

AS3)

미기상학적 기법을 이용한 수은의 플럭스 관측

: 면오염원 지역의 배출-침적에 의한 수지균형과 순환

Micrometeorological quantification of Hg fluxes from an areal source and assessment of its cycle

김민영¹⁾ · 김기현²⁾ · 이강웅³⁾ · 신재영¹⁾

서울특별시 보건환경연구원¹⁾, 세종대학교 지구과학과²⁾ 한국의국어대 환경학과³⁾

1. 서론

수은의 순환현상은 원소성 수은의 지화학적 분포특성으로 대표된다 (Kim et al., 1997). 강한 휘발성과 화학적인 안정성은 광역적으로 수은이 균질한 분포특성을 유지하여 지구규모의 대기순환에 종속되는 원인으로 이해된다. 수은의 순환과 관련된 근래의 연구들은 다음과 같이 다양한 환경권계면간에서 진행되는 교환현상들에 주로 초점을 맞추어 왔다. 대기환경과 수립식생과의 교환현상에 대한 연구 (Lindberg et al., 1995, 1998), 대기환경과 토양생태계의 교환 (Carpi and Lindberg, 1998; Kim et al., 1995; Kim and Kim, 1999. Xiao et al., 1991), 수환경과 대기환경계의 교환 (Poissant and Casimir, 1998) 등 상대적으로 오염원의 강한 영향을 받는 환경권역을 중심으로 한 교환현상에 대한 정량적인 평가자료는 아직까지 드물게 보고되고 있다.

본 연구진은 수은과 같은 미량기체의 교환율을 미기상학적 기법을 응용을 통해 실측할 수 있는 기술을 개발하고, 이를 통해 다양한 환경권역에 대한 교환율자료의 확보를 꾀하고 있다. 이러한 연구는 여러 가지 단계별 목표의 설정을 통해 추진되었다. 이러한 연구목표를 달성하기 위해, 초기단계에서 수은의 농도구배를 산출하고, 풍속으로부터 교환계수를 (간접적으로) 추정하여 수은의 교환율을 산정한 바 있다 (Kim and Kim, 1999). 그 다음 단계로 modified Bowen Ratio (MBR) method와 같은 방식을 동원하여 교환계수를 실측하고, 이를 통해 직접적으로 교환율을 산출할 수 있는 실험방식을 정립하고자 하였다. 이를 위해, 난지도와 같은 대규모 점오염원지역을 중심으로 미기상학적 관측을 수행하였다. 이와 같은 제 2단계의 초기단계의 연구에서는 관측방법의 객관성에 대한 검증 및 기본자료의 평가에 치중하였다 (김 등, 투고중). 본 문에서는 이미 확보된 기술에 의존하여, 난지도지역을 중심으로 진행되는 수은의 배출 및 건조침적 현상의 규모를 평가하고자 하였다. 또한 이러한 요인들을 조절하는 인자들을 통계적인 방식으로 해석하고, 지화학적 관점에서 의미를 부여하고자 하였다.

2. 연구방법

본연구진은 MBR 방식을 통해 난지도 지역에서 수은의 교환율을 측정하고, 이를 통해 대규모 면오염원지역을 중심으로 한 수은의 순환을 연구하고자 하였다. Flux 실측과 관련된 검정은 이미 선행연구에서 자세히 다룬바 있다. (김 등, 투고중). 그 내용을 대략 소개하면 다음과 같다. 대기 중 수은의 농도구배 및 미기상학적 인자들에 대한 측정은 서울시 마포구에 위치한 초대형 매립장, 난지도의 2공구지점으로부터 2000년 3월 22일부터 4월 4일까지 14일간 매시간 간격으로 진행되었다. 토양 상층부의 대기 중에 형성되는 수은의 농도구배는 표토면 상의 두 고도, 20과 200 cm에서 24시간 연속으로 측정하였다 (N=271). 각 고도에서 농도의 측정은 2대의 '온라인 수은자동측정기' (Mercury Analyzer, AM-2: Nippon Instrument Co.)를 이용하여 실시간 동시측정하였다. 본 기기에 의한 수은의 절대검출한계는 약 1pg이고, 정확도(accuracy)는 약 3~5% (세가지 NIST 표준물질의 평균), 정밀도(precision)는 평균 0.35~0.64%로 나타났다. 수은의 농도나 미기상학적기법으로 산출한 교환율이 어떻게 대기화학적 인자들과 연계되는 가를 규명하기 위하여, 이동차량을 이용하여 기준성 오염물질의 농도분석 및 주기상인자의 관측을 수행하였다. 관측된 수은의 농도구배에 대한 유의성 검정은 농도구배에 대비한 하단부의 농도를 비교한 PG (percent gradient)치를 이용하였고, MBR를 이용한 미기상학적 인자의 객관성에 대한 검정은 김민영 등 (투고중)에 의해 다루어졌다.

3. 결과 및 토론

본 연구진은 난지도지역을 중심으로 2000년 3월 22일부터 4월 4일까지(총 14일 동안) 271회에 걸쳐 시간대별 수은관련자료(농도, 농도구배, 플럭스)에 대한 측정을 실시하였다. 그러나 중도에 PC바이러 스문제에 의해, 교환계수(K) 산출의 근거자료를 유실하였다. 따라서 이들 자료로부터 최종적으로 산출한 플럭스는 95회로 제한된다. (이렇게 산출된 수은의 농도구배나 플럭스는 '지상으로부터 대기로의 배출' 또는 '대기로부터 지상으로 건조침적'에 대해 각각 (+), (-) 부호를 이용하여 수직적인 방향성을 부여한 후 논하였다.) 이때 배출과 침적시에 관측한 농도의 차가 비교적 뚜렷하게 나타난다. 상단부의 경우, 배출이나 침적이냐에 따라 그 차이가 대단히 크게 벌어졌다. 그런데 하단부에서 농도차이가 작게 나타나는 현상은, 주요 배출원으로 간주할 수 있는 토양에 인접한 지점(20 cm)에서 농도를 측정한다에 따른 결과로 볼 수 있다.

농도구배의 평균값은 배출이 일어날 때, 건조침적에 비해 17% 정도 크게 나타났다. 그러나 그로부터 산출된 플럭스값은 침적의 경우 배출시에 비해 3.4 배 정도 큰 수치를 보였다. 이와 같이 침적시에 월등하게 큰 플럭스가 나타나는 것은, 침적시에 관측한 교환계수(K)의 수치가 상대적으로 크게 나타나는 데 따른 결과로 볼 수 있다. 이러한 결과는 대체로 과거에 국내외에서 시행된 연구결과들이 거의 예외없이 배출과 건조침적에 발견된 플럭스 평균의 절대치가 거의 대등하게 나타나는 것으로 보고한 사실과는 대단히 큰 차이라고 할 수 있다(Kim et al., 1995; Kim and Kim 1999, Lindberg et al., 1998).

본 절에서는 연구지역에서 나타나는 수은의 교환현상에 대한 실체를 해석하기 위해 다양한 방식으로 기초자료의 분류를 시도해 보았다. 우선 배출과 건조침적으로 분류된 자료군의 자료를 이용하여, 수은 관련자료의 일주기 분포경향을 비교해 보았다. 대체로 배출시에는 지표면 부근의 농도가 중요하고, 침적시에는 반대로 지표면으로부터 먼 지점에서 관측되는 농도수준이 중요하다. 24시간 주기로 배출현상을 볼 때, 농도는 오후시간대에 최고치를 기록하였다. 일반적으로 수은의 농도변화는 기상요인의 영향으로 주간대에 높거나(또는 낮게) 나타날 수 있는 이중적인 경향성을 동시에 유지한다(Schmolke et al., 1999; Kim and Kim, in press). 농도에 비해 농도구배의 시간적 변화경향은 미미하게 나타났다. 특히 배출이 일어날 때, 그 변화는 훨씬 더 미미하다는 것을 확인할 수 있다. 반면 건조침적이 진행될 때에 침적이 발견되었다. 그런데 이와 같은 현상은 주로 11~18시에 걸쳐 집중된 것으로 보인다. 반면 배출의 경우, 전체적으로 $200 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 를 약간 상회하는 수치가 규칙적으로 분포하다가 오후 16시경에 피크를 이루었다.

풍향별 발생빈도, 농도구배(또는 플럭스)의 크기, 최대플럭스 값 등을 동시에 감안할 때, 이와 같은 발생원은 90도 방향, 즉 동쪽에 위치한 것으로 추정할 수 있다. 각 매립지에는 매립물로부터 발생한 가스를 바로 배출시키는 배출공이 여러 개 산재해 있다는 점을 감안하면, 이와 같은 시그널은 배출공으로부터 발생한 가스의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 보인다. 특히 그중에서도 관측지점으로부터 동쪽 70여 미터 지점에 가장 인접한 배출공이 있다는 사실을 감안할 때, 동쪽지역에서 강한 침적의 시그널이 나타나는 현상은 이러한 영향을 반영한 결과로 추정된다. (그러나 이러한 부분에 대한 사실규명은 연속과제의 성격으로 추후에 규명할 부분이다.)

과거의 연구들은 수은의 배출이 풍속이나 온도와 같은 기상변수 등에 민감하게 영향을 받는다는 점을 시사한 바 있다(Kim et al., 1995; Kim and Kim, 1999; Kvietkus and Sakalys, 1995). 수은의 교환에 대한 수직적인 방향성이 설정되었을 때, 관련변수들이 특성을 분석하기 위해, 배출과 침적시에 발견된 자료의 평균치를 분리하여 분석해 보았다. 방향성이 설정된 조건에서 인자들의 분포특성에 대한 세밀한 비교분석을 수행하기 위해서는 보다 구체적인 조건으로 범위를 좁혀 나가는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 이러한 관점의 연장선상에서 볼 때, 바로 앞에서 본 것과 같이 대규모 침적의 발생이 좁은 풍향의 범위(67.5~157.5)에 편중되었다는 점을 주시하지 않을 수 없다.

배출과 침적을 일으키는 요인들간의 관계를 설명하기 위해, 수은 관련자료와 환경변수들간의 상관성을 분석해 보았다. 그 결과에 따르면, 배출이 일어날 때 수은의 농도는 질소산화물, 이산화황, 일산화탄소, 먼지 등과 같은 기준성 오염물질들과 강한 양의 상관관계를 보인다. 농도구배는 상대습도와 탄화수소류들에게 어느 정도 음의 상관성을 띠는 것으로 나타났다. 마지막으로 플럭스는 풍속과 오존농도 등

에 강한 양의 상관성을 띠지만, 상대습도와 탄화수소물질 등에 대해서는 강한 음의 상관성을 보여 주었다.

반대로 건조침적이 진행될 때는 다음과 같은 상관성의 관계를 발견할 수 있다. 하단에서 관측한 수은의 농도는 질소산화물, 이산화황, 일산화탄소, 먼지 등과 높은 상관관계를 보인다. 이러한 관계는 상단 부에서 뚜렷하게 희석되는 것을 볼 수 있다. 침적시 풍속 및 탄화수소류의 증가는 수은의 농도구배의 절대값을 증가시키는 방향으로 작용하였다. 마지막으로 풍속과 오존농도의 증가에 따라 침적과 관련된 플럭스의 절대치도 뚜렷하게 증가하는 양상을 보여 주었다.

이와 같은 관측에서 확인되는 중요한 사실은 수은의 고도별 농도와 여러 가지 기준성 오염물질들(NO, NO₂, NO_x를 포함하는 질소산화물과 CO, PM 10)과의 관계를 들 수 있다. 플럭스 자료의 경우, 수직적 방향에 관계없이 풍속과 오존에서 상당히 높은 수준의 상관성이 발견되었다. 풍속이 증가하고 오존의 농도가 증가할 때, 수직적 방향에 상관없이 플럭스의 절대값이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이미 과거의 연구결과들에서도 풍속의 증가와 배출율의 증가가 결부될 수 있다는 점을 시사한 바 있다(Kim et al., 1995; Kim and Kim, 1999). 본 연구의 결과에 따르면 배출과 마찬가지로 침적이 진행될 때, 풍속의 증가는 침적율의 증대를 촉진할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 발견한 침적율과 풍속의 관계는 과거 연구들에서도(배출에 비해 심하게 제한된 자료수로 인해) 연계성을 확인한 예가 드물다는 점에서 특이하다.

풍속에 비해 수은과 오존과의 관계는 더 복잡하다. 과거에 양재지역을 중심으로 한 연구에서도 오존과 수은의 농도간에 양의 상관성이 존재할 수 있다는 것을 보여 주었다(Kim and Kim, in press). 양자간에 존재하는 양의 상관관계는 다같이 온도의 증가에 따라(광화학적 반응을 통한) 오존의 생성을 증가 또는(증발(vaporization)을 통한) 지표면 수은의 배출율을 촉진한 데 따른 결과로 볼 수 있을 것이다. 수은의 침적량이 증가하는 상황에서 오존의 농도가 증가하는 양상은 아직까지 뚜렷하게 원인을 설명하기는 어려울 것으로 보인다.

관측지점에서 관측된 수은의 농도나 플럭스가 1개 이상의 배출원에 영향을 받는다면, 그와 같은 배출원별 기여도를 평가하는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 이를 평가하기 위한 한 가지 간접적인 방법으로 배출과 침적시에 관측된 개별적으로 분리하여 요인분석을 시도해 보았다. 각각의 경우로부터 분석된 모든 요인들에 대해 양의 상관계수만을 제시하면, 수직적인 방향성에 따라 상이한 결과가 나타났다. 우선 배출시에는 기온과 수은의 농도가 전체변이의 35%를 설명할 수 있을 정도로 중요했고, 두 번째 요인으로 탄화수소류, 세 번째 요인으로 수은의 농도구배와 플럭스, 네 번째 요인으로 일사량, 다섯 번째 요인으로 이산화황 등으로 나타났다. 이와 같은 결과는 특히 난지도지역에서 일어나는 수은의 배출에 기온이나 일사량과 같이 수은의 증발에 영향을 주는 인자들이 중요하다는 점을 시사한다. 그리고 탄화수소화합물이 2요인으로 지목된 것은 연구지역이 대규모 탄화수소화합물의 배출원 입을 감안할 때, 그들의 배출이 수은의 배출과 직간접적으로 연계될 수 있다는 점도 시사하고 있다. 이에 반해 침적시에는 제 1 요인 중 중요인자로 기온, 오존농도, 비메탄계 탄화수소가 나타났다. 오존의 역할이 강조되는 것은 이미 앞에서 보았듯이, 단순히 수은의 농도에 영향을 미치는 것 뿐만 아니라 배출이나 침적에 강한 연관성을 띠는 것과 무관치 않으리라 본다. (기온이나 비메탄계 탄화수소는 오존의 발생, 소멸 등에 어느 정도 연계되는 요인으로 간주할 수 있다.) 그리고 2요인으로 질소산화물, 일산화탄소, 먼지 등이 나타났다. 이들 요인들은 배출에도 강하게 연계될 수 있다는 점이 확인되었다.

4. 결론

본 연구진은 대규모 매립장이 위치한 난지도 지역을 중심으로 수은과 관련변수의 농도, 농도구배, 플럭스 측정 등을 수행하였다. 본 연구결과에 따르면, 연구지역은 수은 및 기타 오염물질의 주요 발생원으로 작용하고 있다는 사실을 배출의 발생빈도나 발생규모와 같은 여러 가지 관점에서 확인하였다. 특히 교환현상이 배출이나 침적중 한가지 방향으로 주도될 때, 기상인자나 주요 오염물질들의 크기 및 농도에 뚜렷한 시그널을 남길 수 있다는 점이 발견되었다. 특히 한 가지 유의할 부분은 배출과 침적시에 발견되는 여러 인자들의 농도비는 교환의 방향을 주도하는 환경여건을 민감하게 반영하였다. 상관분석

이나 요인분석과 같은 통계적인 방식 등을 통해 연구자료를 분석한 결과에 의하면 연구지역에서 수은 뿐만 아니라 여러 가지 오염물질의 대규모 배출 또는 침적이 여러 가지 요인에 의해 조절된다는 점을 밝혀 주었다. 본 연구에서 관측된 배출/침적을 기준으로 $2.7 \times 10^6 \text{ m}^2$ 에 달하는 난지도 지역의 배출규모를 산정하면, 연간 약 6 kg의 수은이 연구지역으로 배출되는 것으로 추정할 수가 있다. 이와 같은 규모의 배출은 과거 미국의 테네스주에서 수은으로 오염된 100 ha 면적의 범람원지대(floodplain)에서 발견된 연간 배출량과 유사한 규모에 이른다.

참고문헌

김민영, 김기현, 이강웅, 신재영 (투고중) 대기상학적 기법을 응용한 난지도지역의 수은교환을 측정연구. 한국대기환경학회지

Carpi A. and Lindberg S. E. (1998) Application of Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmospheric Environment* 32, 873-88

Kvietkus, K. and Sakalys, J. (1994) Diurnal variation in mercury concentrations in the ground layer atmosphere. In Mercury Pollution: Intergration and Synthesis (edited by Watras, C. J. and Huckabee, J. W.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 243-250.

Kim, K.-H. and Kim, M.-Y. (1999) The exchange of gaseous mercury across soil-air interface in a residential area of Seoul, Korea *Atmospheric Environment* 33, 3153-3165

Kim, K.-H. and Kim M. Y. (in press) Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air. *Atmospheric Environment*.

Kim, K.-H., Lindberg, S. E. and Meyers, T. P. (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* 29(2): 267-282

Kim K.-H., Paul J. H., Barnett M. and Lindberg S. E. (1997) Chapter 7. Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. In *Metal Ions in Biological Systems*, Volume 34 (edited by Siegel H.) Marcel Dekker Inc, New York, 185-212

Lindberg S. E., Kim K.-H., Meyers T. P. and Owens J. G. (1995) Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 29(1), 126-135

Lindberg S. E., Hanson P. J., Meyers T. P. and Kim K.-H.(1998) Air/surface exchange of mercury vapor over forests: The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmospheric Environment* 32, 895-908

Poissant, L. and Casimir, A. (1998) Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background site. *Atmospheric Environment* 32, 883-893

Schmolke, S., Schroeder, W. H., Munthe, J., Kock, H. H., Schneeberger, D. and Ebinghaus, R. (1999) Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: Spatial distribution and short term variability of total gaseous mercury over central Europe. *Atmospheric Environment* 33, 1725-1733

Xiao, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H., and Lindqvist, O. (1991) Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B, 267-279