

난지도 지역의 대기수은 지화학

김기현^{1,*} · 김민영² · 이강웅³ · 신재영²

¹세종대학교 지구과학과 대기환경연구실, 143-747 서울특별시 광진구 군자동 98

²서울특별시 보건환경연구원, 137-730 서울특별시 서초구 양재동 202-3

³한국외국어대 환경학과, 449-791 경기도 용인시 용인군

Geochemistry of Total Gaseous Mercury in Nan-Ji-Do, Seoul, Korea

Ki-Hyun Kim^{1,*} · Min-Young Kim² · Gangwoong Lee³ · Jae-Young Shin²

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

²Seoul Metropolitan Research Institute of Public Health and Environment, Seoul 137-730, Korea

³Department of Environmental Science, Hankook University of Foreign Studies, Yong In 449-791, Korea

Abstract: To investigate the exchange rates of mercury(Hg) across soil-air boundary, we undertook the measurements of Hg flux using gradient technique from a major waste reclamation site, Nan-Ji-Do. Based on these measurement data, we attempted to provide insights into various aspects of Hg exchange in a strongly polluted soil environment. According to our analysis, the study site turned out to be not only a major emission source area but also a major sink area. When these data were compared on hourly basis over a full day scale, large fluxes of emission and deposition centered on daytime periods relative to nighttime periods. However, when comparison of frequency with which emission or deposition occurs was made, there emerged a very contrasting pattern. While emission was dominant during nighttime periods, deposition was most favored during daytime periods. When similar comparison was made as a function of wind direction, it was noticed that there may be a major Hg source at easterly direction to bring out significant deposition of Hg in the study area. To account for the environmental conditions controlling the vertical direction of Hg exchange, we compared environmental conditions for both the whole data group and those observed from the wind direction of strong deposition events. Results of this analysis indicated that the concentrations of pollutant species varied sensitively enough to reflect the environmental conditions for each direction of exchange. When correlation analysis was applied to our data, results indicated that windspeed and ozone concentrations best reflected changes in the magnitudes of emission/deposition fluxes. The results of factor analysis also indicated the possibility that Hg emission of study area is temperature-driven process, while that of deposition is affected by a mixed effects of various factors including temperature, ozone, and non-methane HCs. If the computed emission rate is extrapolated to the whole study area, we estimate that annual emission of Hg from the study area can amount to approximately 6kg.

Key words: mercury, exchange, emission, dry deposition, micrometeorological method, point-source, ozone

요약: 대규모 면오염원으로 간주되는 난지도지역을 중심으로 2000년 봄 기간중 대기-지표간 수은의 교환율을 측정하고, 측정자료를 기초로 수은의 교환현상을 분석하였다. 측정결과에 의하면 난지도지역은 대규모 면오염원으로 대량의 수은을 배출할 뿐아니라 동시에 대규모의 침적을 경험하는 것으로 나타났다. 일주기별로 농도, 농도구배, 플럭스의 절대치를 분석한 결과 대규모의 배출과 침적은 오후시간대에 왕성하게 진행되는 것으로 나타났다. 그러나 이들의 발생빈도에 대한 분석결과는 배출이 새벽 또는 저녁에 빈번하게 발생하는데 비해, 침적은 주로 오후시간대에 집중된다는 것을 확인하였다. 풍향대별로 발생빈도와 교환율을 비교한 바에 따르면, 대규모 침적을 유도하는 외부배출원이 동쪽지역에 위치해 있다는 것을 추정할 수 있었다.

* Corresponding author, E-mail: khkim@sejong.ac.kr

특정 풍향에서 침적이 집중된 점을 감안하여, 침적이 집중된 방향의 자료군과 배출이 지배적으로 발견된 전체자료를 이용하여 조건별 환경인자의 변화동향을 배출/침적비로 환산하여 비교하였다. 그 결과 대부분의 오염인자들의 농도는 외부여건에 따라 규칙적인 변화양상을 보여주었다. 상관분석의 결과는 이들의 기동이 교환현상의 수직적인 방향-침적 또는 배출-의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 나타났다. 요인분석의 결과는 배출시에 기온과 같은 요인에 의해 유도되는 부분이 그리고 침적시에는 기온, 오존, 비메탄계 탄화수소와 같이 외부인자의 영향을 반영하는 요인들이 복합적으로 중요하게 작용할 수 있다는 점을 시사하였다. 난지도지역을 중심으로 한 수은의 자료를 추정한 결과 연간규모로 약 6kg의 수은이 배출되는 것으로 나타났다.

주요어: 수은, 교환, 배출, 침적, 미기상학적 기법, 점오염원, 오존

서론

오염의 정도에 상관없이 모든 대기환경 중에서 발견되는 수은의 절대적인 부분은 무기성의 원소성 수은(elemental mercury: Hg⁰)으로 존재하고, 나머지 일부분(1~5% 내외)은 메틸기와 결합한 유기성 수은의 형태로 존재한다(Schroeder and Munthe, 1998). 따라서 수은의 순환현상은 대부분 원소성 수은의 지화학적 분포 특성 등에 기초하여 기술되어 왔다(Kim *et al.*, 1997). 수은의 순환현상을 설명하기 위한 선행연구들의 결과에 따르면, 대기 중의 수은은 강한 휘발성과 화학적인 안정성으로 인해 지구규모의 대기순환에 종속된다는 점을 확인시켜 주었다(Fitzgerald, 1995). 이러한 지화학적 분포특성으로 인해, 수은은 광역적으로 균질한 분포특성을 취하는 것으로 이해된다. 근래에 이루어진 다수의 순환과 관련된 연구들은 다음과 같이 다양한 환경권계면간에서 진행되는 교환현상들에 주로 초점을 맞추어 왔다. 대기환경과 수렵식생과의 교환현상에 대한 연구(Lindberg *et al.*, 1995, 1998), 대기환경과 토양생태계의 교환(Carpi and Lindberg, 1998; Kim *et al.*, 1995; Kim and Kim, 1999, Xiao *et al.*, 1991), 수환경과 대기환경계의 교환(Poissant and Casimir, 1998) 등이 이러한 분류에 포함된다. 이들 연구들이 주로 가스상의 원소성 수은이 배출이나 건조침적 등을 통해 이질적인 환경계간에 교환하는 현상에 대하여 집중한 반면, 또 다른 일부의 연구자들은 빗물에 의한 습윤침적 또는 입자형태로의 전환을 통한 소멸현상 등에 초점을 맞춘 연구도 시도하였다(Guentzel *et al.*, 1995; Munthe *et al.*, 1995). 그러나 상대적으로 오염원의 직접적인 영향을 받는 환경권역을 중심으로 한 배출 또는 침적현상에 대한 정량적인 평가자료는 아직까지 드물게 보고되고 있는 실정이다.

Lindberg *et al.* (1995)은 과거에 수은폐수의 대량방출과 그에 따른 대규모 토양오염이 진행된 미국 Tennessee주의 East Fork Poplar Creek(EFPC) 지역에서 수은의 배출규모를 미기상학적 기법에 근거하여 실측한 바 있다. 이들은 총 26회의 실험관측에서 배출현상만을 목도하였으며, 배경지역에서 발견되는 규모의 수십배를 초과하는 ~10에서 ~200ng/m²/h 규모의 배출을 발견하였다. 이를 근거로 100ha(10⁶m²) 규모의 오염지역에서 연간 1~10kg 규모의 수은이 대기중으로 배출되는 것으로 추정하였다. 국내에서도 이러한 문제에 접근하기 위한 한 가지 방편으로, Kim and Kim (1999)은 서울시의 양재 지역과 같이 주택가 중심의 도심환경권역을 무대로 교환현상의 연구를 시도하였다. 그 결과 뚜렷한 오염원에 직접적으로 노출이 되지 않은 도심 환경권역에서도 평균이 +100ng/m²/h을 초과할 정도의 규모로 배출 또는 침적이 이루어질 수 있다는 사실을 밝힌 바 있다. 그러나 아직까지 특정한 배출원을 중심으로 한 배출규모의 실측자료는 상당히 부족한 실정이다.

본 연구진은 수은과 같은 미량기체의 교환율을 미기상학적 기법의 응용을 통해 실측할 수 있는 기술을 개발하고, 이를 통해 다양한 환경권역에 대한 교환율자료의 확보를 꾀하고 있다. 이러한 연구는 여러 가지 단계별 목표의 설정과 완수를 통해 추진되었다. 이러한 연구목표를 달성하기 위해, 초기단계에는 수은의 농도구배를 산출하고, 풍속을 토대로 교환계수를 간접적인 방식으로 추정하여 수은의 교환율을 산정한 바 있다(Kim and Kim, 1999). 그 다음 단계로 변형된 보웬비(modified Bowen Ratio, MBR)와 같은 방식을 동원하여 교환계수를 실측하고, 이를 통해 직접적으로 교환율을 산출할 수 있는 실험방식을 정립하고자 하였다. 이러한 목표를 달성하기 위해, 난지도와 같은 대규모 점오염원

지역을 중심으로 미기상학적 관측을 수행하였다. 이와 같은 제 2단계의 초기연구는 관측방법의 객관성에 대한 검증 및 초기자료의 기본적인 평가에 치중하였다(김 등, 2000, 투고중). 본 논문에서는 제 2단계의 초기연구에서 확보된 자료에 기초하여, 난지도지역을 중심으로 진행되는 수은의 배출 및 건조침적 현상의 규모를 평가하고, 이를 조절하는 요인들을 통계적인 방식으로 해석하여, 지화학적 관점에서 의미를 부여하고자 하였다.

연구방법

본연구진은 MBR 방식을 통해 난지도 지역에서 수은의 교환율을 측정하고, 이를 이용하여 대규모 점오염원 지역을 중심으로 한 수은의 순환을 연구하고자 하였다. 교환율자료의 실측방식과 관련된 검증은 이미 선행연구에서 이미 자세히 다루었다(김 등, 2000, 투고중). 그 내용을 간략하게 소개하면 다음과 같다. 대기 중 수은의 농도구배 및 미기상학적 인자들에 대한 측정은 서울시 마포구에 위치한 초대형 매립장, 난지도의 2공구 지점으로부터 2000년 3월 22일부터 4월 4일까지 14일간 매시간당 간격으로 시행되었다. 토양 상층부의 대기 중에 형성되는 수은의 농도구배는 표토면 상의 두 고도, 20과 200cm에서 24시간 연속으로 측정하였다(N=271). 각 고도에서 농도의 측정은 2대의 '온라인 수은 자동측정기' (Mercury Analyzer, AM-2: Nippon Instrument Co.)를 이용하여 실시간 동시측정하였다. AM-2는 내장된 유량조절계에 의해 약 1.0L/min로 공기 시료를 흡입하여, 기기 본체와 연결된 흡·탈착장치를 이용하여 수은시료를 연속적으로 채취·분석할 수 있다. 기기의 채취부로부터 50여 분 동안 흡착이 이루어진 수은은 탈착시스템에 의하여 탈착되고, 비분산형 이중빔식(nondispersive double beam) 비플레임화 원자흡광분석기(flameless atomic absorption method)에 의해 253.7nm의 파장에서 검출되었다. 본 기기에 의한 수은의 절대검출한계는 약 1pg이고, 정확도(accuracy)는 약 3~5%(세 가지 NIST 표준물질의 평균), 정밀도(precision)는 평균 0.35~0.64%로 나타났다. 수은의 농도나 미기상학적기법으로 산출한 교환율이 어떻게 대기화학적 인자들과 연계되는 가를 규명하기 위하여, 이동차량을 이용하여 기준성 오염물질의 농도분석 및 주 기상인자의 관측을 동시에 수행하였다.

관측된 수은의 농도구배에 대한 유의성 검증은 농도구배에 대비한 하단부의 농도를 비교한 PG(percent gradient)치를 이용하였고, MBR을 이용한 미기상학적 인자의 객관성에 대한 검증은 아래와 같이 이루어졌다. 수은의 농도구배 측정과 동시에 에디상관법(eddy correlation)으로 sensible heat flux를 산출하고, 높이에 따른 온도의 차이를 이용하여 수은의 교환율을 산정할 수 있는 Kc를 계산하였다. 에디상관법의 정확한 운영을 위해서는 주변 지형 지물에 의한 흐름의 왜곡을 방지하기 위하여 충분한 펫취(fetch)가 필요하다. 본 연구에서는 모든 방향에서 약 500m 이상의 펫취를 갖는 평탄지형에서 관측을 실시하여 공기의 흐름이 항상 수직적으로 라이나(laminar)하게 하여 지표면으로부터 수직적인 교환량의 산출이 이루어지도록 하였다. 본 연구에서는 거의 모든 방향의 바람으로부터 수직적인 풍속의 평균값이 0에 가까운 값을 갖는 것으로 확인되어, 센서(sensor) 장착과 측정 위치가 이상적으로 배열되었음을 확인할 수 있었다. 수은과 같은 미량물질의 플럭스를 2개 고도에서 측정할 때, 자료의 객관성 등에 대한 평가는 이미 선행연구를 통해 검증받은 바 있다(Meyers et al, 1996).

결과 및 토론

배출과 침적의 교환율 비교

본 연구진은 난지도지역을 중심으로 2000년 3월 22일부터 4월 4일까지 총 14일 동안 271회에 걸쳐 시간대별 수은 관련 자료(농도, 농도구배, 플럭스)에 대한 측정을 실시하였다. 그러나 중도에 PC 바이러스 문제 등으로 인해, 교환계수(K) 관련 자료의 유실이 불가피하였다. 따라서 이들 자료로부터 최종적으로 산출한 플럭스는 95회로 제한된다(이렇게 산출된 수은의 농도구배나 플럭스는 '지상으로부터 대기로의 배출' 또는 '대기로부터 지상으로 건조침적'에 대해 각각 (+), (-) 부호를 이용하여 수직적인 방향성을 부여한 후 논하였다). 수직적 방향성을 기준으로 전체 자료를 분리한 후, 수은의 농도, 농도구배, 플럭스에 대해 각각으로 요약한 결과를 Table 1에 제시하였다. 표에 따르면 배출과 침적시에 관측한 농도의 차가 비교적 뚜렷하게 나타난다. 상단부의 경우, 배출이나 침적이냐에 따라 그 차이가 대단히 크게 벌어졌다. 그런데 하단부에서

Table 1. A statistical summary of Hg data sets measured from Nan-Ji-Do, Seoul. Data sets are treated independently after being divided into emission and dry deposition events.

	Hg _L * ng m ⁻³	Hg _U * ng m ⁻³	Gradient ng m ⁻³	%gradient %	K m s ⁻¹	Flux ng m ⁻² h ⁻¹	V _d cm s ⁻¹
(1) Emission only							
Mean	4.16	3.39	0.77	19.90	0.1001	253	
Medium	3.89	3.12	0.67	16.00	0.0912	194	
SD	1.40	1.44	0.54	14.78	0.1069	224	
Min	2.00	0.73	0.02	0.52	0.0018	3.60	
Max	9.47	8.00	2.71	77.12	0.6109	1011	
N	195	195	195	195	73	73	
CI (90%)	0.17	0.17	0.06	1.75	0.0208	43.7	
(2) Dry deposition only							
Mean	4.78	5.44	-0.66	14.47	0.1987	-846	3.65
Medium	4.49	5.37	-0.39	9.27	0.1542	-432	2.20
SD	1.20	1.52	0.94	21.31	0.1620	1114	4.75
Min	2.91	3.30	-6.62	0.72	0.0211	-3625	15.7
Max	9.16	11.20	-0.03	144.54	0.5136	-9.11	0.07
N	73	73	73	73	22	22	22
CI (90%)	0.23	0.30	0.18	4.16	0.0594	409	1.74
**Results of z-statistics test:							
Z value	-3.5655	-9.9800	-	2.0057	-2.6848	-	-
P	3.63E-04	0.00E+00	-	4.49E-02	0.0073	-	-

*Subscripts L and U denote lower (0.2 m) and upper (2 m) level for the measurements of Hg concentration gradient, respectively.

**Tests were conducted to examine the significance of differences between two data groups.

농도차이가 작게 나타나는 현상은, 주요 배출원으로 간주할 수 있는 토양에 인접한 지점(20cm)에서 농도를 측정하는데 따른 결과로 볼 수 있다.

농도구배의 평균값은 배출이 일어날 때, 건조침적에 비해 17% 정도 크게 나타난다. 그러나 그로부터 산출된 플럭스값은 침적의 경우 배출시에 비해 3.4배 정도 큰 수치를 갖는다. 이와 같이 침적시에 월등하게 큰 플럭스가 나타나는 것은, 침적시에 관측한 교환계수(K)의 수치가 상대적으로 크게 나타나는 데 따른 결과로 볼 수 있다. 이러한 결과는 대체로 과거에 국내외에서 시행된 연구결과들이 거의 예외없이 배출과 건조침적에 발견된 플럭스 평균의 절대치가 거의 대등하게 나타나는 것으로 보고한 것과는 대단히 큰 차이라고 할 수 있다(Kim *et al.*, 1995; Kim and Kim, 1999; Lindberg *et al.*, 1998).

본 연구에서 나타난 것과 같이 배출과 침적의 플럭스 간에 발생하는 비균형은 관측이 14일이라는 비교적 짧은 기간 동안 이루어졌고, 그 기간 중 대규모의 침적이 짧은 기간에 집중된 데 따른 결과로 사료된다. 만약 관측의 횟수를 늘렸다면, 본 연구기간 중에 발견된 비균형의 정도는 상당히 축소되었을 것으로 기대된다. 또 다른 관점에서 보면, 이와 같은 큰 차이는 주요 인자들의 경쟁적인 영향이 반영된 데 따른 결과로도 볼 수 있다.

Table 2에는 수은자료와 함께 관측이 이루어진 기준성 오염물질의 농도자료를 배출과 침적의 조건으로 구분하여 제시하였다. 표의 하단에는 배출과 침적시에 관측이 이루어진 각각의 기상요소 및 기준성 오염물질의 농도자료들이 갖는 차이의 유의성을 99.99%에서 Z-statistics로 검정한 결과를 제시하였다. 통계적 검정결과

Table 2. A statistical summary of relevant environmental parameters and pollutants measured during emission and dry deposition events.

	UV mV cm ⁻²	RH %	Wspeed m s ⁻¹	Temp °C	O ₃ ppb	NO ppb	NO ₂ ppb	NO _x ppb	SO ₂ ppb	CH ₄ ppm	N-CH ₄ ppm	THC ppm	CO ppm	PM10 µg m ⁻³
Mean	0.13	48.33	1.26	6.78	9.12	42.02	33.97	75.95	6.70	5.25	0.49	5.75	6.59	54.01
Medium	0.00	48.00	1.13	6.70	5.00	25.50	32.00	60.00	6.00	5.06	0.23	5.61	5.00	45.00
SD	0.21	15.92	0.78	3.40	12.36	45.16	14.70	56.09	3.66	4.07	0.59	4.51	4.09	32.85
Min	0.00	19.00	0.08	-0.20	0.00	1.00	7.00	9.00	1.00	0.39	0.02	0.43	1.00	6.00
Max	0.97	91.00	3.46	17.50	76.00	279.00	81.00	340.00	24.00	13.60	3.85	15.23	22.00	201.00
N	195	195	195	195	194	194	194	194	194	194	194	194	194	193
CI (90%)	0.02	1.88	0.09	0.40	1.47	5.36	1.74	6.66	0.43	0.48	0.07	0.53	0.49	3.91
(1) Emission only														
Mean	0.35	44.05	1.30	10.28	7.67	49.44	38.44	88.00	7.29	2.81	0.24	3.04	7.18	48.58
Medium	0.27	44.00	1.28	10.70	6.00	36.00	38.50	76.50	7.00	1.13	0.11	1.22	6.00	47.00
SD	0.34	12.72	0.61	3.03	6.12	44.17	15.71	54.97	3.43	3.03	0.29	3.25	4.57	18.19
Min	0.00	19.00	0.08	3.80	1.00	4.00	10.00	18.00	2.00	0.42	0.02	0.48	1.00	15.00
Max	1.09	71.00	2.63	16.30	21.00	191.00	81.00	233.00	17.00	13.11	1.42	13.77	23.00	92.00
N	72	73	73	73	72	72	72	72	72	71	71	71	72	71
CI (90%)	0.07	2.48	0.12	0.59	1.20	8.68	3.08	10.80	0.67	0.60	0.06	0.64	0.90	3.60
(2) Dry deposition only														
Z value	-5.2276	2.2787	-0.4066	-8.1147	1.2746	-1.2105	-2.0978	-1.5792	-1.2244	5.2713	4.7138	5.3644	-0.9671	1.6952
P**	1.72E-07	2.27E-02	6.84E-01	4.44E-16	0.2024	0.2261	0.0359	0.1143	0.2208	1.36E-07	2.43E-06	8.14E-08	0.3335	0.0900

*Results of z-statistics test:

Z value -5.2276 2.2787 -0.4066 -8.1147 1.2746 -1.2105 -2.0978 -1.5792 -1.2244 5.2713 4.7138 5.3644 -0.9671 1.6952
 P** 1.72E-07 2.27E-02 6.84E-01 4.44E-16 0.2024 0.2261 0.0359 0.1143 0.2208 1.36E-07 2.43E-06 8.14E-08 0.3335 0.0900

*Tests were conducted to examine the significance of differences between two datagroups.

**For data sets with significant differences (such as probability greater 99.99%) are bold-phased.

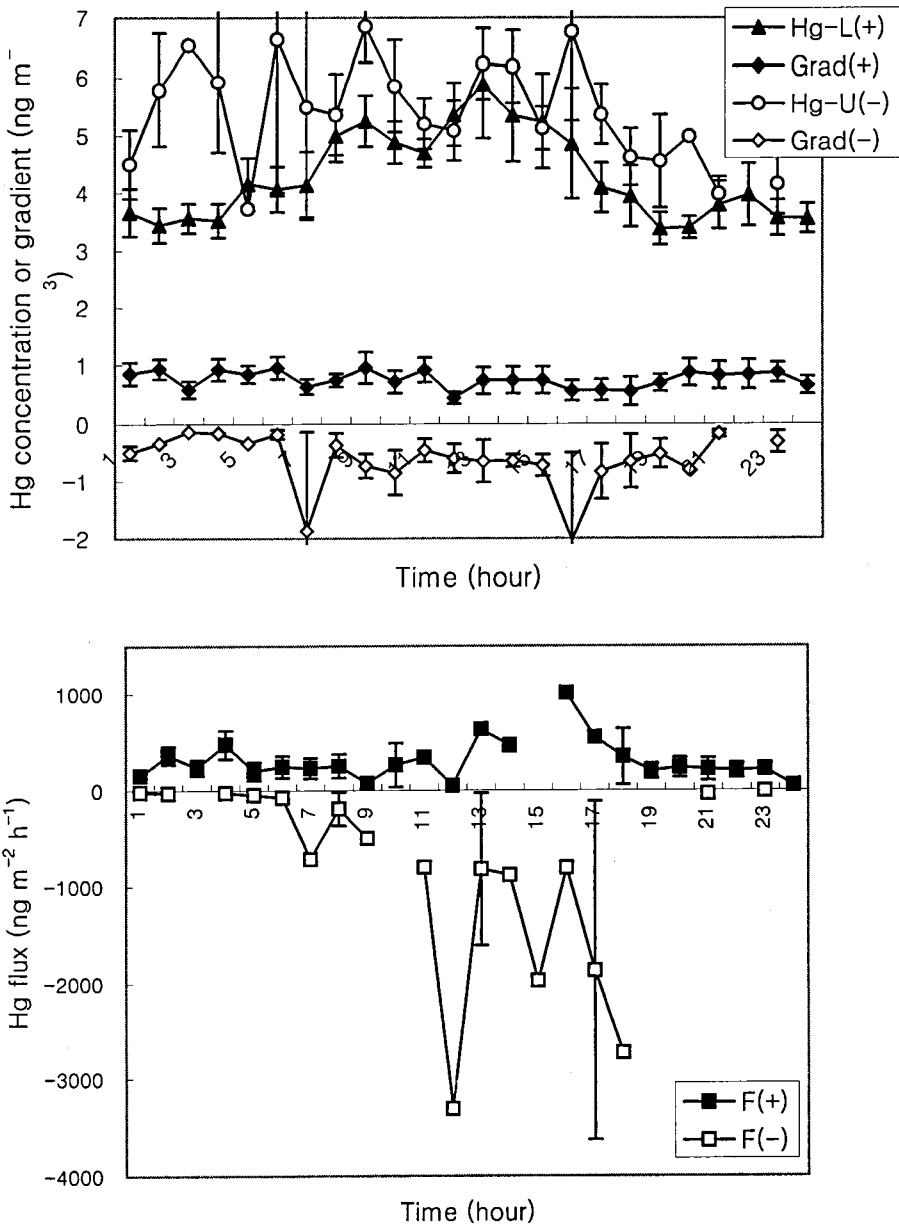


Fig. 1. Short-term variability of Hg-related parameters. To derive pattern over 24-h scale, hourly mean values were computed using all hourly measurement data obtained from Nan-ji-Do during March~April 2000. (a) upper: Hg concentration and its gradient (between 20 and 200 cm); (b) lower: Hg flux. In symbol legend, capital letters L and U denote lower (20 cm) and upper (200 cm), respectively. In addition, (+) and (-) symbols denote emission and dry deposition, respectively.

에 따르면, 건조침적시에 상대적으로 고온이 유지되는 현상이나, CH₄, 비메탄계 탄화수소(NMHC), 총탄화수소(THC) 등의 농도가 낮게 나타나는 현상 등은 모두 유의한 결과로 평가할 수 있다. 이와 같은 분석결과들에 대해서는 아래에서 보다 구체적으로 토의하고자 한다.

양방향 플럭스의 발생빈도와 일주기 분포특성

본 절에서는 연구지역에서 나타나는 수은의 교환현상에 대한 실체를 해석하기 위해 다양한 방식으로 기초 자료의 분류를 시도해 보았다. 우선 배출과 건조침적적

로 분류된 자료군의 자료를 이용하여, 수은 관련 자료의 일주기 분포경향을 비교해 보았다(Fig. 1). 대체로 배출시에는 지표면 부근의 농도가 중요하고, 침적시에는 반대로 지표면으로부터 먼 지점에서 관측되는 농도 수준이 중요하다. 이를 감안하여, Fig. 1a에는 수직방향에 따른 층별농도(배출시에는 하단, 침적시에는 상단)와 농도구배값을 제시하였다. 24시간 주기로 배출현상을 볼 때, 농도는 오후시간대에 최고치를 기록하였다. 일반적으로 수은의 농도변화는 기상요인의 영향으로 주간대에 높거나 (또는 낮게) 나타날 수 있는 이중적인 경향성을 동시에 유지한다(Schmolke *et al.*, 1999; Kim and Kim, in press). 전자의 경우는 온도의 변화가 수은의 휘발성에 직접적으로 작용하여, 수은의 농도변화를 초래한 경우라고 분류할 수 있다. 반면 후자의 경우는 야간대에 형성되는 역전층 등의 영향으로 새벽시간대의 저층에서 고농도가 정체하는 현상을 의미한다(실제로 이와 같은 현상이 일어날 경우, 낮 시간대의 농도가 야간대에 비해 낮게 나타날 수 있다: Kvietskus and Sakalys, 1995; Lee *et al.*, 1998). 따라서 본 연구기간 중 발견된 농도변화는 전자의 영향을 보다 민감하게 반영한데 따른 결과로 보인다.

농도에 비해 농도구배의 시간적 변화경향은 미미하

게 나타났다. 특히 배출이 일어날 때, 그 변화는 훨씬 더 미미하다는 것을 확인할 수 있다. 반면 건조침적이 진행될 때에는, 두 개의 시간대(22, 24시)에 걸쳐 농도구배 값이 산출되지 않았지만, 오전 중 (07시) 과 오후 중(16시)에 한 번씩 두 개의 피크가 발견되었다. 그림 1b에 별도로 제시한 플럭스 자료의 경우, 특정시간대에 발생한 대규모의 침적플럭스에 의해 전체적인 평균치가 상향조정되었다는 것을 알 수 있다. 평방미터에서 매시간당 수 천 ng (또는 수 μg) 규모의 침적은 이 때까지 현장중심의 관측으로부터 보고된 모든 결과 중에서 최대 규모의 플럭스에 해당한다. 그런데 이와 같은 현상은 주로 11~18시에 걸쳐 집중된 것으로 보인다. 반면 배출의 경우, 전체적으로 $200\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 를 약간 상회하는 수치가 규칙적으로 분포하다가 오후 16시경에 피크를 이루었다.

Fig. 2에는 농도구배자료의 발생시간을 기준으로, 배출과 침적의 시간적 발생경향성을 24시간 주기로 비교해 보았다. 침적에 비해 배출은 월등히 높은 빈도로 일어나는 데, 특히 이른 오전과 늦은 오후 시간대에 집중하는 것을 확인할 수 있다. 반대로 침적은 오후시간대에 집중되고 있다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1a에서 보다시피 배출을 기준으로 분류한 농도구배의 자료로

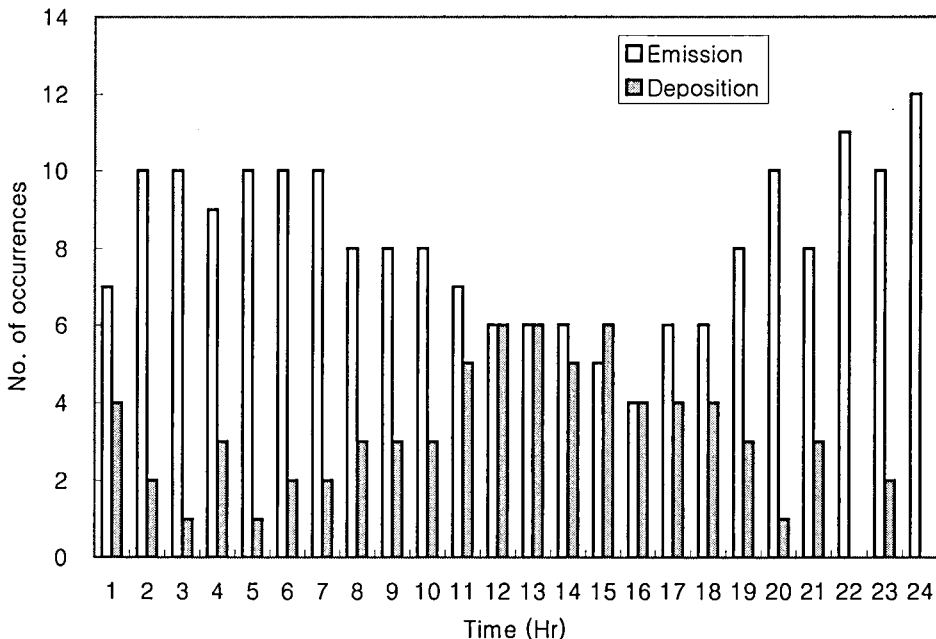


Fig. 2. A frequency plot of emission and deposition events over 24-h scale. The total number of emission and deposition events were counted respectively for each hour using the whole concentration gradient data sets.

부터 뚜렷한 일주기를 찾기가 어려운 현상은 상대적으로 고농도의 수은이 예상되는 오후시간대에, 배출의 발생빈도가 규칙적으로 낮게 나타나는 현상과 어느 정도 연관성이 있지 않을까 의문을 제기해 볼 수도 있다.

잠재적 배출원의 존재

앞에서 언급한 바와 같이 배출은 연구대상지역인 난지도의 상층토양이 주도적 역할을 하는 것으로 볼 수 있다(이와 같은 결론은 배출과 침적으로 구분된 자료로부터, 고도별 농도의 크기를 비교할 때도 간접적으로 설명이 된다). 그런데 일단 이미 분석한 자료로부터 난지도지역에서 진행되는 교환현상의 규모가 실로 엄청난 수준이란 것을 파악할 수 있다. 특히 침적의 경우, 그 최대규모가 평방미터당 수 μg 의 침적이 한 시간 동안 일어날 정도로 진행되었다는 점에서 대단히 심각한 수준인 것으로 보인다.

큰 침적규모가 특정한 배출원에 의한 것이라면, 그 존재가능성을 감지하기 위해서는 보다 심층적인 자료 해석이 필요하다. 대규모 침적의 원인을 규명하기 위해 가장 우선적으로 풍향별 수은자료의 발생빈도와 분포 특성을 비교할 수 있다. 그 결과에 의하면, 대부분의 침적이 $67.5\sim 157.5^\circ$ 의 풍향에 집중되었다. 배출과 침적시의 농도와 농도구배를 비교한 결과, 배출시에는 북동과 남서 쪽의 농도가 높지만, 건조침적시에는 동쪽과 남동쪽에서 상대적으로 높게 나타났다. 농도구배의 자료를 비교하면, 배출과 침적시의 경향에 큰 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 배출의 경우, 대부분의 방향에서 일정한 수준의 농도구배가 관측되고 있다. 그러나 건조침적의 경우 전혀 농도구배가 관측되지 않은 방향도 있고, 방향에 따라 농도구배가 크게 나오는 경우도 있어 그 변화가 심하다. 자료의 크기가 제한된 플럭스의 경우, 이와 같은 제한성과 변폭이 더 크게 나타났다.

풍향별 발생빈도, 농도구배(또는 플럭스)의 크기, 최대플럭스 값 등을 동시에 감안할 때, 이와 같은 발생원은 90° 방향, 즉 동쪽에 위치한 것으로 추정할 수 있다. 각 매립지에는 매립물로부터 발생한 가스를 바로 배출시키는 배출공이 여러 개 산재해 있다는 점을 감안하면, 이와 같은 시그널은 배출공으로부터 발생한 가스의 영향을 민감하게 반영하는 것으로 보인다. 특히 그중에서도 관측지점으로부터 동쪽 70여 미터 지점에 가장 인접한 배출공이 있다는 사실을 감안할 때, 동쪽지역에

서 강한 침적의 시그널이 나타나는 현상은 이러한 영향을 반영한 결과로 추정된다(그러나 이러한 부분에 대한 사실규명은 연속과제의 성격으로 추후에 규명할 부분이다).

방향성의 결정에 따른 주변인자의 조건비교

수은의 교환현상이 일어날 때 수직적인 방향성의 결정은 여러 가지 환경인자에 간섭받는 것으로 볼 수 있다. 과거의 연구들은 수은의 배출이 풍속이나 온도와 같은 기상변수 등에 민감하게 영향을 받는다는 점을 시사한 바 있다(Kim et al., 1995; Kim and Kim, 1999; Kvietkus and Sakalys, 1995). 수은의 교환에 대한 수직적인 방향성이 설정되었을 때, 관련 변수들이 어떠한 특성을 띠게 되는 가를 세밀하게 분석할 필요가 있다. 이를 위해 Table 2에 제시된 각각의 관련변수들의 분포 특성을 배출과 침적시에 발견된 자료의 평균치를 분리하여 분석해 보았다. 이를 위해 각 항목에 대한 배출 대비 침적의 비E/D (emission/deposition) ratio를 계산해 보았다. 4개의 기상인자 중 일사량, 풍속, 기온 등은 침적의 조건에서 더 증가하는 것으로 나타났다(따라서 이들 인자는 E/D ratio가 1 이하 값을 보인다). 또한 10개의 오염인자 중 NO, NO₂, NOx와 같은 질소산화물과 SO₂, CO를 포함하는 5가지 항목도 침적시에 더 높은 농도를 띠는 것으로 나타났다(이들 인자 또한 침적의 비가 1 이하 값을 보인다). 그런데 이러한 평균치의 차이가 갖는 유의성을 통계적으로 검정한 결과, 일사량이나 기온을 포함하는 기상인자의 경우와 탄화수소류(CH₄, N-CH₄, THC)의 경우는 그 수준이 대단히 유의한(P < 0.0001) 것으로 판명되었다. 그외 인자들의 경우, 다소 차이는 있지만 그 차이가 위의 경우와 같이 대단히 유의한 수준에 포함되지는 않았다.

방향성이 설정된 조건에서 인자들의 분포특성에 대한 세밀한 비교분석을 수행하기 위해서는 보다 구체적인 조건으로 범위를 좁혀 나가는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 이런 관점의 연장선상에서 볼 때, 바로 앞에서 본 것과 같이 대규모 침적의 발생이 좁은 풍향의 범위(67.5~157.5)에 편중되었다는 점을 주시하지 않을 수 없다. Fig. 3에는 순수하게 선택된 풍향의 범위내에서 발생한 자료만을 기준으로, 침적의 비를 제시하고 이를 Table 2에 나온 모든 자료로부터 구한 비값과 비교해 보았다. 따라서 Fig. 3에는, 선택된 자료군(S:

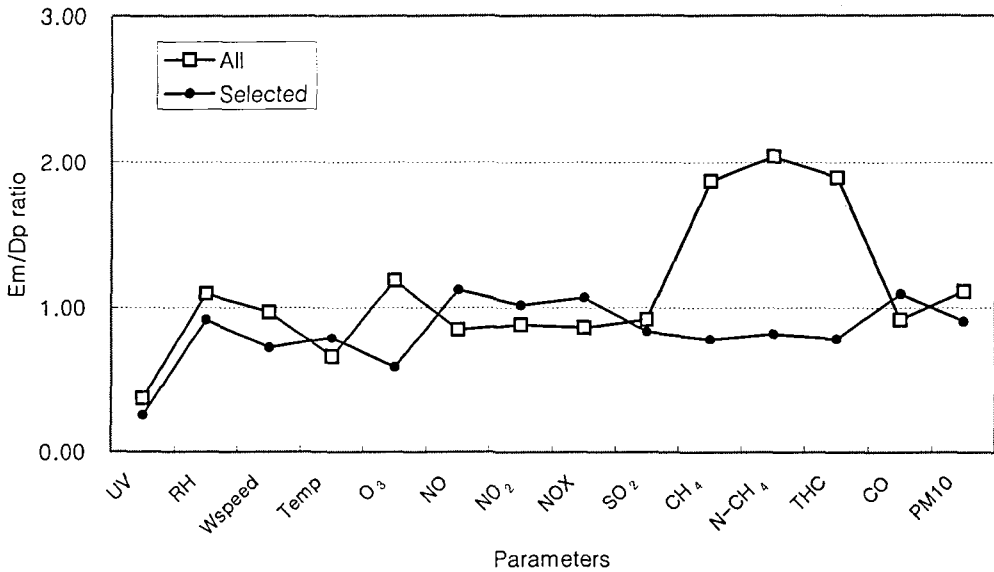


Fig. 3. Comparison of E/D ratio for whole parameters. E/D ratios were compared for two different datagroups. The ratios were compared between all data sets (A) and selected (S) data sets. While datagroup A represents the pattern by which emission is favored over deposition, datagroup S was selected to represent the condition under which dry deposition is dominant over emission.

selected)과 전체 자료군(A: all)에 대해 모든 항목의 '배출/침적' 비율 일목요연하게 비교할 수 있다. A 자료군은 배출이 주도적으로 진행되는 일반적 상황을 S 자료군은 침적이 지배적인 선택적 상황을 대변한다고 할 수 있다.

그림을 보면, 일부 항목들의 경우 S와 A 자료군간에 일치의 경향이 강하게 나타난다. 예를 들어, 일사량과 기온은 S, A 자료군 모두에서 1.0보다 낮은 비율 보인다. 그런데 이들 항목의 경우, 모든 자료군으로부터 구한 배출과 침적시의 평균치가 보이는 차이도 통계적으로 대단히 유의한 수준(99.99% 이상)으로 나타났다. 풍속의 경우, A, S 그룹 모두에서 일관성있게 높은 값을 유지하였다. 그런데 A군의 경우 평균치의 차이에 대한 통계적 유의성이 낮게 나타났지만, 이에 비해 S군에서는 양쪽 평균치의 차이가 대단히 유의한 수준인 것으로 나타났다($P < 2.05 \times 10^{-4}$). 두 가지 비교방식 모두에서 일사량, 풍속, 기온 등의 변수가 일관성있게 침적시의 평균치를 높게 유지하는 결과들은 과거의 선행연구에서 밝혀진 사실과 상당히 일치한다(Kim and Kim, 1999).

수은의 교환현상을 조절하는 요인들

배출과 침적을 일으키는 요인들간의 관계를 설명하기 위해, 수은 관련 자료와 환경변수들간의 상관성을 분석해 보았다. 배출시와 침적시로 구분된 수은의 자료와 주변 변수와의 관계를 설명하기 위해, 상관분석을 실행하였다. 그 결과에 따르면, 배출이 일어날 때 수은의 농도는 질소산화물, 이산화황, 일산화탄소, 먼지 등과 같은 기준성 오염물질들과 강한 양의 상관관계를 보인다. 농도구배는 상대습도와 탄화수소류들에게 어느 정도 음의 상관성을 띠는 것으로 나타났다. 마지막으로 플럭스는 풍속과 오존농도 등에 강한 양의 상관성을 띠지만, 상대습도와 탄화수소물질 등에 대해서는 강한 음의 상관성을 보여 주었다.

반대로 건조침적이 진행될 때는 다음과 같은 상관성의 관계를 발견할 수 있다. 배출시와 마찬가지로 침적시에도 하단에서 관측한 수은의 농도는 질소산화물, 이산화황, 일산화탄소, 먼지 등과 높은 상관관계를 보인다. 이러한 관계는 상단부에서 뚜렷하게 희석되는 것을 볼 수 있다. 침적시 풍속 및 탄화수소류의 증가는 수은

의 농도구배의 절대값을 증가시키는 방향으로 작용하였다. 마지막으로 풍속과 오존농도의 증가에 따라 침적과 관련된 플럭스의 절대치도 뚜렷하게 증가하는 양상을 보여 주었다.

이와 같은 관측에서 확인되는 중요한 사실의 하나로 수은의 고도별 농도와 여러 가지 기준성 오염물질들(NO, NO₂, NO_x을 포함하는 질소산화물과 CO, PM 10)과의 관계를 들 수 있다. 플럭스 자료의 경우, 수직적 방향에 관계없이 풍속과 오존에서 상당히 높은 수준의 상관성이 발견되었다. 풍속이 증가하고 오존의 농도가 증가할 때, 수직적 방향에 상관없이 플럭스의 절대값이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이미 과거의 연구결과들에서도 풍속의 증가와 배출률의 증가가 결부될 수 있다는 점을 시사한 바 있다(Kim et al., 1995; Kim and Kim, 1999). 본 연구의 결과에 따르면 배출과 마찬가지로 침적이 진행될 때, 풍속의 증가는 침적률의 증대를 촉진할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 발견한 침적률과 풍속의 관계는 과거 연구들에서도(배출에 비해 심하게 제한된 자료수로 인해) 연계성을 확인한 예가 드물다는 점에서 특이하다.

풍속에 비해 수은과 오존과의 관계는 더 복잡하다. 과거에 양재지역을 중심으로 한 연구에서도 오존과 수은의 농도간에 양의 상관성이 존재할 수 있다는 것을 보여 주었다(Kim and Kim, 2000, in press). 양자간에 존재하는 양의 상관관계는 다같이 온도의 증가에 따라(광화학적 반응을 통한) 오존의 생성률 증가 또는(증발(vaporization)을 통한) 지표면 수은의 배출률을 촉진한 데 따른 결과로 볼 수 있다. 따라서 오존의 증가가 수은의 절대적인 배출플럭스를 향상시키는 것도, 어느 정도 같은 맥락에서 해석해 볼 수 있을 것이다. 수은의 침적량이 증가하는 상황에서 오존의 농도가 증가하는 양상은 아직까지 뚜렷하게 원인을 설명하기는 어려운 것으로 보인다.

관측지점에서 관측된 수은의 농도나 플럭스가 한 개 이상의 배출원에 영향을 받는다면, 그와 같은 배출원별 기여도를 평가하는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 이를 평가하기 위한 한 가지 간접적인 방법으로 배출과 침적시에 관측된 자료를 개별적으로 분리하여 요인분석을 시도해 보았다. Table 3에는 각각의 경우로부터 분석된 모든 요인들에 대해 양의 상관계수만을 제시하였다. 본 분석에 의하면, 수직적인 방향성에 따라 상이

한 결과가 제시되었다. 우선 배출시에는 기온과 수은의 농도가 전체변이의 35%를 설명할 수 있을 정도로 중요했고, 두 번째 요인으로 탄화수소류, 세 번째 요인으로 수은의 농도구배와 플럭스, 네 번째 요인으로 일사량, 다섯 번째 요인으로 이산화황 등으로 나타났다. 이와 같은 결과는 특히 난지도지역에서 일어나는 수은의 배출에 기온이나 일사량과 같이 수은의 증발에 영향을 주는 인자들이 중요하다는 점을 시사한다. 그리고 탄소화합물이 2요인으로 지목된 것은 연구지역이 대규모 탄화수소화합물의 배출원임을 감안할 때, 그들의 배출이 수은의 배출과 직간접적으로 연계될 수 있다는 점도 시사하고 있다. 이에 반해 침적시에는 제 1요인 중 중요 인자로 기온, 오존농도, 비메탄계 탄화수소 등이 나타났다. 오존의 역할이 강조되는 것은 이미 앞에서 보았듯이, 단순히 수은의 농도에 영향을 미치는 것뿐만 아니라, 배출이나 침적에 강한 연관성을 띠는 것과 무관치 않으리라 본다(기온이나 비메탄계 탄화수소는 오존의 발생, 소멸 등에 어느 정도 연계되는 요인으로 간주할 수 있다). 그리고 2요인으로 질소산화물, 일산화탄소, 먼지 등이 나타났다. 이들 요인들은 배출에도 강하게 연계될 수 있다는 점이 확인되었지만, 실제 배출과 침적시를 대표하는 평균치를 비교할 때 보았듯이, 침적시에 더 높은 농도를 유지할 수 있다는 것이 이미 확인되었다(Fig. 3 참조). 따라서 이들 항목의 거동은 단순히 연구지역의 토양으로 배출되는 부분과 외부발생원으로부터 발생한 오염공기가 유입되는 과정에서 야기되는 부분들이 복잡하게 얽혀 있음을 알 수 있다. 그 외에도 침적자료로부터 제 3요인으로 일사량과 이산화황이, 제 4요인으로 수은의 농도구배와 플럭스가 나타났다. 이와 같은 비교결과들은 온도와 같은 요인이 난지도의 토양 중에 존재하는 수은과 같은 오염물질의 배출에 중요한 역할을 미칠 수 있지만, 이미 연구지역에서 진행되는 교환현상은 여러 가지 인자들에 복합적으로 영향을 받고 있다는 것을 확인할 수 있다.

결론

본 연구진은 대규모 매립장이 위치한 난지도 지역을 중심으로 수은과 관련변수의 농도, 농도구배, 플럭스 측정 등을 수행하였다. 본 연구결과에 따르면, 연구지역은 수은 및 기타 오염물질의 주요 발생원으로 작용하고 있

Table 3. Varimax rotated factor loading matrix for Hg and relevant data determined during March and April 2000.

Variables	I. Emission Events					II. Deposition Events			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Hg	0.745	0.123		0.199		0.258	0.188	0.411	
ΔHg		0.067	0.869					0.189	0.853
Flux			0.664	0.198			0.194		0.609
UV	0.310			0.714	0.174	0.369		0.716	
RH	0.133	0.341							0.101
W-speed			0.081					0.273	
Temp.	0.898			0.042		0.804	0.183	0.267	
O ₃	0.142		0.107	0.293		0.703		0.127	
NO	0.197	0.259	0.355	0.048	0.330		0.882		
NO ₂	0.400	0.136	0.227		0.287	0.134	0.880		
SO ₂				0.265	0.745			0.839	0.252
CH ₄		0.623	0.058			0.146			0.276
N-CH ₄	0.030	0.800	0.100	0.290		0.723	0.185		
CO	0.437		0.212		0.220		0.738	0.439	
PM10	0.466				0.115	0.337	0.644		0.253
% variance	0.351	0.173	0.103	0.081	0.071	0.345	0.262	0.14	0.067
Eigenvalue	5.261	2.596	1.548	1.221	1.062	5.173	3.924	2.098	1.012

다는 사실을 배출의 발생빈도나 발생규모와 같은 여러 가지 관점에서 확인되었다. 특히 교환현상이 배출이나 침적 중 한 가지 방향으로 주도될 때, 기상인자나 주요 오염물질들의 크기 및 농도에 뚜렷한 시그널을 남길 수 있다는 점이 발견되었다. 특히 한 가지 유의할 부분은 배출과 침적시에 발견되는 여러 인자들의 농도(또는 크기)의 비는 교환의 방향을 주도하는 환경여건에 민감하게 반영되었다. 예를 들어, 배출이 주도되는 일반적인 환경여건에서 메탄과 같은 탄화수소화합물의 농도비(배출/침적비-E/M ratio)가 2.0에 근접하였다. 그러나 침적이 주도되는 여건에서는 그 비값이 1.0 이하로 떨어졌다. 이와 같은 변화는 교환현상의 실체를 잘 반영하는 것으로 간주된다.

상관분석이나 요인분석과 같은 통계적인 방식 등을 통해 연구자료를 분석한 결과에 의하면, 연구지역에서 수은뿐만 아니라 여러 가지 오염물질의 대규모 배출 또는 침적이 여러 가지 요인에 의해 조절된다는 점을 밝혀 주었다. 특히 상관분석의 결과는 수은의 배출이나 침적이 단순히 풍속과 같은 기상요인뿐만 아니라 오존과 같은 오염물질의 농도에도 강하게 연계될 수 있다

는 점을 확인시켜 주었다. 요인분석의 결과도 수은의 배출이나 침적이 다양한 요인들의 복합적인 영향에 조절된다는 사실을 확인시켜 주었다. 그리고 배출과 동시에 관측된 대규모의 침적은 연구지역의 주변에 또 다른 유형의 대규모 배출원이 존재할 가능성을 시사하였다. 실제로 침적시에 풍향의 빈도나 침적규모 등을 감안할 때, 서울의 중심인 도심지역방향으로 대규모 배출원이 존재할 가능성이 높은 것으로 나타났다. 본 연구에서 관측된 배출/침적률을 기준으로 $2.7 \times 10^6 \text{m}^2$ 에 달하는 난지도 지역의 배출규모를 산정하면, 연간 약 6kg의 수은이 연구지역으로부터 배출되는 것으로 추정할 수가 있다. 이와 같은 규모의 배출은 과거 미국의 테네시주에서 수은으로 오염된 100ha 면적의 범람원지대에서 발견된 연간 배출량과 유사한 규모에 이른다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다(KRF-2000-015-DP0453).

참고문헌

- 김민영 · 김기현 · 이강웅, 2000, 미기상학적 기법을 응용한 난지도지역의 수은교환율 측정연구. 한국대기환경학회지 (투고중).
- Carpí A. and Lindberg S.E., 1998, Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmospheric Environment* 32, 873-882.
- Fitzgerald, W.F., 1995, Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water, Air & Soil Pollution*, 80, 245-254.
- Guentzel, J.L., Landing, W.M., Gill, G.A., and Pollman, C.D., 1995, Atmospheric deposition of mercury in Florida: the FAMS project (1992-1994). *Water, Air & Soil Pollution*, 80, 393-402.
- Kvietkus, K. and Sakalys, J., 1994, Diurnal variations in mercury concentrations in the ground layer atmosphere. In *Mercury Pollution: Integration and Synthesis* (edited by Watras, C. J. and Huckabee, J. W.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 243-250.
- Kim, K.-H. and Kim, M. Y., 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 Kim M.Y., 2000, Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air. *Atmospheric Environment*, (in press) 35(1): 49-59.
- 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., Paul J.H., Barnett M., and Lindberg S.E., 1997, Chapter 7. Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. In *Metal Ions in Biological Systems*, Volume 34 (edited by Siegel H.) Marcel Dekker Inc, New York, 185-212.
- 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., Kim K.-H., Meyers T.P., and Owens J.G., 1995, Micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 29(1), 126-135.
- Lindberg S.E., Hanson P.J., Meyers T.P., and Kim K.-H., 1998, Air/surface exchange of mercury vapor over forests: The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmospheric Environment* 32, 895-908.
- Munthe, J., Hultberg, H., Lee, Y.-H., Parkman, H., Iverfeldt, A., and Renberg, I., 1995, Trends of mercury and methylmercury in deposition, run-off water and sediments in relation to experimental manipulations and acidification. *Water, Air and Soil Pollut.* 85, 743-748.
- Meyers, T.P., Hall, M., Lindberg, S.E., and Kim, K.-H., 1996, Use of the MBR technique to measure fluxes of trace species. *Atmospheric Environment* 30(19), 3321-3329.
- Poissant, L. and Casimir, A., 1998, Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background site. *Atmospheric Environment* 32, 883-893.
- Schmolke, S., Schroeder, W.H., Munthe, J., Kock, H.H., Schneeberger, D., and Ebinghaus, R., 1999, Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: Spatial distribution and short time variability of total gaseous mercury over central Europe. *Atmospheric Environment* 33, 1725-1733
- Schroeder W.H. and Munthe J., 1998, Atmospheric mercury: An overview. *Atmospheric Environment* 32, 809-822.
- Tokos, J.J.S., Hall, B., Calhoun, J.A., and Prestbo, E.M., 1998, Homogeneous gas-phase reaction of Hg⁰ with H₂O₂, O₃, CH₃I, and (CH₃)₂S: Implications for atmospheric Hg cycle. *Atmospheric Environment* 32, 823-827.
- Xiao, Z.F., Munthe, J., Schroeder, W.H., and Lindqvist, O., 1991, Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B, 267-279.

2000년 7월 5일 원고 접수

2000년 9월 15일 수정원고 접수

2000년 10월 7일 원고 채택