한국대기환경학회지 제 19 권 제 2 호
J. KOSAE Vol. 19, No. 2 (2003) pp. 179~189
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

서울시 대기 중 수은농도의 장기변동 특성 1997~2002

The Long-term Variation Patterns of Atmospheric Mercury in Seoul, Korea from 1997 to 2002

김 민 영 · 김 기 현[1)]*
서울시 보건환경연구원, [1)]세종대학교 지구과학과 대기환경연구실

(2002년 11월 26일 접수, 2003년 2월 4일 채택)

Min-Young Kim and Ki-Hyun Kim[1)]*
[1)]*Seoul Metropolitan Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea*
[2)]*Department of Earth Sciences, Sejong University, Seoul, Korea*

(Received 26 November 2002, accepted 4 February 2003)

Abstract

The concentration of gaseous elemental mercury (Hg) was measured concurrently with relevant environmental parameters from Yang-Jae monitoring station in Seoul during Sept. 1997 to June 2002. Although data collection was disrupted for certain periods, the grand mean concentration of Hg for this five year period was found at 5.32± 3.53 ng m^{-3} (N = 27,170). Because of short resolution of data acquisition, we were able to examine the temporal variability of Hg at varying time scale. The diurnal variability of Hg, when investigated for each of those five years, indicated consistently the dominance of nighttime over daytime. If examined at seasonal scale, Hg level was systematically higher during winter/spring than summer/fall period. The results of this short-term variability were best explained by the combined effects of such factors as meteorological conditions (formation of inversion layer and seasonal changes) and anthropogenic source processes. However, examination of long-term variation pattern was much more complicated to explain. Thus, extension of our study is needed to diagnose the future direction in long-term trend of Hg behavior.

Key words : Temporal, Anthropogenic, Urban, Residence time, Source signatures, Mercury

1. 서 론

환경매체에 존재하는 여타 중금속 성분들에 비해, 수은은 강한 휘발성을 유지한다는 점 그리고 메틸기와 결합할 수 있는 잠재력이 강한 점 등에서 뚜렷한 구분이 이루어지기도 한다 (Schroeder and Munthe, 1998). 특히 대기 중에 존재하는 수은은 약 1년에 가까운 비교적 긴 체류시간을 유지하기 때문에 (Hall, 1995), 그 농도분포가 (일정 수준 이상의 지역적 규모에서) 비교적 강한 균질성을 띄는 것으로 잘 알려져 있다 (Kim and Kim, 2001a). 따라서 상대적으로 안정된 특성을 지니는 수은의 농도분포에 대한 비교연구는 단주기적으로 볼 때 수은과 여러

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

가지 환경인자와의 관계를 그리고 장주기적으로 볼 때 여러 가지 배출원 또는 소멸원과의 관계를 이해하는데 결정적인 단서를 제공할 수 있다.

이미 본 연구진은 수은의 시간적 농도분포 특성을 규명하기 위한 노력의 일환으로 24시간 단위의 일주기 규모로 진행되는 단주기적 농도분포특성을 여러 가지 관점에서 분석하였다(Kim and Kim, 2001b). 그리고 이보다 더 긴 시간적 관점에서 수은의 농도분포를 설명하기 위해, 서울시 양재지역으로부터 2년여 기간(1999~2000년)에 걸쳐 관측된 수은의 농도분포를 비교, 분석하였다(Kim and Kim, 2001a). 본 연구에서는 보다 더 긴 차원에서 수은의 장기적 농도분포를 규명하기 위한 노력의 일환으로, 동일한 연구대상지역에서 가장 최근 시점까지 확보한 최장 주기의 연구자료를 분석하고자 하였다. 본 연구에서는 97년 9월부터 02년 6월 기간까지 대략 58개월(또는 5년에 조금 못 미치는) 기간동안 양재지역으로부터 확보한 수은의 시간대별 농도관측자료를 여러 가지 관점에서 분석하였다. 이러한 시도는 이미 본 연구진의 연구규모를 보다 확대한다는 의미 외에도, 최근 구미지역을 중심으로 보고된 수은의 장주기적 농도분포의 특성과 보다 정밀하게 비교할 수 있는 기회를 제공한다는 점에서도 여러 가지 의미를 지닌다. 예를 들어, Blanchard *et al.* (2002)은 Canada의 Egbert와 그 외 두 개 지점에서 1997년에서 2000년까지 수은의 장주기적 분포특성을 관측하였다. Ebinghaus *et al.* (2002)도 Ireland의 Mace Head라는 지점에서 1995년 9월에서 2001년 말까지 장기관측을 수행하였다. 이러한 연구와 유사하게, Nadim *et al.* (2001)도 미국의 커네티컷 주 일대 8개의 관측점을 중심으로, 97~99년 기간동안 대기 중 수은의 농도 및 습식침적 규모를 연구하였다. 본 연구에서는 양재지역에서 5년여의 기간동안 관측된 연구결과를 분석하고, 이러한 결과를 국외지역의 분석결과와 연계하므로서, 수은에 내재된 여러 가지 주기적 특성을 분석 및 해석하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 1997년 9월 19일부터 2002년 6월 30일 기간까지 약 58여 개월의 기간에 걸쳐, 서울시 양재동 관측점을 중심으로 수은의 시간대별 농도분포를 측정하였다. 수은의 농도관측이 이루어진 양재동 지역은 남서울과 과천이 접한 지역으로서, 전형적인 주거지역의 특성을 띠고 있다. 본 연구에서는 측정이 매 시간단위로 장기간에 이루어졌다. 따라서 수은의 일주기별(24시간주기), 계절별(사계절에 대해), 연도별 경향성에 대한 비교가 동시에 가능하다. 수은의 채취/분석은 건물의 3층에서 건물 밖으로 2 m 정도 떨어진 stainless steel 지지대 내부에 Teflon 튜빙을 관입하여, 바깥쪽 외기시료를 실내에 장착된 on-line 수은 분석시스템에 주입하여 분석하는 방식으로 이루어졌다. 수은의 분석과 관련된 세부적인 내용은 이미 본 연구진의 선행연구에서 자세하게 제시한 바 있다(Kim and Kim, 1999, 2000, 2001a, b).

수은의 농도측정은 Nippon Instrument Co. (NIC, Japan)가 제작한 순간자동측정기 Mercury Analyzer, AM-2 모델을 이용하였다. AM-2 내부에는 거의 일정한 수준으로 대기시료를 흡입하여, 수은을 흡착채취하고, 흡착된 수은을 열탈착하여 검출기로 이송하는 "Au amalgamation 방식을 조합한 채취/열탈착" 시스템을 갖추고 있다. 이송된 수은은 비분산형 이중빔식(non-dispersive double beam) 반불꽃형 원자흡광분석기(flameless atomic absorption method)에 의해 최종적으로 농도의 검출이 이루어졌다. AM-2를 이용한 시료채취 유량은 1.0 l/min을 유지하였고, 시료분석을 위한 운반기체는 수은성분의 유입을 차단하는 금흡착트랩을 거쳐 기기외부의 수은이 배제된 건조한 공기를 유입하는 방식으로 사용하였다. 검출기로 유입된 수은은 253.7 nm의 파장에서 약 1 pg대의 절대검출한계를 보여주었다. 증기형 수은의 표준시료가 존재하지 않기 때문에, 측정의 정확도를 산출하기 위한 한 방편으로 NIST SRM 1632a, 1568, 1575 등을 대용하였다. 그 결과, 정확도는 3~5% 대로 나타났다(Kim and Kim, 1999). 그리고 시료분석의 정밀도를 산출하기 위해 1, 2, 3 ng대의 증기상태의 표준시료를 각각 5회씩 기기에 직접 주입하는 방식으로 반복분석하였다. 정밀도를 상대표준오차(relative standard error (RSE) = standard error (SE)* 100/Mean)로 표시하면, 실험에 사용된 AM-2 기기는 각각 평균 0.5% 대의 오차를 보이는 것으로 나타났다(Kim and Kim, 1999).

3. 결과 및 토론

3.1 전체 결과에 대한 고찰

본 연구에서 수은의 농도측정은 상시관측의 성격으로 1997년 9월부터 2002년 6월말까지 이루어졌다(전체적으로 98년 봄기간부터 99년 봄기간에 해당하는 1년여 기간동안 농도관측이 이루어지지 않은 것과 간헐적으로 매립지 또는 농경지 지역에서 수은의 플럭스를 관측하기 위해 기기가 현장에 배치된 기간을 제외하고는 지속적으로 관측이 이루어졌다.). 전체 연구기간동안 관측된 자료의 분포특성을 쉽게 설명하기 위한 한 가지 방편으로 그림 1에는 일평균 자료를 이용하여, 시간의 함수로 수은의 농도분포를 제시하였다. 표 1에는 전체 연구기간동안 관측된 모든 자료를 이용하여, 계산한 통계량을 제시하였다. 이 기간동안 관측된 27,170개의 시간별 관측자료에 대한 평균은 5.32±3.53 ng m^{-3}의 수준을 유지하였다. 이미 선행연구들에서 밝힌 바와 같이 이러한 수준의 농도는 서울시의 여타 관측점들에서 확인한 5 ng m^{-3}을 조금 상회하는 평균농도수준들과 크게 다르지 않다(Kim and Kim, 2001a). 이

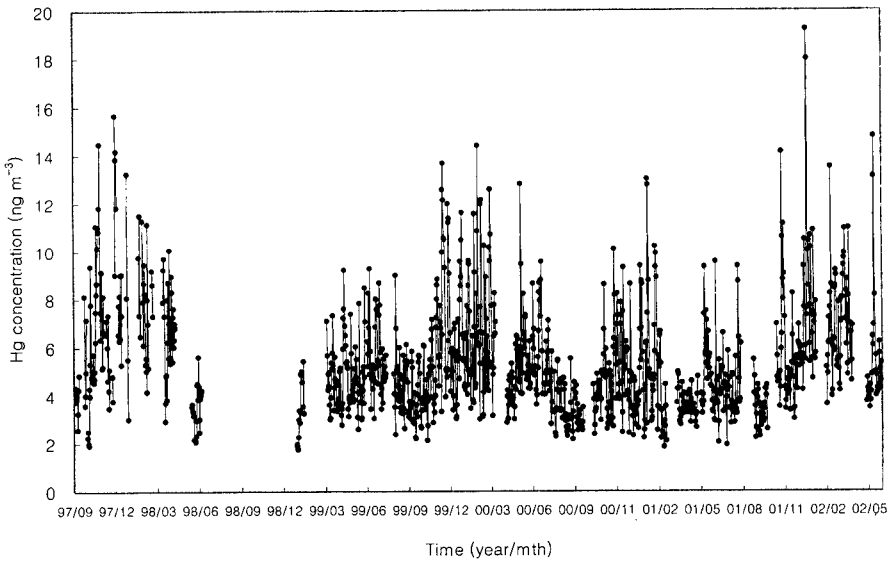

Fig. 1. A plot of day-to-day variabilities of Hg in Yang Jae district of Seoul, Korea during the whole study period between Sep. 1997 and June 2002.

Table 1. A statistical summary of Hg and relevant environmental parameters determined concurrently during this study period.

	Hg (ng m^{-3})	Temp. (°C)	UV (MJ m^{-2})	RH (%)	Wspeed (m s^{-1})	SO_2 (ppb)	NO (ppb)	NO_2 (ppb)
Mean±SD	5.32±3.53	12.8±10.2	26.0±50.7	62.2±20.0	1.37±0.86	5.62±3.31	42.9±57.6	39.9±18.1
Range	0.03~118	−25.9~35.0	0.00~656	0.00~6.70	0.00~100	1.00~36.0	1.00~570	0.00~146
N	27170	33620	32625	33363	34104	33847	32770	32770

	NO_x (ppb)	CH_4 (ppm)	NMHC (ppm)	THC (ppm)	O_3 (ppb)	CO (ppm)	PM10 (μg m^{-3})
Mean±SD	82.8±69.1	3.03±4.27	1.52±2.02	3.42±4.95	14.7±16.9	1.26±3.17	58.0±71.5
Range	2.00~678	0.00~59.0	0.00~37.8	0.00~68.0	0.00~155	0.00~47.0	1.00~2946
N	32770	30858	30848	30858	32690	32328	31301

결과는 또한 본 연구진이 선행연구의 형태로 발표한 결과(Kim and Kim, 2001a)-과거 이 지역에서 1999~2000년에 해당하는 2년여 기간동안의 관측결과를 이용하여 산출한 평균치, 5.26±3.27 ng m^{-3}

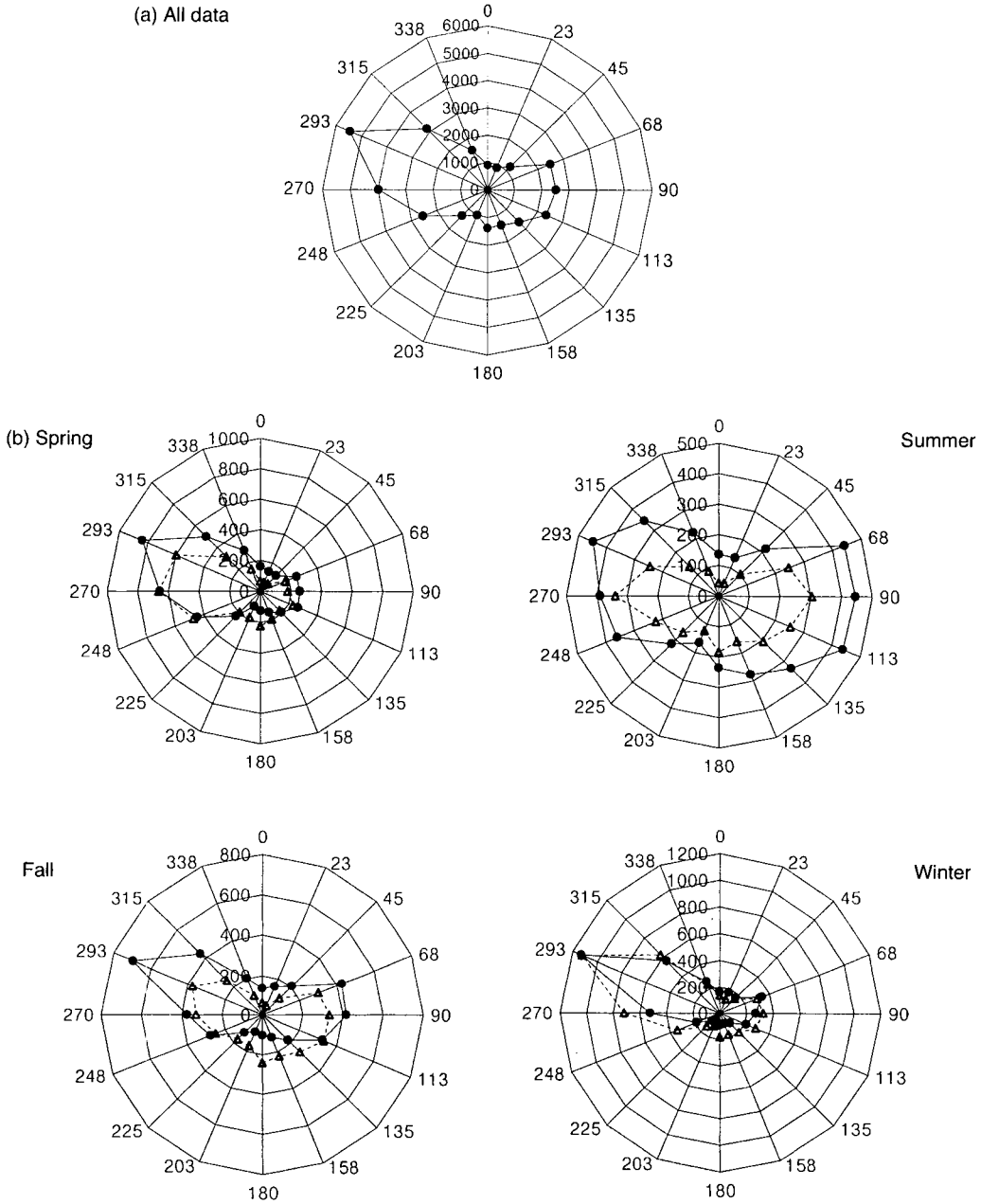

Fig. 2. Comparison of the windrose patterns of study area using frequency distribution plot. Comparisons are made by the number of wind occurrences for a given direction: (a) all data sets and (b) both seasonally/diurnally divided data groups. Straight and dotted lines for seasonal patterns represent daytime and nighttime periods, respectively.

Table 2. Comparison of annual mean values for Hg and relevant parameters.

Year	1997*	1998*	1999	2000	2001	2002*
Hg (ng m^{-3})	6.60±3.89 (1781)**	5.96±3.42 (1627)	5.09±3.01 (6851)	5.16±3.26 (7249)	4.61±3.13 (6843)	6.87±5.10 (2819)
Temp. (°C)	9.50±6.82 (2251)	9.26±8.44 (3060)	13.8±10.5 (8525)	13.7±10.3 (8410)	14.3±11.2 (7054)	10.9±9.01 (4320)
UV (MJ m^{-2})	9.75±14.8 (2133)	15.4±23.8 (2869)	30.2±53.1 (8120)	40.1±68.6 (8388)	17.1±39.8 (6795)	19.9±34.6 (4320)
RH (%)	51.0±18.2 (2253)	52.8±20.5 (3060)	64.8±18.2 (8427)	64.6±19.4 (8257)	64.1±19.3 (7046)	62.1±22.1 (4320)
Wspeed (m s^{-1})	1.61±0.95 (2253)	1.50±1.02 (3060)	1.54±0.90 (8534)	1.47±0.86 (8603)	1.07±0.68 (7334)	1.16±0.69 (4320)
SO_2 (ppb)	7.46±3.69 (2244)	7.60±3.00 (30250)	5.80±3.51 (8449)	5.44±2.96 (8607)	4.59±2.71 (7226)	5.03±3.48 (4296)
NO (ppb)	85.5±91.7 (2244)	42.8±53.9 (3066)	46.5±59.9 (8495)	37.6±49.5 (8114)	35.0±47.6 (6624)	35.7±49.6 (4227)
NO_2 (ppb)	45.7±19.5 (2244)	43.6±18.2 (3066)	42.7±19.2 (8495)	38.6±16.8 (8114)	35.3±17.0 (6624)	38.3±16.6 (4227)
NO_x (ppb)	131±107 (2244)	86.4±66.1 (3066)	89.2±72.2 (8495)	76.2±60.4 (8114)	70.3±58.3 (6624)	74.0±57.4 (4227)
CH_4 (ppm)	18.9±6.69 (1795)	2.22±0.47 (2084)	2.10±0.41 (8186)	1.91±0.26 (8068)	2.03±0.32 (6814)	2.14±0.29 (3911)
NMHC (ppm)	2.70±2.13 (1795)	1.35±1.13 (2084)	3.07±2.61 (8174)	1.45±1.53 (8068)	0.25±0.24 (6814)	0.19±0.18 (3913)
THC (ppm)	21.6±8.17 (1795)	2.35±0.53 (2084)	2.41±0.58 (8186)	2.17±0.37 (8068)	2.28±0.50 (6814)	2.33±0.42 (3911)
O_3 (ppb)	7.73±8.54 (2241)	16.1±15.2 (3066)	16.6±19.4 (8495)	17.0±18.7 (8171)	11.6±13.4 (6821)	14.1±15.4 (3896)
CO (ppm)	9.82±7.92 (2245)	0.87±0.50 (2538)	0.88±0.56 (8288)	0.52±0.44 (8462)	0.39±0.35 (6532)	0.50±0.32 (4263)
PM10 (μg m^{-3})	53.4±37.1 (2237)	53.3±32.4 (3037)	57.9±38.1 (8469)	47.8±34.3 (8426)	54.6±41.2 (4904)	88.2±167 (4228)

*Cases with limited measurement data not to represent a full-year trend.
**For each case, mean±SD and N are provided.

보다 약간 더 높게 나타난다. 결과적으로 그 기간 이후 추가적으로 분석된 농도자료가 어느 정도 평균농도의 상승효과를 가한 것으로 사료된다.

표 1에는 그 외에도 전체 연구기간동안의 환경조건 및 오염물질의 농도분포를 평가할 수 있는 조건이 요약되었다. 전체 연구기간 중 기온은 평균 12.8 °C를 유지하였고, 풍속은 1.37 m s^{-1}을 기록하였다. 그림 2에는 연구지역에 주로 영향을 미치는 배출원의 영향 등을 평가하기 위한 가장 기본적인 배경정보의 하나로, 풍향발생 빈도경향에 대하여 비교하였다. 이 결과에 의하면, 일반적으로 편서풍에 강하게 영향을 받는 한반도 지역의 구조적인 특성과 유사하게 주로 서풍계열의 발생이 가장 강하다는 것을 알 수 있다. 계절적으로 세분하면, 이런 경향은 봄과 겨울에 더욱 두드러진다. 반면 여름과 가을에는 동풍계열의 발생빈도도 무시하기 어려울 만큼 증가하는 것을 확인할 수 있다.

표 2와 3에는 전체 자료를 연도별 및 계절별로 구분한 후 정리한 결과를 제시하였다. 본 연구에서 확인되는 수은의 농도는 한반도 내부에 비교적 청정한 공기질을 유지하는 지역들 또는 최근 구미지역을 중심으로 보고된 여러 관측결과와는 상당히 뚜렷한 차이를 보인다. 한반도의 배경지역을 대표할 수 있는 여러 지역을 조사하였지만, 대부분 산악지역 등을 중심으로 단기간에 걸쳐 행해진 선행연구들에서 뚜렷한 경향성을 제시하기 어려웠다(Kim and Kim, 1996). 그 이유는 대부분의 지역에서 도심지역에서 발견되는 수준의 농도보다 같거나 크게 나타나는 경향이 강하기 때문이었다. 그런데 최근에 서해안의 강화도지역에 대한 연구에서 수은의 농도는 3.72 ng m^{-3} 수준으로 양재지역의 농도에 비해 대략 30% 정도 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다 (Kim *et al.*, 2002).

국외지역에서 발견되는 농도는 더욱더 현저한 차이를 보인다. Nadim *et al.* (2002)이 미국 커네티컷 주의 8개 지점에 대해 3년에 걸쳐 분석한 결과를 보면, 전체 평균이 2.06 ng m^{-3}를 유지하는 것을 볼 수 있다. 특히 인구가 밀집된 내륙지역에 해당하는 Waterbury에서 3.76 ng m^{-3}의 고농도를 기록한데 반해, 여타 지역에서는 이보다 거의 50% 낮은 수준의 농도로 발견되었다. 특히 산업화 및 공업화가 가장 심각하게 이루어진 지역을 대표하기 위해 설정된 Bridgeport 조차 2.1 ng m^{-3}를 기록하였다. 북반구의 배경농도를 대표할 수 있는 Ebinghaus 등 (2002)의 연구결과도, Ireland의 Mace Head 지역의 95~01년 기간의 평균농도가 1.75 ng m^{-3}를 초과하지 않는다는 것을 보여 주고 있다. 결과적으로 서울과 같은 대도시 지역에서 나타나는 농도 수준은 한반도의 비교적 청정한 지역과도 상당한 차이를 보이지만, 특히 구미지역에서 발견되는 배경농도 또는 그에 근접한 농도수준과는 대략 3배 이상의 현격한 차이를 보인다고 할 수 있다.

Table 3. Seasonal mean values of Hg and relevant parameters.

	Seasonal			
	Spring	Summer	Fall	Winter
Hg (ng m^{-3})	5.24±3.31 (7221)*	4.81±2.77 (6482)	5.06±3.14 (6382)	6.12±4.46 (7085)
Temp. (°C)	13.2±6.36 (8760)	24.7±3.81 (7713)	14.9±6.76 (7782)	0.88±4.80 (9365)
UV (MJ m^{-2})	32.4±56.2 (8725)	39.7±73.4 (7296)	21.6±35.4 (7547)	12.5±20.8 (9057)
RH (%)	56.0±21.1 (8776)	73.7±16.7 (7713)	66.3±19.3 (7514)	55.3±16.7 (9360)
Wspeed (m s^{-1})	1.45±0.91 (8779)	1.18±0.69 (7731)	1.25±0.77 (7917)	1.56±0.96 (9677)
SO_2 (ppb)	6.15±3.27 (8708)	3.61±2.23 (7669)	5.09±2.80 (7992)	7.22±3.53 (9478)
NO (ppb)	32.9±46.6 (8579)	21.6±25.5 (7697)	60.2±71.6 (7750)	56.2±65.1 (8744)
NO_2 (ppb)	42.7±18.6 (8579)	35.8±18.3 (7697)	40.9±19.3 (7750)	39.9±15.6 (8744)
NO_x (ppb)	75.6±58.2 (8579)	57.4±36.1 (7697)	101±85.2 (7750)	96.0±77.0 (8744)
CH_4 (ppm)	2.08±0.34 (8464)	2.04±0.40 (7429)	4.94±6.91 (7476)	3.16±4.66 (7489)
NMHC (ppm)	1.41±1.68 (8452)	1.45±1.72 (7429)	1.82±2.69 (7476)	1.42±1.83 (7491)
THC (ppm)	2.29±0.43 (8464)	2.27±0.51 (7429)	5.68±7.89 (7476)	3.58±5.53 (7489)
O_3 (ppb)	20.8±18.3 (8463)	20.5±21.9 (7700)	9.50±11.7 (7761)	8.41±8.51 (8766)
CO (ppm)	0.65±0.46 (8536)	0.42±0.31 (7130)	2.21±4.77 (7826)	1.69±3.79 (8836)
PM10 (μg m^{-3})	77.1±126 (7873)	51.0±36.1 (6035)	50.0±36.7 (7806)	53.2±37.0 (9587)

*Same as Table 2.

3. 2 수은의 일주기 및 계절주기적 농도분포 특성

수년간 시간대별로 수은의 농도관측 자료가 축적되었다는 점을 감안하면, 본 연구결과는 수은의 단주기적 분포경향을 다각도로 해석하는 것을 가능하게 한다. 그림 3에는 전체 관측자료 및 계절별로 구분된 자료군을 이용하여, 수은의 일주기 농도분포를 비교하였다. 그림 3a는 21시를 전후한 비교적 늦은 저녁시간대에 수은의 농도가 가장 고농도를 기록하는 것을 확연하게 구분할 수 있다. 특히 이러한 경향성의 비교를 계절별로 분리해서 보면 (그림 3b), 저녁시간대의 농도증가는 주로 겨울철 저녁기간의 상승이 주도적 역할을 하고 있음을 확인할 수 있다. 관측지점이 주거지역이란 점을 감안하면, 이러한 비교결과는 겨울철 야간대에 난방연료의 사용 등이 가장 중요한 배출원 기능을 하고 있을 것이란 사실을 짐작하게 한다. 겨울철 야간대의 고농도 발현이 어떤 특정한 기간에 두드러지게 나타나므로서 전체적인 경향을 왜곡하는지의 여부를 확인하기 위해, 그림 4에는 일주기 경향을 연도별로 (절대값과 상대값을 이용하여) 동시에 비교하였다. 이러한 비교에 의하면 관측이 이루어진 매년 거의 일관성있게 야간대의 농도가 높게 나타났다는 것을 알 수 있다.

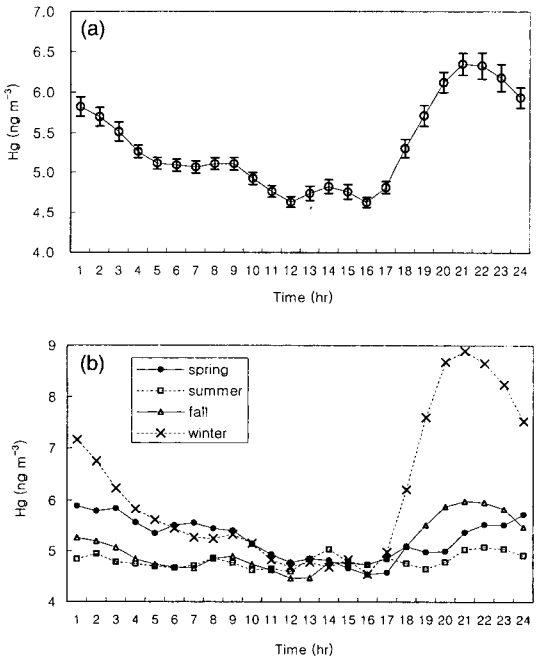

Fig. 3. Diurnal distribution patterns of Hg determined from Yang Jae during 1997 and 2002: (a) all data sets and (b) seasonally divided data sets. Error bars in the upper figure denote one standard error value.

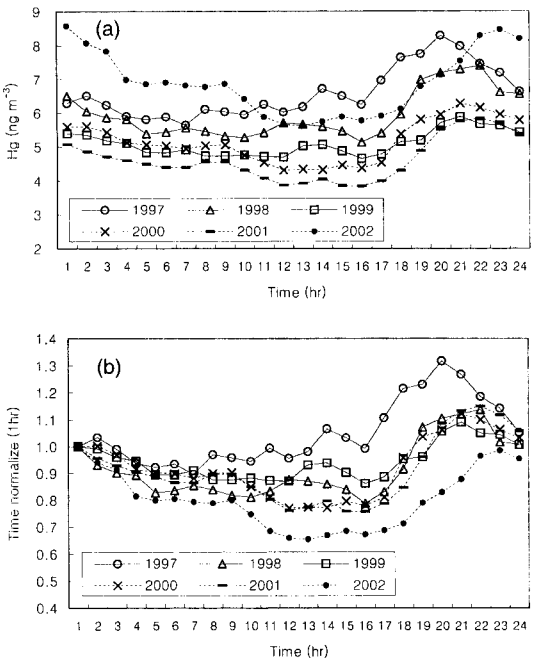

Fig. 4. Comparison of Hg diurnal variabilities between different years (a) absolute concentration values and (b) after normalizing the values by those obtained at 1 AM for each year.

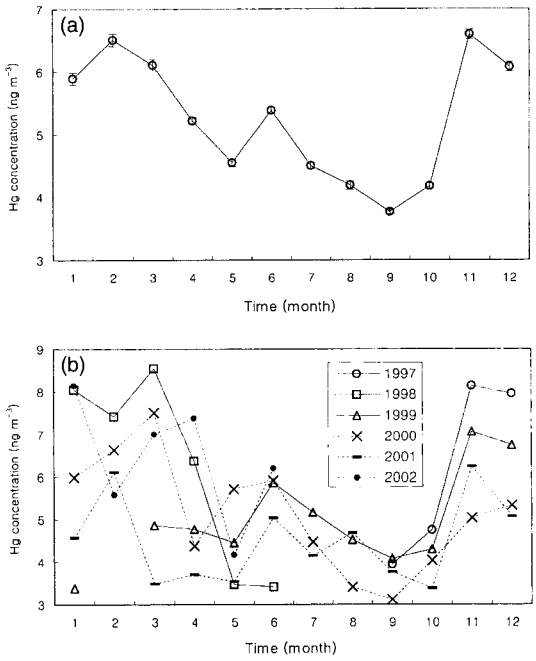

Fig. 5. Monthly distribution pattern of Hg in the study area. Comparison is made using (a) all data sets and (b) annually divided data groups.

선행연구들의 결과를 보면, 수은의 일주기분포는 주고야저형과 주저야고형이 동시에 공존할 수 있음을 시사한다. 예를 들어, 전자의 경우 본 연구대상지역을 중심으로 97년 가을철과 98년 여름철 기간의 자료를 이용한 단주기 경향의 비교결과에서와 같이, 비교적 높은 기온조건에서 수은의 배출이 활발하게 이루어지는 여건에서 발생할 가능성이 있다는 것을 보여 주었다(Kim and Kim, 2001b). 그러나 보다 현실적으로 그와 같은 특별한 경우를 제외하고는 대부분의 환경조건에서는 거의 일관성있게 후자의 경향성을 보여 주었다(Lee *et al.*, 1998). Lee *et al.*은 이러한 현상의 기본적인 메커니즘을 야간대의 역전층 형성이나 혼합고의 변화 등과 같은 단주기적 기상현상에 강하게 종속된데 따른 결과로 설명하였다. 실제 이러한 조건에서, 수은과 같이 안정된 화학성분의 농도가 야간대에 더 상승하는 또는 상대적으로 역전층의 형성이 겨울철에 더 두드러지게 나타나는 것이 용이할 것 이다. 본 연구결과에 따르면, 주저야고의 경향은 거의 매년 반복적으로 강하게 지속되었다는 것을 확인할 수 있다.

수은의 계절적 농도분포 특성을 세밀하게 분석하기 위해, 그림 5에는 전체 자료를 이용하여 월별경향성을 비교하였다. 여름과 가을에 상대적으로 낮은 농도가 일관적으로 발견되는데, 특히 가을인 9월에 가장 낮은 농도를 기록하는 것으로 나타났다. 이에 반해, 고농도의 발생은 늦은 가을인 11월부터 나타나기 시작하여, 이른 봄인 3월 시점까지 지속되는 것으로 나타난다. 월별 경향을 다시 연도별로 구분하여 비교한 그림 5b의 결과를 보면, 이와 같은 경향들이 거의 일관성있게 매년 반복된다는 사실을 확인할 수 있다. 표 3에 제시된 결과를 보면, 계절적 경향성은 단순히 평균농도의 크기에서도 겨울>봄>가을>여름과 같이 비교적 뚜렷한 구분이 가능하다. 이러한 양상은 계절적으로 변화하는 여러 가지 요인들, 예를 들어 인위적 발생원의 변화, 기상조건의 변화, 대기화학적 조건의 변화 등이 고르게 작용한 결과로 볼 수 있을 것이다. 표 4에서는, 연도별로

Table 3. Seasonal mean values of Hg and relevant parameters.

	Seasonal			
	Spring	Summer	Fall	Winter
Hg (ng m^{-3})	5.24±3.31 (7221)*	4.81±2.77 (6482)	5.06±3.14 (6382)	6.12±4.46 (7085)
Temp. (°C)	13.2±6.36 (8760)	24.7±3.81 (7713)	14.9±6.76 (7782)	0.88±4.80 (9365)
UV (MJ m^{-2})	32.4±56.2 (8725)	39.7±73.4 (7296)	21.6±35.4 (7547)	12.5±20.8 (9057)
RH (%)	56.0±21.1 (8776)	73.7±16.7 (7713)	66.3±19.3 (7514)	55.3±16.7 (9360)
Wspeed (m s^{-1})	1.45±0.91 (8779)	1.18±0.69 (7731)	1.25±0.77 (7917)	1.56±0.96 (9677)
SO_2 (ppb)	6.15±3.27 (8708)	3.61±2.23 (7669)	5.09±2.80 (7992)	7.22±3.53 (9478)
NO (ppb)	32.9±46.6 (8579)	21.6±25.5 (7697)	60.2±71.6 (7750)	56.2±65.1 (8744)
NO_2 (ppb)	42.7±18.6 (8579)	35.8±18.3 (7697)	40.9±19.3 (7750)	39.9±15.6 (8744)
NO_x (ppb)	75.6±58.2 (8579)	57.4±36.1 (7697)	101±85.2 (7750)	96.0±77.0 (8744)
CH_4 (ppm)	2.08±0.34 (8464)	2.04±0.40 (7429)	4.94±6.91 (7476)	3.16±4.66 (7489)
NMHC (ppm)	1.41±1.68 (8452)	1.45±1.72 (7429)	1.82±2.69 (7476)	1.42±1.83 (7491)
THC (ppm)	2.29±0.43 (8464)	2.27±0.51 (7429)	5.68±7.89 (7476)	3.58±5.53 (7489)
O_3 (ppb)	20.8±18.3 (8463)	20.5±21.9 (7700)	9.50±11.7 (7761)	8.41±8.51 (8766)
CO (ppm)	0.65±0.46 (8536)	0.42±0.31 (7130)	2.21±4.77 (7826)	1.69±3.79 (8836)
PM10 (μg m^{-3})	77.1±126 (7873)	51.0±36.1 (6035)	50.0±36.7 (7806)	53.2±37.0 (9587)

*Same as Table 2.

Table 4. Comparison of monthly mean values of Hg concentration (ng m^{-3}) for the study period of 1997~2002[1)].

Year	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Annual Mean	Max-Min	% Amplitude of seasonal change[2)]
1997									3.94	4.75	8.14	7.95	6.19	4.20	**67.8**
1998	8.05	7.42	8.55	6.38	3.47	3.42							6.21	5.13	**82.6**
1999	3.38		4.85	4.77	4.45	5.86	5.16	4.52	4.08	4.30	7.07	6.74	5.02	3.68	**73.4**
2000	5.99	6.64	7.51	4.38	5.71	5.91	4.47	3.41	3.12	4.03	5.03	5.33	5.13	4.39	**85.7**
2001	4.57	6.11	3.49	3.71	3.55	5.03	4.15	4.68	3.76	3.38	6.24	5.07	4.48	2.86	**63.9**
2002	8.14	5.58	7.01	7.38	4.17	6.19							6.41	3.97	**62.0**
Mean	6.03	6.43	6.28	5.32	4.27	5.28	4.59	4.20	3.72	4.11	6.62	6.27			

[1)]Monthly mean was derived by the hourly data sets collected for each specific month.
[2)]Amplitude of seasonal change was computed by (maximum-minimum)/annual mean

구분된 자료에서 다시 월별평균을 구분하고, 그 결과를 이용하여, 일종의 계절적 주기의 크기를 퍼센트 단위로 비교해 보았다. 이러한 비교방식의 결과에 의하면, 수은의 계절적 변화는 큰 주기성을 유지한다는 사실을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 그림 6에는 계절별 및 월별 경향을 비교하면서, 앞에서 비교한 바 있는 단주기 특성을 동시에 다른 각도에서 비교하였다. 이러한 비교에 의하면, 늦은 봄(5월)에서 초가을(10월)까지는 주간대와 야간대의 농도차이를 발견할 수 없다는 것을 확연하게 판별할 수 있다. 반면 겨울에서 봄기간까지는 주야간의 농도차이가 대단히 뚜렷하게 나타난다는 점을 명확하게 확인할 수 있다. 이와 같은 차별화는 겨울/봄 기간대에 역전층의 형성이 용이하다는 사실과 일맥상통하므로, 결과적으로 앞에서 이미 언급한 것과 같이 역전층의 형성이 수은이 일주기 분포에 결정적인 영향을 미친다는 것을 구체적으로 확인시켜 주는 것으로 볼 수 있다. 그림 6a에는 1, 2월 자료의 영향으로 인해, 겨울철에 가장 큰 농도차이를 보이며, 이러한 차이는 봄으로 진입하면서부터 눈에 띄게 경감하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 계절별 차이를 보다 구조적으로 설명하기 위해 그림 7에서는 계절별 농도자료의 발생빈도를 비교하였다. 모든 계절에서 예외없이 4 ng m^{-3} 이하 ($2 \ll 4$ ng m^{-3})의 농도범위대에 가장 발생빈도가 높다는 것을 확인할 수 있다. 그런데 특이한 점은 여타 계절에 비해 가장 고농도를 유지하는 겨울철의 경우, 상대적으로 10 ng m^{-3} 이하의 저농도대에서는 발생빈도가 빈약한데 반해,

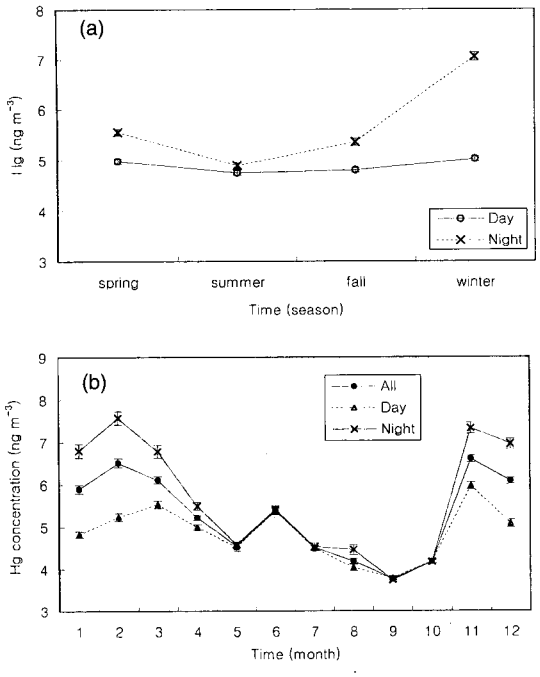

Fig. 6. Comparison of temporal distribution patterns of Hg in (a) seasonal and (b) monthly scales. Both figures are drawn to distinguish the diurnal patterns concurrently.

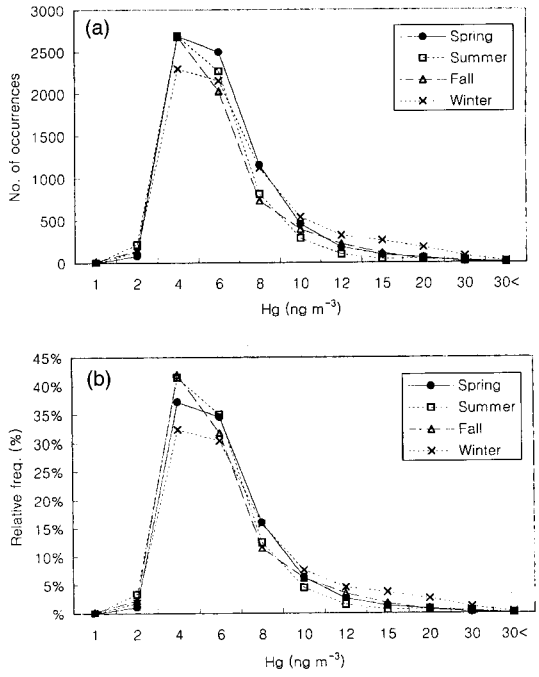

Fig. 7. Plots of frequency distribution patterns for seasonally divided Hg data groups: Comparisons are made in both (a) absolute and (b) relative basis.

10 ng m^{-3}를 초과하는 고농도대에서 발생빈도가 눈에 띌 정도로 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 연구대상지역인 양재동 지역에서 겨울철에 고농도가 두드러지는 현상이 난방연료의 사용과 같은 인위적 발생원의 영향에 직접적으로 조절되고 있다는 점을 뚜렷하게 시사한다(Kim and Kim, 2002).

3.3 수은의 장주기적 농도분포특성

본 연구에서 수은에 대한 농도관측이 비교적 긴 시간대에서 이루어졌다는 점을 감안할 때, 장기적 경향성의 유무를 평가해 볼 가치가 있다. 긴 시간적 관점에서 수은의 증감양상은 발생원과 소멸원의 상호적인 관계에서 유추할 수 있다. 특히 오늘날 여러 가지 대기오염 배출원 중에서도 인위적 배출원의 특성을 정확하게 파악하는 것은 중요한 의미를 지닌다. 그 이유는 자연적 배출원의 종류나 규모가 비교적 긴 시간적 규모로 변화하는데 반해, 인위적 배출원의 경우 여러 가지 관리 및 규제장치가 빠르게 변화하는 현상을 반영한데 따른 결과라고 할 수 있다(Schroeder and Munthe, 1998). 실제로 현재의 시점에 대륙별로 상당히 다른 양상의 농도분포가 발견되는 현상은 이러한 요인의 차이가 크게 영향을 미칠 수 있다는 점을 확인시켜 준다. 예를 들어, 산업화가 상당히 진행된 서구의 도심지역에서는 2 ng m^{-3} 이하의 저농도도 어렵지 않게 발견되는데 반해 (Nadim *et al.*, 2001), 중국의 산업지역과 같이 상대적으로 규제가 약한 곳에서 흔히 20 ng m^{-3}의 고농도가 상존하고 있다.

수은의 농도분포가 보다 긴 시간적 관점에서 어떠한 방향(증가 또는 감소)으로 변화하는 가는 수은의 배출원에 대한 관리방향을 설정하기 위해 중요한 기준을 제시할 수 있다. 이러한 관점에서 수은의 거동을 규명하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 과거의 선행연구결과들에 의하면, 그 경향은 지역별 또는 시간별로 그 양상이 다양하다는 것을 보여준다. 예를 들어, 남부 독일의 Wank 산을 중심으

로 1990년 3월부터 1996년 5월까지 수은의 시간적 변동양상을 분석한 Slemr and Scheel (1998)의 농도 분석 결과는 이 기간동안 수은의 농도가 매년 0.169 ng m^{-3} (연간 7% 규모)로 감소하였다고 보고하였다. 비록 감소의 규모를 이렇게 정량적인 수치로 제시하지는 않았지만, 스웬덴 지역의 경향을 분석한 Iverfeldt *et al.* (1995)도 유사한 결과를 보고하였다. 반면 보다 광역적 또는 지구적 규모로 시도한 연구결과를 보면, 수은의 농도는 지속적으로 증가하는 것으로 제시되고 있다. Fitzegerald (1995)에 의하면, 지난 100년간 대기 중 수은의 체류잔량은 3배 규모 증가하였고, 연간 0.6%의 규모(0.01 ng m^{-3} yr^{-1})로 증가하였다고 보고하였다.

본 연구에서도 수은의 장주기적 농도증감 양상을 평가하기 위해 여러 가지 분류된 자료군에 대하여 회귀분석을 시도하였다. 그림 1에서 나타나는 것과 같이 비교적 뚜렷한 경향성을 확인하기가 쉽지 않다는 점을 감안하여, 분석자료를 여러 가지 관점에서 조사하였다. 예를 들어, 인위적 오염원의 영향이 큰 겨울철의 자료만을 분리한다든가 또는 여름철 또는 비겨울철 등의 방식으로 자료를 구분하여, 다각도로 증감의 경향성을 다각도로 검사하였다. 그러나 모든 방식에서 통계적 경향성을 확인하기는 어려웠다. 이러한 결과는 비교적 짧은 주기 (24시간 또는 계절주기)에 비해, 현재의 조건에서 관측한 5년여 기간의 경향성을 확인하는 것이 곤란한 것으로 보인다. 이러한 결과는 Slemr and Scheel 등과 같이 경향성을 제시한 다수의 연구결과와는 상치하나, 비교적 최근에 발표된 Mace Head 또는 Cananda 등지의 연구결과들이 뚜렷한 경향성을 찾지 못한 것과는 오히려 일치한다. 본 연구 및 최근 구미지역의 연구들은 결과적으로 지구적인 규모에서 진행되는 수은의 농도증감이 2000년을 지난 최근의 시점에는 뚜렷한 경향성을 찾지 못하고 변화하고 있을 가능성을 강하게 시사한다.

4. 결 론

대기 중에 존재하는 여러 가지 중금속 중에서 수은은 대기질의 변화를 가장 민감하게 파악할 수 있는 추적자로서의 가능성을 내재하고 있다. 최근에 이루어진 분석과학의 기술은 가장 낮은 농도로 존재하는 배경환경권역에서 조차 최소 5분 단위로 관측이 가능해짐에 따라, 이러한 가능성은 보다 더 넓은 영역으로 확장될 것으로 기대된다. 본 연구에서는 수은의 농도변화를 다양한 시간적 규모에서 설명하기 위해서, 약 5년여에 걸쳐 서울시의 양재동 지역을 중심으로 축적된 수은의 농도자료를 분석하였다. 본 연구의 결과는, 일주기 또는 계절 주기로 이루어지는 수은의 농도분포변화는 대단히 규칙적인 양상을 띈다는 것을 확인시켜 주었다. 특히 주간대에 비해 야간대에 수은의 농도가 증가하는 현상은 역전층의 형성과 같은 단주기적 기상현상과 야간대에 난방연료의 사용과 같은 현상이 고르게 반영된다는 점을 확인시켜 주었다. 그리고 여름이나 가을철에 비해 겨울이나 봄에 수은의 농도가 가시적으로 증가하는 현상은 수은의 증감에 보다 긴 시간적 규모로 영향을 미칠 수 있는 계절적인자의 작용 및 연료사용과 같은 인위적 요인의 교감으로 설명할 수 있다. 이처럼 짧은 주기들에서 나타나는 경향이 체계적인데 반해, 장주기적 변화양상은 훨씬 더 복잡한 양상을 보여 주었다. 장기적인 추이를 설명하기 위해서는 보다 더 긴 관점에서 자료를 축적하기 위한 노력이 지속되어야 할 것 이다.

사 사

본 연구는 2002년 한국과학재단의 세계적 선도과학자 연구과제의 지원에 의하여 연구되었습니다. 자료분석에 수고를 아끼지 않은 김나영 양의 노고에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Blanchard, P., F.A. Froude, J.B. Martin, H. Dryfhout-Clark, and J.T. Woods (2002) Four years of continuous total gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada, Atmospheric Environment, 36, 3735-3743.

Ebinghaus, R., H.H. Kock, A.M. Coggins, T.G. Spain, S.G. Jennings, and C.H. Temme (2002) Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head,

Irish west coast, between 1995 and 2001, Atmospheric Environment, 36, 5267-5276.

Fitzegerald, W.F. (1995) Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET), Water, Air and Soil Pollution, 80, 245-254.

Hall, B. (1995) The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, Water, Air and Soil Pollution, 80, 301-315.

Kim, K.-H. and M.-Y. Kim (1996) Preliminary measurements of atmospheric mercury in mountainous regions of Korea, J. Environ. Sci. Health, 31, 2023-2032.

Kim, K.-H. and M.-Y. Kim (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 M.-Y. Kim (2000) The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury in Korea, Atmospheric Environment, 34, 3337-3347.

Kim, K.-H. and M.-Y. Kim (2001a) The temporal distribution characteristics of gaseous mercury from an urban monitoring site of Seoul during 1999 to 2000, Atmospheric Environment (submitted).

Kim, K.-H. and M.-Y. Kim (2001b) Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air, Atmospheric Environment, 35(1), 49-59.

Kim, K.-H., M.-Y. Kim, J. Kim, and G. Lee (2002) The concentrations and fluxes of total gaseous mercury in a western coastal area of Korea during the late March 2001, Atmospheric Environment, 36(21), 63-77.

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.

Nadim, F., C. Perkins, S. Liu, R.J. Carley, and G.E. Hoag (2001) Long-term investigation of atmospheric mercury contamination in Connecticut, Chemosphere, 45, 1033-1043.

Schroeder, W.H. and J. Munthe (1998) Atmospheric mercury -An overview, Atmospheric Environment, 32, 809-822.

Slemr, F. and H.E. Scheel (1998) Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of the Wank mountain, southern Germany, Atmospheric Environment, 32, 845-853.