

## 대기 중 수은의 일주기 농도분포와 소멸작용의 관계에 대한 고찰

### Diurnal Variabilities of Atmospheric Mercury Distribution and Its Relationship with Sink Mechanism

김민영 · 김기현<sup>1)</sup>

서울시 보건환경연구원, <sup>1)</sup>세종대학교 지구과학과/세종연구원

(1999년 10월 29일 접수, 1999년 12월 22일 채택)

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

Seoul Metropolitan Institute of Environment & Health, Seoul, Korea

<sup>1)</sup>Department of Earth Sciences, Sejong University/Sejong Institution, Seoul, Korea

(Received 29 October 1999; accepted 22 December 1999)

#### Abstract

The concentrations of atmospheric mercury (Hg) and relevant environmental parameters that include both meteorological and criteria pollutant data were determined at hourly intervals during two field campaigns covering the periods of September 1997 and May/June 1998. The mean concentrations of Hg for the two study periods were computed as 3.94 and 3.43 ng m<sup>-3</sup>, respectively. Through a separation of these data into both daytime and nighttime periods, we further analyzed diurnal variation patterns for Hg between two different seasons. Using our Hg data sets, we were able to recognize two contrasting diurnal variation patterns of Hg between two different seasons that can be characterized as: (1) the occurrences of peak Hg concentration during daytime (fall) and (2) slight reductions in daytime Hg concentration relative to nighttime Hg data (summer). To study the systematic differences in diurnal patterns between two different seasons, we analyzed Hg data in terms of different statistical approaches such as correlation (and linear regression) and factor analysis. Results of these analyses consistently indicated that different mechanisms were responsible for controlling the daytime distribution patterns of Hg. The variation of boundary layer conditions between day/night periods may have been important in introducing the relative reduction in daytime Hg levels during summer. However, when the relationship between Hg and concurrently determined O<sub>3</sub> is concerned, these differences are unlikely to be an effective sink mechanism within the ranges of ozone concentrations determined concurrently during this study, regardless of season. To further provide the general account for short-term variations in Hg distribution data, we should be able to describe the various factors underlying its sink mechanism.

**Key words** : atmospheric mercury, short-term, diurnal, nocturnal, distribution, source, sink

## 1. 서 론

정도의 차이를 무시할 수 없겠지만, 대부분 오염 물질들의 환경거동은 주변 환경의 변화에 종속된다고 볼 수 있다. 대기 중에 존재하는 오염물질들 중에서도 수은과 같은 증기속은 온도나 일사량과 같은 환경변수의 변화를 대단히 민감하게 반영하는 것으로 잘 알려져 있다 (Kim *et al.*, 1995). 토양 또는 해수와 같은 지표면은 대기 중에서 발견되는 수은의 생성원으로 작용하는데, 온도나 일사량 등의 증기는 지표면으로부터의 배출을 촉진하여, 고농도의 수은이 발견되는데 직접적인 영향력을 행사하는 것으로 알려져 있다 (Kim and Kim, 1999a, b). 이와 같은 수은의 환경유동특성 (environmental mobilization)은 높은 증기압 (high vapor pressure)과 강한 휘발성 (high volatility)으로 대표되는 수은의 물리화학적 특성 등에 의해 조절되는 것으로 알려지고 있다 (Kim *et al.*, 1997).

공기 중에서 발견되는 수은의 절대량은 증기의 형태를 취하고 있다. 따라서 입자상의 형태로 존재하는 여타 미량성분과 달리 시료의 채취와 분석이 간편하고 용이하다 여기에 덧붙여, 검출방식의 향상으로 인해 pg 수준의 극미량을 높은 정밀도나 정확도에서 검출하는 것이 가능하다. 분석과 관련된 여러 가지 장점들은 수은의 환경거동을 수집본 또는 시간단위로 (짧은 주기를 두고) 관측하는 것을 가능하게 하였다.

수은의 대기화학적 특성을 규명하기 위한 목적으로 이미 많은 과학자들은 다양한 관점에서 수은의 환경유동특성을 연구하여왔다. 본 연구에서는 두 차례에 걸쳐 (1997년 가을과 1998년 여름철에) 집중적으로 관측한 수은의 농도자료를 이용하여 수은의 계절별 일주기 분포특성을 정의하고, 이들 자료로부터 수은의 농도를 조절하는 여러 가지 지화학적 요인들을 해석하고 분석하였다.

## 2. 연구 방법

본 연구에서는 서울시 서초구 양재동에 소재한 서울시보건환경연구원 건물의 청사 뜰앞에 이동형 텐트를 설치하고 1차 - 97년 가을기간 (9/19 ~ 29일:

총 11일간)과 2차 - 98년 여름기간 (5/27 ~ 6/18일: 총 23일간) 동안 2차례에 걸쳐 한시간 단위간격으로 수은 및 관련변수의 측정을 24시간 연속으로 실시하였다. 본 연구의 수행에 있어 최초의 측정목표는 (1) 두 개의 고도 (20 및 200 cm)에서 동시간대에 수은의 농도를 측정하고, (2) 이러한 동시측정자료를 이용하여 수은의 농도구배를 산출하며, (3) 최종적으로 이들 자료를 동시에 측정된 대기상학적 인자와 연계시킴으로서 수은의 배출량 규모를 산정하는데 활용하기 위한 것이었다. 실제 이러한 관점에서 해석한 연구결과는 이미 관련 학술지를 통해 발표된 바 있다 (e.g., Kim과 Kim, 1999a).

본 연구에서는 측정이 시간별 및 계절별로 이루어졌다는 점을 감안하여, 상위 고도인 200 cm 높이에서 측정된 단순 농도자료를 이용하여, 수은의 계절별 분포특성 (가을과 여름철)과 일주기별 분포특성 (주간대와 야간대)으로 분류하여 각각의 기간대별 분포특성을 절대적 및 상대적 관점에서 비교하고 해석하였다. 본 논문에서는 농도변화의 경향성을 파악하기 위해, 두 개의 고도로부터 측정된 자료 중 (저고도 (20 cm) 대신), 고고도 (200 cm)만을 분석의 주대상으로 선택하였다 (이러한 선택은 다음과 같은 이유에 기초한다. 대개 토양은 수은의 강한 배출원으로 작용한다는 점을 감안할 때, 생성원의 역할이 민감한 지표면 인접고도보다는 상부를 선택하는 것이 여타 환경변수들과의 상호작용을 파악하는데 더 객관적일 것이다). 수은의 농도측정이 이루어진 지역은 주변이 공원 등으로 둘러싸여 있고, 비교적 주택 등 주거시설이 밀집한 지역이다. 그렇지만, 뚜렷하게 수은을 대량으로 배출하는 시설물 (예를 들어, 쓰레기 소각장 또는 발전시설)이 인접해 있지 않은 비교적 청정한 도심지역으로 볼 수 있다.

수은의 농도는 Nippon Instrument Co.가 제작한 순간자동측정기 Mercury Analyzer, AM-2 모델을 이용하여 매시간 간격으로 측정이 이루어졌다. AM-2는 금을 이용한 아말감방식으로 대기 중의 수은을 흡착하고, 자체적으로 이를 열탈착하여 비분산형 이중빔식 (nondispersive double beam) 비분광형 원자흡광분석기 (flameless atomic absorption method)로 농도를 검출하는 기기이다. AM-2의 시료채취유량은 1.0 l/min으로 사용하였다. 시료분석을 위한 운반기체는 건조한 공기를 사용하였고, 253.7 nm의 파장에

서 약 1pg대의 절대검출한계를 보여주었다. 증기형 수은의 표준시료가 존재하지 않기 때문에, 측정의 정확도를 산출하기 위한 한 방안으로 NIST SRM 1632a, 1568, 1575 등을 이용하여 분석을 시도하였다. 그 결과, 정확도는  $5.9 \pm 4\%$  (N=3)로 나타났다 (Kim과 Kim, 1999a). 그리고 시료분석의 정밀도를 산출하기 위해 1.2, 3ng대의 증기상태의 표준시료를 각각 5회씩 기기에 직접 주입하는 방식으로 반복분석하였다. 정밀도를 상대표준오차 (relative standard error (RSE)=standard error (SE) $\times$ 100/Mean)로 표시하면, 실험에 사용된 2대의 AM-2 기기는 각각 평균 0.64% (범위: 0.29~1.27%)와 0.35% (범위: 0.08~0.64%)의 오차를 지닌 것으로 확인되었다 (Kim과 Kim, 1999a).

### 3. 결 과

본 연구기간 중 관측된 수은의 농도분포와 관련 자료의 통계량이 표 1에 제시되었다. 표에 의하면 전체 기간 중 수은은  $1.42 \sim 23.20 \text{ ng m}^{-3}$ 의 범위에서 측정되었다. 자료해석의 편의상 전체적인 농도분포경향으로부터 상당히 왜곡된  $10 \text{ ng m}^{-3}$  이상의 자료는 이상치 (outlier: OL)로 간주하여 자료해석 시에 제외하였다 (총 745개의 수은 측정자료 중 OL은 5회 발견되었는데, 가을 기간 중 3회 그리고 여름 기간 중 2회로 나타났다). OL을 제외하면 전체자료는  $1.42 \sim 9.16 \text{ ng m}^{-3}$ 의 범위에 종속되고, 평균은  $3.59 \pm 1.36 \text{ ng m}^{-3}$  (평균 $\pm$ 표준편차)로 나타났다.

본 연구기간동안에 측정된 수은의 농도분포를 체계적으로 설명하기 위해, 기상인자 또는 기준성 오염물질들의 자료를 확보하였다. 이를 위해, 연구지역에서 가장 인접한 기준성 오염물질 측정망인 반포지점에서 측정한 자료를 활용하였다. 전체 연구기간 중 측정된 주요 기준성 오염물질의 농도는 다음과 같이 측정되었다.  $\text{SO}_2$ 는  $5.83 \pm 2.2 \text{ ppb}$  (2~14; N=758),  $\text{NO}$ 는  $30.9 \pm 37.8 \text{ ppb}$  (1~261; N=761),  $\text{NO}_2$ 는  $69.7 \pm 17.4 \text{ ppb}$  (5~105; 761),  $\text{O}_3$ 는  $20.8 \pm 21.2 \text{ ppb}$  (0~114; N=760). 참고로 전체 연구기간 중 바람은 동풍과 남동풍이 주를 이루었다. 기타 계절별 기상조건은 표 1에 제시된 바와 같다.

## 4. 토 론

### 4.1 계절별 관측치의 분포특성

전체 측정이 가을(97/9)과 여름(98/5~6)에 집중되었다는 점을 감안하여, 모든 측정항목별로 표 1에 제시된 바와 같이 계절별 통계량을 산출하였다. 수은의 경우, 가을과 여름철을 비교하면, 가을기간의 평균농도가  $3.94 \pm 1.22$  (N=233)로 여름철의  $3.43 \pm 1.35 \text{ ng m}^{-3}$  (N=507) 보다 약 15% 높은 농도를 보였다. 각 계절에 대한 시간별 농도분포의 변화경향이 그림 1에 제시되었다. 수은의 농도분포자료를 취합해 보면 어느 정도 특이한 사실을 감지할 수 있다. 일반적으로 수은의 배출량이 온도에 지수함수적으

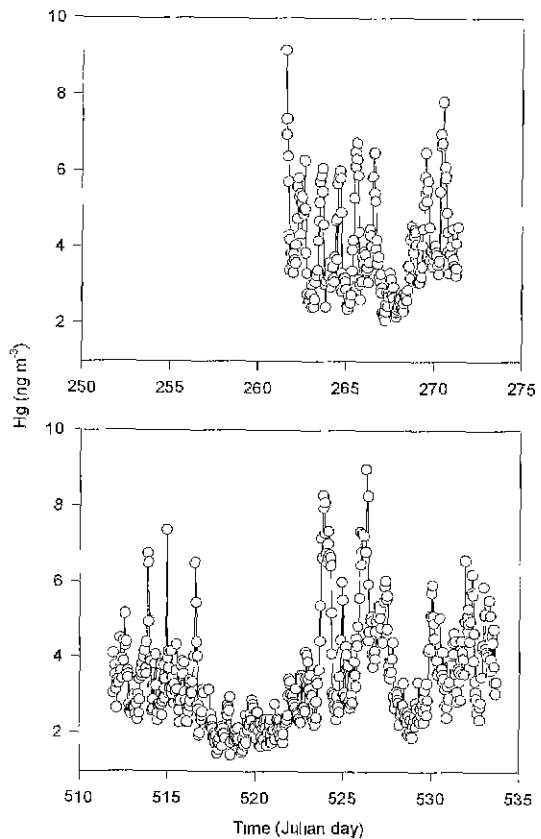


Fig. 1. Temporal patterns of atmospheric mercury measured from Yang Jae during Sept. 1997 (upper) and June 1998 (lower). Julian day 261 and 511 are Sept. 19, 1997 and May 27, 1998, respectively.

Table 1. A statistical summary of the concentrations of Hg and the relevant environmental parameters measured during fall 1997 and summer 1998.

	Hg ng m <sup>-3</sup>	Hg ng m <sup>-3</sup>	WS m s <sup>-1</sup>	Temp °C	RH %	UV MJ m <sup>-2</sup>	SO <sub>2</sub> ppb	NO ppb	NO <sub>2</sub> ppb	NOx ppb	O <sub>3</sub> ppb	CO ppm	CH <sub>4</sub> ppm	NMHC ppm	THC ppm	PM <sub>10</sub> µg m <sup>-3</sup>	
<b>All</b>																	
Mean	3.67	3.59	0.50	19.2	66.2	36.9	5.83	30.9	38.9	69.7	20.8	0.80	2.36	0.29	2.65	44.0	
SE	0.06	0.05	0.01	0.16	0.81	1.76	0.08	1.37	0.63	1.70	0.77	0.03	0.02	0.01	0.02	1.01	
Median	3.33	3.31	0.41	18.30	66	27	5.00	15.0	36.0	55.0	14.0	0.70	2.23	0.21	2.48	38	
Min	1.42	1.42	0.02	10.50	21	1	2.00	1.00	5.00	6.00	0.00	0.10	1.84	0.02	1.94	1	
Max	23.2	9.16	1.95	31.2	100	280	14.0	261	105	301	114	2.30	5.35	1.22	5.79	188	
N	745	740	753	753	753	449	758	761	761	761	760	237	691	691	691	751	
CI(90.0%)	0.10	0.08	0.02	0.26	1.33	2.89	0.14	2.26	1.04	2.79	1.26	0.05	0.03	0.01	0.04	1.66	
<b>Fall</b>																	
Mean	4.06	3.94	0.55	18.0	56.6	30.3	4.410	51.4	34.5	85.9	8.66	0.80	2.48	0.59	3.07	30.6	
SE	0.11	0.08	0.02	0.21	1.29	2.06	0.087	3.19	0.74	3.62	0.63	0.03	0.02	0.02	0.04	0.89	
Median	3.63	3.61	0.53	17.50	54	24	4.000	34.00	34.00	70.00	4.00	0.70	2.37	0.55	2.92	28.00	
Min	2.07	2.07	0.04	12.80	22	1	2.000	2.00	14.00	20.00	0.00	0.10	2.12	0.35	2.56	1.00	
Max	15.1	9.16	1.5	25.5	95	84	11.0	261	67	301	45	2.30	3.81	1.22	4.61	90	
N	236	233	237	237	237	123	234	235	235	235	234	237	170	170	170	236	
CI(90.0%)	0.18	0.14	0.03	0.35	2.13	3.42	0.14	5.27	1.21	5.98	1.04	0.05	0.04	0.03	0.06	1.46	
<b>Summer</b>																	
Mean	3.48	3.43	0.48	19.7	70.6	39.5	6.46	21.7	40.8	62.4	26.2	-	2.32	0.20	2.52	50.2	
SE	0.07	0.06	0.02	0.21	0.96	2.28	0.11	1.19	0.84	1.76	0.98	-	0.03	0.00	0.03	1.33	
Median	3.05	3.05	0.36	18.75	75.10	29.5	6.00	11.00	38.00	52.00	21.00	-	2.11	0.18	2.3	47.00	
Min	1.42	1.42	0.02	10.50	21.00	1	3.00	1.00	5.00	6.00	1.00	-	1.84	0.02	1.94	3.00	
Max	23.2	8.98	1.95	31.20	100	280	14.0	155	105	232	114	-	5.35	1.18	5.79	188	
N	509	507	516	516	516	326	524	526	526	526	526	-	521	521	521	515	
CI(90.0%)	0.12	0.10	0.03	0.34	1.59	3.75	0.17	1.95	1.39	2.89	1.62	-	0.04	0.01	0.05	2.19	

\* 1 µg data before excluding outlying datapoints.

로 반응하기 때문에(Kim *et al.*, 1995), 과거에 행해진 여러 연구결과들은 본 연구의 결과와 달리 기온이 높을 때가 낮을 때 보다 고농도의 수은이 검출된다는 사실을 일관성있게 보여 주었다(Kim과 Kim, 1999a; Kim *et al.*, 1995).

수은의 계절적 농도경향성과는 달리, 여타 변수들은 계절의 변화에 따른 평균치들의 경향성이 대개 예상과 일치하는 방향으로 드러났다 특히 기온이나 상대습도 등과 같은 일반적인 기상변수들의 경우, 이러한 경향성이 뚜렷하다. 97년 가을철 연구기간 중에는 기온이  $18.0 \pm 3.2^\circ\text{C}$  (12.8~25.5; N=237), RH는  $56.6 \pm 19.8\%$  (22~95; N=237), 시간당 평균풍속이  $0.55 \pm 0.28 \text{ m/s}$  (범위: 0.04~1.50; N=237) 를 기록하였다. 98년 여름철 연구기간 중에 관측된 기온은  $19.7 \pm 4.77^\circ\text{C}$  (10.5~31.2; N=516), RH는  $70.6 \pm 21.8\%$  (21~100; N=516), 시간당 평균풍속은  $0.48 \pm 0.45 \text{ m/s}$  (범위: 0.02~1.95; N=516) 를 기록하였다. 이와 유사하게, 대부분의 기준성 오염물질들도 가을과 여름에 뚜렷한 계절별 경향성을 보여 주었다. 특히  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$  등은 가을철보다 여름철에 뚜렷하게 높은 농도를 유지하는 것으로 보였다.

#### 4. 2 계절별 일주기 농도변화의 특성

수은의 계절별 농도변화경향을 보다 세밀하게 분석하기 위해, 각각의 계절별 자료에 대해 하루를 기준으로 한 일주기 분포의 특성을 주간대와 야간대로 분리하여 비교하였다 이를 위해 매 측정일의 0시를 시발점으로 24개씩 측정된 시간당 측정자료를 일조량 0을 기준으로 (0일 때 야간으로). 낮과 밤으로 분류하였다. 이를 토대로 각 계절에 대한 주야간대의 평균치를 산출하였다. 그 결과에 따르면, 가을철 낮 시간대 수은의 평균농도가  $4.57 \text{ ng m}^{-3}$ 로 야간대의 평균인  $3.25 \text{ ng m}^{-3}$  보다 40% 정도 크게 나타났다 그런데 여름철 주야간대의 비교에서는 특이하게도 비정상적인 분포특성이 발견되었다. 구체적으로 주간대의  $3.29 \text{ ng m}^{-3}$ 에 비해 야간대에는  $3.65 \text{ ng m}^{-3}$ 로 주간대가 약 10% 정도 낮은 결과가 확인되었다. 그렇지만 두 계절의 야간대 농도들을 비교하면, 여름철이 가을철에 비해 높은 수치로 나타난다는 점에 주목할 필요가 있다. 따라서 이와 같은 단순비교로부터 유추해 보면, 여름철 낮시간대에 나타난 낮은 농도가 대단히 예외적인 결과로 보인다.

수은농도의 비교방식과 마찬가지로 주야간의 기상자료를 비교해 보면, 상대습도를 제외한 모든 자료들이 주간대에 높은 평균치를 보여준다. 기준성 오염물질의 경우 대체로 이와 반대의 경향성을 띠는 것이 확인된다 실제로  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{10}$  등을 제외하면 대부분의 기준성 오염물질들은 야간대에 높은 농도를 보인다

주야간대로 분류된 모든 변수들로부터 평균치의 차이가 실제로 얼마만큼 신뢰할 수 있는가의 여부를 z-statistics로 평가해 보았다(표 2) 편의상 가장 엄격한 기준의 하나인 99.9%의 신뢰수준( $P < 10^{-3}$ )으로 표 2의 결과를 비교해 보면, 황, 질소산화물,  $\text{PM}_{10}$ 을 제외한 모든 변수들에서 주야간의 차이가 통계적으로도 의미가 있는 것으로 보인다. 이와는 반대로 주간대 및 야간대의 농도들 각각에 대해 가을과 여름자료의 차이가 있는지 여부를 평가할 경우, 이와는 다른 경향성이 나타났다. 낮시간대의 경우, 풍속, 자외선 등을 제외한 모든 변수에서 가을과 여름에 현저한 차이가 있는 것으로 나타났다. 반면 밤시간대의 경우, 수은, 온도,  $\text{CH}_4$  등을 제외한 모든 변수에서 가을과 여름에 현저한 차이가 있는 것으로 판명되었다(비록 낮시간대처럼 강하지는 않지만, 두계절의 밤시간대 농도를 비교한 결과도 P값이 0.0015로 나타나기 때문에 어느 정도 차이가 뚜렷한 것으로 보인다).

이와 같이 분석결과를 비교해 보면, 여름철 - 그 중에서도 낮시간대에 나타나는 수은의 농도분포가 대단히 예외적인 결과로 보인다. 이러한 사실을 확인해 보는 한 가지 방편으로, 위에서 분류한 매가지 영역들에 대한 수은의 발생빈도 경향성을 비교해 보았다. 실제 각 영역대별로 자료의 수가 다르다는 점을 감안하면, 발생빈도를 상대적 관점에서 비교하는 것이 보다 더 객관적인 것으로 사료된다. 그림 2에 의하면, 가을철의 경우 밤시간대에 훨씬 고농도의 출현빈도가 높다는 사실이 확인된다 그러나 여름철의 경우에도 낮시간대에 비해 밤시간대 자료들에서 고농도 영역의 발생빈도가 더 강하게 나타난다는 사실이 확인된다. 이는 상대적으로 낮시간대에 낮은 농도의 발생빈도가 더 높다는 사실을 시사한다.

위의 결과를 보다 세밀하게 분석하는 한 가지 방편으로, 계절별로 분류된 모든 자료를 다시 시간대별로 분류하고 매시간을 대표할 수 있는 통계량을

Table 2. Results of z-statistics test to examine the significance of differences between the paired data sets.

	Hg μg m <sup>-3</sup>	WS m s <sup>-1</sup>	Temp °C	RH %	UV MJ m <sup>-2</sup>	SO <sub>2</sub> ppb	NO ppb	NO <sub>2</sub> ppb	NOx ppb	O <sub>3</sub> ppb	CO ppm	CH <sub>4</sub> ppm	NMHC ppm	THC ppm	PM <sub>10</sub> μg m <sup>-3</sup>
<b>(1) Fall-term: day vs night</b>															
Z	9.4206	7.8379	8.6829	-5.4399	0.1747	0.1747	-2.3560	-2.9260	-2.6802	9.2850	-5.5209	-6.2370	-4.4515	-5.8532	-0.5632
P	0.00E+00	4.66E-15	0.00E+00	5.34E-08	0.8613	0.8613	0.0185	0.0034	0.0074	0.00E+00	3.38E-08	4.48E-10	8.53E-06	4.84E-09	0.5733
<b>(2) Summer term: day vs night</b>															
Z	-2.7723	11.3191	13.2829	-13.5877	0.0542	0.0542	-0.9786	-2.3233	-1.7529	10.2003		-5.5506	-1.8427	-5.4292	0.5332
P	5.57E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.9568	0.9568	0.3278	0.0202	0.0796	0.00E+00		2.85E-08	0.0654	5.67E-08	0.5939
<b>(3) Daytime: fall vs summer</b>															
Z	8.9061	2.3127	-4.7015	-5.2229	-2.9933	-10.8197	5.7241	-4.7022	3.3549	-11.7673		5.5302	21.8454	12.6609	-9.5079
P	0.00E+00	0.0207	2.59E-06	1.76E-07	0.0028	0.00E+00	1.04E-08	2.58E-06	7.94E-04	0.00E+00		3.21E-08	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
<b>(4) Nighttime: fall vs summer</b>															
Z	-3.1835	4.4563	-1.9029	-11.4370	-10.1846	6.4991	-3.6298	4.5479	-9.9441			1.5190	16.8773	6.5409	-7.6811
P	0.0015	8.34E-06	0.0571	0.00E+00	0.00E+00	8.12E-11	2.84E-04	5.42E-06	0.00E+00			0.1288	0.00E+00	6.14E-11	1.60E-14

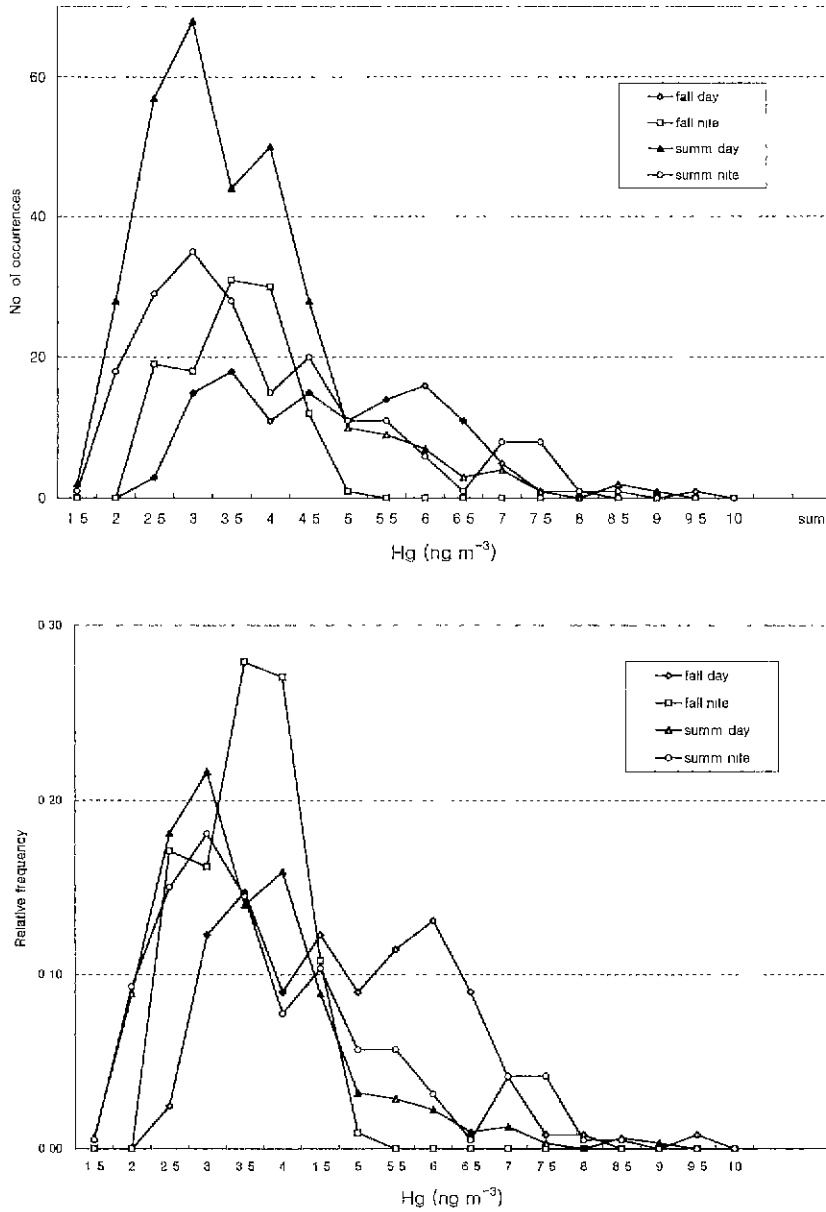


Fig. 2 Frequency plot of Hg distribution data for four data groups: fall daytime, fall nighttime, summer daytime, and summer nighttime. No. of occurrences are plotted in the upper diagram, and relative frequency plot for the same data groups is shown in the lower one.

계산하였다. 그림 3에는 수은 및 기타 관련변수들의 24시간 변화경향을 파악할 수 있는 자료가 제시되었다. 그림은 여름철에 수은의 농도가 낮게 나타나는 이유를 비교적 자세히 보여 준다. 먼저 가을철에

는 14시 전후에서 최대의 농도를 보이고, 일몰기간 동안에는 그 보다 반 정도 줄어든 농도가 나타났다. 이와 같은 결과는 온도가 수은의 발생에 중요한 역할을 한다는 기존의 연구결과와 일치하고 있다. 반

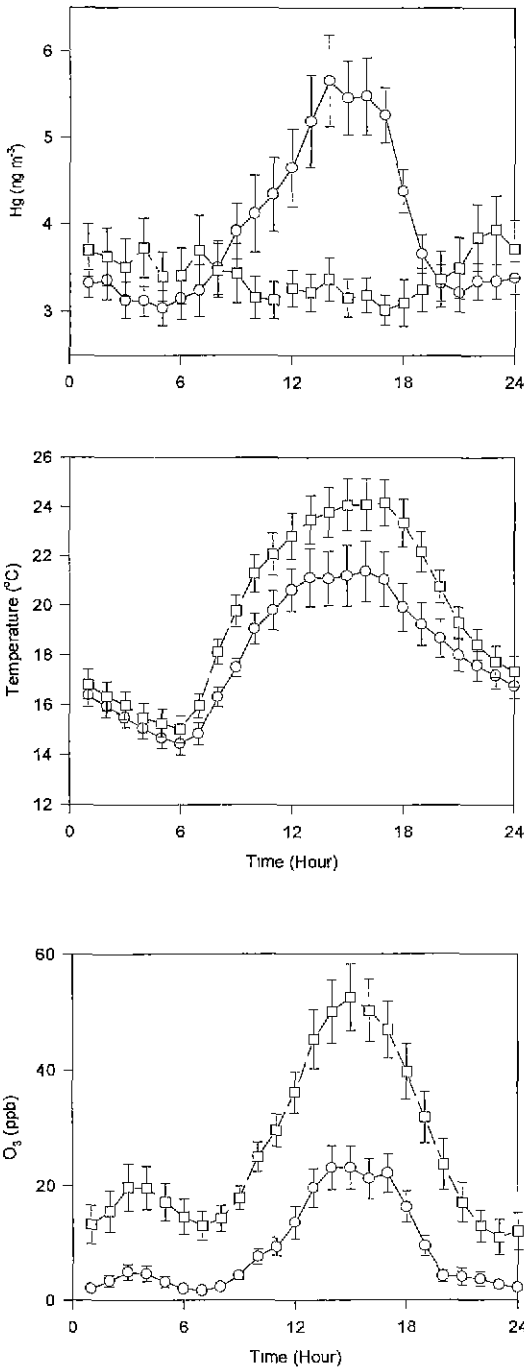


Fig. 3. Diurnal variation patterns for Hg (upper), air temperature (lower), and ozone concentration (lower). Empty circle and rectangle represent fall and summer, respectively.

면 여름철의 경우, 일상적으로 발견되는 낮시간대의 고농도 피크가 발견되지 않고 있다.

이런 현상을 해석하는 또 다른 방법의 하나로, 낮과 밤시간대의 농도비 (D/N ratio)를 일별 기준으로 산출해 보았다. 그림 4에 의하면, 이런 원리를 적용할 경우, 계절별로 복잡한 양상을 띠는 수은의 농도 분포를 어느 정도 용이하게 해석할 수 있을 것으로 보인다. 97년 가을철의 경우, 9/26, 29일을 제외하고는 모두 주간대의 농도가 야간대의 농도를 크게 초월하는 것으로 나타났다 이러한 안정적인 구조와는 반대로, 여름철의 경우 D/N ratio가 1.0을 넘기지 못하는 사례가 대단히 빈번하게 발견되었다. 실제 98년의 여름철 관측이 이루어진 총 22일 기간 중 수은의 D/N ratio가 1.0을 초과하지 못하는 경우가 전체의 77%인 17일에 달하는 것으로 나타난다. 실제

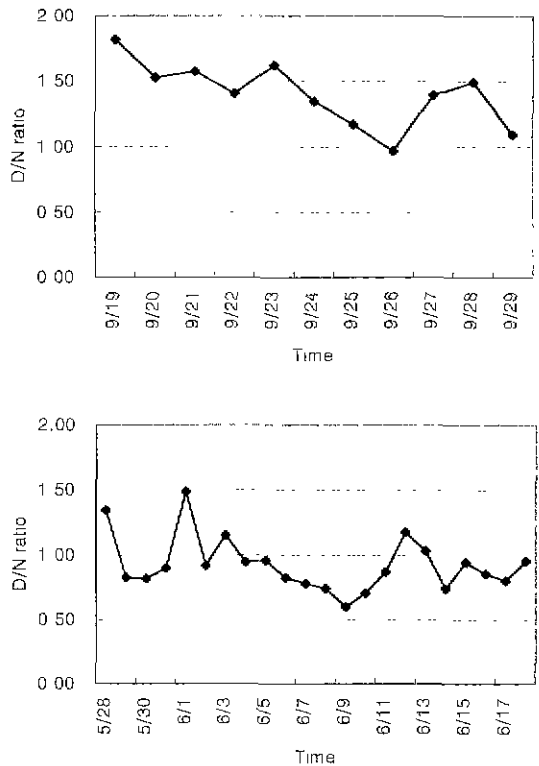


Fig. 4. Plot of day/night ratios (D/N) for the Hg concentrations. The ratios were derived on the basis of irradiance data such that no irradiance values are assigned for nighttime.



6/9일과 같은 경우, D/N ratio가 가장 낮은 0.6으로 나타나 주간대의 농도가 야간대 농도의 절반을 약간 상회할 정도로 야간대에 오히려 농도가 더 높다는 것이 확인되었다. 결과적으로 위에서 단순한 평균값을 비교하였을 때, 여름철의 평균값이 가을철보다 낮게 나타나는 점 그리고 여름철 주간대의 농도가 야간대의 농도보다 낮게 나타나는 점 등은 모두 여름철 낮시간대에 고농도의 수은이 발생하지 않는데 따른 결과로 볼 수 있을 듯 하다 아래에서는 이와 같이 특이한 여름철 주간대의 농도분포가 어떤 의미를 지니고 있는가를 다른 관점에서 해석해 보고자 한다.

### 4.3 상관분석 및 요인분석을 이용한 농도변화 특성의 고찰

수은의 농도분포특성을 설명하기 위한 간접적인 방법의 하나로, 계절 및 주야로 분류된 4개의 개별 자료군들에 대해 관측이 이루어진 모든 자료를 동원하여 상관분석을 실시하였다. CO와 같은 항목의 측정이 이루어지지 않은 여름철 또는 UV의 측정치가 없는 야간대 등에 비해(예를 들어, 여름철 야간대), 가을철 주간대에 강한 상관성의 빈도가 가장 높게 나타났다. 4개 그룹의 결과를 비교해 보면, 수은과 다른 변수들과의 관계로부터 크게 두 가지의 경향성을 도출하는 것이 가능하다. 우선 가을철 주간대와 같이 수은이 온도, 습도, 일사량 등의 기상변수 및 오존과 강한 상관성을 보이는 경우를 들 수 있다. 그리고 가을철과 겨울철의 야간대, 여름철의 주간대 등에서는 수은이 온도나 일사량 등과 강한 상관성을 띠는 대신 SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, PM<sub>10</sub> 등의 기준성 오염물질(경우에 따라 질소산화물이 첨가되기도 함)들과 높은 상관성을 보이는 것이 확인된다. 이와 같은 결과는 위에서 이미 여러 차례 확인한 바와 같이 여름철 주간대의 농도분포가 특이하다는 사실을 다시 한번 보여주는 사례라고 할 수 있겠다. 그리고 또 한가지 특이한 사실은 대부분의 기준성 오염물질들 간에 계절이나 주야를 불문하고 높은 상관성이 일관성있게 발견된다는 사실이다. 오존과 같은 경우, 이런 경향성이 어느 정도 불규칙하지만, 다른 변수들과는 달리 일관성있게 음의 상관성을 유지한다는 점이 두드러지게 나타난다.

본문에서는 대기 중 수은의 농도분포를 결정짓는

요인을 분석하기 위해 계절 및 주야로 구분된 4개의 자료군에 대해 개별적으로 요인분석을 수행하였다. 각각의 자료군들에 대해, eigenvalue가 0.8을 상회하는 요인들만을 엄선하여 비교한 결과가 표 3에 제시되었다. 표의 결과는 위의 상관성분석과 어느 정도 일관성을 보여 준다. 각 자료군들에는 크게 두 가지 경향성이 나타났다 첫 번째로 가을철 주간대 자료군의 경우, variance의 57%를 설명할 수 있는 제 1요인은 S, N, C화합물 및 PM<sub>10</sub>으로 대표되는 기준성 오염물질들에 의해 주도된다 반면 수은은 온도, 습도, 오존 등과 함께 variance의 16.5%를 차지하는 제 2요인의 주성분으로 분류된다. 두 번째로 가을철 주간대를 제외한 모든 자료군(가을 및 여름철의 야간대와 여름철의 주간대)에서는 일관성있게 수은이 기준성 오염물질들과 함께 40에서 57%까지의 variance를 설명하는 제 1요인으로 분류된다. 이들 자료군에서, 우선 순위가 뒤지는 제 2, 3요인들은 수은이 빠진 상태에서 기상요인 등에 의해 좌우되는 것으로 보인다 이와 같은 비교결과는 결과적으로 여름철 주간대의 농도분포가 특이하다는 사실을 다시 한번 확인해 준다. 여름철 주간대 자료는 가을철 주간대와 달리 복잡한 조절요인들의 영향을 받는 것으로 보인다.

### 4.4 계절별 일주기특성의 비교 및 고찰

주간대에 나타나는 수은의 상이한 분포특성을 이해하기 위해, 수은의 소멸작용을 보다 자세히 분석할 필요가 있다. 특히 여름철 자료의 일주기 경향성 또는 가을철 낮시간대에 일관성있게 발견되는 고농도 피이크의 존재를 설명하기 위해서 수은의 소멸과 관련된 요인들을 우선적으로 고려해 보았다.

가을철 자료에서와 같이, 대개 온도가 상승하는 주간대에는 고농도의 수은이 나타나는 것과 동시에 오존의 농도도 최대치를 보인다. 이러한 점들을 동시에 감안하면 다음과 같은 추론이 가능하다. 가을철 낮시간대에는 오존의 농도가 최고를 이루지만, 수은의 농도가 그와 상관없이 최고치를 유지하는 것으로 보아, 수은의 소멸작용이 오존의 농도에 의해 제한되지 않을 것이라는 가정이 가능하다. 반면 본 측정기간동안 관측된 여름철 자료의 경우, 주간대에 수은의 피이크가 나타나지 않는데 덧붙여 오히려 야간대보다 낮은 농도를 보이고 있다. 이와 같

Table 3. Varimax rotated factor loading matrix for Hg and relevant data determined during fall 1997 and summer 1998.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
<b>1. Fall term-Daytime</b>				<b>2. Fall term-Nighttime</b>				
Hg	0.254	0.77	0.119		0.545	0.243	0.106	
Windspeed	-0.039	-0.147	0.711		-0.136	0.554	-2.07E-04	
Temperature	0.006	0.787	-0.078		-0.195	0.05	0.817	
RH	0.127	-0.759	0.216		-0.167	-0.651	-0.262	
UV	0.259	0.362	0.539					
SO <sub>2</sub>	0.76	0.446	-0.129		0.597	0.143	0.143	
NO	0.719	-0.06	-0.004		0.693	-0.032	-0.068	
NO <sub>2</sub>	0.364	-0.252	-0.1		0.01	-0.378	0.72	
NOx	0.69	-0.105	-0.026		0.639	-0.083	0.044	
O <sub>3</sub>	-0.172	0.561	0.136		0.08	0.753	-0.33	
CO	0.609	-0.278	0.051		0.606	-0.166	0.027	
CH <sub>4</sub>	0.655	0.097	-0.164		0.758	0.093	-0.231	
THC	0.692	1.29E-04	-0.097		0.618	-0.143	0.048	
NMHC	0.637	-0.131	0.007		0.745	4.86E-05	-0.128	
PM <sub>10</sub>	0.776	0.048	0.231		0.535	0.011	0.166	
% variance	0.573	0.165	0.062		0.57	0.152	0.082	
Eigenvalue	8.597	2.469	0.924		7.979	2.129	1.149	
<b>3. Summer term-Daytime</b>				<b>4. Summer term-Nighttime</b>				
Hg	0.697	0.241	-0.07	-8.92E-05	0.768	0.06	-0.003	0.008
Windspeed	-0.112	0.039	0.773	-0.078	-0.442	0.311	0.494	-0.423
Temperature	0.111	0.884	0.158	0.042	0.168	0.76	0.503	0.104
RH	0.052	-0.858	-0.1	-0.07	0.196	-0.796	0.147	0.065
UV	-0.005	0.429	0.62	-0.02				
SO <sub>2</sub>	0.623	0.451	-0.25	-0.058	0.568	0.398	-0.607	-0.008
NO	0.646	-0.437	0.145	0.127	0.758	-0.336	0.034	-0.295
NO <sub>2</sub>	0.698	0.05	-0.121	0.129	0.844	0.332	0.077	-0.234
NOx	0.767	-0.272	0.04	0.147	0.917	-0.07	0.06	-0.311
O <sub>3</sub>	-0.194	0.862	-0.014	-0.097	-0.635	0.303	-0.315	0.34
CO								
CH <sub>4</sub>	0.527	-0.071	0.121	0.447	0.767	-0.066	0.353	0.463
THC	-0.012	0.126	-0.242	0.749	0.771	-0.027	-0.348	-0.052
NMHC	0.452	-0.028	0.041	0.589	0.808	-0.066	0.291	0.429
PM <sub>10</sub>	0.752	0.34	-0.074	-0.152	0.749	0.335	-0.175	0.056
% variance	0.404	0.237	0.078	0.059	0.469	0.147	0.105	0.073
Eigenvalue	5.655	3.319	1.096	0.82	6.101	1.912	1.359	0.952

은 현상은, 고농도의 오존이 빈번하게 발생하며, 농도가 연중 최고(가을철의 약 3배)를 기록하는 여름철과 같은 상황에서는 수은의 소멸작용이 오존과 같은 산화제에 의해(오존이 제한인자로 작용) 파괴될 수 있다는 가능성을 시사한다(그러나 아래에 설명된 바와 같이, 이러한 가능성은 실제로 별 다른 의미가 없는 것으로 보인다). 앞에서 본 상관분석 또는 요인분석 등의 결과들도 이러한 가설과 어느 정도 유사성을 띠고 있다

위에서 보듯이 가을철 주간대에는 수은이 오존

을 비롯하여 기온 등과도 강한 양의 상관관계를 유지하고 있다. 이런 결과는 오존농도의 증가가 수은의 파괴에 직접적으로 기여하지 않는다는 가능성을 시사한다. 따라서 오존은 수은의 농도를 제한하지 않는 것으로 보인다. 그런데 양 계절의 야간대 결과를 보면, 수은은 거의 예외없이 오존과 역상관관계를 형성한다. 이런 관계로부터 볼 때, 밤시간대에는 오존의 감소로 인해 수은의 파괴가 둔화될 것이라는 것을 짐작할 수 있다. 따라서 밤시간대에는 오존이 어느 정도 제한인자로 작용할 수 있다는 가능성을 시

사한다. 마지막으로 위의 두 가지 경우와 달리, 여름철 주간대에는 수은과 오존간에 아무런 상관성을 발견할 수가 없다. 따라서 여름철 주간대에는 수은의 농도가 감소하는 것은 오존이 아닌 여타 산화제에 의해 영향을 받거나 아니면, 화학적 요인보다 여타 요인들에 더 많은 영향을 받을 것으로 보인다. 이미 요인분석의 결과에서도 보았듯이, 여름철 주간대에는 수은이(야간대의 경향과 유사하게) 온도로부터 거의 독립하여 기준성오염물질들과 함께 한 개의 요인을 주도하는 것으로 분류되었다.

4.5 반응기작을 통한 소멸작용의 고려

여름철과 가을철에 나타난 상이한 분포특성을 보다 세밀하게 분석하기 위해, 수은의 농도분포를 결정짓는 요인들을 보다 세밀하게 분석할 필요성이 있다 이를 위해, 대기 중에서 수은을 소멸하게 하는 여러 가지 지화학적 측면을 고려해 볼 필요가 있다. Tokos *et al.*(1998)의 연구결과에 의하면, 이론적으로 수은의 소멸은 주로 O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> 등과의 반응을 통해 가능하다고 밝히고 있다

그런데 원소형 수은(Hg)이 곧바로 침적이 가능한 Hg(II) 등으로 전환이 되려면, (반응상수와 농도 등의 관계로부터 감안할 때) O<sub>3</sub>와의 반응이 가장 결정적인 것으로 제시되고 있다(Tokos *et al.*, 1998).

이와 같은 전제하에 시간에 따른 수은의 소멸현상은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$d[Hg]/dt = k[Hg][O_3] \tag{1}$$

위 식을 풀이하면,  $[Hg] = [Hg]_0 e^{-k[O_3]t}$ 의 해가 도출된다. 그림 3에 제시된 수은, 오존, 온도자료의 시간 평균값을 이용하여, 수은의 일주기 농도를 계절별로 산출해 보았다(단 각 계절별 계산에서 수은의 초기값([Hg]<sub>0</sub>)은 0시의 평균치를 이용하였다). Tokos *et al.* (1998)에 의해 제시된 반응상수(k), 3.0 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecules<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>을 사용하였을 때 실험기간 중 발견된 오존의 농도수준에서는 수은의 일주기 농도 경향을 전혀 제한할 수 없는 것으로 나타났다. 만약 Tokos *et al.*(1998)이 제한한 최대 반응상수(5.0 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecules<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>)를 사용해 보아도, 가을철에 비해 약 3배 가까이 농도가 증가한 여름철조차 그 영향이 미미한 것으로 보인다. 따라서 여름철 자료에서와 같이 수은의 소멸이 두드러진 상황에서도,

이러한 소멸현상이 오존과 같은 산화제에 의해 제한되지 않는 것으로 보인다. 오존을 대체할 정도로 수은의 산화를 촉진할 수 있는 매개를 알 수 없는 상황에서, 여름철의 경향을 설명하기 위해서는 다른 접근방식이 필요할 것으로 보인다.

최근에 Lee *et al.*(1998)은 비교적 한적한 영국 남부지방의 Harwell에서 측정된 여름과 겨울철 자료를 이용하여 수은의 일주기 분포특성을 비교분석하였다. Lee *et al.*(1998)의 자료에 의하면, 본 연구의 여름철 자료와 유사하게 양 계절 모두 수은의 피크가 나타나는 대신 오히려 주간대에 낮은 농도가 발견되었다. 그런데 Lee *et al.*(1998)은 이러한 시간적 분포특성을 이용하여, 지표면 발생원(surface source)의 존재를 주장하고 다음과 같이 설명하였다. 대부분 야간대에는 얇은 경계면(nocturnal boundary layer)이 형성되는데, 지표면 부근의 수은은 이 경계면 아래에 갇히게 된다. 그런데 낮시간대에 활발한 열교환 작용이 일어나면, 경계면의 고도가 상승하게 되고, 궁극적으로 경계면 아래에 갇혀있던 물질의 농도가 희석될 것이다. 따라서 낮시간대에 오히려 더 낮은 농도가 발견된다는 것이다

5. 결 론

본문에서는 1997년 가을과 1998년 여름기간 중에 측정된 수은 및 관련 변수들을 계절별 및 주야간대별로 4개 집단(가을-주간, 가을-야간, 여름-주간, 여름-야간)으로 분류한 후, 통계적인 방식으로 자료들의 분포특성을 비교분석하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 일주기별로 뚜렷한 환경거동을 보여주는 수은의 분포특성이 가을과 여름이라는 계절차에 따라 다시 뚜렷한 차이를 보였다. 우선 가을철의 측정자료에서는 일반적인 예상과 같이 온도가 높은 주간대에 일관성있게 고농도의 피크가 발견되었다. 그러나 여름철 자료의 경우, 특이하게도 주간대의 농도가 거의 규칙적으로 야간대보다 낮은 수준에서 검출되었다.

이와 같이 수은의 단주기적 분포특성을 이해하기 위해 여러 가지 통계적인 분석을 실시하였다. 전체 4개 자료군에 대해 개별적으로 상관분석을 실시한 결과에 따르면, 가을철 주간대의 경우 온도와 높은 상관성을 보이는데 반해, 여름철 주간대의 경우 온도

대신 기준성 오염물질들과 높은 상관성을 보였다. 이와 마찬가지로 요인분석의 결과에 의하면, 가을철 주간대의 경우 수은은 기온 등과 함께 주요인으로 분류되었으나, 여름철 주간대에는 온도와 별 다른 관련없이 단순히 기준성오염물질들과 함께 주요인으로 분류되었다. 이들 분석결과를 종합하면, 각 계절별 농도분포의 특성을 다음과 같이 설명하는 것이 가능하다. 우선 가을철 주간대에 높은 농도가 나타나는 현상은 발생원인 지표면으로부터 배출되는 수은이 오존의 파괴작용에 재한되지 않는다는 것을 확연하게 보여준다 이와는 반대로 여름철 주간대에는 수은의 농도가 약하게나마 감소하는 것이 뚜렷하게 나타난다. 그러나 이러한 현상도 오존과 같은 산화제의 역할을 고려했을 때 (강한 일사량과 고온의 조건에도 불구하고), 오존의 역할이 중요하지 않은 것으로 보인다. 그 대신 여름철 수은의 농도분포를 설명하기 위해서는 기상학적 인자와 같은 물리적 요인의 역할이 더 중요한 것으로 사료된다. 본 연구의 결과로부터 판단할 때, 수은의 환경거동을 보다 체계적으로 설명하기 위해서는 수은의 농도에 영향을 미치는 여러 가지 요인들의 상호작용을 보다 체계적으로 설명하려는 노력이 중요할 것으로 보인다.

### 감사의 글

본 연구는 1999년 과기부 정책연구용역사업의 일부 지원으로 이루어졌습니다

### 참 고 문 헌

- 김민영, 강희곤, 박성배 (1987) 환경대기 중 수은의 분포와 농도에 관한 연구 (1). 한국환경위생학회지, 13, 9-24
- 김민영, 박상현, 박성배 (1989) 도시대기의 수은동태와 환경인자에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 5, 11-21
- Fitzgerald, W F (1995) Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) *Water, Air & Soil Pollution*, 80, 245-254
- Kim, K.-H. and M.-Y. Kim (1999a) 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 M.-Y Kim (1999b) The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury *Atmospheric Environment* (in press).
- Kim, K.-H , S E Lindberg, and T.P. Meyers (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* 29(2), 267-282.
- Lee D S , G J Dollard, and S. Pepler (1998) Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 32, 855-864.
- Slemr, F. and E Langei (1992) Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean *Nature* 355, 434-436
- Slemr (1996) Trends in atmospheric mercury concentrations over the Atlantic Ocean and at the Wank summit, and the resulting constraints on the budget of atmospheric mercury In *Global and Regional Mercury Cycles* (eds W Baeyens *et al* ) Kluwer Publishers, Netherlands
- Slemr, F. and H E Scheel (1998) Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of Wank Mountain southern Germany *Atmospheric Environment* 32, 845-853
- Tokos, J J S , B Hall, J A. Calhoun, and E M. Prestbo (1998) Homogeneous gas-phase reaction of Hg<sup>0</sup> with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>I, and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S: Implications for atmospheric Hg cycle. *Atmospheric Environment* 32, 823-827