

춘천시 대기 중 가스상 수은 중 농도 특성에 관한 연구

간순영 · 이승묵* · 한영지†

강원대학교 환경과학과 · *서울대학교 보건대학원 환경보건학과

(2009년 2월 3일 접수, 2009년 5월 28일 채택)

Characteristics of Atmospheric Speciated Gaseous Mercury in Chuncheon, Korea

Sun-Yeong Gan · Seung-Muk Yi* · Young-Ji Han†

Department of Environmental Science, Kangwon National University

*Department of Environment and Public Health, School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT : Atmospheric speciated mercury concentrations including total gaseous mercury (TGM) and reactive gaseous mercury (RGM) were measured in Chuncheon from March 2006 to November 2008. Average concentrations were $2.10 \pm 1.50 \text{ ng/m}^3$ and $3.00 \pm 3.14 \text{ pg/m}^3$ for TGM and RGM, respectively. RGM concentrations were higher during daytime than nighttime probably because of high photochemical activities. We found that RGM concentration considerably increased as ozone increased when fog occurred, indicating that ozone was the important oxidant for Hg^0 in aqueous phase. TGM concentration showed positive correlations with CO and PM_{10} which can transport in long-range, but there was no correlation with NO_2 . Considering that major source of mercury is combustion process, this result showed that local sources did not significantly impact on TGM concentration in Chuncheon. Five-day backward trajectories were calculated for the samples representing high and low concentrations of TGM, and determined that industrialized area of China including Shenyang and Beijing influenced TGM concentrations in Chuncheon.

Key Words : TGM, RGM, Backward Trajectory, Fog, PM_{10}

요약 : 본 연구에서 2006년 3월부터 2008년 11월까지 측정된 총 가스상 수은(TGM)과 가스상 산화수은(RGM)의 농도는 각각 $2.10 \pm 1.50 \text{ ng/m}^3$, $3.00 \pm 3.14 \text{ pg/m}^3$ 으로 나타났다. RGM 농도는 밤보다 낮 시간에 월등히 높은 농도를 보였으며 이는 낮에 고농도로 존재하는 오존 등 산화제에 의한 광화학 반응으로 인하여 가스상 산화수은이 생성되는 것으로 설명할 수 있다. 한편 안개 발생 횟수가 많은 춘천에서는 가스상 산화수은 농도와 오존농도가 특히 안개일에 유의미한 상관관계를 보였다. 이는 액적 상태 일 때, 금속수은(Hg^0)의 산화반응에서 오존이 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 또한 총 가스상 수은은 대표적인 장거리 이동 오염물질인 CO 및 PM_{10} 과는 상관관계를 보이는 반면, 국지 오염물질인 NO_2 와는 상관관계가 없는 것으로 나타났다. 수은의 주요 발생원이 산업시설에서의 화석연료의 연소라는 것을 고려할 때, 산업시설이 부재한 춘천에서는 총 가스상 수은의 농도가 지역 오염원에 의해서는 크게 영향을 받지 않는다는 것으로 판단된다. 그리고 총 가스상 수은의 고농도와 저농도를 대표하는 시료의 역궤적을 계산한 결과, 춘천의 총 가스상 수은 농도에 영향을 주는 지역은 선양, 베이징을 포함한 중국의 산업지역이라는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 총 가스상 수은, 가스상 산화수은, 역궤적, 안개, 미세먼지

1. 서론

미국 환경청(EPA)에 의하여 독성 물질로 지정된 수은은 강한 신경독성 물질이며, 오염원(source)에서 배출된 후 계속해서 침적(deposition)과 재배출(re-emission)을 한다는 점에서 여타의 다른 중금속들과 차이가 있다.¹⁾ 일반적으로 환경매체 내에서 수은은 대부분 무기수은으로서 0가와 2가로 존재한다. 0가인 금속수은(elemental mercury, Hg^0)은 상당히 낮은 용해성과 반응성으로,²⁾ 대기 중 체류시간이 0.5~2년으로 상당히 길어 장거리 이동이 가능하다.³⁾ 또한 대기 중에서 확산, 혼합이 잘 되기 때문에 국외의 배경농

도 지역에서도 1~4 ng/m^3 의 농도를 가지는 것으로 알려져 있다. 반면 가스상 산화수은(reactive gaseous mercury, Hg^{2+} ; RGM)은 물에 매우 잘 녹으며, 반응성이 강해 대기 중 체류시간이 수일로 금속수은에 비해서 매우 짧다. 또한 가스상 산화수은은 일반적으로 대기 중에서 총 가스상 수은의 5% 이하이지만,¹⁾ 높은 건식침적속도(1~4 cm/s)를 가지고 있어 수체나 지표면으로의 이동량이 오히려 금속수은을 능가한다.^{4,5)} 또한 침적속도는 계절마다 다르며(겨울 : 0.006 cm/s, 여름 : 0.12 cm/s), 이와 같은 침적속도의 계절변화는 수은의 화학적 성질을 변화시키는 원인이 된다.⁶⁾ 다양한 수은 화합물은 화학적, 물리적으로 특성이 각각 다르기 때문에, 대기 중 수은을 중별(speciation)로 이해하는 것은 수은이 환경 매체 내에서 어떻게 거동하는지 이해하는데 매우 중요하다.⁷⁾

† Corresponding author

E-mail: youngji@kangwon.ac.kr

Tel: 033-250-8579

Fax: 033-251-3991

수은의 배출원은 크게 자연적 오염원과 인위적 오염원으로 분류된다.^{3,8)} 자연적 오염원에는 해양에서의 휘발, 화산, 산불 등이 있고,⁹⁾ 인위적 오염원에는 화력발전소, 소각장, 화석연료의 연소 등이 있으며,¹⁰⁾ 인위적 오염원이 약 50~75% 기여하고 있다.¹¹⁾ 우리나라는 전력생산량의 50% 이상이 화력발전에 의존하고 있어 화력발전소에서 배출되는 수은의 양이 상당할 뿐만 아니라 현재 배출량 조사가 미흡한 중·소형의 소각장에서의 배출도 상당할 것으로 추측된다. 현재 우리나라는 지속적으로 수은의 배출원 목록을 만들기 위한 연구가 진행 중이다. 이러한 인위적 오염원에서 배출되는 일부 오염물질은 수은이 배출되는 오염원과 유사한 것으로 알려져 있으며, 수은의 농도변화와 유사한 패턴을 보일 수 있다.

본 연구는 장기간동안 수도권권의 북동부에 위치한 춘천시 대기 중 가스상 수은의 농도 변화를 파악하기 위해 시작되었다. 춘천시는 중·대규모 대기 배출원이 존재하지 않기 때문에 인위적 오염원으로부터의 국지적 배출량이 대도시에 비하여 작은 특징을 지닌 지역이다. 따라서 춘천시 외부의 오염원이나 수은의 자연 배출원에 의한 영향을 클 것으로 보이며, 국지적 오염원의 영향을 적게 받기 때문에 대기 중 수은의 화학반응이 수은 농도 변이에 중요한 영향을 미칠 것으로 가정된다. 뿐만 아니라 춘천은 소양댐, 의암댐, 춘천댐의 영향으로 안개가 빈번히 발생하여, 안개 발생 유무에 따른 수은의 농도 변이 연구를 하기에 적절한 지역이다. 본 연구에서는 3년여의 기간 동안 측정된 자료를 이용하여 (1) 춘천시 소양호에서 측정된 수은 종별(speciation) 농도 및 분포 특성을 파악하여, 계절별, 시간별 수은의 변화를 분석하였으며, (2) 수은 농도와 다른 오염물질들간의 상관관계를 파악하였다. 또한 (3) 안개발생이 TGM과 RGM 농도에 미치는 영향을 알아보았으며, (4) 측정된 농도를 바탕으로 역제적 분석을 실시하여 춘천시 수은 농도에 영향을 미치는 잠재적인 오염원의 대략적인 방향을 확인하고자 하였다.

2. 연구방법

대기 중 수은 종(speciation)의 농도 측정은 강원도 춘천시에 위치한 소양댐(127.81N, 37.99E) 위에서 2006년 3월부터 2008년 11월까지 6일마다 1번씩 24시간동안 측정하였으며, 계절마다 3일간 집중적인 시료채취(intensive sampling)를 실시하여 그 기간 동안에는 낮과 밤을 나누어 시료를 채취하였다.

2.1. 총 가스상 수은 (TGM)

총 가스상 수은의 시료채취는 골드 트랩(gold sand trap)을 이용하여 이루어졌고, 이는 미국 환경청(U.S. EPA)의 미시간 호수 질량수지법 개요(Lake Michigan Mass Balance Methods Compendium (1994))¹²⁾를 따른 것으로 가스상 수은의 채취에 있어서 99% 이상의 효율을 보이는 것으로

알려져 있다. 시료 채취는 0.3 Lpm의 유량으로 두 개의 골드트랩을 연결하여 파과(breakthrough)로 인해 채취되지 못하는 시료가 발생하지 않도록 하였다. 골드트랩 전단에는 유리섬유여과지(glass fiber filter, 47 mm)를 넣은 테플론 필터 팩(teflon filter pack)을 장착하여 입자상의 수은을 제거하였으며, 수분이 골드트랩에 흡착되어 발생하는 기능 저하를 방지하기 위하여 첫 번째 골드트랩에 열선(heating coil)을 장착하여 30~40℃로 유지시켜 주었다. 유리섬유여과지는 알루미늄 호일로 포장한 후 550℃에서 1시간 동안 구운 후 시료채취 전까지 냉동고에 보관되었다.

측정 후 골드트랩에 채취된 총 가스상 수은 시료는 500℃에서 열탈착되어 고순도 아르곤 가스에 의해 CVAFS 분석기(Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometric, Brooks-Rand Model III)에 운반되어 Hg 원자를 여기상태(excited)로 만들게 된다. 여기된 수은 원자들은 253.7 nm의 파장에서 광전자 증배관(photomultiplier tube)에 의해 감지되어 이 신호가 적분 회로망(integrator)으로 전송되어 전압으로 전환되면서 형광현상을 나타내어 분석이 완료된다. TGM의 자세한 시료 채취 및 분석 방법은 기존 논문에 명시되어 있다.¹⁾

2.2. 가스상 산화수은 (RGM)

가스상 산화수은은 디누더(annular denuder; URG)를 이용하여 채취하였다. 먼저 디누더는 세척을 거쳐 염화칼륨(KCl) 용액으로 코팅한 후 550℃로 2시간 동안 가열하여 잔존하는 수은을 모두 제거하였다. 준비된 디누더는 시료채취 전까지 테플론 테이프(Teflon tape)로 밀폐시켜 시료채취 전까지 무균대(clean bench)에 보관하였다. 유리섬유여과지(47 mm)는 총 가스상 수은을 채취하는 유리섬유여과지와 마찬가지로, 550℃에서 1시간동안 구운 후 시료채취 전까지 냉동고에 보관되었다. 테플론 재질의 필터팩과 임팩터는 시료 채취 전에 산세척을 해주었다. 산세척은 U.S. EPA¹³⁾에 명시된 방법을 따랐으며, 4 M HCl에서 65~75℃로 중탕을 하고 난 후 3차 증류수로 세척한 뒤 무균대에서 건조시켰다. 사용 전까지 3중 팩으로 밀폐시켜 보관하였다. RGM을 측정하는 유량은 10 Lpm으로 하였고 건조 공기 누적 유량계(dry gas meter)를 이용하여 총 공기 부피를 측정하였다. 먼저 임팩터(impactor)에 의해 2.5 μm보다 큰 입자는 관성충돌을 이용하여 제거한 후 가스상 산화수은을 디누더에 채취하고, 디누더 후단에 유리섬유여과지를 넣은 필터 팩을 장착하여 입자상 수은을 채취하였다. 가스상 산화수은은 끈적끈적한 성질을 띠기 때문에 필터에 붙어 채취 오차(artifact)를 일으킬 우려가 있어, 필터 전에 채취하는 디누더 방법이 가장 권장된다.

가스상 산화수은의 분석은 튜브 퍼니스(tube furnace)에서 525℃의 고온으로 가열함과 동시에 1.5 L min⁻¹ 유량의 고순도 공기를 흘려주어 수은을 Hg⁰의 형태로 열탈착시켰다. 탈착된 Hg⁰는 CVAFS (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometric, Tekran 2537A)에 의하여 분석되었

다. 자세한 시료 채취 및 분석 방법은 기존 문헌에 명시되어 있다.¹⁾

2.3. 정도관리(QA/QC)

본 연구에서는 6번의 시료채취마다 필드블랭크(field blank)를 채취하였다. TGM의 필드블랭크는 총 23번 실시하였으며, 필드블랭크 평균 농도는 $0.04 \pm 0.07 \text{ ng/m}^3$ 으로 측정되어 평균 TGM의 시료 농도의 1.4%로 나타났다. 시료 분석에 앞서 매번 검량선을 작성하였으며 이는 수은으로 포화된 밀폐된 용기 내에 5개의 서로 다른 부피를 취하여 분석하였다. 각 부피의 수은은 포화된 용기 속에 가스 주입 주사기(gas tight syringe)를 이용하여 취하여 시료 분석과 동일하게 분석에 사용되는 골드트랩에 채취시킨 후 500°C의 온도에서 열 탈착한 후 CVAFS 분석기로 분석하였다. 본 연구에서는 검량선의 상관계수(R^2)가 0.95 이상이고, 검량선의 기울기에 의해 예측된 수은의 질량이 실제 주입된 질량의 5% 이내일 때에만 시료를 분석하였다. 또한 6개 시료 분석마다 하나의 표준액의 부피를 주입시켜 상대 오차가 5% 이내일 경우에 분석을 지속하였다.

RGM 시료 채취 및 분석 방법의 전체 정밀도(overall precision)를 알아보기 위해 동일한 채취기를 나란히 설치하여 두 개의 시료를 동시에 채취하여 분석하는 방법(side-by-side)을 이용하였다. 본 연구에서 전체 정밀도를 알아본 결과 14.94%로 나타났다($n=3, R^2=0.95$). 또한 RGM 역시 6번의 시료채취마다 필드블랭크(field blank) 채취를 실시하였다. RGM의 필드블랭크는 총 24번 실시하였으며, 필드 블랭크 농도는 $0.78 \pm 0.98 \text{ pg/m}^3$ 으로 측정되었고, 필드 블랭크의 농도는 RGM 평균 농도의 약 25%를 차지하였다.

2.4. 역궤적 분석

본 연구에서는 역궤적을 계산하기 위해 미국해양대기청(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT(version 4.8) 모델을 이용하여 역궤적을 계산하였다. 기상자료는 NOAA에서 제공하는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 기상 자료는 지형에 맞춰 선형적으로 내삽되며, 100 km의 수평 해상도와 6 h의 시간 해상도 및 높이 10,000 m까지 23개의 수직층을 지니고 있다. 이 때 초기설정높이는 장거리 이동에 의한 현상을 설명하기 위해 1,000 m를 설정해주었다. 모사시간은 120시간(5일)으로 하였으며, 6시간 간격으로 역궤적을 계산해주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연도별 및 계절별 농도 특성

시료채취 기간(2006년 3월~2008년 11월) 동안 측정된 TGM과 RGM의 농도 및 대기오염물질의 농도를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 춘천에서 측정된 TGM과 RGM의 농도의 범위는 $0.79 \sim 10.75 \text{ ng/m}^3$, $0.21 \sim 18.64 \text{ pg/m}^3$

으로 나타났고, 평균 농도는 각각 $2.10 \pm 1.50 \text{ ng/m}^3$, $3.00 \pm 3.14 \text{ pg/m}^3$ (산술평균 ± 표준편차)으로 측정되었다. 기존의 연구에 의하면 RGM이 TGM의 5% 미만이라고 보고된 바 있으나,^{14,15)} 본 연구에서는 RGM이 TGM의 약 2% 미만으로 상당히 낮은 농도를 보였다. 이는 TGM이 금속수은(Hg^0)과 가스상 산화수은(Hg^{2+})로 이루어졌다는 것을 고려해 볼 때, 대기 중에는 대부분이 금속수은(Hg^0)으로 존재한다는 것을 알 수 있다. RGM은 질산(HNO_3)과 유사할 정도로 습식 및 건식 침적속도가 매우 커서(1~4 cm/s) 배출원에서 배출된 다량의 가스상 산화수은은 배출원 근처에서 침적이 이루어지는 것으로 보고되고 있다.^{4,16)} 따라서 소양호 주변에 중-대규모 오염원이 없다는 점을 고려해 볼 때 본 연구에서 측정된 농도 값은 합당한 결과라고 사료된다. 기존의 여러 연구에서 시골 지역의 RGM 농도는 $3.4 \pm 4 \text{ pg/m}^3$,¹⁷⁾ $4.2 \pm 6.4 \text{ pg/m}^3$ ¹⁾으로 본 연구에서 측정된 농도와 매우 유사한 값을 나타내고 있다. 또한 RGM과 Hg^0 농도 사이에는 통계적으로 유의한 상관관계가 나타나지 않았는데, 이는 춘천 지역에서 측정된 RGM과 Hg^0 농도에 영향을 미치는 주요 오염원이 서로 상이하거나 농도에 영향을 미치는 주요 대기화학 반응이 다르기 때문으로 판단된다. RGM과 Hg^0 의 농도 사이에 상관관계가 존재하지 않는 현상은, 수은 배출원이 다수 분포된 산업도시나 대도시에 비하여 수은 배출원에서 멀리 떨어진 시골 지역이나 배경농도 지역에서 특히 나타나는 것으로 보인다.^{1,18)} 수은 배출원이 가까이 위치한 도시 지역의 경우 배출된 RGM의 대부분이 침적되기 전까지 대기 중 Hg^0 와 RGM의 농도는 상관성을 보일 수 있다. 그러나 춘천과 같이 배출원에서 멀리 떨어진 지역의 경우에는 대기 중 화학반응이 RGM의 생성 및 소멸에 중요하게 기여하는 반면, Hg^0 는 도시에서 배출된 후 긴 체류시간으로 인해 춘천까지 이동될 수 있기 때문이다. 뿐만 아니라 춘천의 경우 RGM의 농도가 TGM의 2% 미만이라는 사실을 고려하면, 대기화학 반응으로 인한 RGM 농도 변화가 TGM에 비해 상대적으로 클 수 있다는 것을 시사한다.

2006년부터 2008년 11월까지의 자료를 이용하여 TGM과 RGM의 계절적 변이를 나타내었다(Fig. 1). 김민영¹⁹⁾ 등에 의하면, 계절적인 변이는 계절마다의 혼합고(Mixing height) 차이, 풍속의 차이와 같은 기상조건과, 인위적 배

Table 1. Summary of TGM and RGM concentrations along with typical other air pollutants

	Average	SD	Median	N
TGM (ng/m^3)	2.10	1.50	1.61	125
RGM (pg/m^3)	3.00	3.14	2.10	118
SO ₂ (ppb)	3.75	3.52	2.46	120
O ₃ (ppb)	27.21	12.43	25.39	119
CO (ppb)	582.46	322.45	479.17	119
NO ₂ (ppb)	8.79	4.67	8.41	120
PM ₁₀ ($\mu\text{g/m}^3$)	52.35	43.38	42.71	120

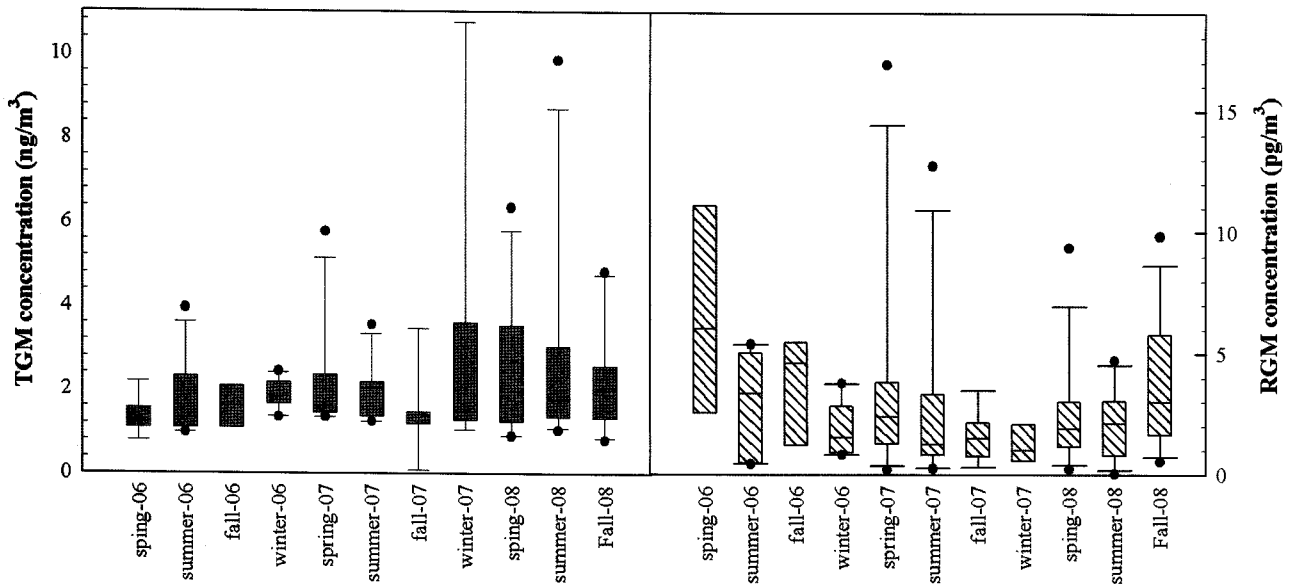


Fig. 1. Seasonal variations of TGM and RGM concentrations.

출원의 변화, 대기화학적 조건의 변화에 의해 생긴 결과라고 보고하였다. 본 연구에서 측정된 농도의 계절적 변이는 통계적으로 뚜렷한 변화를 보이지는 않았지만, TGM의 경우 겨울에 높은 농도를 보이고, 여름에 낮은 농도를 보인 반면 RGM의 경우 여름에 높은 농도를 보이고, 겨울에 낮은 농도를 보였다. 특히 2007년의 경우 TGM의 농도는 겨울($2.98 \pm 3.08 \text{ ng/m}^3$) > 봄($2.18 \pm 1.28 \text{ ng/m}^3$) > 여름($1.95 \pm 0.68 \text{ ng/m}^3$) > 가을($1.11 \pm 0.52 \text{ ng/m}^3$) 순으로 높았는데, 이는 여러 기존 연구의 결과와도 일치하는 결과이다.^{20,21} TGM이 겨울철에 높은 농도를 보이는 것은 겨울철 북반구에서의 화석연료 사용의 증가,²² 혼합고의 변화로 인한 것으로 파악된다. 반면 RGM이 여름이 높은 농도를 보이는 것은 강한 일사량과 함께 고농도로 존재하는 산화제(O_3 , OH)로 인하여 Hg^0 가 Hg^{2+} 로 산화되기 때문인 것으로 판단된다. 이에 대한 보다 더 구체적인 설명은 아래에 기술되었다.

측정된 TGM 농도의 연도별 변화는 2008년(11월까지 ; $2.44 \pm 1.81 \text{ ng/m}^3$) > 2007년($2.11 \pm 1.63 \text{ ng/m}^3$) > 2006년($1.61 \pm 0.65 \text{ ng/m}^3$) 순으로 나타난 반면에 RGM 농도는 2006년($4.15 \pm 4.10 \text{ pg/m}^3$) > 2008년(11월까지 ; $2.79 \pm 2.31 \text{ pg/m}^3$) > 2007년($2.45 \pm 3.11 \text{ pg/m}^3$) 순으로 나타났다. Fig. 1을 보면 TGM 농도는 연도별로 평균 농도가 증가하는 경향이고, RGM 농도는 2006년에 비해 감소되는 경향을 볼 수 있었다. 이러한 원인을 파악하기 위해, RGM 농도에 영향을 중요한 미치는 강수량과 오존 농도의 추이를 RGM 농도와 함께 고려해 보았으나, 강수량이나 오존 농도는 RGM 농도에 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 따라서 이 지역 오염원(local source)의 영향으로 추측되나, 향후 RGM 농도가 감소했던 원인에 대한 파악이 필요할 것으로 생각된다.

TGM과 RGM의 농도 분포에 대한 빈도를 분석하고, 그에 따른 상대빈도를 파악하여 나타내었다(Fig. 2). TGM의

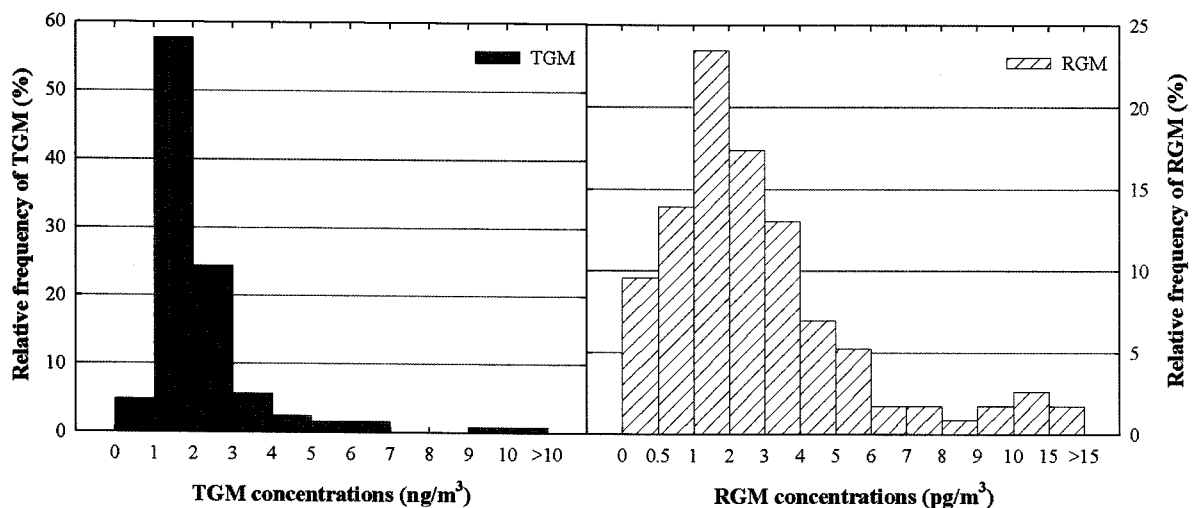


Fig. 2. Frequency distribution of TGM and RGM concentrations during the whole sampling period.

경우 농도가 2~3 ng/m³ 사이에 전체 농도의 약 60% 정도 분포하고 있는 것을 볼 수 있으며, TGM 농도가 고농도(TGM 농도=5 ng/m³)인 날도 전체 농도의 5% 정도 차지하고 있었다. RGM의 경우 전체 농도의 78%가 5 pg/m³ 미만에 분포하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, TGM과 RGM 농도 값들은 모두 전형적인 로그-노말(log-normal) 형태를 나타내고 있다. 이는 비정규분포이므로 자료 분석 시, 보다 정확한 분석을 위해서, TGM 농도 값에는 역수를 취하고, RGM 농도 값에는 자연로그를 취하여 자료를 정규분포로 만들었다(shapiro-wilk, p > 0.05).

3.2. 다른 오염물질과의 관계

본 연구에서는 강원도 춘천시의 자동측정망 자료를 이용하여, 수은과 다른 오염물질들과의 상관관계를 알아보았다. Table 2에 TGM, RGM과 SO₂, O₃, CO, NO₂, PM₁₀의 상관관계를 요약하여 나타내었다. TGM과 다른 오염물질들과의 상관관계를 파악한 결과, TGM과 CO, TGM과 PM₁₀ 농도 사이에는 유의한 양의 상관관계를 가지는 것을 볼 수 있었고(p < 0.01), TGM과 SO₂, TGM과 NO₂, TGM과 O₃ 농도 사이에는 상관관계가 없거나, 약한 상관관계를 가졌다(p > 0.01). PM₁₀의 경우는 주로 화석연료의 연소나 소각시설 등 인위적으로 배출되어 TGM의 주요 오염원과 유사하고,^{23,24)} CO의 경우는 TGM과 오염원이 유

사할 뿐만 아니라 습식 및 건식침적으로 쉽게 제거되지 않아 대기 중의 체류 시간이 TGM과 유사하여 대표적인 장거리 이동 물질로 알려져 있다.^{3,25,26)} 춘천은 서울의 풍하지역에 위치하고 있어 수도권에서 배출된 다량의 수은이 춘천지역에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 TGM 농도가 CO, PM₁₀ 농도와 상관관계가 있다는 것은 중·장거리 이동에 의한 영향이 춘천 지역 수은의 농도를 높이는 주요 원인일 수 있다는 것을 시사한다. 반면, NO₂는 대표적인 지역적 오염물질로 지역의 오염원에 의해 농도가 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다. 춘천 지역에서 측정된 TGM 농도는 NO₂ 농도와는 상관관계가 없는 것으로 나타났다. 이는 서울 지역에서 측정된 TGM 농도가 NO₂와 통계적으로 유의한 상관관계를 가진 것으로 나타난 연구결과²⁷⁾와 비교할 때, 춘천의 TGM 농도가 서울지역과는 달리 국부적 오염원(local source)에 의해서 크게 영향을 받지 않는다는 사실을 알 수 있다.

또한 본 연구에서는 대기 중 PM₁₀과 수은 농도 사이에 오염원의 유사성을 파악하기 위해서, PM₁₀의 대기환경기준인 100 µg/m³을 기준으로 PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 높은 날의 수은 농도와, PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 낮은 날의 수은 농도를 비교하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 보는 바와 같이, PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 높은 날 TGM 농도의 경우 2.77 ± 1.57 ng/m³으로 나타났고, PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 낮은 날 TGM 농도의 경우 1.84 ± 1.23 ng/m³으로 나타나 PM₁₀ 농도가 높은 날 TGM 농도도 함께 높은 것을 알 수 있었다(p = 0.004). 반면 PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 높은 날 RGM 농도의 경우 3.67 ± 5.11 pg/m³으로 나타났고, PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 보다 낮은 날 RGM 농도의 경우 2.88 ± 3.13 pg/m³으로 나타났다. RGM 농도는 PM₁₀ 농도와 상관없이 PM₁₀ 농도가 높을 때나 낮을 때나 크게 차이가 나지 않았다(p = 0.727). 그러나 TGM의 경우 춘천시 PM₁₀ 농도를 증가시키는 오염원이

Table 2. TGM and RGM correlations with typical other pollutants

	TGM	RGM	SO ₂	O ₃	NO ₂	CO	PM ₁₀
TGM		-0.005 (p>0.01)	0.10 (p>0.01)	-0.01 (p>0.01)	0.17 (p>0.01)	0.31 (p<0.01)	0.25 (p<0.01)
RGM			-0.02 (p>0.01)	0.09 (p>0.01)	-0.50 (p>0.01)	-0.09 (p>0.01)	0.16 (p>0.01)

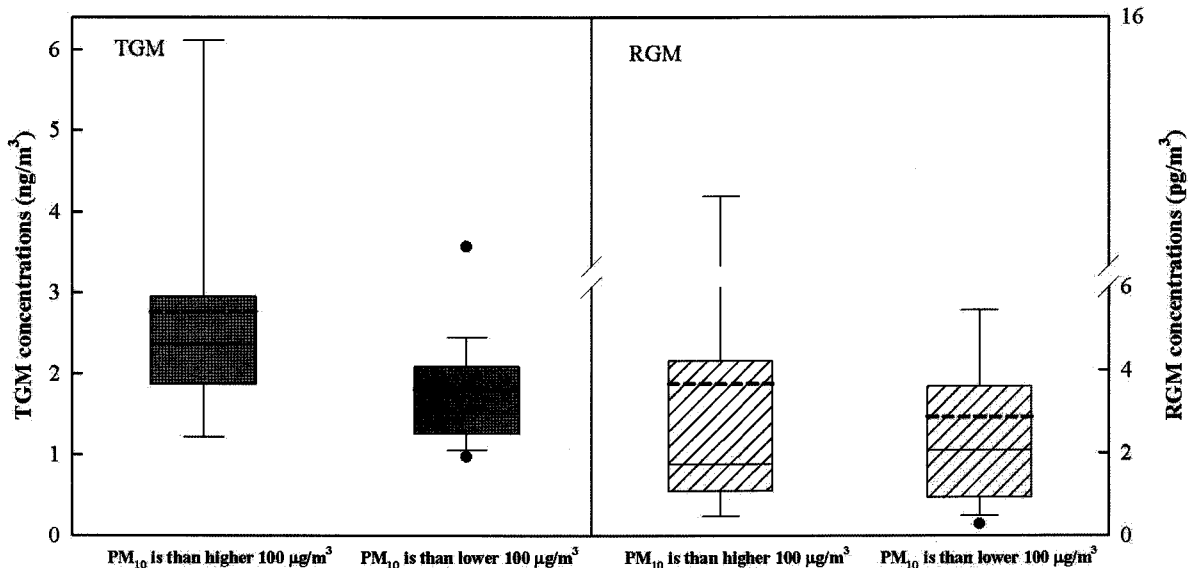


Fig. 3. Relationship between mercury and PM10 concentration. Left and right panels indicate TGM and RGM, respectively.

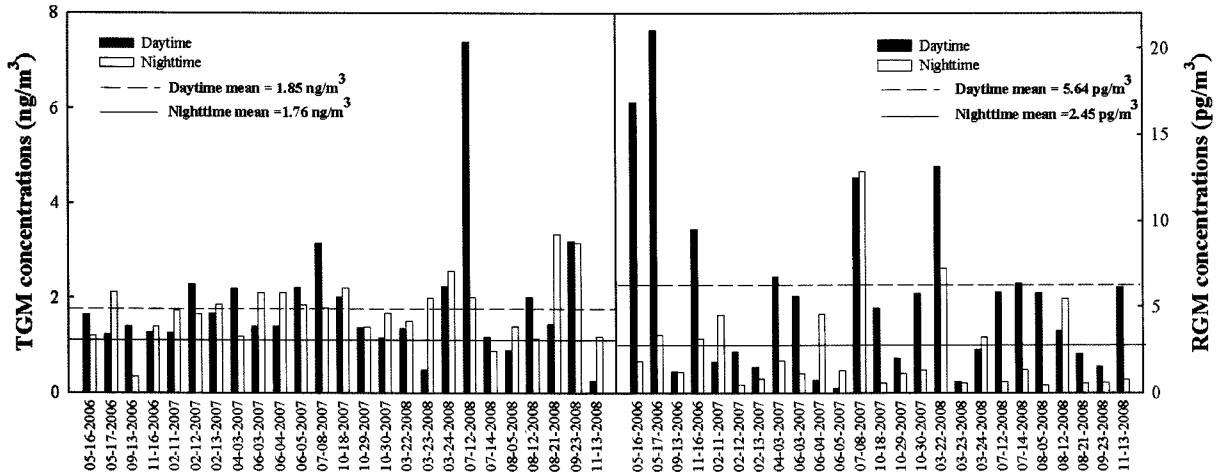


Fig. 4. Mercury concentrations measured during daytime and nighttime. Left and right panels indicate TGM and RGM, respectively.

TGM의 농도 증가에도 영향을 미치는 것으로 파악된다. 따라서 춘천시 PM₁₀ 농도에 영향을 미치는 중요한 오염원과 TGM의 주요 오염원은 유사할 가능성이 있는 것으로 판단되며, PM₁₀과 TGM의 주요 오염원을 동시에 파악하는 연구가 진행된다면 효율적인 시너지 효과를 일으킬 수 있다고 생각된다. 본 연구에서 TGM과는 달리 RGM의 농도가 PM₁₀ 농도의 고저와 관계없다는 결과는, 앞서 언급한 것과 같이 TGM 농도에 영향을 미치는 오염원이 RGM 농도에 영향을 미치는 오염원과 다르거나 RGM의 경우 Hg⁰와는 달리 대기 중 반응이 활발하기 때문으로 파악된다.

앞서 TGM 농도가 겨울에 높은 농도를 보이고 여름에 낮은 농도를 보이며, RGM 농도의 경우에는 이와 반대로 나타난다는 사실을 언급하였다. 이러한 계절적 분포를 야기하는 원인 중 하나로 여름의 활발한 광화학 반응이 고려되었는데, 이는 밤과 낮의 농도 분포를 통해서도 확인할 수 있었다(Fig. 4). 낮과 밤을 따로 구분해서 TGM과 RGM을 측정된 결과, TGM의 경우에는 밤(1.76 ± 0.66 ng/m³)보다 낮(1.85 ± 1.33 ng/m³)에 약간 높은 농도를 나타내었지만 크게 차이가 나지 않았고, RGM의 경우 대체로 밤 시간의 농도(2.45 ± 2.82 pg/m³)보다 낮 시간의 농도(5.64 ± 6.32 pg/m³)가 약 2배 정도 높게 나타났다. TGM 및 RGM의 낮과 밤의 농도 차이를 통계적으로 비교해 본 결과, TGM의 경우 낮과 밤의 평균 농도가 통계적으로 유의한 차이(p = 0.897)를 나타내지 않았다. RGM의 경우에는 낮과 밤의 평균 농도가 통계적으로 유의한 차이를 보였다(p = 0.014). 따라서 RGM은 낮과 밤의 농도 차이가 뚜렷하게 나타나 낮과 밤의 일주기 현상(diurnal pattern)을 보였던 반면에 TGM은 낮과 밤의 농도 차이가 없는 것으로 나타나 RGM의 경우에서 보였던 일주기 현상은 보이지 않았다. 낮 시간이 밤 시간에 비해 농도가 높은 것은 위에서 언급한 여름철에 농도가 높아지는 이유와 동일한 맥락이며 낮에 고농도로 존재하는 산화제(O₃, OH, H₂O₂ 등)로 인하여 Hg⁰가 Hg²⁺로 산화되기 때문인 것으로 판단된다.

이전 연구결과에 의하면, 금속수은(Hg⁰)의 주요 산화경로는 식 (1)과 같이 오존에 의한 반응으로 알려져 있으며,²⁸⁻³⁰ Shon. et al.,³⁰에 따르면, Hg⁰와 O₃과의 반응이 RGM을 생성하는 반응 중 85% 이상을 차지한다고 밝힌 바 있다. 기존의 연구에 의해 오존과의 반응이 중요한 반응이라고 되어 있음에도 불구하고, 본 연구에서는 TGM 농도와 오존 농도, RGM 농도와 오존 농도 사이의 상관성은 보이지 않았다(r = 0.012, 0.246, p > 0.01). 이 결과는 오존이 TGM과 RGM 농도에 중요한 영향을 미치지 않음을 뜻하는 것이 아니라, 단순한 선형관계가 아니라는 사실을 의미한다. 오존에 의한 산화반응은 가스상(gaseous) 뿐만 아니라 액체상(aqueous)에서도 일어나며, 가스상에서의 반응 속도(k = (3.0 ± 2) × 10⁻¹⁹ cm³ molec⁻¹ sec⁻¹)보다 오히려 액체상에서 월등히 높은 반응 속도(k = (4.7 ± 2.2) × 10⁷ cm³ molec⁻¹ sec⁻¹)를 가진다(식 (2)).³¹ 본 연구의 시료 채취 장소인 춘천은 내륙에 위치하고 있고, 소양댐, 의암댐, 춘천댐의 영향으로 안개일수가 잦은 지역이다. 댐 건설 이후 연간 안개발생일수가 37일에서 63일로 뚜렷하게 증가하였다. 또한 2008년 서울의 안개발생일수는 4일에 불과하지만, 춘천의 안개발생일수는 60일로 서울에 비하여 높은 안개 발생일을 보이고 있다. 본 연구기간 동안 전체 시료 중 안개발생일은 18%를 차지하고 있었다. 따라서 안개 위에서의 반응은 가스상에서의 반응보다 높을 것이라고 판단되어 안개가 발생하였을 때에만 별도로 자료를 분석해보았다. 그 결과 TGM과 오존 농도 사이에는 통계적으로 유의미한 음의 상관관계(r = -0.581, p < 0.01)를 나타내었고, RGM과 오존 농도 사이에도 통계적으로 유의미한 양의 상관관계(r = 0.673, p < 0.01)를 나타내었다(Fig. 6). 액적상에서는 ·OH, HOCl/OCl를 포함하여, Hg⁰와의 산화반응에 참여하는 다른 산화제들이 존재하고 있지만, 오존과의 반응이 주요 반응이다.¹⁾ 향후 오존 농도를 비롯한 대기 중 산화제의 농도와 수은 농도 간 상관관계를 파악할 필요성이 존재하며, 특히 액체상 산화반응을 집중적으로 연구할 것이다.

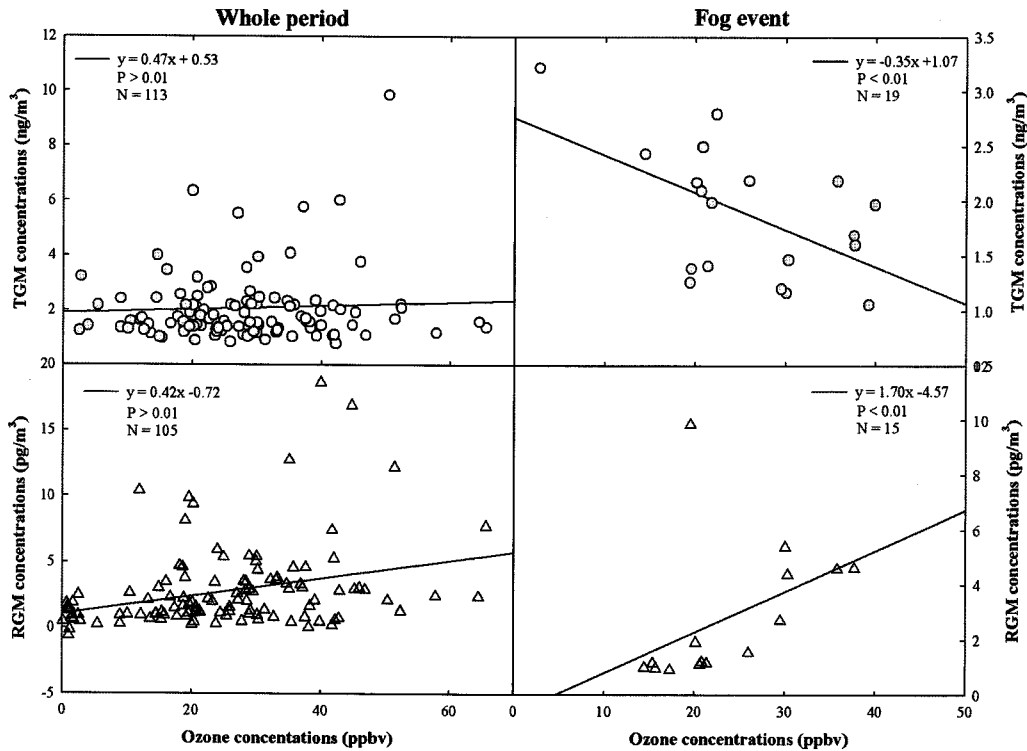
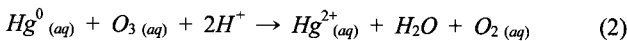
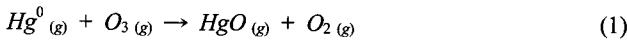


Fig. 5. TGM (upper panel) and RGM (lower panel) correlations with ozone. Significant correlation was observed only when fog occurred (right panel).



3.3. 역궤적 분석 (Backward trajectory analysis)

대기 중 수은은 대부분이 가스상으로 존재하며, 특히 TGM의 경우에는 체류시간이 0.5~2년으로 길기 때문에 장거리 이동이 가능하다. 기존에 연구에 의하면 중국으로부터의 장거리 이동이 우리나라 PM_{2.5} 농도에 영향을 주는 것으로 밝혀진 바 있다.³²⁾ 본 연구에서 TGM 농도가 PM₁₀ 과 CO 농도에 유의미한 상관관계가 나타났다는 것을 고려해 보았을 때, TGM의 농도 역시 중국의 영향을 받을 가능성이 있다고 판단하였다. 따라서 중국으로부터 장거리 이동 및 국내의 수도권으로부터 유입된 공기 기단이 춘천 지역에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 역궤적을 계산하였다. 2006년 3월부터 2008년 11월까지 측정된 TGM 농도 자료를 이용하여, 농도가 높은 상위 10% (11개)와 상대적으로 농도가 낮은 하위 10% (11개)를 선정하여 역궤적 분석을 실시하였다. TGM 농도의 상위 10%와 하위 10%의 역궤적 결과를 비교해보기 위하여 RGM 농도의 상위 10%와 하위 10%도 함께 선정하여 역궤적 분석을 실시하였다. TGM의 경우 농도가 높은 상위 10%의 농도 범위는 3.46~10.75 ng/m³이었고 농도가 낮은 하위 10%의 농도 범위는 0.79~1.10 ng/m³이며, 하위 10% 농도의 평균은 상위 10% 농도 평균의 약 16%를 차지하였다. RGM의 경우 농도가 높은 상위 10%의 농도 범위는 6.06~18.64 pg/m³으로 나

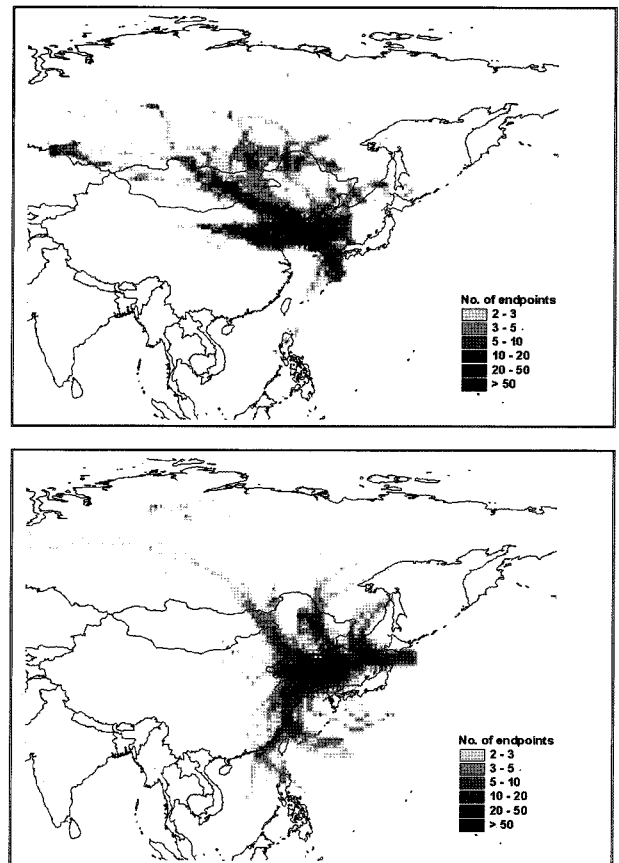


Fig. 6. Total endpoints of five-day backward trajectories for upper 10% of TGM (top) and lower 10% of TGM concentrations (bottom).

타났고, 농도가 낮은 하위 10%의 농도 범위는 0.04~0.49 pg/m³로 나타났다.

역계적의 end-point 개수를 1°×1°의 격자간격으로 살펴본 결과, TGM 농도의 상위 10%와 하위 10%의 역계적 자료는 뚜렷이 차이가 나는 것을 볼 수 있다(Fig. 6). 상위 10%의 역계적 결과는 중국의 내륙지방과 대표적인 사막 지역인 내몽고지역 등의 오염원 지역의 영향을 받을 것을 볼 수 있으며, 동시에 국내의 오염원 지역인 인천과 서울, 수도권 지역 등 서쪽의 영향을 많이 받아 농도가 높았음을 알 수 있었다. 그러나 TGM 농도의 하위 10%의 역계적 결과는 TGM 농도의 상위 10%의 결과와는 다른 결과를 보여 주었다. 하위 10%의 결과도 국내의 수도권의 영향을 받기는 했지만, 오염원이 밀집되어 있는 중국의 영향을 덜 받아 낮은 농도를 나타낸 것으로 파악되며, TGM 농도에 있어서 중국의 영향이 가장 큰 차이라고 할 수 있다. 결과적으로 춘천시의 TGM 농도를 높이는 요인은 외부로부터의 중·장거리 이동이 TGM 농도를 높이는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

반면에 RGM 농도의 상위 10%와 하위 10%의 역계적 결과는 크게 차이가 나지 않았다. RGM의 경우 대기 중 습식 및 건식 침적에 의해 쉽게 제거가 되므로, 대기 중 체류시간이 짧다. 따라서 장거리 이동에 의한 영향이 없어, 국내의 수도권이나 서울지역에서 배출된 RGM이 춘천까지 영향을 미치지 않을 것으로 사료되므로, 상위 10%와 하위 10%의 결과가 뚜렷하게 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 춘천시 소양호에서 3년여의 장기간 동안 총 가스상 수은(TGM)과 가스상 산화수은(RGM)의 농도를 독립적으로 측정하였고, 이를 바탕으로 TGM과 RGM의 농도 특성을 알아보았다.

1) 총 가스상 수은(TGM)과 가스상 산화수은(RGM)의 평균 농도는 각각 2.11±1.50 ng/m³, 3.05±3.16 pg/m³로 측정되었고, RGM은 TGM의 약 2% 미만으로 상당히 낮은 농도를 보였다. 이는 소양호 주변에 오염원이 없으며 대도시에서 배출된 대부분의 RGM이 오염원 근처에서 침적되기 때문으로 추정된다. TGM과 RGM은 통계적으로 유의미한 계절적 경향성을 보이지는 않지만, TGM의 경우 겨울철의 보일러 난방, 연소 등의 원인으로 겨울철에 높은 농도를 보이고, RGM의 경우 높은 일사량과 산화제(O₃, H₂O₂, Cl₂)로 인해 여름철에 높은 농도를 보이는 경향성을 볼 수 있었다. 일변화에 있어서도 이러한 산화제의 영향이 미쳐 낮 시간의 RGM 농도가 밤 시간에 비해 약 2배의 높은 농도를 보였다. 연도별 경향을 파악해보면 TGM 농도는 연도별로 증가하는 경향을 보이고 있지만, RGM 농도는 연도별로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한

원인을 살펴보기 위하여 여러 요인(오존, 강우량 등)을 고려해 보았으나 RGM 농도가 감소했다가 증가하는 경향의 원인은 알 수 없었으며, 이는 향후 연구에서 다각도로 살펴봐야 할 부분이다.

2) 수은 농도와 다른 오염물질들과의 상관관계를 파악한 결과, TGM의 경우 CO, PM₁₀과 통계적으로 유의한 상관성이 있는 것으로 나타났고, NO₂, O₃, SO₂와는 통계적으로 유의한 상관성이 없는 것으로 나타났다. 따라서 춘천시 TGM의 농도를 증가시키는 주요 오염원은 CO, PM₁₀의 농도에 영향을 미치는 오염원과 유사할 것으로 추정하며, NO₂와 상관이 없는 것으로 보아 지역 오염원에 의해서는 민감하게 반응하지 않는 것으로 생각된다. 특히 우리나라에서 큰 관심을 가지고 있는 미세먼지(PM₁₀)의 농도는 TGM 농도의 증감과 그 경향을 같이 하였고, RGM 농도의 증감에 대해서는 큰 차이를 볼 수 없었다. 우리나라는 대기 중 수은의 농도 변이를 설명하는 주요 오염원 파악에 대한 연구가 여전히 미흡하지만, PM₁₀에 대한 연구는 집중적으로 진행되어 왔다. 따라서 기존의 PM₁₀ 오염원에 대한 연구 결과가 TGM의 오염원을 파악하는 데 있어 효율적으로 활용되어질 수 있을 것이다. 반면에 RGM의 경우에는 PM₁₀, CO, SO₂, NO₂와 상관관계가 없는 것으로 나타나, 춘천시 RGM의 농도에 영향을 미치는 오염원이 완연하게 다르거나 오염원의 영향보다 오히려 대기 중 화학반응이 중요한 것으로 사료된다.

3) 대기 중 수은의 산화-환원 반응 중 가장 중요하게 고려되는 반응이 오존과의 반응이다. 전체 시료 채취 기간 동안 TGM과 RGM 농도는 오존 농도와 통계적으로 유의한 상관관계를 볼 수 없었지만, 안개 발생일에 채취된 TGM과 RGM 농도는 오존과 유의한 상관관계를 나타내었다. 이는 오존에 의한 산화반응은 액상에서 더 활발히 일어난다는 것을 시사한다.

4) TGM과 RGM이 고농도(상위 10%)와 저농도(하위 10%)를 나타낼 때 춘천지역의 역계적은 완연히 다른 결과를 보여주었다. TGM의 경우 농도가 높은 날은 중국의 북쪽 선양 및 대도시 베이징의 영향을 받은 반면, 저농도를 나타낸 날은 중국의 영향이 크게 감소함을 알 수 있었다. 따라서 우리나라에서 배출되는 수은뿐만 아니라 중국으로부터 이동해오는 수은의 이동량 조사가 시급히 이루어져야 하겠다. 반면에 RGM의 경우 농도가 높을 때나 낮을 때나 역계적이 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 춘천시 대기 중 TGM의 경우 중국의 영향이 농도 변이에 중요한 영향을 미치지만 RGM의 경우에는 그렇지 않다는 것을 보여준다.

사사

본 연구는 한국 환경기술진흥원의 차세대 핵심 환경기술 개발사업(Eco-technopia 21 project) (2007-1200-0050-1) 및 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)에

로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2005-204-D00010)에 의해 지원된 연구이며 이에 감사드립니다. 분석에 도움을 준 서울대학교 보건대학원의 최은미씨에게도 감사를 표합니다. 또한 연구자는 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았으므로 감사드립니다.

참고문헌

- Han, Y. J., Holsen, T. M., Lai, S. O., Hopke, P. K., Yi, S. M., Liu, W., Pagano, J., Falanga, L., Illigan, M., and Andolina, C., "Atmospheric gaseous mercury concentrations in New York State: relationships with meteorological data and other pollutants," *Atmospheric Environment*, **38**, 6431~6446(2004).
- Schroeder, W. H. and Munthe, J., "Atmospheric mercury-an overview," *Atmospheric Environment*, **32**(5), 809~822(1998).
- Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., and Kajii, Y., "Export of atmospheric mercury from Asia," *Atmospheric Environment*, **39**, 3029~3038(2005).
- Landis, M. S., Vette, A. F., and Keeler, G. J., "Atmospheric mercury in the Lake Michigan basin : Influence of the Chicago/Gary urban area," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4508~4517(2002).
- Landis, M. S. and Keeler, G. J., "Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4518~4524(2002).
- Lindberg, S. E., Meyers, G. E., Taylor, Jr., R. R., and Schroeder, W. H., "Atmosphere surface exchange of Hg in a forest: results of modeling and gradient approaches," *J. Geophysical Res.*, **97**, 2519~2528(1992).
- Stratton, W. J., Lindberg, S. E., and Perry, C. J., "Atmospheric mercury speciation : Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 170~177(2001).
- Wong, C. S. C., Duzgoren-Aydin, N. S., Aydin, A., and Wong, M. H., "Sources and trends of environmental mercury emissions in Asia," *Sci. Total Environ.*, **368**, 649~662(2006).
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., and Morel, F. M. M., "The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3191~3198(1994).
- Porcella, D. B., Ramel, C., and Jernelöv, A., "Global mercury pollution and the role of gold mining: an overview," *Water Air and Soil Pollut.*, **97**, 205~207(1997).
- 이정순, 김민영, 김기현, 홍성민, 손장호, 이수철, "장기간 관측을 통한 황사 현상이 수은의 분포에 미치는 영향 고찰," *한국대기환경학회지*, **23**(2), 169~182(2007).
- Keeler, G. J. and Landis, M. S., "Lake Michigan Mass Balance Methods Compendium - Standard operating procedure for analysis of vapor phase mercury," University of Michigan Air Quality Laboratory, pp. 2-405~2-419(1994).
- U.S. EPA Method 1631 ; Revision E : Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 4303. EPA-821-R-02-019(2002).
- Munthe, J., Petersen, G., Wangberg, I., Iverfeld, A., Lindqvist, O., Sommar, J., Gardfeldt, K., Ebinghaus, R., "Distribution of atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the MOE project," *Atmospheric Environment*, **37**(S1), S9~S20(2003).
- Stratton, W., Lindberg, S., Perry, C., "Atmospheric mercury speciation : laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 170~177(2001).
- Lindberg, S. E. and Stratton, W. J., "Atmospheric mercury speciation concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 49~57(1998).
- Poissant, L., Pilote, M., Xu, X., Zhang, H., "Atmospheric mercury speciation and deposition in the Bay St. Francois wetlands," *J. Geophysical Res.*, **109**, D11301(2004).
- Weiss-Penzias, P., Jaffe, D. A., Mcclintick A., Prestbo, E. M., and Landis M. S., "Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer : evidence for rapid removal in anthropogenic pollution," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3755~3763(2003).
- 김민영, 김기현, "서울시 대기 중 수은 농도의 장기변동 특성 1997~2002," *한국대기환경학회지*, **19**(2), 179~189(2003).
- Liu, B., Keeler, G. J., Dvonch, J. T., Barres, J. A., Lyman, M. M., Marsik, F. J., and Morgan, J. T., "Temporal variability of mercury speciation in urban air," *Atmospheric Environment*, **41**, 1911~1923(2007).
- Shon, Z. H., Kim, K. H., Song S. K., Kim, M. Y., and Lee, J. S., "Environmental fate of gaseous element mercury at an urban monitoring site based on long-term measurements in Korea (1997-2005)," *Atmospheric Environment*, **42**, 142~155(2008).
- Rotty, R. M., "Estimates of seasonal variation in fossil fuel CO₂ emission," *Tellus* **39B**, 184~202(1987).
- Kim, S. H., Han, Y. J., Holsen, T. J., Yi, S. M., "Characteristics I of atmospheric speciated mercury concentrations (TGM, Hg(II) and Hg(p)) in Seoul, Korea,"

- Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.038(2009).
24. Li, J., Sommar, J., Wangberg, I., Lindqvist, O., Wei, S.-Q., "Short-time variation of mercury speciation in the urban of Göteborg during GÖTE-2005," *Atmospheric Environment*, **42**, 8382~8388(2008).
 25. Friedli, H. R., Radke, L. F., Prescott, R., Li, P., Woo, J. H., Carmichael, G. R., "Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACEAsia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications," *J. Geophysical Res.*, **109**, D19S25(2004).
 26. Sigler, J. M., Lee, X., Munger, W., "Emission of long range transport of gaseous mercury from a large-scale Canadian boreal forest fire," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4343~4347(2003).
 27. Choi, E. M., Kim, S. H., Holsen, T. M., and Yi, S. M., "Total gaseous concentrations in mercury in Seoul, Korea: Local sources compared to long-range transport from China and Japan," *Environ. Pollut.*, **157**(3), 816~822(2009).
 28. Hall, B., "The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone," *Water Air and Soil Pollutant*, **80**, 301~315(1995).
 29. Pal, B. and Ariya, P., "Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury : kinetics, product studies, and atmospheric implications," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 572~579(2003).
 30. Shon, Z. H., Kim, K. H., Kim, M. Y., and Lee, M. H., "Modeling study of reactive gaseous mercury in the urban air," *Atmospheric Environment*, **39**, 749~761(2005).
 31. Pleijel, K. and Munthe, J., "Modelling the atmospheric mercury cycle-chemistry in fog droplet," *Atmospheric Environment*, **29**, 1441~1457(1995).
 32. Han, Y. J., Kim, T. S., and Kim, H. K., "Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities," *Atmospheric Environment*, **42**, 4735~4746(2008).