하는 양상을 나타내었다. *Skeletonema costatum* 과 마찬가지로 과도하게 높은 황사농도를 투여한 실험에서도 성장률의 증가를 나타내었고, 이는 황해 우점종인 *Pleurosigma angulatum* 군집 또한 황사현상시 성장에 있어 긍정적인 영향을 받을 것이라고 사료된다.

② 백령도 대기포집 황사

HVS 를 이용하여 포집된 황사가 묻어있는 cellulose filter를 (1cm×1cm)×1조각 (exp.1), (1cm×1cm)×3조각 (exp.2), (1cm×1cm)×9조각 (exp.3) 으로 나누어 배양해수 (200 μ l) 에 각각 넣어 24시간 동안 용출시킨 후 금속농도를 측정하였다 (Table 3-6-3).

Cochlodinium polykrikoides : HVS를 이용하여 포집한 황사가 묻어 있는 cellulose filter 를 1cm×1cm×1조각 (exp.1), 1cm×1cm×3조각 (exp.2), 1cm×1cm×9조각 (exp.3) 씩 투여한 후 세포의 증가와 성장률을 관찰한 결과 대조구에 비해 exp.1에서는 평균 성장률이 다소 증가하였으나 exp.2 와 exp.3에서는 성장률이 감소함을 보였다 (Fig. 3-6-17). 이는 발원지 황사를 투여한 배양실험 (2004년도)과 유사한 결과로서 황사발원지 물질 뿐만 아니라 대기를 통해 수송된 황사물질 또한 외편모조류인 *Cochlodinium polykrikoides* 의 성장에 있어 부정적인 영향을 미치는 것으로 보인다.

Heterocapsa triquetra : HVS를 이용하여 포집한 황사가 묻어 있는 cellulose filter 를 1cm×1cm×1조각 (exp.1), 1cm×1cm×3조각 (exp.2), 1cm×1cm×9조각 (exp.3) 씩 투여한 후 세포의 증가와 성장률을 관찰한 결과 모든 실험구에서 대조구에 비해 세포수와 성장률이 낮아짐을 보였다 (Fig. 3-6-18). 이는 투여된 황사의 농도가 증가할수록 그 경향이 뚜렷했다. 즉 외편모류인 *Heterocapsa triquetra* 역시 대기를 통해 수송된 황사물질이 세포성장에 있어 부정적인 요인으로 작용 한 것으로 여겨진다.

Thalassiosira pacifica : HVS를 이용하여 포집한 황사가 묻어 있는 cellulose filter 를 1cm×1cm×1조각 (exp.1), 1cm×1cm×3조각 (exp.2), 1cm×1cm×9조각 (exp.3) 씩 투여한 후 세포의 증가와 성장률을 관찰한 결과 대조구에 비해 모든 실험구에서 세포의 증가와 성장률의 증가를 보였다 (Fig. 3-6-19). 이는 외편모조류를 이용한 실험과는 상반되는 결과이며 실제 황사시기 해양에서 규조류의 증가가 일어났던 사실과 상통한다. 즉 대기를 통한 황사물질의 유입이 규조류의 성장을 촉진하거나 친생물원소로서 긍정적인 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

(나) 초미소식물플랑크톤

① 백령도 대기포집 황사

Prochlorococcus : 황사를 첨가하지 않은 대조구에서 초기에 *Prochlorococcus*의 개체수는 40,259 cells/ μ l를 보였고 2일 후 123,800 cells/ μ l로 조금씩 증가하다가 3일 후부터 223,099 cells/ μ l로 증가하기 시작하여 5일 후 1,323,095 cells/ μ l로 지수함수적인 개체수 증가를 보였으며 실험 시작 6일 후 1,174,464 cells/ μ l로 다소 감소하여 나타나 전형적인 식물플랑크톤의 성장률 특성을 보였다 (Fig. 3-6-20). 황사를 5.5 ppm, 22 ppm, 55 ppm의 농도로 첨가한 실험구에서도 대조구와 마찬가지로 유사한 성장곡선을 보였다. 황사 첨가 전 *Prochlorococcus*의 개체수는 각각 38,623 cells/ μ l, 37,705 cells/ μ l, 84,536 cells/ μ l를 보였으며 황사 첨가 3일 후부터 증가하기 시작하여 5일까지 지수함수적인 개체수 증가를 보인 후 6일 후 다소 감소하여 나타났다.

황사에 의한 엽록소-a 농도 결과는 개체수 변화 양상과 마찬가지로 대조구와 황사를 첨가한 실험구에서 차이가 없는 것으로 나타났다 (Fig. 3-6-21 (a)). *Prochlorococcus*의 경우 대조구에서 초기에 4.51 μ g/l의 엽록소-a 농도를 보였고 실험 시작 6일 후 129.10 μ g/l로 크게 증가하여 나타났다. 황사를 5.5 ppm, 22 ppm, 55 ppm이 되도록 첨가한 실험구에서도 첨가전

각각 $4.56 \mu\text{g}/\ell$, $5.12 \mu\text{g}/\ell$, $10.08 \mu\text{g}/\ell$ 의 엽록소-a 농도를 보였으며 실험 시작 6일 후 각각 $134.7 \mu\text{g}/\ell$, $154.2 \mu\text{g}/\ell$, $145.5 \mu\text{g}/\ell$ 의 농도로 크게 증가하여 나타났다.

개체수 변화에 따른 성장곡선과는 달리 총성장률인 gross growth rate (d^{-1})는 대조구와 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 다소 차이를 보인다 (Fig. 3-6-21 (b)). 대조구의 gross growth rate가 0.56d^{-1} , 5.5 ppm과 22 ppm의 황사첨가 실험구에서 각각 0.58d^{-1} , 0.58d^{-1} 로 유사한 값을 보였으나 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 0.42d^{-1} 로 다소 낮은 값을 보였다. 실험 결과 초미소플랑크톤인 *Prochlorococcus*에 황사가 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다. *Prochlorococcus*의 개체수 변화에 따른 성장률은 대조구와 실험구에서 큰 차이가 없는 것으로 보였으나 gross growth rate를 계산한 결과 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 대조구에 비하여 다소 낮은 성장률 값을 보였다. 그러나 본 실험 결과중 55 ppm의 황사농도는 실제 황사발생 시 해양에 유입되는 황사농도에 비하여 매우 높은 농도의 황사추출액을 첨가하여 그 영향을 평가한 것으로 실제 황사발생시 해양에서의 영향은 거의 없을 것으로 판단된다.

Synechococcus : 황사를 첨가하지 않은 대조구에서 초기에 *Synechococcus*의 개체수는 $40,847 \text{cells}/\mu\ell$ 를 보였고 3일 후부터 $241,260 \text{cells}/\mu\ell$ 로 증가하기 시작하여 실험 시작 6일 후 $1,081,562 \text{cells}/\mu\ell$ 로 점차 증가하는 것으로 나타났다 (Fig. 3-6-22). *Synechococcus*의 경우 *Prochlorococcus*와는 달리 실험이 진행된 7일 동안 지수함수적인 증가 이후의 개체수의 감소를 보이지는 않았으나 개체수 감소 이전까지의 전형적인 식물플랑크톤의 성장률 특성을 보였으며 *Prochlorococcus*에 비하여 성장속도가 다소 느린 것으로 나타났다. 황사를 5.5 ppm, 22 ppm, 55 ppm의 농도로 첨가한 실험구에서도 대조구와 마찬가지로 유사한 성장곡선을 보였다. 황사 첨가 전 *Synechococcus*의 개체수는 각각 $43,407 \text{cells}/\mu\ell$, $51,703 \text{cells}/\mu\ell$, $90,855 \text{cells}/\mu\ell$ 를 보였으며 황사 첨가 3일 후부터 증가하기 시작하여 6일까지 지수함수적인 개체수 증가를 보였다.

엽록소-a 농도 분석 결과 *Synechococcus*의 실험결과도 *Prochlorococcus*의 결과와 마찬가지로 대조구와 실험구에서 차이가 없는 것으로 나타났다 (Fig. 3-6-23 (a)). 대조구에서 실험 초기 $0.89 \mu\text{g}/\ell$ 의 엽록소-a 농도를 보였고 6일 후 $20.23 \mu\text{g}/\ell$ 로 증가하여 나타났다. 황사를 5.5 ppm, 22 ppm, 55 ppm이 되도록 첨가한 실험구에서도 첨가전 각각 $1.09 \mu\text{g}/\ell$, $1.58 \mu\text{g}/\ell$, $2.04 \mu\text{g}/\ell$ 의 엽록소-a 농도를 보였고, 6일 후에는 각각 $20.1 \mu\text{g}/\ell$, $22.8 \mu\text{g}/\ell$, $21.8 \mu\text{g}/\ell$ 의 엽록소-a 농도로 증가하여 나타났다.

*Synechococcus*의 경우에도 *Prochlorococcus*와 마찬가지로 개체수 변화에 따른 성장곡선과는 달리 총성장률인 gross growth rate (d^{-1})는 대조구와 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 다소

차이를 보였다 (Fig. 3-6-23 (b)). 대조구의 gross growth rate가 0.55 d^{-1} , 5.5 ppm과 22 ppm의 황사첨가 실험구에서 각각 0.49 d^{-1} , 0.48 d^{-1} 로 유사한 값을 보였으나 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 0.40 d^{-1} 로 다소 낮은 값을 보였다. 실험 결과 초미소플랑크톤인 *Synechococcus*에 황사가 미치는 영향이 다소 있는 것으로 판단된다. *Prochlorococcus*의 실험결과에 비하여 gross growth rate 계산결과 22 ppm과 55 ppm의 황사첨가 실험구에서 대조구에 비하여 다소 낮은 값을 보여 실제 황사발생시 높은 농도의 황사가 장기간 지속될 경우 *Synechococcus*와 *Prochlorococcus*의 성장에 저해영향을 줄 것으로 판단된다.

세포주기 실험 결과 또한 성장률 실험결과와 유사한 양상을 보였다. 대조구와 5.5 ppm의 황사첨가 실험구에서 유사한 세포주기와 S₁, G₂기의 세포 %가 차이를 보이지 않았으나 22 ppm과 55 ppm의 황사첨가 실험구에서는 뚜렷한 세포주기를 보이지 않았으며 S₁, G₂기의 세포 %에도 대조구와 차이를 보여 높은 농도의 황사분진은 *Synechococcus*의 세포주기에 영향을 미칠 것으로 판단된다 (Fig. 3-6-24).

(3) 부유물질 농도에 따른 식물플랑크톤 생산력 변화

인위적으로 첨가한 부유물질 농도 (50 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm)에 따른 식물플랑크톤의 단위 생체량당 광합성량, 즉 동화계수 (Assimilation number) 변화를 살펴보면 대조구에서 $7.3 \mu\text{gC}\mu\text{gChl a}^{-1}\text{h}^{-1}$ 로 나타났고, 50 ppm의 부유물질이 첨가된 실험구에서 $5.8 \mu\text{gC}\mu\text{gChl a}^{-1}\text{h}^{-1}$ 로 다소 감소되어 나타났으며, 부유물질의 농도가 증가함에 따라 동화율은 점차 감소하여 2000 ppm의 부유물질농도가 첨가된 실험구에서는 $2.1 \mu\text{gC}\mu\text{gChl a}^{-1}\text{h}^{-1}$ 로 부유물질 첨가에 따른 식물플랑크톤 동화계수의 변화는 대조구보다 21~71%로 감소하였다 (Fig. 3-6-25). 이는 자연적인 황사와 달리 첨가한 SS에는 영양염이 포함되지 않았고, 광저해로 인해 SS의 농도가 증가할수록 동화율이 낮아진 것으로 사료된다. 즉, 자연적인 황사와는 다르게 영양염이 포함되지 않고, 황사보다 큰 입경을 가진 부유물질은 식물플랑크톤의 생산력을 저해시키는 경향을 보였다.

(4) 대기포집 황사에 의한 식물플랑크톤 생산력 변화

최종 황사첨가농도가 0 ppm (control)인 대조구와 40 ppm, 80 ppm, 120 ppm 첨가된 실험구 (test)에서의 일차생산력은 각각 $7.0 \mu\text{gCm}^{-3}\text{hr}^{-1}$, $5.1 \mu\text{gCm}^{-3}\text{hr}^{-1}$, $4.4 \mu\text{gCm}^{-3}\text{hr}^{-1}$, $4.2 \mu\text{gCm}^{-3}\text{hr}^{-1}$

로 황사첨가 농도가 높아짐에 따라 일차생산력은 대조구보다 27~40%로 감소하였다 (Fig. 3-6-26(a)). 이는 최대 탄소 동화계수 (P^B_m)에서도 $15.9 \mu\text{gC}\mu\text{gChl } a^{-1}\text{h}^{-1}$, $6.4 \mu\text{gC}\mu\text{gChl } a^{-1}\text{h}^{-1}$, $5.2 \mu\text{gC}\mu\text{gChl } a^{-1}\text{h}^{-1}$, $4.7 \mu\text{gC}\mu\text{gChl } a^{-1}\text{h}^{-1}$ 로 대조구보다 60~70%가 감소하였다. 황사분진의 첨가농도 증가에 따라 최대 동화계수 (P^B_m)가 감소한 것은 황사분진에 의한 부유물질 농도증가 (2005년 실험결과)와 황사분진 내에 포함된 다양한 성분이 복합적으로 영향을 주어 나타난 것으로 판단된다. 황사분진 첨가 40 ppm 실험구에서 최대 동화계수 (P^B_m)는 대조구 (control)보다 60%가 감소하여 황사첨가에 따라 식물플랑크톤이 민감하게 반응하였고, 황사분진 첨가농도 증가에 따른 최대동화계수 (P^B_m)와 일차생산력의 변동률은 각각 최대 70%와 40%로 점차 감소경향을 보였다. 그러나 실제 황사시에 해수 중에 투입되는 황사의 양은 40 ppm 이하로 최대동화계수와 일차생산력의 변동율은 위와 같이 높지 않을 것으로 사료된다.

황사첨가 후 48시간동안 최대 동화계수 (P^B_m)는 황사분진 첨가에 따른 결과와 같이 초기 (T0)에는 황사첨가에 따른 영향으로 대조구 (control)보다 낮은 값을 보였으나, 황사첨가 48시간 후 (T48)에는 대조구 (control)보다 황사첨가 실험구에서 높은 값을 보였다. 일차생산력도 초기에는 대조구 (control)보다 낮은 값을 보였으나, 48시간 후에는 황사첨가 실험구가 높은 일차생산력을 보였다 (Fig. 3-6-26(b)). 48시간 배양실험에서 초기 (T0)의 황사첨가에 따른 최대 동화계수 (P^B_m) 및 일차생산력의 저해현상이 동일하게 나타났으나, 황사첨가 48시간 후에는 최대 동화계수 (P^B_m)와 일차생산력이 다소 회복되는 경향을 보였다. 이는 황사첨가에 따른 황사분진 내의 다양한 무기영양염류 및 미량원소의 효과로 판단되나 본 조사에서는 황사첨가에 따른 무기영양염류 및 미량원소의 변화를 판단하기에는 어려움이 있다. 그러나 중국, 동해, 일본 등의 여러 선행 연구결과에서 황사분진내의 다양한 무기영양염류 및 미량원소가 일차생산력에 영향을 줄 수 있다고 보고하였고 (Subba et al., 1999; Bishop et al., 2002; Visser et al., 2003; Herut et al., 2005), 특히 Jo et al. (2007)는 춘계에 동해해역의 식물플랑크톤 대발생과 황사분진 내에 포함된 Fe성분이 식물플랑크톤의 일차생산력에 직·간접적으로 영향을 줄 수 있다고 보고하였다.

나. 메조코즘 실험

(1) 황사에 의한 크기별 생물량

메조코즘 실험시 식물플랑크톤 생물량을 대표할 수 있는 엽록소-*a* 농도는 황사를 첨가하지

않은 대조구에서 초기에 0.65 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 농도를 보였고 2일 후 0.78 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 실험기간 중 가장 높은 농도를 보이며 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 3일 후부터 엽록소-*a* 농도는 감소하는 경향을 보이며 9일 후에 0.39 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 실험기간동안 가장 낮은 농도를 보였고, 13일 후에는 0.66 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 엽록소-*a* 농도로 다시 증가하여 나타났다. 메조코즘 내 엽록소-*a* 농도변화는 황사분진을 첨가한 실험구에서도 대조구와 유사한 양상을 보였다. 초기에 0.45 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 엽록소-*a* 농도로 나타나다가 2일 후 0.67 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 실험기간 중 가장 높은 농도를 보이며 증가하였다. 3일 후부터는 감소하기 시작하여 9일 후 0.40 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 엽록소-*a* 농도로 실험기간동안 가장 낮은 값을 보였고, 13일 후에는 0.56 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 엽록소-*a* 농도로 다시 증가하여 나타났다 (Fig. 3-6-27).

크기별 식물플랑크톤 엽록소-*a* 농도는 각기 다른 변화양상을 보였다 (Fig. 3-6-28). 소형 크기의 엽록소-*a* 농도는 실험기간동안 대조구에서 0.20 - 0.39 $\mu\text{g}/\text{l}$, 실험구에서 0.19 - 0.31 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 범위를 보이며 0.1 - 0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 엽록소-*a* 농도 범위 차이로 증가와 감소가 반복되었으나 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았다. 미소형 크기의 엽록소-*a* 농도는 실험 초기 매우 낮은 농도로 나타났으나 3일 후까지 다소 증가하였고 그 이후 감소하다가 다시 증가하는 양상을 보였다. 초미소형 크기의 엽록소-*a* 농도는 실험 초기 전체 엽록소-*a* 농도의 약 50%를 차지하며 나타났으며 2일 후까지 큰 변화를 보이지 않았으나 3일 후 크게 감소하여 낮은 농도로 나타났다. 식물플랑크톤 크기별 엽록소-*a* 농도도 총 엽록소-*a* 농도와 마찬가지로 황사분진을 첨가한 실험구와 첨가하지 않은 대조구 사이에 시간에 따른 뚜렷한 변화양상 차이를 보이지 않았다.

메조코즘 실험 결과 황사분진을 첨가한 실험구와 첨가하지 않은 대조구 모두 유사한 엽록소-*a* 농도 변화 양상을 나타냈다. 실험 시작 후 2일 동안은 일정한 수온과 호전된 광조건등의 안정된 수괴환경으로 식물플랑크톤 생물량이 증가하는 경향을 보였으나 수괴내 영양염 제한 혹은 실험 초기 제거되지 않은 100 μm 이하 크기의 미소형, 소형 동물플랑크톤에 의한 포식압 증가 등으로 인하여 감소되어 나타났다. 13일 이후에는 동물플랑크톤의 포식압 감소 혹은 영양염 재순환 등에 기인하여 식물플랑크톤 생물량이 다소 증가하여 나타났으나 전체 메조코즘 실험 기간동안 실험구와 대조구에서의 식물플랑크톤 엽록소-*a* 농도 변화양상이 뚜렷한 차이점을 보이지 않아 황사분진에 의한 영향을 판단하기 어려웠다. 이와 같이 대조구와 황사분진 투여 실험구의 유사한 변화양상은 황사분진 투여농도가 전반적으로 낮았기 때문인 것으로 사료된다.

(a) Micro (>20 μm), (b) Nano (3-20 μm), (c) Pico (<3 μm)

(2) 황사에 의한 크기별 생산력

황사투여에 따른 식물플랑크톤 일차생산력은 통계적으로 유의한 차이는 보이지 않았으나 배양초기 (배양 3일 이전)에 대조구보다 황사투여 실험구에서 다소 낮은 생산력을 보였고, 대조구와 황사투여 실험구 모두 배양초기에 증가한 이후 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 3-6-29). 황사분진 40 ppm이상을 첨가한 이전결과와 달리 소량 (5 ppm 미만)의 황사를 첨가한 메조코즘 실험에서는 배양초기의 일차생산력이 수온상승, 광조건, 기타 성장환경의 개선으로 대조구와 황사투여 실험구 모두 식물플랑크톤 생물량 및 일차생산력이 전반적으로 증가하였다. 배양초기 (20 h)에 황사첨가에 의한 일차생산력의 일시적인 저해현상은 이전 실험실결과와 동일하게 나타났고, 배양중기에는 100 μm 이하의 상위소비자의 포식압 증가, 영양염 제한 등으로 인한 생물량 감소가 일차생산력에 영향을 주었고, 이후 포식압 감소, 영양염 재순환에 의해 증가된 $\text{NH}_4\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4\text{-P}$, 미량원소인 Fe 등이 식물플랑크톤 성장을 촉진시켜 배양후기에는 식물플랑크톤의 생물량 및 일차생산력이 증가한 것으로 판단된다 (Figs. 3-6-30~3-6-31).

황사첨가에 의한 크기별 일차생산력의 변화는 배양초기 (20 h)에 소형 (> 20 μm , micro)과 미소형 및 초미소형 (< 20 μm , nano + pico)이 다소 차이를 보였다. 배양초기에 소형크기의 일차생산력은 황사첨가이후 점차 증가하는 경향을 보였으나, 미소형 및 초미소형은 배양 20 시간까지 지속적인 감소경향을 보여 황사첨가의 영향이 소형보다 미소형 및 초소형크기에서 좀 더 지속적인 영향을 주었다. 배양초기 황사첨가실험구의 Si농도가 1일 이후 급감한 반면 소형크기의 일차생산력과 생물량은 지속적인 증가경향을 보여 식물플랑크톤 군집중 규조류의 성장이 나타난 것으로 판단되며, 이는 황사첨가가 규조류에 미치는 실험결과와 동일하게 나타났다 (Fig. 3-6-29).

(3) 초미소플랑크톤 현존량

메조코즘 실험시 시간에 따른 2 μm 이하 크기의 초미소 식물플랑크톤 현존량은 pico 크기의 엽록소-a 농도변화와 유사한 양상을 보였다. 초미소 식물플랑크톤은 실험 초기 약 4만 cells/ μl 의 현존량을 보이며 2일 후까지 유사한 현존량으로 나타났으나 3일 후 약 2.5만 cells/ μl 의 현존량으로 감소하였고 5일 후에는 더욱 감소하여 5천 cells/ μl 이하의 현존량을 보였다 (Fig. 3-6-32). 이는 실험초기 초미소 식물플랑크톤 그룹에서 우점하여 나타난 *Synechococcus*의 농도 변화와 유사한 양상으로 *Synechococcus*는 실험 초기 약 2.7만 cells/ μl 로 나타나다가 3일 후부터 감소하기 시작하여 5일 후에 1,000 cells/ μl 이하로 크게 감소하여 나타났다 (Fig.

3-6-33). 그러나 *Prochlorococcus*는 실험 초기 약 2,500 cells/ μ l의 낮은 현존량으로 나타났으며 5일 후에 약 2,000 cells/ μ l 이하로 감소하였으나 실험기간동안 뚜렷한 변화 경향을 보이지 않았다. 또한 *Synechococcus*와 *Prochlorococcus*를 제외한 초미소 플랑크톤인 pico eukaryotes 현존량도 *Synechococcus*와 마찬가지로 실험 중기부터 감소하여 나타나는 유사한 변화양상을 보였다.

메조코즘 실험 결과 초미소 식물플랑크톤 현존량은 실험 초기 일정하게 유지되다가 3일 이후 감소하기 시작하여 5 이후에는 낮은 현존량으로 나타났다. 이는 실험 초기 제거되지 않은 100 μ m 이하 크기의 미소형 및 소형 동물플랑크톤의 포식압이 증가된데 기인하거나 실험 중반부터 초미소 식물플랑크톤의 생리활성이 떨어진데 기인한 것으로 판단되며 황사분진을 첨가한 실험구와 첨가하지 않은 대조구 사이에 경향성의 차이는 보이지 않았다.

다. 현장연구

(1) 백령도 해역

(가) 환경요인

① 수온, 염분, 풍속

연구해역에서의 조사기간 동안 수온변화는 4.8~6.2 $^{\circ}$ C 로 오전이 평균 5.4 $^{\circ}$ C, 오후가 평균 5.8 $^{\circ}$ C 로서 오전보다 오후가 다소 높은 수온을 나타내었고, 염분변화는 30.8~31.5 psu 로 오전이 30.8~31.5 psu, 오후가 30.9~31.5 psu로 평균 31.1 psu를 나타내었다 (Fig. 3-6-34). 조사기간 중 4월 9일이 대조로써 조석에 따른 염분의 변동이 있을 수 있지만 이는 생물활동에 영향을 줄만큼의 범위는 아니었다. 조사기간 동안의 일일 풍속 (wind velocity)은 시간별 풍속 값을 평균하여 나타내었다. 일일 풍속의 변화폭은 2.08~5.87 m/s 로 나타났으며, 4월 16일에 5.87 m/s 로 가장 강한 풍속을 보였고 4월 11일에 2.08 m/s 로 가장 약한 풍속을 나타냈다. 풍속과 표층해수 온도의 변화양상은 풍속이 강할수록 표층해수의 온도가 낮아지는 경향이 있었다 (Fig. 3-6-35).

② 용존무기영양염류 (총질소계영양염, 인산염, 규산염)

암모니아염, 질산염, 아질산염을 모두 합한 총질소계무기영양염 (Total inorganic nitrogen, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) 은 1.65~3.33 μM 의 범위로 변화하였다. 총질소계 영양염은 대조인 4월 9일에 가장 높은 3.33 μM 을 나타냈고, 이후 농도의 큰 변화는 없었으나 4월 11일과 14일에 2.29 μM 로서 다소 증가하는 양상을 나타내었다 (Fig. 3-6-36). 총질소의 구성에서는 최종 산화단계인 질산염이 우세하여 암모니아의 점유비율이 높은 연안수의 유입이 크지 않았음을 예측할 수 있으며, 또한 4월 14일의 해수 중 총질산염의 농도 증가는 대기를 통한 질소계 영양염의 다량 유입 때문으로 판단된다.

연구기간동안의 인산염의 농도는 0.22~0.29 μM 의 분포로 평균 0.24 μM 로 나타났다 (Fig. 3-6-34). 일별 변화폭은 크지 않았으며 N/P 비율은 7.0~9.5 로 정상적인 16보다 매우 낮은 값을 유지했다.

연구기간동안의 규산염-규소 ($\text{Si}(\text{OH})_4\text{-Si}$) 의 농도변화는 0.48~1.63 μM 의 분포로 변화하였다. 규산염-규소 ($\text{Si}(\text{OH})_4\text{-Si}$) 의 농도는 대조인 4월 9일에 1.63 μM 로 가장 높은 값을 보였고, 4월 16일에 가장 낮은 0.48 μM 로 나타나 대조인 4월 9일 이후 꾸준히 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 3-6-36).

③ 총부유물질 (TSM)과 입자성유기물질 (POM)

연구기간동안의 총부유물질 (Total suspended matter) 의 농도변화는 10.93~27.42 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 변화를 보였고, 입자성유기물질 (Particulate organic matter) 은 2.90~6.71 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 변화를 나타냈다 (Fig. 3-6-37). 총부유물질과 입자성유기물질 모두 4월 14일에 증가하는 경향을 보여주는데, 이는 대기 중 황사농도의 최고치를 보인 4월 14일의 결과와 일치한다.

해양에서 POM 은 일차생산으로 생성되는 양이 90%를 넘고 나머지는 육지기원과 대기를 통한 유입이 차지한다. 따라서 조사기간 4월 14일의 POM 최대값은 규조류의 성장에 의한 것으로 여겨진다. 즉, 조사 기간동안 POM의 증가는 규조류의 현존량 변동과 유사한 경향을 보이는데 (Fig. 3-6-37, Fig. 3-6-41) 이는 규조류에 의한 일차생산으로 POM 의 증가가 발생하였다고 판단된다.

④ 총부유물질과 환경요인과의 상관관계

대기수송을 통한 황사분진의 해양 유입과 해수 혼합에 따라 총부유물질 (TSM) 농도 또한 달라진다. 이러한 총부유물질과 기타 환경요인과의 상관관계를 분석한 결과 다른 환경요인들에 비하여 오전에는 질산염 (NO_3^-), 오후에는 엽록소-*a* 와 비교적 유의성 있는 상관관계를 보였다 (Fig. 3-6-38). 하지만 이는 데이터의 한정으로 (5일간의 측정값) 상관관계를 구체화시키기에는 다소 무리가 있다.

또한 대기를 통해 유입되는 황사 입자의 입경은 약 3~7 μm 가 일반적이므로 표층해수에 deposition 되었을 때 충분히 부유할 수 있는 능력을 가진다. 따라서 바람에 의한 해수교란을 무시할 수는 없겠지만, 대규모 황사가 관측된 4월 14일 표층 해수의 총부유물질 농도의 급격한 증가는 황사에 의한 dry deposition 의 영향이 큰 것으로 여겨진다. 표층에서의 총부유물질 농도 증가와 함께 질산염 역시 증가하였으며, 이는 규조류의 성장에 영향을 미쳤다고 여겨진다. 총부유물질의 증가는 대기 중 황사입자의 증가를 의미하므로 황사에 의한 light shading을 초래할 수 있고 식물플랑크톤의 일차생산력을 저해 할 수 있다. 실제로 4월 14일의 일일 일차생산력은 조사 기간동안 일차생산력의 평균보다 다소 낮은 값을 보였다 (Fig. 3-6-42). 즉 조사기간 동안 황사와 수괴혼합에 의한 탁도의 증가는 광조건을 악화시킬 수 있으며 식물플랑크톤의 생산력을 제한하는 제한요소로 작용할 수 있는 것으로 여겨진다.

(나) 생물학적 요인

① 엽록소-*a* (chlorophyll-*a*)

조사 기간동안 엽록소-*a* 의 변화는 식물플랑크톤 현존량의 변화 양상과 유사한 경향성이 나타났다. Total chlorophyll-*a* 는 대조였던 4월 9일 오전에 2.5 $\mu\text{g/L}$ 이상으로 다소 높았던 것을 제외하면 오전에 2.0~2.1 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 큰 변화를 보이지 않았으나 4월 14일에 급격히 증가하여 오전에 3.59 $\mu\text{g/L}$, 오후에 2.13 $\mu\text{g/L}$ 로 조사기간 중 최고값을 나타냈다. 조사기간동안 20 μm 이하 크기로 size fraction 한 nano chlorophyll-*a* 는 오전에 1.03~1.25 $\mu\text{g/L}$, 오후에 0.75~1.06 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며 일별 변화폭은 크지 않았다 (Fig. 3-6-39).

② 식물플랑크톤 현존량

조사기간 식물플랑크톤의 현존량 변화는 *chlorophyll-a* 변화와 유사한 경향을 나타내었다 (Figs. 3-6-39~3-6-40). 총 식물플랑크톤 현존량은 30,711~143,580 cells/L 의 분포를 보였고, 오전에 비해 오후에 낮은 현존량을 나타냈다. 규조류는 30,467~141,060 cells/L, 와편모조류는 2,320~16,537 cell/L 의 분포를 보였는데 식물플랑크톤 현존량의 64% 이상을 차지하는 규조류의 변동은 대기 중 황사농도의 변동과 매우 유사한 경향이 있었다. 또한 대기 중 황사농도가 최고치에 달했던 4월 14일에 식물플랑크톤 현존량도 증가하였는데 이는 대부분 규조류에 의한 것이었으며 (Fig. 3-6-40), 규조류 중 중심형 규조류 (centric diatom)와 깃형 규조류 (pennate diatom)를 나누어 살펴보았을 때 중심형 규조류가 전체 규조류 현존량의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다 (Fig. 3-6-41). 이는 규조류의 성장이 바람에 의한 수괴 혼합에 의해서 일시적으로 일어난 현상이 아니라 황사에 의한 영향을 보다 크게 받았음을 말해준다. 즉, 황사유입에 대한 규조류의 적응이 매우 높은 것으로 보여지며, 와편모조류는 상대적으로 성장에 있어 큰 변동이 없거나 오히려 감소하는 경향을 보였는데 이는 배양실험의 결과가 실제 해양에서도 유사하게 나타난다는 증거이다.

③ 일일 일차생산력

조사 기간동안의 일일 일차생산력은 927.6~1087.9 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 로 평균 988.2 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 로 나타났고, 오전에는 평균 954.48 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 오후에는 평균 1026.17 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 의 값을 보여 대체적으로 오전보다 오후에 높은 생산력 값을 보였다 (Fig. 3-6-42). 대기 중 황사농도와 해수 중 식물플랑크톤 현존량의 최고치를 보인 4월 14일의 일일 일차생산력은 오전에 905.2 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$, 오후에 1004.6 $\mu\text{gC}/\text{m}^2/\text{day}$ 로서 조사기간의 평균 일일 일차생산력 수치보다 낮은 값이며 이는 황사 기간중 높아진 부유물질로 인하여 광조건이 악화되는데 기인한 것으로 판단된다.

④ 원생동물플랑크톤 현존량

조사수역에서 출현한 원생동물 플랑크톤은 1,977~2,712 cells· ℓ^{-1} 로 분포하며 평균 2,243 \pm 474 cells· ℓ^{-1} 로 출현하였다. 조사기간 중 12일에 가장 낮고 15일에 가장 높은 값을 나타내

었다 (Fig. 3-6-43). 원생동물 중 섬모충류의 현존량은 750~1409 cells· ℓ^{-1} 로 분포하며 평균 1,154 \pm 226 cells· ℓ^{-1} 로 출현하였으며 종속영양 와편모류는 727~1,561 cells· ℓ^{-1} 의 분포로 평균 1,089 \pm 307 cells· ℓ^{-1} 로 출현하였다. 조사수역에서 출현한 원생동물플랑크톤은 종속영양와편모류와 섬모충류가 각각 48%와 52% 출현하였으며 섬모충류 중 빈모류가 전체 출현한 원생동물 플랑크톤의 28%, 유종섬모충류는 11% 그리고 메소디니움은 10%로 각각 분포하였다 (Fig. 3-6-44).

원생동물플랑크톤의 현존량은 황사 발생 전에 비해 황사발생기간에 다소 낮은 현존량을 보이며 특히 종속영양 와편모류는 황사 전에 비해 황사 기간동안 43% 감소하였다 (Fig. 3-6-43, Fig. 3-6-45).

⑤ 미소편모류

종속영양 미소편모류 (HNF)는 156~286 cells· $\mu\ell^{-1}$ (평균 218 \pm 57 cells· $\mu\ell^{-1}$)로 분포하며 자가영양 미소편모류 (ANF)는 91~229 cells· $\mu\ell^{-1}$ (평균 151 \pm 50 cells· $\mu\ell^{-1}$) 로 분포하였다 (Fig. 3-6-46). 황사의 영향이 있는 기간에 종속영양 미소편모류는 황사 전에 비해 1.6배 증가하고 독립영양미소편모류는 1.7배 증가하였으나 황사기간 1~2일 후에는 황사 기간 전의 현존량과 비슷하게 나타났다 (Fig. 3-6-47).

⑥ 박테리아

조사수역에서 출현한 박테리아의 현존량은 $3.5\sim 5.8 \times 10^5$ cells· $\mu\ell^{-1}$ (평균 $4.8 \pm 0.84 \times 10^5$ cells· $\mu\ell^{-1}$) 로 나타났으며 황사의 영향기간동안 황사 전에 비해서 현존량이 다소 감소하였으나 큰 차이를 보이지 않았다 (Fig. 3-6-48).

⑦ 황사와 미세생물의 관계

미세생물 먹이망의 구성인자인 박테리아, 미소편모류, 섬모충류, 종속영양 와편모류는 피식-포식자 및 같은 먹이원을 두고 경쟁하는 다양한 그룹으로 구성되어있다. 현장 조사 결과 황사 발생 시에 섬모충류와 종속영양와편모류는 일시적으로 감소하였다가 황사 발생 후 1-2일 경과 후에 회복되는 양상을 보였다. 황사 발생 시기에 미소편모류를 포식하는 섬모충류 및

중속영양 외편모류의 일시적인 감소로 먹이가 되는 미소편모류가 증가할 수 있으며 현장조사 결과 또한 미소편모류가 황사 발생기간 증가하였다. 또한 박테리아의 주 섭식자인 미소편모류의 증가로 인하여 중속영양 박테리아의 개체수가 감소할 수 있으나 현장결과 미소편모류가 1.6배 증가한데 비해 중속영양 박테리아의 개체수 감소는 큰 차이를 보이지 않았으며 이것은 박테리아의 다른 포식자인 섬모충류와 중속영양 외편모류의 감소로 설명될 수 있다. 황사 기간 중 섬모충류 및 중속영양박테리아의 현존량 감소는 황사의 영향에 의하여 먹이원이 되는 식물플랑크톤의 감소와 부유사농도 증가에 따른 섭식 방해에 따른 성장률 감소가 원인이 될 수 있다.

(2) 태안반도 서쪽해역

(가) 환경 요인

① 수온, 염분

황사발생 전 (4월 22일) 정점 1에서는 평균 5.97 ± 0.09 °C로 수심별 수온 분포는 거의 균일한 경향을 보였으며, 정점 2의 경우 평균 6.15 ± 0.06 °C로 정점 1에 비해 다소 높은 수온을 보였으나 수심별 수온 분포는 정점 1과 같이 균일하게 나타났다. 황사발생 중 (4월 24일) 정점 1에서는 평균 6.23 ± 0.09 °C로 황사 발생 전보다 다소 증가된 수온을 보였다. 정점 2에서는 평균 6.21 ± 0.05 °C로 정점 1과 같이 수온이 다소 증가하였으나, 정점별 분포로는 황사발생 전과 달리 정점 1이 정점 2에 비해 다소 높은 수온을 보였다. 황사발생 후 (4월 26일) 정점 1에서는 6.24 ± 0.01 °C로 나타났고, 정점 2에서는 6.45 ± 0.02 °C로 황사발생 전·중·후의 수온 변화는 전과 중보다는 후에 수직적 수온분포변화가 가장 적었으며, 이는 수직 혼합이 다른 시기에 비해 더욱 활발하게 일어났다는 증거이다 (Fig. 3-6-49). 황사발생 전, 정점 1에서는 평균 31.739 ± 0.023 psu로 수온의 수직분포와 같이 수직적으로 균일한 분포를 보였다. 정점 2에서는 평균 31.791 ± 0.005 psu로 두 정점 모두 유사한 염분 분포를 보였다. 황사발생 중, 정점 1에서는 31.718 ± 0.007 psu로 나타났고 정점 2에서는 31.823 ± 0.005 psu로 황사발생 전과 큰 염분 변화가 나타나지 않았다. 황사발생 후, 정점 1에서는 31.733 ± 0.003 psu로 나타났고 정점 2에서는 31.771 ± 0.008 psu으로 황사발생 전·중·후 모두 염분변화는 거의 나타나지 않았다 (Fig. 3-6-50).

② 수중광량변화 (유광대 깊이 및 소광계수 변화)

황사발생 전·중·후에 유광대 (표층광량의 1%가 되는 수심) 깊이 변화는 다음과 같다. 황사발생 전, 정점 1에서의 유광대 깊이는 7~8 m로 나타났다. 황사발생 중에는 8~9 m로 황사발생 전보다 다소 유광대 깊이가 증가하였으나, 황사발생 후 3~4 m로 크게 감소하였다. 황사발생 전 정점 2에서는 6~7 m로 정점 1에 비해 다소 낮은 유광대 깊이를 나타내고 있으며, 이는 정점 2의 평균 수심이 약 30 m로 정점 1 (평균 약 70 m)에 비해 수심이 얕아 저층의 재부유 영향이 크며, 인근 육상 부유물질의 유입으로 정점 1에 비해 빛의 투과성이 낮은 것으로 사료된다. 황사발생 중에는 5~6 m로 황사발생 전보다 다소 낮은 유광대 깊이를 나타내고 있다. 황사발생 후에는 2~3 m로 황사발생 전과 중보다 유광대 깊이가 크게 낮아졌으며, 이는 정점 1에서도 같은 경향을 보이고 있다.

정점 1에서 소광계수 (k)의 변화는 황사발생 전이 0.417 ($R^2 = 0.95$, $P < 0.0001$)로 나타났고, 황사발생 중이 0.521 ($R^2 = 0.99$, $P < 0.0001$)로 다소 증가된 소광계수를 보였다. 황사발생 후에는 1.289 ($R^2 = 0.99$, $P < 0.0001$)로 황사발생 중보다 약 2배 이상 증가하였다. 정점 2에서는 황사발생 전이 0.596 ($R^2 = 0.99$, $P < 0.0001$)로 정점 1의 황사발생 전과 중보다 높은 소광계수를 보였다. 황사발생 중에는 0.718 ($R^2 = 0.99$, $P < 0.0001$)로 황사발생 전보다 다소 증가하였고, 황사발생 후에는 1.696 ($R^2 = 0.99$, $P < 0.0001$)로 현장조사기간 중 가장 높은 소광계수를 보였다. 황사발생 전·중·후의 소광계수변화를 보면 정점 1과 2 모두 황사발생 전과 중보다 황사발생 후에 크게 (약 2배 이상) 소광계수가 증가하였다 (Fig. 3-6-51).

(나) 생물학적 요인

① 조사기간 중 식물플랑크톤 군집구성 변화

조사기간 동안 전체식물플랑크톤 군집의 72.0%를 규조류가 차지하였고, 다음으로는 와편모류가 18.0%로 높은 조성비를 차지하였다. 이밖에 기타 그룹으로는 유글레나류가 4.0%로 나타났다. 녹조류, 은편모류, 규질편모류는 각각 2.0%로 나타났다 (Fig. 3-6-52). 황사발생 전·중·후에 따른 식물플랑크톤 군집구성 변화는 다음과 같다. 규조류는 71.8~87.1%로 황사발생 전과 중보다 황사발생 후에 87.1%로 규조류의 군집조성비가 차츰 증가하였다. 이는 황사발생 후의 소광계수 (k) 및 유광대 깊이변화에서도 언급한바 있듯이 강한 바람과 조석에 의해

수직혼합이 강하게 이루어져 저층의 저서미세조류가 수층에 가입되어 나타난 결과로 사료된다. 반면, 외편모류는 6.5~20.4%로 황사발생 전과 중보다 후에 가장 낮은 군집조성비를 보였다. 이는 상대적으로 규조류의 군집조성비가 증가하여 나타난 결과로 판단된다 (Fig. 3-6-53).

② 조사기간 중 식물플랑크톤 현존량 변화

정점 1 표층에서의 식물플랑크톤 현존량 변화는 $26\sim 82 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 51×10^3 cells/ℓ)의 범위로 황사발생 후에 가장 높은 현존량을 보였다. 중층에서는 $81\sim 106 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 90×10^3 cells/ℓ)의 범위로 표층에 비해 다소 높은 현존량 분포를 보였으며, 표층과 달리 황사발생 중에 다소 높은 현존량을 보였다. 저층에서는 $87\sim 88 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 88×10^3 cells/ℓ)의 범위로 나타났다. 정점 2 표층에서는 $61\sim 168 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 114×10^3 cells/ℓ)의 범위로 정점 1에 비해 높은 현존량을 보였고, 황사발생 중이 다른 시기에 비해 현존량이 낮았다. 중층에서는 $107\sim 228 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 148×10^3 cells/ℓ)로 정점 1과 같이 표층에 비해 다소 현존량이 높았다. 저층에서는 $182\sim 291 \times 10^3$ cells/ℓ (평균 222×10^3 cells/ℓ)의 범위로 표층과 중층에 비해 현존량이 가장 높게 분포하였다. 특히, 황사발생 전 저층에서 291×10^3 cells/ℓ로 조사기간 중 현존량이 가장 높았다 (Fig. 3-6-54).

③ 조사기간 중 식물플랑크톤 우점종 및 우점율 변화

조사기간 중 전체 식물플랑크톤 현존량의 10% 이상을 차지하는 우점종으로는 *Asterionellopsis kariana*, *Paralia sulcata*, *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira nitzschioides* 및 unid. flagellates (미동정편모류)가 출현하였다 (Fig. 3-6-55). 정점 1 표층에서의 우점종 변화는 황사발생 전 미동정편모류가 49.3%로 제 1 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 전과 달리 *Paralia sulcata*가 57.0%로 제 1 우점종으로 출현하였고, 황사발생 후에는 역시 *Paralia sulcata*가 61.6%가 제 1 우점종으로 출현하였다. 중층에서는 황사발생 전 *Skeletonema costatum*이 36.2%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Paralia sulcata*가 11.6%로 제 2 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 *Paralia sulcata*가 41.9%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Skeletonema costatum*이 20.1%로 제 2 우점종, *Thalassionema nitzschioides*가 13.4%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 저층에서는 황사발생 전 *Paralia sulcata*가 53.2%로 제 1 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 *Paralia sulcata*가 40.4%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Thalassionema nitzschioides*가 15.4%로 제 2 우

점중, *Skeletonema costatum*이 13.5%로 제 3 우점종으로 출현하였다 (Fig. 3-6-55(A)).

정점 2 표층에서는 황사발생 전 *Skeletonema costatum*이 41.4%로 제 1우점종으로 출현하였고, *Asterionellopsis kariana*가 28.8%로 제 2 우점종, 미동정편모류가 10.1%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 *Paralia sulcata*가 38.8%로 제 1우점종으로 출현하였고, *Skeletonema costatum*이 29.1%로 제 2 우점종, *Asterionellopsis kariana*가 12.6%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 황사발생 후에는 *Paralia sulcata*가 53.8%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Thalassionema nitzschioides*가 12.9%로 제 2 우점종으로 출현하였다. 중층에서는 황사발생 전 *Asterionellopsis kariana*가 60.2%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Skeletonema costatum*이 21.4%로 제 2 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 *Paralia sulcata*가 51.5%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Asterionellopsis kariana*가 18.6%로 제 2 우점종, *Skeletonema costatum*이 13.4%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 황사발생 후에는 *Paralia sulcata*가 58.4%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Asterionellopsis kariana*가 24.7%로 제 2 우점종으로 출현하였다. 저층에서는 황사발생 전 *Asterionellopsis kariana*가 53.0%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Skeletonema costatum*이 22.1%로 제 2 우점종, *Paralia sulcata*가 15.7%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 황사발생 중에는 *Paralia sulcata*가 40.8%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Asterionellopsis kariana*가 31.3%로 제 2 우점종, *Skeletonema costatum*이 15.6%로 제 3 우점종으로 출현하였다. 황사발생 후에는 *Paralia sulcata*가 68.2%로 제 1 우점종으로 출현하였고, *Asterionellopsis kariana*가 16.6%로 제 2 우점종으로 출현하였다 (Fig. 3-6-55(B)).

따라서, 황사발생 전·중·후의 식물플랑크톤 우점종 및 우점율 변화는 황사발생 전에는 *Skeletonema costatum* 및 미동정 편모조류가 주요 우점종 및 높은 우점율을 보인 반면, 황사발생 중과 후에는 수직혼합이 활발히 일어나는 수역에서 대표적으로 출현하는 저서성 규조류인 *Paralia sulcata*가 급격히 제 1 우점종으로 출현하여 황사발생 중과 후에 강한 바람에 의한 수직 혼합작용이 활발히 일어남을 알 수 있었다.

④ 조사기간 중 엽록소-a 농도 변화

정점 1 표층에서의 엽록소-a 변화는 0.47~1.03 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 0.66 $\mu\text{g}/\ell$)의 범위로 황사발생 후에 가장 높은 현존량을 보였다. 중층에서는 1.03~2.12 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 1.42 $\mu\text{g}/\ell$)의 범위로 표층에 비해 다소 높은 엽록소-a 분포를 보였으며, 표층과 달리 황사발생 중에 다소 높은 엽록소-a 농도를 보였다. 저층에서는 0.63~1.97 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 1.44 $\mu\text{g}/\ell$)의 범위로 중층이 표층과

저층에 비해 다소 낮은 엽록소-*a* 농도를 보였다. 정점 2 표층에서는 0.88~1.68 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 1.28 $\mu\text{g}/\ell$)의 범위로 정점 1에 비해 높은 엽록소-*a* 농도를 보였고, 황사발생 중이 다른 시기에 비해 엽록소-*a* 농도가 낮았다. 중층에서는 1.03~2.14 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 1.56 $\mu\text{g}/\ell$)로 정점 1과 같이 표층에 비해 다소 엽록소-*a* 농도가 높았다. 저층에서는 1.17~2.1 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 1.66 $\mu\text{g}/\ell$)의 범위로 표층과 중층에 비해 엽록소-*a* 농도가 가장 높게 분포하였다. 이는 식물플랑크톤 현존량 분포와 동일한 경향을 보였다 (Fig. 3-6-56).

식물플랑크톤의 조석에 따른 변화범위와 황사발생시 변화크기를 비교하기 위해, 황사발생 전 (4월 22일)에 정점 1에서 창조시기인 12:00~16:00 (안홍항 기준 : 저조 - 10:57, 고조 - 17:46) 까지 총 5회 정선조사를 실시하였다. 정선조사결과 표층에서의 엽록소-*a* 변화범위는 0.34~0.60 $\mu\text{g}/\ell$ (평균 $0.47 \pm 0.13 \mu\text{g}/\ell$)의 범위로 나타났다 (Fig. 3-6-57).

⑤ 식물플랑크톤 생리 매개변수 변화

조사기간 동안 식물플랑크톤에 의한 동화계수 (Assimilation number; P^B_m)의 변화를 살펴 보면, 9.10~16.16 $\mu\text{gC}\mu\text{gchl-}a^{-1}\text{hr}^{-1}$ 의 범위로 황사발생 전과 중에 유사한 탄소동화계수를 보였고, 황사발생 후에 가장 낮은 탄소동화계수를 보였다. 이는 황사발생 후에 소광계수 (k)가 급격히 증가하였고, 유광대 깊이가 낮아지는 등 광조건이 다른 시기에 비해 나빠 식물플랑크톤의 대사 활동이 저해된 것으로 사료된다. P-I curve에서 빛 이용 효율 (Light utilization efficiency)을 제시해 주는 initial slope(α)의 변화는 0.056~0.235 ($\mu\text{gC}\mu\text{gchl-}a^{-1}\text{hr}^{-1}$) · ($\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$)⁻¹의 범위로 동화계수의 결과와 같이 황사발생 후에 빛 이용 효율이 가장 낮은 것으로 나타났다 (Fig. 3-6-58).

⑥ 일차생산력

황사발생 전, 일차 생산력 변화는 0.1~74.8 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ (평균 45.8 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$)의 범위로 나타났다. 황사발생 중에는 0.3~82.3 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ (평균 46.8 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$)의 범위로 황사발생 전과 유사한 일차생산력을 보였으나, 시간에 따른 일차생산력이 황사발생 중에 다소 높게 나타났다. 황사발생 후에는 0.1~15.4 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$ (평균 8.9 $\mu\text{gCm}^{-2}\text{hr}^{-1}$)의 범위로 황사발생 전과 중보다 일차생산력이 급격히 낮아졌다. 이는 황사발생 후에 급격히 나빠진 광조건과 생리 매개변수 등으로 인한 결과로 사료된다.

일일 일차생산력은 황사발생 전이 $687.5 \mu\text{gCm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 로 나타났고, 황사발생 중이 $702.0 \mu\text{gCm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 로 유사한 일일 일차생산력을 보였다. 황사발생 후에는 $132.8 \mu\text{gCm}^{-2}\text{d}^{-1}$ 로 황사발생 전과 중보다 약 5배 이상 일일 일차생산력이 감소하였다 (Fig. 3-6-59).

⑦ 조사기간 중 원생동물플랑크톤 현존량 변화

조사수역에서 출현한 원생동물 플랑크톤은 $178 \sim 1,147 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ (평균 $445 \pm 223 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$)로 나타났으며 조사기간 중 24일 정점 1의 표층에서 가장 낮고 22일 정점 2의 표층에서 가장 높게 나타났다 (Fig. 3-6-60). 원생동물 중 섬모충류의 현존량은 $89 \sim 941 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ (평균 $358 \pm 187 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$)의 분포를 보였으며 중속영양 와편모류는 $0 \sim 206 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ (평균 $86 \pm 59 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$)의 분포를 보였다 (Fig. 3-6-60).

조사기간 동안 출현한 원생동물 플랑크톤은 섬모충류가 81%를 차지하였으며 특히 이중 혼합영양섭식방식을 취하는 메소디니움의 전체 출현한 원생동물 플랑크톤의 47%로 가장 높게 출현하였으며 빈모류가 22% 유종섬모충류가 12%로 각각 출현하였다. 중속영양와편모류는 19% 차지하였다 (Fig. 3-6-61). 조사기간 동안 정점 1에서 원생동물 플랑크톤의 현존량은 $363 \sim 541 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ (평균 $430 \pm 97 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$)으로 나타나고 정점 2의 원생동물 플랑크톤의 현존량은 $299 \sim 764 \text{ cells}/\ell$ (평균 $460 \pm 264 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$)의 범위로 나타났다 (Fig. 3-6-61).

조사 기간동안 조사지역에서 원생동물 현존량은 일반적인 온대수역에서 출현하는 원생동물의 현존량에 비해 매우 낮은 현존량을 보였고 또한 두 정점 및 각 수심에서 전체 원생동물 플랑크톤의 현존량 변동은 일치하지 않았다. 두 정점사이의 결과가 일치하지 않는 것은 정점1과 정점 2는 수심이 각각 70 m 와 40 m로 다르며 정점2의 경우 육지에 비교적 가까워 육상으로부터의 영향을 크게 받아 황사에 의한 영향이 두 지역에서 다르게 나타나기 때문인 것으로 보인다.

그러나 수괴의 표층이 황사의 영향을 가장 크게 받는 것을 고려할 때 표층에서 조사지역에서 가장 우점하였던 메소디니움의 현존량을 비교한 결과 정점 1과 2에서 황사 전 각각 $209 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ 와 $559 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ 였던 개체수가 황사 기간동안 약 70% 감소한 $59 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ 와 $173 \text{ cells} \cdot \ell^{-1}$ 으로 각각 출현하였다 (Fig. 3-6-62). 또한 메소디니움은 은편모류를 섭식하고 먹이로부터 유래된 색소를 이용하여 광합성을 통해 유기물을 합성하는 혼합영양식자로서 황사에 의한 광저해가 현존량 감소의 원인이 될 수 있다.

4. 결론

가. 실험실 실험

(1) 식물플랑크톤 성장률

중국과 몽골의 ShuiFu, Gobi, TaibusQi 등 각기 다른 황사의 발원지에서 얻은 모래를 이용하여 식물플랑크톤 성장률에 관한 실험실 실험을 수행한 결과 대부분의 실험구에서 외편모조류인 *Cochlodinium polykrikoides*의 성장률은 황사 농도에 따라 -33%~0%의 범위를 보이며 대조구에 비해 총성장률이 감소하여 나타났다 (Fig. 3-6-63). 규조류인 *Navicua* sp.의 성장률은 황사 농도에 따라 -4%~38%의 범위를 보이며 대조구에 비해 총성장률이 증가하여 외편모조류와 상반된 결과를 나타내었다. 황사기간 인천항과 백령도에서 포집한 대기 중 황사 분진을 투여한 실험실 실험 결과 외편모조류인 *Cochlodinium polykrikoides*, *Prorocentrum minimum*, *Heterocapsa triquetra*는 황사 농도에 따라 -119%~-0.2%의 범위를 보이며 대조구에 비하여 총성장률의 큰 감소를 보였고, 초미소식물플랑크톤인 *Synechococcus*와 *Prochlorococcus*는 외편모류에 비하여 그 영향정도가 적으나 황사 농도에 따라 -27%~4%의 범위를 보이며 높은 농도의 황사 분진에 의하여 성장률이 대조구에 비하여 다소 감소하여 나타났다 (Fig. 3-6-64). 외편모류와 초미소식물플랑크톤과는 달리 규조류인 *Skeletonema costatum*, *Pleurosigma angulatum*, *Thalassiosira pacifica*의 성장률은 황사 농도에 따라 -4%~101%의 범위를 보이며 대조구에 비하여 성장률이 증가하는 경향을 보여 식물플랑크톤 그룹별로 황사에 대한 다른 생물학적 매커니즘을 가지고 반응하는 것으로 판단된다.

(2) 식물플랑크톤 생산력

인위적으로 첨가한 부유물질 농도 (50 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm)에 따른 식물플랑크톤의 단위 생체량당 광합성량, 즉 동화계수 (Assimilation number) 변화는 부유물질의 농도가 50 ppm에서 2000 ppm으로 증가함에 따라 동화율은 점차 감소하여 대조구보다 21~71%로 감소하여 나타났다. 이는 자연적인 황사와 달리 첨가한 SS에는 영양염이 포함되지 않았고, 광저해로 인해 SS의 농도가 증가할수록 동화율이 낮아진 것으로 사료된다. 즉, 자연적인 황사와는 다르게 영양염이 포함되지 않고, 황사보다 큰 입경을 가진 부유물질은 식

물플랑크톤의 생산력을 저해시키는 경향을 보였다.

대기 중 포집된 황사분진에 의한 식물플랑크톤 일차생산력과 동화계수는 황사분진의 농도가 40 ppm에서 120 ppm으로 증가함에 따라 각각 대조구보다 27~40%, 60~70%가 감소하였다 (Fig. 3-6-65). 황사분진의 첨가농도 증가에 따라 최대 동화계수 (P^B_m)가 감소한 것은 황사분진에 의한 부유물질 농도증가 (2005년 실험결과)와 황사분진 내에 포함된 다양한 성분이 복합적으로 영향을 주어 나타난 것으로 판단된다. 황사분진 첨가 40 ppm 실험구에서 최대 동화계수 (P^B_m)는 대조구 (control)보다 60%가 감소하여 황사첨가에 따라 식물플랑크톤이 민감하게 반응하였고, 황사분진 첨가농도 증가에 따른 최대동화계수 (P^B_m)와 일차생산력의 변동률은 각각 최대 70%와 40%로 점차 감소경향을 보였다.

나. 메조코즘 실험

황사가 크기별 식물플랑크톤 생물량과 생산력에 미치는 영향을 파악하기 위하여 메조코즘 실험을 수행하였다. 식물플랑크톤 생물량과 생산력은 현장에 비하여 호전된 광조건, 수온 상승 등 안정된 메조코즘 내 환경조건으로 실험 시작 후 3일까지 다소 증가하는 경향을 보였으나, 소형 크기의 일차생산은 실험 초기 실험구에서 다소 높은 생산력을 보였다. 3일 이후로는 생물량과 생산력이 모두 감소하여 나타났으며 이는 실험 초기 제거되지 않은 100 um 이하 크기의 미소형 및 소형 동물플랑크톤의 포식압이 증가한데 기인하거나 식물플랑크톤의 생리 활성이 떨어진데 기인한 것으로 판단된다. 그러나 13일 후에는 영양염 재순환, 혹은 수괴내 포식압 감소 등에 기인하여 생물량과 생산력이 다소 증가하는 경향을 보였다. 크기별 생물량과 초미소플랑크톤 현존량은 각기 다소 다른 결과를 보였는데 소형 크기의 엽록소-*a* 농도는 전체 실험기간동안 큰 변화 없이 유사한 농도를 보인 반면 실험 초기 낮은 농도로 나타났던 미소형 크기의 엽록소-*a* 농도는 실험 후반부로 갈수록 다소 증가하였고, 실험 초기 우점하여 나타났던 초미소형 크기 생물량은 실험 후반부로 갈수록 감소하였다. 초미소플랑크톤 현존량은 초미소형 생물량인 엽록소-*a* 농도와 유사하게 실험 후반부로 갈수록 현존량이 감소하는 경향을 나타냈고, 초미소플랑크톤에 속하는 *Synechococcus*와 pico eukaryotes 현존량도 유사한 변화 양상을 보였으나 *Prochlorococcus*의 현존량은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

다. 현장연구

황사 현상이 발생하는 봄철은 식물플랑크톤의 대증식이 일어나는 시기이며, 이 시기 황사에 의해 식물플랑크톤의 성장과 일차생산력이 영향을 받을 수 있다. 조사기간 동안 현장에서의 식물플랑크톤 군집은 규조류 중심의 조성을 보였으며, 다음으로는 와편모류가 일부 나타났다. 또한 황사가 발생하는 시기에는 규조류의 조성비나 현존량이 증가하는 반면 와편모류 및 편모류는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 규조류의 증가는 두 가지 경우를 예상할 수 있다. 일차적으로, 황사발생시 수반되는 강한 바람에 의한 저층의 미세조류가 표층으로 가입되는 경우 (2006년 조사결과)와 황사성분의 영향으로 규조류의 성장률은 증가하나 다른 식물플랑크톤 그룹에 저해영향을 주어 상대적으로 규조류의 조성이 증가하는 경우이다 (2004-2006년 실험결과).

소형동물플랑크톤 군집은 황사발생 직후 일시적으로 현존량의 감소를 보였다가 점차 회복되는 양상을 나타내었다. 강한 황사 발생 시 중속영양와편모류 군집은 황사발생 후 1~2일 경과 후 유각와편모류 *Protoperidinium* spp.의 경우 발생 전에 비해 1/3, 무각와편모류 *Gyrodinium* spp.의 경우 황사 발생전에 비해 1/2로 출현하여 일시적으로 감소하지만 1~2일 경과 후 점차 회복되는 양상을 보였다. 섬모충류 그룹 중 빈모류와 혼합영양섭식 방식을 취하는 *Mesodinium*이 황사발생 후 현존량이 다소 감소하였다가 증가하는 양상을 보였고 유충섬모충류의 경우 현존량의 증감이 불규칙하게 나타났다.

이상과 같이 황해에서 황사에 의한 식물플랑크톤과 부유 원생동물에 대한 영향은 황사 발생 시에 바람에 의한 저서성 규조류의 재부유로 식물플랑크톤 현존량 증가가 일어났고, 와편모류와 원생동물의 일시적 감소를 유발하였으나, 황사에 의한 식물플랑크톤 일차생산력과 규조류의 성장률은 장기적으로 황사에 의해 증가할 것으로 보인다.

라. 결론

황사에 의한 식물플랑크톤 생리, 생태적 영향을 알아보기 위하여 실험실 실험, 메조코즘 실험, 현장 연구를 수행하였으며 모식도를 Fig. 3-6-66에 나타냈다. 현장 연구 결과 황사발생시기인 춘계에 서해연안에서는 규조류가 높은 출현율을 보였으며 황사와 함께 동반되는 강한 바람과 수괴의 수직 혼합으로 황사 발생 중과 후에 저서성 규조류의 우점율과 현존량 증가로 인하여 규조류의 현존량이 585%~1,135%의 범위로 황사전보다 증가하여 나타났다. 식물플랑

크톤 일차생산력은 높은 탁도로 인한 광저해로 황사발생 후 -81%~2%의 범위로 황사 전에 비하여 다소 감소되었다. 황사 발생 시 미세생물 먹이망은 종속영양 외편모류가 -43%, 섬모충류가 -27%, 박테리아가 -20%로 황사전에 비하여 현존량이 다소 감소하였으며 미소편모류는 60%~69%의 범위로 다소 증가하여 나타났으나 황사 발생 후 1~2일 경과 후에는 각 그룹의 현존량이 황사 발생 전과 비슷한 수준으로 회복되는 것으로 나타났다.

실험실에서 수행한 발원지 황사, 부유사, 대기포집 황사 등을 이용한 생물검정 실험결과 5~200 ppm의 황사농도 범위에서 규조류는 -4%~101%, 외편모류는 -119%~0%, 초미소 식물플랑크톤은 -27%~4% 범위의 성장률의 증감을 보여, 황사에 의하여 규조류의 성장은 촉진되고, 외편모류의 성장은 저해되는 양상을 보였다. 실험실에서 행한 황사분진의 단기투여 실험결과 일차생산력과 동화계수는 40~120 ppm의 황사농도 범위에서 각각 -40%~-27%, -70%~60%의 감소경향을 보였다. 이는 높은 황사 농도시 황사 분진에 의한 광투과 제한에 의한 영향으로 보인다. 그러나 48시간 이후 장기 배양시 일차생산력의 증가가 나타나 황사 후 2~3일 후 수괴가 안정화되면 일차생산이 높게 나타나고 식물플랑크톤의 현존량 증가가 일어날 수 있음을 보여주었다.

메조코즘 실험을 통하여 5 ppm 정도의 낮은 황사에서는 대조구와 실험구 성장률 비교와 일차생산력 비교에서 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나, 암모니아, 인산염 등의 증가 양상이 8~10일 후 나타나 식물플랑크톤의 증가 가능성이 있는 것으로 보인다.

황사에 의한 식물플랑크톤 및 미세생물체의 영향을 보다 정확하게 파악하기 위해서는 황사 분진의 정확한 flux와 황사분진 영양염 농도에 따른 각 생물그룹의 반응을 파악할 수 있는 실험이 실험실과 메조코즘 실험을 통하여 이루어지는 것이 바람직하다.



Fig. 3-6-1. (a) culture samples of *Prochlorococcus* and (b) observation on *Prochlorococcus* by fluorescence microscope.

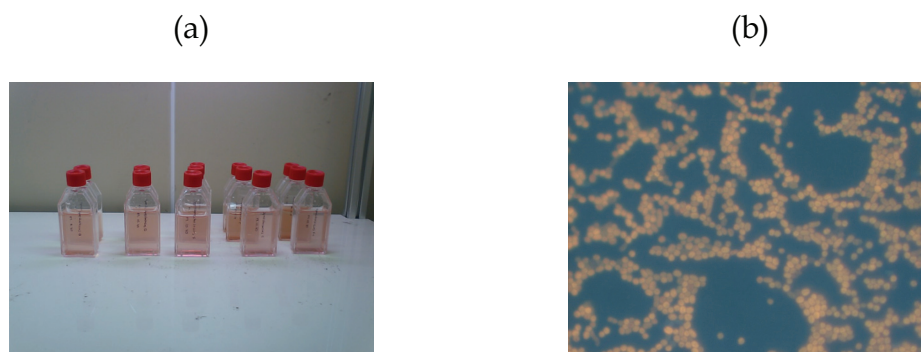


Fig. 3-6-2. (a) culture samples of *Synechococcus* and (b) observation on *Synechococcus* by fluorescence microscope.

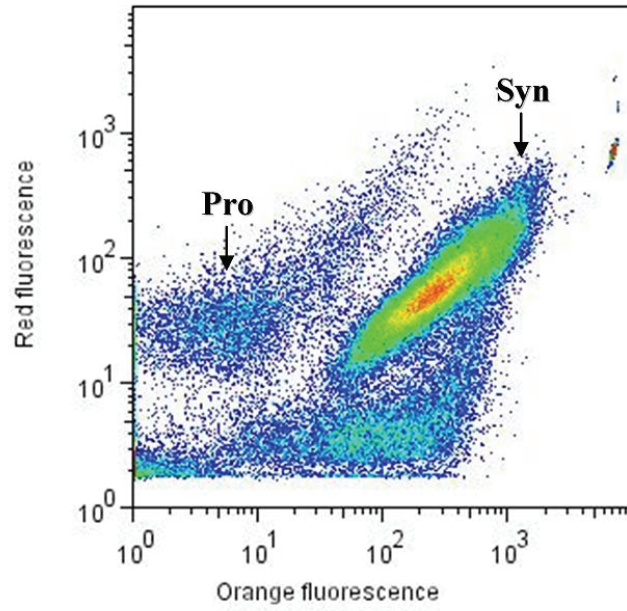


Fig. 3-6-3. Flow cytometer analysis of *Prochlorococcus* (Pro) and *Synechococcus* (Syn).

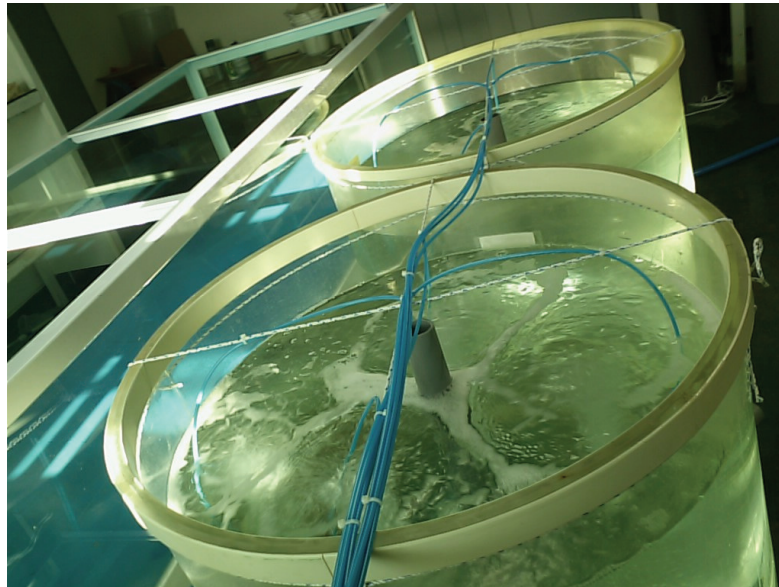


Fig. 3-6-4. Acrylic incubator (400L) and circulation system for mesocosm experiment.

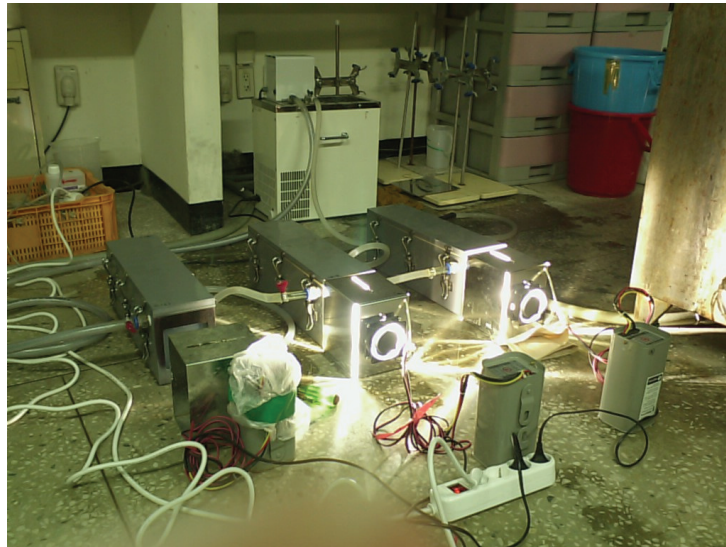


Fig. 3-6-5. Artificial light gradient incubators for primary production.

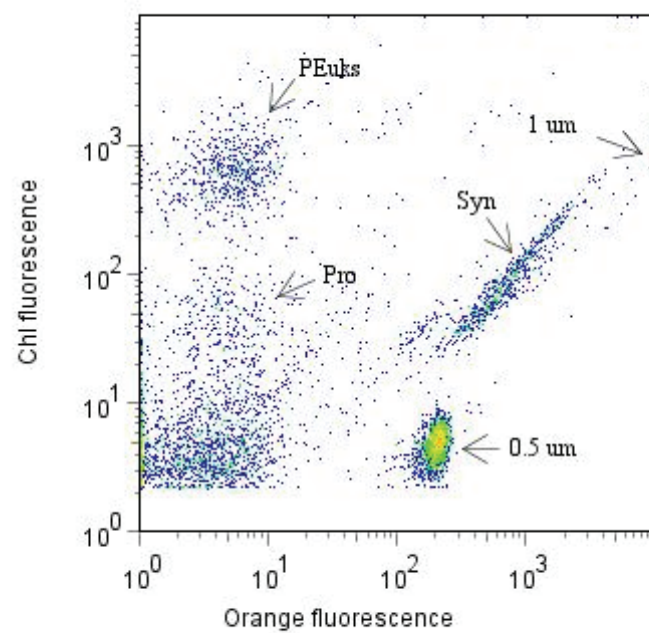


Fig. 3-6-6. Flow cytometric analysis of *Prochlorococcus* (Pro), *Synechococcus* (Syn), and pico eukaryotes (PEuKs).

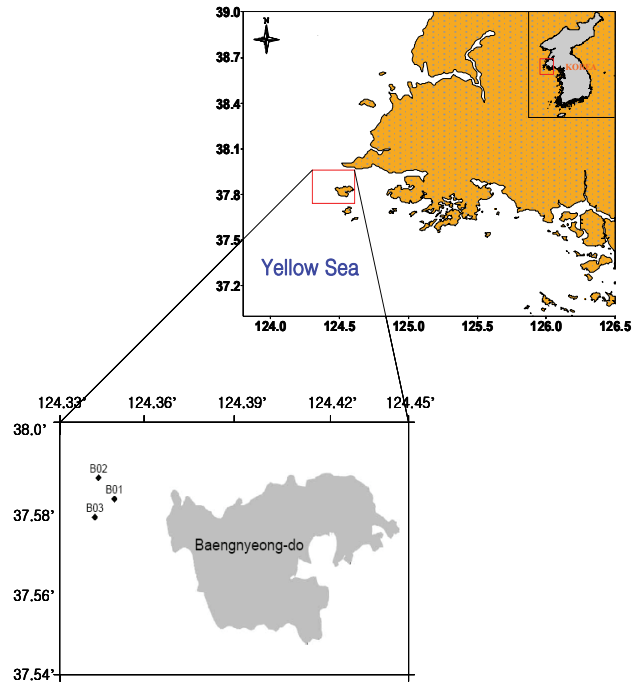


Fig. 3-6-7. A map of the study area with sampling stations from 9 April to 16 April, 2005.

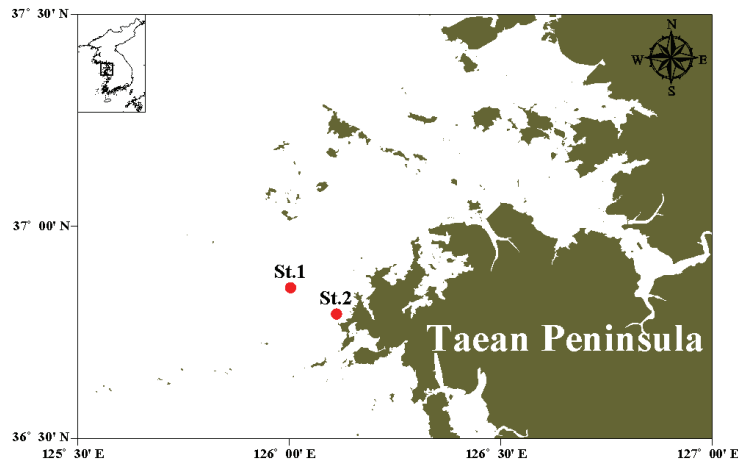


Fig. 3-6-8. A map of the study area with sampling stations, 22, 24 and 26 April, 2006.

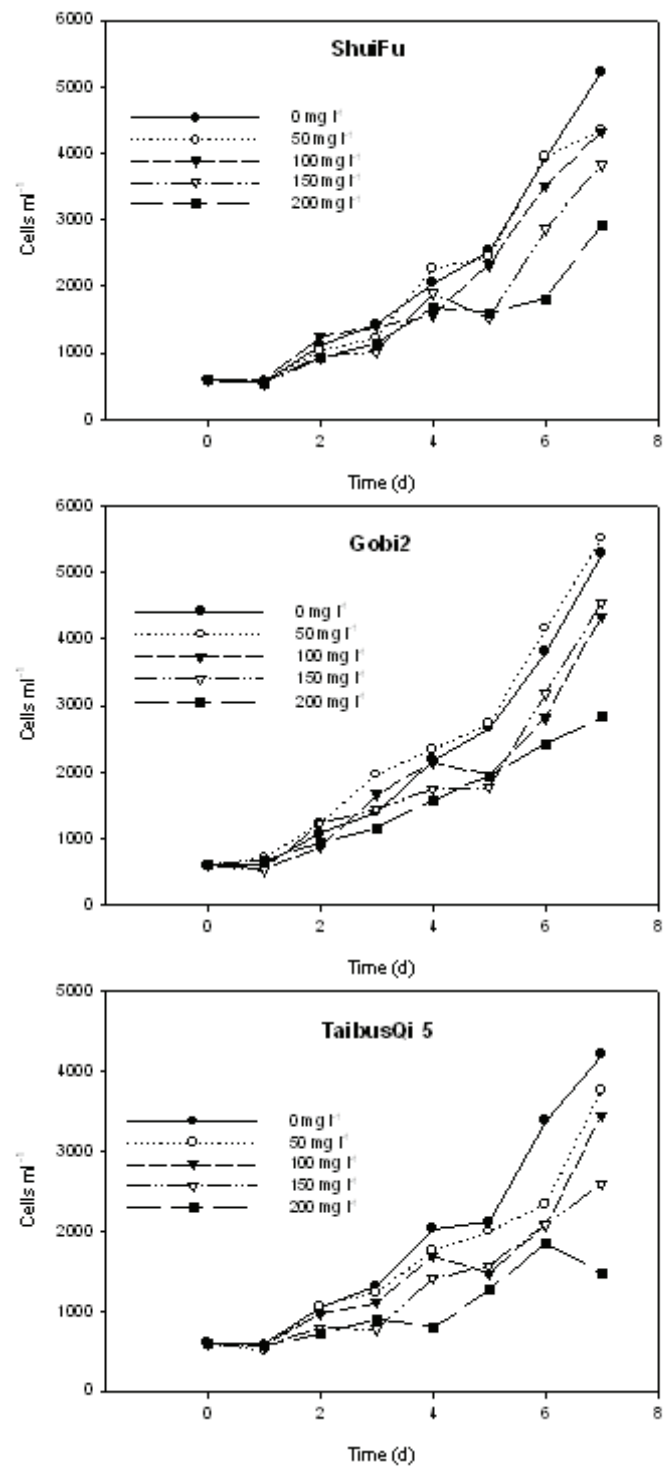


Fig. 3-6-9. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth of *Cochlodinium polykrikoides*.

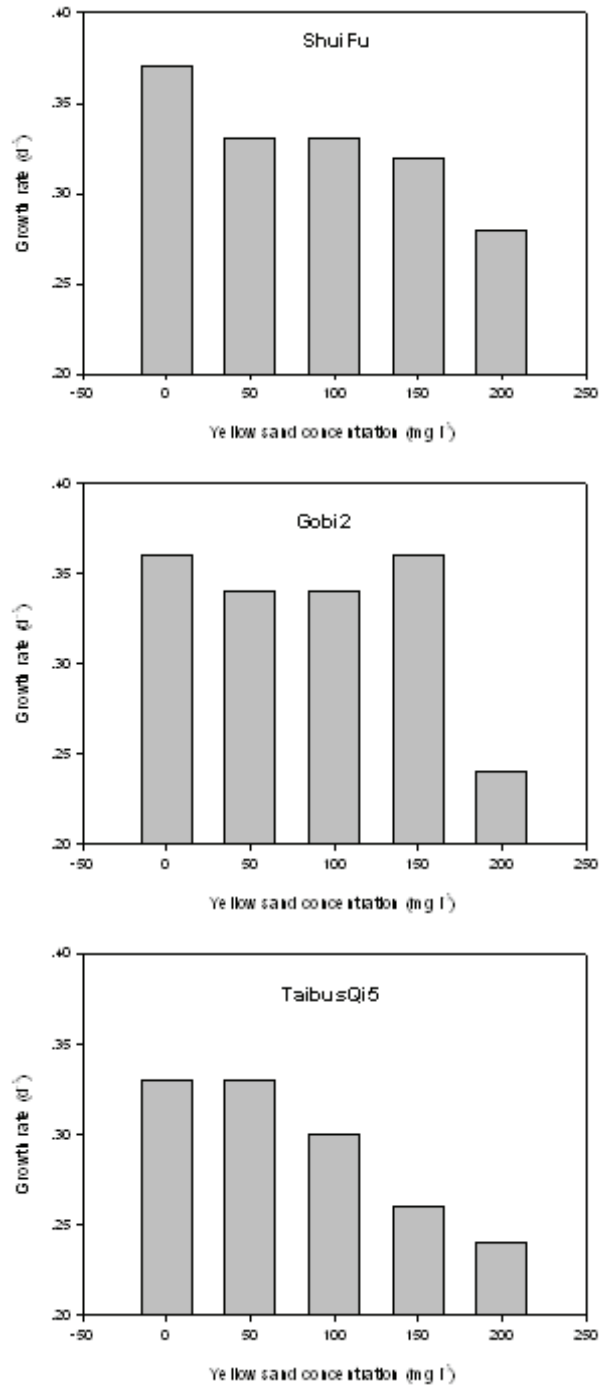


Fig. 3-6-10. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth rate of *Cochlodinium polykrikoides*.

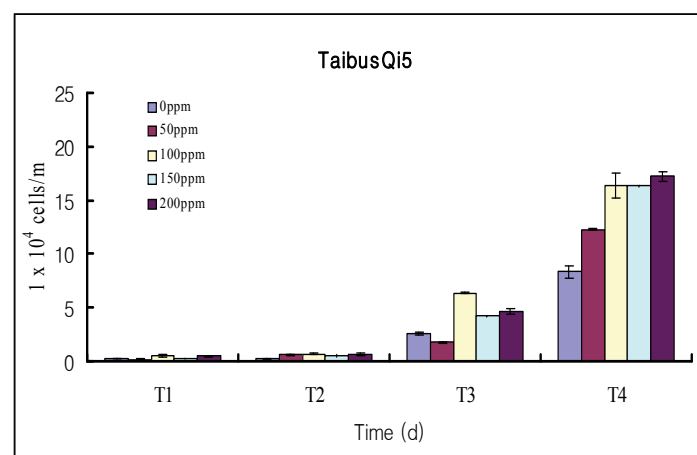
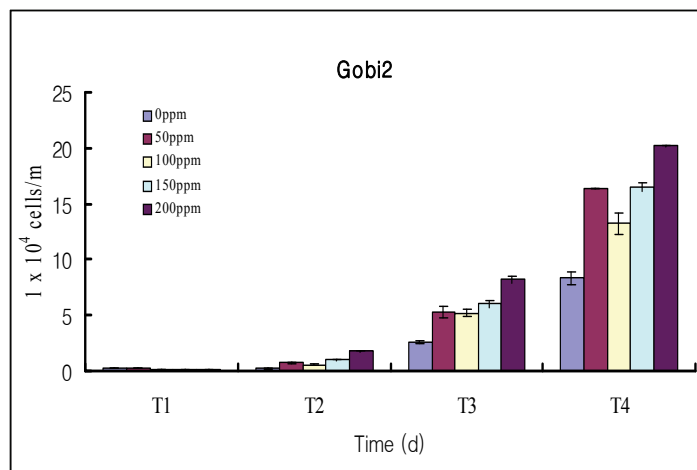
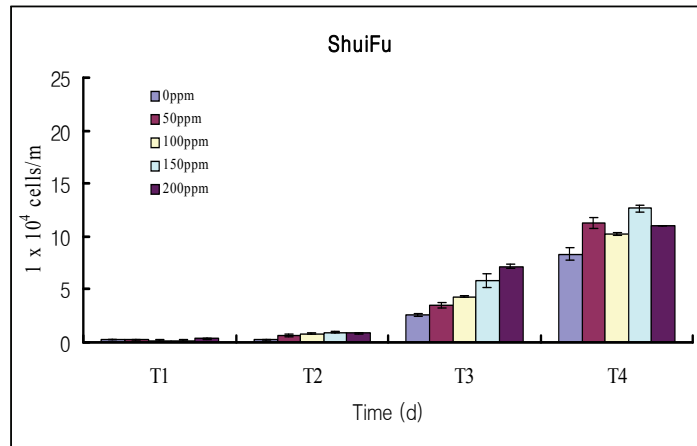


Fig. 3-6-11. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth of *Navicula* sp..

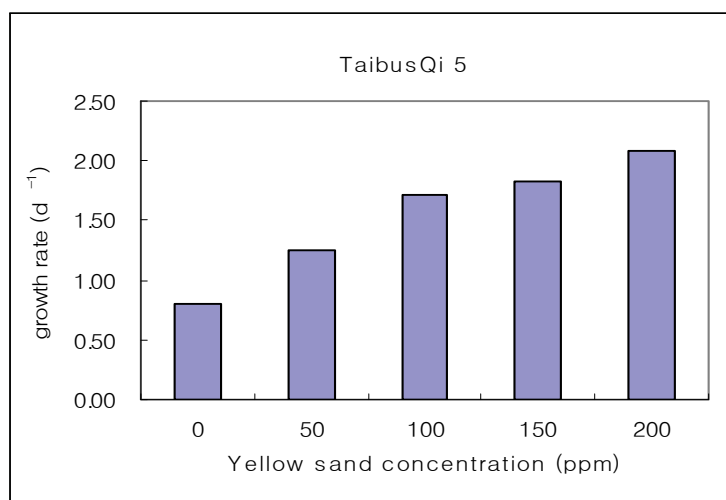
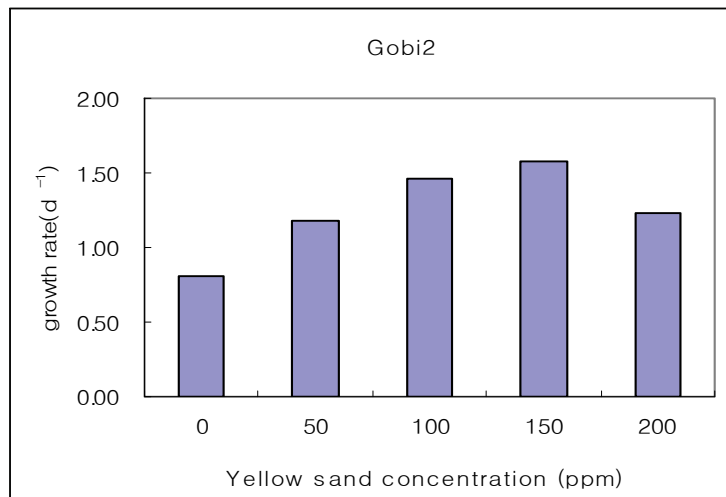
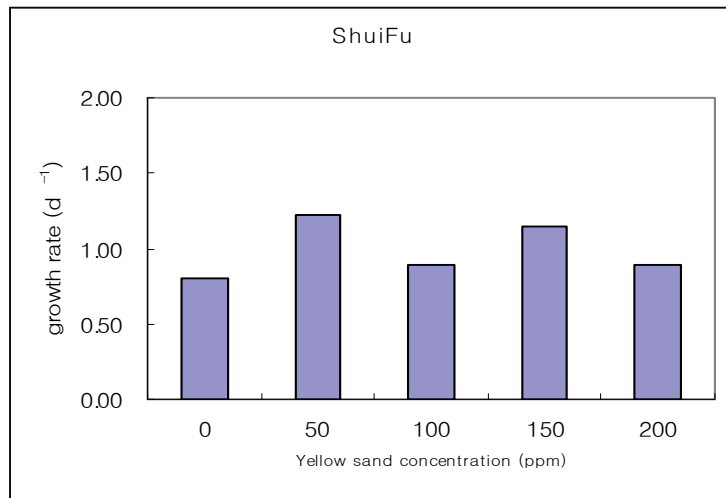


Fig. 3-6-12. The effect of yellow dust from China and Mongolia on growth rate of *Navicula* sp..

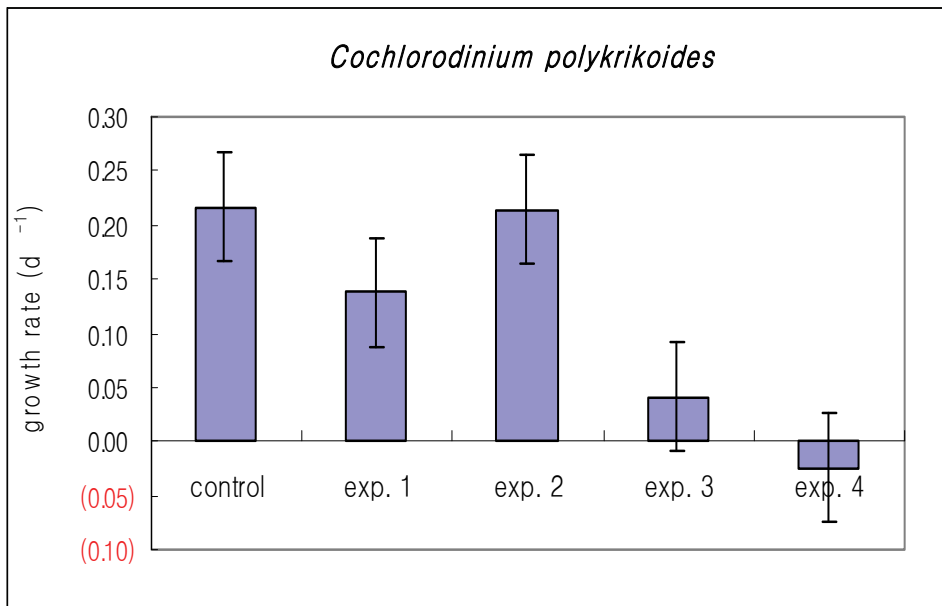
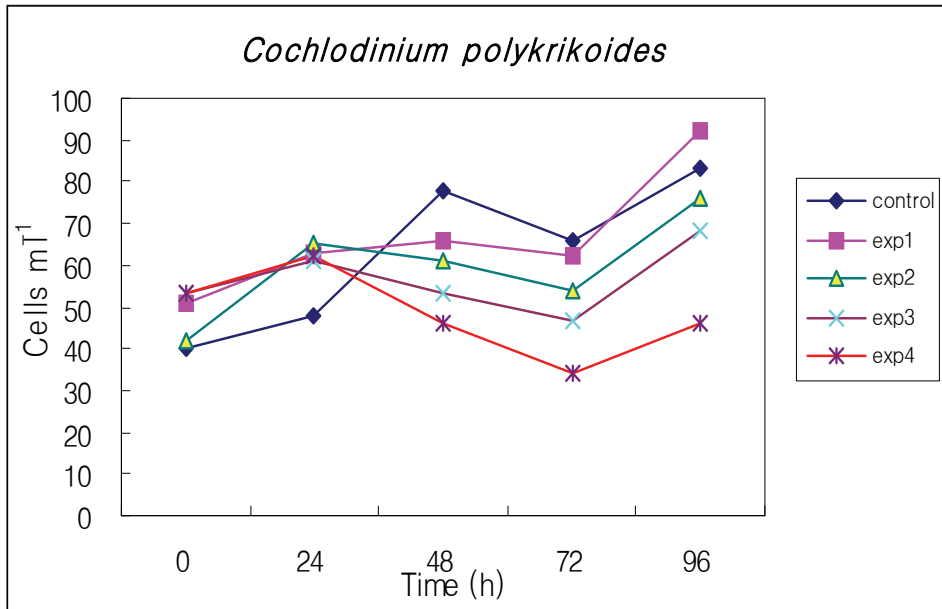


Fig. 3-6-13. The effect of yellow dust on the growth of *Cochlodinium polykrikoides*.

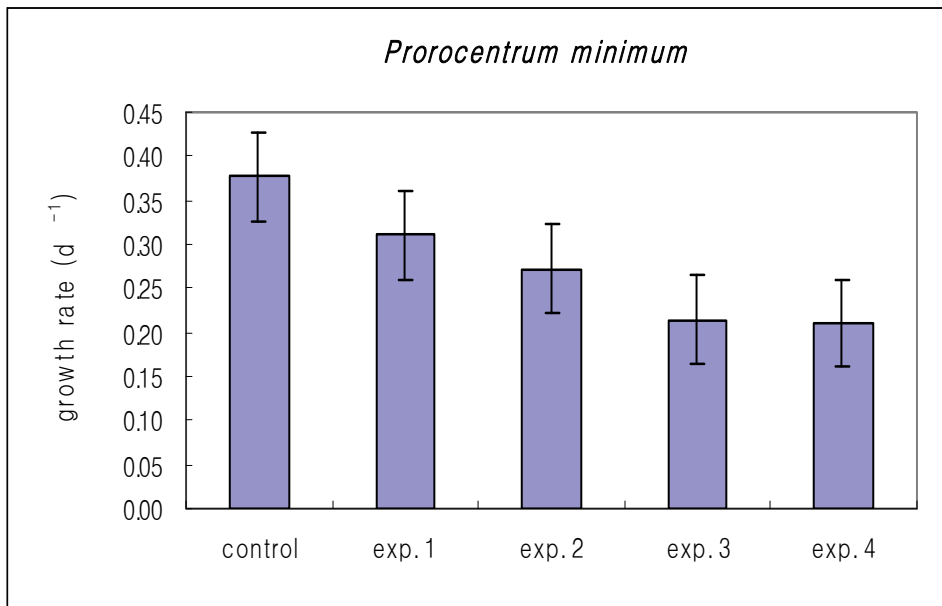
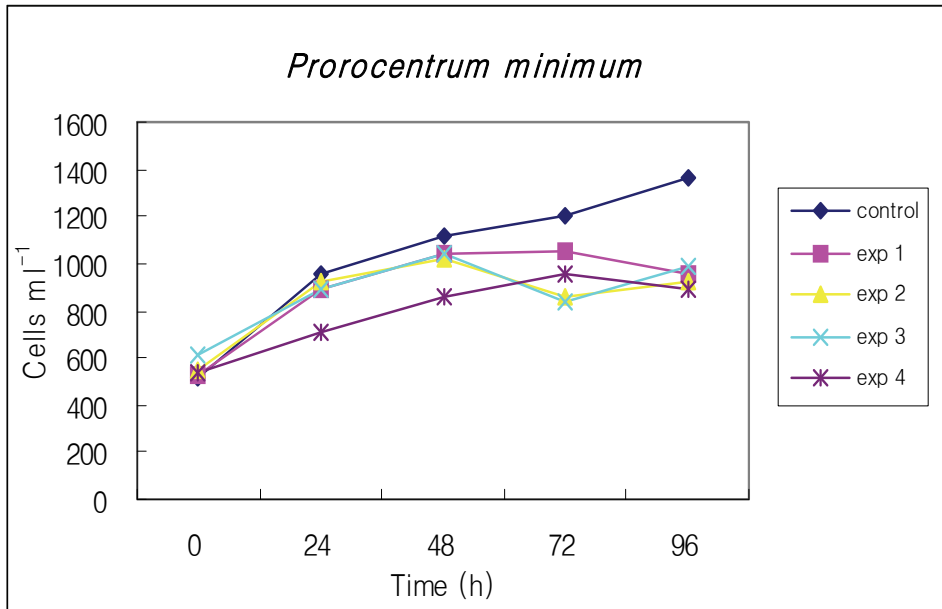


Fig. 3-6-14. The effect of yellow dust on the growth of *Prorocentrum minimum*.

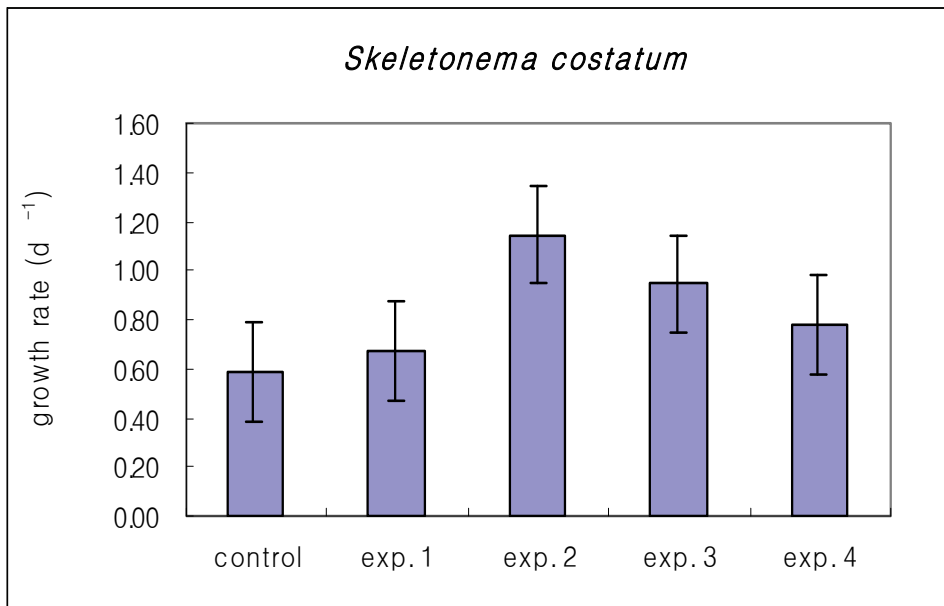
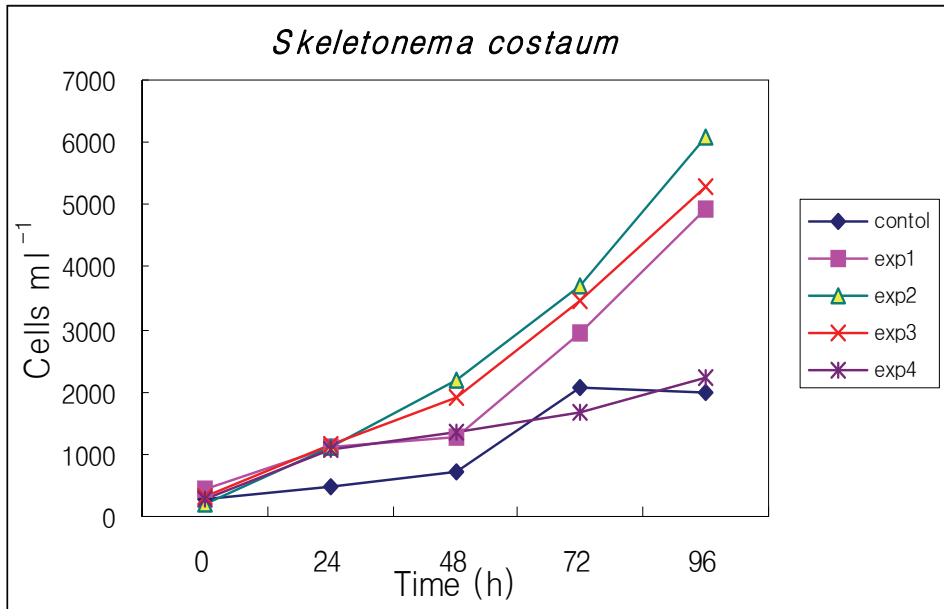


Fig. 3-6-15. The effect of yellow dust on the growth of *Skeletonema costatum*.

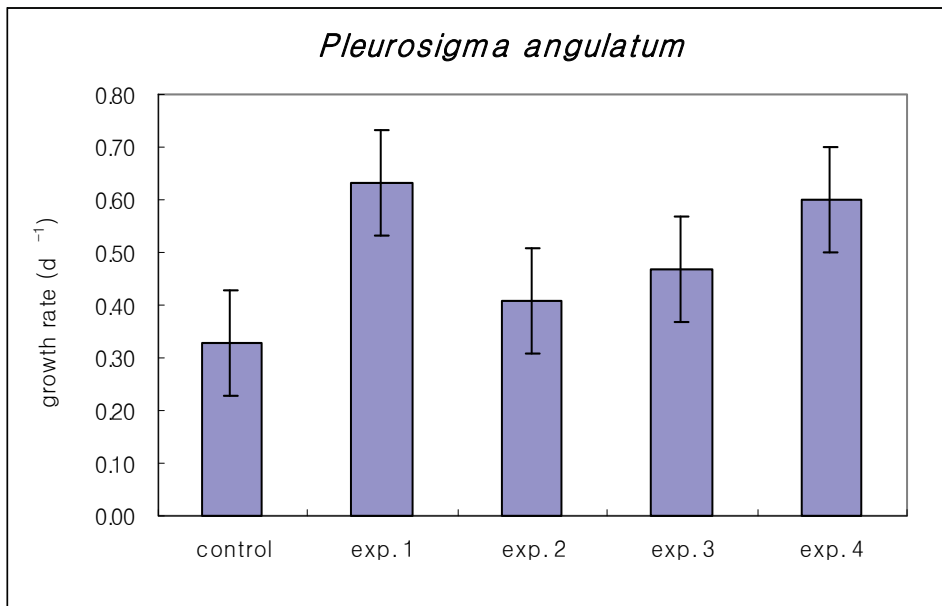
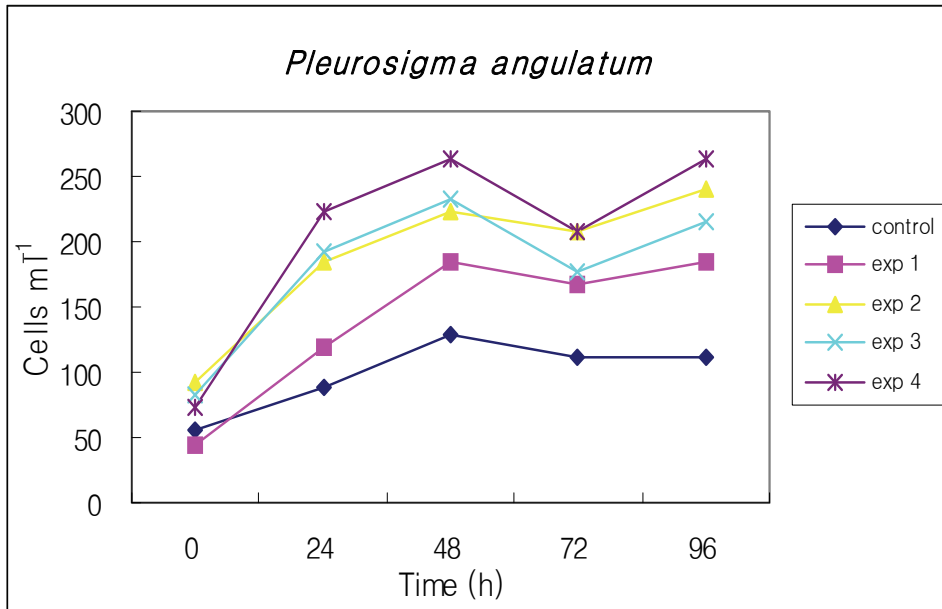
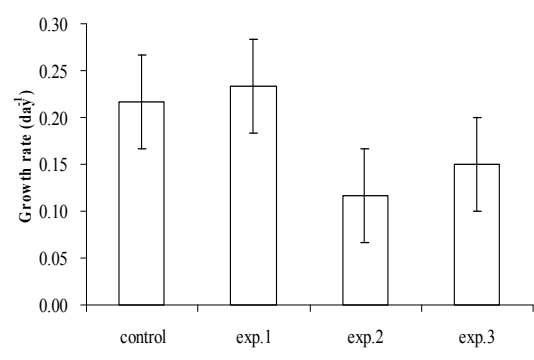
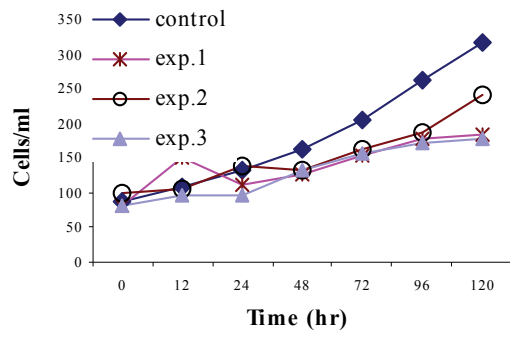


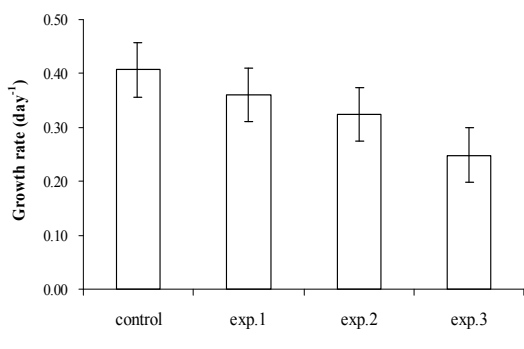
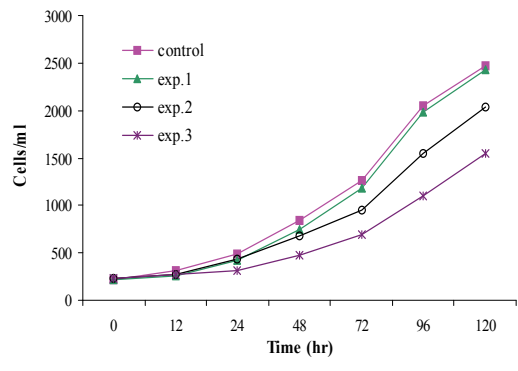
Fig. 3-6-16 The effect of yellow dust on the growth of *Pleurosigma angulatum*.



(a)

(b)

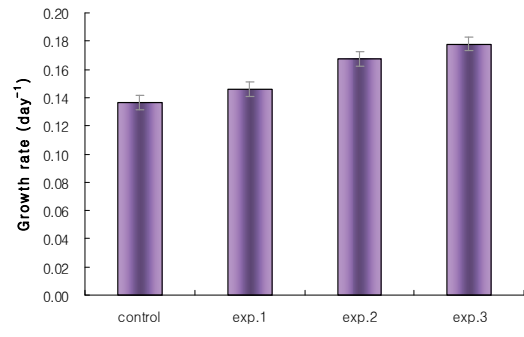
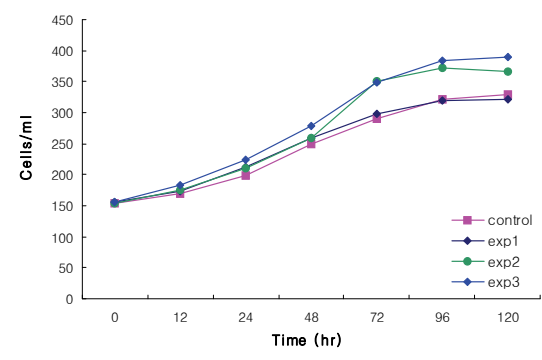
Fig. 3-6-17. *Cochlodinium polykrikoides* cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with yellow dust aerosol added



(a)

(b)

Fig. 3-6-18. *Heterocapsa triquetra* cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with yellow dust aerosol added

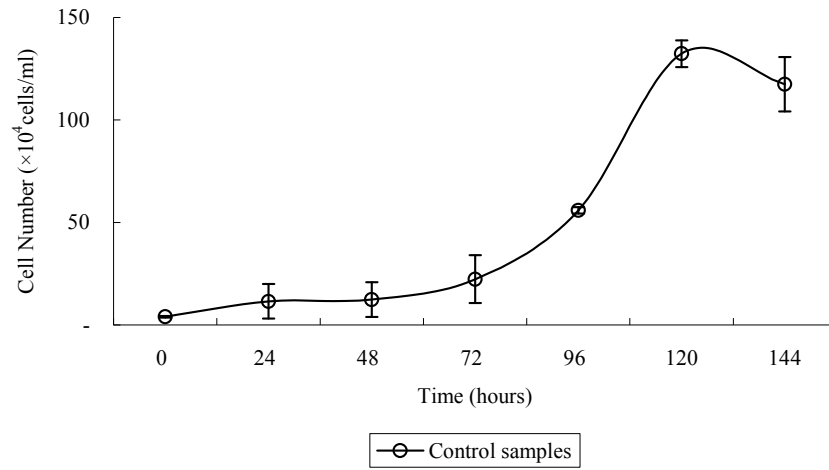


(a)

(b)

Fig. 3-6-19. *Thalassiosira pacifica* cell yields (a) and growth rate (b) for treatments with yellow dust aerosol added.

(a)



(b)

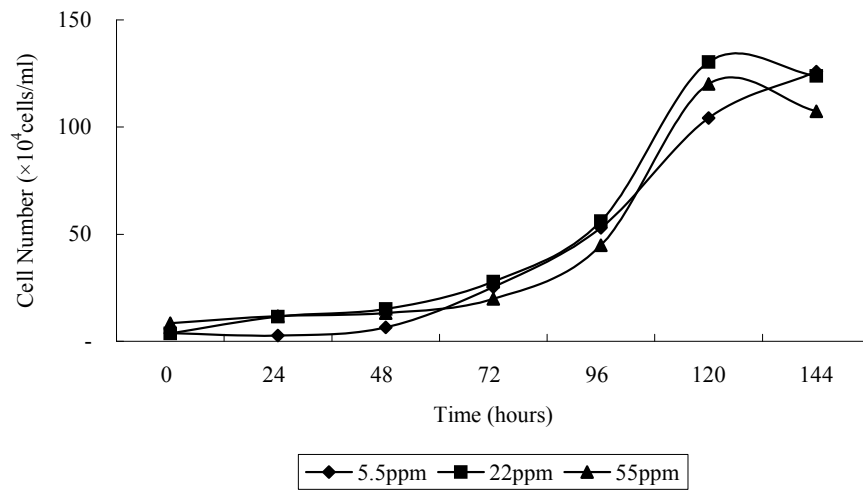
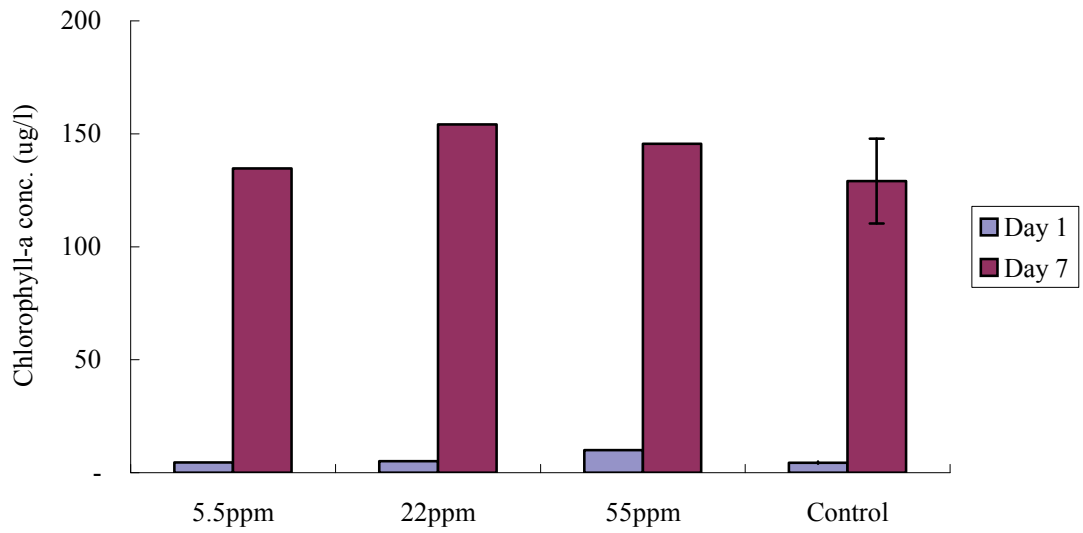


Fig. 3-6-20. The effect of yellow dust on the growth rate of *Prochlorococcus*.

(a) control experiment

(b) yellow dust adding experiment

(a)



(b)

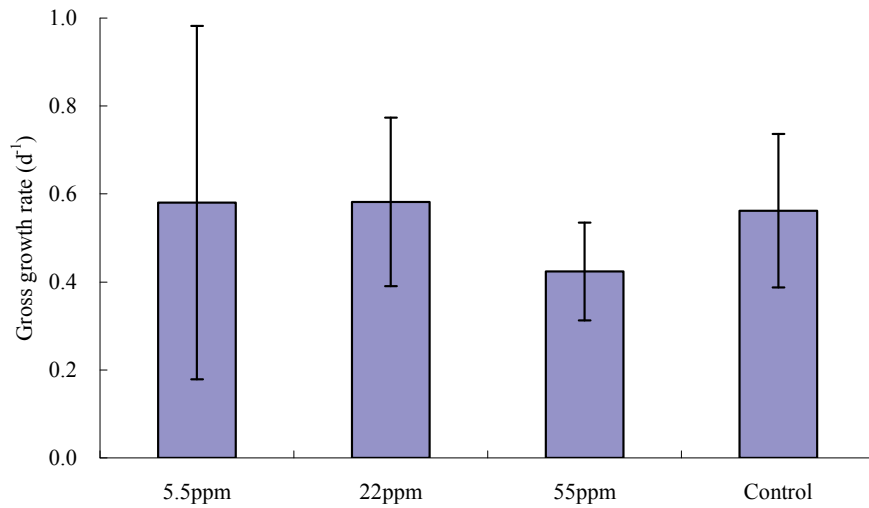
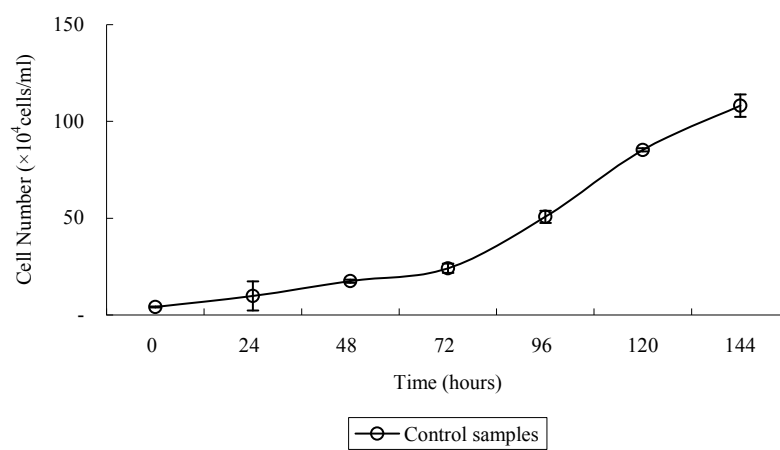


Fig. 3-6-21. The effect of yellow dust on (a) chl-*a* concentration and (b) the gross growth rate (d^{-1}) of *Prochlorococcus*.

(a)



(b)

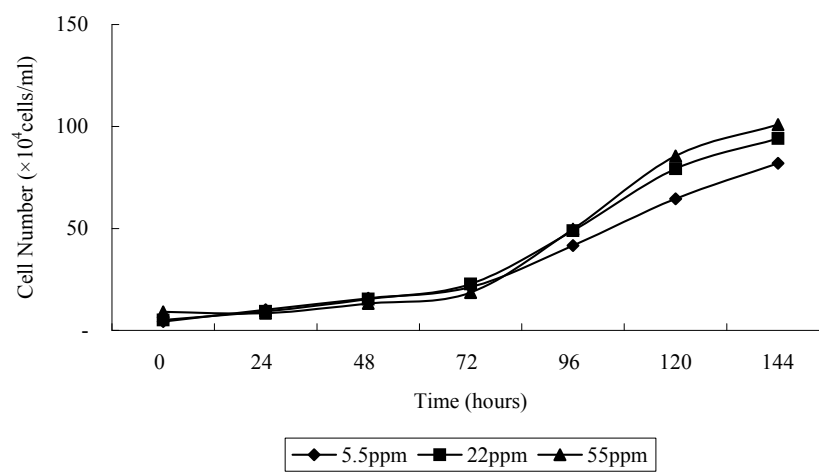


Fig. 3-6-22. The effect of yellow dust on the growth rate of *Synechococcus*.

(a) control experiment

(b) yellow dust adding experiment

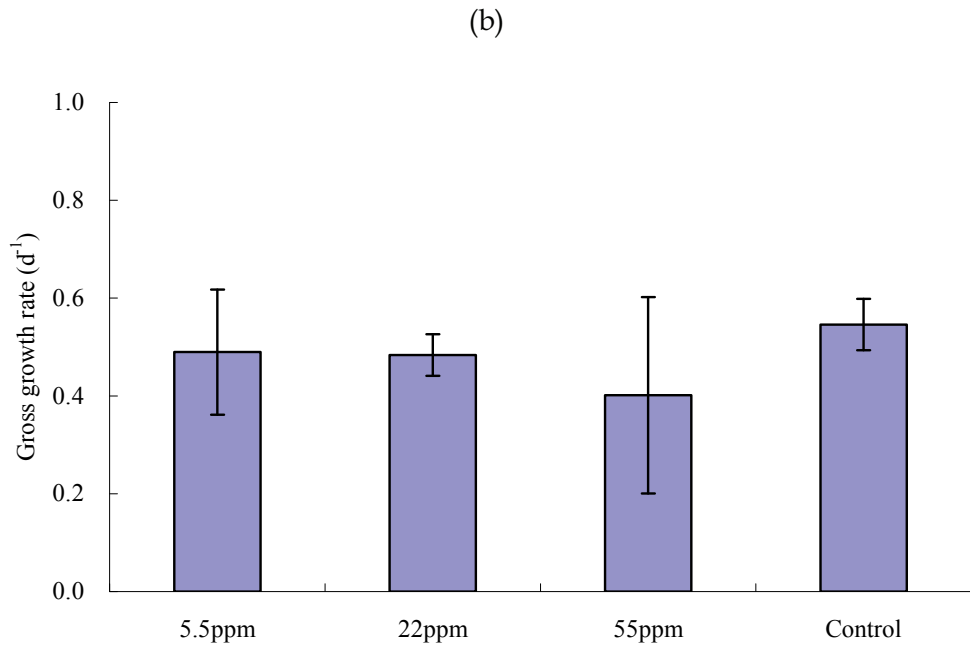
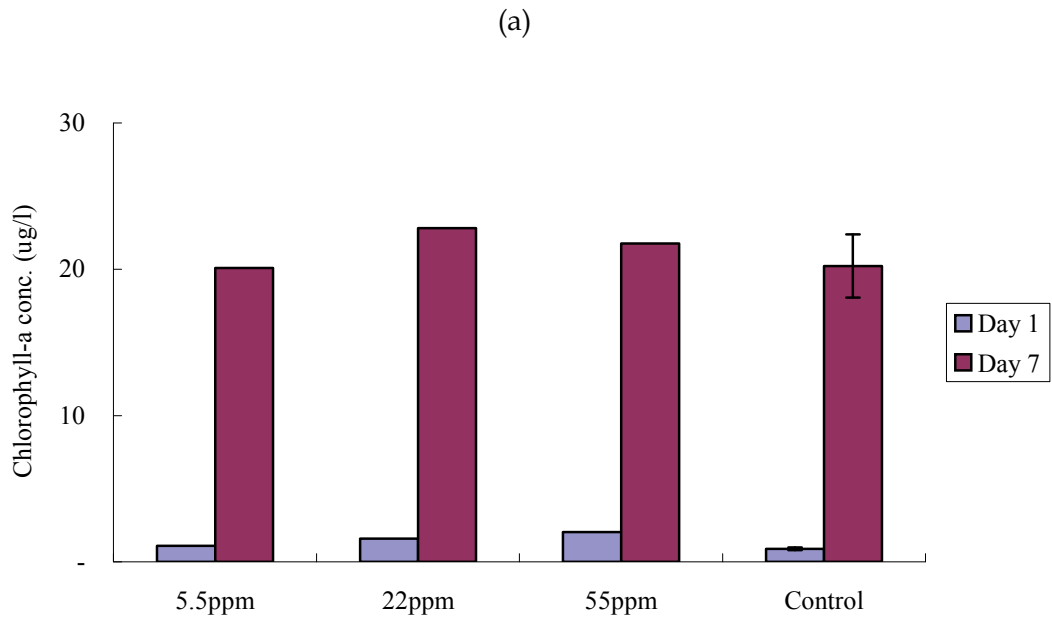


Fig. 3-6-23. The effect of yellow dust on (a) chl-*a* concentration and (b) the gross growth rate (d⁻¹) of *Synechococcus*.

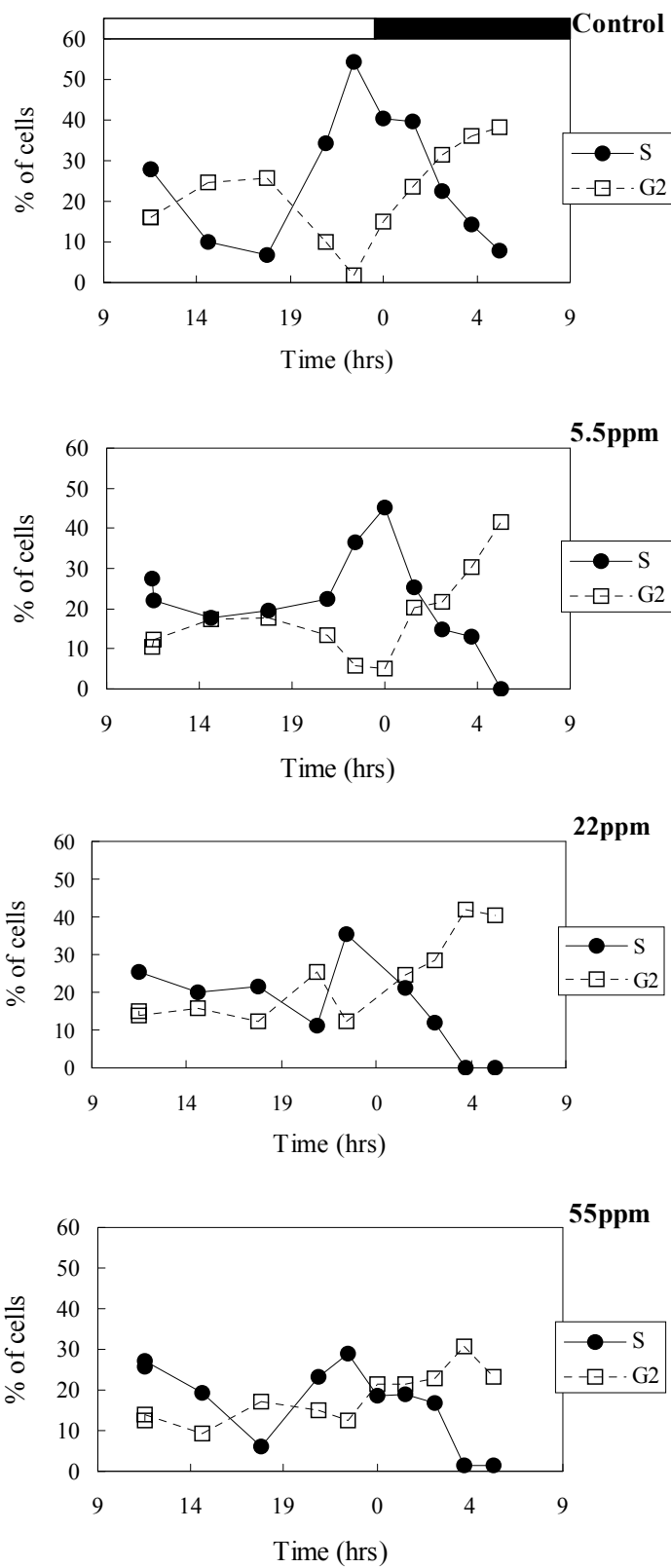


Fig. 3-6-24. Diel variability of the percentage of *Synechococcus* cells in the S and G₂ phases of the cell cycle. The dark box corresponds to night hours.

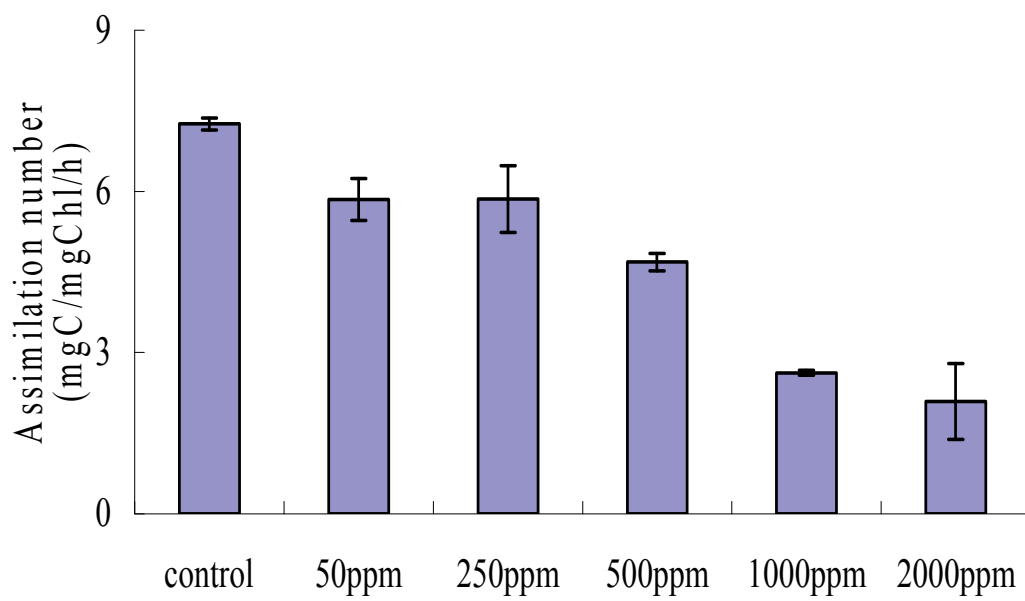


Fig. 3-6-25. The effect of suspended solids on the assimilation number of phytoplankton.

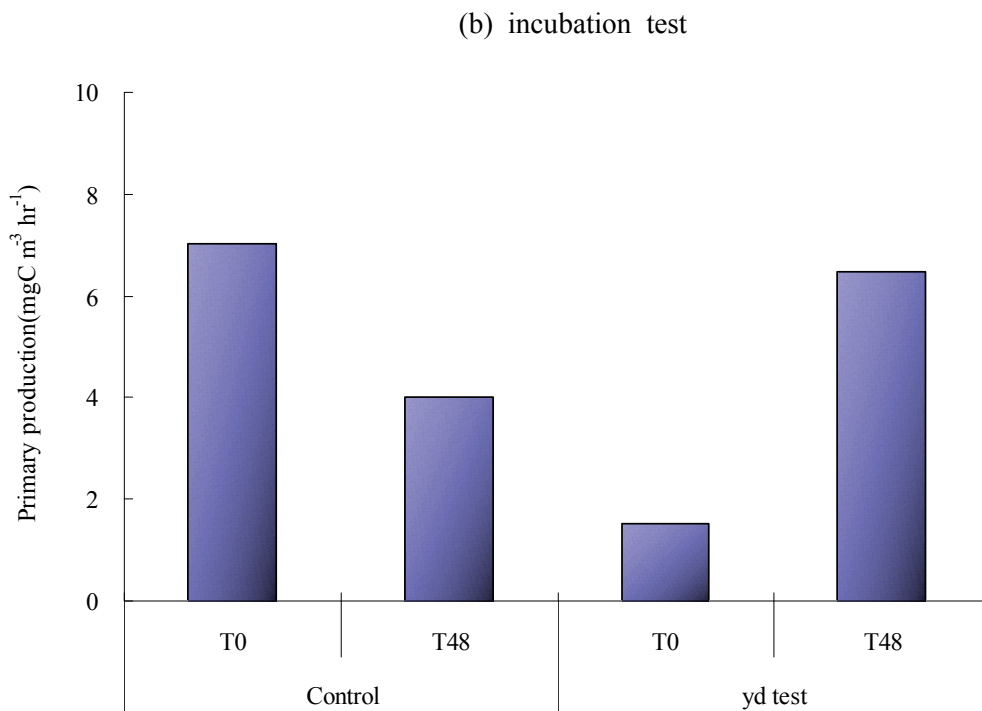
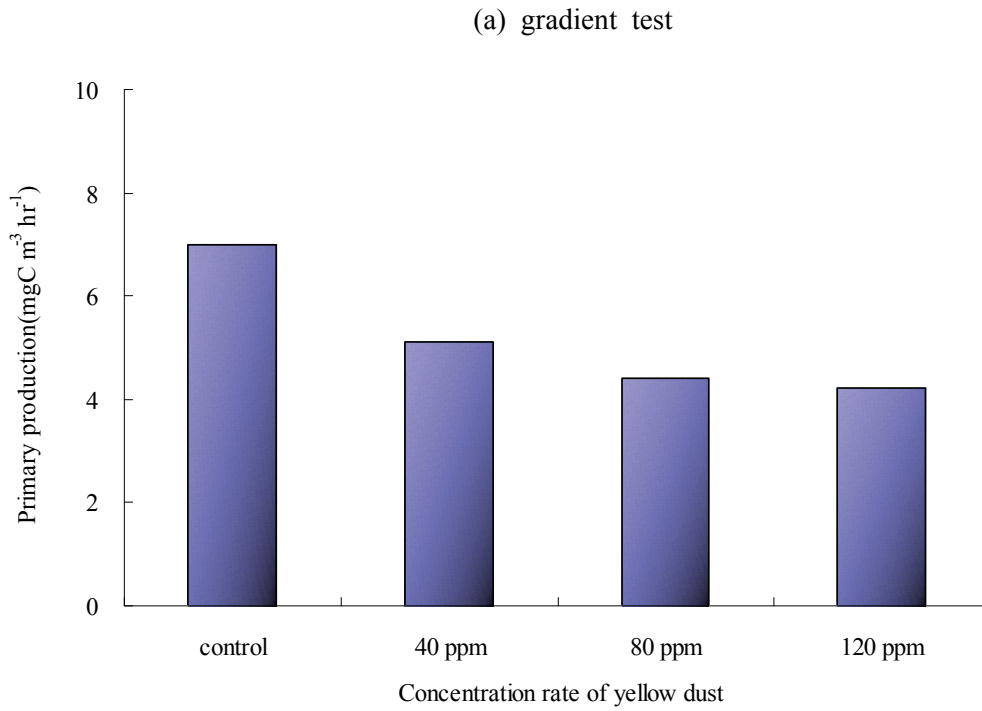


Fig. 3-6-26. The addition of aeolian yellow dust experiment using in-situ seawater and phytoplankton community for the variations of primary production. (a) After the addition of aeolian yellow dust, primary production influence by each aeolian yellow dust concentrations within 2 hours, and (b) incubation experiment for 48 hours.

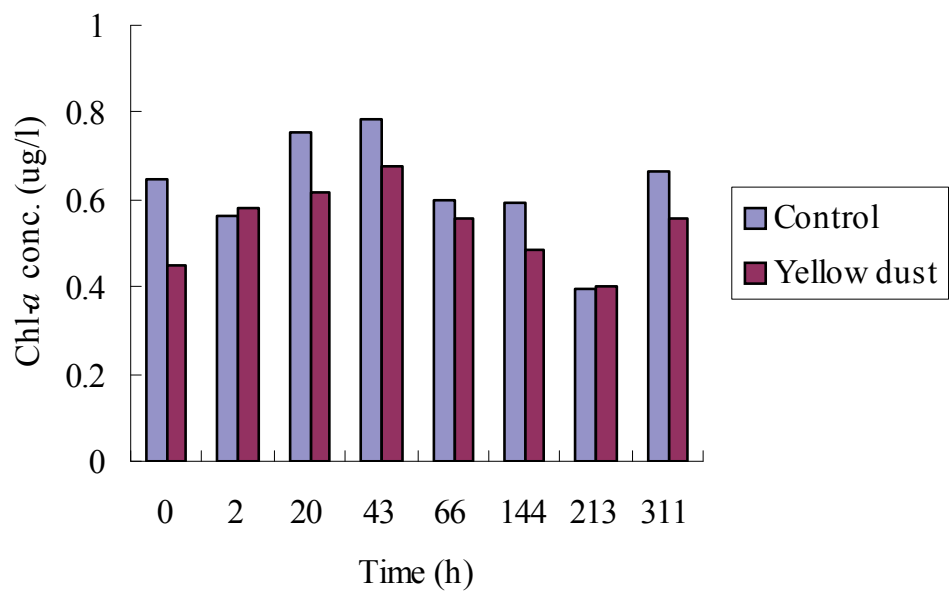


Fig. 3-6-27. Variation of the chlorophyll-*a* concentration after adding the extraction of yellow dust.

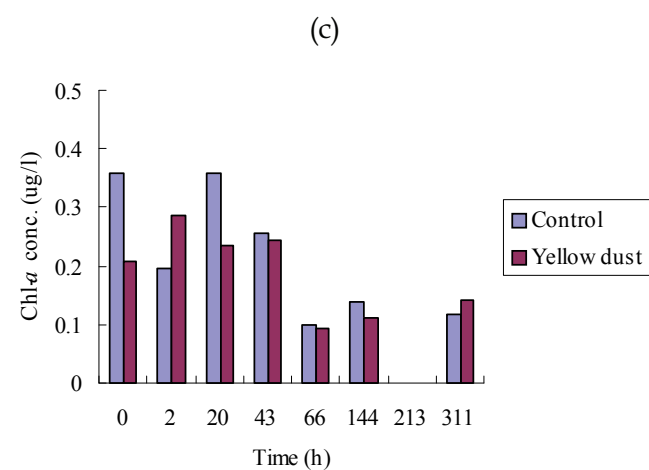
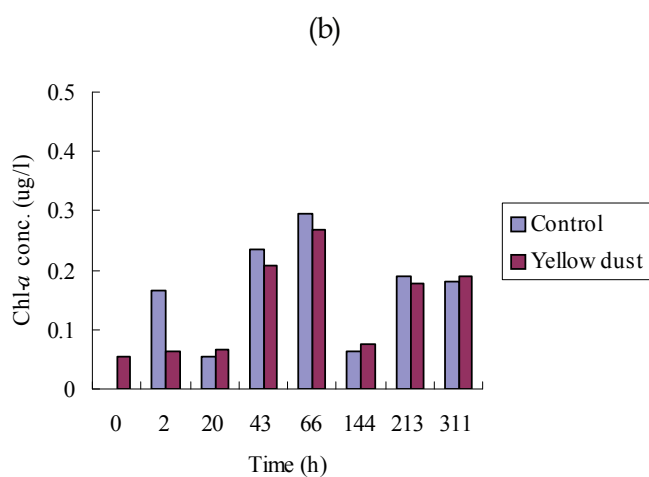
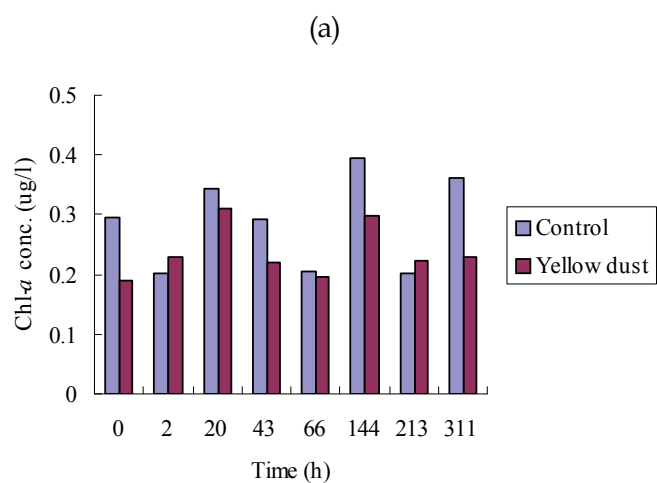


Fig. 3-6-28. Variation of the size fractionated chlorophyll-*a* concentration after adding the extraction of yellow dust.

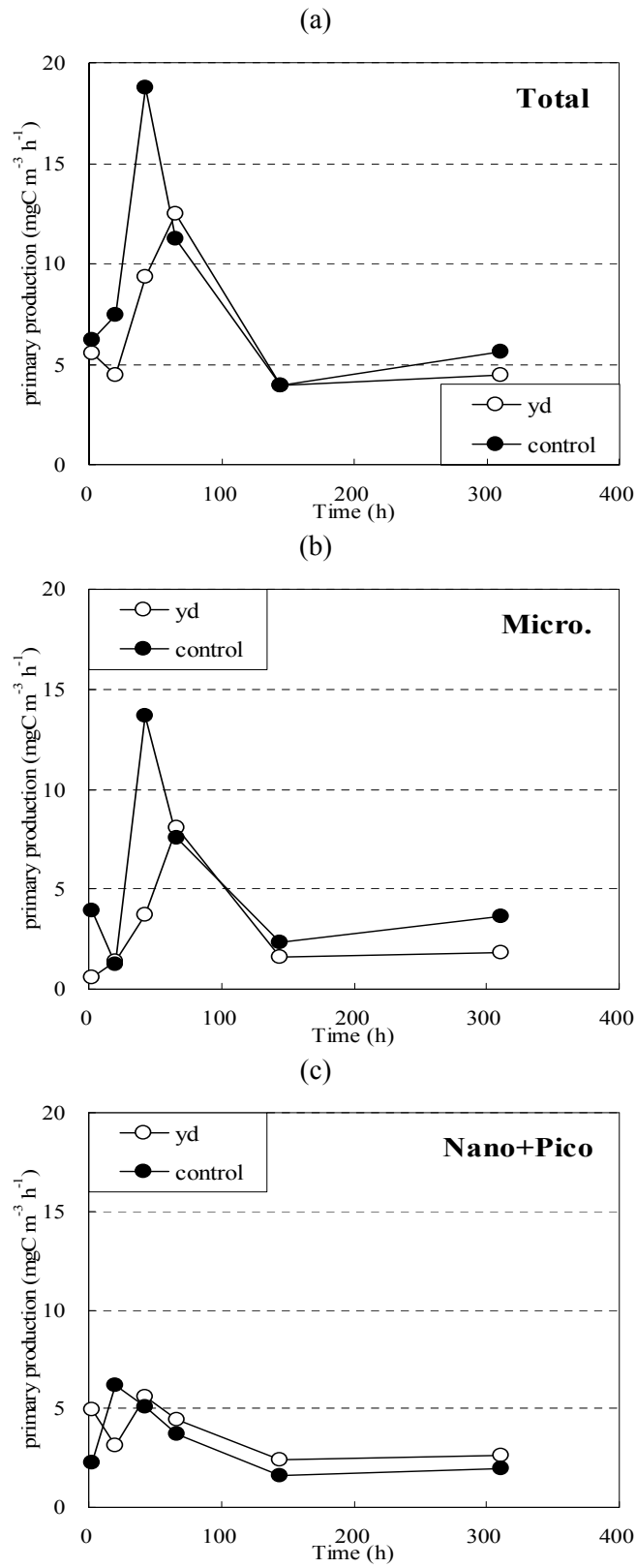


Fig. 3-6-29. Variation of the size fractionated primary production after adding the extraction of yellow dust. (a: Total, b: micro, c: nano + pico).

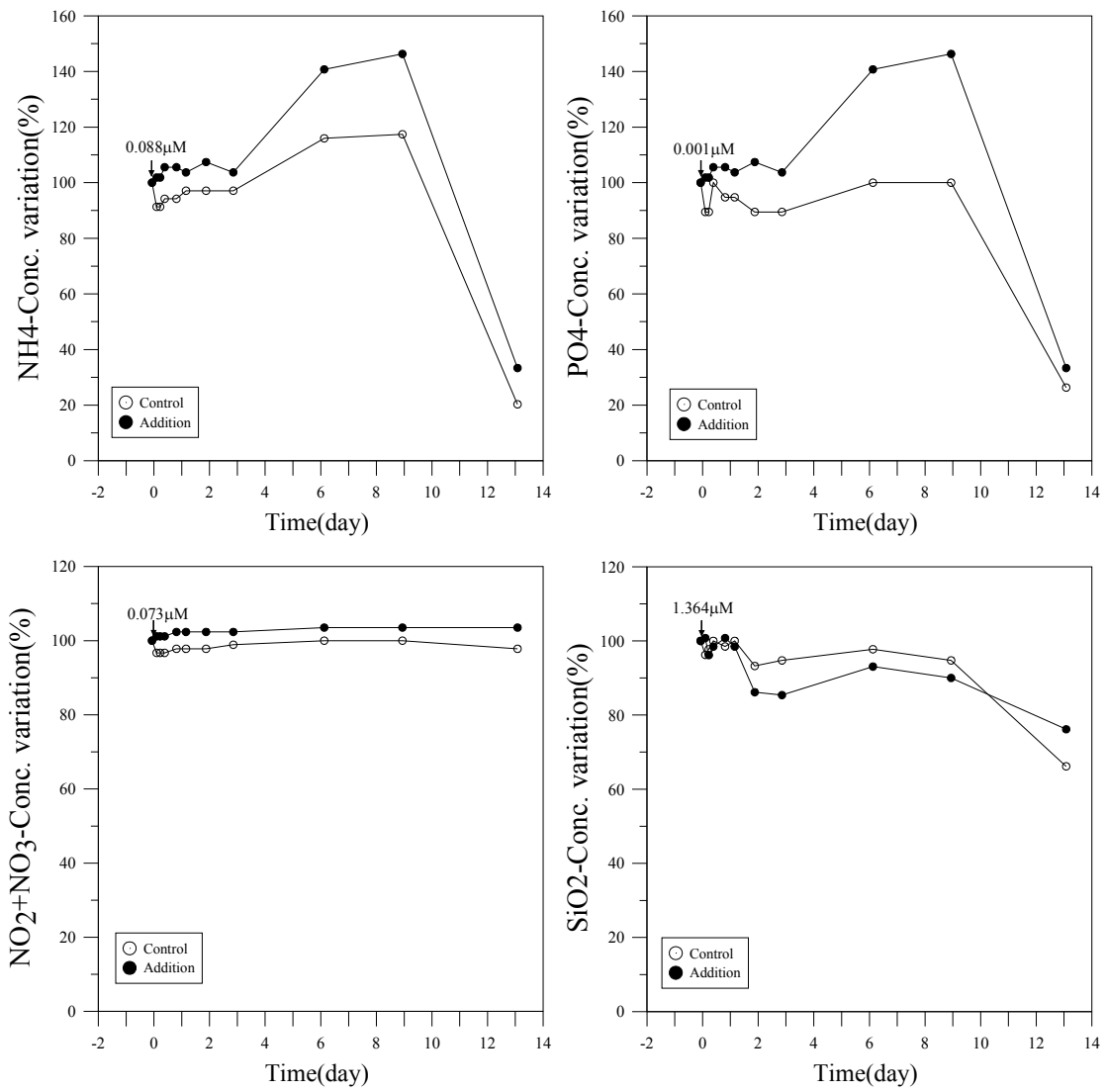


Fig. 3-6-30. Variation of the nutrients after adding the extraction of yellow dust.

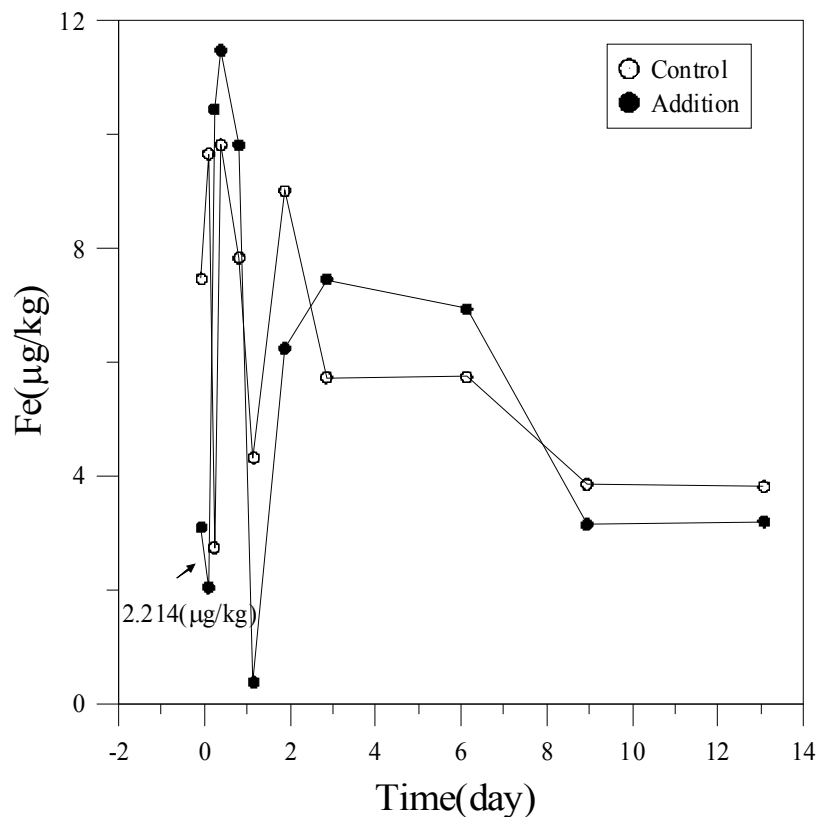


Fig. 3-6-31. Variation of Fe content after adding the extraction of yellow dust.

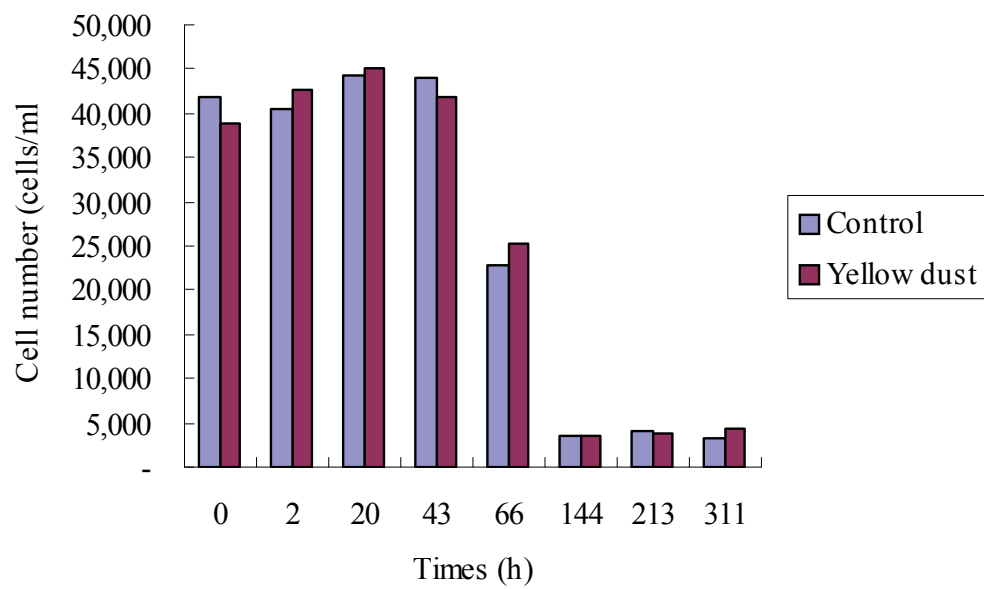


Fig. 3-6-32. Variation of the picoplankton cell number after adding the extraction of yellow dust.

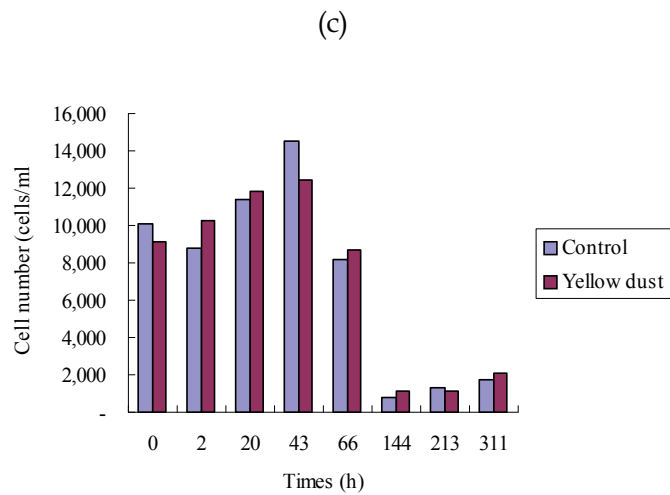
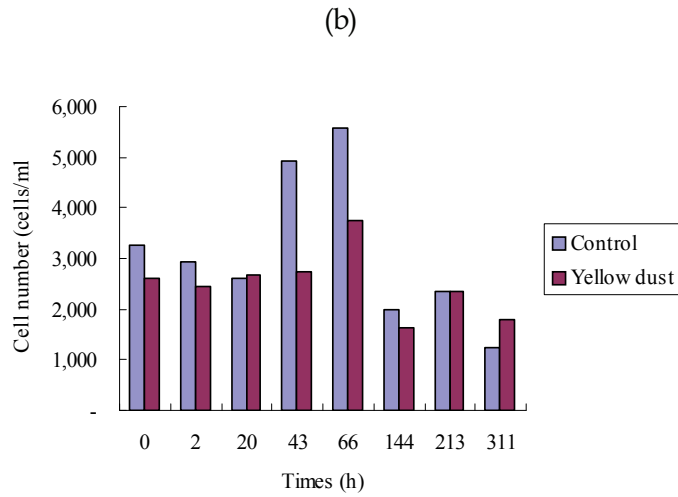
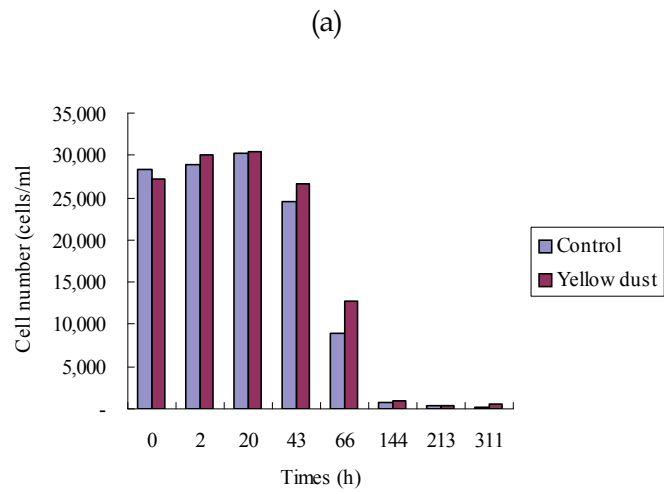


Fig. 3-6-33. Variation of the picoplankton group cell numbers after adding the extraction of yellow dust.

(a) *Synechococcus*, (b) *Prochlorococcus*, (c) Pico eukaryotes

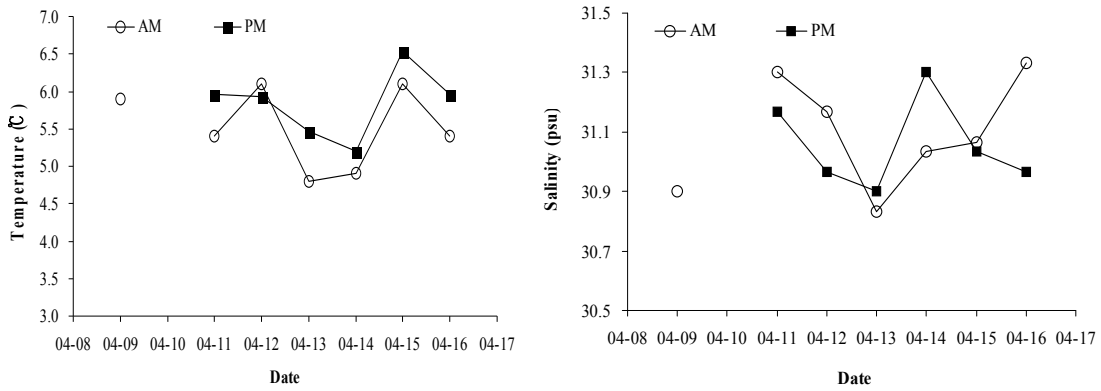


Fig. 3-6-34. Temporal variations of temperature and salinity in surface water during the study periods.

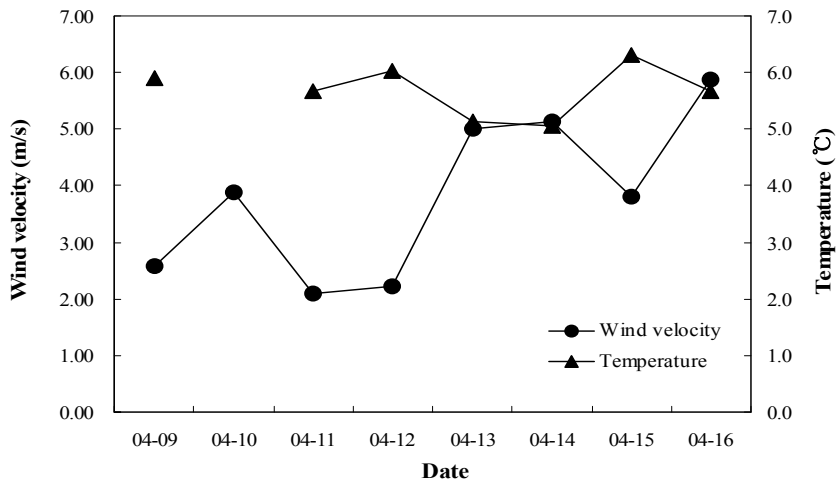


Fig. 3-6-35. Relationship between wind velocity and water temperature according to sampling date.

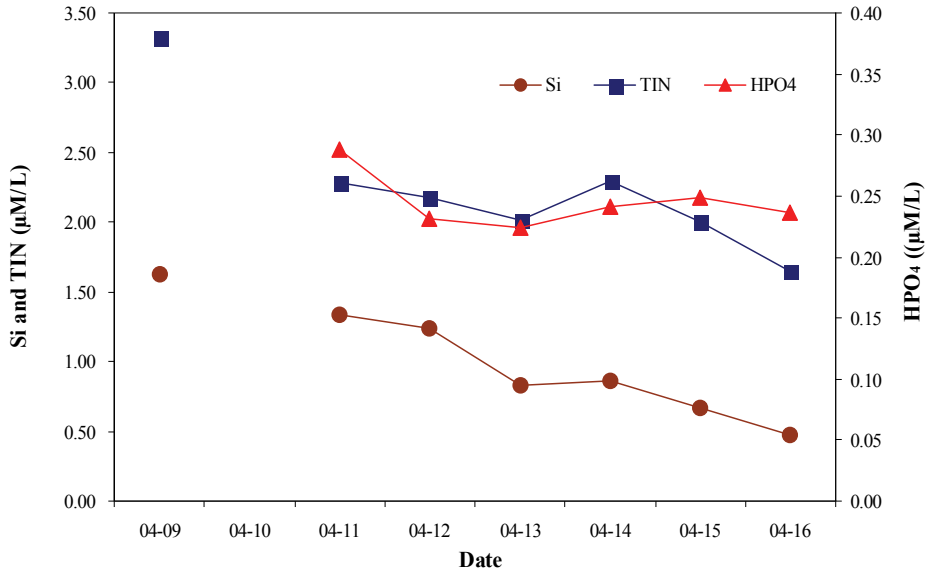


Fig. 3-6-36. Temporal variations of silicate, total inorganic nitrogen and phosphate concentration in surface water during the study periods.

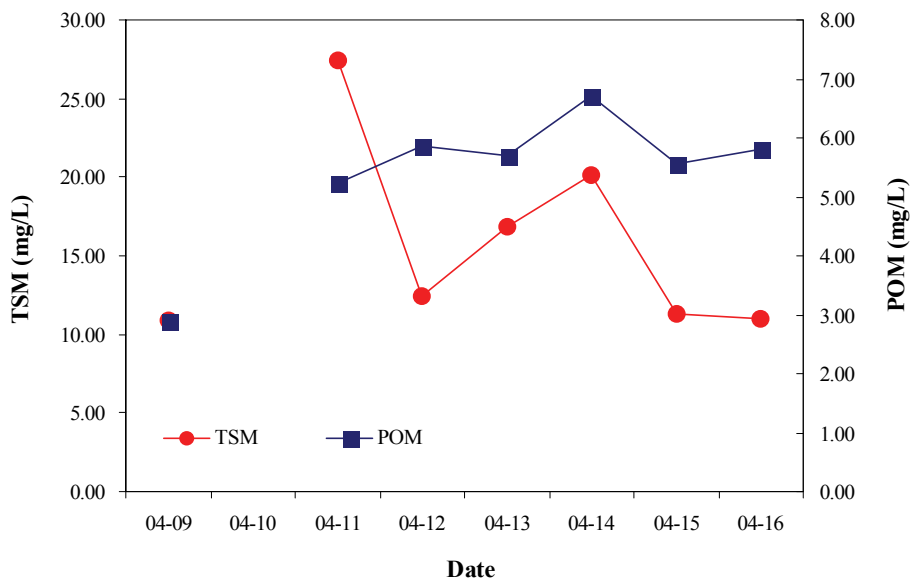


Fig. 3-6-37. Temporal variations of TSM and POM concentration in surface water during the study periods.

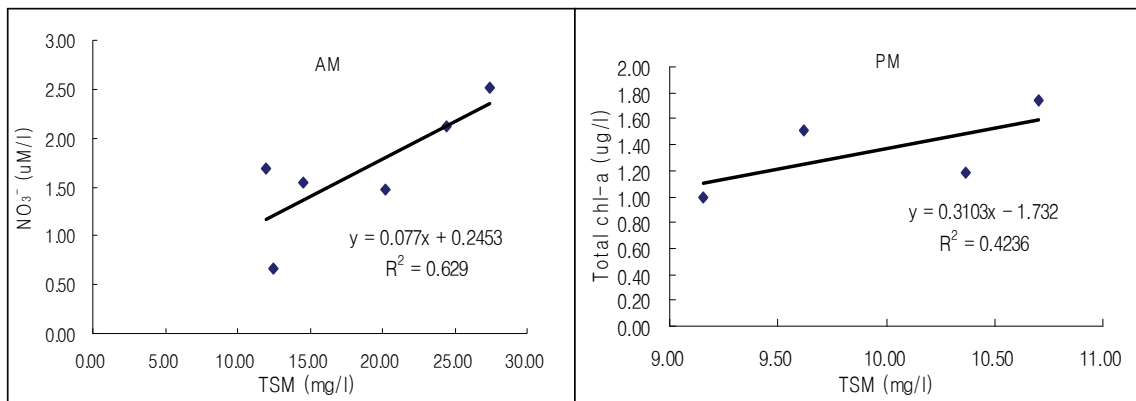


Fig. 3-6-38. Correlation between TSM (Total suspended matter) and NO₃⁻, Total chlorophyll-a.

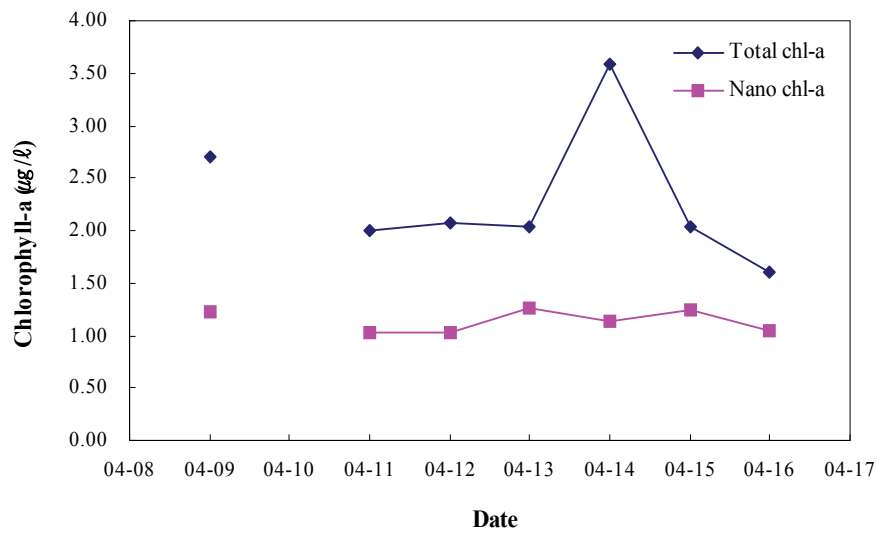


Fig. 3-6-39. Temporal variation of chlorophyll-a concentration during the study periods.

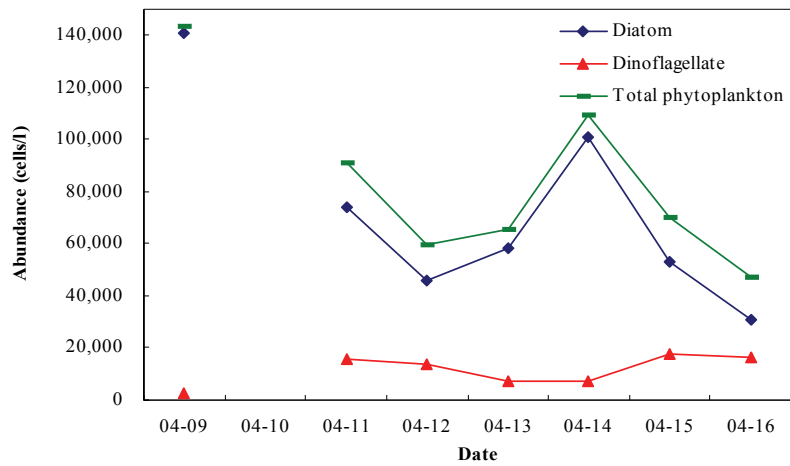


Fig. 3-6-40. Temporal variations of two dominant group in the phytoplankton community during the study periods.

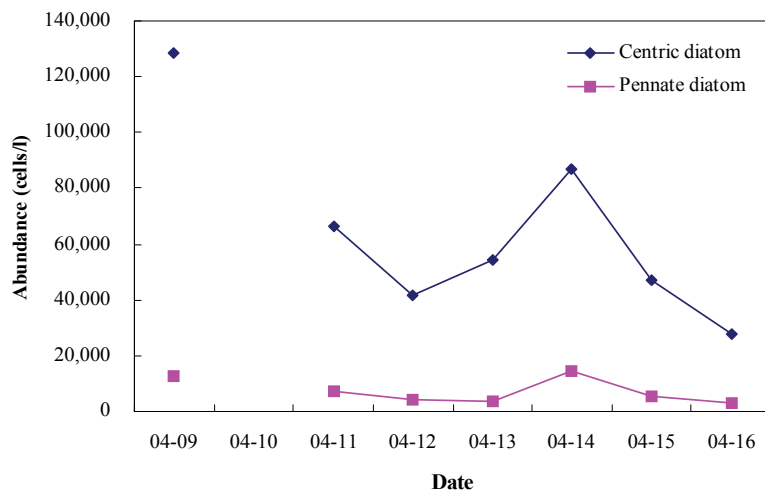


Fig. 3-6-41. Temporal variations of centric diatom and pennate diatom during the study periods.

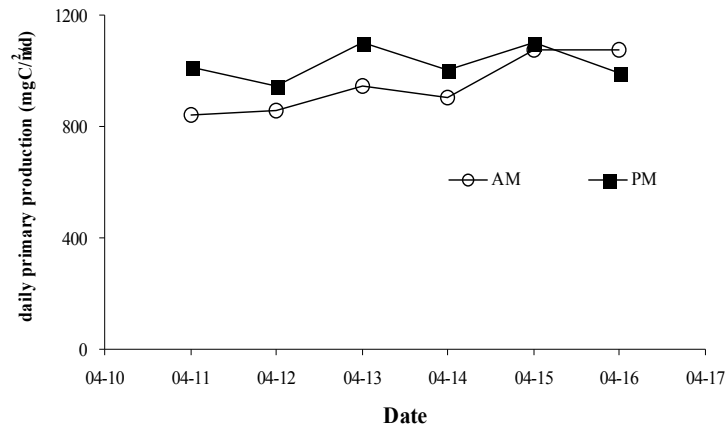


Fig. 3-6-42. Temporal variation of daily primary production during the study periods.

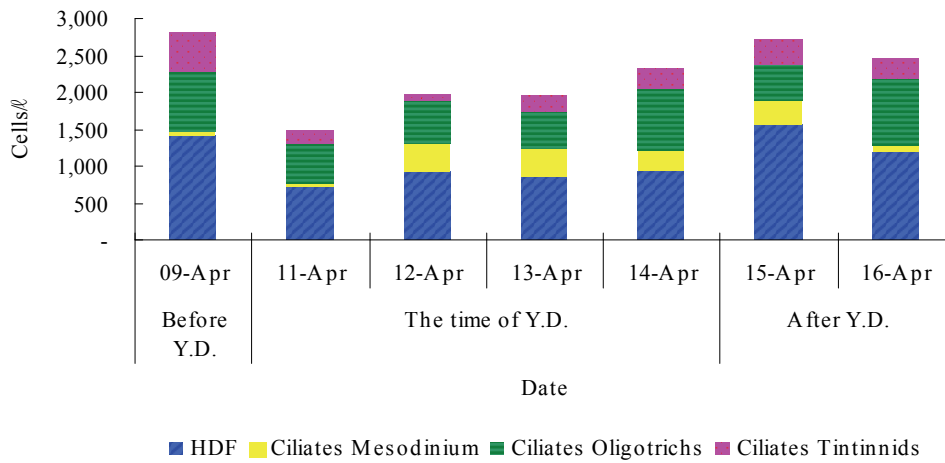


Fig. 3-6-43. Daily variation of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) on April, 2005 in Baengnyeong Island. Y.D., yellow dust.

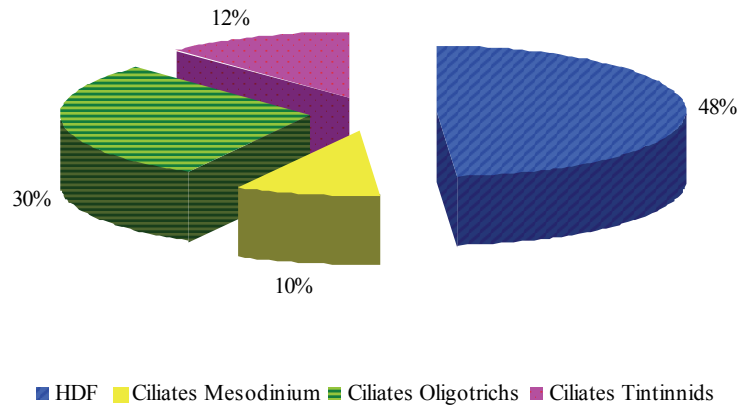


Fig. 3-6-44. Percentage composition of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Baengnyeong Island, 2005.

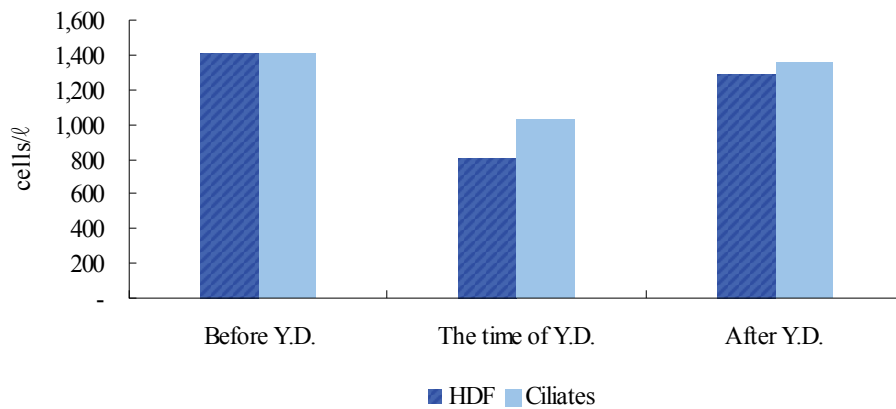


Fig. 3-6-45. Variation of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust.

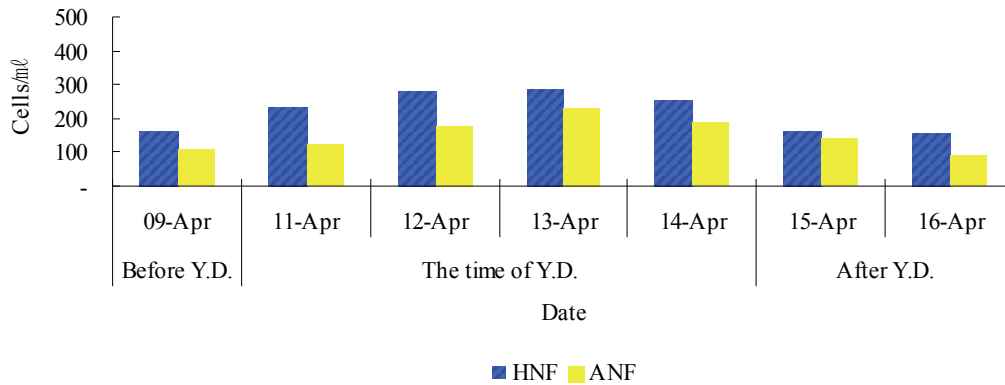


Fig. 3-6-46. Daily variation of abundance of nanoflagellates in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust; HNF, Heterotrophic nanoflagellates; ANF, Autotrophic nanoflagellates.

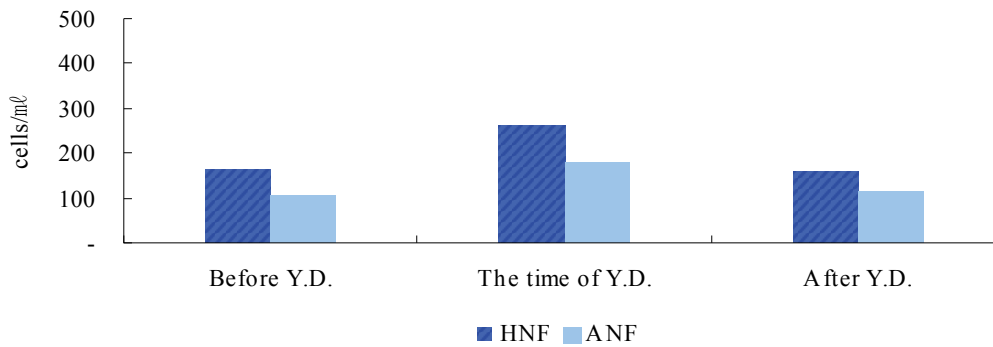


Fig. 3-6-47. Variation of abundance of nanoflagellates in Baengnyeong Island, 2005. Y.D., yellow dust; HNF, Heterotrophic nanoflagellates; ANF, Autotrophic nanoflagellates.

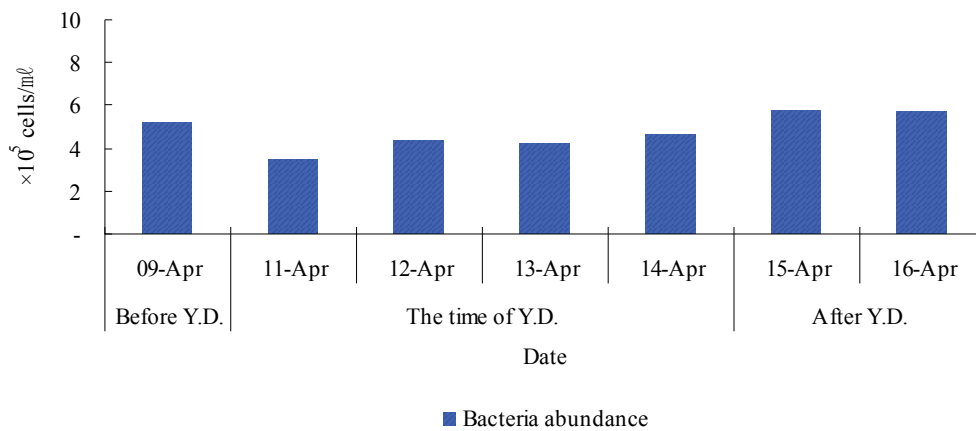
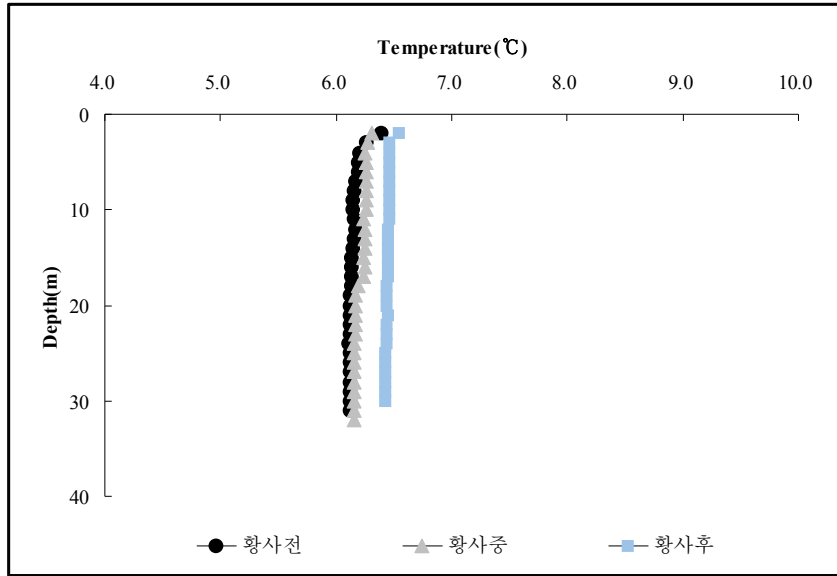


Fig. 3-6-48. Daily variation of abundance of heterotrophic bacteria in Baengnyeong Island, 2006. Y.D., yellow dust.

(A) St.1



(B) St.2

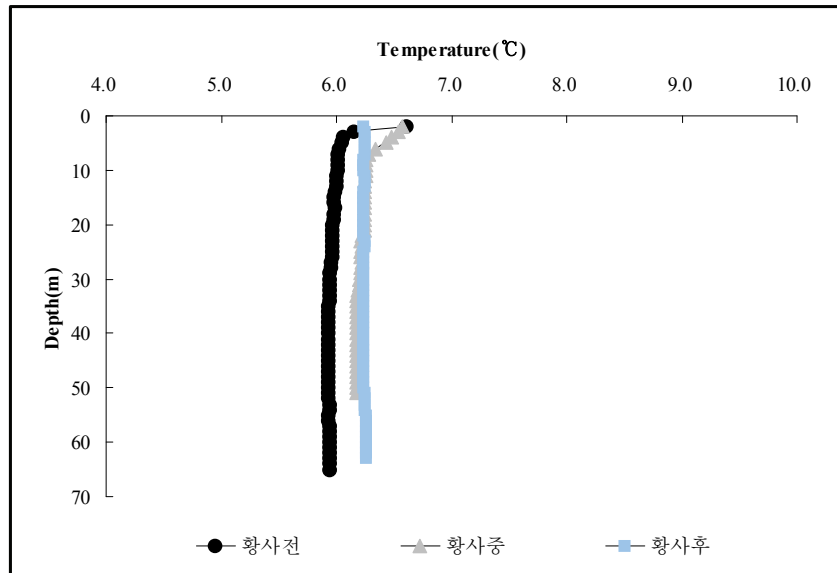


Fig. 3-6-49. Spatial and temporal distribution of temperature during the study period.

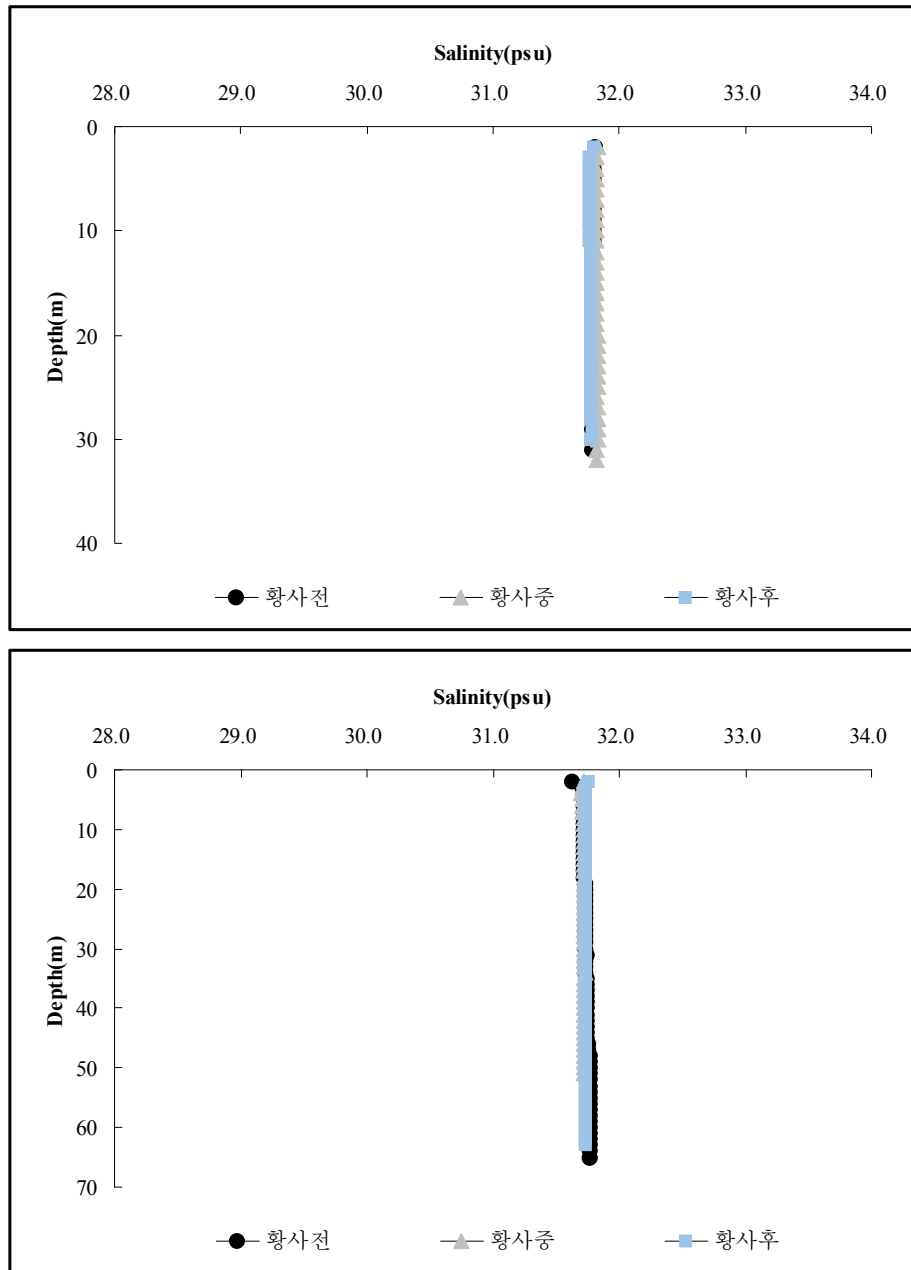


Fig. 3-6-50. Spatial and temporal distribution of salinity during the study period

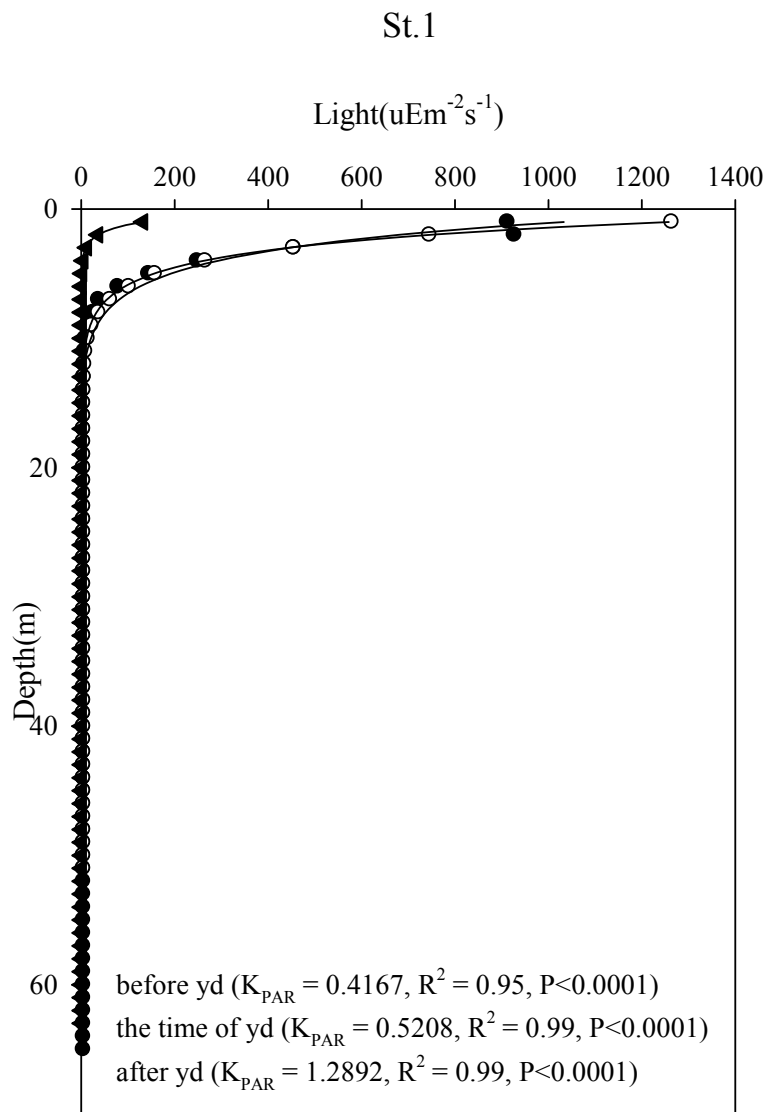


Fig. 3-6-51. Spatial and temporal distribution of euphotic depth and vertical attenuation coefficient(k) during the study period. (● : before yd., ○ : the time of yd., ▼ : after yd.)

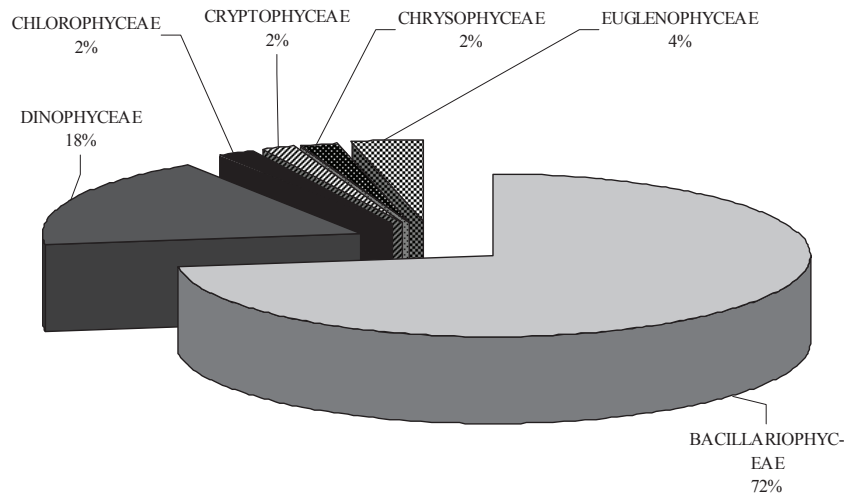


Fig. 3-6-52. Species composition of phytoplankton community during the study periods.

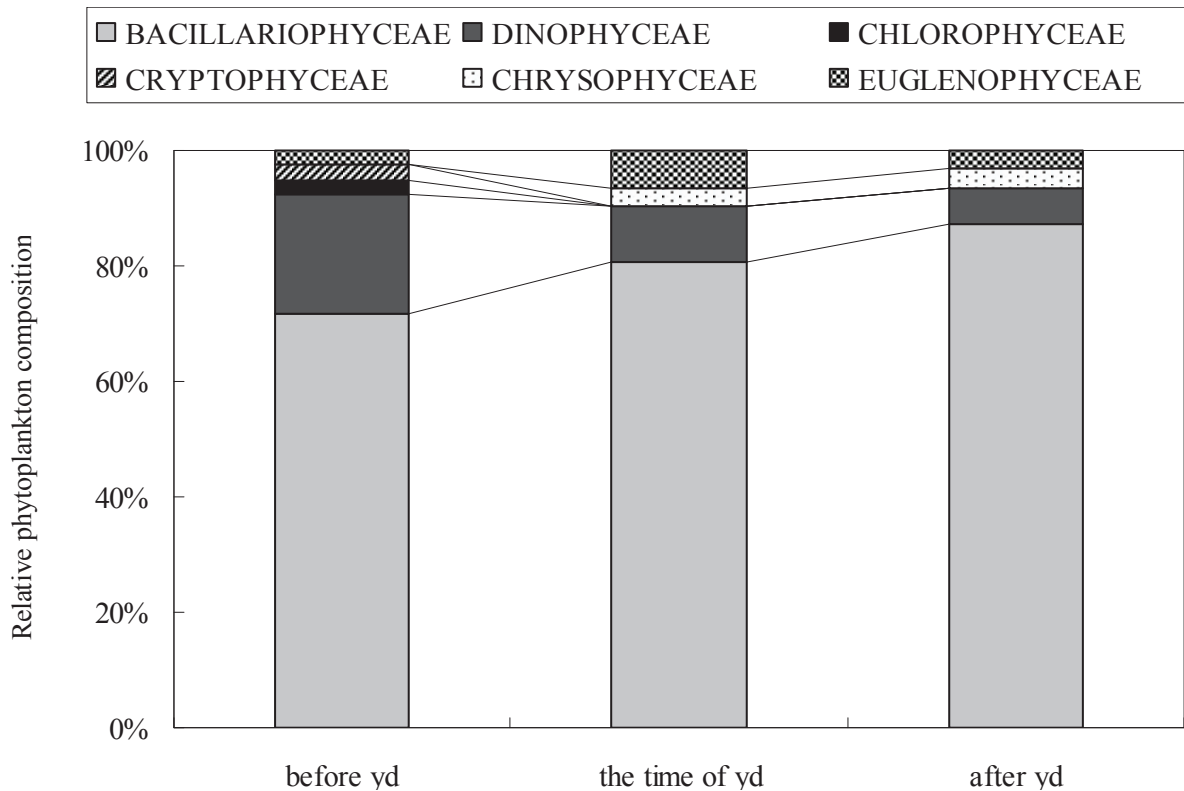


Fig. 3-6-53. The change of phytoplankton community during the study periods.

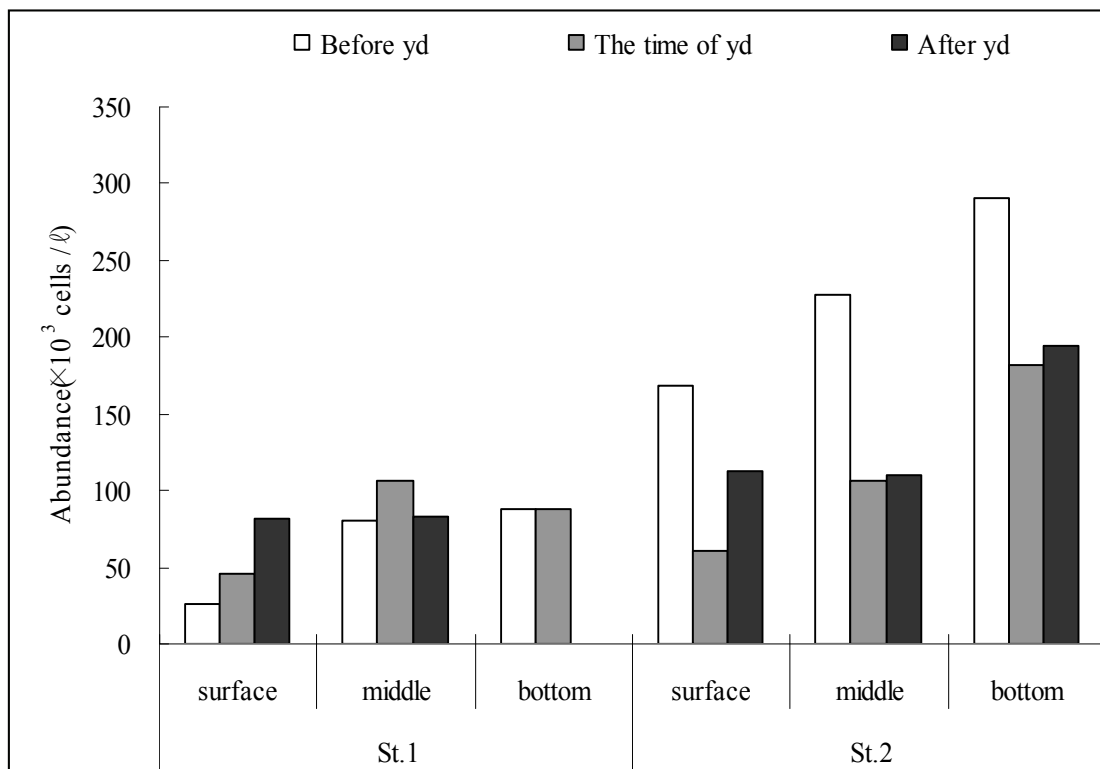


Fig. 3-6-54. Spatial and temporal distribution of phytoplankton abundance during the study period.

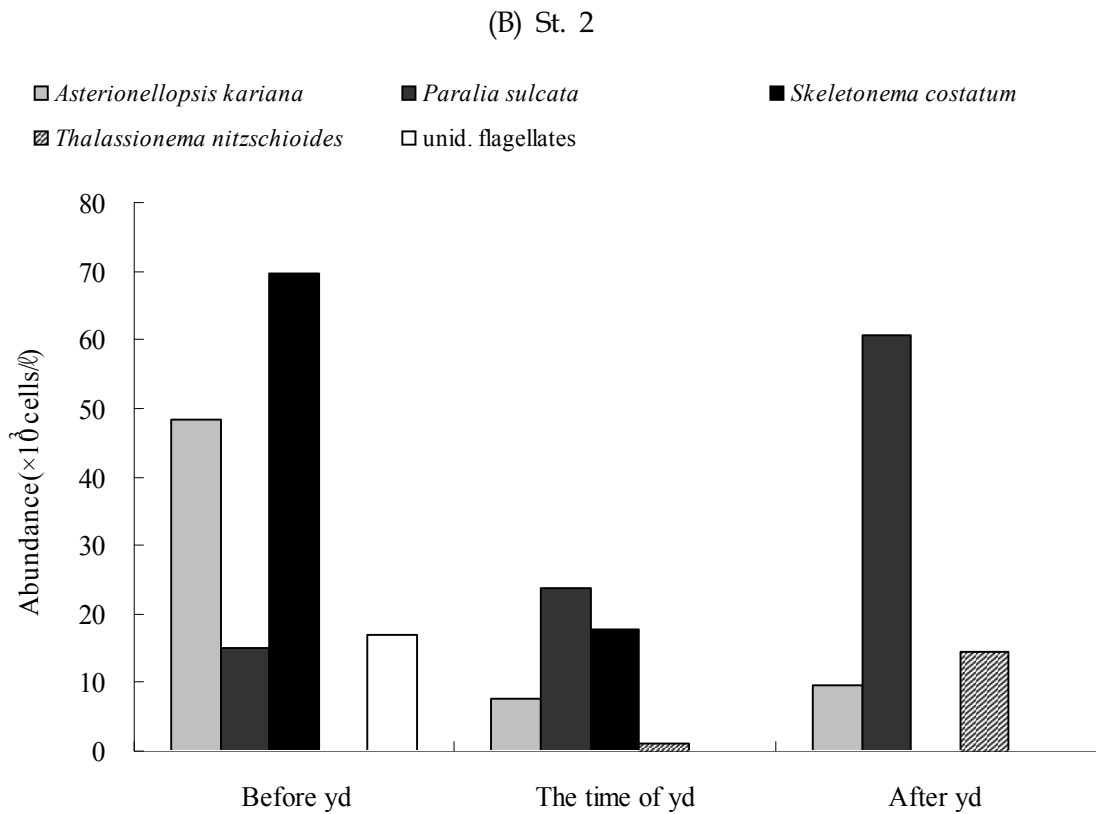
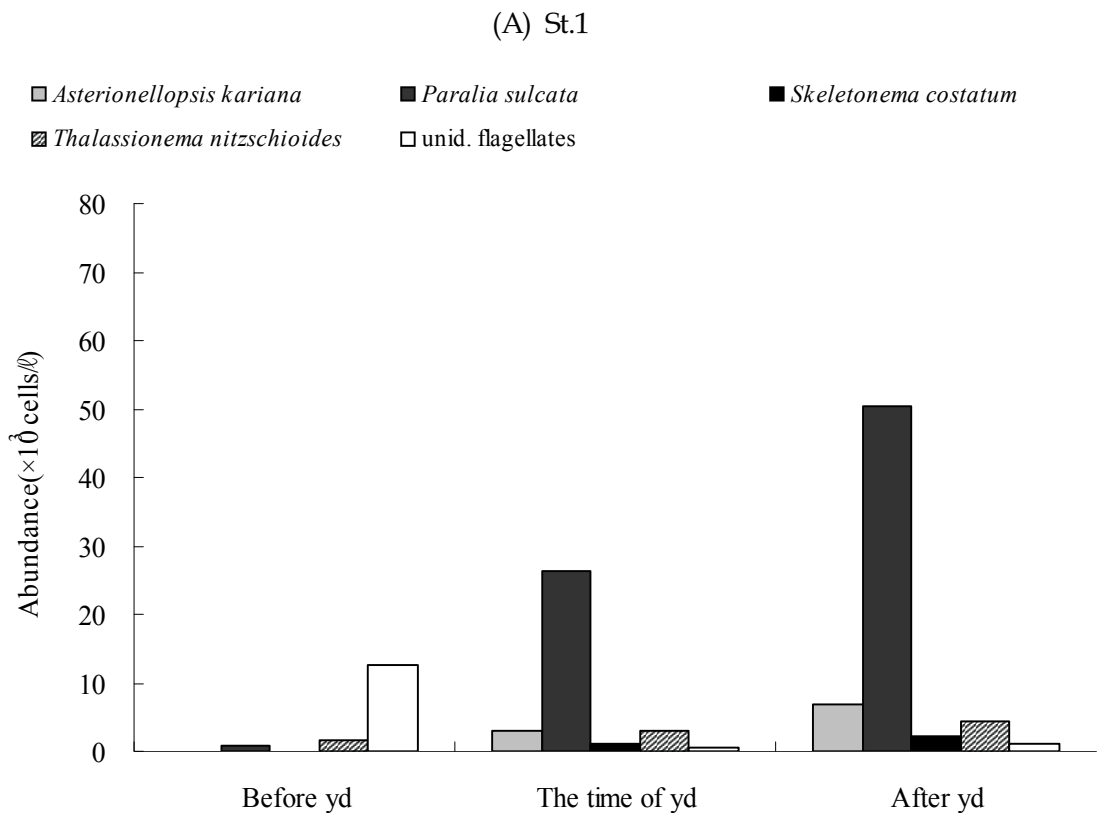


Fig. 3-6-55. The change of phytoplankton dominant species during the study periods.

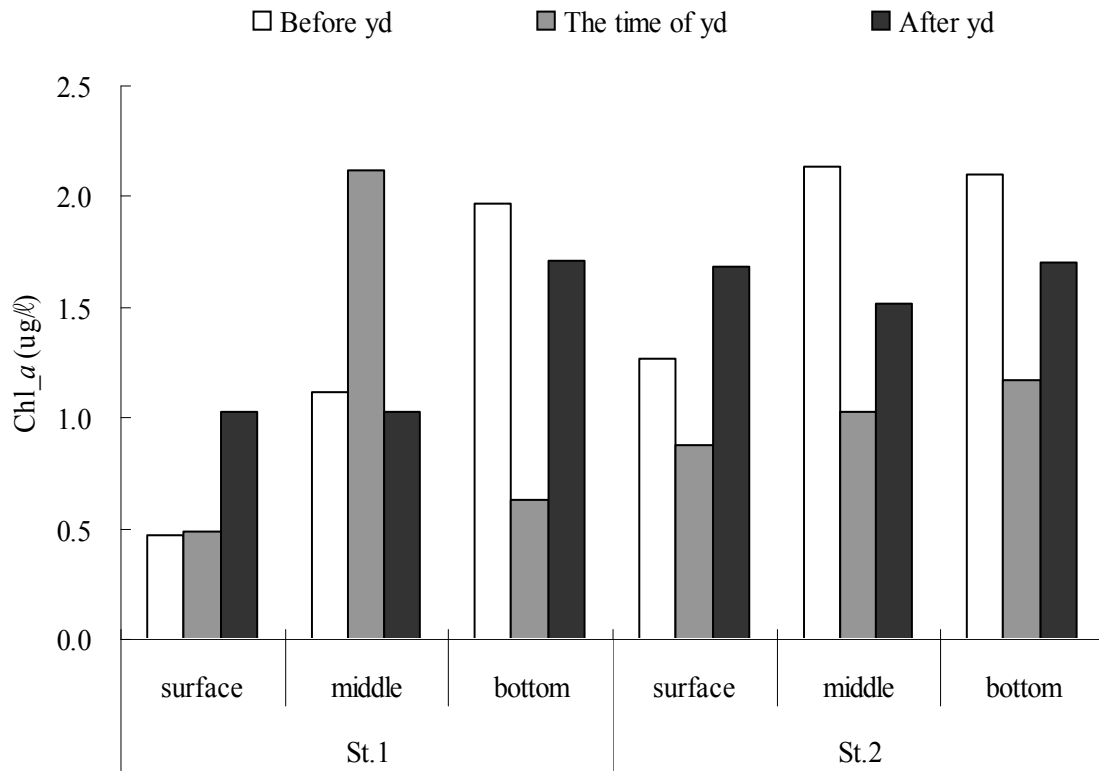


Fig. 3-6-56. Spatial and temporal distribution of chlorophyll-*a* concentration during the study periods.

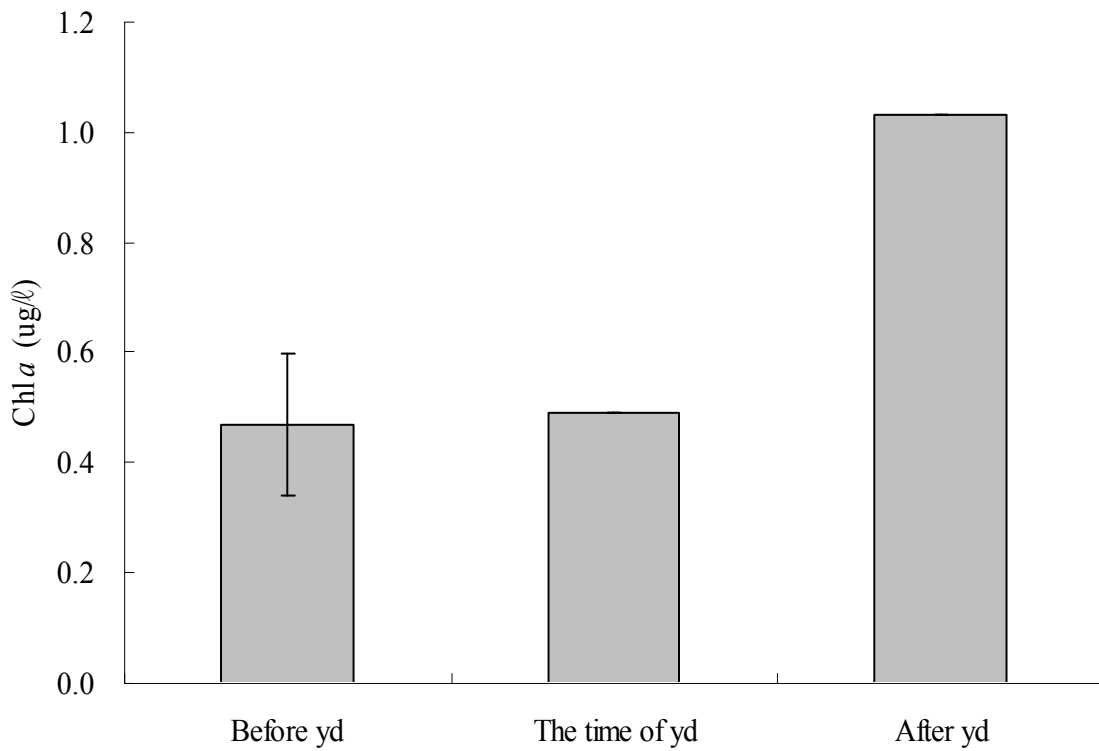


Fig. 3-6-57. The compared with chlorophyll-*a* concentration during the study periods.

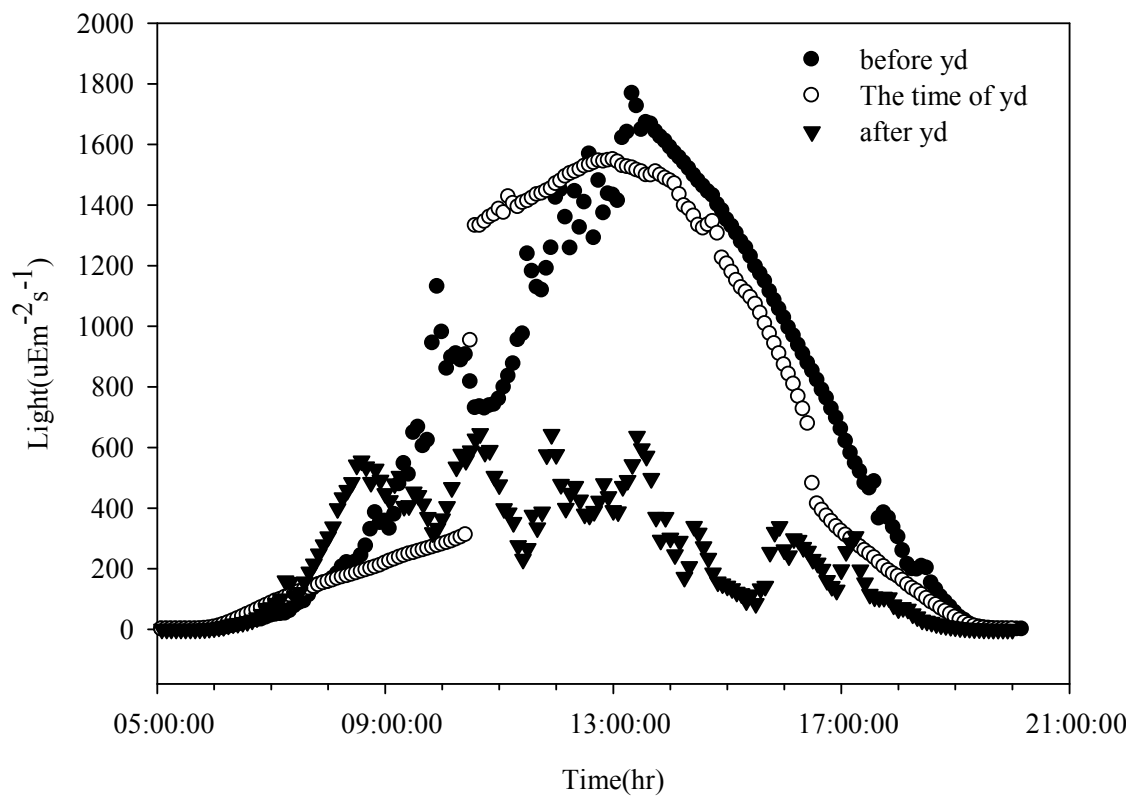


Fig. 3-6-58. The variation of daily light (PAR) during the study periods.

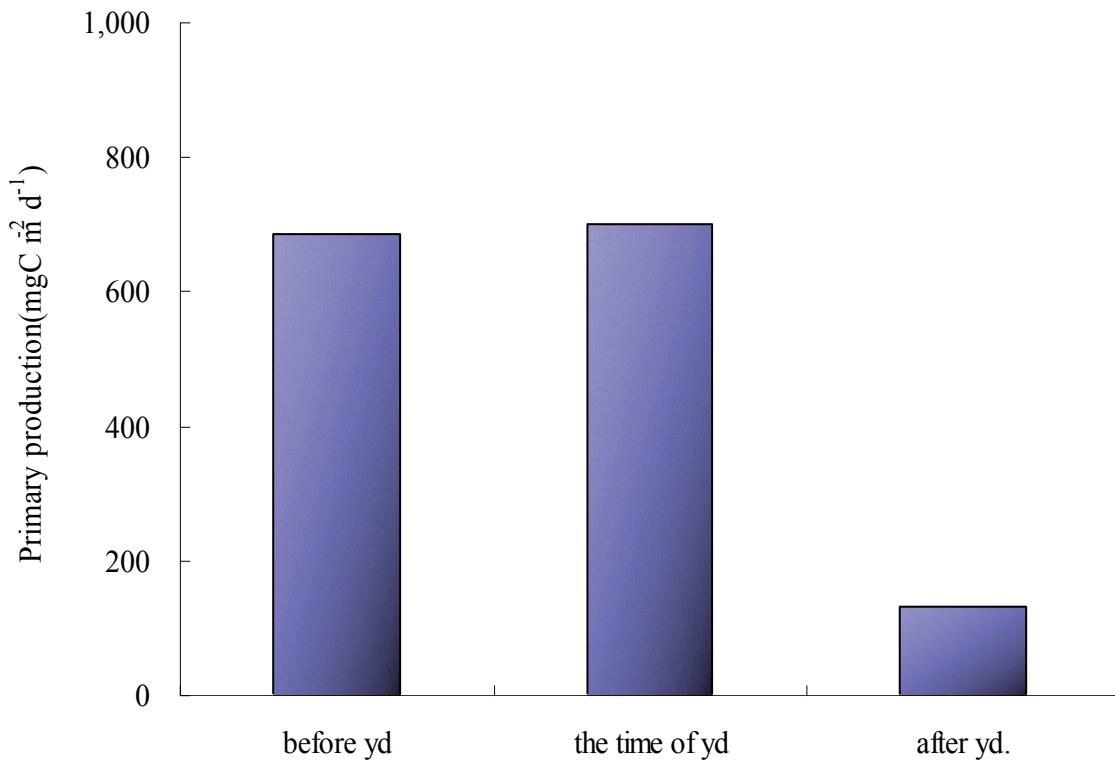
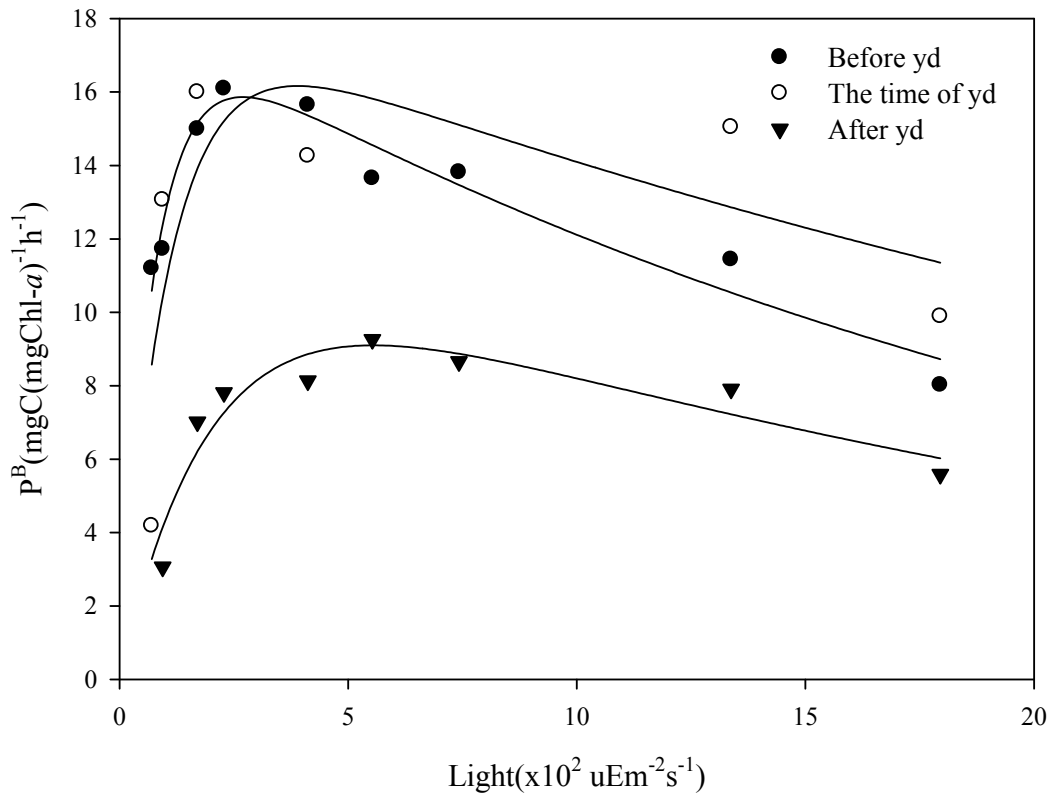


Fig. 3-6-59. The change of primary production and P-I curve during the study period (at St.1).

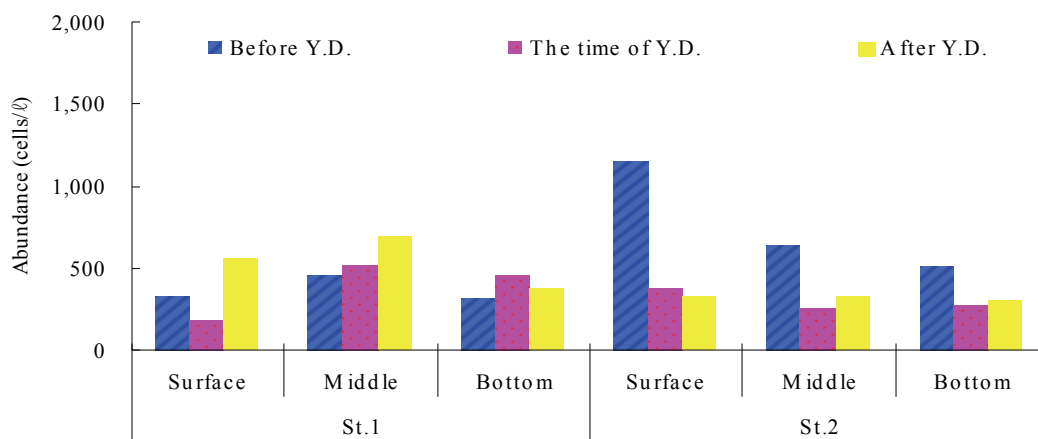


Fig. 3-6-60. Variation of abundance of total microzooplankton in Tae'an, 2006.
Y.D., yellow dust.

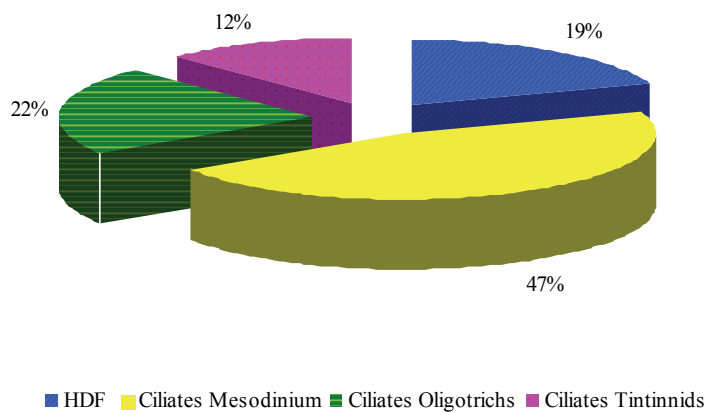


Fig. 3-6-61. Percentage composition of abundance of ciliates and heterotrophic dinoflagellates (HDF) in Tae'an, 2006.

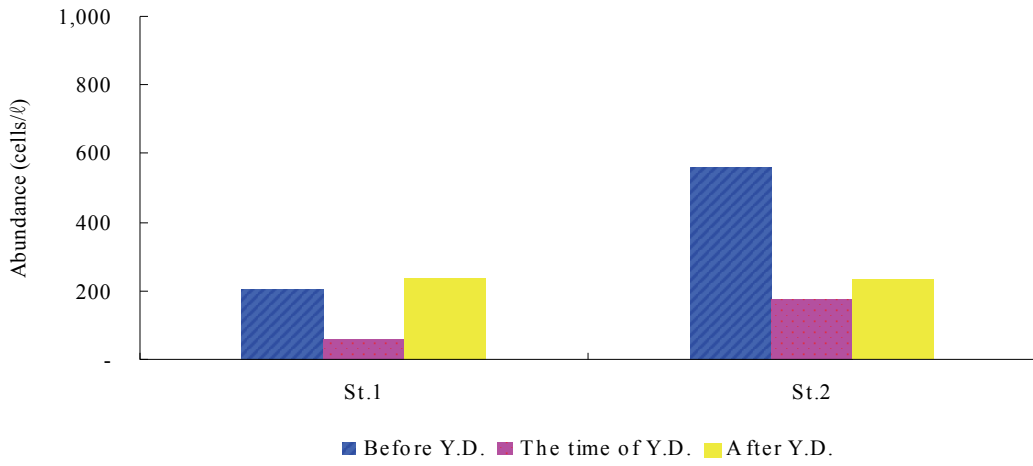


Fig. 3-6-62. Variation of abundance of *Mesodinium* (Ciliophora) in Taean surface water, 2006. (Y.D., yellow dust.)

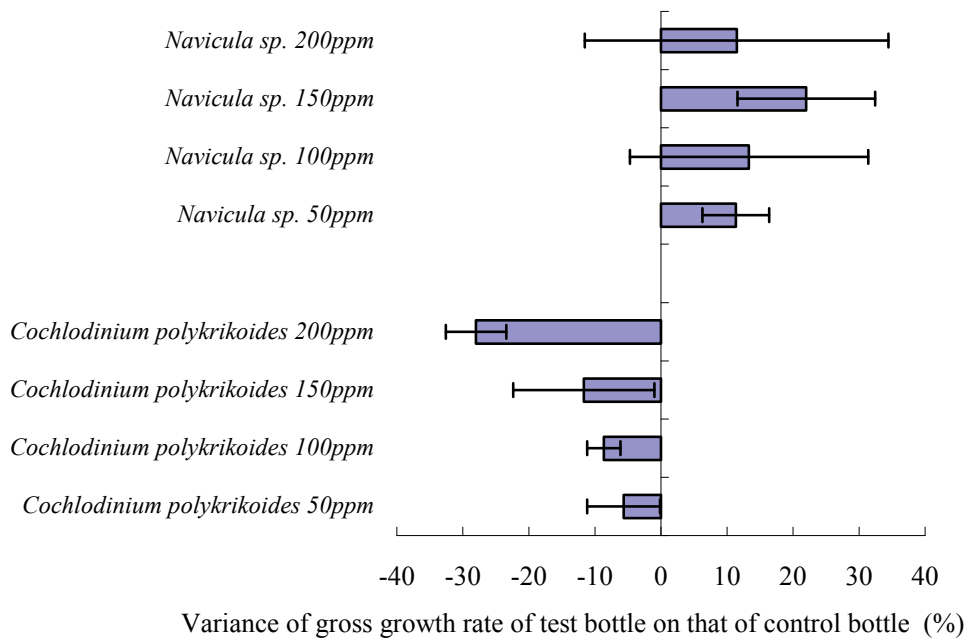


Fig. 3-6-63. The effect of yellow dust from China and Mongolia on the growth rate of phytoplankton species in test bottles on those of control bottles.

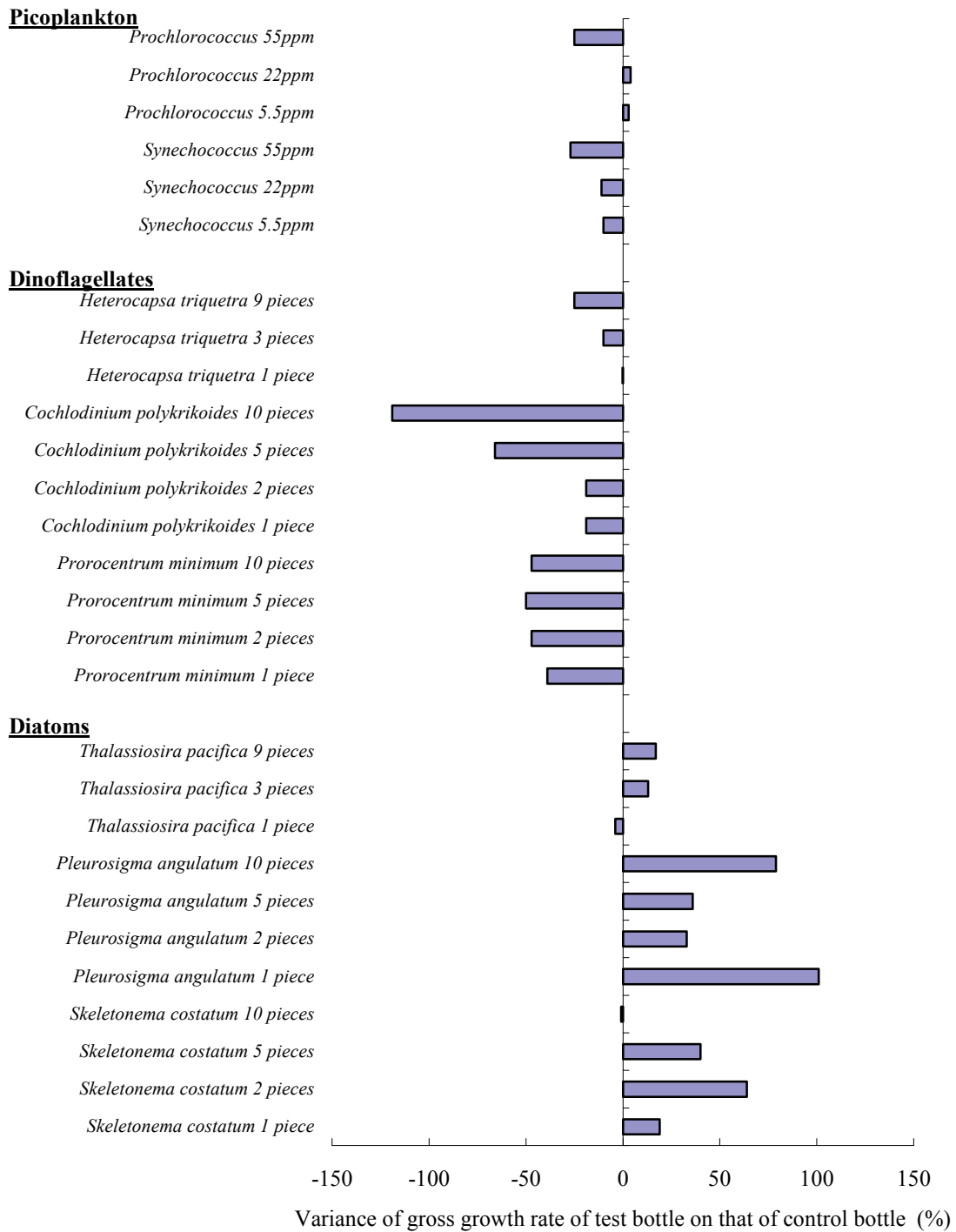


Fig. 3-6-64. The effect of yellow dust from Incheon and Baengnyeong-do on the growth rate of phytoplankton species in test bottles on those of control bottles.

Primary production

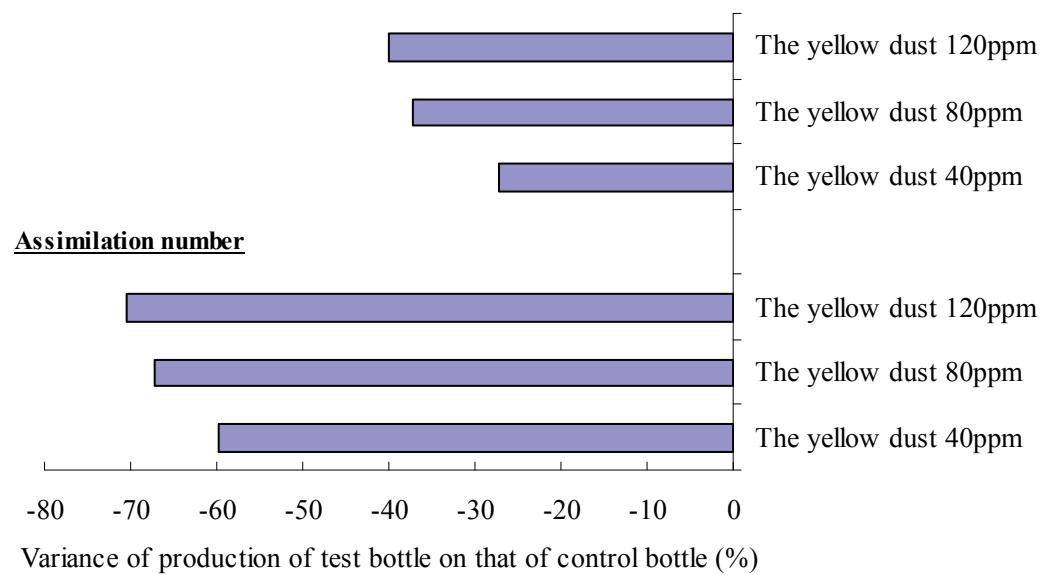


Fig. 3-6-65. The effect of yellow dust from on the growth rate of primary production and assimilation number in test bottles on those of control bottles.

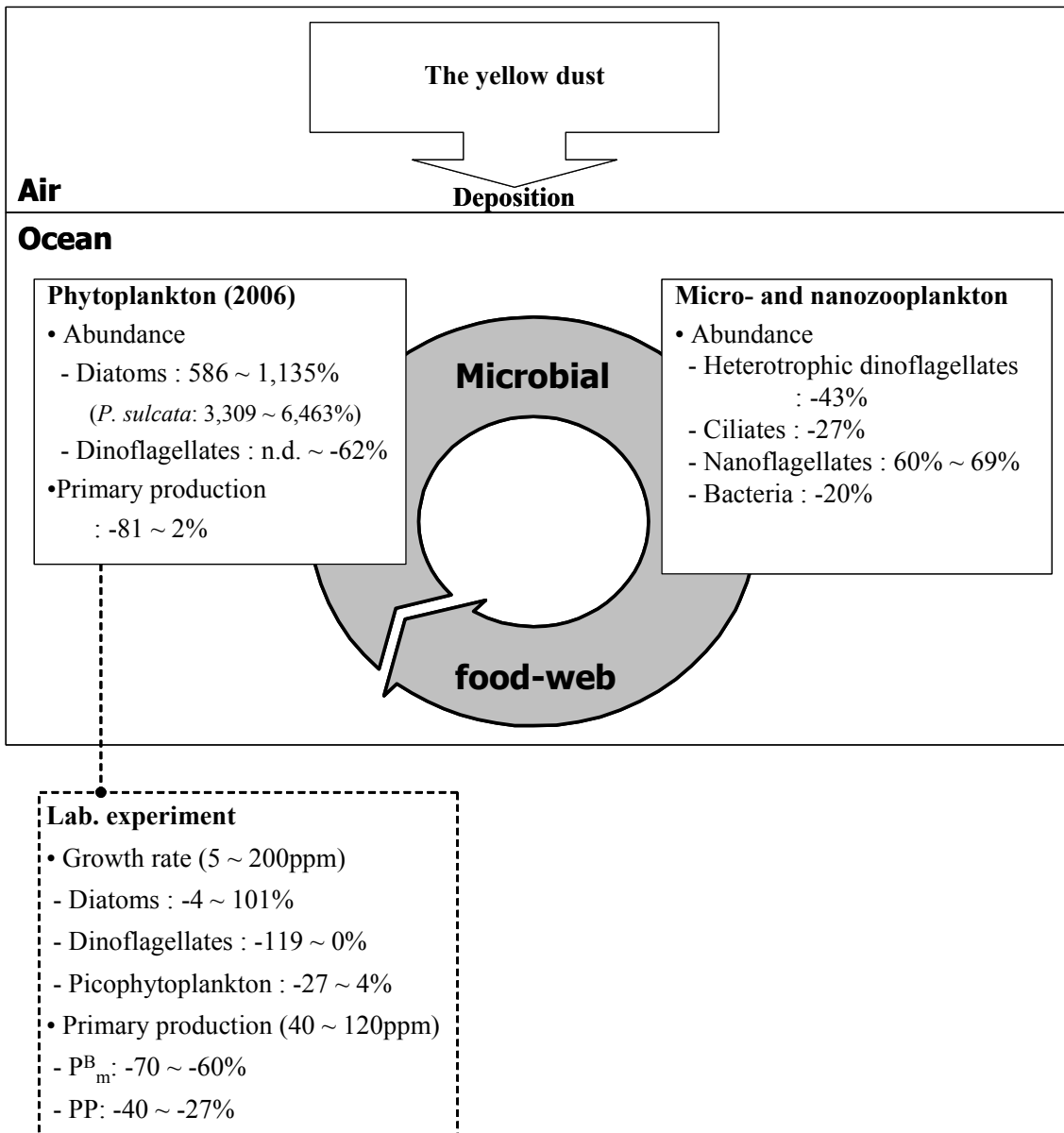


Fig. 3-6-66. Variation of the phytoplankton abundance, nano- and microzooplankton abundance, the primary production and assimilation number of phytoplankton by the effect of yellow dust.

Table 3-6-1. Summary of the mesocosm experiment.

Experiment	Time series
Filling the mesocosm with coastal seawater	2008-11-21 11:00
Adding the extraction of yellow dust	2008-11-22 13:00
T0 subsample	2008-11-22 13:00
T1 subsample	2008-11-22 15:00
T2 subsample	2008-11-23 11:00
T3 subsample	2008-11-24 10:00
T4 subsample	2008-11-25 10:00
T5 subsample	2008-11-28 17:00
T6 subsample	2008-12-01 13:00
T7 subsample	2008-12-05 15:00

Table 3-6-2. Nutrient concentrations for added filter

	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
	ppm (μmol/L)	
exp.1 (1조각)	0.125 (8.922)	0.216 (15.404)
exp.2 (2조각)	0.229 (16.372)	0.373 (26.674)
exp.3 (5조각)	0.677 (48.388)	1.070 (76.413)
exp.4 (10조각)	1.287 (91.906)	2.018 (144.176)

Table 3-6-3. Metal concentrations for added filter

	(1cm x 1cm) x 1 piece	(1cm x 1cm) x 3 pieces	(1cm x 1cm) x 9 pieces
Al	25.34	76.01	228.04
Ca	11.94	35.81	107.43
Fe	13.3	39.89	119.67
K	8.29	24.86	74.59
Mg	4.9	14.7	44.09
Mn	0.32	0.95	2.84
Na	7.97	23.92	71.75

unit : μg



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제7절 위성자료 활용

제7절 위성자료 활용

1. 서론

우리나라에서 해마다 봄철에 겪는 황사는 중국내륙의 사막화 진행과 더불어 그 발생빈도가 증가되고 있다. 황사는 자연적인 바람에 의한 대기오염 물질의 장거리 수송문제에 대표적인 예로서 중국과 몽고의 사막지대, 황하중류의 황토지역에서 바람에 의한 지표면의 침식으로 모래와 황토 흩이 강한 바람에 의한 기계적인 요란과 함께 이동 및 침전하게 된다. 특히, 황사는 건조한 계절에 강한 바람과 함께 3~5월에 자주 발생한다는 것이 알려져 있다.

대기 에어로졸의 양은 중국에서 석탄 등의 연소와 봄철 농작지대를 일구기 위한 연기 등과 중국 북동부의 공장지대에서 배출되는 오염물질 등에 의해 해마다 증가되고 있다. 이러한 대기 에어로졸(황사)은 한국 및 일본까지 날아가며, 인간 활동이나 건강 등에 여러 가지 영향을 미치고 있다. 또한, 대기 에어로졸(황사)에 포함된 영양염류는 해양생태계에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 황사는 그 입자 내에 여러 가지 미네랄을 포함하고 있는 비선형인 입자 표면에는 여러 가지 물질을 흡착할 수 있는 가능성이 있으며, 해양기초생산에 필요한 영양염을 제공하는 역할을 할 것으로 생각된다. 반면에, 황사 입자가 빛을 저해하기 때문에 식물플랑크톤 증식에 음의 영향을 미칠 가능성도 있다.

한편, 언제 발생할지 모르는 황사에 맞추어 해양관측을 계획하는 것이 어렵고 직접적으로 황사가 해양의 기초생산에 미치는 영향에 대한 가능성을 시사하는 논문도 거의 없는 실정이다. 황사가 해양환경에 미치는 영향에 대한 국외 연구로서는 Martin et al. (1989)이 북태평양 동부 및 서부 해역에서 식물플랑크톤 증감이 황사 등에 포함된 철과 깊은 관계가 있음을 보고한 바 있다. Harrison et al. (1999)은 북태평양 아한대해역에서 발생한 생물생산의 동서차가 황사 등에 의해 대기에서 공급된 철의 양에 기인한다고 추론했다. 角皆 (1991)는 여름철 쿠로시오해역에서 남조류의 트리코데스미움(Tricodesmium)이 증가하는 이유를 황사에 포함된 인의 영향 때문이라고 추정하였다. 또한, Jo et al. (2007)은 동해 북부해역에서 황사에 의한 철의 공급으로 봄철 식물플랑크톤 불룸(bloom)의 발생이 빨라 질수 있을 가능성을 제시하였다. Uematsu et al. (2004)은 화산 분화 후에 쿠로시오해역의 하계 기초생물량이 증가한 것을 위성영상으로 제시하고 분화 가스에 의해 환원형 질소가 생성되어 기초먹이생물생산에 이용된다는 것을 시사하였다.

해양생태계와 대기 에어로졸과의 상호관계를 파악하기 위해서는 대기 에어로졸 그 자체의 분포를 살펴볼 필요가 있다. 광역의 대기 에어로졸 분포는 인공위성 적외선 자료나 가시광역 자료를 이용하여 1970년대부터 사하라 사막과 동아시아의 건조지대를 중심으로 조사하기 시작하였다 (Ing, 1972; Shenk and Curran, 1974). Ackerman (1989)은 근적외선역의 2개 파장 3.7 μm 와 11 μm 의 차이를 이용하여 먼지 발생의 검출을 시도했다. 또한 Legrand et al. (2001)은 적외선 (10.5-12.5 μm)의 영상에 구름과 지표면 효과의 제거를 시도하여, Infrared Differences Dust Index (IDDI) 영상을 작성한 바 있다. 한국의 기상청에서도 이 방법을 이용하여 추정된 황사발생 영상을 제공하고 있으나, 이 방법은 수증기의 존재를 무시하고 있기 때문에 수증기가 많이 존재하는 해상에서는 그 추정 정도에 문제점이 남아있다. 한편, 자외선 파장의 후방산란을 추정하여 대기 에어로졸을 추정하는 방법도 개발되어 있다. Herman et al. (1997)은 NASA 위성에 탑재된 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)에 의해 관측된 자외선역 관측 값과 모델에 의해 구해진 이상적인 대기에 의해 자외선역 산란 값과의 비교에 의해 대기 에어로졸을 평가하는 Aerosol Index (AI)를 작성하였다. 그들은 AI로부터 전지구 규모의 흡수성 대기 에어로졸의 계절 분포가 6~7월에 최대, 10~11월에 최소가 되는 것을 나타내었고, 이것은 강우량과 관계임을 제시하였다.

황사가 해양 기초생산에 미치는 영향은 동아시아에서 황사의 비행에 의해 북태평양 동부에서 해색위성 관측 클로로필 a 농도가 증가한 예도 보고된 바 있다 (Meskhide et al., 2005). 그러나 대기 에어로졸의 광학적 특성에 의해 위성관측 클로로필 a 농도 추정을 위한 정밀도가 떨어질 가능성이 있으며, Schollaert et al. (2003)은 미국 동해안에서 공장지대로부터의 유황화합물이나 사하라 사막으로부터의 먼지에 의해 위성관측 클로로필 a 농도가 과대평가된다고 제시하였다.

본 연구에서는 동해를 대상해역으로 위성관측 자외선 밴드에 의해 추정된 대기 에어로졸이 위성관측 클로로필 a 농도에 미치는 영향을 살펴보았다 (Fig. 3-7-1). 동해는 황사의 발원지로부터 떨어져 있으며, 해수 중에 부유물질 등에 의한 영향도 적기 때문에 일반적으로 위성 추정 클로로필 a 농도의 정밀도가 높은 해역이다. 그리고 중국 공업지대의 대기오염물질이나 러시아의 삼림 화재에 의한 연기 등도 날아오기 때문에 여러 가지 대기 에어로졸의 영향을 받고 있는 해역이다. 따라서 본 연구에서는 먼저 위성관측 자외선 밴드에 의해 추정된 흡수성 대기 에어로졸의 계절 및 경년변화를 밝히고자 하였다. 그 다음, 위성관측 클로로필 a 농도가 가장 저농도가 되는 하계를 대상으로 대기 에어로졸 관측시와 평상시의 해색자료를 분석하여 동해 위성관측 클로로필 a 농도와의 관계를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

가. 지상관측 자료

본 연구에서 지상관측 황사 정보는 한국 기상청에서 제공하는 강릉, 포항, 부산, 울릉도 4지점의 9년간 (1989-2006) PM10 황사관측일수 자료를 이용하였다. 기상청에서 황사관정 기준은 PM10 자료가 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상일 때는 기류이동경로와 황사 발원지 발생을 확인하고, $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만일 때는 목측확인, 기류이동경로 및 황사 발원지 발생을 확인하여 황사를 판단하고 있다. 본 연구에서는 동해 연안에 위치한 강릉, 포항, 부산, 울릉도 4지점에 대한 1998~2006년까지 9년간 황사발생 일수 자료를 이용하였다 (Fig. 3-7-1).

나. 위성관측 자료

(1) TOMS Aerosol Index

흡수성 대기 에어로졸 분포의 계절 및 경년변화를 살펴보기 위하여 1998년 1월부터 2007년 9월까지 TOMS AI를 이용하였다 (Herman et al., 1997). TOMS는 NASA의 Earth Probe 위성에 탑재된 자외선 감지 센서이다. 대기의 후방산란은 대기 분자에 의한 레일리 (Rayleigh) 산란과 대기 에어로졸 입자에 의한 미이 (Mie) 산란에 의해 결정된다. 레일리 산란은 파장의 4승에 반비례해서 감소하지만, Mie 산란은 파장이 길수록 크게 된다. 현재 AI는 360 nm 파장의 후방산란 값에 의해 식 (1)과 같이 계산된다.

$$\text{Aerosol Index} = 100 * [\log_{10}(\mathbf{I}_{\text{meas}_{360}}) - \log_{10}(\mathbf{I}_{\text{calc}_{360}})] \text{-----}(1)$$

$\mathbf{I}_{\text{meas}_{360}}$ 은 360 nm에서 후방산란 관측 값이고, $\mathbf{I}_{\text{calc}_{360}}$ 은 람베르트 (Lambertian) 면을 가정한 청정한 가상 대기 (레일리 산란만 고려)에 대한 모델 결과를 나타낸다. 이 값이 클수록 황사나 연기 등의 흡수성 에어로졸이 큰 것을 의미한다. 해수의 염분이나 SO_x 가스 등의 비흡수성 에어로졸은 음의 값, 구름은 0 (영) 부근의 값이기 때문에 이들 값과 흡수성 에어로졸과의 구별이 가능하다. 매일 1회 생성되는 자료의 공간해상도는 남북방향으로 1.25° , 동서방향으로 1° 이다. 본 연구에서는 먼저 TOMS 자료를 기상청 황사발생일수 자료와 비교하여 검증하였

다. 그 다음 20-50°N, 75-150°E 지역에 대하여 황사가 발생한 일수를 계산하여 계절 및 경년변화를 살펴보았다.

(2) 해색위성 자료

NASA OrbView-2 위성에 탑재되어 있는 해색센서 SeaWiFS 자료를 이용하여 34-50°N, 127~143°E 지역의 대기 에어로졸과 클로로필 a 농도와의 관계를 분석하였다. 1998~2006년까지 클로로필 a, 대기혼탁도 (Tau865), Angstrom 계수 (A510), 443 nm와 555 nm의 해면사출휘도 (nLw443, nLw555)의 월평균 자료를 이용하였다. 공간해상도는 9 km이며, Tau865는 865 nm에서 대기의 광학적 두께를 나타낸다. 물 분자는 근적외선 파장의 빛을 강하게 흡수하기 때문에 이 파장대의 휘도는 대기 중의 산란에 의한 것만 가정할 수 있다. A510은 에어로졸 입자 지름과 관계하며, 입자가 클수록 값이 적어진다. nLw443은 식물플랑크톤 흡수를 나타내고, 값이 적을수록 식물플랑크톤이 많은 것을 의미한다. 또한, nLw555의 값은 현탁물질과 비례 관계이며, 값이 클수록 현탁물질이 많은 것을 나타낸다. 이 현탁물질에는 토양입자 등에 의한 무기물 외에 식물플랑크톤 등의 유기물도 포함되어 있다. SeaWiFS 위성 관측에 의한 클로로필 a 농도는 이러한 해면사출휘도 자료를 이용하여 식 (2)에 나타난 O'Reilly et al. (1998)의 경험식에 의해 구해진다.

$$\begin{aligned} \text{Chlorophyll a } (\mu\text{g/L}) \\ = 10^{(0.366 - 3.067 \cdot R + 1.930 \cdot R^2 + 0.649 \cdot R^3 - 1.532 \cdot R^4)} \end{aligned} \quad \text{-----}(2)$$

여기서 R은 식 (3)과 같다.

$$R = \log_{10} (R_{rs} \text{ NNN} / R_{rs} \text{ 555}) \quad \text{-----}(3)$$

R_{rs} 는 원격탐사 반사율이며, 단위 일사량에 대한 nLw 값이다. NNN에는 443 nm, 490 nm, 510 nm의 값 중에서 가장 R_{rs} 값이 큰 파장을 대입한다. R 값이 클수록 클로로필 a 농도가 낮고, R이 적을수록 그 농도가 높게 된다.

(3) 수온위성 자료

본 연구에서는 황해를 연구대상 해역으로 황사발생에 따른 해양표면수온의 단기변동을 살

펴보기 위하여 2008년 3월 1-3일까지 국립수산과학원에서 수신한 NOAA 수온영상을 이용하였다.

3. 결 과

가. TOMS AI의 검증

한국 기상청의 황사발생 일수 9년간 (1998~2006) 224개 자료를 분석한 결과, 강릉 62일, 포항 60일, 부산 55일, 울릉도 47일로 나타났다 (Table 3-7-1). 황사가 관측된 일수는 주로 3, 4월에 집중되어 있으며, 전체 황사 발생 일수의 약 84%가 나타났다. 9년간 관측 자료에서 6-10월 사이에는 황사가 관측되지 않았고, 11월과 12월에 황사가 관측되었으나 전체의 약 3%만 차지하였다.

황사가 관측된 강릉, 포항, 부산, 울릉도 4개의 관측지점의 총 224개의 데이터를 이용하여 TOMS AI를 검증했다 (Table 3-7-1). AI는 1.0이상 2.0이하로 되는 날의 수가 97일로 가장 많고, 2.0이상 3.0이하의 일수는 35일, 3.0이상 4.0이하 10일, 5.0이상 6.0이하 2일로 나타났다. AI가 1.0이상 되는 날은 황사가 관측된 일수의 약 65%였다. AI가 1.0이하로 된 일수는 78일 관측되었지만, 이는 구름에 의한 영향이 포함되어 있다 (Herman et al., 1997). 상기 결과를 기초로 본 연구에서는 AI가 1.0이상 되는 경우에 대해서만 황사 등을 포함하는 흡수성 에어로졸이 존재하는 것으로 가정하였다.

나. 흡수성 에어로졸 발생일수의 계절 및 경년변동

TOMS AI가 1.0이상 되는 일수를 에어로졸 관측일로서 가정한 후 1998년부터 2006년까지 9년 동안의 월평균 에어로졸 관측 일수를 계산했다 (Fig. 3-7-2). 에어로졸은 3월부터 5월에 가장 많이 발생하였다. 티벳고원을 제외한 중국 대륙의 넓은 지역에서 에어로졸이 10일 이상 발생하였고, 이것은 한반도를 넘어서 동해까지 확장되어 나타났다. 가장 적은 에어로졸 관측일수는 8월부터 10월까지 나타났다. 이것은 강우에 의해 건조가 완화된 것으로 생각되지만, 타클라마칸 사막 등 황사의 주발생원에서는 이 기간에도 10일 이상 에어로졸이 확인되었다. 11-2월 사이의 동계는 사막지대의 주요한 황사발생원에서 에어로졸 관측일이 감소되었지만, 내몽골과 중국 북동부에서는 에어로졸 관측일이 증가하였다. 이것은 동계의 강한 바람에

의해 내몽골의 건조지대에서 발생한 황사가 증가와 함께 인간 활동 등에 의한 오염물질이 배출된 것으로 생각된다.

광역의 에어로졸 관측에 대한 국지적인 에어로졸 관측 일수를 파악하기 위하여 동해 주변 해역을 중심으로 한 북위 34-50°N, 동경 127-143°E 해역에 대한 9년간 (1998~2006) 에어로졸 관측 일수의 변동을 살펴보았다 (Fig. 3-7-3). 동해 에어로졸 발생 일수는 4월에 9.8일로 가장 많았고, 9월에 0.8일로 가장 적었으며, 11-12월 및 1월에 3~5일로 증가하는 경향을 나타내었다. 1998년 1월부터 2007년 9월까지 연 변동을 보면, 거의 연도별로 춘계에 큰 피크와 추계에 적은 피크를 보였다. 한편, 춘계 피크도 1998년과 1999년에는 3월, 2001년에는 5월에 피크를 보였다. 또한 추계에서 동계에 걸친 피크는 항상 있는 것이 아니며, 2003~2005년에는 나타나지 않았다. 2003년 5~8월과 2001년 10~12월에는 다른 연도에 비하여 특히 에어로졸 관측일수가 많았다.

다. 해색위성관측 동해 클로로필 a, Tau865, A510의 계절 및 경년변화

9년 (1998-2006) 위성관측 클로로필 a 농도의 월평균 값은 춘계와 추계에 연 2회의 피크를 나타내었다. 즉, 춘계는 4월 (1.57 µg/L)에 최대 피크를 보였고, 추계는 11월 (0.85 µg/L)에 피크를 나타내었다 (Fig. 3-7-4). 이것은 Kim et al. (2000)과 Yamada et al. (2004)이 제시한 춘계 및 추계 식물플랑크톤 불륨 시기와 잘 일치한다. 클로로필 a 농도는 동계와 하계에도 약 0.5 µg/L의 농도를 보였다. 각 9년간의 위성관측 클로로필 a 농도의 변동 양상은 평균값과 거의 같은 변동을 보이지만, 춘계 불륨의 크기는 경년별로 차이를 보였다. 클로로필 a 농도는 2002년 4월에 최대 (1.94 µg/L)를 보였고, 2005년 4월에 최소 (1.32 µg/L)를 나타내었다. 또한, 춘계 클로로필 a 농도의 피크가 나타난 다음 월은 그 농도가 감소하는 경향이지만, 2005년 5월은 큰 변화가 없이 높은 농도 (1.29 µg/L)를 유지하고 있다.

Tau865의 월평균 값은 춘계인 4, 5월에 약 0.16으로 높고, 하계는 약 0.13~0.15로서 중간, 동계인 12월은 0.1로서 가장 낮았다. Tau865는 위성관측 클로로필 a 농도보다도 경년변화가 심하였고, 특히 2003년 4~6월은 평균보다 약 1.3배 높은 값 (약 0.18~0.2)을 나타내었다.

A510의 월평균 값은 4~9월까지 높고 (>0.8), 1월과 12월에 낮게 (0.52) 나타났다. 황사 등과 같이 입자 직경이 큰 입자는 A510 값이 낮아지지만, 동해에서 황사가 많이 관측된 춘계에도 A510 값이 하계와 비슷하게 높은 값을 보였다.

라. 동해의 하계 Tau865과 해색의 상관관계

위성관측 클로로필 a 농도는 2.2.1과 2.2.2에서 제시한 식 (1)과 (2)에 의해서 경험적으로 구해진다. 여기서 9년간 (1998~2006) 하계 (6-9월)의 nLw443과 nLw510의 2개 파장에 대한 대기 에어로졸의 지표가 되는 Tau865 자료와의 관계를 분석하였다. nLw443과 Tau865의 관계는 약간 양의 상관성이 보였지만, 상당히 분산되어 나타났다 ($Y=1.67X+0.67$, $R=0.38$, $P<0.05$, Fig. 3-7-5a). 한편 nLw555와 Tau865 사이에는 강한 양의 상관성이 보였으나 ($Y=0.91X+0.25$, $R=0.82$, $P<0.001$, Fig. 3-7-5b), nLw555와 클로로필 a 농도와의 상관성은 거의 나타나지 않았다 (Fig. 3-7-5c).

9년 (1998~2006) 하계 6-9월 중에서 Tau865가 가장 높았던 2003년 6월과 가장 낮았던 2001년 9월의 영상을 비교하였다 (Figs. 3-7-6과 3-7-7). Tau865 값은 서로 큰 차이를 보였으며, 2003년 6월은 2001년 9월보다 2배 정도 높았다. A510 값도 두 시기의 영상 사이가 크게 다르게 나타났다. 2003년 6월의 A510 값은 1.0 이상이 되는 입자 직경이 작은 에어로졸이 광역해역에 확인되었지만, 2001년 9월의 A510 값은 45°N 이북에서만 보였다. 2003년 6월의 Tau865는 동해 북부의 중앙부 (42°N, 137°E) 부근과 대한해협 주변해역에서 높았다. 이것은 nLw555가 0.45 $mWcm^{-2}\mu m^{-1}sr^{-1}$ 이상을 나타낸 해역과 일치하였다. 또한 동해 북부 중앙부의 클로로필 a 농도 분포가 높은 (0.6-1.0 $\mu g/L$) 해역은 Tau865 및 nLw555가 높은 해역과 잘 대응하였다. 2001년 9월의 Tau865는 전체적으로 낮게 나타났지만, 42°N 이북에서는 다른 해역보다도 약간 낮았다.

그 공간적인 분포의 패턴은 nLw555의 공간분포에도 보였다. 그러나 클로로필의 공간분포에서는 이러한 패턴은 확인되지 않았으며, 132°E 이서와 45°N 이북의 해역을 제외하고 낮은 농도 (<0.3 $\mu g/L$)이었다. 또한, 45°N 이북 해역과 러시아 연안해역, 한국 동해안에서는 Tau865와 nLw555 값에 관계없이 클로로필 a 농도가 상당히 주변해역보다도 높았다. 식물플랑크톤 흡수를 나타내는 nLw443 값은 동해의 넓은 범위에서 0.8 $mWcm^{-2}\mu m^{-1}sr^{-1}$ 이상으로 높았지만, 러시아 연안해역과 45°N 이북 해역에서는 0.5 $mWcm^{-2}\mu m^{-1}sr^{-1}$ 이하로 상대적으로 낮았다.

마. 황사발생시 황해 수온의 단기변동

NOAA 수온영상을 이용한 황사발생 전후의 한반도 주변해역 표면수온의 단기변동 파악하

기 위하여 2008년 황사발생 전후인 3월 1~3일 시간별 황해 해양표면수온의 분포를 살펴본 결과, 황사발생 이전의 수온범위는 2~16℃를 나타내었다. 황사가 직접적으로 황해에 영향을 미치기 시작한 3월 1일 22시 이후부터 3월 2일까지 내부 수온은 거의 2~5℃를 나타내었다 (Fig. 3-7-8). 이와 같이 황사발생 주변 해역의 수온이 급격하게 낮아지는 것은 황사에 의한 NOAA 열감지 센서 등이 실제 수온 정보를 제공하지 못하고 있는 것으로 생각된다. 또한, 현장관측 자료가 없기 때문에 위성관측 수온을 검증할 수 없으나, 보다 정밀한 수온을 파악하기 위해서는 대기보정 알고리즘의 개발 등이 필요한 실정이다.

4. 결 론

강릉, 포항, 부산, 울릉도 4 지점의 황사관측 자료로부터 TOMS 자료를 검증한 결과, 동해에서 AI가 1.0 이상일 때 황사가 관측될 가능성이 높게 나타났다. 그러나 하계에서 추계에 걸쳐서는 지상에서 황사가 관측되지 않았음에도 불구하고 AI가 중간 값을 보였고, 황사와 구별되는 흡수성 대기 에어로졸이 날아오는 것이 시사되었다. Herman et al. (1997)에 의해 추정된 지구규모의 흡수성 에어로졸은 6, 7월에 최대, 10, 11월에 최소를 보였으며, 이것은 강수량의 변동과 관계한다고 하였다. 한편, 본 연구에서 구한 동해의 흡수성 에어로졸 관측일수는 4월에 최대, 9월에 최소이었다. 동해 주변해역에서는 6, 7월의 장마시기에 강수량의 증가가 많음에도 불구하고 6, 7월 흡수성 에어로졸 값은 최대를 보이지 않았다. 따라서 동해에서 흡수성 에어로졸 변동은 강수량의 변동과 일치하지 않는 것으로 나타났으며, 이 시기에 황사 이외의 흡수성 에어로졸이 증가하고 있는 것이 시사되었다.

동해의 흡수성 에어로졸 관측일수와 클로로필 a 농도의 월별 변동은 상당히 유사하지만 (Figs 3-7-3과 3-7-4), 이들 변동은 연동되어 있지 않는 것으로 생각된다. 왜냐하면, 동해 식물플랑크톤 색소농도 (클로로필 a)의 계절변동은 황사 등의 영향과 관계없이 경년별 차이는 있지만 매년 발생하기 때문이다. 동해의 춘계와 추계의 식물플랑크톤 불륨은 각각 빛과 영양염에 의해 제한된다 (Kim et al., 2000; Yamada et al., 2004). 따라서 춘계의 대량 황사 발생이 해양에 영양염을 충분히 공급하더라도 이것이 기초생산에 즉시 이용되는지는 현재 상태로는 알 수 없다. 반면에, 추계가 시작될 무렵에 황사에 의해 영양염 공급이 이루어지면, 기초생산에 반영될 가능성이 있지만 일반적으로 추계의 황사 발생은 적다. 또한, 춘계 및 추계의 경우도 해양 하부층으로부터 영양염 공급을 알 수 없으면, 클로로필 a 증가가 해양 기원의 영양염에 의한 것인지 대기 에어로졸에 의한 것인지의 판단은 상당히 어렵다.

그래서 본 연구에서는 위성관측 클로로필 a 농도가 최저가 되는 하계에 대하여 분석하였다. 동해 전체해역에서 AI에 의한 흡수성 에어로졸 관측일수와 에어로졸 광학적 두께 (Tau865)가 공히 최고 평균값을 나타낸 2003년 6월은 A510 값도 높았다. 이것은 입자 직경이 작은 흡수성 에어로졸이 많은 것을 시사하고 있다. 이러한 이유로부터 이 때의 에어로졸은 비흡수성 에어로졸인 SO_x나 NO_x 등의 대기 오염물질인 것으로 판단된다. 또한 2003년 6월은 상관측에 의한 황사가 관측되지 않았기 때문에 이 입자 직경이 작은 흡수성 에어로졸은 먼지나 연기 등일 가능성 높은 것으로 생각되어 진다. 실제 2003년 4월 중순에서 3개월 이상 러시아 동부에서 연례없이 대규모 삼림 화재가 발생하였으며 (Nedelec et al., 2005), 일본 우주항공연구개발기구 (JASA)의 Global Imager (GLI) 위성영상에서도 동해 북부 광역해역에 걸쳐 연기가 확인되었다 (http://sharaku.eorc.jaxa.jp/ADEOS2/library/20030523/0523_j.html). 또한, Tau865 값이 2번째로 높았던 2005년 9월에는 A510 값은 다른 해보다도 상당히 높았고, 입자 직경이 작은 대기 에어로졸이 많았다. 그러나 AI 값은 낮았기 때문에 대기 오염물질 등의 비흡수성 대기 에어로졸이 많았던 것이 시사되었다.

동해 주변해역을 중심으로 한 북위 34~50°N, 동경 127~143°E 해역에 대하여 9년간 (1998~2006) 평균한 위성관측 클로로필 a 농도의 경년변화는 Tau865의 변동에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다 (Fig. 3-7-4). 그러나 수평분포에서는 Tau865 값이 높아짐에 따라 nLw555와 클로로필 a 농도 값이 영향을 받고 있는 경우도 있었다. 반면에 한국 동해의 연안해역에서는 Tau865 값이 낮음에도 불구하고 nLw555와 클로로필 a 농도 값이 다른 해역보다도 높았다. Tau865의 최고 및 최저 월의 비교 분석에 의하면, Tau865가 0.3을 초과하는 2003년 6월에는 클로로필 a 농도에 영향을 미쳤지만, Tau865가 낮았던 2001년 9월에 nLw555 분포에는 영향이 있었지만, 클로로필 a 농도에의 영향은 보이지 않았다. 따라서 적당한 양의 대기 에어로졸이 발생하면, 위성관측 클로로필 a 농도가 어떤 영향을 받을 수도 있다.

향후 여러 가지 대기 에어로졸 농도의 비교 및 검증이 필요할 것으로 생각된다. 또한 45°N 이북 해역에서는 Tau865나 nLw555가 적어도 위성관측 클로로필 a 농도가 높은 해역도 있었다. 이 해역은 식물플랑크톤 흡수를 나타내는 nLw443 값도 낮게 나타나 있어서 식물플랑크톤 증가가 위성관측 클로로필 a 농도를 증가시키는 원인인 것으로 사료된다. 평상 상태에서 하계는 성층의 발달로 인하여 표층에 영양염 공급이 거의 없기 때문에 표층 클로로필 a 농도는 저하된다. 그러나 이 해역은 6월에서 10월에 걸쳐서 태풍이 통과할 가능성이 있으며, 태풍에 의한 용승이나 연직혼합에 의해 영양염이나 아표층 클로로필 a 가 공급되어 위성관측 클로로필 a 농도가 증가할 가능성이 있다 (Son et al., 2006). 동해의 태풍은 2일 정도의 기간에서

통과하기 때문에 월평균 위성영상에는 큰 변화가 보이지 않지만, 더욱 단기간의 스케일에서는 표층 클로로필 a 농도에의 영향이 나타날 수 있다 (Yamada *et al.*, 2004).

이와 같이 동해에서 하계의 위성관측 클로로필 a 자료는 해역에 따라서 그 해석을 결정하는 요인이 다르게 나타났다. 향후 대기 에어로졸이 해양생산에 미치는 영향을 고려하기 위해서는 먼저 이와 같은 여러 종류의 대기 에어로졸이 위성자료에 미치는 영향을 파악할 필요가 있다. 또한, 대기 에어로졸의 종류에 의해서 해양 그 자체에 미치는 영향이 틀리기 때문에 현장관측이나 배양실험 등의 자료 축적도 필요하다. 또한, 황사발생시 보다 정밀도 높은 위성관측 수온을 파악하기 위해서는 대기보정 알고리즘의 개발 등이 필요하다.

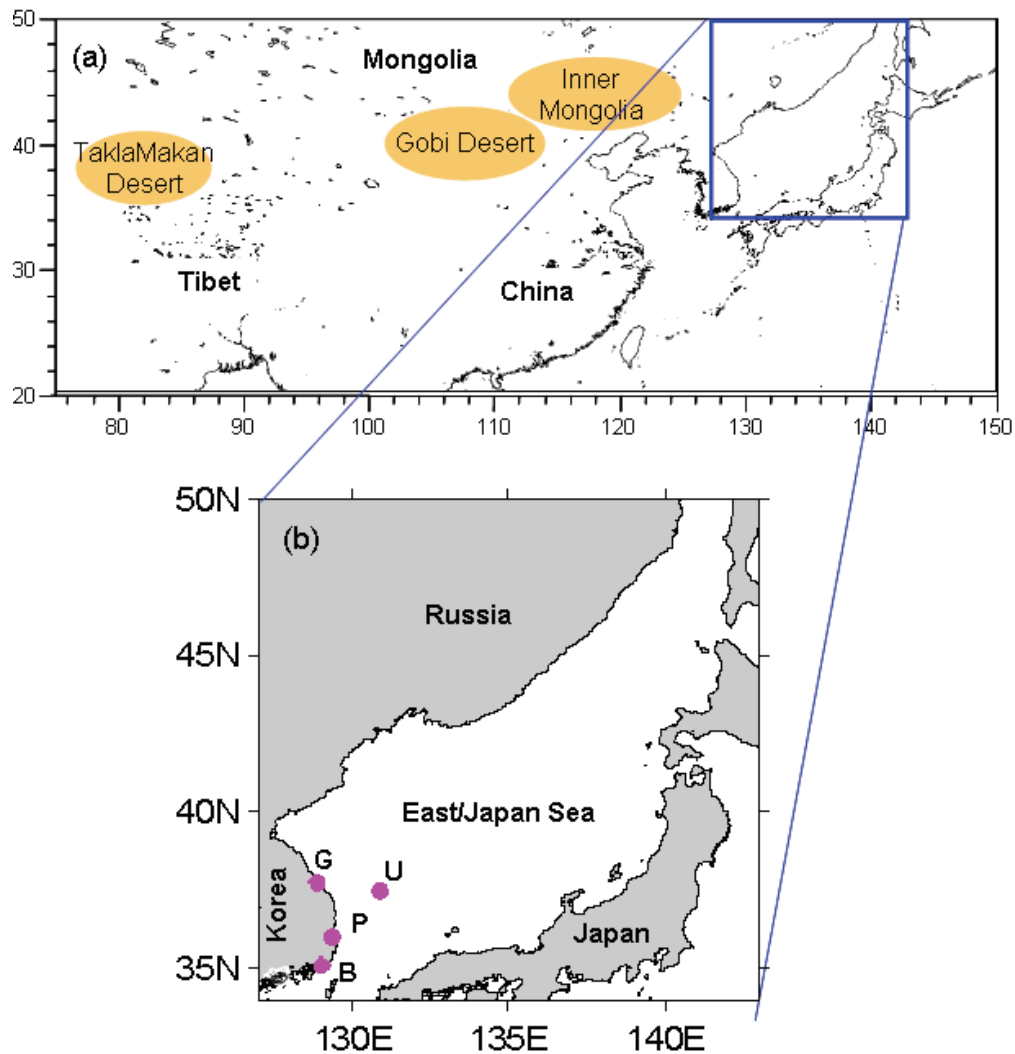


Fig. 3-7-1. The area of TOMS AI observation in this study (20-50°N, 70-150°E, a), and smaller area was picked up to observe the relationship between absorbing aerosol and satellite ocean color in the East Sea (34-50°N, 127-143°E, b). Pink dots with alphabets indicate the ground Asian Dust observation stations by Korean Meteorological Administration. G: Gangneung, P: Pohang, B: Busan, U: Ulleungdo.

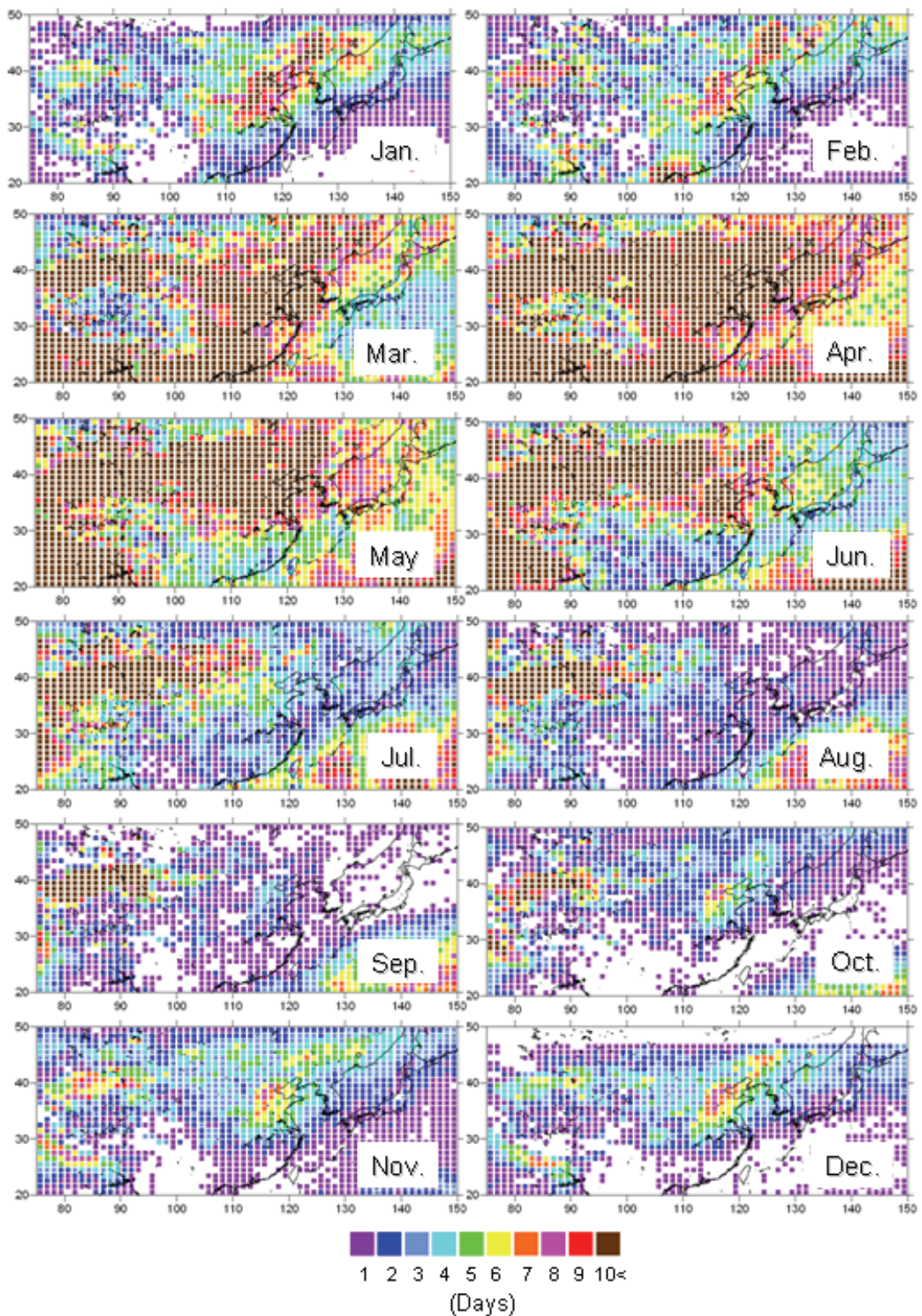


Fig. 3-7-2. The monthly images of absorbing aerosol observed day during 1998 to 2006 calculated by TOMS AI. Observed day was defined as the day that TOMS AI exceeded 1.0.

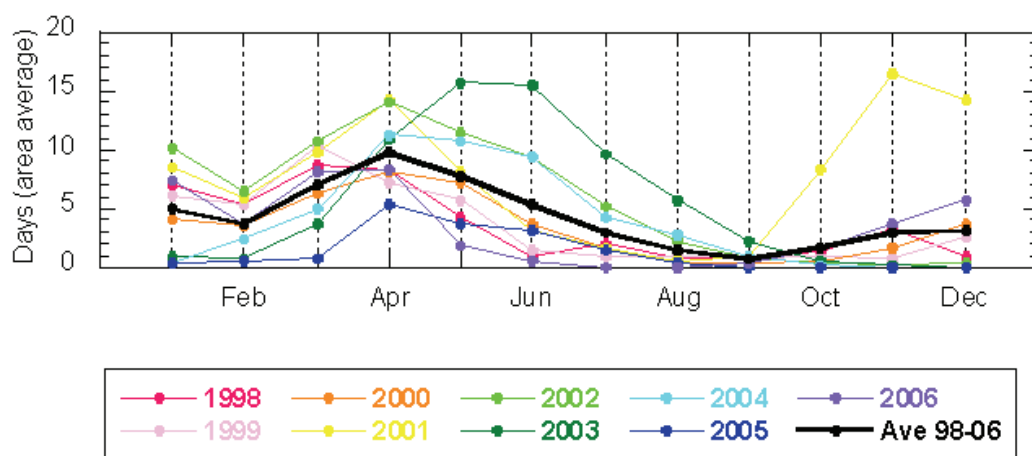


Fig. 3-7-3. Interannual variability of absorbing aerosol observed days in the East/Japan Sea calculated by TOMS AI. Red, pink, orange, yellow, light green, green, light blue, blue and purple indicate years from 1996 to 2006, respectively. Nine years average was shown by black thick line.

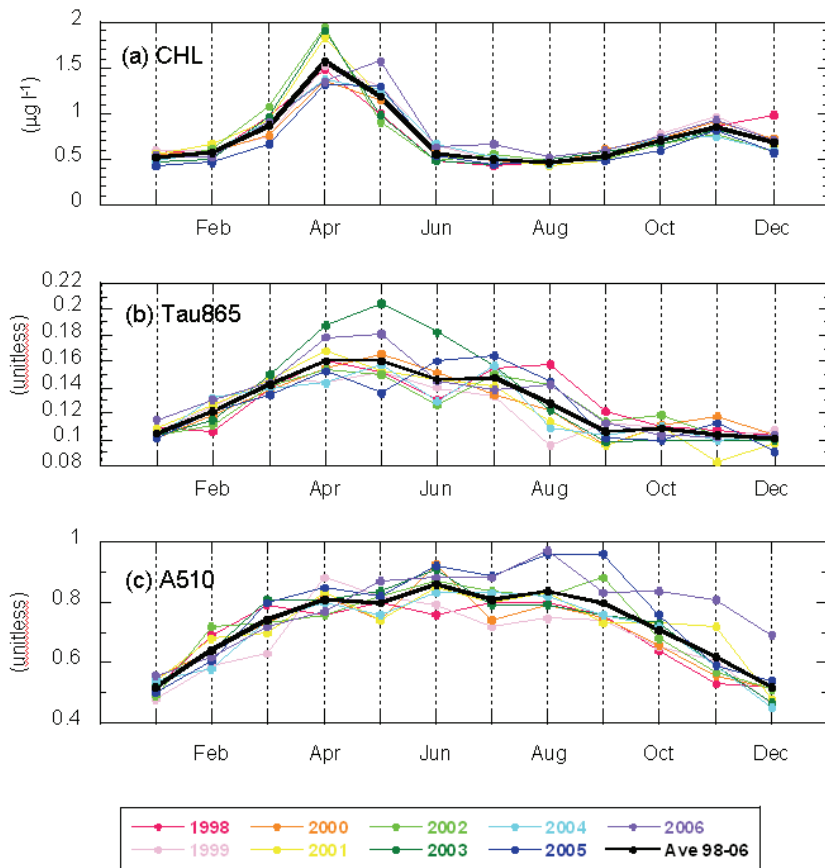


Fig. 3-7-4. Interannual variability of chlorophyll (a), Tau865 (b) and A510 (c) measured by SeaWiFS in the East/Japan Sea area during 1998 to 2006. Line colors are same with Fig.3.

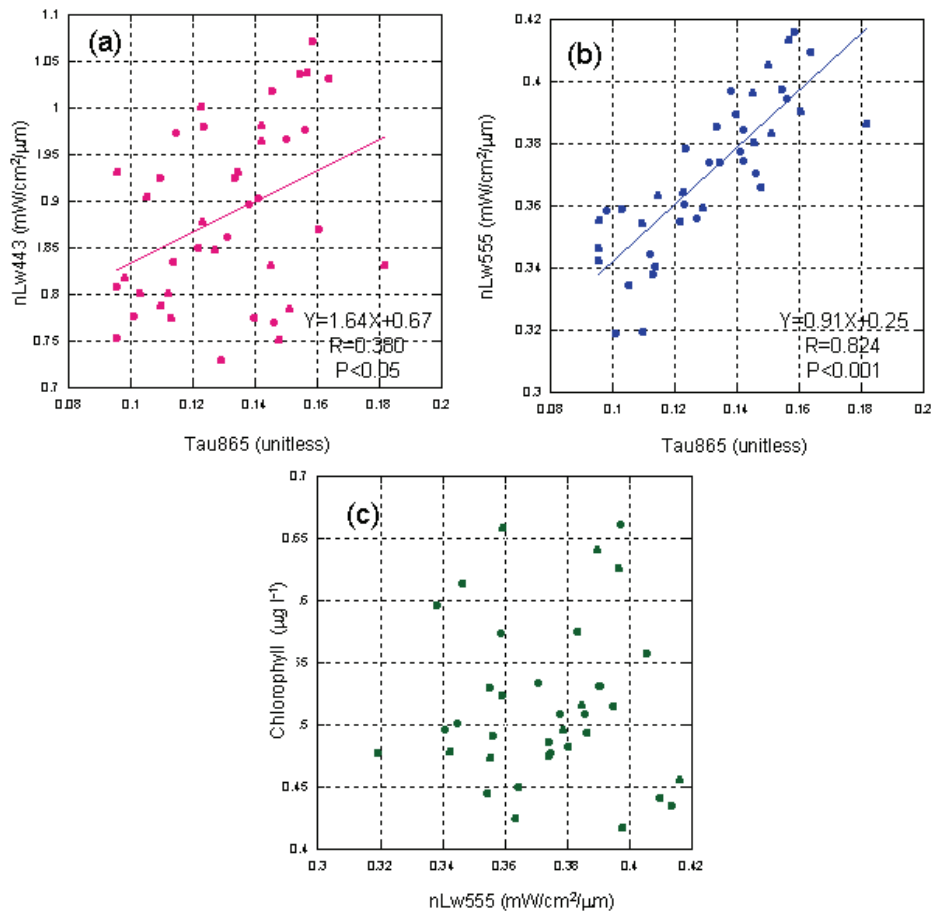


Fig. 3-7-5. The relationship between $nLw443$ and τ_{865} (a), $nLw555$ and τ_{865} (b) and $nLw555$ and satellite chlorophyll concentration (c) in summer (June-September) during 1998 to 2006.

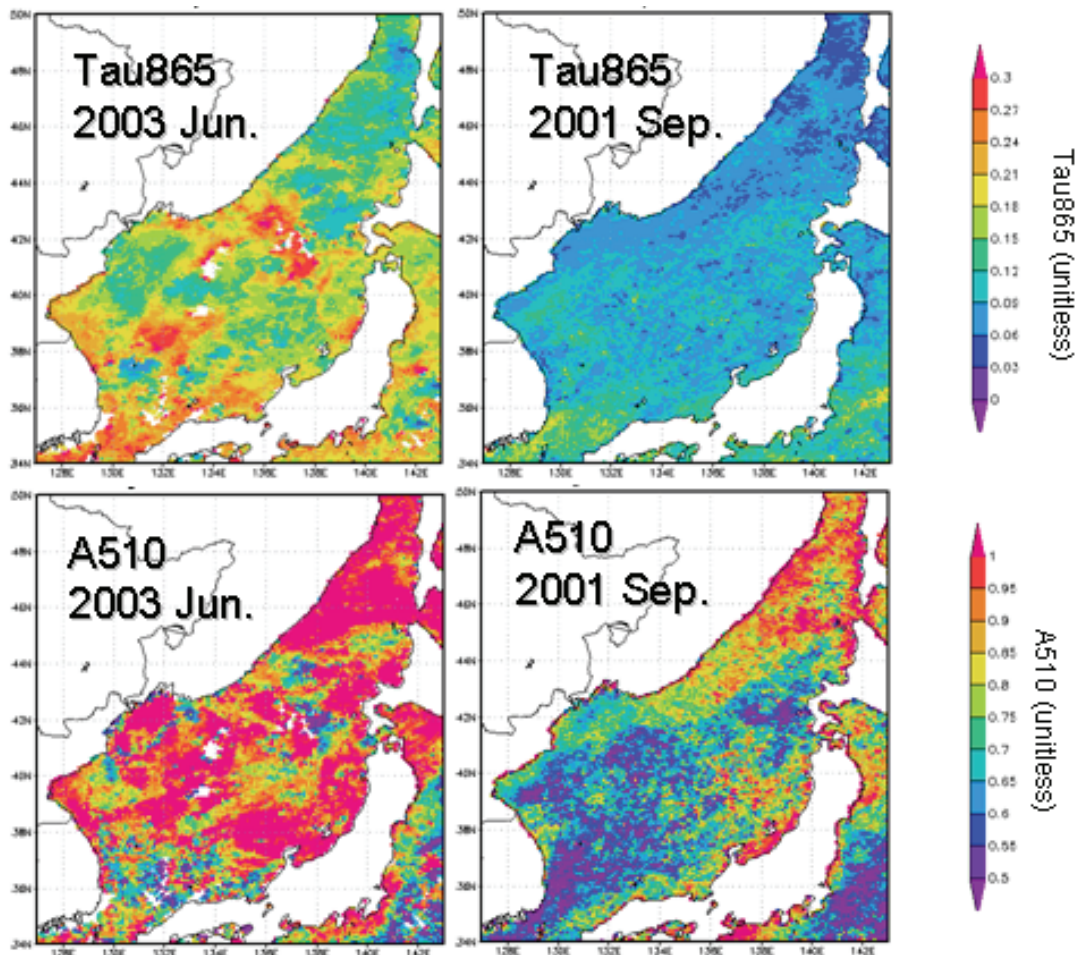


Fig. 3-7-6. Tau865 and A510 derived by SeaWiFS of June 2003 and September 2001 when Tau865 was highest and lowest in summer (June-September) during 1998 to 2006, respectively.

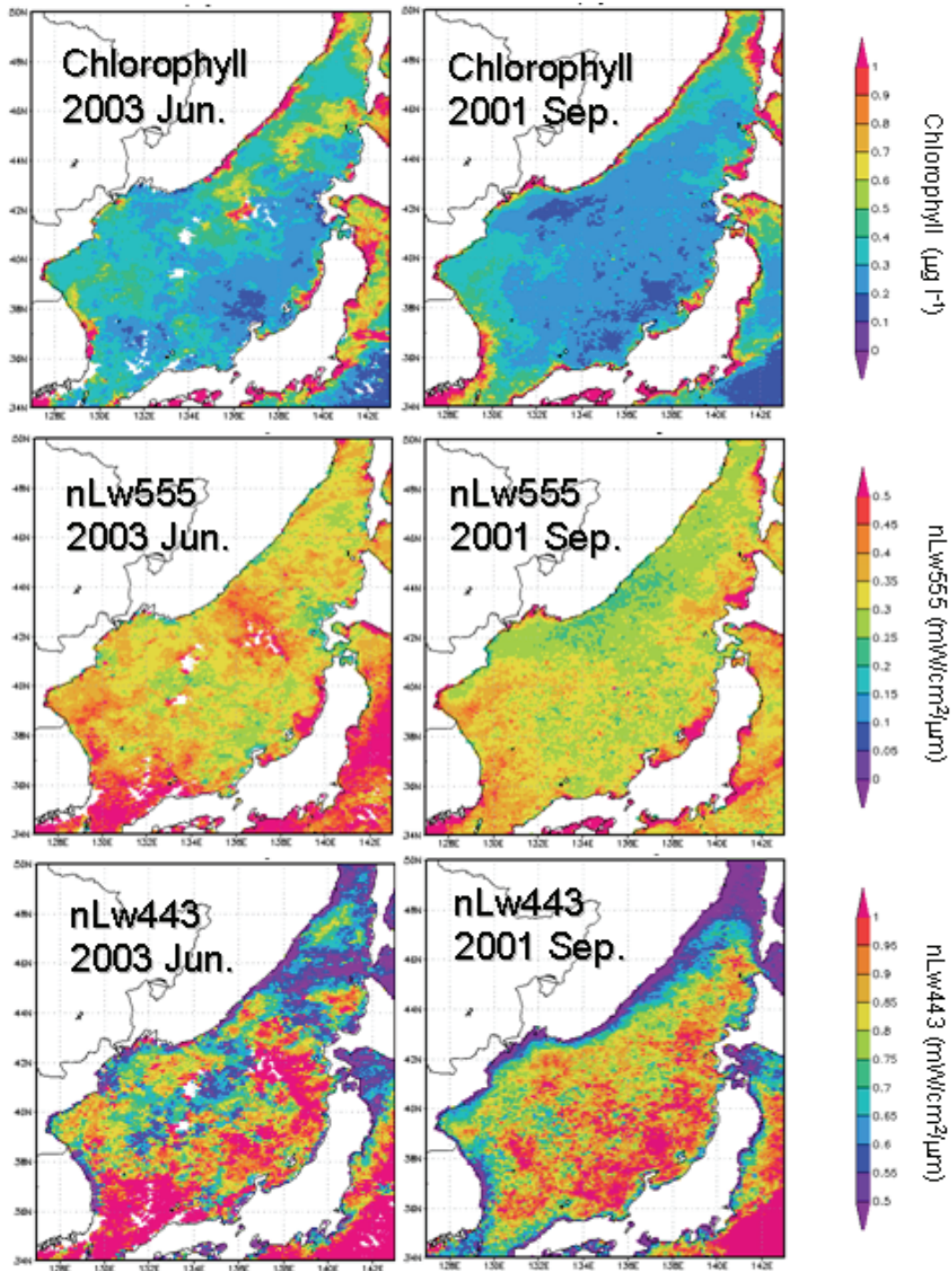


Fig. 3-7-7. Chlorophyll a, nLw555, and nLw443 derived by SeaWiFS of June 2003 and September 2001 when Tau865 was highest and lowest in summer (June-September) during 1998 to 2006, respectively.

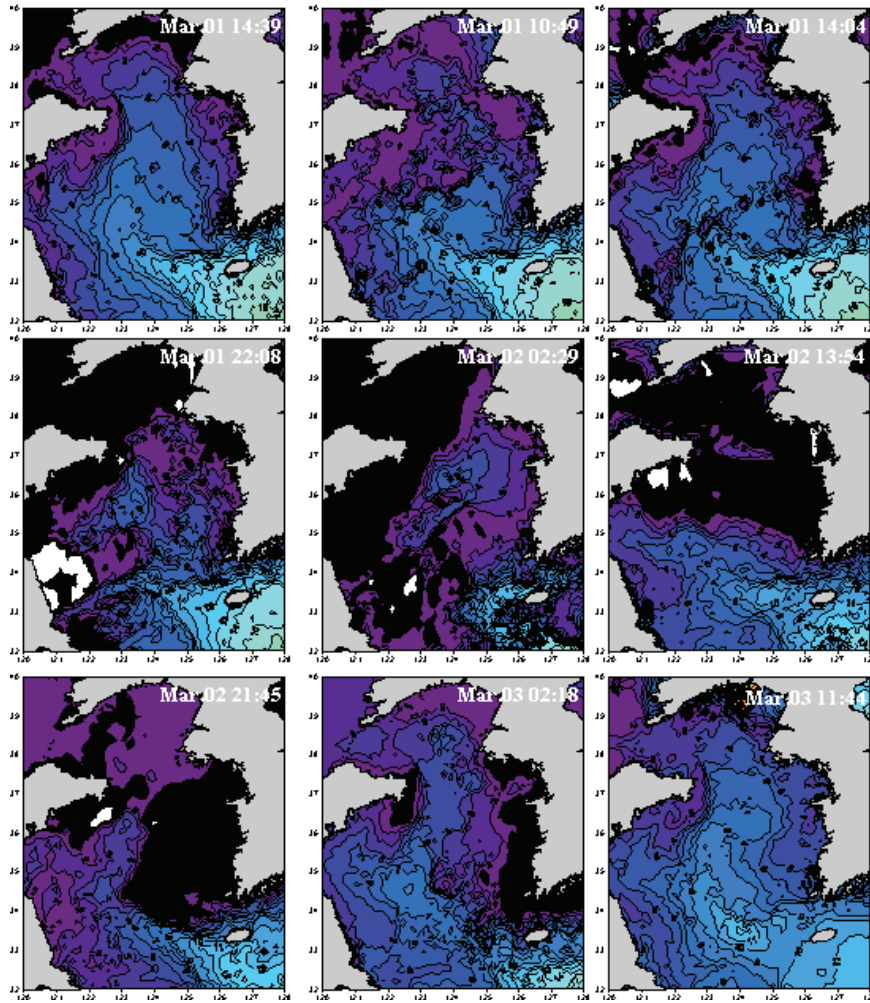


Fig. 3-7-8. Horizontal distributions of SST in the Yellow Sea during the periods 1-3 March, 2008.

Table 3-7-1. In-situ observed day of Asian dust by Korea Meteorological Administration.

Dust was defined when PM10 data exceeded $300 \mu\text{g m}^{-3}$

Area	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
Gangneung	2		25	30	3						2	
Pohang	4	1	24	24	4						1	2
Busan	4	1	23	21	5						2	
Ulleungdo	4		20	22	1							
sum	14	2	91	91	13						4	3

(unit: day)

Total 224



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연구개발 목표의 달성도 및 기술기여도

연도	연도별 연구목표	달성도(%)	평가착안점
1차 년도 (2003)	-한반도 주변해역의 해양고정관측점 선정 및 고용량 샘플러 설치	20	-황사분진 채취
	-황사내의 광물조성 파악	20	-황사 광물조성 파악 여부
	-고정 지점 및 선박을 이용한 대기 분진 시료 채취 시스템 -대기 분진 중 중금속 및 Pb 동위원소 분석법 -지시자 활용 분진의 발원지 파악 (기존 시료 이용)	20	-황사에 대한 중금속 분석법 개발 여부 -대기 분진 시료 채취 시스템 구축 여부 -분석법 완성 여부 -발원지 지시자 사용 가능성 여부
	-황사에 흡착된 오염물질 분포 및 특성 조사	20	-황사내 POPs 시료채취방법 및 분석법 개발 및 주요오염물질 파악여부
	-황사내의 영양염 성분분석 -대기 DMS 관측 -황사내 영양염과 대기 DMS 특성조사	20	-황사내의 영양염 성분파악 여부 -대기에서 DMS 파악 여부 -질소 및 황화합물 분석 -대기 DMS 관측 -대기상태와 해양 일차생산성 변화와의 상호 관련성 조사
2차 년도 (2004)	-해양고정관측점 및 황사집중시기 선박이동관측점 운영	20	-황사분진 및 해수시료의 채취
	-황사발원지 퇴적물과 황사분의 광물 성분조사 및 퇴적층에서 황사광물 파악	20	-황사발원지 퇴적물과 황사분진의 광물의 성분조사 및 퇴적층에서 황사광물 파악여부
	-황사발원지 퇴적물과 황사분진 추적 지시자 활용 및 입경별 중금속 함량 파악		-지시자 활용 결과의 신뢰성 확보 및 입경별 중금속 함량 측정
	-황사 발원지 퇴적물 중 세립질 (<20 um)의 화학적 특성 -한반도 해양 분진의 화학적 특성 -대기 금속의 해수에 대한 용해도 실험 -지시자 활용 분진의 발원지 파악 (본 연구 시료)	15	-발원지 퇴적물 화학적 특성 규명 여부 -해양 분진의 화학적 특성 규명 여부 -해양 분진의 용해도 실험 성공 여부

연도	연도별 연구목포	달성도(%)	평가착안점
2차 년도 (2004)	-황사발원지 퇴적물과 해양고정관측점에서 채취된 분진의 유기오염물질의 분포 및 특성조사	15	-황사발원지 퇴적물과 해양 고정관측점에서 채취된 분진의 연중 입자상 PAHs 모니터링 및 입경별 분포특성 파악 여부
	-배양실험을 통한 황사내의 영양염이 일차생산력에 미치는 영향파악 및 해수 및 대기의 DMS관측 -황사 기간 중 대기유입 질소 영양염 및 황화합물 분석대기 DMS 방출량 산정	15	-해양에서 DMS 발생량 파악 및 배양실험을 통한 황사내의 영양염과 일차생산력 파악 -입자상내 NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ 분석 -windsector controller 제작 -측정된 해수와 기체상의 DMS 분석을 통한 기여율 산정
	-황사발원지 모래에 의한 식물플랑크톤 성장저해 여부파악 -대기 중 황사물질에 의한 식물플랑크톤 성장저해 여부파악	15	-황사발원지 모래를 사용하여 식물플랑크톤 배양 투여실험에서 외편모조류는 성장저해를 일으켰으나 규조류는 성장률이 증가하였음 -대기 중 황사물질을 이용한 실험에서도 이와 유사한 결과를 얻음
3차 년도 (2005)	-해양고정관측점 및 황사집중시기 선박이동관측점 운영	20	-황사분진 및 해수시료의 채취
	-황사광물의 해양에서의 부하량 규명 및 과거 황사광물 변화조사	20	-해양에서 황사광물의 부하량 및 퇴적층에서의 황사광물 변화파악여부
	-황사분진의 해역별 중금속 부하량 산정 -해양 대기 중 중금속 농도 시·공간적 변화 (고정 정점) -황사에 의한 해수질 변화 현장 조사: 황해	15	-황사분진의 중금속 부하량 산정 방법의 객관성 확립 -해양 분진 연속 자료 축적 여부 -황해에서 대기 시료와 해수 사이의 관련성 파악 여부
	-해양으로 침적되는 유기오염물질의 장기 모니터링 및 해수내 유기오염물질의 분포특성 파악	15	-장기적인 오염물질 모니터링과 해수내의 오염물질 분포에 황사가 미치는 영향 파악여부
	-DMS의 플렉스변화조사 및 황사 전후시 해수내의 영양염 및 일차생산량 변화조사 -황사발원지 퇴적물과 분진시료의 영양염 유입량 산정 및 주변해역 중 DMS발생량 조사 -황사 발생 시 기상 및 역궤적 분석	15	-해양생산 변화에 따른 DMS 플렉스 변화 및 해양에서 황사 전·후시 영양염과 일차생산량 상관관계 파악 여부 -발원지 및 측정점 토양시료 분석 -황사내 영양염의 연속 채집 시료 분석 완료 -DMS 발생량조사는 2005년 3월과 4월 2회 선박 측정 조사 및 1회 제주 측정 실시 -일반 기상 항목과 종관 분석 완료 -역궤적 분석 완료
-황사 전후의 식물플랑크톤 현존량, 일차생산력 변화를 현장에서 추적하고 황사물질에 의한 식물플랑크톤 개체군 영향 파악	15	-백령도 수역에서 황사 전후의 식물플랑크톤 현존량, 우점종, 일차생산력 비교 -황사분진 투여실험을 통한 외편모류와 규조류의 성장률변화 비교	

연도	연도별 연구목표	달성도(%)	평가착안점
4차 년도 (2006)	-황사고정관측점 운영	20	-황사분진 채취
	-황사광물의 장거리 이동시 변화 조사 및 과거 황사광물변화량 파악	15	-황사광물의 발원지에서 도착지까지 황사광물 변화 및 과거황사광물의 변화량 파악여부
	-황사내 포함된 중금속 투입에 의한 해수질 영향 평가방법 정립 -해양 대기 중 중금속 농도 시·공간적 변화 (고정 정점): 3년 자료 완성 -황사에 의한 해수질 변화 현장 조사 : 동해	20	-대기-해수 교류에서 중금속의 거동에 대한 명확한 자료 획득 여부 -해양 분진 연속 자료 획득 여부 (3년) -동해에서 대기 시료와 해수 사이의 관련성 파악 여부
	-오염물질의 해양-대기 상호작용을 통한 해양유입량 산정	15	-장기모니터링 결과를 활용한 비황사기 해양유입량 산정 및 황사기 유입량 변화 산정 여부
	-황사 전후시 해양에서 영양염, 일차생산량 및 DMS 발생량 변화조사 -황사기간 중 영양염과 해양 DMS (Dimethylsulfide) 기여도 조사	15	-황사 전후시 해양에서 영양염, 일차생산량 및 DMS 발생량과의 상관관계 파악 여부 -황사기간 중 대기유입 질소 영양염 및 황화합물 분석 -주변해역 중 DMS (Dimethylsulfide) 발생량 조사 -황사 발생 시 기상분석 -대기확산 모델을 이용한 황사기간 중 대기유입 질소 영양염 및 황화합물 분석
	-황사 전후의 식물플랑크톤 군집구조 변동 파악 및 황사분진 투여 실험을 통한 영향성 검토	15	-황사 전후의 식물플랑크톤 현존량 및 군집구조 변동 파악 -황사 전후의 식물플랑크톤 일차생산력 변동비교 -황사 전후의 소형원생동물의 군집변동 비교 -황사분진에 의한 식물플랑크톤 일차생산력 변동정도 비교
5차 년도 (2007)	-해양고정관측점에서의 황사분진의 특성 규명을 위한 시료채취 운영	10	-해양고정관측점 운영의 적정성
	-2007년 황사에 포함된 광물조성과 화학조성을 분석하여 계절적 변화를 파악함 -황사를 유발시키는 발원지 시료의 광물조성 및 화학조성을 분석하여 이를 비교하고 황사의 기원지를 밝힘	15	-황사의 광물학·화학적 특성과 성분 파악 여부 -발원지 시료의 성분 파악 여부 -발원지와 황사 시료의 비교 분석 여부
	-해수 중 미세영양염 분석법을 정립하며, 발원지 퇴적물, 황사 분진, 오염 분진 및 혼합 분진에 대한 건식 침적시 용출 특성을 파악함	15	-분석법의 정밀, 정확도, 측정함 -시간, 종류, 고체량에 따른 변화 실험 여부
	-passive sampler를 활용한 대기 중 증기상 및 해수 중 용존상 오염물질 시료 채취기법을 확립함	15	-국외에서 성공적으로 사용되고 있는 passive sampler의 국내도입 성능평가 및 현장 적용 여부

연도	연도별 연구목포	달성도(%)	평가착안점
	-황사발원지 토양 분석 실험과 남해에서의 황화합물 (DMS) 발생량을 실험함	15	-황사기원 토양의 영양염 성분의 종합적인 DB 작성여부 -성공적인 DMS 실험여부 -성공적인 DMS 배출량 산정
	-flow-cytometer를 이용한 황사발생 시기에 picoplankton (극미소플랑크톤)의 단기 정량변화를 파악함 -또한 조석에 따른 picoplankton의 변동범위를 파악함	15	-황사 전후 극미소플랑크톤인 Prochlorococcus, Synechococcus, bacteria, picoeukaryotes의 정량적 자료 비교 -황사 전후 의 picoplankton업록소자료 -황사전후식물플랑크톤및 picoplankton의 정량 비교분석 자료
	-NOAA AVHRR 최근 7년 (2001-2007)자료 분석과 SeaWiFS최근 7년 (2001-2007) 자료 분석을 통하여 해양표층수온 및 클로로필 파악함 -황사발생 전후의 기초먹이생물량의 단기변동을 분석하며, 황사발생 전후의 해양환경요소의 시공간변동 특성을 파악함	15	-위성자료 수집 및 처리 -표면수온 단기변동 해석 수준
6차 년도 (2008)	-세 해양고정관측점 분진시료 채취 -국내외 고향사 자료수집 및 분석 -메조코즘의 운영 및 미세영양염과 피코플랑크톤의 적용	25	-백령도, 울릉도, 제주도에 두개의 high-volume air sampler의 운영의 적정성 -세 해양고정관측점에서의 시료채취 여부 -국내외 고향사 관련 자료수집 및 분석여부 -메조코즘 운영여부 및 미세영양염과 피코플랑크톤의 적용여부
	-해수 중 분진 지시자 분석법 정립 -분진 종류에 따른 빗물에 의한 용출 특성 규명 -대기 및 해수에서의 미세 영양염 및 분진 지시자 거동 규명 메조코즘 및 현장 자료	25	-분석법의 정밀·정확도 측정 -시간, 종류, 고체량에 따른 변화 실험 여부 -모델이 가능한 실제 자료 획득여부
	-picoplankton 정량변화를 통해 황사의 영향성 판단 -picoplankton 생물량 변화를 통해 황사의 영향성 판단 -식물플랑크톤 및 picoplankton의 정량변화를 비교분석하여 황사 영향정도를 파악	25	-황사 전후 극미소플랑크톤인 <i>Prochlorococcus</i> , <i>Synechococcus</i> , picoeukaryotes, bacteria의 정량적 자료 비교를 통한 영향판단여부 -황사 전후의 picoplankton 업록소자료 취득여부 -황사 전후 식물플랑크톤 및 picoplankton의 정량변화 비교분석 자료를 통한 황사영향 파악여부

연도	연도별 연구목포	달성도(%)	평가착안점
	-2단계가 마무리되는 2009년 후, 황사과제를 대형과제화 -2008년에 축소된 분야들을 포함하여 새로운 추가 연구분야 도출 및 연계, 중장기로드맵 작성	25	-중장기로드맵 작성 여부 -황사과제 연구분야 도출 및 연계 여부
	-해양고정관측점에서의 황사분진의 특성규명을 위한 시료채취 운영 및 정리	20	-백령도, 울릉도, 제주도에 두개의 high-volume air sampler의 운영의 적정성 -세 해양고정관측점에서의 시료채취 여부
	황사에 의한 해수 중 미세 영양염 및 분진 지시자들의 거동을 규명하고 식물플랑크톤 변화와의 관련성을 파악하고 대기 중 금속의 화학적 특성, 계절 및 연 변화 및 시공간적 변화특성 파악, 용존 미세영양염 및 중금속 부하량 산정 및 계절적 특성 파악과 오염된 황사의 해수 중 변화특성을 규명함	20	-대기 중 금속 농도의 시공간적 변화 특성 규명 여부 -오염된 황사에 의한 용해도 변화와 해수 영향 규명 여부
7차 년도 (2009)	-황사가 해양으로 유입될 경우, 식물플랑크톤의 생리·생태적 변화를 파악하여 황사가 해양일차생산에 미치는 영향을 파악함	20	-규조류 및 와편모조류, 그리고 초미소플랑크톤에 관한 실험실 실험결과를 총정리 여부 -황사발생시기에 수행된 환경 및 생물적 요인에 관한 현장조사결과 정리 여부 -황사에 의한 크기별 식물플랑크톤 생물량과 일차생산력 영향에 관한 메조코즘 실험 결과를 정리여부
	-그동안 수행된 분야별 연구결과를 종합정리, 정량적 결과 제시함	20	-광물 연구결과 종합정리 여부 -중금속, 미세영양염, 분진지시자, 등 분야별 연구결과 종합정리 여부 -식물플랑크톤 연구결과 종합정리 여부
	-연구결과 모식도 작성함	10	-광물 연구결과 모식도 작성 여부 -중금속, 미세영양염, 분진지시자 등 결과모식도 작성 여부 -식물플랑크톤 연구결과 모식도 작성 여부
	-타 부처에서 수행하는 황사연구와 중복여부 분석	10	-환경부 등 타 부처에서 수행 중인 황사관련 연구사업과의 중복여부

제2절 대외 기여도

착안점	성 과	달성도(%)
-황사의 해양 거동 규명	-분진의 계절적 변화 패턴 규명 -분진에서 금속 용해도 이해 -용존 Fe 공급량과 일차생산 관련성	100
-황사의 해양 거동 규명	-해수 중 Si 분석법 -강우에 의한 용해도 규정 -분진 자체의 계절별 변화	100
-황사내의 광물조성 연구 -황사의 성분파악 -황사에 의한 해수 중 Fe 영향 평가 -질소 및 황화합물 분석 -대기 및 해수 DMS 관측	-2007년 연중 운반되는 입자의 성분 database 구축 -해수 중 Fe 분석법 및 분진 종류에 따른 용해도 변화 파악 -성공적인 입자상 물질 중 영양염류 관측 -성공적인 해수 및 대기 중 DMS의 관측	100
-주변 해역을 통한 질소 및 황화합물 거동	-성공적인 입자상 물질 중 영양염류 및 황화합물 관측 -우리나라 주변 청정 해역에서의 질소 산화물, 황화합물 거동 및 영양염류의 해양 침적량 산정 요소 확보 -우리나라에 유입 및 유출되는 질소 및 황화합물 거동 파악의 핵심 요소 파악이 가능한 주요 자료 확보	100
-주변 해역 대기 및 해수 DMS 관측	-성공적인 해수 및 대기 중 DMS의 관측을 통한 해양 배출량 산정 -자연적인 황화합물의 배출량 산정을 통한 인위적인 황화합물의 기여도 산정	100
NOAA AVHRR 최근 7년 (2001-2007)자료 분석과 SeaWiFS최근 7년 (2001-2007) 자료 분석을 통하여 해양표층수온 및 클로로필 파악함 -황사발생 전후의 기초먹이생물량의 단기변동을 분석하며, 황사발생 전후의 해양환경요소의 시공간변동 특성을 파악함	-본 연구결과는 황사발생에 따른 광역해역의 수산자원에 미치는 영향을 정량적으로 평가하기 위한 과학적인 기초 자료를 제공할 수 있다. 또한, 본 연구에서 개발된 결과는 2009년 발사 예정인 통신해양기상위성 (COMS)의 GOCI (Geostationary Ocean Color Imager) 해색센서의 영상 활용과 연계하여 해양환경 분야에 적극 활용되어 산업적 활용 가치를 고조시킬 것으로 생각된다.	100



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제5장 연구개발결과의 활용계획

제5장 연구개발결과의 활용계획

1. 봄철마다 황사가 발생하는 것은 대한민국에서 흔한 일이지만, 그에 대한 연구는 중국이나 일본에 비해 미비한 실정이다. 특히나 황사는 육상 뿐 아니라 해양 환경에도 영향을 미치는데, 이에 대한 연구는 매우 부족하다. 최종적으로 황사가 해양 환경에 어떠한 영향을 미치는지, 또 그 이유는 무엇인지를 규명하기 위해서는 한반도 근해역에 운반되는 황사의 물리·화학적 성질과 그 기원지, 이동경로와 기원지 물질의 물리·화학적 성질에 대한 정보가 필수적이다. 본 연구는 그러한 정보를 제공한다는 점에서 황사가 해양환경에 미칠 수 있는 영향을 연구하는데 있어 양질의 자료를 축적함으로써 기본적인 토대를 제공한다.
2. 발원지 시료분석, 세 해양고정관측점의 설치 및 운영과 황사집중시기에 조사선을황사와 비황사 시기에 해수채집 및 분석은 황사의 기원지부터 도착까지 해양에 미치는 영향을 전체적으로 이해할 수 있는 조사이다. 본 연구와 같이 근원지로부터 해양으로 낙하하는 황사의 역할까지 연구를 통하여 해양수질과 해양생태계까지 영향을 예측할 수 있는 기초자료를 구축할 것이다.
3. 황사의 입도 및 광물특성 연구는 발원지 토양의 특성을 이해하는데 많은 도움을 줄 것으로 본다. 황사는 발원지 퇴적물 중 세립질 토양으로서 그 광물학적인 특성을 먼저 이해했을 때 광물성분의 화학적 요소도 이해할 수 있고 입자상 황사와 그와 함께 동반되는 흡착성 및 증기상 물질과도 구별할 수 있는 근간이 될 수 있다.
4. 극미량 금속 분석 기술 : 분진 중의 중금속 및 동위원소들은 극미량으로 존재하므로 (ng 이하) 분석법의 개발, 정립은 국가 핵심 기술인 NT 분야에 기본적으로 활용될 수 있다.
5. 과학기술분야에 활용에 있어서 분진의 미량원소 및 동위원소 분석법은 여러 환경 분야에 활용될 것이며 한반도 동서남해에서의 연 중 대기에서 금속 농도, 화학 조성, 부하량 자료들은 해양 환경 보존, 금속 순환 등의 기본 자료로 활용될 것이다. 산업계에의 활용에서는 배경 대기 중 금속 농도가 파악되면 환경오염 정도를 파악하는데 활용될 수 있을 것이다. 국가정책 결정에서는 분진의 근원지 추적 연구가 완성되면 국가 간의 환경 분쟁 해소에 기본 자료를 제공할 수 있을 것이며 해양에서의 황사 및 환경 오염물질이 해양 생태계에 미치는 영향에 대한 판단 근거를 제공할 수 있을 것이다.
6. 본 연구의 결과들은 해양 생태계에 중요한 대기로부터 공급되는 미세 영양염 및 오염물질들을 평가하는 것들로서 앞으로 한반도 주변 해역에서 대기의 역할을 규명하는데 활용될

- 것이다. 또한 대기-해수 사이의 화학 반응과 해수와 생물 사이의 관련성을 맺어주는 해양 과정에 대한 여러 가지 아이디어를 제공할 수 있다. 본 연구에서 정립된 해수 중 AI 분석법으로 앞으로 해수 중 AI 농도로부터 대기에 의한 공급을 간접적으로 추정할 수 있다.
7. 황사 입자에 흡착된 지속성 유기오염물질의 입자상 및 증기상 POPs 분석기술은 황사에 흡착 혹은 동반 이동하는 오염물질에 관한 연구를 촉진하는 계기가 될 수 있다.
 8. 증기상 오염물질 포집기술인 일체형 팀블-PUF의 개발로 기존문제를 해결되어 UF의 전처리, 보관, 현장적용 등으로 생길 수 있는 실험오차를 줄일 수 있어 업화 기술이 가능하다. 현재 특허출원 예정이며 국내 산업계와 연계하면 외국에서 생산된 제품에 비해 효율적이며, 경제적인 증기상 포집장치를 국내 학계에 제공할 수 있다.
 9. 석탄사용 및 산업화가 가속되면서 중국 대기오염으로 심각한 상태로 황사가 이들 지역을 통과하면서 공업화된 도시지역의 오염물질을 운반하는 역할을 하는 것으로 추정되고 있다. 국가 간 오염분쟁으로 대두될 수 있는 오염물질 중 POPs를 지속적으로 모니터링 함으로써 이들의 오염원, 오염정도 등에 대한 과학적이고 신뢰성 있는 자료를 제공할 수 있다.
 10. 장거리 월경이동 대기오염의 심각성은 국제적으로 대두되는 문제이며, 특히 한반도 주변 국가들의 산업화 가속화로 한국도 국제적 환경 분쟁을 대비해야 한다. 따라서 국경을 넘어 월경 이동되는 대기오염 물질이 한반도에 미치는 영향을 이해하고 우리나라에서 발생하는 오염물질과의 비교, 또 우리나라에서 이동되어 나가는 오염물질의 정량적 자료분석은 국제 환경 분쟁 등 무역환경에서 외교적, 경제적인 국제적 역할로서 중요한 자료가 될 것이다.
 11. 황사가 해양 생산성을 증대시킨다고 예측할 수 있는 활용방안으로는 황사의 이동과 퇴적에 따라 주변해양 환경이 어느 정도 지구온실기체인 이산화탄소를 포함 할 수 있는지와 생산성 증대에 따라 부수적으로 발생할 수 있는 대기 중으로 배출하는 황화합물 양을 정량적으로 평가할 수 있다.
 12. 황사로 인한 식물플랑크톤과 미세생물먹이망에 대한 영향여부 파악은 우리나라 주변 생태계의 황사 전·후 변화과정을 이해하는데 기초가 되고, 부유생태계 모델구축 전에 활용될 것이다.
 13. 황사의 해양영향은 다양한 변수로 긍정적, 부정적요소가 논의되고 있으므로 우리나라 해역에서 어떤 영향을 주는지 파악하여 황사대책을 수립 및 활용이 가능하다.
 14. 황사시기에 식물플랑크톤 생산력과 미세생물 먹이망 변화 연구는 우리나라 수산자원 변화를 평가하는데 중요한 기초가 될 수 있을 것으로 기대된다.

15. 황사로 인한 식물플랑크톤과 기초 생산력에 대한 영향여부를 파악함으로써 해양정책수립과 정책의사결정에 기초자료가 될 수 있을 것으로 기대된다.
16. 이상과 같은 황사에 의한 황해 식물플랑크톤 군집과 일차생산력에 관한 영향 문제가 충분히 파악되지 못하였으므로 상기 4가지 문제를 파악할 수 있는 추가 연구가 필요하다.
17. 황사가 해양에 미치는 영향파악을 위한 기존 해양관측 자료와 위성자료의 결합을 통한 효율성을 제고하고 황사에 따른 해양환경영향평가를 위한 기초자료를 제공한다. 또한 위성자료 공공 활용을 위한 기반 구축과 황사에 따른 해양환경변화를 효율적으로 탐색할 수 있는 기반 기술의 향상에 기여한다. 본 연구개발 결과는 2009년 발사에정인 COMS 위성의 해색센서인 GOCI와 연계하여 해양환경 분야에 적극 사용해 산업적인 활용 가치를 고조시키고자 하며, 향후 본 연구를 바탕으로 황사에 따른 해양환경변화를 지속적으로 모니터링 할 수 있는 추가 연구기술개발이 필요하다.
18. 기술적 측면에 있어 국가적 차원의 해양환경정보통합 구축시스템 필요성의 증대에 부응하고 기존 현장관측 정보와 해양원격탐사정보의 결합을 통한 효율성을 제고하며 해양환경정보 콘텐츠가 다양화 된다. 경제·산업적 측면에 있어서는 해양환경 정보화를 통한 해양수산 경제활동이 안정화 되고 사회·문화적 측면에 있어서 해양환경 정책수립을 위한 기초자료로 제공된다.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 2001년 4월에 아시아에서 발원한 황사는 미국 서부를 지나 3일 후 중부 및 동부에서도 관측되어 대기를 통한 장거리 수송을 잘 나타내 주었다. 이 결과는 모델에 의한 것이 아니고 지표면의 대기 시료 채취에 의해 직접적으로 관측되었다는 점에서 중요한 결과이다.
2. 북태평양 북부에서 수층 100 m 까지의 유기 탄소 량의 변화를 주변 환경 인자의 변화와 함께 8개월 동안 연속적으로 관측한 결과 2001년 4월 고비 사막에서 발원한 황사 현상이 있는 후 2주에 걸쳐 혼합층의 유기 탄소 량이 두 배가 되었는데 이는 황사에 의한 철 비료에 대한 생물의 반응으로 해석되었다 (Bishop et al., 2002. Science 298: 25).
3. 히말라야 빙하에는 남 아시아 몬순의 과거 변화가 기록되어 있는데 빙하에서 먼지 및 염소의 농도 변화를 통해 몬순 변화를 살펴볼 수 있다.
4. 대기 분진의 금속이 해수에 용해되는 정도는 주로 금속의 기원 (토양 기원 혹은 오염 기원)과 용해 후 금속의 거동 (용해 혹은 흡착)에 의해 지배받는다 (Hsu et al., 2005. Atmos. Environ., 39: 3989-4001).
5. 2001년 황사 시 제주도 고산에서 채집된 대기 입자들은 해염 입자, 토양 입자, 토양/해염/황 혼합 입자, 토양/해염 혼합 입자로 대별되었으며 탄산칼슘 중 일부는 CaSO_4 로 전환되었고 Fe은 대부분 3가 상태로 존재하였다.
6. 중국에서 채집된 대기 분진에서 Al과 As, Se 농도가 밀접한 상관성을 갖고 있어 대기 분진의 기원이 석탄 연소에 의한 것으로 해석되었다.
7. 최근에는 아프리카와 아시아에서 발생하는 dust event가 광물 분진이나 중금속 외에도 microorganism이나 꽃가루, 포자, 심지어는 바이러스 등의 생물학적 입자역시 운반하며 그로 인해 매우 먼 거리로부터 병원균이 운반될 수도 있고 특정 생물체의 분포범위가 넓어질 수도 있다. 이러한 생물학적 입자의 운반은 병원균이나 알러지의 원인이 되는 물질을 운반할 수도 있기 때문에 사람들의 건강에 영향을 줄 수 있다는 점에서 중요하다. 실제로 황사에 의해 중국에서 한국으로 FMDV (foot-and-mouth-disease virus)가 운반되었음을 보고하는 사례가 있다.
8. 먼지분진이 운반되는 경우 아프리카 사하라사막에서 카리브해까지 5,000 km 이상 운반되기도 한다. 곰팡이의 포자나 화분은 에어로졸의 분산과 관계하여 먼지 없이 공기로 수천 km까지 운반될 수 있다. 지금까지 연구된 바에 의하면 Asian dust로부터는 dust event 시기에 에어로졸에 의해 운반된 미생물 군집의 구성은 심하게 변화하며 이 시기에는 종 다양

성이 크게 증가하는 것으로 알려졌다.

9. 지금까지 이러한 대륙 간 dust event에 의한 생물학적 입자의 LDD (long-distance dispersal)는 별로 연구되지 않았는데, 그러한 이유 중 하나는 대부분의 미생물 유기체가 태양이 방출하는 자외선에 노출되었을 때 생존할 수 없다는 기존의 잘못된 생각 때문이다. 실제로는 상당수의 속에 속하는 박테리아와 대부분의 곰팡이가 휴면기의 포자를 만들 수 있기 때문에 고온건조의 영양분이 부족하고 UV에 노출되는 환경을 거쳐 다른 곳으로 운반될 수 있다. 이러한 미생물체들을 연구함에 있어서는 아직 정립된 연구방법이 없으며, 미생물체의 종류와 각각의 종에 따라서도 채취 방법을 달리해야 하기 때문에 계속 연구가 진행되고 있다. 현재는 현미경을 사용하여 속 단위로 동정하고, 방사성 동위원소로 표지한 rRNA를 이용하여 동정하는 방법 등을 사용하고 있다.
10. 대기를 통한 육상 먼지의 이동은 해양생태계에 영향을 주는 것으로 알려져 오고 있는데, 특히 빈영양의 태평양 수역의 생물 생산력에 영향을 주며 (Duce *et al.*, 1980), 고비사막에서 발생한 황사가 북태평양의 유기탄소 증가를 유발시키고 (Bishop *et al.*, 2002), 남극 규조류는 대기 먼지에서 유래된 철의 일부를 이용하여 성장이 증진되며 (Visser *et al.* 2003), 지중해에서는 아프리카의 사하라 사막의 먼지가 식물플랑크톤의 대증식을 유발시켰음이 보고되었다 (Pèrez-Marrero *et al.*, 2004; Herut *et al.*, 2005).
11. 중국에서는 2007년부터 황사에 의한 식물플랑크톤 생태, 생리 연구를 위하여 실험실 실험, 메조코즘 실험을 수행하고 있다. Zhang *et al.* (2007)은 40 ppm의 황사농도가 규조류의 성장을 촉진한다는 연구결과를 국제학회에 발표하였으며, Sun *et al.* (2009)은 황사가 규조류와 와편모류의 성장을 촉진하나 빈영양수역과 부영양수역에서 그 영향정도가 다르게 나타난다고 보고하는 등 지속적으로 이와 관련한 연구를 수행하고 있다.
12. 최근 미국 항공우주국 (NASA)과 미국지질연구소 (USGS)는 아프리카 사하라사막에서 발생하여 대서양을 건너는 흙먼지 속의 미생물이 카리브해 연안의 산호초를 파괴한다는 연구결과를 발표한 바 있다. African dust가 대서양을 건너서 카리브해 연안에 도착하는데 5일정도가 소요되는 것을 감안할 때 한반도의 황사는 그 발원지에서 2~3일이면 도착하기에 황사 중의 미생물은 그 생존능력이 African dust내 미생물 그 이상이 될 수 있다. 따라서 황사와 동행하는 미생물이 해양생태계에 미치는 직간접적인 영향이 반드시 존재할 것이다. 국내 연안의 백화현상도 황사먼지가 그 원인이 가능성을 내재하고 있기에 황사는 단지 육상생태계 및 환경보건, 산업 등의 문제뿐만 아니라 해양환경에까지도 문제를 발생시킬 여지가 충분히 있다.

13. 중국 대도시의 경우 대기 중 PAHs의 농도가 동계에 100 ng/m^3 이상 검출된 도시가 60% 이상이었으며, 광조우, 충칭, 시안, 톈진에서는 최고 900 ng/m^3 이상 검출되기도 했다. 하계에는 전반적으로 동계에 비해 10배정도씩 낮은 농도를 나타냈지만, 충칭과 시안의 경우 하계에도 100 ng/m^3 이상으로 높은 수준의 오염도를 보였다 (Wang et al., 2006). 중국 측 오염이 중국국내에만 한정적으로 영향을 미치지 않고, 장거리 이동하여 황해 및 인접 국가들에도 영향을 미치고 있으며 이에 의한 기여도 산정 연구가 진행 중인 것으로 알려져 있다.
14. 2006년 작성된 IGBP (International Geosphere-Biosphere Programme)의 Science Implementation에 제시된 최우선 8 개 연구 분야 중 하나이며 최근 그 연구의 중요성과 관심도가 급격하게 증가되고 있는 분야가 SOLAS (Surface Ocean-Lower Atmosphere Study)이다. 2006년 작성된 SOLAS 의 주요 11 개 활동영역에서 본 연구에서 추진하고 있는 연구 목표인 Ocean-Atmosphere Cycling of Nitrogen, Iron (Dust) and Marine Productivity, DMS and Climate 과 같은 3 개 항목이 포함되어 있는 것은 본 연구의 중요성을 잘 보여 주는 결과이다. 특히 이와 같은 국제적인 연구의 중요성에 맞추어 주변국인 중국, 대만, 일본에서는 자국의 SOLAS 체제를 갖추고 이미 활동을 시작하고 있다. 특히 2005년부터 중국의 경우 황사가 주변 해양에 미치는 영향에 초점을 맞추어 최근 2 년간 황해를 중심으로 집중적인 연구를 추진하고 있는 실정이다. 우리나라의 경우 2004년 SOLAS체제가 광주대학교 양성렬교수님을 중심으로 운영되고 있으나 실질적인 활동과 연구 계획은 확립되고 있지 않은 실정이다.



黃砂가 海洋環境에 미치는 影響研究

제7장 참고문헌

제7장 참고문헌

- 角皆靜男, 1991. 黃砂の海洋生物生産への寄与, 「大氣水圏の科學 黃砂」, 名古屋大學水圏科學研究所編, 東京, 233-239.
- 김민영, 조석주, 김광래, 이민환, 2003. 황사기간 중 PM2.5, PM10, TSP 농도 특성에 관한 연구. 한국지구과학학회지, 24(4):315-324.
- 이강웅, 김기현, 이미혜, 강성현, 오재룡, 김지영, 1999. 대기 중 휘발성 황화합물의 분석방식 비교 : SCD 와 FPD 검출방식의 특성, 한국환경분석학회지, vol2, 125-129.
- 이선기, 최재천, 이민영, 최만식, 1995. 소백산 대기 중 입자성 물질의 화학적 특성에 관한 연구(I) - 이온 성분의 분포와 거동을 중심으로-, 한국대기보전학회지, 11권, 2호 179-184.
- 최만식, 박은주, 1999. 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성. 한국대기환경학회지,15(6), 727-738.
- 최만식, 이선기, 최재천, 이민영, 1995. 소백산 대기 중 입자상 물질의 화학적 특성에 관한 연구(II)- 금속원소의 계절적인 변화와 기원을 중심으로, 한국대기보전학회지, 11(2), 191-198.
- 최만식, 정창식, 신형선, 임태선, 2001. 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 신속하고 정밀한 Pb 동위원소 분석. 암석학회지. 10(3), 157-171.
- 홍기훈, 김석현, 정창수, 1997. 황해본역의 환경오염. Ocean Research, 19: 55-62.
- Ackerman, S. A., 1989. Using the radiative temperature difference at 3.7 and 11mm to track dust outbreaks, Remote Sens. Environ., 27, 129-133.
- Andreae, M.O. and Crutzen, P.J., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 276; 1052-1058.
- Azam, F., Fenchel, T., Field, J.G., Meyer-Reil, L.A., Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. Marine Ecology Progress Series 10, 257-263.
- Baker, A.R. and Croot, P.L., 2008. Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. Mar. Chem. doi:10.1016/j.marchem.2008.09.003.
- Baker, A.R. and Jickells, T.D., 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. Geophys. Res. Lett. 33L17608.
- Berggreen, U., Hansen, B., Kiørboe, T., 1988. Food size spectra, ingestion and growth of the

- copepod *Acartia tonsa* during development: implications for determination of copepod production. *Marine Biology* 99, 341-355.
- Bishop, J.K.B., R.E. Davis, J.T. Sherman, 2002. Robotic observations of dust storm enhancements of carbon biomass in the North Pacific. *Science*, 298: 817-821.
- Bruland, K.W. and E.L. Rue, 2001. Analytical methods for the determination of concentrations and speciation of iron. In "The Biogeochemistry of Iron in Seawater. edited by D.R. Turner and K.A. Hunter." IUPAC Series. John Wiley & Sons Ltd. 255-290.
- Chadwick, O.A., Derry, L.A., Vitousek, P.M., Huebert, B.J., Hedin, L.O., 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* 397, 491-497.
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae, and S.G. Warren, 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, Vol 326, 655-661.
- Chen, B., Kitagawa, H., Jie, D., Hu, K., Lim, J., 2008. Dust transport from northeastern China inferred from carbon isotopes of atmospheric dust carbonate. *Atmos. Environ.* 42, 4790 - 4796.
- Chester, R., 1990. *Marine geochemistry*, Chapman & Hall. 698pp.
- Chester, R., 2000. Trace elements in the oceans. In: Chester, R., *Marine Geochemistry*, Blackwell Science, pp. 258-310.
- Chester, R., K.J.T. Murphy, F.J. Lin, A.S. Berry, G.A. Bradshaw and P.A. Corcoran, 1993. Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode. *Mar. Chem.*, 42: 107-126.
- Chester, R., Nimmo, M., Corcoran, P.A., 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 58, 293-312.
- Chester, R., Nimmo, M., Preston, M.R., 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 68, 15-30.
- Choi M.S., 1998. Distribution of trace metals in riverine, atmospheric and marine environments in the western coast of Korea. PhD thesis, SNU.

- Chun, Y.S., J. Kim., J.C. Cheon, K.O. Boo, S.N. Nam, and M. Lee, 2001. Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea. *Atmosph. Environ.*,35: 2715-2712.
- Cote, B., and T. Platt, 1983. Day-to-day variation in the spring-summer photosynthetic parameters of coastal marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 28: 320-344.
- Cullen, J.J. 1990. On models of growth and photosynthesis in phytoplankton. *Deep-Sea Res.* 37: 667-683.
- de Jong, J.T.M., Boye M., Schoemann V.F., Nolting R.F. and de Baar H.J.W., 2000. Shipboard techniques based on flow injection analysis for measuring dissolved Fe, Mn and Al in seawaters. *J. Environ. Monit.*, 2: 496-502.
- Duce, R.A., C.K.Unni, B.J.Ray, J.M. Prospero, J.T. Merrill, 1980. Long range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: Temporal variability, *Science*, 209: 1522-1524.
- Duce, R.A., R. Arimoto, B.J. Ray, C.K. Unni, and P.J. Harder, 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. *J. Geophys. Res.*, 88, 5321-5342.
- Falkowski, P.G., 1981. Light-shade adaptation and assimilation numbers. *J. Plankton Res.* 3(2): 203-217.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, D.S. Lee, and M.Y. Zhou, 1992. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow sea during the spring of low-dust year. *J. Geophys. Res.*,97: 3767-3777.
- GESAMP, 1989. Atmospheric input of trace species to the world ocean, Report no 14. GESAMP XIX/4, UNESCO, Athens.
- Grasshoff, K., K. Kremling and M. Ehrhart, 1999. *Methods of Seawater Analysis*. Third edition. Wiley-VCH. 600pp.
- Guieu, C., J.M. Martin, A.J. Thomas and F. Elbaz-Poulichet, 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions Total concentrations, partitioning and fluxes., *Mar. Poll. Bull.* 22(4): 176-183.
- Guo, J., Rahn, K.A., Zhuang, G., Wang, S., 2007. Large-scale distribution of elements in Chinese aerosol. *China Particuology.* 5, 395-400.

- Han, L., Zhuang, G., Cheng, S., Li, J., 2007. The mineral aerosol and its impact on urban pollution aerosols over Beijing, China. *Atmos. Environ.* 41, 7533-7546.
- Han, Y. J., Holsen, T.M., Hopke, P.K., Cheong, J. P., Kim, H., Yi, S. M., 2004. Identification of source locations for atmospheric dry deposition of heavy metals during yellow-sand events in Seoul, Korea in 1998 using hybrid receptor models. *Atmos. Environ.* 38, 5353-5361.
- Hao, Y., Guo, Z., Yang, Z., Fang, M., Feng, J., 2007. Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China. *Atmos. Res.* 85, 27-37.
- Harrison, P. J., P. W. Boyd, D. E. Varela, S. Takeda, A. Shiomoto and T. Odate , 1999. Comparison of factors controlling phytoplankton productivity in the NE and NW subarctic Pacific gyres. *Prog. Oceanogr.*, 43, 205-234.
- Herman, J. R., P. K. Bhartia, O. Torres, C. Hsu, C. Seftor and E. Celarier, 1997. Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data. *J. Geophys. Res.*, 102(D14), 16,911-16,922.
- Herut B., T. Zohary, M.D. Krom, R. Fauzi, C. Mantoura, P. Pitta, S. Pasrra, F. Rassoulzadegan, T. Tanaka, T. F. Thingstad, 2005. Response of East Mediterranean surface water to Saharan dust : On-board microcosm experiment and field observations. *Deep-Sea ResearchII* 52 : 3024-3040.
- Hseung, Y. and Jackson, K.L., 1952. Mineral composition of the clay fraction of some main soil groups of China. *Soil Science Society of America, Proceedings* 16. 97-110.
- Hsu, S.C., Lin, F.J. and Jeng, W.L., 2005. Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites. *Atmos. Environ.*, 39: 3989-4001.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Huang, Y. T., Lung, S. C.C., Tsai, F., Tu, J. Y., Kao, S. J., 2008a. A criterion for identifying Asian dust events based on Al concentration data collected from northern Taiwan between 2002 and early 2007. *J. Geophys. Res.* doi: 10.1029/2007JD009574.
- Hsu, S.C., Liu, S.C., Kao, S.J., Jeng, W.L., Huang, Y.T., Tseng, C.M., Tsai, F., Tu J.Y., and Yang, Y., 2007. Water soluble species in the marine aerosol from the northern

- South China Sea; High chloride depletion related to air pollution. *J. Geophys. Res.* 112. doi: 10.1029/2007JD008844.
- Hsu, S.C., Wong, G.T.F., Gong, G. C., Shiah, F. K., Huang, Y. T., Kao, S. J., Tsai, F., Lung, S. C.C., Lin, F. J., Lin, I. I., Hung, C. C., Tseng, C. M., 2008b. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Mar. Chem.* doi: 10.1016/j.marchem.2008.10.003.
- Hutchins, D.A., K.W. Brunland, 1998. Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal regime, *Nature*, 393, 561-564.
- Hyun, J.H., Kim D.S., Shin C.W. et. al., 2009. Enhanced phytoplankton and bacterioplankton production coupled to coastal upwelling and an anticyclonic eddy in the Ulleung basin, East Sea. *Aquat. Microb. Ecol.* 54: 45-54.
- Igarashi, Y., Sawa, Y., Yoshioka, K., Takahashi, H., Matsueda, H., Dokiya, Y., 2006. Seasonal variations in SO₂ plume transport over Japan: Observations at the summit of Mt. Fuji from winter to summer. *Atmos. Environ.* 40, 7018-7033.
- Ing, G. K. T., 1972. A dust storm over central China, April, 1969. *Weather*, 27,136145.
- Ishizaka, Y., 1987. Chemical-physical process of Kosa particles' surface during long-range transport. *Tenki* 34: 179-182(in Japanese).
- Iwasaka, Y., Minoura, H., Nagaya, K., 1983. The transport and spatial scale of Asian dust-storm clouds: a case study of the dust-storm event of April 1979. *Tellus* 35B: 189-196.
- Jickells, T.D. and L.J. Spokes, 2001. Atmospheric iron inputs to the oceans. In "The Biogeochemistry of Iron in Seawater. edited by D.R. Turner and K.A. Hunter." IUPAC Series. John Wiley & Sons Ltd. 85-122.
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K et al., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308: 67-71.
- Jo, C. O., J. Y. Lee, K. A. Park, Y. H. Kim and K. R. Kim ,2007. Asian dust initiated early spring bloom in the northern East/Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L05602, doi: 10.1029/2006GL027395.
- Johnson, K.S., Chavez, F.P., and Friederich, G.E., 1999. Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature*. 398: 697-699.

- Kai Z. and G. Huiwang, 2007. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the sources to the sea. *Atm. Environ.* 41: 9136-9145.
- Kai, K., Okada, Y., Uchino, O., Tabata, I., Nakamura, H., Takasugi, T., Nikaidou, Y., 1988. Lidar observation and numerical simulation of A Kosa(Asian Dust) over Tsukuba, Japan during the spring of 1986. *Journal of Meteorological Society of Japan* 66: 457-472.
- Kang J., M.S. Choi, and C.B. Lee, 2009. Atmospheric metal and phosphorus concentrations, inputs, and their biogeochemical significances in the Japan/East Sea. *Scien. Total Environ.*, 407: 2270-2284.
- Kim K.-H., Lee G., and Kim Y. P., 2000. Dimethylsulfide and its oxidation products in coastal atmospheres of Cheju Island. *Environ. Pollut.* 110(1), 147-155.
- Kim, D., Choi M.S., Oh H.Y., Noh J.H. and Kim K.H., 2010. Seasonal export fluxes of particulate organic carbon from $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium measurements in the Ulleung Basin of the East/Japan Sea. (in review)
- Kim, J., Yoon, S.C., Jefferson, A., Zahorowski, W., Kang, C.H., 2005. Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia 2001 field campaign. *Atmos. Environ.* 39, 6513-6523.
- Kim, K. H., Choi, G. H., Kang, C. H., Lee, J. H., Kim, J.Y., Youn, Y.H., Lee, S.R., 2003. The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events. *Atmos. Environ.* 37, 753-765.
- Kim, K. H., Lee, J. H., Jang, M. S., 2002. Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejeon, Korea. *Environ. Pollut.* 118, 41-51.
- Kim, S.W., Yoon, S.C., Jefferson, A., et al., 2005. Aerosol optical, chemical and physical properties at Gosan, Korea during Asian dust and pollution episodes in 2001. *Atmospheric Environment* 39: 39-50.
- Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2004. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmos. Environ.* 38, 2067-2077.
- Kotamarthi, V.R., Carmichael, G.R., 1993. A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods. *Tellus* 45B: 426-441.

- Kramar J., P. Laan, G. Sarthou, K.R. Timmermans and H.J.W. de Baar, 2004. Distribution of dissolved aluminium in the high atmospheric input region of the subtropical waters of the North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 88(85-101).
- Kumar, A., Sarin, M.M., 2009. Mineral aerosols from western India: Temporal variability of coarse and fine atmospheric dust and elemental characteristics. *Atmos. Environ.* 43, 4005-4013.
- Lawrence, C.R., and Neff J.C., 2009. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chem. Geol.* 267: 46-63.
- Lee, J.G., Kim, Y.H., Kim, J.S., 1993. A case study of the yellow-sand phenomenon observed over the Korean Peninsula for 1-3 April 1993. *Journal of Atmospheric Research* 10(1): 51-73(in Korean).
- Legrand, M., A. Plana-Fattori and C. N'doume, 2001. Satellite detection of dust using the IR imagery of Meteosat 1. Infrared difference dust index. *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18,251-18,274.
- Lim, B., T.D. Jickells, J.L. Colin and R. Losno, 1994. Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Global Biogeochem. Cycles.* 8(3), 349-362.
- Liu, M., Wei, W., Zhou, H., et al., 2003. Physicochemical properties of atmospheric aerosol particles over sand-dust source areas and sedimentary areas in Asia. *Journal of Desert Research* 23:408-414.
- Losno, R., G. Bergametti and P. Buat-Menard, 1988. Zinc partitioning in Mediterranean rainwater. *Geophys. Res. Lett.*, 15(12): 1389-1392.
- Losno, R., J.L. Colin, N.L. Bris, G. Bergametti, T. Jickells and B. Lim, 1993. Aluminium solubility in rainwater and molten snow. *J. Atmos. Chem.*, 17: 29-43.
- Marie, Dominique, Frederic Partensky, Stephan Jacquet, Daniel Vaultot, 1997. Enumeration and cell cycle analysis of natural populations of marine picoplankton by flow cytometry using the nucleic acid stain SYBR Green I. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(1), 186-193.

- Maring, H.B. and R.A. Duce, 1987. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 1. Aluminium. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 84: 381-392.
- Maring, H.B. and R.A. Duce, 1989. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 2. Copper. *J. Geophys. Res.*, 94(C1): 1039-1045.
- Maring, H.B. and R.A. Duce, 1990. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 3. Lead. *J. Geophys. Res.*, 95(C4): 5341-5347.
- Martin, J. H., F. Elbaz-Poulichet, C. Guieu, M. D. Loye-Pelot and G. Han, 1989. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview. *Mar. Chem.*, 28: 159-182.
- Martin, J.H., 1991. Iron still comes from above, *Nature*, 353, 123-123.
- Martin, J.H., 1990. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis. *Paleoceanography*. 5: 1-13.
- Measures C.I. and S. Vink, 2000. On the use of dissolved aluminium in surface waters to estimate dust deposition to the ocean. *Global Biogeochem. cycles*. 14(1): 317-327.
- Meskhidze, N., W. L. Chameides and A. Nenes., 2005. Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization? *J. Geophys. Res.*, 110, D03301, doi: 10.1029/2004JD005082.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H., 2003. Change in size distribution and chemical composition of Kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport. *Atmos. Environ.* 37, 4253-4263.
- Nedelec, P., V. Thouret, J. Brioude, B. Sauvage, J.-P. Cammas, and A. Stohl , 2005. Extreme CO concentrations in the upper troposphere over northeast Asia in June 2003 from the in situ MOZAIC aircraft data, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L14807, doi: 10.1029/2005GL023141.
- O'Reilly, J. E., S. Maritorena, B. G. Mitchell, D. A. Siegel, K. L. Carder, S. A. Garver, M. Kahru, and C. McClain, 1998. Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS, *J. Geophys. Res.*, 103(C11), 24,937-24,953.

- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M., 1984. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis. Pergamon Press, pp.173.
- Pérez-Marrero J., O. Llinás, L. Maroto, J. Godoy, M. Villagarcía, M.J. Rueda, A. Cianca, C. Barrera, 2004. Variability of phytoplankton abundance in relation to Saharan dust inputs in the Macaronesia(Eastern Subtropical Atlantic). *Geophysical Research Abstracts*, 6 : 04867.
- Platt, T., C. Gallegos and W.G. Harrison, 1980. Photoinhibition of photosynthesis in natural assemblages of marine phytoplankton. *J. Mar. Res.*, 38: 687-701.
- Porter, K. G. and T. S. Feig, 1980. The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. *Limnol. Oceanogra.*, 25: 943-948.
- Porter, K.G., Sherr, E.B., Sherr, B.F., Pace, M., Sanders, R.W., 1985. Protozoa in planktonic food webs. *Journal of Protozoology* 32, 409-415.
- Press, W.H., B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, 1986. Numerical recipes. Cambridge Univ. Press.
- Rassoulzadegan, F., Laval-Peuto, M., Sheldon, R.W., 1988. Partitioning of the food ration of marine ciliates between pico- and nanoplankton. *Hydrobiologia*, 159, 75-88.
- Resing J.A.and C.I. Measures, 1994. Fluorometric determination of Al in seawater by flow injection analysis with in-line preconcentration. *Anal. Chem.*, 66: 4105-4111.
- Schollaert, S. E., J. A. Yoder, J. E. O'Reilly and D. L. Westphal, 2003. Influence of dust and sulfate aerosols on ocean color spectra and chlorophyll a concentrations derived from SeaWiFS off the U.S. east coast. *J. Geophys. Res.*, 108(C6), 3191, doi: 10.1029/2000JC 000555.
- Seto, S., Hara, H., 2006. Precipitation chemistry in western Japan: its relationship to meteorological parameters. *Atmos. Environ.* 40, 1538-1549.
- Shenk, W. E. and R. J. Curran, 1974. The detection of dust storms over land and water with satellite visible and infrared measurements, *Mon. Weather Rev.*, 102, 830-837.
- Son, S., T. Platt, H. Bouman, D. Lee and S. Sathyendranath, 2006. Satellite observation of chlorophyll and nutrients increase induced by Typhoon Megi in the Japan/East Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05607, doi: 10.1029/2005GL025065.

- Spokes, L.J., T.D. Jickells and B. Lim, 1994. Solubilization of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(15): 3281-3287.
- Stoecker, D.K., Capuzzo, J.M., 1990. Predation on protozoa: its importance to zooplankton. *Journal of Plankton Research* 12, 892-908.
- Subba Rao, D.V., F. Al-Yamani., C.V. Nageswara Rao, 1999. Eolian dust affects phytoplankton in the waters off Kuwait, the Arabian Gulf. *Naturwissenschaften*, 86, 525-529.
- Sun, P.J., Li, R.X., Xu, Z.J., Zhu, M.Y., Shi, J.H., 2009. Effects of Asian dusts on the growth of three species of micro algae. *Advances in Marine Science*, 27, 59-65.
- Swap, R.M., M. Garstang, S. Greco, R. Talbot, and P. Kallberg, 1992. Saharan dust in the Amazon basin, *Tellus*, 44B, 133-149.
- Tanaka, M., Shiobara, M., Nakajama, T., Yamano, M., 1989. Aerosol optical characteristics in the Yellow Sand Events observed in May, 1982 at Nagasaki-Part I observations. *Journal of Meteorological Society of Japan* 19: 267-278.
- Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. and Hofmann, A.W., 1996. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. In "Earth Processes: Reading the Isotopic Code" ed. by Basu, A.R. and Hart, S.R., pp. 429-437. Am. Geophys. Union.
- Uematsu, M., M. Toratani, M. Kajino, Y. Narita, Y. Senga and T. Kimoto, 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcane. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L06106, doi:10.1029/2003GL018790.
- Visser, F., L.J.A. Gerringa, S.J. Van der Gaast, H.J.W.de Baar, and K.B.Timmermans, 2003. The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two Antarctic diatom species. *J. Phycol.*, 39: 1085-1094.
- Wang, X., Huang, J., Ji, M., Higuchi, K., 2008. Variability of East Asia dust events and their long-term trend. *Atmos. Environ.* 42, 3156-3165.
- Williams, P.T., M. Radojevic and A.G. Clarke, 1988. Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater. *Atmos. Environ.*, 22(7): 1433-1442.

- Yamada, K., J. Ishizaka, S. Yoo, H. C. Kim and S. Chiba, 2004. Seasonal and interannual variability of sea surface chlorophyll a concentration in the Japan/East Sea (JES). *Prog. Oceanogr.*, 61, 193-211.
- Yoon, Y.H., 1990. On the yellow-sand transported to the Korean Peninsula. *Journal of Meteorological Society of Korea* 26: 111-120(in Korean).
- Zhang K., and Gao H., 2007. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the source to the sea. *Atmos. Environ.* 41: 9136-9145.
- Zhang, J., Y. Wu, C.L. Liu, Z.B. Shen, Z.G. Yu, Y. Zhang, 2001. Aerosol characters from the desert region of Northwest China and the Yellow sea in spring and summer: observations at Minqin, Qingdao, and Qianliyan in 1995-1996. *Atmosp. Environ.*, 35: 5007-5018.
- Zhang, X., Xu, Z.J., Zhu, M.Y., 2007. Impact of atmospheric dust on phytoplankton growth in the Yellow Sea and western Pacific. *Proceeding on the Changing North Pacific: Previous Patterns, Future Projections and Ecosystem Impacts.* p. 85.
- Zhou, M., Okada, K., Qian, F., Wu, P., Su, L., Casareto, B., Shimohara, T., 1996. Characteristics of dust-storm particles and their long-range transport from China to Japan - case studies in April 1993. *Atmospheric Research* 40, 19-31.