

극지환경 수은의 대기화학과 환경학적 의미

김기현^{1,*} · WH Schroeder² · 김민영³ · 홍성민⁴ · 손장호⁵

¹세종대 지구환경과학과, 143-747 서울시 광진구 군자동 98

²Meteorological Society of Canada, 4905 Dufferin St., Toronto, Ont., Canada M3H 5T4

³서울시 보건환경연구원, 137-734 서울시 서초구 양재동

⁴한국해양연구원, 425-600 경기도 안산시사서함 29

⁵동의대학교 환경공학과, 614-714 부산광역시 가야동 산 24

Atmospheric Chemistry of Mercury in the Polar Regions and its Environmental Implications

Ki-Hyun Kim^{1,*} · W. H., Schroeder² · Min-Young Kim³
Sungmin Hong⁴ · Zang-Ho Shon⁵

¹Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University, Seoul 143-747 Korea

²Meteorological Service of Canada, 4905 Dufferin St., Toronto, Ont., Canada M3H 5T4

³Seoul Metropolitan Institute of Public Health and Environment, Seoul 137-734 Korea

⁴Polar Sciences Laboratory, Korea Ocean Research and Development Institute,
Ansan P.O.Box 29, 425-600, Korea

⁵Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan Korea

Abstract: The results of recent studies indicate that atmospheric distribution of Hg in the arctic environment is unique enough to show strong depletion during spring followed by notable increases during summer. The observations of this abnormal trend contrast quite sharply with what had been recognized as Hg geochemical behavior in air over the past decades. Using the long-term measurement data of Hg obtained from both the Arctic and Korea, we attempted to provide valuable insights into the unique mercury depletion phenomenon (MDP) in the polar regions of the globe.

Keywords: mercury, arctic, global, geochemical, anthropogenic source

요약: 극지 환경계에서 발견되는 수은의 농도분포는 봄철 극단적인 소멸과 여름철 고농도의 발현과 같이 특이한 분포 특성을 취하는 것으로 밝혀지고 있다. 이와 같은 극지환경의 계절적 농도분포특성은 일반적으로 알려진 수은의 대기환경학적 특성과 상치되는 현상이다. 본문에서는 북극지역에서 장기간 관측된 수은의 농도자료와 이에 대비한 비교 자료군으로 서울지역을 중심으로 장기 관측된 자료들을 동시에 이용하여, 극지역 수은분포의 특이성과 환경학적 의미를 여러 가지 관점에서 다양하게 고찰하였다.

주요어: 수은, 극지역, 지구규모, 지화학, 인위적 오염원

서론

지구환경권에 존재하는 다양한 금속성분 중, 수은은 납, 카드뮴과 함께 사람이나 동식물에 잠재적인

위해성이 가장 강한 3대 유해성 중금속 성분으로서, 특별한 관리가 필요한 성분으로 분류되고 있다 (MSC-E, 2002). 수은에 의한 환경오염에 대한 잠재적 위해성을 감안하여, Meteorological Synthesizing Center-East(MSC-E)와 같은 국제적 환경연구단체들은, 배출특성, 배출규모, 장거리이동 등의 관점에서 전지구적 규모로 진행되는 수은의 지화학적 순환을 규명하기 위하여 다양한 노력을 기울이고 있다

*Corresponding author: khkim@sejong.ac.kr

Tel: 82-2-3408-3233

Fax: 82-2-499-2354

(MSC-E, 2002).

수은의 농도분포는 여러 가지 자연적 및 인위적 배출원의 영향에 직간접적으로 종속된다. 따라서 이들 배출원에 대해 적절한 관리가 이루어진 일부 선진국가들에서는 수은의 농도가 저감되는 양상이 뚜렷하게 확인되기도 한다(Slemr and Scheel, 1998). 그러나 아직도 산업의 규모가 급격히 팽창하는 개발도상국가들에서는 수은의 농도분포가 지속적으로 증가할 것으로 예상된다(Kim and Kim, 2002). 따라서 현재 양적인 규모에서 볼 때, 인위적인 배출원의 역할이 자연적 배출원의 역할을 추월한 것으로 평가되고 있다. 인위적인 배출원이나 배출규모의 변화 등으로 인해 수은의 지하학적 순환현상도 지속적으로 변화해나간다는 점을 감안하여, Fitzgerald(1995)는 이들 배출원의 역할이나 영향을 지구적인 규모에서 정확하게 평가하기 위해 전구적인 규모로 수은의 관측망을 수립하는 것을 주창한 바 있다. 실제 이와 같은 필요성이 강조되는 과학계의 분위기를 반영하듯, 90년대 중반부터 세계 도처에서 다수의 연구자들이 수은의 장기적 농도분포의 변화 경향성을 평가하기 위한 노력을 자발적으로 시작하였다. 이러한 연구사업이 개별 연구자들에 의해 지속적으로 진행될 수 있었던 배경에는, 보다 정밀하고 정확하게 수은의 농도를 연속적으로 관측할 수 있는 분석시스템의 진일보도 상당 수준 기여하였을 것으로 기대된다(Schroeder *et al.*, 1998).

지구상의 주요 관측점을 중심으로 수행한 선행 연구결과들을 보면, 지점별로 다양한 분포특성이 나타난다. 이미 북미지역이나 유럽 등지에서는 일반적으로 $1.5\sim 2\text{ng m}^{-3}$ 수준에서 배경농도가 관측된다(Kim *et al.*, 1995). 이처럼 낮은 농도가 일부 도심환경권역 또는 인위적 배출원의 영향을 받는 지역에서조차 어렵지 않게 발견되고 있다(Ames *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 1998). 반면 현시점에 가장 양적 규모로 왕성한 배출이 이루어지고 있는 아시아 권역의 도심환경권역에서는 아직까지 5ng m^{-3} 를 넘는 수준의 고농도가 보편적으로 나타나고 있다(Kim and Kim, 2001). 이에 반해, 아시아 권역의(인위적인 배출원의 영향으로부터 비교적 자유로운) 청정지역에 대한 관측결과를 보면, 구미지역보다 높은 약 2.5ng m^{-3} 수준의 농도가 발견된다(Kim *et al.*, in press). 이러한 선행연구들은 수은의 농도가 지구적 규모에서 비교적 균질한 분포를 이루며, 이는 결과적으로 수은이 지구적

차원의 오염물질(Hg as a global pollutant)이라는 사실을 명확하게 규명하여 준다.

일반적으로 수은의 농도분포가 높은 화학적인 안정성과 긴 대기체류시간으로 특정지어지는 점을 감안하면, 최근에 극지환경을 중심으로 수은의 거동을 관측한 연구결과들은 수은의 환경화학적 특성을 규명하는데 있어 여러 가지 새로운 가능성들을 시사한다(Lindberg *et al.*, 2002). 캐나다의 Alert에 위치한 극지관측점을 중심으로 수은의 환경거동을 연구해 온, 과학자들은 세계 최초로 봄철 기간 중 대기 중에 존재하는 수은이 갑자기 소멸해 버리는 특이한 MDP 현상(Mercury Depletion Phenomenon)을 국제학계에 보고하여 비상한 관심을 받게 되었다(Schroeder *et al.*, 1998). 어떠한 기작에 의하여, 이러한 현상이 진행되는 가를 정확하게 설명하는 부분은 일부 수은 분야를 연구하는 과학자들의 중요한 연구소재로 대두되고 있다.

본 논문에서는 최근 캐나다 과학자들에 의해 최초로 국제 학계에 보고된 극지역 수은의 특이한 농도 분포특성을 소개하고, 이러한 현상의 대기화학적 중요성에 대하여 논의하고자 하였다. 이를 위하여, 캐나다 과학자들이 북극관측점으로부터 확보한 장기관측 자료를 제시하고 이들 연구결과에 대하여 다각도로 분석을 수행하였다. 그리고 극지역 농도분포의 특이성을 평가할 수 있는 비교대상으로서, 이와 유사하게 국내의 경우 장기관측이 시도된 서울시 양재동 지역의 관측결과를 대응자료로 활용하였다(Fig. 1).

연구방법

극지역에서 수은의 분포특성을 설명하기 위한 연구는 다수의 과학자들에 의해 수행되었다. 북극지역의 연구는 Canada의 Meteorological Service of Canada에 의하여 1995년 이래 지속적으로 북극의 Alert에 위치한 관측점을 중심으로 연속적인 측정이 이루어졌다(Schroeder *et al.*, 1998). 남극지역의 경우, 독일의 GKSS 팀에 의하여 비교적 최근 시점에 해당하는 2000년도부터 장기 관측자료의 확보가 이루어지는 것으로 보고 되었다(Ebinghaus *et al.*, 2002). 본 연구에서는 비교적 장기간 관측이 이루어진 북극지점으로부터 확보한 분석결과들에 대비하여, 국내에서 97년 이래 장기관측이 이루어진 서울시의 양재동 지역의 관측자료를(상대적으로 인위적 오염원의 영향을 반영

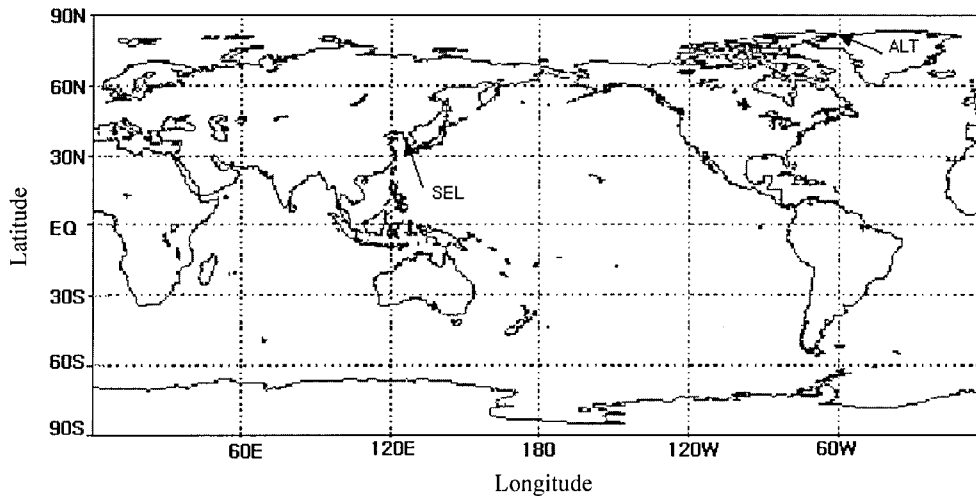


Fig. 1. Geographical locations of two monitoring stations investigated in this study: Seoul (SEL) and Alert, Arctic (ALT).

하는) 비교대상으로 양지역의 농도분포를 비교하고, 극지환경에서 진행되는 수은의 대기환경학적 특성을 분석하였다. 이들 비교 대상 관측지점들에 대한 세부적인 특성, 수은의 관측방법 등은 금아말감법(Au-amalgamation) 흡착채취와 냉증기형형광 또는 흡광분석 방식(CVAAS 또는 CVAFS)에 기초한 검출기법을 토대로 분석이 이루어진다. 이들에 대한 세부적 내용은 양 지점에 대한 연구를 주관하는 주연구자들의 기존 보고문들로부터 확인하는 것이 가능하다: (1) 북극지점(Alert or ALT, Canada: Schroeder *et al.*, 1998); (2) Seoul(SEL: Kim and Kim, 2001).

이미 언급한 바와 같이, 양 비교 대상 연구지점들 간에 연속관측자료가 확보된 기간은 어느 정도 차이를 보인다. 그러나 양 지점 모두 충분한 관측이 이루어졌기 때문에, 전반적인 경향을 비교 또는 파악하는데는 문제가 없을 것으로 예상된다. 각 지점별로 매 시간 당 1개에서 3~4개의 관측을 수행하였지만, 자료 간의 비교를 편리하게 진행하기 위해, 본 연구에서는 이들 자료를 모두 한 시간 기준으로 변환하여 비교에 활용하였다. 이들 자료는 각 연구기관에서 다양한 방식의 정도관리를 거치며 정선된 부분으로서, (북극지점과 같이 극단적으로 저농도가 발견되는 지점을 제외하고는) 최종적으로 outlier를 분리하기 위해 일반적으로 활용되는 기준인 “평균 + 3배 표준편차”를 초월하는 고농도 자료를 비교대상에서 제외시켰다. 실제로 SEL 지역에서 원자료와 변형자료의 차이는 이와 같은 요인에 기인한다. 특히 서울과 같이 인위

적 오염원의 영향에 민감한 지역의 경우, 이와 같은 필터링으로 인해 겨울철에 빈번하게 발생하는 고농도 자료의 상당 부분이 제외되었다.

모든 자료에 대한 통계적 비교는 시간대별 자료를 기준으로 이용하였다. 지역별 시간차이를 감안하여, 양 지역의 자료는 GMT 기준으로 변환한 후 사용하였다. 또한 이들 자료를 이용하여, 24시간 규모의 일주기성에 대한 비교분석을 할 때에는 GMT 대신 Local time을 기준으로 이용하였다. 그러나 Fig. 2에 제시된 것과 같이 장기적 변화추이에 대한 비교분석 시에는 이들 자료를 일기준으로 전환한 후 사용하였다. (단 일 기준으로 전환시에는 일별특성에 대한 균형을 유지하기 위하여, 하루에 12 개 이하로 자료가 관측된 날은 제외시켰다.) 계절별 기준으로 비교시에는 이들을 단순히 일반적 기준인 3~5, 6~8, 9~11, 12~2월의 순으로 춘하추동을 구분하였다.

결과 및 토론

전체결과에 대한 평가

Table 1에 제시된 것과 같이, 양 측정지점에서 측정기간이 완전히 일치되는 기간은 97년 9월에서 2000년 말까지의 약 40여 개월에 해당한다. Fig. 2에는 전체 관측기간동안 양대 관측점에서 확보한 농도 자료를 시간(Julian day)에 따라 도식하였다. 이러한 그림으로부터 관측점간농도분포의 특성을 개략적으로 비교할 수 있다. 이를 보다 상세하게 평가하기 위하

Table 1. A brief overview of two Hg monitoring stations compared in this study

Continent	Country	Location	Code	Latitude	Longitude	Measurement period		N (Hourly)
						Start	End	
Asia	Korea	Seoul	SEL	37o28'N	127o02'E	18-Sep-97	21-Jun-02	26767
Arctic	Canada	Alert	ALT	82o30'N	62o22'W	9-Jan-95	31-Dec-01	49196

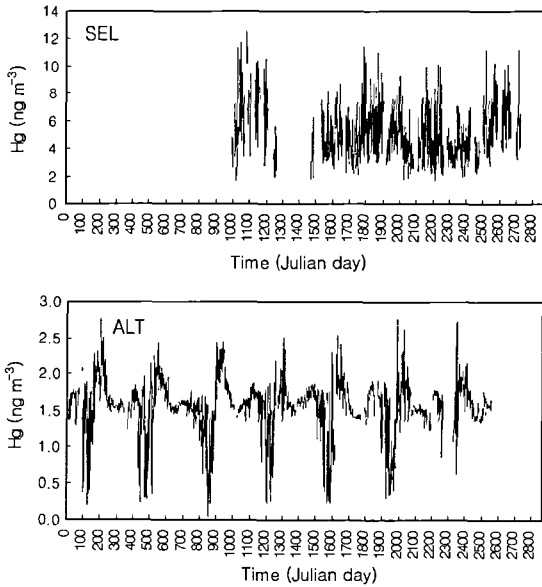


Fig. 2. Time series plots of Hg concentrations determined from both SEL and ALT sites.

여, Table 2에는 양 관측지점에서 관측한 수은자료의 평균치를 제시하였다. 양 관측지점간의 농도차이는 수 배 이상 크게 나타나서, 통계적으로도 유의한 수준임을 바로 확인할 수 있다. 북극지점의 농도는 일반적인 배경환경권의 농도보다 어느 정도 낮게 나타나는 데, 이러한 현상은 아래에 설명을 제시한 바와 같이, 극지역에서 봄철기간대에 거의 정기적으로 발생하는 수은의 결핍현상(MDP)의 영향을 일정 수준 반영하는 것으로 볼 수 있다(Schroeder *et al.*, 1998; Lindberg *et al.*, 2002). 반면 가장 인위적인 배출원의 영향에 강하게 노출이 된 서울지점의 경우, 가장 높은 농도를 기록하고 있고, 또한 그 농도 수준이 여타 지역에 비해 현저하게 두드러진다. 특히 서울과 유사한 서반구의 도심환경에서 발견되는 농도(예를 들어, Pirrone *et al.*(1996))보다 2배 이상 높다는 점이 뚜렷하게 확인된다. 그러나 현재 발견되는 5ng m⁻³의 농도대도 (과거 80년대 말 이전 시점에 10ng m⁻³를 초

Table 2. A statistical summary of Hg measurement data from both monitoring stations (units in ng m⁻³)

	SEL		ALT	
	Mean±SD (Median)		Mean±SD (Median)	
	Min~Max (N)		Min~Max (N)	
1. All	5.06±2.46 (4.42) 0.03~15.9 (26767)		1.55±0.41 (1.59) 0.03~4.79 (49196)	
2. Season				
Spring	5.06±2.26 (4.49) 1.23~15.9 (7177)		1.20±0.55 (1.33) 0.03~4.79 (11894)	
Summer	4.64±2.06 (4.20) 1.15~15.8 (6393)		1.83±0.34 (1.83) 0.31~4.09 (13320)	
Fall	4.91±2.48 (4.28) 0.03~15.7 (6345)		1.53±0.09 (1.53) 0.91~2.46 (12203)	
winter	5.60±2.86 (4.81) 1.42~15.9 (6852)		1.63±0.15 (1.64) 0.47~3.03 (11779)	
3. Year				
1995	NA*		1.62±0.42 (1.62) 0.13~3.04 (6733)	
1996	NA 0.05~4.09 (7570)		1.56±0.43 (1.60)	
1997	6.17±3.01 (5.38) 0.03~15.7 (1728)		1.52±0.44 (1.55) 0.03~2.76 (7690)	
1998	5.69±2.86 (5.19) 1.42~15.9 (1594)		1.58±0.32 (1.63) 0.09~3.04 (7331)	
1999	4.91±2.28 (4.35) 1.15~15.9 (6780)		1.50±0.44 (1.58) 0.07~3.23 (6547)	
2000	4.95±2.32 (4.39) 0.04~15.9 (7168)		1.48±0.44 (1.52) 0.08~3.96 (7166)	
2001	4.41±2.21 (3.79) 1.23~15.9 (6767)		1.62±0.28 (1.60) 0.34~4.79 (6159)	
2002	6.30±2.46 (5.75) 2.07~15.9 (2730)		NA	

*Not applicable due to absence of data.

월하는 고농도로부터) 지속적으로 가정용 석탄연료의 사용을 억제한 한국정부의 정책 등으로 개선된 결과를 반영한다(Kim and Kim, 2002). 양 관측점별 농도차이의 유의성은 Fig. 3에 제시된 빈도분포분석의 결과에서 구분이 된다. 그림의 결과에 의하면, 북극지점이나 서울지점의 최빈값 위치는 뚜렷하게 구분이 이루어진다.

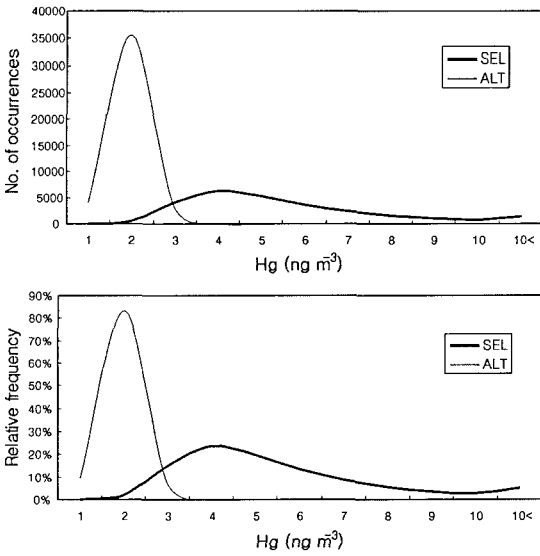
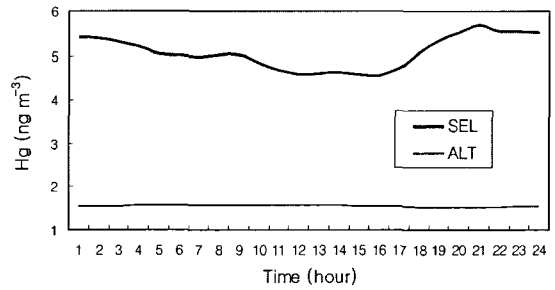


Fig. 3. Plots of frequency distribution patterns of Hg concentrations between two monitoring stations. (A) Upper: in terms of absolute frequency; and (B) Lower: in terms of relative frequency.

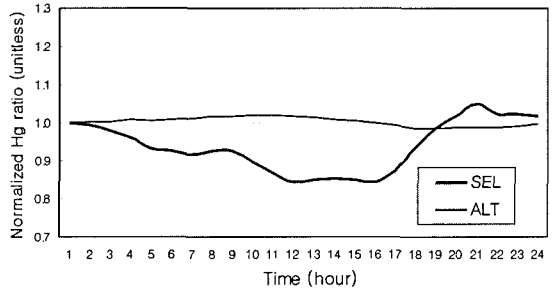
시간적 농도변화의 추이

수은의 농도자료에 대한 시간적 변화경향의 추이는 수은의 환경거동을 이해하는데 여러 가지 단서를 제공한다. 특히 일주기와 같이 짧은 주기를 따라 변화하는 경향은 관측지점을 중심으로 수은의 농도분포에 직간접적으로 영향을 미치는 여러 가지 배출원들(또는 소멸원들)의 단주기적인 변화경향을 파악하는데 유용한 정보를 제공할 수 있다.

Fig. 4에는 모든 관측점에서 관측한 자료를 시간대별로 분류한 후, 24시간 주기로 비교한 결과이다. 단 이와 같은 비교에서 SEL과 같은 지점의 농도가 현저히 높다는 사실을 감안하여, 양 지점에 대한 분포특성의 비교는 오전 1시의 농도자료를 기준으로 각 시간대별 자료를 표준화한 후 비교하였다. 서울의 경우, 일기온이 상승하는 정오시간대에 가장 낮은 농도를 보이는 데 반해, 극지점은 뚜렷한 주기성을 구분하기가 어렵다. 이러한 비교에 의하면, 극지역은 상대적으로 수은의 농도를 짧은 주기에서 조절이 이루어질 정도의 영향력을 지닌 배출원이 존재하지 않을 가능성이 큰 것으로 사료된다. Fig. 5에는 이들 24시간 주기의 분포특성에 대한 계절적인 차이를 비교할 수 있도록 결과를 정리하였다. 극지역의 경우, 24시간 주기의 농도변화가 모든 계절간에 뚜렷하게 구분된다



(a) Comparison of absolute values of Hg concentration (all stations)



(b) Normalized pattern (1 o'clock basis)

Fig. 4. Diurnal variation patterns of Hg concentrations in both absolute and relative terms.

는 점과 여타 계절에 비해 수은의 소멸이 촉진되는 봄철에는 저농도 상태에서도 일주기 경향이 상대적으로 강하게 나타난다는 점에 유의할 필요가 있다.

앞서 자료분석의 주관점이었던 단주기적 수은의 농도변화경향에 대한 해석과 달리, 이보다 조금 더 긴 주기로 간주할 수 있는 계절적인 주기를 기준으로 수은의 농도분포가 어떠한 양상을 취하는가의 유무에 대한 정보는, 보다 더 긴 시간적 관점에서 수은의 농도분포가 환경학적 (또는 기상학적) 인자들과 같은 주변 요인들과 어떤 식으로 상호간의 관계를 형성하고 있는가를 이해하는데 유용할 것이다. 대체로 인위적 오염원의 영향에 민감하게 노출된 지역들의 경우, 난방연료의 사용이 증가하는 겨울과 봄철에 상대적으로 높은 농도를 취하고, 습식침적이 왕성하게 일어나는 여름철에 농도가 현저하게 감소하는 양상을 보이는 것으로 알려져 있다(Kim and Kim, 2001). 이런 관점에서 Fig. 6의 계절적 경향성을 비교한 결과는 양 지점의 극단적인 차이를 뚜렷하게 보여 준다.

서울의 경우, 앞서 전술한 바와 같이 전형적으로 인위적 오염원에 영향을 받는 지역의 분포특성을 취하는 반면, 북극지점에서 나타나는 춘저하고의 경향

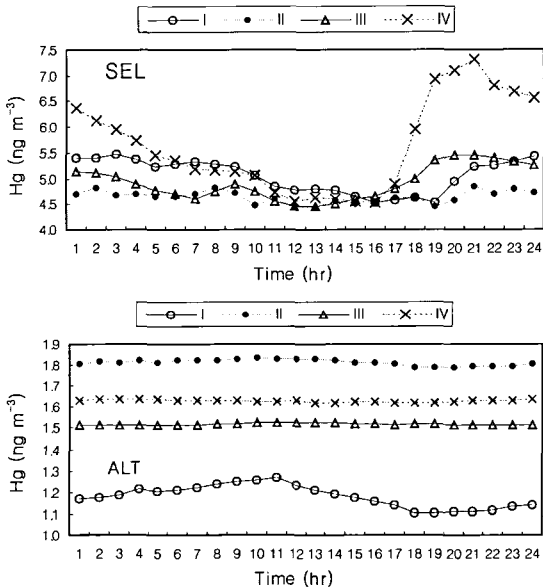


Fig. 5. Comparison of diurnal variations of Hg concentrations across seasons. Roman letters I through IV denote spring, summer, fall, and winter, respectively.

성, 특히 여름철에 4계 중 가장 고농도가 나타나고, 봄철에 가장 낮은 농도가 나타나는 현상은 아주 특이한 메커니즘에 의해 수은의 농도가 조절되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 봄철에 MDP의 발생으로 수은의 농도가 현저하게 떨어지고, 다시 여름철이 오면 태양복사열의 증가와 지열상승으로 수은의 재배출이 활발하게 이루어져, 봄기간대에 경감된 수은의 농도를 보상하는 것과 같은 현상의 영향을 일정 부분은 반영하는 것으로 사료된다. 특히 북극지역의 자료에 대한 비교에서 또 하나 간과할 수 없는 사실은 봄철에 극단적으로 낮은 농도로 떨어지는 기간을 제외하면, 기타 계절에 북극점에서 나타나는 농도 수준은 여타 북반구 배경관측 지역들의 관측결과와 반드시 현저한 차이가 나타나는 것이 아니란 점을 들 수 있다. 실제 Table 2에 제시된 북극의 여름철 고농도는 여타 북미나 유럽지역의 관측결과들에 비해 낮지 않은 농도 수준이다.

다수의 선행연구들은 수은의 농도가 장기적으로 어떠한 추이를 보이는 가를 규명하기 위하여 상당한 수준의 노력을 쏟았다. 지난 수 세기동안 전지구적인 관점에서 수은의 농도가 꾸준히 그리고 지속적으로 증가하였다는 증거가 제시되었지만(Fitzgerald, 1995), 최근에 유럽지역에서 행해진 일부 연구결과들

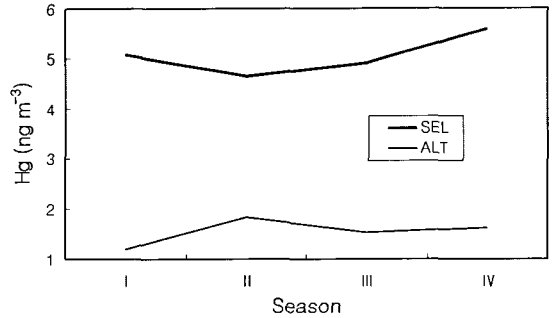


Fig. 6. Comparison of seasonal variation patterns in Hg concentrations between SEL and ALT. Roman letters I through IV denote spring, summer, fall, and winter, respectively.

은 이외는 상반되게 수은의 농도가 일정 기간 감소하였다는 사실을 구체적으로 제시하고 있다(Slemr and Scheel, 1998; Iverfeldt *et al.*, 1995). 그러나 본 연구에서 양 지역의 자료를 이용하여 전체 기간 동안 수은의 농도가 증감하였는가의 여부를 비교분석한 결과를 보면, 어떠한 지역에서도 일관성있게 뚜렷한 경향성을 제시하지는 못하는 것으로 나타나고 있다(Fig. 1). Table 2에는 양 지점의 결과를 연도별로 분리하여, 각 연도를 대표하는 통계량을 산출 제시하였다. 이러한 산술적인 결과들을 단순하게 비교해 보아도, 일관성있게 증가 또는 감소의 경향을 뚜렷하게 기록한 관측점은 발견할 수가 없다. 서울지역의 경우, 북극에 비해 상대적으로 강한 경향성을 어느 정도 보인다. 실제 서울지역의 자료를 연도별로 비교해 보면, 최초로 관측이 이루어진 97년부터 01년까지 꾸준히 지속적인 감소가 진행하였음을 알 수 있다. 그러나 2002년도에 급작스레 농도가 증가한 현상을 보면, 아직까지 증감의 경향에 뚜렷한 경향성을 부여하기가 곤란하다(Table 2). 아마도 현재 연구에서 비교대상이 된 대다수의 연구지점들로부터 장기적 변화의 경향성을 유추하기 위해서는, 이러한 관측사업을 보다 더 길게 연장하고 확대해야 할 필요성이 통감된다.

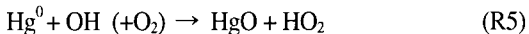
극지점 수은의 농도 변화 요인의 고찰

극지점에 봄철기간에 나타나는 수은의 특이한 농도 분포를 다각도로 확인하였다. 본문에서는 이와 같은 특이한 현상이 어떤 요인의 작용에 의해 조절되는 가를 대기화학적 관점에서 고찰해 보고자 하였다.

대기중의 수은은 주로 두 가지 산화 상태(Hg^0 와 $Hg(II)$)를 취하지만, 드물게 아주 미량의 $Hg(I)$ 형태

로 존재하기도 한다. 원소성 수은(Hg^0)은 대기중 수은의 주 구성성분으로서 기체 상태에서 가장 안정한 특성을 가진다. 반면 $Hg(II)$ 는 대기중의 액적 속에 용액의 형태로 존재하거나, 입자표면에 흡착되어 수용액 상태로 존재한다. 일반적으로, Hg^0 의 주요 산화제로는 O_3 과 Cl_2 로 여겨졌으나(Schroeder *et al.*, 1991), 최근에 수산화리디칼기(OH)의 중요성이 보고되었다(Sommar *et al.*, 2001). 서울지역과 같이 인위적 오염원의 영향이 강한 곳에서는 OH에 의한 산화가 O_3 에 의한 산화보다 중요하리라 추정된 (평균 농도를 고려하면, $[OH] = 1(106 \text{ molecules cm}^{-3}$, $[O_3] = 20 \text{ ppbv}$). 극지역에서도 봄철기간에는 오존 파괴현상에 따른 낮은 오존농도 때문에, OH에 의한 산화가 오존에 의한 산화보다 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

한편, 극지역에서 봄철기간 MDP가 일어나는 기간 동안에는 반응성이 강한 기체상 수은(reactive gaseous mercury, RGM)의 생성이 두드러진다. 이와 함께, 두 화학종(오존과 Hg^0) 사이에 높은 상관관계가 형성되는 것이 확인되었다(Lindberg *et al.*, 2002). RGM의 생성은 극지역에서의 비균질성 반응, 그리고 이와 연관된 오존 파괴현상이나(광화학적 반응성이 매우 강한) 할로겐 화학종의 발생/소멸 현상 등이 직간접적으로 연계된 것으로 추정되고 있다. 반응성이 강한 다수의 할로겐 화학종(BrO , ClO 등)이 Hg^0 를 산화시켜 RGM 화합물을 생성하는 것으로 제시되고 있다. (이들 할로겐 산화제들은 태양의 조사로 광화학반응이 촉진되므로, 봄철 태양빛이 조사되는 기간 중에 고농도를 보이며, 강한 일주기 분포경향을 띤다.) 극지역에서 봄철기간 MDP (Hg^0 의 소멸)와 직간접적으로 연관성이 높을 것으로 추정되는 화학반응들은 대략 다음과 같이 요약할 수 있다.



이 중에서, R2, R4, R5-R7 반응들이 극지역 MDP를 초래하는 주요인으로 작용하는 것으로 추정된다. 반응성이 강한 여타 기체상의 할로겐 화학종(Cl_2 ,

Br_2 , $HOCl$, $HOBr$, $BrCl$)들도 Hg^0 를 RGM 형태로 산화시킬 수 있지만, 이들 중 Cl_2 , Br_2 , $BrCl$ 은 태양 빛이 조사되는 조건 하에서는 빠르게 광해리되므로, (저농도로 인해) RGM의 형성 및 MDP에 대한 기여도는 상대적으로 미미할 것으로 추정된다. 그리고 $HOCl$ 과 $HOBr$ 은 태양복사에 저항이 강하기 때문에 RGM 기여에 직접적인 역할을 하지 못할 것으로 추정된다.

결론

본 연구에서는 전구적 규모에 수은의 농도분포 특성을 파악하기 위한 노력의 전초단계로, 북극지점에서 장기 관측된 수은의 농도자료를 기초로, 수은의 대기환경학적 거동을 다양한 비교관점에서 분석하고자 하였다. 본 연구에서는, 북극지점의 장기관측자료에 대한 경향성을 파악하기 위한 비교기준으로, 서울의 양재지역에서 97년 추계부터 시작된 장기관측자료를 활용하였다. 이들 지점간에 시간대별로 확보된 관측자료를 이용하여, 양 지점에서 확인되는 수은의 농도분포를 다양한 관점에서 비교하였다. 특히 24시간, 계절별, 연도별로 자료를 구분한 후, 양 관측점에서 나타나는 수은의 농도분포 경향성과 양 지역간의 관계를 분석하였다. 단기적 경향성의 비교결과에 의하면, 지역적 배출원의 차이가 상당히 뚜렷하게 구분되었다. 계절별 농도분포의 경향성을 비교한 결과에서도, 양 관측점의 분포차이는 뚜렷하게 정반대의 경향성이 나타났다. 그러나 극지점과 같은 경우, 봄철 수은결핍현상의 발생과 여름철에는 이를 해소하기 위한 고농도의 발생 등과 같이 독특한 계절적 경향성을 취하기 때문에, 일반적으로 대륙권에서 나타나는 경향과는 상당히 차별화된 순환양상을 뚜렷하게 보여 주었다. 그리고 이러한 비교를 연구가 이루어진 전체 기간으로 확장하여, 경향성을 비교한 결과, 양 대상지점들 모두에서 아직까지 장기적인 추세를 구분할 만큼 뚜렷한 경향을 취하지 않고 있음을 확인할 수 있었다. 향후에도 본 연구진은 이와 같은 연구를 통해, 북반구 주요 지역에 장기적으로 관측된 수은의 농도분포를 체계적으로 비교할 수 있는 기준을 제시하고자 하였다. 향후 이와 같은 연구를 지속하여, 보다 장기적인 관점에서 수은의 경향성을 제시할 수 있는 기반을 착실히 확보하여야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 극지 연구과제 (PP03102와 PN43400)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- Ames, M., Gullu, G. and Olmez, I., 1998, Atmospheric mercury in the vapor phase and in fine and coarse particulate matter at Perch River, New York. *Atmos. Environ.*, 32(5), 865-872.
- Ebinghaus, R., Kock, H. H., Temme, C., Einax, J. W., Lowe, A. G., Richter, A., Birrows, J. P. and Schroeder, W. H., 2002b, Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1238-1244.
- Fitzgerald, W.F., 1995, Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water, Air and Soil Pollut.*, 80, 245-254.
- Iverfeldt, A., Munthe, J., Brosset, C. and Pacyna, J., 1995, Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 227-233.
- 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. and Kim, M. Y., 2001, The temporal distribution characteristics of total gaseous mercury at an urban monitoring site in Seoul during 1999 to 2000. *Atmospheric Environment*, 35(25), 4253-4263.
- Kim, K.-H. and Kim, M. Y., 2002, A decadal shift in total gaseous mercury concentration levels in Seoul, Korea: Changes between the late 80s and the late 90s. *Atmospheric Environment*, 36(4), 663-675.
- Kim, K.-H., Kim, M. Y., Kim, J. and Lee, G. (In Press) The effects of changes in environmental conditions on atmospheric mercury exchange: Comparative analysis from a rice paddy field during the two spring periods of 2001 and 2002. *J. Geophys. Res.*
- Lee, D. S., Dollard, G. J. and Pepler, S., 1998, Gas phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 32, 855-864.
- Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M. and Richter, A., 2002, Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1245-1256.
- MSC-E, 2002, Modelling of mercury hemispheric transport and depositions. MSC-E Technical Report, June 2002.
- Pirrone, N., G.J., Keeler, and J.O. Nriagu, Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 30, 2981-2987, 1996.
- Schroeder, W.H., Yarwood, G. and Niki, H., 1991, Transformation processes involving mercury species in the atmosphere. *Water, Air and Soil Pollut.*, 56, 653-666.
- Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Liu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R. and Berg, T., 1998, Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394, 331-332.
- Slemr, F. and Scheel, H. E., 1998, Trends in atmospheric mercury concentration at the summit of the Wank mountain, southern Germany. *Atmospheric Environment*, 32, 845-853.
- Sommar, J., Gardfeldt, K., Stromberg, D. and Feng, X., 2001, A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environ.*, 35, 3049-3054.

2003년 4월 15일 원고 접수

2003년 6월 12일 수정원고 접수

2003년 7월 25일 원고 채택