

대기-토양 경계면간 수은의 교환현상에 대한 연구

Studies of the Exchange Processes of Mercury Across Air-soil Boundary

김 기 현*

세종대학교 환경에너지융합학과

(2010년 2월 20일 접수, 2010년 4월 1일 수정, 2010년 4월 14일 채택)

Ki-Hyun Kim*

Department of Environment & Energy, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received 20 February 2010, revised 1 April 2010, accepted 14 April 2010)

Abstract

The atmospheric geochemistry of mercury is generally represented by gaseous elemental phase that exhibits the high environmental mobility and relatively long atmospheric residence time (c.a., 1 year) with its high chemical stability. In the recognition of the environmental significance of its global cycling, enormous efforts have been devoted to the measurements of Hg exchange across air-soil boundary. To be able to describe the fundamental aspects on this subject, the current development in the measurements of atmospheric exchange rates of mercury has been summarized using the current database reported worldwide. As a first step, different techniques commonly employed in its measurements are introduced with the discussions on their merits and disadvantages. Then, the results derived from various field measurement campaigns are also compared and discussed. The direction for the future study of mercury is presented at last.

Key words : Atmospheric mercury, Emission, Deposition, Global cycle

1. 서 론

대기 중 수은의 발생은 인위적 배출원과 자연적 배출원의 영향을 동시에 반영한다. 전지구적 규모로 볼 때, 총 수은 배출 양의 50에서 75% 정도는 인위적인 발생원-즉, 인간활동과 직간접적인 관련이 있는 것으로 추정된다. 주된 인위적인 오염원으로는 화석연료의

연소, 도시의 쓰레기 연소, 하수도, 의료쓰레기 소각, 광산, 보일러, 제조공장, 전자제품의 생산과 유기(disposal) 등을 들 수 있다(Feng and Qiu, 2008; Streets *et al.*, 2005; Pacyna *et al.*, 2001). 많은 과학자들의 연구결과에 따르면, 해수 또는 토양과 같은 자연적 배출원에 의해 이루어지는 수은의 배출량은 전체 배출(인위적+자연적 배출)의 25%에서 50% 정도의 규모에 해당하는 것으로 추정한다. 최대치를 반영할 경우, 자연적 배출량은 연간 약 3,000 tones의 규모에 달하는 것으로 알려져 있다. 이렇게 자연적으로 이루어지는 배출

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

현상은 새롭게 지표면에서 생성되는 부분은 물론이거니와, 이미 기존에 인위적 또는 자연적 배출원으로부터 유입된 상당 부분들이 다시 반복적으로 순환에 종속되는 측면을 포괄적으로 반영한다(Rinklebe *et al.*, 2010; Graydon *et al.*, 2008). 따라서 자연적 배출 또는 침적에 대한 연구는 오염물질의 순환특성을 규명하는 데 여러 가지 중요한 단서를 제공한다(Zhang *et al.*, 2009; Lyman *et al.*, 2007).

선행연구들의 결과에 의하면, 수은의 자연적인 배출은 주로 바다의 해수면을 통해 대기로 향하는 부분이 토양 및 삼림을 통해 이루어지는 부분보다 상대적으로 큰 규모를 차지하는 것으로 알려져 있다. 그러나 지난 10여 년간 구미의 대륙지역을 중심으로 수행한 연구들의 결과에 의하면, 배경토양이나 삼림을 통한 수은의 배출도 양적인 규모에서 그 이전에 예상한 것보다 훨씬 중요한 역할을 할 수 있다는 가능성을 제기하였다(Hartman *et al.*, 2009; Shetty *et al.*, 2008; Gustin *et al.*, 2004; Lindberg *et al.*, 1998). 특히, 여타 중금속류와 달리 휘발성이 높은 수은은 태양복사나 지온의 변화에 직접적으로 영향을 받기 때문에 기온상승과 같은 지구환경의 변화에 대단히 민감하게 감응한다는 사실이 명확하게 드러나고 있다. 따라서 이들 성분의 거동에 대한 연구는 향후 기후변화가 초래할 대기질 변화의 징후를 예단하는 데 있어 중요한 소재로 제시되고 있다(Jacob and Winner, 2009).

본 연구에서는 토양-대기환경계를 통해 이루어지는 원소성 수은의 교환현상을 체계적으로 조망하고자 하였다. 이를 통해 미래의 대기질 변화에 대한 기본적인 정보를 파악하고, 여러 가지 선행연구의 결과를 정리하고자 하였다. 단, 기체상 수은의 절대적인 부분(~98%)이 원소성 수은의 형태로 존재한다는 점과 현존하는 절대 다수의 연구가 원소성 수은에 치중하고 있다는 점을 감안하여, 본 연구는 원소성 수은의 관측결과를 중심으로 정리서술하였다. 다수의 연구자들은 이를 총기체상 수은(total gaseous mercury: TGM) 또는 기체상 원소성 수은(gaseous elemental mercury: GEM)으로 명명하여 발표하고 있다. 그러나 이미 관측한 결과자료로부터 양자간에 실질적인 차이를 정량적인 관점에서 뚜렷하게 구분하기가 어렵다는 점도 동시에 감안하였다. 이러한 비교분석을 위하여, 토양으로부터 수은의 배출과 침적을 측정할 수 있는 측정기술에 대한 점검, 선행연구를 통해 확보한

수은의 교환현상에 대한 측정자료의 비교, 기후변화가 토양-대기간 수은의 순환사이클에 미치는 영향 등을 종합적으로 서술하고자 하였다.

2. 토양-대기의 교환현상에 대한 측정

지표면에서 환경대기로 배출 또는 환경대기에서 지표면으로 침적한 수은의 교환율에 대한 측정은 거의 대부분 플럭스챔버(flux chamber: FC) 방식을 위주로 이루어졌다. 비록 미기상학적 기법이 높은 신뢰성을 지닌 방식으로 인정받게 되었으나, 아직까지는 이를 적용하기 위해서는 여러 가지 제한을 받는다. 구체적으로 대규모의 펙취(fetch)를 확보해야 하는 것과 같은 공간적 제한성 또는 고가 장비의 운용에 따른 기술적 난도와 같이 여러 가지 제약이 따른다. 따라서 다양한 공간적 규모에서도 현장실측에 곧바로 적용이 가능한 동적 플럭스챔버(dynamic flux chamber: DFC)에 기초한 측정방법이 여러 가지 관점에서 유리한 측면을 내재하고 있다.

DFC에 의한 측정은 토양환경에 밀폐공간을 조성하고 외부의 공기와 자유롭게 교환하는 조건을 차단한 상태에서 토양과 밀폐공간 내부 사이에 조사 대상 물질이 전달하는 양을 측정하는 밀폐형 방식(closed chamber) 방식을 사용하는 경우가 있다. 이에 반해, 외부공기를 챔버공간 안으로 원활하게 유입시켜 주고, 이들 공기가 다시 챔버 내부를 접한 후 바깥으로 빠져나가는 조건에서 측정을 하는 것도 가능하다. 이와 같이 유출입 공기의 조성을 동시에 조사할 수 있게끔 운용하는 DFC 방식이 현장조사에서 활발하게 사용하고 있다. DFC 방식의 경우, 유입과 유출 공기에서 나타나는 수은의 농도차이를 산정하고 챔버를 통해 유출입하는 공기의 규모를 감안해주면, 수은의 배출량 또는 침적량을 곧바로 산출할 수 있다.

수은의 교환율에 대한 측정은 80년대 이후 주로 대부분 동적 플럭스챔버(dynamic flux chamber: DFC) 방식의 측정에 의존하였다. 그러나 90년대 중반부터 변형보웬기법(modified Bowen ratio method)와 같은 미기상학적 기법이 소개되기 시작하면서, 새로운 환경의 변화가 이루어졌다. 미기상학적 기법은 수증기나 이산화탄소와 같은 기준성분에 대한 난류교환계수를 순간적으로 실측하여, 수은의 교환량을 유추하는 방식

으로서, 측정자료에 대해 높은 신뢰성을 확보할 수 있는 것으로 나타났다(Lindberg *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1995).

수은과 같은 미량성분의 교환율 계측에 미기상학적 기법을 응용한 것은 90년대 중반 이후에 최초로 도입된 비교적 새로운 측정방식에 해당한다. 일반적으로 에디 상관관계법(eddy correlation (EC) method)과 같은 미기상학적 방법을 적용하기 위해서는 어떤 화합물의 농도분포 변화를 순간적으로 포착할 수 있는 고감도 센서를 필요로 한다. 이러한 난점을 극복하기 위해 ‘변형 보웬비법’(modified Bowen ratio (MBR) method) 등을 시도하였다. 이러한 이론은 난류가 모든 스칼라량(예를 들어, 대기 중에 존재하는 다양한 화합물들)에 동일한 방식으로 영향을 미친다는 가설에 그 기초를 두고 있다(Meyers *et al.*, 1996).

MBR 방식의 시도는 대기 중에서 순간적인 환경거동의 변화를 파악하기가 용이한 이산화탄소, 수증기와 같은 기준가스(C_1)를 설정하는 것으로부터 출발한다. 이들 기준성분에 대한 교환율($F(C_1)$) 및 농도구배(ΔC_1)를 확보한 후, 이들의 비값으로부터 교환계수($K=F(C_1)/\Delta C_1$)를 유추한다. 그 다음 단계로 교환율을 산출하고자 하는 대상 성분(C_2)의 농도구배(ΔC_2)만 확보하면, 최종적으로 C_2 의 교환율에 해당하는 $F(C_2)$ 는 다음과 같은 수식을 통해 간단하게 산출할 수 있다.

$$F(C_2) = \frac{F(C_1)}{\Delta C_1} \Delta C_2 = K \Delta C_2 \quad (1)$$

이와 같이 변형한 미기상학적 기법을 적용하기 위해, 수은의 농도구배는 지표면으로부터 떨어진 두 개의 높이 개별적으로 농도를 측정하는 방식으로 진행하였다. Kim *et al.* (1995)는 미국 테네시주에서 미기상학적 기법을 적용하여, 수은의 농도구배를 최초로 측정할 당시에 다음과 같이 2가지 방식으로 기본적인 정도관리를 시도하였다. 첫 번째, 한 개의 지점에서 4개의 다른 높이로 수은의 농도를 계측하고, 수은의 농도가 지표면의 고도증가에 따라 이상적인 로그-선형관계를 형성하는 것을 1차적으로 확인하였다. 두 번째로는 동일한 수평면에 위치한 2개의 지점에서 각각 농도구배를 측정하여, 그 결과로 수평방향 공기의 균질상태를 확인하는 방식으로 적정성을 확인해 주었다. 그리고 플럭스 산출 시 각각의 높이를 대표하는

시료의 농도는 기본 6개씩 동시에 채취한 replicate 시료를 분석하고, 통계적인 이상치를 걸러내는 방식으로 각각의 높이를 대표하는 농도값을 선정하였다. 실제 본 연구진은 이러한 응용방식에 기초하여, 서울시의 난지도 매립장(Kim and Kim, 1999), 강화도의 농경지(Kim *et al.*, 2003, 2002) 등의 대상지역을 설정하고, 수은의 교환율 자료를 실측으로 확보하였다. 단 이러한 측정은 가까운 거리 사이의 미세한 농도 차이를 이용하여, 농도구배를 결정한다는 측면에서 실측한 농도구배값에 통계적인 유의성을 확보하는 것이 중요하다. 이러한 문제를 극복하기 위해, Kim *et al.* (1995)을 감안하여, 그에 유사한 판별방법으로 농도구배의 산출에 적용하였다(Kim *et al.*, 2003, 2002).

미기상학적 기법의 응용에서도 새로운 시도가 조금씩 이루어지고 있다. 기존의 MBR 방식은 이산화탄소와 같은 참조물질의 거동에 대비하기 때문에 수은의 교환율을 간접적으로 계측하는 방식에 해당한다. 따라서 간접적으로 유추하는 데 따른 제한성을 극복하기 위하여, 교환현상의 특징을 결정짓는 수직방향의 공기를 교환방향에 따라 각각 조건부로 분리채취하는 순차적 에디누적법(Relaxed Eddy Accumulation: REA)이 여러 가지 가능성을 가진 대안으로 제시되고 있다(Bash and Miller, 2008). 그러나 아직까지 미기상학적 기법의 응용이 일부 제한을 받는 영역도 나타난다. 주간대에 비해 상대적으로 난류의 교환이 제한되는 야간대의 측정 또는 지표면의 거칠기가 일정하지 않은 도심환경권과 같은 곳에서는 이러한 방식의 측정이 곤란하다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해, Orbist *et al.* (2006)은 방사능 동위원소인 Rn-222의 거동과 수은의 거동을 연계하는 방식으로 스위스의 초지와 도심권에서 수은의 교환율을 측정하였다. 이와 같은 새로운 시도는 아직까지 미기상학적 기법의 적용이 제한받고 있는 영역에서 보다 효과적인 대안기술로서의 가능성을 보여 주고 있다.

3. 토양환경계와 대기면 간의 교환작용에 대한 현장 중심의 관측사례

토양환경계를 중심으로 일어나는 수은의 교환율에 대한 과거의 측정사례를 표 1과 2에 정리하였다. Xiao *et al.* (1991)은 스웨덴의 한냉수림 지역에서 챔버를

Table 1. A list of total (or gaseous) elemental mercury soil-air exchange rates measured from various soil environments on the globe.

Order	Ref	Site	Province/Country	Soil type	Time	Method
1	Xiao <i>et al.</i> ('91)	Lake Gardsjon	SW, Sweden	Corniferous forest soil	1988/1989	DFC
2	Kim <i>et al.</i> ('95)	Walker Branch Watershed	TN, USA	Deciduous forest soil	May~Nov. 1993	Micromet
3	Poissant and Casimir ('98)	St. Anicet	Quebec, Canada	Flat grassy rural area	Jul. 1995	DFC+Micromet
4	Carpi and Lindberg ('98)	Walker Branch Watershed 1	TN, USA	Deciduous forest soil	Apr.~Aug. 1995	DFC
5	Carpi and Lindberg ('98)	Walker Branch Watershed 2	TN, USA	Deciduous forest soil	Apr.~Aug. 1995	DFC
6	Carpi and Lindberg ('98)	Watson Forest	TN, USA	Deciduous forest soil	Apr.~Aug. 1995	DFC
7	Carpi and Lindberg ('98)	Nelson Field (Shade)	TN, USA	Open, agricultural fields (shade)	Apr.~Aug. 1995	DFC
8	Carpi and Lindberg ('98)	Nelson Field (Sunlight)	TN, USA	Open, agricultural fields (sunlit)	Apr.~Aug. 1995	DFC
9	Carpi and Lindberg ('98)	Barn Field (Shade)	TN, USA	Open, agricultural fields (shade)	Apr.~Aug. 1995	DFC
10	Carpi and Lindberg ('98)	Barn Field (Sunlight)	TN, USA	Open, agricultural fields (sunlit)	Apr.~Aug. 1995	DFC
11	Lindberg <i>et al.</i> ('02)	Everglade/WCA	FL, TN	Cattail stand, wetland (day)	All season 1997~1998	Micromet
12	Lindberg <i>et al.</i> ('02)	Everglade/WCA	FL, TN	Cattail stand, wetland (night)	All season 1997~1998	Micromet
13	Lindberg <i>et al.</i> ('02)	Everglade/WCA	FL, TN	Sawgrass stand, wetland (daytime)	Summer 1997	Micromet
14	Engle <i>et al.</i> ('01)	Ivanhoe mining district	NV, USA	Mine site/waste	Fall 1998/Fall 1999	DFC
15	Engle <i>et al.</i> ('01)	Ivanhoe mining district	NV, USA	Felsic volcanic rocks	Fall 1998/Fall 1999	DFC
16	Engle <i>et al.</i> ('01)	Ivanhoe mining district	NV, USA	Mafic volcanic rocks	Fall 1998/Fall 1999	DFC
17	Engle <i>et al.</i> ('01)	Ivanhoe mining district	NV, USA	Alluvium	Fall 1998/Fall 1999	DFC
18	Marsik <i>et al.</i> ('05)	Everglade/WCA	FL, TN	Sawgrass stand, wetland (daytime)	Jun. 2000	Micromet
19	Marsik <i>et al.</i> ('05)	Everglade/WCA	FL, TN	Sawgrass stand, wetland (nighttime)	Jun. 2000	Micromet
20	Cobos <i>et al.</i> ('02)	St. Paul	MN, USA	Bare cropland, silt loam	May~Jun. 2001	Micromet
21	Kim and Kim ('99)	Yang Jae	Seoul, Korea	Urban area	Sept. 1997	Micromet
22	Kim <i>et al.</i> ('03)	Kang Hwa Island	Gyeonggi, Korea	Rice field area	Mar. 2001	Micromet
23	Kim <i>et al.</i> ('03)	Kang Hwa Island	Gyeonggi, Korea	Rice field area	Apr. 2002	Micromet
24	Kim <i>et al.</i> ('01)	Nan-Ji-Do	Seoul, Korea	Landfill area (common)	Mar.~Apr. 2000	Micromet
25	Kim <i>et al.</i> ('01)	Nan-Ji-Do	Seoul, Korea	Landfill area (strong deposition period)	Mar.~Apr. 2000	Micromet
26	Wang <i>et al.</i> ('07)	Laohugou	Guizhou, China	Hg mining sites	Dec. 2003	DFC
27	Wang <i>et al.</i> ('07)	Jiaoyan	Guizhou, China	Hg mining sites	Dec. 2003	DFC
28	Wang <i>et al.</i> ('07)	Luoxi	Guizhou, China	Hg mining sites	Dec. 2003	DFC
29	Wang <i>et al.</i> ('07)	Sankeng	Guizhou, China	Hg mining sites	Dec. 2004	DFC
30	Wang <i>et al.</i> ('07)	Huanglong	Guizhou, China	Hg mining sites	Dec. 2004	DFC
31	Nguyen <i>et al.</i> ('08)	Bang Chun	Daegu, Korea	Landfill area	Jan. 2004	Micromet
32	Eckley and Branfreun ('08)	Downtown, Tronto	Ontario, Canada	Urban pavement	Jun. 05~Mar. 06	DFC
33	Eckley and Branfreun ('08)	Downtown, Tronto	Ontario, Canada	Urban soil sites	Jun. 05~Mar. 06	DFC
34	Eckley and Branfreun ('08)	Rural, Ontario	Ontario, Canada	Rural soil sites	Jun. 05~Mar. 06	DFC
35	Eckley and Branfreun ('08)	Downtown, Austin	TX, USA	Urban pavement	Feb.~Aug. 05	DFC
36	Eckley and Branfreun ('08)	Downtown, Austin	TX, USA	Urban soil sites	Feb.~Aug. 05	DFC
37	Eckley and Branfreun ('08)	Rural, Texas	TX, USA	Rural soil sites	Feb.~Aug. 05	DFC

Table 2. A list of soil-air flux measurement data of TGM (or GEM) from various soil environments on the globe.

Order	Soil type	Emission flux (ng m ⁻² hr ⁻¹)					Deposition flux (ng m ⁻² hr ⁻¹)					Concentration (ng m ⁻³)				
		Mean	SD	Min	Max	N	Mean	SD	Min	Max	N	Mean	SD	Min	Max	N
1	Corniferous forest soil	0.3			2		-0.9									
2	Deciduous forest soil	7.5	7	0	28.8	30	-2.2	2.4	-0.5	-7.5	9	2.15	0.51	1.52	3.68	39
3	Flat grassy rural area	2.95	2.15	0.62	8.29	348						2.5	0.63	1.53	5.12	350
4	Deciduous forest soil	6.98	4.38	2.25	13.94	16										
5	Deciduous forest soil	2	0.74	1.11	2.95	5										
6	Deciduous forest soil	2.7	1.17	0.98	5.95	18										
7	Open, agricultural fields (shade)	1.21	0.32	NA	1.49	5	-0.66	0.52	NA	-1.81	9					
8	Open, agricultural fields (sunlit)	12.47	5.10	7.82	18.7	4										
9	Open, agricultural fields (shade)	16.8	4.19	11.64	22.76	9										
10	Open, agricultural fields (sunlit)	44.83	10.6	30.13	54.94	13										
11	Cattail stand, wetland (day)	31	50			186										
12	Cattail stand, wetland (night)	0.2	15			241										
13	Sawgrass stand, wetland (daytime)	17	29			96										
14	Mine site/waste	15104	29331	101	59100	4						441	841	10.7	1703	4
15	Felsic volcanic rocks	38.21	34.65	0	109	12	-61.9				1	3.28	2.00	1.2	7.8	12
16	Mafic volcanic rocks	25.35	23.41	8.8	41.9	2						3.86	1.34	2.42	5.07	3
17	Alluvium						-17.05	12.70	-0.1	-51.7	12	3.22	2.14	1.45	9.15	12
18	Sawgrass stand, wetland (daytime)	16	30			214										
19	Sawgrass stand, wetland (nighttime)															
20	Bare cropland, silt loam	9.67			190.5	2 weeks	-1	4			134	1.47		1.23	2.65	
21	Urban area	103	80	11.9	437	231	-92	-128	-16.5	-318	5	4.06	1.69	2.07	15.1	236
22	Rice field area	229	236	5.96	1071	83	-32.3	37.5	-0.39	-136	17	3.26	0.93	1.82	7.72	166
23	Rice field area	124	111	9.59	454	40	-26.1	24.3	-0.97	-112	66	2.56	0.9	1.4	6.42	159
24	Landfill area (common)	254	224	3.99	1011	71	-288	376	-9.11	-925	8	3.77	1.78	0.73	9.26	165
25	Landfill area (strong deposition period)	245	342	3.6	487	2	-1164	1276	-18.53	-3625	14	4.24	1.57	2.04	11.2	103
26	Hg mining sites	5143	3738			26	-10916	8339			51	2115	1480			154
27	Hg mining sites	305	199			78	-291	356			34	159.9	78			229
28	Hg mining sites	422	444			43	-2407	2560			39	528	464			166
29	Hg mining sites	32	47			52	-36	36			100	19.5	5.3			304
30	Hg mining sites	234	257			175	-219	316			46	56.3	404.4			442
31	Landfill area	39	43.3	0.04	216	80	-60	80.2	-1.01	-497	59	3.27	1.23	1.2	13.7	139
32	Urban pavement	1			31.4	246			-1.0			15.7		4.6	138.3	86
33	Urban soil sites	6.2		0.7	35	42					60.7		30.7	230.7	23	
34	Rural soil sites	1.4		0.2	6.1	24					23.2		22.7	23.9	3	
35	Urban pavement	0.8		5.3	23						22		11.2	113.4	20	
36	Urban soil sites	7.8		1.2	15.8	10					67.2		52.9	129.3	13	
37	Rural soil sites	1		0.3	1.8	6					10.9		10	13.5	4	

이용하여 수은의 환경동태를 측정하였다. 이러한 초기 측정결과에 의하면, 배경지표면을 중심으로 일어나는 수은의 교환현상은 약 -2 에서 $+2 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 의 범위 내에서 이루어지는 것을 확인하였다(여기서 $-$ 와 $+$ 는 각각 건조침적 및 배출을 의미 함). 그리고 이런 교환현상은 토양의 온도가 상승한 낮시간대에는 배출, 토양표면의 온도가 떨어진 밤시간대에는 건조침적과 같이 상당히 뚜렷한 일교차를 띄는 것으로 나타났다. 계절적으로는 여름에는 배출이 우세하고, 겨울에는 침적이 우세한 것을 보여준다. 그러나, Kim *et al.* (1995)이 보다 정밀한 미기상학적기법을 이용해서 여름/가을의 두 계절 동안 미국의 중동부지역인 테네시주의 온대수림지역인 Walker Branch Watershed (WBW)에서 교환율을 측정하였다. 이러한 실험 결과에 따르면, 39회의 총 측정 중 9회의 관측결과는 침적($-1.9 \pm 2.1 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$), 30회는 배출을 보여 주었다($8.0 \pm 7.6 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$). 이러한 관측을 토대로 교환현상의 시간적인 특성을 다음과 같이 결론지었다: (1) 과거의 자료들에 비교할 경우, 배출이 침적의 강도보다 약 10배 정도 강하게 일어난다는 것, (2) 심한 일교차를 보이되, 최고치의 배출강도는 오후 시간대에 집중한다는 것, (3) 일주기 및 계절주기를 총괄적으로 볼 때, 배출현상의 빈도 및 세기가 침적보다 훨씬 잦고 강하게 나타난다.

이러한 초기 관측연구를 토대로 캐나다의 퀘벡주 (Poissant and Casimir, 1998), 테네시주의 WBW (Carp and Lindberg, 1998)에서 챔버를 이용한 플럭스 관측이 후속적으로 이루어졌다. 그리고 플로리다주의 에버그레이드 지역을 대상으로 1997~1998년 기간 동안 Lindberg *et al.* (2002)이 미기상학적으로 수은의 교환율을 4계절에 걸쳐 관측하였다. Marsik *et al.* (2005)은 동일한 지역을 대상으로 미기상학적 기법을 적용하여, 수은의 교환율을 주야간을 중심으로 구분하여 관측하였다. 이와 유사하게, 한반도의 강화지역을 대상으로 농경지에서 수은의 교환율을 봄철 기간동안 관측하였다(Kim *et al.*, 2003, 2002).

이와 같이 배경토양에 대한 교환율의 관측시도 외에도 인위적 오염원에 노출된 환경에 대해서도 다양한 연구가 이루어졌다. Kim and Kim (1999)은 서울시 양재동의 주택가 지역을 대상으로 수은의 교환율을 측정하였다. 이러한 관측을 통해, 도심환경의 교환율이 배경환경에 비해 약 10배 정도 높은 $+100$ 에서

$-92 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 수준의 교환율을 보고하였다. 단 시간당 분석결과와 빈도를 비교한 결과, 배출이 231회 관측이 된 데 반해 침적은 5회에 한해 제한적으로 나타났다. 그러나 이에 반해, Eckley and Branfireun (2008)은 캐나다 온타리오주의 토론토와 미국 텍사스주의 오스틴시의 일반 토양과 포장도로를 동시에 대상으로 선정하여 수은의 교환율을 측정하였다. Eckley and Branfireun (2008)이 이들 지역에서 측정된 결과는 전반적으로 수 $\text{ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 수준으로 배출의 규모가 배경토양과 구분하기 어려울 정도로 낮아지는 것을 확인하였다. 그러나 배출이 지배적인 양상을 취하는 빈도의 특성은 서울시를 대상으로 한 연구와 별반 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

이러한 교환율의 측정은 서울시의 난지도 매립장 (Kim *et al.*, 2001), 대구시 광역매립장 (Nguyen *et al.*, 2008) 등과 같이 인위적 오염의 영향이 심각하게 나타나는 여러 가지 시설물들을 대상으로 이어졌다. 난지도 지역을 관측한 결과에 의하면, 수은의 배출과 침적이 각각 250에서 $-288 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 의 수준으로 나타났다. 이러한 연구에서 주목해야 할 부분은, 매립장의 배출원에 직접적으로 영향을 받는 풍향조건이 나타날 경우, 평균 건조침적률이 $-1,164 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 에 달할 정도로 상승하는 것으로 나타났다. 결과적으로 매립장과 같은 시설물에서는 배경지역 또는 일반적인 도심지역에 대비하여 배출율의 규모가 현저하게 구분이 이루어지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 오염의 정도가 심각할수록 더 심화하는 것을 알 수 있다. 실제 미국 네바다주 아이반호의 광산지역을 조사한 결과에 의하면, 평균 배출율은 $15,104 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 에 달할 정도로 대단히 크게 나타났다. 그러나 같은 지점에서 침적현상은 발견하기 어려울 정도로 드물게 나타났다(Engle *et al.*, 2001). 그러나 이에 반해, 중국 귀주 지역에 위치한 5개의 광산지역을 조사한 결과에 따르면 (Wang *et al.*, 2007), 각각의 지역에서 평균 배출율이 $+32$ 에서 $5,143 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 으로 넓게 관측이 이루어졌다. 그리고 이에 대응하는 건조침적율은 -36 에서 $-10,916 \text{ ng m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 까지 훨씬 더 큰 규모로 나타났다. 중국 귀주지역에 대한 조사에서는 양방향 교환현상의 빈도도 특별히 구분하기 어려울 정도로 유사한 양상을 유지하였다. 이러한 점을 종합할 때, 인위적 오염의 정도가 심화할수록 수은의 배출규모도 비례양상을 취할 수 있는 거의 유무에

대해서는 향후 여러 관점에서 보다 더 자세하게 검토할 필요가 있다. 이러한 현상이 일반적이라면, 일반적인 조건에서 교환의 규모 또는 빈도면에서 현격하게 낮은 수준을 유지하는 건조침적 현상의 양상도 상당 부분 바뀔 수 있다. 따라서 향후 강한 배출원에서 수은의 교환현상을 조사할 경우, 이러한 침적 부분의 경향성에 대한 사실성을 보다 체계적으로 조사할 필요가 있다.

4. 교환율을 조절하는 환경인자들

토양환경을 중심으로 일어나는 수은의 교환현상은 대기 중에 존재하는 수은의 여러 가지 화학종이 지닌 휘발잠재력 (volatilization potential)에 크게 영향을 받는다 (Kim *et al.*, 1995). 이런 관점에서 볼 때, 고 휘발성 및 저용해도를 갖춘 원소성 수은 (elemental mercury: Hg^0) 및 중메틸수은 (dimethyl mercury: $(CH_3)_2Hg$)의 배출이 가장 용이하다. 그러나 실제 현장 중심의 관측결과들은 원소성 수은의 주체적 역할을 확인시켜준다. 이러한 현상은 토양 내에 존재하는 수은들이 용해되어 있거나 또는 입자들과 결합되었던 간에 원소성 수은으로의 환원이 용이한 +2가 상태로 존재하기 때문인 것으로 추정된다. 여기에 덧붙여 토양으로부터 배출된 수은은 대기 중에 존재하는 산화성 화합물들에게 낮은 반응성을 보이고 또한 입자상 오염물질들과의 낮은 결합성을 띄는 것으로 밝혀졌다 (Brosset, 1982). 이렇게 화학적으로 안정된 수은은 쉽게 대기 중에서 침적되지 않으며, 약 1년 여의 긴 대기체류시간을 유지한다. 이러한 환경화학적 특질을 고려할 때, 교환현상의 전반적인 특성은 원소성 수은을 중심으로 설명하는 것이 가능하다.

수은의 교환현상을 설명하기 위해, 다수의 연구진들이 이들의 교환현상을 조절하는 주요한 환경인자들에 대해서 연구를 수행하였다. 90년대에 구미지역의 배경토양을 조사한 다수의 선행연구들은 토양 또는 지표대기면의 온도변화가 수은의 교환현상에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 증명하였다. 미국 테네시주의 WBW 지역을 대상으로 교환율을 조사한 Kim *et al.* (1995)의 연구에 의하면, 토양의 온도와 수은의 배출율 간에 지수함수적 관계가 형성되는 것을 보고한 바 있다. Gustin *et al.* (2002)는 자연적 또는 인

위적으로 수은의 함량이 높은 여러 광물들에 빛을 조사할 경우, 수은의 배출규모가 작게는 50%에서 크게는 116배까지 증가하는 것을 증명하였다. 이러한 현상은 빛을 조사하는 과정에서 이온성 수은의 광학적 환원이 일어나고, 이러한 환원과정을 통해 휘발성이 강한 원소성 수은의 배출이 대규모로 촉진되는 것으로 유추하였다. Choi and Holsen (2009)는 이러한 현상의 원인을 보다 더 세부적으로 규명하기 위하여, 파장대가 다른 자외선을 조사하는 방식으로 토양의 수은교환현상을 비교하였다. 실제로 조사 대상의 토양에 긴 파장대의 UV-A (365 nm)를 조사하였을 때, 수은의 교환현상에 별다른 변화가 일어나지 않았다. 그러나 이보다 짧은 UV-B (302 nm)를 조사하였을 때, 수은의 배출이 현저하게 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 비교 연구에 의하면, 짧은 파장대의 자외선이 수은의 환원을 촉진하는 주요 매개로 작용한다는 것을 파악할 수 있다. 그리고 Choi and Holsen (2009)는 토양시료에 생물활동을 sterilization을 가하는 방식을 통해, 생물활동을 유지한 시료와 이를 중단시킨 시료 간에 교환율의 특성을 비교하였다. 그 결과 생물활동이 수은의 배출에 작은 규모로 일정한 영향을 유지하는데 반해, 비생물적 인자는 비교적 크고 불규칙한 영향을 행사할 수 있다는 점을 지적하였다.

Lindberg *et al.* (1998)와 Poissant and Casimir (1998)은 자연적으로 수은의 함량이 높은 사막지역 등을 대상으로 강수 발생의 영향을 조사하였다. 이들의 연구결과는 강수의 발생이 토양환경의 수은 배출규모를 급격하게 증가시킨다고 보고하였다. Song and Van Heyst (2005)는 이러한 연구결과에 토대로, 수은의 지표-대기면의 교환율에 영향을 미치는 주요 환경적 요인의 하나로 수분의 역할에 주목하였다. 수분의 역할을 규명하기 위해, DFC를 이용하여 실험실 중심의 조사를 진행하였다. 인위적으로 강수량을 조절하면서, 수은의 배출율을 조사한 결과, 초기 수분의 함량에 따라 수은의 배출이 결정적으로 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 구체적으로 초기 수분함량이 작은 토양(5~6% 부피비)의 경우, 강수가 발생하는 조건에서 수은의 배출규모가 12~16배 정도 상승하는 것으로 나타났다. 반면, 수분함량이 일정 수준을 유지한 경우(>15%), 강수의 발생에 따른 수은의 교환율 변화가 미미하다는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 강수를 통해 토양공극으로 수분이 침투하면서, 공극간에

존재하는 수은을 밀어내는 효과로 설명하였다. 이와 같이 다수의 선행연구들은 수은의 배출이나 침적이 다양한 환경조건에 직간접적으로 영향을 받는다는 것을 보여준다.

5. 선행연구의 문제점

지난 80~90년대를 시발점으로 수 십여 년간 수은의 교환율 측정은 챔버방식 또는 미기상학적 기법을 응용하는 것을 기반으로 발전하였다. 미기상학적 기법의 경우, 에디상관분석법(EC)이나 변형보웬비법(MBR)과 같이 비교대상 성분의 난류교환계수로부터 간접적으로 수은의 교환율을 측정하는 방법을 많이 사용하고 있다. 그리고 이에 덧붙여, 수직방향의 공기시료를 조건부로 분리채취하는 순차적 에디누적법(Relaxed Eddy Accumulation: REA)도 여러 가지 가능성을 제시하고 있다. 또한 미기상학적 기법의 적용이 어려운 영역에서는 이를 보완하기 위하여 방사성 동위원소의 거동을 동시에 분석하는 대체방법 등을 새롭게 제시하고 있다. 미기상학적 기법이나 그와 연계된 측정방식들을 수은과 같은 미량성분의 교환율 계측에 곧바로 연계하는 응용기법에 대해서는, 아직까지 충분한 검정이 이루어졌다고 할 수는 없다. 그러나 기본적으로 미기상학적 기법의 적용에 대한 객관성은 이미 보편적으로 잘 알려진 상태이므로 앞으로 그 응용범위가 더 넓게 확장될 전망이다. 그러나 이에 반해 DFC 방식의 경우, 응용기법의 객관성에 대한 의문을 야기하는 여러 가지 문제점이 지목받았다. 그리고 그러한 문제점을 해결하기 위한 노력이 아직도 지속적으로 이루어져야 할 과제를 안고 있다.

DFC 측정방법의 경우, 편리성, 간단성, 저비용 등의 여러 가지 장점으로 인해, 소규모의 교환율 연구에 보편적으로 활용하였다. 그러나 DFC가 지닌 다양한 유용성에도 불구하고 아직까지 극복해야 할 여러 가지 기술적인 문제점들이 상존한다. Gustin *et al.* (1999)는 네바다주의 사막지대에서 다수의 연구진들과 동시에 시도한 플럭스 관측을 통해, 챔버의 구조나 운용방식에 따라 측정한 교환율 수치가 수 십배 이상의 차이가 나는 것을 확인하였다. 이와 같이 미기상학적 기법과 챔버를 동시에 비교 적용한 연구의 결과들은 대

개 챔버방식의 결과가 크게 축소된 것으로 나타나는 경향을 확인하였다. 그리고 이러한 문제점을 해소하기 위한, 정도관리의 필요성을 강하게 제기하였다. Gillis and Miller (2000)는 DFC의 운용조건에 따라 Hg flux의 측정결과에 큰 오차가 개입할 수 있다는 것을 처음으로 제시하였다. 이들은 챔버내부의 공기에 대한 플러싱 속도를 챔버의 체적으로 나눈 시간당 회전율(turnover per hour: T/h)을 27 T/h 수준까지 증가시켜 주었을 때, 수은의 배출량도 지속적으로 증가할 수 있다는 문제점을 발견하였다. 또한 챔버 측정 시점에 주변 공기의 풍속에 따라 플럭스의 측정치가 지수함수적으로 감소하는 경향도 확인하였다.

Zhang *et al.* (2002)은 플러싱 속도가 떨어질수록 챔버 내부에서 배출이 이루어진 수은의 내부누적현상으로 인해 수은의 배출율이 과소평가되는 문제점을 확인하였다. 그리고 이러한 문제점을 해소하기 위한 대안으로 Zhang *et al.* (2002)은 챔버의 플러싱 교환율을 $15 \sim 40 \text{ L min}^{-1}$ 의 수준으로 높여준 상태에서 측정하는 것을 권장하였다. Eckley *et al.* (2010)은 챔버의 디자인이나 운용조건에 따라 교환율의 실측치가 직접적인 영향을 받는다는 것을 다양한 실험을 통해 입증하였다. 구체적으로 다른 규격의 챔버에 동일한 플러싱 속도를 적용하였을 때, 내부용적이 작은 챔버가 높은 교환율을 기록한다는 것을 보여주었다. 따라서 챔버방식의 측정을 적용하기 위해서는 챔버의 규격이나 운전조건에 대한 표준기술을 설정하는 것이 당연한 과제로 사료된다.

6. 결 론

대기환경 중 수은에 대한 다수의 선행연구들을 통해, 수은의 자연적인 배출은 주로 바다의 해수면을 통해 대기로 향하는 부분이 토양 및 삼림을 통해 이루어지는 부분보다 상대적으로 큰 규모를 차지한다는 것을 규명하였다. 그러나 지난 10여 년간 구미의 대륙지역을 중심으로 수행한 연구들은 배경토양이나 삼림을 통한 수은의 배출도 양적인 규모에서 그 이전에 예상한 것보다 훨씬 중요한 역할을 할 수 있다는 가능성을 제기하였다. 특히, 여타 중금속류와 달리 휘발성이 높은 수은은 태양복사나 지온의 변화에 대

단히 민감하게 영향을 받기 때문에, 기온상승과 같은 지구환경의 변화에 대단히 민감하게 반응한다는 사실을 명확하게 확인하였다. 따라서 이들 성분의 거동에 대한 연구는 향후 기후변화가 초래할 대기질 변화의 징후를 예단하는 데 중요한 소재로 간주할 수 있다.

본 연구에서는 토양-대기환경계를 통해 이루어지는 수은의 교환현상을 체계적으로 조명하고 이를 통해 미래의 대기질 변화에 대한 기본적인 정보를 파악하고자 한다. 이를 위하여, 토양으로부터 수은의 배출과 침적을 측정할 수 있는 측정기술에 대한 점검, 선행연구를 통해 확보한 수은의 교환현상에 대한 측정자료의 비교, 기후변화가 토양-대기간 수은의 순환 사이클에 미치는 영향 등을 종합적으로 해석할 수 있는 연구기반을 확보하고자 하였다.

지난 수 십년 동안 많은 연구자들의 노력을 통해, 지구의 대기환경으로 배출이 이루어지는 수은의 순환 현상과 그에 직간접적으로 연계된 수은의 환경지화학적 거동에 대한 이해의 폭을 넓혀나갈 수 있었다. 수은은 중금속이면서도 강한 휘발성으로 인해, 일반적인 금속성분과 달리 가스상 오염물질과 유사한 분포특성을 유지한다. 따라서, 지구기온의 변화가 수은의 환경유동성에 직접적으로 심각한 영향을 미칠 수 있다는 점에 주목할 필요가 있다. 따라서 수은의 대기환경순환이 지속적으로 진행 중인 지구기후의 변화현상 등과 함께 새로운 주목을 받기 시작하였다.

지구의 온난화와 그에 따른 대기질의 변화를 예측하고자 시도한 다수의 연구들은 수은의 배출에 대한 문제점을 체계적으로 지적하였다. Jacob and Winner (2009)는 지구환경계의 주요 구성원들을 중심으로 수은의 잔존 내재량(global budget)을 각각 비교하였다. 이들은 대기환경계에 6×10^3 Mg, 해양환경계에 4×10^4 Mg, 토양환경계에 1.2×10^6 Mg 수준으로 분류하였다. 지구기온의 상승이 가속화할 경우, 해수나 토양 환경계의 생태변화는 물론 이들 내부에 존재하는 상당 부분의 수은이 대기환경계로 유입할 것으로 예측할 수 있다. 따라서 기온의 변화, 생태환경의 변화양상, 수은을 위시한 유해물질의 대기환경계 유입과 같은 인자들의 함수 관계를 구체적으로 정의할 수 있는 실증적인 자료를 확보하거나 예측할 수 있는 기술이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093848).

참 고 문 헌

Bash, J.O. and D.R. Miller (2008) A relaxed eddy accumulation system for measuring surface fluxes of total gaseous mercury, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25, 244-257.

Brosset, C. (1982) Total airborne mercury and its possible origin, *Water, Air and Soil Pollut.*, 17, 37-50.

Carpi, A. and S.E. Lindberg (1998) Application of a Teflon™ dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil, *Atmos. Environ.*, 32(5), 873-882.

Choi, H.-D. and T.M. Holsen (2009) Gaseous mercury emissions from unsterilized and sterilized soils: The effect of temperature and UV radiation, *Environ. Pollut.*, 157, 1673-1678.

Cobos, D.R., J.M. Baker, and E.A. Nater (2002) Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes, *Atmos. Environ.*, 36(27), 4309-4321.

Eckley, C.S. and B. Branfireun (2008) Gaseous mercury emissions from urban surfaces: Controls and spatiotemporal trends, *Appl. Geochem.*, 23, 369-383.

Eckley, C.S., M. Gustin, C.-J. Lin, X. Li, and M.B. Miller (2010) The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes, *Atmos. Environ.*, 44, 194-203.

Engle, M.A., M.S. Gustin, and H. Zhang (2001) Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA, *Atmos. Environ.*, 35, 3987-3997.

Feng, X. and G. Qiu (2008) Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China-An overview, *Sci. Total Environ.*, 400, 227-237.

Gillis, A. and D.R. Miller (2000) Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber, *The Sci. Total Environ.*, 260, 181-189.

Graydon, J.A., V. St. Louis, Holgerhintelmann, S.E. Lind-

- berg, K. Sandilands, J.M. Rudd, C. Kelly, B. Hall, and L. Mowat (2008) Long-term wet and dry deposition of total and methyl mercury in the remote boreal ecoregion of Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8345-8351.
- Gustin, M.S., H. Biester, and C.S. Kim (2002) Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates, *Atmos. Environ.*, 36, 3241-3254.
- Gustin, M.S., J.A. Ericksen, D.E. Schorran, D.W. Johnson, S.E. Lindberg, and J.S. Coleman (2004) Application of controlled mesocosms for understanding mercury air-soil-plant exchange, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6044-6050.
- Gustin, M.S., S. Lindberg, F. Marsik, A. Casimir, R. Ebinghaus, G. Edwards, C. Hubble-Fitzgerald, R. Kemp, H. Kock, T. Leonard, J. London, M. Majewski, C. Montecinos, J. Owens, M. Pilote, L. Poissant, P. Rasmussen, F. Schaedlich, D. Schneeberger, W. Schroeder, J. Sommar, R. Turner, A. Vette, D. Wallschlaeger, Z. Xiao, and H. Zhang (1999) Nevada STROMS project: measurement of emissions from naturally enriched surfaces, *Journal of Geophysical Research*, 104(D17), 21831-21844.
- Hartman, J.S., P.J. Weisberg, R. Pillai, J.A. Ericksen, T. Kuiken, S.E. Lindberg, H. Zhang, J.J. Rytuba, and M.S. Gustin (2009) Application of a rule-based model to estimate mercury exchange for three background biomes in the continental United States, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4989-4994.
- Jacob, D.J. and D.A. Winner (2009) Effect of climate change on air quality, *Atmos. Environ.*, 43, 51-63.
- 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., M.Y. Kim, and G. Lee (2001) The soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large scale municipal landfill area, *Atmospheric Environment*, 35(20), 3475-3493.
- 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.
- Kim, K.-H., M.Y. Kim, J. Kim, and G. Lee (2003) 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.*, 108(D19), 4607, doi: 10.1029/2003JD003375.
- Kim, K.-H., S.E. Lindberg, and T.P. Meyers (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee, *Atmos. Environ.*, 29(2) 267-282.
- Lindberg, S.E., H. Zhang, A.F. Vette, M.S. Gustin, M.O. Barnett, and T. Kuiken (2002) Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: Part 2 Effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model, *Atmos. Environ.*, 36, 847-859.
- Lindberg, S.E., P.J. Hanson, T.P. Meyer, and K.-H. Kim (1998) Air/surface exchange of mercury vapor over forests-the need for a reassessment of continental biogenic emissions, *Atmos. Environ.*, 32(5), 895-908.
- Lyman, S.N., M.S. Gustin, E.M. Prestbo, and F.J. Marsik (2007) Estimation of dry deposition of atmospheric mercury in Nevada by direct and indirect methods, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1970-1976.
- Marsik, F.J., G.J. Keeler, S.E. Lindberg, and H. Zhang (2005) Air-surface exchange of gaseous mercury over a mixed sawgrass-cattail stand within the Florida everglades, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4739-4746.
- Meyers, T.P., M.E. Hall, and S.E. Lindberg (1996) Use of the modified Bowen Ratio technique to measure fluxes of trace gases, *Atmos. Environ.*, 30, 3321-3329.
- Nguyen, H.T., K.-H. Kim, M.-Y. Kim, and Z.-H. Shon (2008) Exchange pattern of gaseous elemental mercury in an active urban landfill facility, *Chemosphere*, 70(5), 821-832.
- Orbist, D., F. Conen, R. Vogt, R. Siegwolf, and C. Alewell (2006) Estimation of Hg⁰ exchange between ecosystem and the atmosphere using ²²²Rn and Hg⁰ concentration changes in the stable nocturnal boundary layer, *Atmos. Environ.*, 40, 856-866.
- Pacyna, E.G., J.M. Pacyna, and N. Pirron (2001) European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995, *Atmos. Environ.*, 35, 2987-2996.
- Poissant, L. and A. Casimir (1998) Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites, *Atmos. Environ.*, 32(5), 883-893.
- Rinklebe, J., A. Doring, M. Overesch, G.D. Laing, R. Wernrich, H.-J. Stärk, and S. Mothes (2010) Dynamics of mercury fluxes and their controlling factors in large Hg-polluted floodplain areas, *Environ. Pollut.*, 158, 308-318.

- Shetty, S.K., C.-J. Lin, D.G. Streets, and C. Jang (2008) Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia, *Atmos. Environ.*, 42, 8674-8685.
- Song, X. and B.V. Heyst (2005) Volatilization of mercury from soils in response to simulated precipitation, *Atmos. Environ.*, 39, 7494-7505.
- Streets, D.G., J. Hao, Y. Wu, J. Jiang, M. Chan, H. Tian, and X. Feng (2005) Anthropogenic mercury emissions in China, *Atmos. Environ.*, 39, 7789-7806.
- Wang, S., X. Fen, G. Qiu, L. Shang, P. Lia, and Z. Wei (2007) Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou province, China, *Atmos. Environ.*, 41, 5984-5993.
- Xiao, Z.F., J. Munthe, W.H. Schroeder, and O. Lindqvist (1991) Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden, *Tellus*, 43B, 267-279.
- Zhang, H., S.E. Lindberg, M.O. Barnett, A.F. Vetter, and M.S. Gustin (2002) Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model, *Atmos. Environ.*, 36, 835-846.
- Zhang, L., L.P. Wright, and P. Blanchard (2009) A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury, *Atmos. Environ.*, 43, 5853-5864.