

토양-대기의 수은 교환작용  
- 서울시 주거지역에 대한 예비측정 -

Preliminary Measurements of Mercury Exchange Rates Across  
the Soil-Air Boundary in a Residential Area of Seoul

김 기 현 · 김 민 영<sup>1)</sup>

상지대학교 환경과학기술연구소, <sup>1)</sup>서울시 보건환경연구원  
(1998년 6월 27일 접수, 1998년 10월 8일 채택)

Ki-Hyun Kim and Min-Young Kim<sup>1)</sup>

*Institute of Environmental Science & Technology, Sang Ji University*  
*<sup>1)</sup>Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment*

(Received 27 June 1998; accepted 8 October 1998)

**Abstract**

To examine various aspects of Hg exchange processes, we measured Hg<sup>0</sup> concentration gradients over soil surfaces in a residential area of Seoul during Sept. 1997. From these measurements, we found that Hg<sup>0</sup> concentrations in lower (20 cm) and upper (200 cm) levels varied in the range of 3.15 ~ 14.38 (5.30 ± 1.88; N=236) and 2.07 ~ 15.10 ng/m<sup>3</sup> (4.06 ± 1.69; N=236), respectively. When our data were divided into emission and dry deposition, emission of Hg<sup>0</sup> was overwhelmingly dominant (up to 98% in frequency) over dry deposition. The concentration gradients for emission and deposition events were 1.29 ± 0.86 (N=231) and -1.0 ± 1.27 ng/m<sup>3</sup> (N=5), respectively. The observations of excessively high concentrations in both levels and development of strong gradients suggest that our study site be greatly affected by certain pollution sources of mercury. In fact, those data were quite comparable to what had previously been observed from highly contaminated soil environs of Tennessee, USA.

To provide some insights into the processes governing the Hg<sup>0</sup> exchange processes, we have conducted correlation analyses between Hg<sup>0</sup> data and other concurrently determined meteorological plus chemical data. In general, Hg<sup>0</sup> concentrations of both levels exhibited similarly the existence of strong correlations with parameters like windspeed, temperature, and relative humidity. Although its concentration gradient data showed similarly strong correlations with meteorological parameters, they showed somewhat unique patterns in that their correlations with Hg<sup>0</sup> concentration were noticeably stronger for the lower level than the upper level. To provide rough estimates of Hg<sup>0</sup> fluxes in this study, we computed its flux using our gradient data and the predicted K values from previous studies. According to this approach, Hg<sup>0</sup> emissions were generally in the range of 103 ± 80 (N=231), while its depositions, being scarcely found, were on the similar magnitude of -92 ± 128 ng/m<sup>2</sup>/hr (N=5). The findings of excessive emission of Hg<sup>0</sup> in residential area of Korea suggests that contamination of mercury be a significant process and hence be dealt more seriously.

**Key words** : mercury, soil-air exchange, cycling, emission, dry deposition, residential

## 1. 서 론

중금속을 포함한 대부분의 환경오염물질들은 여러 환경권역을 반복적으로 순환한다. 따라서 대부분의 중금속물질들은 물, 대기, 토양을 포함하는 여러 유형의 지구환경권역에 고르게 산재되어있다. 순환작용을 통해 이질적인 환경권역들간에 어떻게 오염물질들이 물질수지의 균형(material budget balance)을 이루는 가의 여부는, 이들의 지화학적인 특성과 역할을 이해하는데 중요한 수단으로 활용되고 있다(Kim *et al.*, 1997).

대기 중에서 발견되는 대부분의 중금속들은 대개 먼지에 결합된 입자상의 형태로 극미량의 단위 농도대에서 발견된다(Fitzgerald, 1989). 여타 중금속과 달리 높은 증기압을 지닌 수은은 가스상 화합물의 특성을 보이며, 그 절대적 부분(~98%)이 원소성 수은(elemental Hg: Hg<sup>0</sup>로 표기)의 형태로 공기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다(Kim and Lindberg, 1994). 수은은 주변대기 또는 그 보다 더 청결한 상태의 배경대기 중에서도 입방미터 당 수 나노그램대( $\text{ng}: 10^{-9}\text{g}$ )의 농도로 존재한다(Kim *et al.*, 1995). 그런데, 수은은 금을 이용한 아말감방식의 채취와 냉증기형광분광계(cold vapor atomic fluorescence spectrophotometer) 등을 이용한 정밀한 분석방식의 적용이 가능하여, (1) 여타 중금속성분에 비해 분석방법이 용이하고, (2) 피코그램대( $\text{pg}: 10^{-12}\text{g}$ ) 또는 그 이하의 절대검출한계로 농도를 결정할 수 있고, (3) 분석과 관련된 절대적인 "정확도"(accuracy)와 상대적인 "정밀도"(precision)가 가장 뛰어난 분석대상이란 특성을 지니고 있다(Kim and Lindberg, 1994; Fitzgerald and Gill, 1979). 수은의 분석방법이나 검출한계와 관련된 이점들은 이들의 순간농도를(수분 또는 수습분 단위로) 측정할 수 있는 자동화기기의 개발을 촉진하였다. 따라서, 극미량 성분이라는 한계성에도 불구하고 여타 기준성 가스오염물과 마찬가지로 대기 중에서 수은이 보여주는 미세한 환경거동에 대한 연구가 다각도로 시도되고 있다.

중금속으로서 순간농도의 측정이 가능하다는 이점을 활용하면, 주요 기상인자 또는 화합물질의 상대적인 거동특성과의 연계를 통해 미기상학적 기법

(micrometeorological method)을 이용한 교환율의 측정이 가능하다(Lindberg *et al.*, 1998; Meyers *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 1995; Lindberg *et al.*, 1995). 챔버를 이용한 방법이 국부적인 환경에 변화를 초래한다는 점을 감안하면(Kim and Lindberg, 1995; Xiao *et al.*, 1991), 미기상학적인 기법은 오염물질의 교환율을 측정하는데 있어 가장 이상적인 방법으로 간주되고 있다. 따라서 "토양-대기" 또는 "물-대기"와 같이 여러 환경권계면에서 일어나는 수은의 교환작용에 대한 최근의 연구는 주로 미기상학적인 방법을 활용하려는 경향이다. 실제로 자연환경계에서 배출되는 수은의 양은 인위적인 배출원에 의해 연간 배출되는 3000Tg( $\text{Tg}=10^{12}\text{g}$ )에 근접하는 것으로 추정되고 있다. 자연적인 배출원 중에서도 해양생태계는 배출량의 대부분을 설명할 수 있을 정도로 절대적인 부분으로 간주되어 왔다(Fitzgerald, 1989). 이에 비해 토양, 식물과 같은 육상생태계는 그 역할이 미미한 것으로 추정되기도 하였지만(Kim *et al.*, 1997), 최근에는 실측자료를 중심으로 수은의 지구적인 수지균형을 분석한 Lindberg *et al.* (1998)은 육상생태계도 해양생태계에 버금갈 정도로 양적으로 중요하다는 점을 제안하였다.

과거에 시도된 수은과 관련된 많은 연구가 주로 배경환경지역을 중심으로 전개되는 자연적인 배출량의 측정에 치중하였다. 따라서, 인류의 실생활무대인 주거지역 등에 대한 배출량의 자료가 거의 전무한 실정이다. 본 연구진은 현재 미기상학적 기법을 응용한 수은의 교환율(flux 또는 exchange rate)을 정량적으로 측정할 수 있는 방식을 개발 중이다. 본 문에서는 이러한 연구의 예비단계로서 서울시 양재동의 주거지역에 위치한 서울시 보건환경연구원에 측정점을 설치하고, 연구원 내의 측정점을 중심으로 토양의 상층대기 위에서 두 높이(20과 200 cm)를 선정하여, 수은의 농도구배를 측정하였다. 이를 토대로 주거환경지역에서 일어나는 수은의 교환작용에 대한 여러 가지 사실들을 비교분석하고 간접적인 방식을 동원하여 교환율의 추정을 시도하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구는 서울시 서초구 양재동에 소재한 서울

시 보건환경연구원 건물의 청사 뜰앞에 이동형 텐트를 설치하고 97년 9월말기간 동안(9/19~29일: 총 11일간) 매 한시간 단위간격으로 수은과 관련변수의 측정을 24시간 연속으로 실시하였다(수은의 경우, 각 높이에서 측정자료의 수는 236). 측정이 이루어진 지역은 주변이 공원 등으로 둘러쌓여 있고, 비교적 주택이 촘촘하게 밀집한 지역이지만, 뚜렷하게 대량의 수은을 배출하는 시설물(예를 들어, 쓰레기 소각장 또는 발전시설)이 인접하지 않은 비교적 청정한 도심지역으로 볼 수 있다.

토양 상층부의 대기 중에 형성되는 수은의 농도구배를 측정하기 위해, 건물청사 뜰에 설치된 텐트에서 약간 떨어진 지점에 설치된 2개 고도(20과 200 cm)의 채취점으로부터 외기를 채취분석하였다. 각각의 높이를 대표하는 농도의 측정은 Nippon Instrument Co.가 제작한 순간자동측정기 Mercury Analyzer, AM-2 모델 2대를 이용하여 실시간 동시 측정을 시도하였다. AM-2는 금을 이용한 아말감방식으로 대기 중의 수은을 흡착하고, 자체적으로 이를 열탈착하여 비분산형 이중빔식(nondispersive double beam) 비플레임형 원자흡광분석기(flameless atomic absorption method)로 대기중 수은의 농도를 검출하는 기기이다. AM-2의 시료채취간격은 0.1~1.0 l/min으로 그리고 측정간격은 1~999분으로 자유로운 조절이 가능하다. 시료분석을 위한 carrier gas는 건조한 공기를 사용하였고, 253.7 nm의 wavelength에서 약 1ppm대의 절대검출한계를 보여주었다. NBS standard 1632a, 1568, 1575 등을 이용하여 정확도를 분석한 결과 5.9±4% (N=3)를 보였다. 1, 2, 3 ng대의 증기상태의 표준시료를 5회씩 기기에 직접 주입하는 방식으로 반복분석하여 정밀도를 분석한 결과(relative standard error (RSE)=SE\*100/Mean), 2대의 AM-2 기기는 각각 평균 0.64 (범위: 0.29~1.27%)와 0.35% (범위: 0.08~0.64%)의 오차를 가진 것으로 분석되었다.

본 연구기간동안의 측정된 수은의 농도 및 농도구배 자료와 기상인자 또는 기준성 오염물질들간의 연계성을 분석하기 위해, 주변에 위치한 반포지점에서 측정된 자료를 상당부분 활용하였다. 참고로 연구기간중의 기상조건은 동풍과 남동풍이 주를 이루었고, 시간당 평균풍속은 0.55±0.28 m/s (범위: 0.04~1.50; N=232), 기온은 17.9±3.2°C (12.8~25.5;

N=232), RH는 57±19.8% (22~95; N=232)를 기록하였다. 그리고 연구대상지역 토양의 수은함량에 대한 분석을 목적으로 5곳에서 시료를 채취하여 분석한 결과, 0.24 mg/kg (or ppm; N=5)으로서, 일반적인 배경토양에서 흔히 발견되는 수은의 농도인 0.1~0.3 mg/kg의 수준이란 것이 확인되었다.

### 3. 결 과

본 연구기간 중 20과 200 cm의 두 높이에서 총 11일간 236회 측정된 수은의 농도는 하단부(20 cm)에서 5.30+1.88 ng/m<sup>3</sup> (범위: 3.15~14.38, N=236)과 상단부(200 cm)에서 4.06+1.69 ng/m<sup>3</sup> (범위: 2.07~15.10, N=236)으로 나타났다(단 9/29일 01시에 1회 발견된 33 ng/m<sup>3</sup>의 극단적으로 높은 농도는 outlier로 간주하여, 자료의 비교분석과정에서 생략하였다). 전체자료를 농도구배의 부호를 기준으로 배출(emission: C<sub>Hg°</sub>(20 cm) - C<sub>Hg°</sub>(200 cm) > 0)과 건조침적(dry deposition: C<sub>Hg°</sub>(20 cm) - C<sub>Hg°</sub>(200 cm) < 0)으로 분류하였을 때, 236회의 측정 중 단 5회를 제외한 231회의 측정자료(전체의 ~98%)가 하층에서 상층으로의 배출이 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 배출의 경우, 농도구배는 1.29±0.86 ng/m<sup>3</sup> (범위: 0.13~4.77, N=231)로, 건조침적은 -1.0±1.27 ng/m<sup>3</sup> (범위: -3.17~-0.18, N=5)로 나타났다.

두 높이 사이에서 발견되는 미묘한 농도값의 차이에 실제로 의미를 부여할 수 있는가의 여부를 가리기 위해, 농도구배의 %값(percent gradient={ |ΔC<sub>Hg°</sub> | / C<sub>Hg°</sub>(20 cm) } × 100)을 계산하였다. 그 결과, 평균과 표준편차는 23.8+11% (범위: 2.6~57%, N=236)로 나타났다. 이미 표준시료를 이용하여 채취 및 분석에 사용된 측정기기의 상대정밀도를 계산한 결과, 1% 보다 훨씬 작게 나타났다. 이를 감안하면, 본 연구에서 발견된 최소농도구배인 0.1 ng대를 약간 초월하는 미세한 농도구배조차, 통계적으로 의미를 부여하는 것이 가능할 것으로 보인다. 전체적으로 배출빈도가 우월하다는 점을 감안하여, 아래에는 배출조건에 해당하는 자료를 위주로 수은의 환경거동을 분석하였다(이에 반해 건조침적시에 측정된 자료들은 부분적으로 배출시의 자료와 비교하는 관점에서 해석을 일부 추가하였다). 배출이 일어난 구간대의 모든 농도자료에 대해 빈도를 분석하면, 상

하단간의 농도조성에 뚜렷한 차이가 있음을 알 수 있다. 상단에서는 3.5 그리고, 하단에서는 5 ng/m<sup>3</sup> 대의 농도가 가장 빈번하게 발생하였다.

## 4. 토 론

### 4.1 기존 연구결과와의 비교

본 연구에서 측정된 결과의 요약 및 과거 이와 유사한 방식으로 배경토양이나 오염토양 등지에서 측정된 결과를 표 1에 비교 제시하였다. 과거에 Kim *et al.* (1995)이 미국 Tennessee주의 배경지역인 Walker Branch Watershed (WBW)에서 측정된 원소성 수은의 농도가 배출시에 주로 1.5~3.7 ng/m<sup>3</sup>의 좁은 범위대(양 높이의 평균농도: 2.12~2.25 ng/m<sup>3</sup>)에 집중하였다(Kim *et al.*, 1995). 이를 감안하면 본 연구에서 발견되는 상하단부의 평균농도가 3.94~5.23 ng/m<sup>3</sup>의 범위에 달해, Kim *et al.* (1995)보다 약 2배 큰 것으로 보인다. 따라서 단순히 크기만으로 볼 때, 서울의 주거지역에서 나타난 이와 같은 높은 농도는 대표적인 오염토양지역으로 알려진 Tennessee주의 East Fork Poplar Creek (EFPC) 지역에서 Lindberg *et al.* (1995)이 측정된 결과와 유사하다. EFPC 지역의 연구에서 Lindberg *et al.*은 1993년의

봄에서 가을에 걸쳐 총 26회의 측정을 실시하였는데, 모든 측정에서 100% 뚜렷한 배출을 발견하였다. 표 1에 제시된 두 지역의 농도와 농도구배를 비교하면, 본 연구에서 측정된 수은의 농도나 농도구배가 EFPC 지역보다 거의 일관성있게 크다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 채택한 두 높이와 구배간격(20과 200 cm 및 폭 180 cm)은 과거의 연구들이(25와 165 cm 및 폭 140 cm)를 택한 것에 비해 하단부는 토양면에 보다 더 인접해 있고(보다 높은 농도를 발견하기가 쉽고), 두 측정점 간의 거리가 더 떨어져 있다는 점을 감안하면(더 큰 농도구배가 예상 됨), 두 연구결과는 어느 정도 일관성이 있는 것으로 보인다. 결과적으로 이러한 비교는 본 연구의 측정지점에도 어떤 오염원의 영향이 상당한 수준으로 작용할 수 있다는 점을 시사한다.

### 4.2 농도와 농도구배의 시간적 분포특성

수은의 환경거동을 제대로 파악하기 위한 방법으로 대기 중에 존재하는 수은이 어떠한 시간적 분포특성을 띠는가를 파악하는 것이 중요하다. 그림 1a는 측정이 이루어진 전체 11일 기간동안 일간 평균 농도 및 농도구배가 매 측정일마다 어떤 식으로 변화하였는가를 보여주고 있다. 실험초기에 하단부에

Table 1. Comparison of Hg<sup>0</sup> concentration, its gradient, and basic environmental parameters measured over soil surfaces between present and previous studies.

Periods	Hg <sup>0</sup> (lower) ng m <sup>-3</sup>	Hg <sup>0</sup> (upper) ng m <sup>-3</sup>	Hg <sup>0</sup> grad. ng m <sup>-1</sup>	%gradient %	Fluxes ng m <sup>-2</sup> hr <sup>-1</sup>	air temp. °C	windspeed m s <sup>-1</sup>
1. Emissions from the background forest soils (WBW, TN, USA: N=31~33) <sup>(1)</sup>							
Summer~Fall 1993	2.25±0.5 (1.52~3.71)	2.12±0.48 (1.52~3.68)	0.12±0.15 (0~0.81)	5.5±5.7 (0.056~28)	7.5±7.0 (0~28.8)	23.9±7.5 (6.9~34)	0.53±0.56 (0.03~2.51)
2. Emissions from the Hg-contaminated soils (EFPC, TN, USA: N=26) <sup>(2)</sup>							
Spring~Fall 1993	4.41±2.7 (1.92~11.5)	3.48±1.59 (1.7~7.91)	0.93±1.30 (0.12~5.6)	15.7±11.2 (4.2~50.6)	52.8±60 (7.1~233)	18.8±5.6 (2.7~26.3)	0.6±0.55 (0.01~2.54)
3. Emissions from the residential soils (Yang-Jae, Seoul, Korea: N=231) <sup>(3)</sup>							
September 1997	5.23±1.76 (3.15~14.4)	3.94±1.34 (2.07~10.6)	1.29±0.86 (0.13~4.77)	24.1±10.9 (2.6~56.7)	103±80* (11.9~437)	17.9±3.22 (12.8~25.5)	0.55±0.28 (0.04~1.50)
4. Depositions to the background forest soils (WBW, TN, USA: N=31~33) <sup>(1)</sup>							
Summer~Fall 1993	2.51±1.07 (1.64~5.04)	2.58±1.13 (1.67~5.23)	-0.07±0.07 (-0.19~-0.01)	2.6±2.1 (0.47~6.3)	-2.2±2.4 (0.47~6.3)	24.3±5.3 (13~31.7)	0.31±0.17 (0.08~0.60)
5. Depositions to the residential soils (Yang-Jae, Seoul, Korea: N=5) <sup>(3)</sup>							
September 1997	8.56±4.13 (4.91~14.03)	9.56±5.08 (5.23~15.1)	-1.0±1.27 (-3.17~-0.18)	9.6±9.7 (2.9~26.6)	-92±128 (-318~16.5)	21.7±2.8 (16.8~23.6)	0.86±0.37 (0.23~1.1)

\*Fluxes are estimated indirectly using relationships between transfer coefficient (K) and fluxes of Lindberg *et al.* (1995).

Sources: (1) Kim *et al.* (1995), (2) Lindberg *et al.* (1995), and (3) Kim and Kim (This study).

서 8 ng/m<sup>3</sup>에 달하는 고농도가 발견되고 또한 상대적으로 큰 농도구배가 나타났지만, 중반부를 향해서 모든 수치가 감소하였고, 하반부에는 상하단부의 농도가 동시에 증가하면서 비교적 작은 농도구배의 추세가 유지되었다. 수동적인 시료채취방식을 사용한 과거의 연구들이 야간대의 측정을 단순히 채취 시간을 늘리는 방식을 사용하여, 야간대의 미세한 변화를 보기가 어려웠다 (Kim *et al.*, 1995). 그러나, 본 연구에서는 자동화 방식으로 짧게 시료를 채취할 수 있어, 이러한 문제를 상당 부분 해소할 수 있었다. 그림 1b는 전체실험기간 중에 취합된 모든 시간단위별 자료를 총취합하여 그린 일변화이다. 수은의 최대농도값은 오후 1~4시에 집중하고, 농도구배는 정오를 정점으로 발달하였다. 그리고 일정 수준의 농도구배가 오후 9시경까지 유지되다가, 이른 아침까지는 1 ng/m<sup>3</sup> 내외의 낮은 농도구배가 유지되었다. 우선 오후 2시경을 정점으로 가장 높은 농도를 보이는 것은 수은의 농도가 기온(또는 일사량 등)에 강한 영향을 받지만, 이러한 효과가 반영되기까지는 약간의 지연효과(lagging effect)가 있는 것으로 보인다.

### 4.3 수은의 배출특성과 배출을 조절하는 인자들

본 연구에서 발견되는 각 측정고도의 고농도 및 높은 농도구배가 어떠한 요인에 의해 형성되는 가를 이해하는 것은 지표-대기간에 작용하는 교환작용의 실체를 이해하는데 중요한 것으로 보인다. EFPC와 같이 고농도의 오염원이 인접한 지역의 연구에서 보듯이, 고농도의 발생이 오염원과 바람의 발생방향에 민감하게 작용한 것으로 밝혀진 바 있다. 이는 측정점에서 측정된 농도가 인근 또는 원거리에 위치한 주요 오염원의 영향을 받았는가의 여부를 가리는 주요한 기준으로 작용할 수 있을 것으로 보인다. 특히 본 연구지역의 토양에 함유된 수은의 농도가 배경농도에 가깝다는 점을 감안할 때, 측정지점의 토양이 직접적인 발생원의 역할을 하었다고 보기는 어렵다. 이를 감안하여, 본 연구의 측정결과를 풍향별로 비교 분석하면(그림 2), 남동 및 남서풍이 불 때, 양쪽 고도에서 높은 농도가 발생하였고, 농도구배도 그와 유사하게 남서풍대에 가장 최고치가 나타나는 것이 확인된다(약 50% 증가). 따

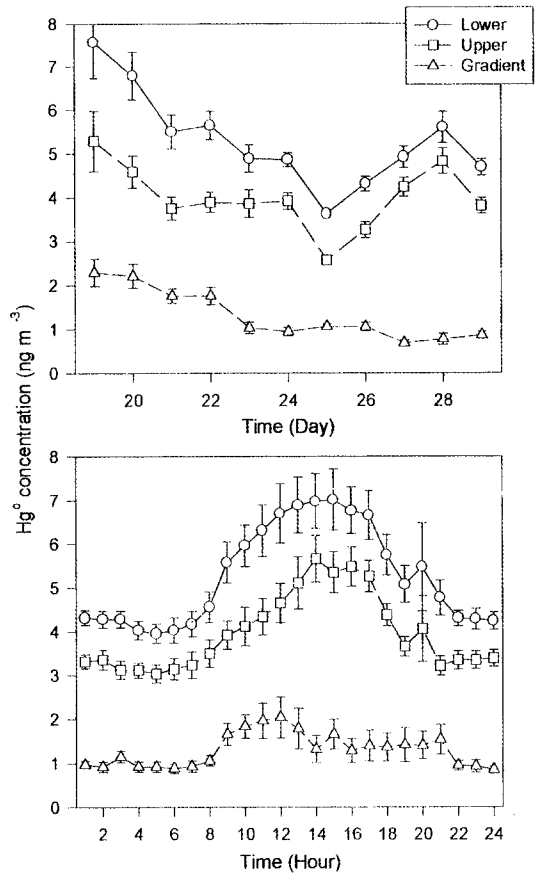


Fig. 1. Temporal distribution of Hg<sup>0</sup> concentration in upper and lower levels and of gradients between the two levels. (a) Upper figure shows changes in those parameters at daily intervals through the whole measurement periods. (b) Lower figure shows concentration changes over 24 hr period. The mean concentrations for each hour were derived by combining the hourly data from each individual daily measurement. Error bars given in both (a) and (b) are plotted using standard error (SE) values.

라서 본 연구관측지점의 수은농도가 Lindberg *et al.*의 오염토양지대의 연구결과처럼 높게 나타나는 것은 연구지점내 토양의 직접적인 배출이라기 보다, 측정지점에 인근한 지역 또는 장거리 지점에 어떤 인위적 오염원이 존재하고, 그 오염원의 영향력이 발휘될 때 마다, 연구지역의 수은농도에 강한 영향력을 행사한 것으로 보인다.

수은의 농도가 어떤 요인들에 영향을 받는 가를 보다 체계적으로 파악하기 위해 실험기간에 수집된 기상인자 및 여러 화학성분의 농도들과 배출시에 검출된 수은의 농도를 비교 분석해 보았다. 표 2는 이러한 결과를 보여주는데, 대체로 과거의 연구에서 밝혀진 바와 같이 수은의 농도는 기온, 일사량, 풍속 등과 또는 상대습도와(상관성이 없을 확률이 0.001 이하인 정도의) 강한 양 또는 음의 상관관계를 형성하였다( $P < 0.001$ ). 한 가지 흥미로운 사실은 이러한 상관성이 발견될 때, 대체로 하단부에서 상단부보다 높은 상관계수가 발견된다는 점이다. 참고로 동시에

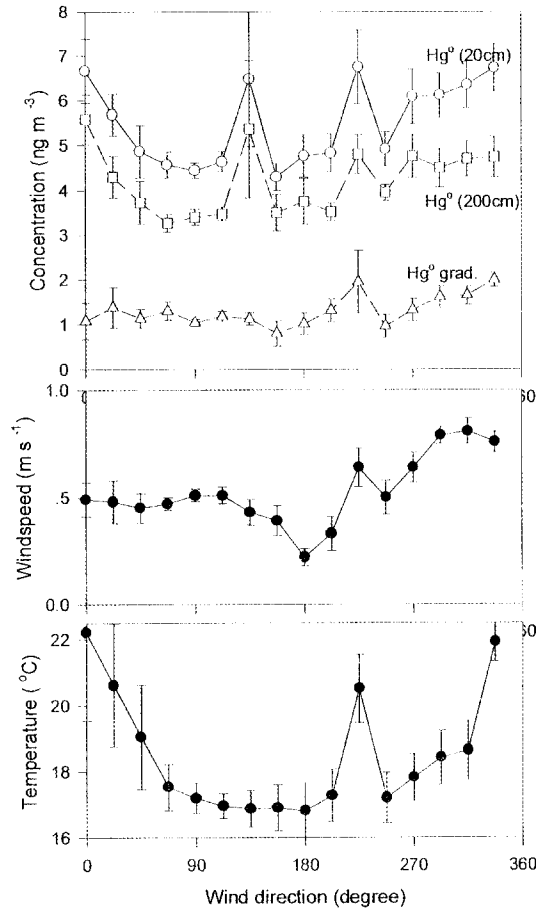


Fig. 2. The changes in Hg concentration and gradient as a function of wind direction. As a reference for those changes, windspeed and temperature data are also plotted in a similar manner.

측정된 주요 오염물질들과의 연계성을 검토한 결과, 오존과도 상하단 모두에서 상관계수가 0.6을 초과하는 높은 상관성이 발견되었다( $P < 0.001$ ). 오존과 수은의 농도가 강한 상관성을 보인 것은 두 가지 성분의 직접적인 관계이기 보다는, 모두가 기온이나 일사량 등에 민감하게 조절받는 화합물이란 관점에서 해석이 가능할 것으로 보인다. 농도와 기상인자들간에 발견된 관계들은 농도구배에 대한 분석에서도 비록 그 강도가 어느 정도 감소하는 경향은 있지만 뚜렷하게 유지된다. 그림 3에는 농도구배와 농도의 관계를 비교하였는데, r값이 상단부와는 0.23, 하단부와는 거의 3배 증가한 0.67을 보여주고 있다. 이러한 비교는 토양으로부터 직접적인 배출이 일어나지 않는 경우에도, 농도구배의 형성이 하단

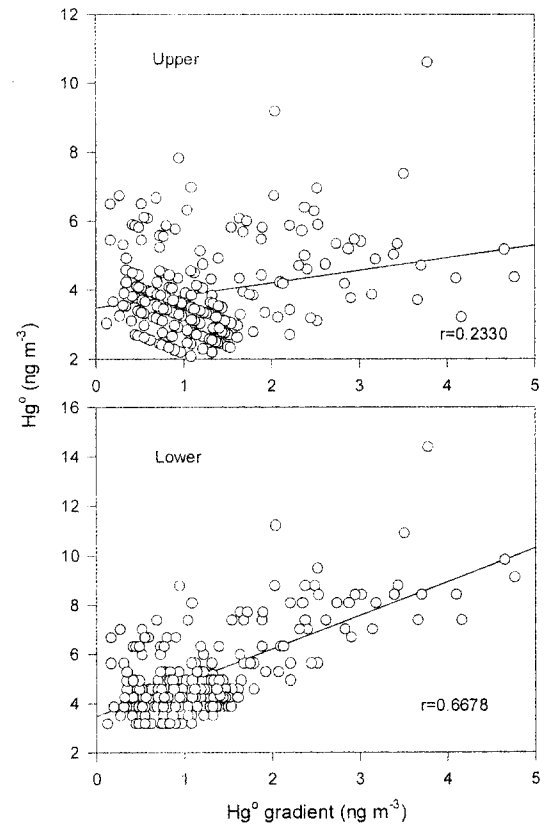


Fig. 3. Relationships between Hg gradient and Hg concentrations in both upper and lower levels of measurements. Much enhanced correlations are apparent for lower level than upper level.

Table 2. Results of correlation analyses between Hg-related parameters and other important meteorological and chemical ones measured from Yang-Jae, Seoul, Korea during Sept. 1997.(1)

Co. coef.	Hg <sup>o</sup> (low)	Hg <sup>o</sup> (up)	Hg <sup>o</sup> grad.	%Grad.	Windsp.	Temp.	RH	UV	NO	NO <sub>2</sub>	NOx	O <sub>3</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	NMHC	THC	SO <sub>2</sub>	PM10
Hg <sup>o</sup> (low)	(231)*	0.8795	0.6678	0.1593	0.4797	0.6655	-0.5775	0.5946	-0.2175	-0.2377	-0.2405	0.6440	-0.3172	-0.1740	-0.2458	-0.2142	0.2002	0.0153
Hg <sup>o</sup> (up)		(231)	0.2331	-0.3102	0.3629	0.6208	-0.4930	0.5694	-0.1706	-0.1165	-0.1737	0.6646	-0.2508	-0.1531	-0.1662	-0.1676	0.2460	0.1399
Hg <sup>o</sup> grad.			(231)	0.8106	0.4135	0.3899	-0.4091	0.2588	-0.1777	-0.3039	-0.2202	0.2773	-0.2558	-0.1343	-0.2674	-0.1978	0.0250	-0.1872
%Grad.			(231)	0.2251	0.0578	0.1279	-0.1602	-0.0207	-0.0996	-0.2680	-0.1441	-0.0744	-0.1497	-0.0592	-0.2010	-0.1213	-0.1385	-0.2932
Windsp.			(231)	0.1279	0.2275	0.3683	-0.2463	0.2275	-0.2779	-0.1066	-0.2662	0.3215	-0.2708	-0.0612	-0.2515	-0.1422	-0.0242	-0.0424
Temp.			(231)	-0.4814	0.3683	0.5678	-0.4814	0.3683	-0.4529	-0.4028	-0.4813	0.5330	-0.5471	-0.5072	-0.5451	-0.5512	-0.2466	-0.2661
RH			(232)	0.5678	0.3360	0.4547	0.3884	0.4547	0.3884	-0.3003	-0.3716	0.7357	-0.4569	-0.3395	-0.2854	-0.3360	0.0368	-0.1803
UV			(121)	0.3360	0.4547	0.3884	0.4547	0.3884	0.4547	0.3884	-0.6546	0.4923	0.2544	0.3809	0.3217	-0.0121	0.2935	
NO			(230)	-0.3826	-0.3763	0.5718	-0.4047	-0.3094	-0.3952	-0.3762	-0.0261	-0.0975	0.9842	0.8389	0.5539	0.5675	0.6003	
NO <sub>2</sub>			(230)	0.9842	0.8389	0.5539	0.6110	0.5059	0.5069	0.6003	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	
NOx			(230)	-0.5642	0.6508	0.3939	0.6110	0.5059	0.5069	0.6003	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	
O <sub>3</sub>			(229)	0.9355	0.7368	0.8828	0.8383	0.5891	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	0.6219	
CO			(232)	-0.4996	-0.5476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	-0.1476	
CH <sub>4</sub>			(165)	0.9160	0.8944	0.5069	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	0.6109	
NMHC			(165)	0.9662	0.4934	0.5190	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	
THC			(229)	0.5310	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	0.6559	
SO <sub>2</sub>			(231)	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	
PM10			(231)	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	0.6046	

(1) Correlation analysis was conducted using only those data measured as emission (CHg<sup>o</sup> (20 cm) > CHg<sup>o</sup>(200 cm)).

\* denotes the number of observations.

부, 즉 토양상층대기의 농도에 민감하게 영향을 받을 수 있다는 점을 시사한다. 마찬가지로 Lindberg *et al.* (1995)의 오염토양에 대한 결과를 비교하면 하단부에서  $r$ 은 0.92 (N=26), 상단부에서는 이보다 감소한 0.75 (N=26)가 나타났다. 반면에 Kim *et al.* (1995)이 낮은 농도수준에도 불구하고, 직접적인 토양배출이 중요한 요인으로 간주되는 Tennessee의 청정지역에서 측정된 자료들로부터는 이러한 상관성을 발견하기가 어려웠다. Kim *et al.*의 자료를 분석하면, 하단부와 상단부에서 수은농도와 농도구배간에 각각 0.28과 -0.03의 상관계수를 발견하였다 (N=33). 이러한 비교분석은 토양이 직접적인 배출원으로서의 역할을 할 수 있는가의 여부보다는, 토양표면에 인접한 대기에서 발견되는 농도의 크기가 수은의 농도구배를 결정짓는데 보다 더 중요한 역할을 할 수 있다는 점을 시사한다.

#### 4.4 수은의 건식침적과 관련한 특성

토양환경은 대체로 수은을 배출하는 생성원의 역할이 강하다 (Kim *et al.*, 1997). Kim *et al.* (1995)의 연구는 청정지역에서도 배출이 침적보다 훨씬 빈번하게 일어난다는 것을 뚜렷하게 확인시켜 주었다. 오염토양지역의 교환율을 측정된 Lindberg *et al.* (1995)의 결과나 본 연구의 결과는 토양오염이 심각한 지점에서는 압도적으로 배출이 우세하게 일어난다는 사실을 입증하고 있다. 그런데 Lindberg *et al.* (1995)과 본 연구의 가장 큰 차이 중 하나는, 전자에 건조침적이 100% 배제된 반면, 후자에는 비록 드물지만 전체 236회 측정 중 건조침적이 5회나 목격되었다는 점이다.

이러한 현상의 원인을 추정하는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 건조침적이 실제로 발생한 시점을 보면, 실험의 시작과 동시에 9월 19일 13시에 최초로 목격된 이후, 당일 23시에 2회, 그리고 9월 24일 하루 동안 3회(13, 15, 17시)에 걸쳐 총 5회 발견되었다. 표 1에 제시된 결과를 보면, 하단부에서 평균 8.56 ng/m<sup>3</sup>인데 반해, 상단부에서는 그보다 1 ng/m<sup>3</sup> 정도가 높은 농도가 나타났다. 이 때의 기상 조건을 배출시와 비교하면, 기온은 약 10%, 풍속은 약 57% 높게 나왔다. 자료수가 충분하지 않아, 이들 자료로부터 통계적인 의미를 해석하기는 어렵지만, 이런 결과는 고온강풍의 조건에서 건조침적이 촉진

되었으리라는 점을 추정케 한다.

#### 4.5 토양-대기간 수은의 교환율(flux)에 대한 추정

대기 중에 존재하는 수은의 농도를 단순히 측정하는 것과 달리 농도구배를 측정하는 것은 교환율의 계산에 연계할 수 있다는 잇점이 있다. 미기상학적인 기법을 직접적으로 응용할 경우, 양대 고도에서(본 연구의 경우, 20과 200 cm) 수은의 농도와 미기상학적 인자들을 동시에 측정하고, 이들로부터 수은의 농도구배와 교환계수(transfer coefficient: K)를 추정할 수 있다 (Meyers *et al.*, 1996). 따라서 교환계수와 농도구배를 곱하므로써 실제 대기-토양간의 교환율 또는 flux를 곧바로 계산할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 동시에 미기상학적인 인자를 측정하지 않은 이유로 인해, 교환계수를 직접적으로 계산하는 것이 불가능하다. (참고로 현재 수은의 농도구배와 미기상학적 인자를 동시에 측정할 수 있는 시스템을 개발 중이다. 그렇지만 본 연구에서 측정된 농도구배로 수은의 개략적인 교환율을 추정하는 것도 의미가 있을 것으로 사료된다. 교환계수가 대체로 풍속과 같은 기상인자에 영향받으므로, 본 연구와 유사한 Kim *et al.* (1995), Lindberg *et al.* (1995, 1998)의 자료를 이용해서 변형된 교환계수  $K' (=K \cdot \Delta z)$ 와 풍속간의 상대적인 관계를 유추하면, 두 인자간에는  $K' (m/s) = 0.015WS (m/s) + 0.012$  ( $r = 0.57$ ,  $N = 59$ ,  $P < 1.9 \times 10^{-6}$ )의 관계가 성립된다. 이를 이용하여 본 연구에서 구한 농도구배를 교환율로 전환하면 배출시에는 시간당 평방미터 면적에서 약  $103 \pm 80$ , 건조침적시에는  $-92 \pm 128$  ng/m<sup>2</sup>/hr의 침적율이 추정되었다 (표 1). 이러한 결과는 과거 Lindberg *et al.* (1995)이 조사한 오염토양의 배출량보다 약 2배 이상으로 크다. 본 연구지역에서 이렇게 높은 교환율이 나타나는 주요한 요인은 (1) 일단 강한 농도구배가 형성된다는 사실, (2) 추정방식과 관련된 오차의 소지 등에 의한 결과로 볼 수 있을 듯 하다. 보다 정밀한 측정방식으로 신뢰성이 높은 K값을 구하고, 이를 이용해서 보다 정확하게 교환율을 계산하는 노력이 현재 진행 중이다. 그런데 이와 같이 간단한 방식으로 추정된 결과에서 보듯이, 서울시 주택지역의 토양에서 배출되는 수은의 교환율이 수은으로 오염된 지역의 연구결과보다 크게



나타난다는 사실은 대단히 충격적이다. 쓰레기 소각장이 위치한 목동 등지에서 수십 ng/m<sup>3</sup>를 초과하는 고농도의 수은이 검출된 바 있는데 (Sohn *et al.*, 1995), 본 연구의 결과는 향후 국내에서도 (1) 발전 시설이나 쓰레기 소각장과 같은 대규모 오염원을 통한 수은의 대기배출, (2) 건식 및 습윤침적을 통한 주변지역의 토양오염, (3) 오염토양으로부터 대기로의 재배출과 같은 순환적인 현상이 일어난다는 점을 감안하여, 이러한 문제에 대한 대책의 수립이 시급하게 다루어져야 할 것으로 보인다.

### 감사의 글

본 연구에 소요된 경비의 일부는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 지원으로 소요되었음을 밝힌다. Contribution No. 98-0604 for the Institute of Environmental Science, Sang Ji University.

### 참 고 문 헌

- Fitzgerald, W.F. (1989) Atmospheric and oceanic cycling of mercury. In Chemical Oceanography, Vol. 10, Academic Press, London.
- Fitzgerald, W.F. and Gill, G.A. (1979) Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to the atmospheric analysis. *Anal. Chem.* 51, 1714-1720.
- Kim, K.-H. and Lindberg, S.E. (1994) High-precision measurements of mercury vapor in air: Design of a six-port-manifold mass flow controller system and evaluation of mass flow errors at atmospheric pressure. *Journal of Geophysical Research* 99, 5379-5384.
- Kim, K.-H. and Lindberg, S.E. (1995) Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 1059-1068.
- 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., Lindberg, S.E. and Meyers, T.P. (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(5), 895-908.
- Meyers, T.P., Hall, M., Lindberg, S.E. and Kim, K.-H. (1996) Use of the MBR technique to measure fluxes of trace species. *Atmospheric Environment* 30(19), 3321-3329.
- Sohn, D.-H., Shin, J.E., Jung, S.Y., and Jung, W.T. (1995) Mercury concentration in urban and rural atmospheres of Korea. *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.* 11E, 55-62.
- Xiao, Z.F., Munthe, J., Schroeder, W.H. and Lindqvist, O. (1991) Vertical fluxes of mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B, 267-279.