

## 4C5) 대기 중 수은 거동연구에 관한 고찰

### Review on Studies of Fate and Transport of Atmospheric Mercury

이승목 · 한영지<sup>1)</sup> · 서용철<sup>2)</sup>

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, <sup>1)</sup>강원대학교 환경과학과,

<sup>2)</sup>연세대학교 보건과학대학 환경공학부

#### 1. 서 론

현재 미국과 캐나다를 비롯한 많은 선진국뿐만 아니라 중국과 같은 개발도상국에서도 수은에 대한 연구가 환경공학의 주요 분야를 차지하고 있다. 수은에 대한 연구가 집중적으로 실시되고 있는 가장 큰 이유는 유기 수은의 형태인 메틸수은의 높은 독성 때문이며, 이러한 메틸수은이 자연 상태에서 비교적 독성이 낮은 무기수은으로부터 생성되기 때문이다. 수은은 일반적으로 자연 및 인위적 오염원으로부터 무기수은의 형태로 대기 중으로 배출되나, 일반 대기 중에 존재하는 무기수은의 수  $\text{ng/m}^3$  수준의 농도는 높은 인체 및 생태 위해성을 지니고 있지 않다. 그러나 대기 중 무기 수은은 호수나 바다로 침적하여 수생태계 내에서 주로 박테리아(황 환원 박테리아)에 의해 높은 독성의 메틸수은으로 변형되고, 이는 먹이연쇄를 따라 높은 농도로 축적되어 먹이사슬의 상위에 위치해 있는 생물체에게 큰 위해를 가한다. 이미 기존의 연구들에 의해서 무기 수은의 대기 침적이 생물체 내 메틸수은 축적의 중요한 유입원이라는 것은 널리 받아들여지고 있다(Landis and Keeler, 2002). 따라서 수은의 경우 다중 환경매체에서의 거동 양상을 파악하는 것이 필수적인 연구 과제라고 할 수 있다. 현재 수은 연구가 활발한 미국과 캐나다의 연구 동향은 1)수은이 하나의 매체에서 다른 매체로 이동하는 기작(e.g. 대기에서 수체로, 토양에서 수체로 등)에 대한 연구와 2)수체 내에서 메틸수은의 농도를 높일 수 있는 여러 요인들(e.g. pH, 황산염 농도, UV 등)의 역할에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 그러나 아직까지 다중 환경매체에서의 수은의 거동은 밝혀지지 않은 부분이 매우 크다.

본 논문에서는 크게 2가지에 대해서 고찰해보고자 한다. 첫째, 우리나라에서 관측한 대기 중 수은의 장거리 이동성, 둘째, 대기 중 수은의 환경 매체 내 거동에 관한 국외 연구이다.

#### 2. 대기 중 수은(Atmospheric Mercury)

대기 중 수은은 주로 3가지 형태, 즉 원소 수은( $\text{Hg}^0$ ), 가스상 2가 산화수은( $\text{Hg}^{2+}$ ), 그리고 입자상 2가 수은( $\text{Hg}(\text{p})$ )으로 존재한다. 가스상 2가 산화수은은 원소수은에 비하여 반응성이 크다고 해서 종종 RGM(reactive gaseous mercury)이라고 일컬어진다. RGM은 배출원에서 다량이 배출됨에도 불구하고 높은 습식 및 건식 침적 속도로 인해 쉽게 대기 중에서 제거되므로 일반 대기 중에서는 농도가 매우 낮다. 그러나  $\text{Hg}^0$ 는 낮은 침적 속도와 상대적으로 비활성으로 인해 대기 중 수은의 대부분을 차지하며(일반적으로 95% 이상) 장거리 이동성이 강하다.

지표면이나 수표면으로 침적된 수은은 재비산(resuspension or volatilization)에 의해 대기로 유입되거나 다른 환경매체로 이동한다. 수체 내에서는 광화원이나 철 환원 박테리아 등에 의한 환원반응에 의해  $\text{Hg}^0$ 로 환원되고  $\text{Hg}^0$ 의 높은 증기압으로 인해 다시 대기로 배출되어진다. 혹은 수체내에서 일부 수은은 황환원 박테리아를 통해 메틸수은으로 변형되어 생물농축이 시작된다. 이렇게 수은 종의 각기 다른 물리-화학적 성질로 인해 수은은 종을 바꿔가며 다중 환경매체간을 이동하게 된다.

우리나라 수은 배출원 조사의 중간 결과에 의하면, 비철강 산업이 55%를 차지함으로써 가장 크다. 그 뒤로 지정폐기물 소각장(36%), 철강 산업(9%), 발전소(5%), 이동오염원(3%), 시멘트(2%)의 순이다(서용철 외, 에코파제). 전세계 수은 배출량은 아시아가 54%, 아프리카가 18%, 유럽이 8%, 그리고 북미가 7%를 기여하며, 중국이 가장 큰 배출량을 가진다(Pacyna et al., 2003).

### 3. 대기 침적 연구

미국과 캐나다의 공동 연구인 METAALICUS (Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading in Canada and United States)는 대기 침적이 생태계에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 수은의 동위원소를 습식 침적의 형태로 호수 유역(삼림 생태계 및 습지 생태계 포함)에 뿌려줌으로써 수은의 거동을 추적하고 있는 현재 진행형의 연구이다. 삼림의 경우 200Hg, 호수의 경우 202Hg, 그리고 습지의 경우에는 198Hg의 동위원소를 유입시켜 수은의 거동을 추적하였다(그림 1). 인위적으로 유입된 동위원소의 양은 배경 침적량 (background deposition)의 약 3배이다.

변화된 수은의 유입량에 대해 물고기 내 수은의 농도가 아직 완전히 안정화되지 않아서 대기 수은의 유입량과 물고기 내 수은 농도의 정량적 상관관계를 완벽하게 파악할 수 없다. 그러나 현재까지의 연구 결과에 의하면 1) 658개의 호수 내 수은 농도는 증가된 수은 침적량에 대해 선형적으로 빠르게 증가하였으며, 2) 삼림 생태계에 침적된 수은의 이동성은 상당히 낮아서 삼림 생태계로의 수은 침적은 단기간이 아닌 장기간 변화를 나타낼 것이다. 또한 3) 호수의 혐기성 층에서 메틸화 반응이 높아서 침적된 수은의 약 50% 이상이 혐기성 층에서 메틸수은으로 변형되었으며, 4) 특정 생태계는 다른 생태계에 비해 빠른 반응을 보인다. 중간 결론에 의해서, 대기 침적의 변화량은 물고기 내 메틸수은의 농도 변화와 대체적으로 양의 선형 관계를 가졌다(Wiener et al., 2006). 삼림 생태계에 침적된 수은의 동위원소의 질량 수지에 의하면 대부분 삼림생태계 바깥으로 유출되지 않고 토양이나 식물에 머물러 있으며, 호수 생태계의 경우 물고기내 메틸수은 농도의 변화량이 유입된 수은의 동위원소량에 민감하게 반응하는 것으로 나타났다(그림 2). 또한 여러 호수 유역에 대한 민감성 조사를 한 결과 깊이가 깊어서 혐기성 층이 존재하고 대기 침적이 직접적으로 일어나는 호수가, 유역이 넓어서 유역으로부터 다량의 수은이 유입되는 호수에 비해 더 빠른 반응을 보여주었다.

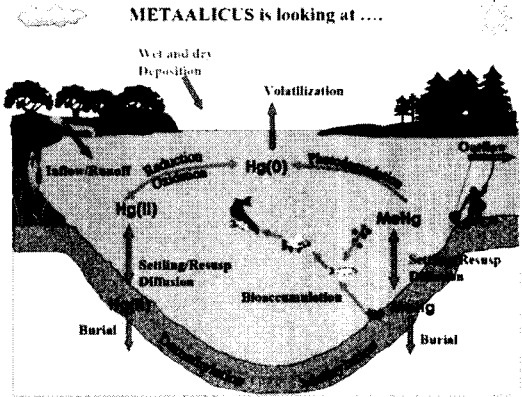


Fig. 1. METAALICUS의 실험 모식도(METAALICUS, 2006).

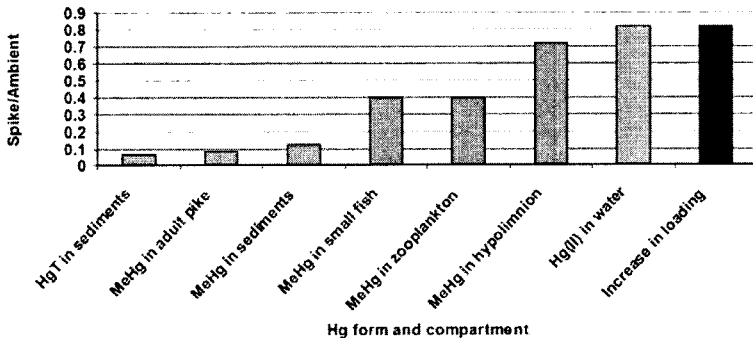


Fig. 2. 수은 동위원소 침적량에 대한 다양한 매체 내 수은 농도의 변화율. 특정 매체는 더 민감하게 반응한다.

대기 침적은 건식 침적과 습식 침적으로 구분되어 지는데, 일반적으로 수은의 경우 건식 침적에 비해서 특히 습식 침적이 큰 영향을 미치는 것으로 보고된다. Hammerschmidt et al.의 연구에서는 수은의 습식 침적량이 물고기 내 메틸수은 농도 변이의 2/3를 설명한다는 결과가 나타났다. 우리나라에서 측정

한 수은의 습식 침적은 서울의 경우 2007년 1월에서 12월까지 21.15mg/m<sup>2</sup>-year의 높은 침적량을 보였고 춘천의 경우 2006년 8월부터 2007년 3월까지 9개월 동안 4.15mg/m<sup>2</sup>-9month의 값을 나타냈다. 또한 강우량과 강우 내 수은 농도는 음의 상관관계를 나타내었다.

삼림 생태계에서의 수은의 대기 침적은 직접적인 습식 및 건식 침적뿐만 아니라 나무를 통과해서 침적되는 throughfall과 나뭇잎이 지표로 떨어져서 수은이 토양으로 이동하는 litterfall을 동반한다. 일반적으로 강우내 수은 농도보다 throughfall 내 수은 농도가 더 높게 나타난다(그림 3: Choi, 2007). 토양에서 대기로의 수은 휘발은 플럭스 챔버 방법을 이용해서 측정하는 것이 일반적이다(그림 4: Choi, 2007; Marsik et al., 2005). Choi(2007)의 연구에 의하면 표면에 쌓인 눈이 태양광에 의해 녹을 때 휘발되는 수은 플럭스가 크게 증가하였다. 이는 극지방의 봄에 나타나는 대기 중 수은 농도의 급격한 증가현상(Ferrari et al., 2005; Fitzgerald et al., 2005)와 일관된다. 지표면이나 수표면으로부터 대기로의 휘발 플럭스의 일변화를 보면 태양광이 강한 낮시간에 가장 큰 이동량을 보인다(O'Driscoll et al., 2007; Gabriel et al., 2006). 이는 태양빛에 의한 환원반응이 Hg<sup>0</sup> 생성에 큰 영향을 미친다는 것을 시사한다.

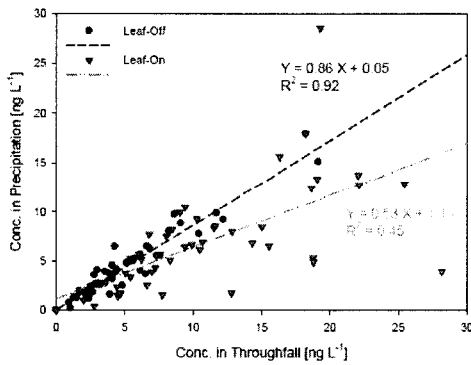


Fig. 3. 강우 내 수은 농도와 throughfall 내 수은 농도의 비교.

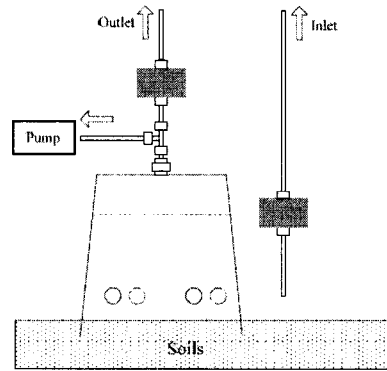


Fig. 4. 토양에서 대기로 휘발되는 수은의 플럭스 측정 기기.

#### 4. 수은의 장거리 이동에 대한 고찰

Hg<sup>0</sup>의 경우 대기 중 체류시간이 약 0.5-2년 정도로 길어서 장거리 이동성이 강하다. Seigneur et al.(2004)의 연구에 의하면, 미국에서 일어나는 수은의 습식 침적량의 21%가 중국에서 기인하는 것으로 평가되었다. Hg<sup>0</sup>의 대기 중 농도로 평가하면 일부 지역의 경우 30%를 증가하는 양이 중국으로부터 기인된 것으로 나타났다. 우리나라의 서울 지역에서 실시간으로 측정된 Hg<sup>0</sup>의 자료와 CO 농도 사이의 상관관계를 이용하여 장거리 이동성을 평가하였는데, 고농도 수은이 관측된 event 154개 중에 중국으로부터 기인한 event가 68개로 나타났다. 이 기간동안의 역궤적을 살펴본 결과 Shandong 지역, Jiangsu 지역, Hebei 지역, Nei Mongol 지역, Heilongjiang 지역, 그리고 Liaoning 지역의 6개 지역으로 발원지를 밝혀졌다. CO와 Hg 농도사이의 상관관계를 이용하여 수은의 장거리 이동성을 밝혀내는 연구는 다양하게 진행중이다(Friedli et al., 2004; Jaff et al., 2005; Weiss-Penzias et al., 2006).

#### 참 고 문 헌

- Ferrari, C.P. et al. (2005) Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmos. Environ.*, 39(39), 7633-7645.
- Fitzgerald, W.F. et al. (2005) Modern and Historic Atmospheric Mercury Fluxes in Northern Alaska: Global Sources and Arctic Depletion, *Environ. Sci. & Tech.*, 557-568pp.

- Friedli, H.R., L.F. Radke, R. Prescott, P. Li, J.-H. Woo, and G.R. Carmichael (2004) Mercury in the atmosphere around Japan, Korea and China as observed during the 2001 ACE Asia field campaign, measurements, distributions, sources, and implications. *Journal of Geophysical Research* 109, D19 S25.
- Gabriel, M.C., D.G. Williamson, H. Zhang, S. Brooks, and S. Lindberg (2006) Diurnal and seasonal trends in total gaseous mercury flux from three urban ground surfaces. *107 Atmos. Environ.*, 40(23), 4269-4284.
- Hammerschmidt, C.R. and W.F. Fitzgerald (2006) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition, *Environ. Sci. & Tech.*, 40, 7764-7770.
- Jaffe, D., E. Prestbo, P. Swartzendruber, W.-P. Peter, S. Kato, A. Takami, S. Hatakeyama, Y. Kajii (2005) Export of atmospheric mercury from Asia. *Atmospheric Environment* 39, 3029-3038.
- Landis, M.S. and G.J. Keeler (2002) Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan mass balance study, *Environ. Sci. & Tech.*, 36, 4518-4524.
- Marsik, F., G. Keeler, S. Lindberg, H. Zhang (2005) Air-surface exchange of gaseous mercury over a mixed sawgrass-Cattail stand within the Florida Everglades, *Environ. Sci. & Tech.*, 39, 4739-4746.
- METAALICUS team, presentation by Reed Harris, Tetra Tech Inc., May 17, 2005.
- O'Driscoll, N.J., L. Poissant, J. Canario, J. Ridal, and D.R.S. Lean (2007) Continuous analysis of dissolved gaseous mercury and mercury volatilization in the Upper St. Lawrence River; Exploring temporal relationships and UV attenuation, *Environ. Sci. & Tech.*, 41, 5342-5348.
- Pacyna, J.M., E.G. Pacyna, F. Steenhuisen, S. Wilson (2003) Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury, *Atmos. Environ.*, 37, 109-117.
- Seigneur, C., K. Vijayaraghavan, K. Lohman, P. Karamchandani, and C. Scott (2004) Global source attribution for mercury deposition in the United States, *Environ. Sci. & Tech.*, 38(2), 555-569.
- Weiss-Penzias, P., D.A. Jaffe, P. Swartzendruber, J.B. Dennison, D. Chand, W. Hafner, and E. Prestbo (2006) Observations of Asian air pollution in the free troposphere at Mount Bachelor Observatory during the spring of 2004. *Journal of Geophysical Research* 111(D10304).
- Wiener, J.G., B.C. Knights, M.B. Sandheinrich, J.D. Jeremiason, M.E. Brigham, D.R. Engstrom, L.G. Woodruff, W.F. Cannon, and S.J. Balogh (2006) Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park(Minnesota): Importance of atmospheric deposition and ecosystem factors, *Environ. Sci. & Tech.*, 40, 6261-6268.