

수용원 모델을 사용한 대기 중 수은 오염원의 위치 추정에 대한 연구

Source Identification of Gaseous Mercury Measured in New York State Using Hybrid Receptor Modeling

한 영 지

강원대학교 자연과학대학 환경과학과
(2005년 9월 25일 접수, 2006년 1월 13일 채택)

Young-Ji Han

Department of Environmental Science, College of Natural Science, Kangwon National University

(Received 25 September 2005, accepted 13 January 2006)

Abstract

Ambient gas phase mercury concentrations including elemental mercury (Hg^0) were measured at the Potsdam, Stockton, and Sterling sites in NY from 2000 to 2003. Also, concentrations of ambient reactive gaseous mercury (RGM; Hg^{2+}) were measured at the Potsdam site during one year. The contribution of RGM ($4.2 \pm 6.4 \text{ pg/m}^3$) was about 0.2~3% of the total gas phase mercury concentration measured (TGM: 1.84 ± 1.24 , 1.83 ± 0.32 , $3.02 \pm 2.14 \text{ ng/m}^3$ in Potsdam, Stockton, and Sterling, respectively) at the receptor sites. Potential Source Contribution Function (PSCF), a hybrid receptor modeling incorporating backward trajectories was performed to identify source areas of TGM. Using PSCF, southern New York, North Carolina, and eastern Massachusetts were identified as important source areas in the United States, while the copper smelters and waste incinerators located in eastern Quebec and Ontario were determined to be significant sources in Canada. The Atlantic Ocean was suggested to be a possible mercury source.

PSCF incorporating back-dispersion and deposition was applied for RGM, as well as PSCF based on 2-days back-trajectories. Two different approaches yielded considerably different results, primarily due to the consideration of dispersion rather than deposition. Using back-trajectory based PSCF, eastern Ohio, southern New York, and southern Pennsylvania where large coal-fired power plants area located were identified as the large sources in US. Metallurgical industry located in eastern Quebec was resolved as well. From the result of back-dispersion and deposition based PSCF, Pennsylvania, mining facilities around Lake Superior, Toronto, Boston, MA, Quebec, and coal power plants in NY were identified to be the significant source areas for Potsdam site.

Key words : TGM, RGM, PSCF, Backward trajectory, Backward dispersion, Deposition, Source, NY

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

1. 서 론

미국 환경청 (Environmental Protection Agency; EPA)이 독성 대기오염물질 (Hazardous Air Pollutant)로 규정한 수은은 환경매체 내에서 일반적으로 0과 +2의 산화상태로 존재한다. 이 중 금속수은 (elemental mercury, Hg^0)은 가스상 산화수은 (Hg^{2+})이나 입자상 수은 ($Hg_{(p)}$)에 비해 반응성과 침적속도가 현저하게 낮기 때문에 대기 중에서 존재하는 비율이 가장 높고 (일반적으로 95% 이상) 대기 중 체류시간이 길어 (0.5~2년) 장거리 이동이 가능하다. 금속수은은 대류권에서 수직적으로 상당히 잘 혼합되며 배경지역에서 대체로 1~3 ng/m³의 농도를 가진다고 알려져 있다 (U.S. EPA, 1997). 반면에 가스상 산화수은은 금속수은에 비해서 일반적으로 반응성이 높기 때문에 흔히 반응성이 큰 가스상 수은 (reactive gaseous mercury), 혹은 RGM이라고 불리워진다. RGM은 대기 중 농도가 매우 낮지만 질산에 비교할 만큼 높은 전식침적속도 (1~5 cm/sec)를 가짐으로써 수생태계에 기여하는 침적량이 오히려 금속수은을 능가한다 (Landis *et al.*, 2002; Landis and Keeler, 2002). 또한 물에 대한 용해도가 매우 커서 습식침적으로 인해 수계로 이동하는 양이 크며 반응성이 금속수은에 비해 크고 고체 표면에 잘 흡착되는 성질을 띤다. 이러한 이유로 측정이 상당히 까다롭지만 반드시 금속수은과 구분해서 측정해야 할 필요가 있다고 하겠다. 입자상 수은의 전식침적 속도는 산화수은에 비해 낮지만, 여전히 수은 침적에 중요한 영향을 가지기 때문에 독립적으로 측정해야 할 필요성을 가진다.

대기 중 수은은 인위적 오염원과 자연적 오염원을 모두 가지며, 미국에서 가장 큰 인위적 오염원은 화력발전소로 EPA Mercury Report to Congress (1977)에 의하면 33%를 차지한다고 밝혀져 있으나, 폐기물 소각장에 대한 엄격한 규제가 1990년대 말부터 시행되고 있다는 사실을 감안할 때 현재 화력발전소의 수은 배출량 기여도는 33%를 초과할 것으로 사료된다. 미국 환경청은 2005년 3월 15일에 화력발전소에 대한 수은 배출량 총량규제 (Cap and Trade)를 위한 Clean Air Mercury Rule을 공포하였다. 자연적 오염원은 총 수은 배출량의 약 1/3을 차지하고 있으며 지표나 수표면에서의 휘발, 화산, 지진 등이 이에 포

함된다.

특정 장소에서의 오염물질 농도를 낮추기 위해서는 주요오염원의 위치를 파악하여야 한다. 오염원의 위치를 파악하기 위해서 일반적으로 역궤적 (backward trajectory) 자료와 수용원에서 측정된 농도 자료를 결합한 수용원 모델을 적용시켜왔다. 이러한 수용원 모델은 그 특징에 따라서 Potential Source Contribution Function (PSCF), Residence Time Weighted Concentration (RTWC), Quantitative Transport Bias Analysis (QTBA) 등으로 구분되어지며, 매우 효과적인 모델링 도구로써 사용되어져 왔다. 그러나 대기 중 오염물질의 이동경로를 추적하는 단일 역궤적 (single back-trajectory)은 실제로 대류권에서 일어나는 난류 (turbulence)의 영향을 고려하지 못하기 때문에 상당한 오차를 발생시킬 수 있다 (Sihol, 1998). 또한 가스상 산화수은과 같이 침적속도가 큰 오염물질의 경우 침적을 고려해 주지 않는 일반적인 역궤적 모델은 오염원-수용원 관계 (source-receptor relationship)를 부정확하게 정량화함으로써 오염원 위치를 선정하는 수용원 모델 결과에 상당한 오차를 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 총 가스상 수은에 대하여 단일 역궤적을 이용하여 가장 널리 쓰이고 있는 수용원 모델인 PSCF를 적용하여 잠재적인 오염원 위치를 파악하였다. 뿐만 아니라, 가스상 산화수은에 대해서는 침적과 확산을 각각 고려하여 얻어진 오염원-수용원 관계를 PSCF에 적용시켜 단일 역궤적을 이용한 PSCF의 결과와 비교하였다. 각 모델의 결과는 배출원 목록 (emissions inventory)과도 비교하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취 및 분석

총 가스상 수은 (TGM)은 2000년과 2001년 여름에 오전 11시부터 그 다음 날 오전 10시까지 뉴욕주의 Potsdam (44.74N, 75.0W)과 Stockton (42.27N, 79.38W)에서 골드 트랩 (gold trap)을 이용하여 매일 측정하였고, 2002년부터 2003년 4월까지 3일에 한번씩 자정에서 자정까지 Potsdam, Stockton, Sterling (43.34N, 76.66W)에서 측정하였다 (그림 1). 총 가스상 수은의 시료 채취방법은 미국 환경청의 미시간

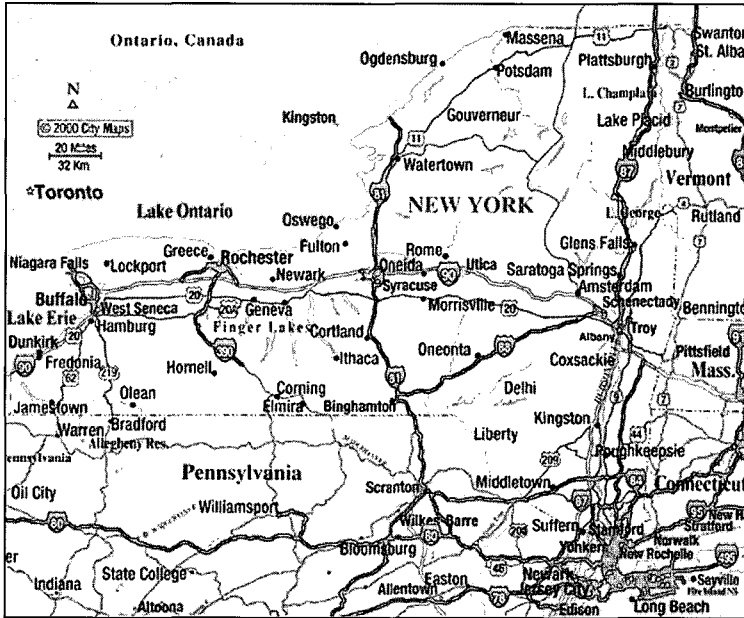


Fig. 1. Three monitoring sites of mercury in New York State. Top, middle, and bottom bullets indicate the Potsdam, the Stockton, and the Sterling sites, respectively.

호수 질량수지법 개요(U.S. EPA, 1994)를 따랐다. 가스상 산화수은은 총 가스상 수은과는 독립적으로 KCl로 코팅한 디누더(annular denuder)를 이용하여 2002년부터 1년 동안 Potsdam에서 측정하였다. 직경이 2.5 μm보다 큰 입자는 관성충돌을 이용하여 먼저 제거하고 가스상 산화수은을 디누더로 포집한 뒤 마지막으로 PM2.5를 석영필터로 채취하였다. 측정 후에 폴드 트랩과 디누더는 500°C로 가열하여 금속수은의 형태로 휘발시켜 CVAFS(cold vapor atomic fluorescence spectrophotometer; Model III from BrooksRand; TGM 분석시, Model 2500 from Tekran; 가스상 산화수은 분석시)를 이용하여 분석하였다. 자세한 채취 및 분석 방법과 Quality Assurance/Quality Control은 기존의 논문(Han *et al.*, 2004; Han, 2003)에 자세히 나와 있다.

2.2 역궤적 모델(backward trajectory model)

본 연구에서는 역궤적을 계산하기 위해서 미국 NOAA에서 개발한 HYSPLIT 4 trajectory 모델(Draxler and Hess, 1997)을 사용하였다. Hysplit의 초기 버전에서는 라디오존데 측정값을 이용한 기상자료를

이용하였으나, 최근에는 기상예측모델의 결과인 격자 기상자료를 이용하여 역궤적을 계산한다. 기상모델로부터 얻어진 격자 기상자료는 지형자료(terrain-following coordinate system)에 선형적으로 외삽하여 적용시킨다.

기상모델로부터 도출된 수평 풍속 성분 U와 V, 온도 T, 고도 Z, 압력 P, 그리고 지표에서의 압력 P₀를 이용하여 이류에 의한 3차원 역궤적이 계산된다. 초기 역궤적 위치인 P(t), 첫 예상 역궤적 위치(first-guess position)인 P'(t+Δt)는 다음의 식으로 계산되어진다.

$$P'(t+\Delta t) = P(t) + V(P, t)\Delta t \tag{1}$$

$$P(t+\Delta t) = P(t) + 0.5[V(P, t) + V(P', t+\Delta t)]\Delta t \tag{2}$$

여기서, V는 삼차원 속도 벡터를 나타낸다.

2.3 역확산 모델(backward dispersion model)

대기 중 확산을 고려하기 위해서 HYSPLIT 4 dispersion 모델을 이용하여 오염원-수용원 관계를 계산하였다. 이 모델에서는 대기 난류에 의한 무작위 성

분 (random component)이 이류에 의해 계산된 역케 적 위치마다 더해짐으로써 위치를 추적한다.

$$X_{final}(t+\Delta t)=X_{mean}(t+\Delta t)+U'(t+\Delta t)\Delta t G \quad (3)$$

$$Z_{final}(t+\Delta t)=Z_{mean}(t+\Delta t)+W'(t+\Delta t)\Delta t Z_{top}^{-1} \quad (4)$$

여기서 X_{mean} 과 Z_{mean} 은 각각 입자의 평균 수평적 위치와 수직적 위치를 나타낸다. 난류 성분인 U' (수평성분)와 W' (수직성분)가 각 시간 단계마다 이류성분에 의해 계산된 입자의 평균 위치에 더해짐으로써 대기 확산이 고려되어 질 수 있다. G 와 Z_{top} 은 단위 환산 변수이다. 수평 난류 성분($U'(t+\Delta t)$)은 이전 시간(t)에서의 수평속도($U'(t)$), autocorrelation coefficient (R), Lagrangian time scale, 그리고 무작위 성분 (random component)로부터 추정된다.

$$U'(t+\Delta t)=R(\Delta t)U'(t)+U''(1-R(\Delta t)^2)^{0.5} \quad (5)$$

수직 난류성분($W'(t+\Delta t)$)은 다음과 같이 정의된다.

$$W'(t+\Delta t)=R(\Delta t)(W'(t)/\sigma_w) + (W''/\sigma_w)(1-R(\Delta t)^2)^{0.5} + T_{LW}(1-R(\Delta t))\partial\sigma_w/\partial z \quad (6)$$

여기서, $\sigma_w(t+\Delta t)=\sigma_w(t)+W'(t)\Delta t\partial\sigma_w(t)/\partial z$ 그리고 U'' (혹은 W'')= $\sigma_w\lambda$ (λ =평균 0과 표준편차 1을 갖는 Gaussian random number)를 나타낸다. Autocorrelation coefficient, R 은 Lagrangian time scale에 의해서 결정되고 ($R=\exp(-\Delta t/T_{Li})$) ($T_{Li}=T_{LW}$; 수직성분 혹은 T_{LU} ; 수평성분), HYSPLIT에서는 T_{LW} 는 100초, T_{LU} 는 10,800초로 일정하게 가정된다. 따라서 긴 시간에 대한 R 은 0에 가깝게 된다.

가스상 산화수은의 경우 대기 중 난류뿐 아니라 전식 및 습식 침적까지 고려되어 오염원-수용원 관계를 정량화하였다. 가스상 물질이 침적되는 총량은 다음과 같이 표현될 수 있다 (Draxler and Hess, 1997).

$$D_{wet+dry}=m\{1-\exp[\Delta t(\beta_{dry}+\beta_{gas})]\} \quad (7)$$

여기서, m 은 오염물질의 질량, β_{dry} 는 가스상 물질의 건식침적 제거율, β_{gas} 는 습식침적 제거율을 나타낸다. 가스상 물질의 건식침적속도는 특정한 일정값을 대입해서 구하거나, 혹은 저항모형을 사용한다

(Hicks, 1986; 식6).

$$V_d=[R_a+R_b+R_c]^{-1} \quad (8)$$

여기서 R_a 는 공기역학 저항(aerodynamic resistance), R_b 는 준층류 저항(quasi-laminar sublayer resistance), 그리고 R_c 는 표면층 저항(canopy layer resistance)이다. R_a 와 R_b 는 기상조건에 따라 변화하고 (Seinfeld and Pandis, 1998; Wesley and Hicks, 1977) R_c 는 침적되는 표면과 오염물질의 물리-화학적 성질에 따라 변화한다 (Wesley, 1989). 가스상 물질의 습식침적 속도는 헨리상수(M/atm)와 강우량에 관계한다.

$$V_{w, gas}=H R T P \quad (9)$$

여기서 R 은 기체상수(0.082 atm/M-K), T 는 온도, 그리고 P 는 강우량을 나타낸다. R_a 와 R_b 는 NOAA의 기상모형을 이용하여 계산되고, R_c 는 지형자료(terrain-following coordinate system)가 갖고 있는 표면의 종류(water, grass, forest, etc)에 따라 결정되며 본 논문에서는 Eta Data Assimilation System (EDAS) 기상자료에 입력되어 있는 canopy layer 정보가 사용되었다. 강우량, P 또한 실제 측정값이 아닌 기상모델에 의한 예측 자료를 이용하였다.

2.4 수용원 모델

2.4.1 Potential Source Contribution Function (PSCF)

Potential Source Contribution Function (PSCF)는 Ashbaugh *et al.* (1985)에 의해 개발된 후, 오염원위치 선정을 위해 지금까지 가장 빈번하게 사용되어지는 수용원 모델이다. 오염물질이 특정위치에서 수용원으로 이동할 확률은 모든 시료채취 날에 대한 총 역케도 endpoint의 수와 특정 격자를 통과하는 역케도의 endpoint 수를 N 이라고 하고 특정 ij -번째 격자를 통과하는 역케도 endpoint 수를 n 이라고 한다면, 수용원에 도착한 역케도가 ij -번째 격자를 통과하는 확률은 n_{ij}/N 이고 이를 $P[A_{ij}]$ 로 표현한다. 또한 기준치보다 높은 농도를 나타낸 날의 역케도가 ij -번째 격자를 m_{ij} 의 숫자만큼 통과한다면, 높은 농도를 나타내는 날의 역케도가 특정 ij -번째 격자를 통과하는 확률은 m_{ij}/N 이고 이를 $P[B_{ij}]$ 라고 표현될 수 있다. 따라서, ij -번째 격자의 PSCF 값은 조건부 확률인 $P[B_{ij}|$

A_{ij} 로 나타내어지고 높은 PSCF값을 갖는 격자일수록 주요오염원의 위치일 가능성이 높게 된다. PSCF가 효과적으로 이용되기 위해서는 역계도 계산시에 발생하는 무작위 오차를 상쇄하기 위해 채취된 시료의 수가 많아야 한다.

2. 4. 2 모델 파라미터 (Model Parameter)

본 연구에서는 80 km의 수평해상도, 23개의 수직층, 3시간의 시간 해상도를 가진 EDAS (Eta Data Assimilation System) 기상자료를 이용하여 역계적을 계산하였다. 역계적은 매 6시간마다 계산되었기 때문에 하나의 시료를 4개의 역계적이 대표하였다. 모델의 격자는 $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ 를 사용하였으며, 역계적의 높이가 5,000 m를 초과할 때와 0 m일 경우에는 모델에 적용시키지 않았다. 총 가스상 수은의 경우 장거리 이동이 가능한 금속수은이 대부분을 차지하고 있으므로 역계적 계산 시 초기 높이를 500 m로 정하여 중장거리 오염원을 찾는데 초점을 맞춘 반면, 산화수은의 경우 국부적 오염원의 영향을 많이 받으므로 초기 높이를 100 m로 정하여 계산하였다. 또한 총 가스상 수은의 경우 5일동안의 역계적을 계산한 반면, 산화수은의 경우 2일동안의 역계적을 계산하였으므로 5일의 역계적을 사용하여 도출된 모델 결과와도 비교해 보았다. 산화수은의 경우 근거리 오염원 (local sources)의 영향을 많이 받으므로, 80 km인 EDAS의 수평 해상도의 이용은 중장거리 오염원의 영향을 많이 받는 총 가스상 수은에 비해 모델 결과의 오차값을 크게 유도할 수 있다.

산화수은에 대해서는 역계적 뿐만 아니라 2일 동안의 역확산(초기 방출 높이: 100 m, 격자크기: $1^{\circ} \times 1^{\circ}$)을 계산하여 수용원 모델에 대입하여 역계적 결과와 비교하였다. 수용원에서의 배출량은 1 kg/hr로 고정시켰으며 각 시뮬레이션마다 10,000개의 입자를 방출하였다. 역확산 계산 후 각 격자의 농도를 산출

할 때에는 격자의 수직적 높이를 50 m로 설정하였다. 대기 침적을 계산하기 위해서 모든 산화수은은 $HgCl_2$ 로 존재한다고 가정하였다. $HgCl_2$ 는 매우 끈적 끈적하여 여러 표면에 쉽게 부착되기 때문에 표면 반응비 (surface reactivity ratio)를 1로 설정하였고 헨리상수는 문헌값인 1.4×10^6 M/atm을 택하였다. $HgCl_2$ 의 유효 헨리상수 (effective Henry's constant)를 구하기 위해서 Cl^{-} , SO_3^{-} , OH^{-} 와 여러 pH 조건 하에서 3,000번의 반응 시뮬레이션을 실시하여 평균값인 1.2×10^8 M/atm을 얻어서 (Dr. Cohen의 unpublished work) 모델에 입력자료로 대입하였다. 침적 계산에 필요한 $HgCl_2$ 의 대기 확산도 (diffusivity, D_a)는 식 (10)을 사용하여 계산된 4.5×10^{-2} cm^2/sec 를 입력하였다.

$$D_a = \frac{1.9}{(MW)^{2/3}} \tag{10}$$

3. 결과 및 고찰

3. 1 측정 농도

Potsdam에서 측정된 가스상 산화수은의 농도 (4.2 ± 6.4 pg/m^3)는 총 가스상 수은 (1.84 ± 1.24 ng/m^3)의 약 0.2~3%를 차지하였고, 이는 대기 중에 존재하는 대부분의 가스상 수은은 금속수은으로 존재한다는 것을 뒷받침한다(표 1). 기존의 연구에 의하면 가스상 산화수은을 약 1시간 간격으로 채취하였을 때 그 농도가 오염원 근처에서 약 200 pg/m^3 까지 측정되었으나 플로리다의 배경농도 지역에서의 농도는 1.6 ± 1.4 pg/m^3 으로 보고되어, 본 연구에서 측정된 산화수은의 농도는 합당한 범위 내에 존재한다고 사료된다. 금속수은이 대부분을 차지하는 총 가스상 수은의 농도값은 기존의 연구와 비슷한 범위에 놓여있으며,

Table 1. Summary of ambient total gas phase mercury (TGM) and reactive gaseous mercury (RGM) data used in this study.

Mercury species	Sampling site	Sample number	Sampling period	Arithmetic Mean & St. Dev.	Geometric Mean & St. Dev.
TGM (ng/m^3)	Potsdam, NY	329	May/2000 ~ Jan./2003	1.83 ± 1.27	1.49 ± 2.04
	Stockton, NY	266	May/2000 ~ Jan./2003	1.75 ± 1.29	1.43 ± 2.07
	Sterling, NY	49	Apr./2002 ~ Jan./2003	3.07 ± 2.35	2.57 ± 1.75
RGM (pg/m^3)	Potsdam, NY	77	Apr./2002 ~ Apr./2003	4.2 ± 6.4	2.5 ± 2.8

Sterling에서 측정된 농도가 Potsdam에 비해서 통계적으로 더 높은 값을 나타내었다(Wilcoxon rank-sum test; p-value=0.0009). 이는 배출원 목록자료로부터 계산한 Sterling주변에 위치한 오염원의 수는 배출량 (2.12×10^5 g/yr; $1^\circ \times 1^\circ$ 격자를 기준으로)이 Potsdam (1.27×10^3 g/yr)에 비해 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 배출원 목록자료는 미국 환경청에서 제공한 National Emission Inventory자료를 바탕으로 수은에 대하여 정리한 배출원 목록을 이용하였다(Cohen *et al.*, 2004; Ryan, 2001).

3.2 총 가스상 수은에 대한 PSCF 결과

미국의 수은 배출원 목록(1996, 1999년)과 캐나다 수은 배출원 목록(1995년)을 사용하여 모델 격자 크기인 $1^\circ \times 1^\circ$ 의 크기로 배출량을 계산하였다(그림 2). 미 대륙의 가장 큰 점오염원은 일리노이 주 시카고에 위치한 천연 가스 소각로와 의료폐기물 소각장, 펜실베이니아에 위치한 화력발전소, 미시간에 위치한 의료폐기물 소각장과 석탄 산업 소각로, 그리고 플로리다에 위치한 대형 도시폐기물 소각장이며, 캐나다의 가장 큰 오염원은 Flin-flon에 위치한 금속관련 산업으로 나타났다.

시료 채취 기간동안(2000년 5월~2003년 4월) 측정된 총 가스상 수은(표 1)에 대해서 3개의 모니터링 사이트에 각각 단일 역계적을 이용한 PSCF를 적용시켰다. 그러나 PSCF는 각 역계적의 모든 endpoint마다 균등하게 가중치를 적용시키기 때문에 단일 모니터링 사이트에 적용시켰을 때는 오염원의 풍

하지역과 풍상지역이 동시에 오염원으로 파악되는 끌림 현상(trailing effect)이 일어날 수 있다(Cheng and Lin, 2001). 이러한 끌림 현상을 최소한으로 만들어주기 위해 3개의 수용원(Potsdam, Stockton, Sterling)에 하나의 임계값을 사용하여 PSCF를 동시에 적용시켜 총 644개의 시료수를 사용하였다. 세 수용원에서 측정된 시료의 농도분포는 로그 정상분포(Log-normal distribution)를 나타냈기 때문에 PSCF에 사용된 임계값은 중앙값(median)이 아닌 산술평균을 사용해서 주 오염원을 파악하였다. 또한 적은 endpoint만이 존재하는 격자 ij가 가지는 불확실도(uncertainty)를 감소시키기 위해, 임의의 가중치 $W(n_{ij})$ 를 적용시켰다. 모델링 범위내의 모든 격자내의 endpoint 수의 평균값(본 연구에서는 29)의 세배보다 적은 endpoint 수를 가지는 격자에 한해서 $W(n_{ij})$ 를 가중하였다(Polissar *et al.*, 2001a, b; 식 11).

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1.00 & 90 < n_{ij} \\ 0.70 & 30 < n_{ij} \leq 90 \\ 0.42 & 10 < n_{ij} \leq 30 \\ 0.17 & n_{ij} \leq 10 \end{cases} \quad (11)$$

PSCF의 결과에 의하면, 뉴욕주 대기의 총 가스상 수은의 주요 오염원은 펜실베이니아, 동부 버지니아, 노스 캐롤라이나, 사우스 캐롤라이나, 서부 켄터키, 동부 루이지애나, 네브라스카, 그리고 쉐사스로 나타났다(그림 3). 펜실베이니아는 미국에서 가장 높은 밀도의 공업지대 중의 하나이며, 동부 버지니아, 노스 캐



Fig. 2. Current emissions inventory for total gas phase mercury based on by $1^\circ \times 1^\circ$ cell.

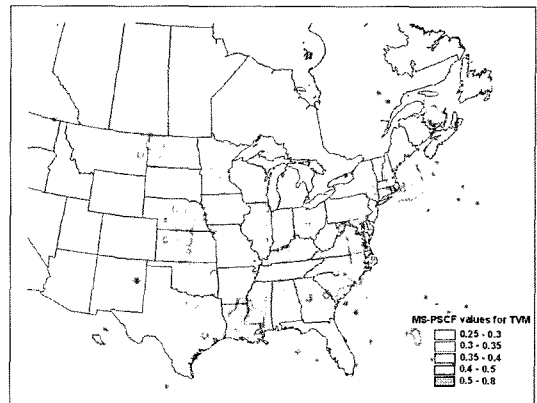


Fig. 3. Multi-site PSCF result for TGM from Potsdam, Stockton, and Sterling sites.

플라이나, 그리고 서부 노스 다코타에는 대형 화력발전소가 위치해 있다. 또한 미국에서 가장 큰 제지 공업단지가 위치해 있는 동부 루이지애나도 주요 오염원으로 나타났다. 반면에 EPA 배출원 목록(그림 2)과 비교할 때 폐기물 소각장과 금속산업이 집중적으로 위치해 있는 미시간과 인디애나는 PSCF 결과에 의해 식별되지 않았다. 이는 1995년부터 실시된 폐기물 소각장에 대한 배출기준으로 인해 현저히 감소된 배출량이 본 연구에 사용된 배출원 목록에 반영되지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

또 한가지 주목할 만한 결과는 대서양이 뉴욕주 총 가스상 수은의 중요한 오염원으로 식별되었다는 것이다. 이는 대서양에 용해되어 있는 2가 수은이 태양빛과 3가 철이온에 의하여 금속수은으로 환원된 뒤 금속수은의 높은 헨리상수(atm/M)로 인해 대기로 배출되는 과정을 나타내는 것으로 사료된다(Costa and Liss, 2000; Zhang and Lindberg, 1999). 최근의 워싱턴 주에서 행해진 연구에 의하면, 태평양으로부터 불어오는 바람의 영향아래 측정된 금속수은의 농도가 내륙으로부터 불어오는 바람의 영향을 받은 농도보다 유의하게 높은 것으로 나타났다(Weiss-Penzias et al., 2003). 워싱턴주 내륙에서 배출되는 금속수은의 배출량이 연간 약 2.5톤인 것을 감안한다면, 해양 오염원은 금속수은의 농도에 중요한 영향을 미치는 오염원이라고 사료된다.

3.3 가스상 산화수은에 대한 PSCF 결과

3.3.1 단일 역궤적을 이용한 PSCF

시료 채취 기간 동안 측정된 가스상 산화수은(표 1)을 대상으로 이틀간의 단일 역궤적을 이용하여 PSCF를 적용시켰다. 적은 endpoint만이 존재하는 격자 ij 가 가지는 불확실도(uncertainty)를 감소시키기 위해 임의의 가중치 $W(n_{ij})$ 를 총 가스상 수은의 경우와 동일한 방법으로 적용시켰다.

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1.00 & 8 < n_{ij} \\ 0.70 & 4 < n_{ij} \leq 8 \\ 0.42 & 2 < n_{ij} \leq 4 \\ 0.17 & n_{ij} \leq 2 \end{cases} \quad (12)$$

Potsdam에서 측정된 대기 중 가스상 산화수은의 주요 오염원은 주로 대규모 화력발전소가 위치한 동

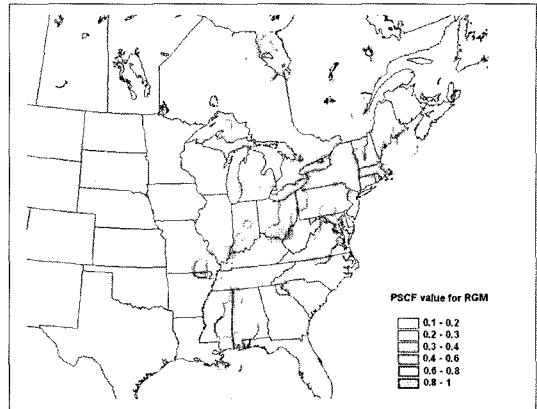


Fig. 4. PSCF result for RGM measured at the Potsdam site. Forty-eight hours back-trajectories were used for calculating source-receptor relationships.

부 오하이오, 남부 뉴욕, 그리고 남부 펜실베이니아로 확인되었다(그림 4). 또한 북동부 지역의 남부 뉴햄프셔지역 역시 중요한 오염원으로 나타났다. 최근 연구 결과에 의하면 남부 뉴햄프셔에 위치한 호수에 거주하는 오리의 체내 메틸수은의 농도가 다른 지역에 비해 매우 위험한 수준임이 밝혀졌는데(Evers, 2001), 호수 내 메틸수은의 일차적 유입원이 가스상 산화수은의 대기 침적이라는 것을 고려해 볼 때 본 연구 결과를 뒷받침한다고 할 수 있다. 또한 미시간도 잠재적 오염원으로 선정되었는데, 총 가스상 수은의 경우에는 발견되지 않았던 오염원이다. 미시간은 폐기물 소각장이 가장 많이 위치한 지역 중의 하나로, 앞에 언급하였듯이 90년대 말에 실시된 배출규제로 인해 수은 배출량이 크게 감소되었으나, 폐기물 소각장의 금속수은에 대한 산화수은 배출량 비가 화력발전소보다 크기 때문에 여전히 산화수은의 잠재적인 오염원이 된 것으로 파악된다.

3.3.2 역확산과 침적을 고려한 PSCF의 적용 결과

HYSPLIT 4 역확산 모델을 사용하여 난류와 침적을 고려한 보정된 오염원-수용원 관계를 PSCF에 적용시켜 주 오염원의 위치를 선정하였다. 건식침적량은 3층 저항모델을 사용하여 산정하였다. HYSPLIT 역확산 모델의 결과로 각 격자의 농도값이 제시되는데, 이를 PSCF에 이용하기 위해서는 단일 역궤적 모델의 결과 값과 같은 체류시간(residence time)의 단

위로 바꾸어야 한다(식 13).

$$\tau = \frac{\Delta T_s V_s}{\mu_{tot} \bar{c}} \quad (13)$$

여기서 ΔT_s 는 역확산 모델을 시뮬레이션 할 때 이용한 가상 오염원이 입자를 배출하는 시간, V_s 는 격자의 부피, \bar{c} 는 HYSPLIT에 의해 생성된 격자 내 농도값, 그리고 μ_{tot} 은 가상 오염원에서 배출된 입자의 총 질량이다. 식(13)에 의해 구해진 보정된 체류 시간으로 $P[A_{ij}]$ 와 $P[B_{ij}]$ 를 계산하여 PSCF값을 산정하였으며, 불확실도를 보정하기 위해서 역쾌적 PSCF와 같은 방법으로 가중치를 적용시켰다.

측정된 시료농도의 산술평균을 임계값으로 선택하여 역확산 PSCF를 적용시킨 결과, 단일 역쾌적 PSCF 결과와는 상당히 다른 양상을 나타낸 것을 알 수 있었다(그림 5). 대형 화력발전소가 밀집되어 있는 펜실베이니아가 더 뚜렷한 오염원으로 나타났고, 오하이오 강 계곡에 밀집한 화력발전소도 단일 역쾌적 PSCF 결과보다 더 정확히 표현화되었다. 또한 뉴욕 주 내의 오염원이 더 크게 부각되었는데, 특히 뉴욕 주에서 가장 큰 수은 오염원인 버팔로 근처의 C.R. Huntley 증기국(National Wildlife Federation; 2003)이 정확한 위치로 식별되었다. 남부 뉴햄프셔와 더불어 금속 산업에 위치해 있는 메사츄세츠, 그리고 구리 제련소가 있는 퀘벡주가 중요한 오염원으로 부각되었다. 이 외에도 뚜렷한 차이를 보이는 지점은 수페

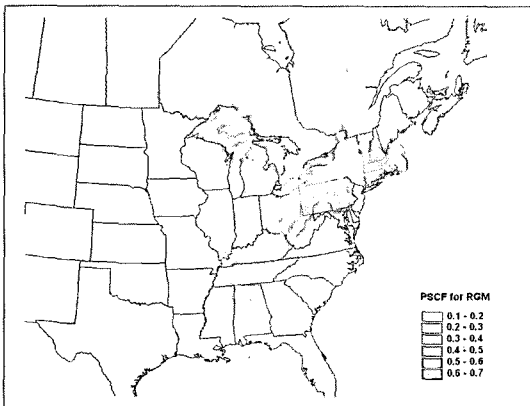


Fig. 5. PSCF result for RGM measured at the Potsdam site with the transmission-corrected residence time obtained from back-dispersion model (inclusion of both turbulence and deposition).

리어 호수(Lake Superior) 주변에 위치한 taconite광산이며, 이는 기존의 배출원 목록에 포함되어 있지 않은 오염원중의 하나이다.

역쾌적 PSCF와 역확산 PSCF의 다른 결과의 원인은 대기 난류와 건식 및 습식 침적기작을 포함시킨 것에서 비롯된다. PSCF 결과에 영향을 미치는 이 두 가지 기작 중에 더 큰 영향을 미치는 기작이 어떤 것인지 조사하기 위해서, 대기 난류만을 고려하고 침적을 고려하지 않은 오염원-수용원 관계를 이용하여 PSCF를 적용시켜 보았다(그림 6). 단일 역쾌적 PSCF 결과, 대기 난류만을 고려한 PSCF 결과, 그리고 난류와 침적 모두를 고려한 PSCF 결과, 이 세 가지를 spearman rank-order correlation coefficient를 이용하여 통계적으로 비교해 보았을 때(표 2), 세 가지 결과는 모두 유효한 상관관계를 가졌으나 난류만을 고려한 PSCF 결과와 단일 역쾌적 PSCF 결과사이의

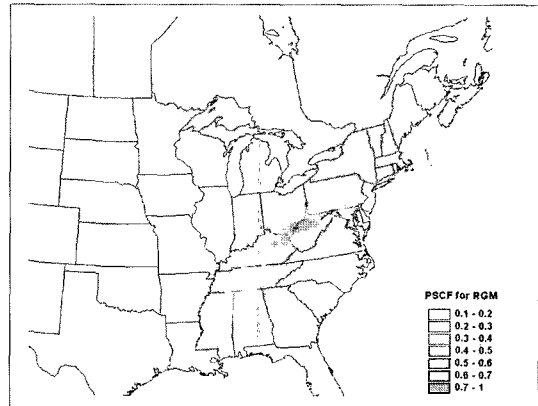


Fig. 6. PSCF result for RGM measured at the Potsdam site with consideration of only turbulence.

Table 2. Spearman rank-order correlation coefficients between PSCF results for RGM.

	Turbulence+ deposition based PSCF	Turbulence based PSCF	Back-trajectory based PSCF
Turbulence+ deposition based PSCF	1	0.84	0.45
Turbulence based PSCF	0.84	1	0.47
Back-trajectory based PSCF	0.45	0.47	1

Table 3. Statistical correlation using spearman rank-order coefficients (r_s) and the spatial correlation index (r) between modeling results and emissions inventory.

Data used	Application method	r_s	r
TGM data	Multi-site PSCF using back-trajectories	0.68	88.62
	PSCF incorporating back-trajectories	0.33	39.78
RGM data	PSCF incorporating back-dispersion	0.44	55.52
	PSCF incorporating dispersion and deposition	0.38	42.88

상관계수는 상당히 낮았고($r_s=0.47$) 난류와 침적 모두를 고려한 PSCF 결과와 난류만을 고려한 PSCF 결과 사이의 상관계수는 상대적으로 높은 값($r_s=0.84$)을 나타냈다. 이는, 산화수은에 대한 오염원-수용원 관계를 정량화할 때 대기 난류를 고려해 주는 것이 침적기작을 고려해 주는 것보다 더 효과적일 수 있다는 것을 시사한다.

3.4 모델링 결과와 배출원 목록 사이의 통계학적 비교

미국 환경청이 제시한 수은의 배출원 목록은 배출계수에 의해 계산된 것으로서, 그 불확실도가 약 30%로 상당히 크다(U.S. EPA, 1997a, b). 또한 배출원 목록에 포함되지 않은 오염원들도 다수 존재하며 최근에 실시한 특정 오염원에 대한 배출기준 적용으로 인한 배출량 감소가 반영되어 있지 않기 때문에 배출원 목록에 맞추어서 모델링 결과를 평가하기에는 약간의 무리가 따른다고 할 수 있으나, 여전히 배출원 목록과의 비교는 필요한 작업이라고 평가된다. 본 연구에서는 spearman rank-order correlation coefficient (r_s)와 spatial correlation index (r)을 사용하여 비교하였다. Spatial correlation index의 계산방법은 기존의 논문에 자세하게 설명되어 있다(Han *et al.*, 2005). 두 가지 방법에 의해 비교된 PSCF의 결과는 유의수준 0.05에서 모두 통계적으로 유의한 상관성을 가진다고 평가되었다(표 3). 총 가스상 수은의 모델링 결과가 산화수은의 결과보다 더 높은 상관성을 가지는데, 그 이유는 측정된 산화수은의 시료 수가 총 가스상 수은에 비해 상당히 적고 시료채취 기간이 짧으며, 또한 오염원에서의 산화수은 배출량이 금

속수은보다 더 불확실하게 산정되었기 때문인 것으로 사료된다(Cohen, personnel communication).

산화수은에 대해 적용시킨 역확산 PSCF의 결과($r_s=0.44$, $r=55.52$)가 단일 역계적 PSCF 결과($r_s=0.23$, $r=42.88$)에 비하여, 배출원 목록과의 상관계수들이 더 높은 것으로 나타났다(표 3). 그러나 대기 침적을 고려했을 때의 PSCF 결과는 대기 난류만 고려했을 때의 배출원 목록과의 상관계수보다 오히려 더 낮은 것으로 나타났다($r_s=0.38$, $r=39.78$). 이는 가스상 산화수은에 대한 배출원 목록이 부정확하기 때문인 것으로 판단하며 또한 HYSPLIT 모델의 건식 및 습식 침적량의 계산 과정 내에 많은 불확실도를 내포하고 있다는 사실을 시사한다. 결론적으로, 짧은 시료 채취기간과 적은 시료 수를 이용하여 수용원 모델을 적용시킬 때 대기난류에 의한 확산을 고려한 수용원 모델이 단일 역계적(single back-trajectory)만을 고려한 수용원 모델보다 더 효과적이고 작은 오차를 발생시킬 수 있다는 것을 시사한다. 그러나 산화수은의 경우 앞서서도 언급하였듯이 배출원 목록의 불확실도가 상당히 크고 본 연구에 사용된 시료의 수와 채취 기간이 짧기 때문에, 역확산자료를 이용한 수용원 모델의 적용은 더 많은 향후 연구를 필요로 한다.

4. 결 론

본 연구는 뉴욕주에서 측정된 대기 중 총 가스상 수은(TGM)과 가스상 산화수은(RGM) 농도를 이용하여 수용원 모델인 PSCF를 적용시켜 주요 오염원의 위치를 파악하였다.

(1) 총 가스상 수은과 산화수은의 주요 오염원은 서로 상이한 결과를 나타냈다. 이는, 산화수은의 경우 대기 체류시간이 짧고 침적 속도가 크기 때문에 주로 국부적 오염원이 큰 영향을 미치는 반면, 금속수은의 경우 장거리 이동이 가능하여 지구적 오염원 또한 중요한 영향을 미치기 때문인 것으로 고찰된다. 측정된 금속수은과 가스상 산화수은의 농도 사이에서는 유의한 상관관계가 나타나지 않았고(Han *et al.*, 2004), 이는 워싱턴주에서 연구한 결과와도 동일하다(Weiss-Penzias *et al.*, 2003). 이러한 결과는 대기 중에 존재하는 금속수은과 가스상 산화수은 농도에 영

향을 미치는 주요 오염원이 일반적으로 다르다는 것을 시사한다. Potsdam에서 측정된 가스상 산화수은에 대해서 5일 동안의 역궤적을 이용한 PSCF도 적용시켰는데, 이들의 역궤적을 이용한 PSCF 결과와 유사하였으며 오히려 배출원 목록과의 상관계수가 낮아짐을 알 수 있었다 ($r_s=0.23$). 이는 산화수은의 대기 중 체류시간이 약 1~2일 정도로 5일 동안의 역궤적 사용이 불필요하기 때문인 것으로 판단된다.

(2) 측정된 가스상 산화수은에 대해서 적용시킨 단일 역궤적 PSCF와 역확산 PSCF의 결과는 상당히 다른 양상을 보였으며, 이는 역확산 PSCF에 사용된 오염원-수용원 관계의 도출 시에 대기 난류를 고려했기 때문인 것으로 사료된다. 반면, 난류와 대기 침적을 모두 고려한 PSCF 결과는 난류만을 고려한 PSCF 결과와 크게 다르지 않았다.

감사의 글

본 연구 New York State Energy Research and Development Authority와 미국 EPA Great Lakes National Program Office, 그리고 2005년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구되었으며, 이에 감사를 드리는 바입니다. 또한 이 연구를 지도해주신 Clarkson University의 Thomas M. Holsen 교수와 Philip K. Hopke 교수에게도 감사드립니다. 시료 채취에 도움을 준 Clarkson University, 뉴욕 Fredonia 주립대, 그리고 뉴욕 Oswego 주립대의 학생들에게도 감사의 뜻을 표하는 바입니다.

참고 문헌

- Ashbaugh, L.L., W.C. Malm, and W.D. Sadeh (1985) A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park, *Atmos. Environ.* 19, 1263-1270.
- Cheng, M.D. and C.J. Lin (2001) Receptor modeling for smoke of 1998 biomass burning in Central America, *J. of Geo. Res.* 106, 22871-22886.
- Cohen, M., R. Artz, R. Draxler, O. Miller, D. Niemi, D. Ratte, M. Deslauriers, R. Duvar, R. Laurin, J. Slotnick, T. Nettesheim, and J. McDonald (2004) Modeling the atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes, *Environ. Res.* 108, D12, 4370, doi: 10.1029/2002JD002862.
- Cohen, M. Personal communication, NOAA Air Resource Laboratory.
- Costa, M. and P. Liss (2000) Photoreduction and evolution of mercury from seawater, *The Science of the Total Environ.* 261, 125-135.
- Draxler, R.R. and G.D. Hess (1997) Description of the HYSPLIT_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224; National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, DC.
- Evers, D. (2001) Assessing the potential impacts of methylmercury on the Common Loon in Southern New Hampshire, *BioDiversity Technical Report*.
- Han, Y.J. (2003) Ph. D. Thesis, Clarkson University, Potsdam, NY.
- Han, Y.J., T. Holsen, P. Hopke, S.M. Yi, J. Pagano, M. Milligan, S.O. Lai, W. Liu, L. Falanga, and C. Andolina (2004) Atmospheric gaseous mercury concentrations in New York State; relationships with meteorological data and other pollutants, *Atmos. Environ.* 38, 6431-6446.
- Han, Y.J., T. Holsen, P. Hopke, and S.M. Yi (2005) Comparison between back-trajectory based modeling and Lagrangian backward dispersion modeling for locating sources of reactive gaseous mercury, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1715-1723.
- Hicks, B.B. (1986) *Aerosols: Research, Risk Assessment, and Control Strategies*, Lewis Publishers, Chelsea, MI
- Landis, M., A. Vette, and G. Keeler (2002) Atmospheric mercury in the Lake Michigan basin: Influence of the Chicago/Gary urban area, *Environ. Sci. Technol.* 31, 4508-4517.
- Landis, M. and G. Keeler (2002) Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study, *Environ. Sci. Technol.* 31, 4518-4524.
- National Wildlife Federation (2003) *Cycle of harm: Mercury's pathway from rain to fish in the environment*; Great Lakes Natural Resource Center, Ann Arbor, MI.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, and J.M. Harris (2001a) Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4214-4226.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, and R.L. Poirot (2001b) Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4604-4621.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, New York.

- Stohl, A. (1998) Computation, accuracy and applications of trajectories- A review and bibliography, *Atmos. Environ.* 32 (6), 947-966.
- U.S. EPA (1994) Keeler, G. and Landis, M., Lake Michigan Mass Balance Methods Compendium; Standard operating procedure for analysis of vapor phase mercury, <http://www.epa.gov/grtlakes/lmmb/methods/lmanasvp.pdf>.
- U.S. EPA (1997a) Mercury study report to Congress. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development; EPA-452/R-97-005; U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- U.S. EPA (1997b) Locating and estimating air emissions from sources of mercury and mercury compounds (Mercury L&E); Final draft report; EPA-454/R-97-012/1997; Research Triangle Park, NC.
- Wesley, M.L. and B.B. Hicks (1977) Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation, *J. Air. Pollut. Control Assoc.* 27, 1110-1116.
- Wesley, M.L. (1989) Parameterizations of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.* 23, 1293-1304.
- Weiss-Penzias, P., D.A. Jaffe, A. McClintick, E.M. Prestbo, and M.S. Landis (2003) Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer: Evidence for rapid removal in anthropogenic pollution, *Environ. Sci. Technol.* 37, 3755-3763.
- Zhang, H. and S.E. Lindberg (1999) Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model, *J. Geophysical Research*, 104, 21889-21896.

