

대기수은의 환경지화학: 배경농도측정 및 대기-지표면 간의 교환작용

Environmental Geochemistry of Atmospheric Mercury: Its Background Concentrations and Exchange Across the Air-Surface Interface

김 기 현

상지대학교 환경과학연구소

(1996년 2월 26일 접수, 1996년 4월 26일 채택)

Ki-Hyun Kim

Institute of Environmental Science, Sang Ji University

(Received 26 February; accepted 26 April 1996)

Abstract

Mercury (Hg) is ubiquitous throughout the earth's atmosphere. The uniqueness of its atmospheric geochemistry is well-known with the high environmental mobility and relatively long atmospheric residence time (c.a., 1 year) associated with its high chemical stability. Despite a growing recognition of the environmental significance of its global cycling, the preexisting Korean database for atmospheric Hg is extremely rare and confined to a number of concentration measurements conducted under relatively polluted urban atmospheric environments. To help activate the research on this subject, an in-depth analysis on the current development in the measurements of atmospheric mercury and the associated fluxes has been made using the most updated data sets reported worldwide.

As a first step toward this purpose, the most reliable techniques commonly employed in the measurements of its concentration in the background atmosphere are introduced in combination with the flux measurement techniques over soil surface such as: dynamic enclosure (or field flux chamber) method and field micrometeorological method. Then the results derived using these measurement techniques are discussed and interpreted with an emphasis on its mobilization across the terrestrial biosphere and atmosphere interface. A number of factors including air/soil temperature, soil chemical composition, soil water content, and barometric pressure are found out to be influential to the rate and amount of such exchange processes. Although absolute magnitude of such exchange processes is insignificant relative to that of the major component like the oceanic environment, this exchange process is thought to be the predominant natural pathway for both the mobilization and redistribution of atmospheric Hg on a local or regional scale.

1. 서 론

입자상 대기오염물질로 분류되는 다른 대부분의 중금

속류와는 달리, 대기환경계에 존재하는 수은은 그 절대량 (95~98%)이 기체상을 띤 원소성수은 (elemental mercury: Hg⁰)으로 발견된다 (Kim and Lindberg, 1994). 수은의 이러한 대기분포특성은 수은이 갖는 고

유한 화학적 특성, 예를 들어 강한 휘발성 (high volatilization potential) 및 저용해도 (low solubility) 등에 기인하는 것으로 추정된다 (Schroeder and Jackson, 1984). 그러나 다른 대부분의 주요 대기 오염물질들의 경우와 마찬가지로, 대기 중에 존재하는 수은의 농도는 강수 등의 발생에 따른 습윤침적 (wet deposition), 건조한 기상조건에서 대기로부터 지표면으로 반입되는 건조침적 (dry deposition), 지표면에서 대기로의 반출 현상 (emission) 등과 같은 반입/반출작용의 균형에 의해 일정한 양을 유지하고 있다고 볼 수 있다. 과거에 행해진 수은에 대한 연구들이 습윤 또는 건조침적을 통해 지표면으로 유입되는 지표면반입량 산출에 치중된 반면 (Lindberg and Harris, 1985), 지표면을 통해 대기로 진입하는 반출현상과 같은 침적의 반작용에 대한 연구는 지극히 부진한 상태로 남아 있었다. 따라서 수은에 대한 지구적 규모의 수지계산 (estimation of global budgets of atmospheric Hg)은 반출현상에 대한 수지균형적 고려가 생략된 채, 대개 건조 및 습윤침적량의 산출만을 동시에 고려한 단방향적 추정에 치우쳐 왔다 (Kim *et al.*, in press).

지표면과 대기환경계 간에 진행되는 교환작용이 생지화학적 순환 (biogeochemical cycling) 현상의 중요한 매개로 작용한다는 사실은 비교적 근간에 진행된 연구의 결과들을 통해 그 구체적 증거들이 밝혀지고 있다 (Kim *et al.*, 1993; Xiao *et al.*, 1991; Schroeder *et al.*, 1989). 초등 단계의 수준에 불구하고, 이런 연구 결과들은 토양-대기 경계면에서 일어나는 수은의 교환작용이 다단계적으로 진행되고 있음을 보여 주고 있다. 예를 들어, 여러 종류의 source들에 의해 수은의 대기반출이 시작되고, 이렇게 반출된 수은은 건조 및 습윤침적의 단계를 거치며 토양환경계로 재반입되고, 지표면 또는 토양내부에서 여러 종류의 지화학적 작용을 겪은 후, 다시 대기환경계로 재반출되는 순환작용에 종속되어 있다는 것을 확인시켜 주었다. 그리고 이러한 순환작용의 강도 또는 효율은 시간적 및 공간적 환경 조건에 크게 좌우되는 것으로 밝혀지고 있다 (Kim *et al.*, 1995, in press). 비록 수은의 순환이 여러 가지 다양한 환경계에서 진행되지만, 이러한 현상을 각각의 환경계들 간의 유기적인 관계로 해석하고자 하는 노력은 지극히 미미하였다.

대기중에 분산되어 있는 대부분의 중금속류들은 지금도 대단히 중요한 연구 및 관측분야로 자리매김하고 있다 (e.g., Kim and Song, submitted). 이들 중 환경유동성이 대단히 강한 수은의 경우, 대기를 통한 분산

등에 의해 광역적인 환경오염을 일으킬 잠재적 가능성이 발표된 바 있지만 (Kim and Kim, 1996), 그 분석방법의 특성 등에 의한 이유로 인해 아직까지 연구의 불모지로 남아 있다. 국내에서 시행된 수은에 대한 연구들이 비교적 측정이 용이한 도심대기에서의 단순농도측정 등에 그치고 있고 (김 등, 1989; 1987), 보다 진일보된 교환율의 측정과 같은 연구분야는 아직도 전인미답의 상태에 놓여 있다. 이러한 분야의 연구활성화를 돕기 위해, 구미각국에서 진행 중인 최첨단의 분석기법 및 그 결과를 본문에서 소개하고자 한다. 그리고 이런 연구 결과로부터 밝혀진 지표면 및 대기환경계간에 진행되는 수은의 교환작용에 대한 제반현상을 수은의 환경유동특성에 기초하여 해석하였다. 그리고 이를 바탕으로 수은의 지구환경계 순환작용이 내포하는 생지화학적 의미를 도출하고자 하였다.

2. 연구방법 및 고찰

2.1 배경대기 중 수은농도의 측정

배경 대기환경 중에 약 2 ng m^{-3} 정도의 낮은 농도값을 보이는 수은을 측정하기 위해서는, 시료의 채집 및 분석 등의 전 처리과정에서 오염에 의한 artifact의 영향을 최소화하기 위한 특별한 주의가 필요하다. 이 분야에서 가장 많이 사용되는 채집/분석방식은 1979년 Fitzgerald and Gill에 의해 개발된 방식인데, 부분적인 수정을 겪기는 하였지만 아직도 구미의 많은 과학자들에 의해 거의 표준적인 방식으로 사용되고 있다. Fitzgerald and Gill (1979)에 의해 개발된 방식은 크게 두 단계로 구성되어져 있다: (1) 금으로 표면처리된 모래 또는 유리조각 등을 가는 유리관의 중앙부에 고착시킨 포집기를 제작하고, 이 포집기를 포집씨스템 (흡입펌프를 이용한)의 앞부분에 배치하여 suction이 진행되는 동안 증기상태의 수은을 금의 아말감으로 포집하는 단계 그리고 (2) 약 450°C 로 가열하여 포집기로부터 수은을 분리해 내고, 그 전체 양을 냉증기-원자형광분석기 (cold-vapor atomic fluorescence spectrophotometry: CVAFS) 또는 냉증기-원자흡광분석기 (cold-vapor atomic absorption spectrophotometry: CVAAS) 등을 이용하여 정량화하는 단계로 구분할 수 있겠다.

여러 과학자들에 의해 발표된 수은농도의 측정기법 중 대표적인 예로, Kim and Lindberg (1994)에 의해 개발된 초정밀 측정기법을 간략히 소개하겠다. 이들은 1회 시료채집시마다 6개의 유사시료 (six replicate

samples)를 동시에 채집할 수 있는 시스템을 개발하였다. 이는 통계적으로 신뢰 할 수 있는 대표 농도치를 구하기 위해 개발된 방안이다. 이러한 고려 외에도, 실험 오차를 극소화 하기 위한 다양한 노력이 시도되었다. 예를 들어, 대기오염물의 농도측정에서의 가장 큰 실험오차는 처리 과정에서 오염 또는 분석기기의 오차 등에 따른 것으로 분류되지만, 많은 과학자들에 의해 간과되는 또 한 가지의 주요오차도입 경로는 얼마나 정확하게 총 채집공기량의 정량화를 할 수 있는지의 여부를 들 수 있을 것이다. 채집공기량의 정량화에 따른 오차발생을 최소화하기 위해, 이들은 일차적으로 포집공기의 양을 Tylan에서 개발제작한 유량측정기 (mass flow controller: MFC)를 사용하여 산출하고, 이차적으로 이들 유량측정기가 갖고 있는 상대오차를 제거하기 위해, 고정밀도의 bubble flow meter를 이용해 구한 보정계수를 곱해주므로써, 유량측정과 관련된 오차를 거의 0에 가깝게 할 수 있었다.

Kim and Lindberg (1994)의 경우, 각각의 수은 채집 실험시 400 cm³ min⁻¹의 유속으로 약 1~3시간 채집하였다. 이들은 농도계측의 정밀도를 최대화하기 위해, sample에 포집되는 수은의 총량을 blank에 포집되는 수은의 총량(약 1~2 pg)에 비해 약 50배가 되는 50~100 pg 수준으로 유지하였다 (이는 환경농도 측정시 sample과 blank간의 차가 미미함으로 인해 발생하는 오차를 극소화하기 위한 기본적인 고려사항이다.). Au-amalgam sampler에 포집된 수은의 총량을 구하기 위해, Kim and Lindberg (1994)는 Fitzgerald and Gill에 의해 개발된 2단계 금-아말감 포집방식 (two-stage Au amalgamation gas-flow technique)을 다음과 같이 단계별로 적용하였다: (1) 현장에서 가져온 포집기 (field amalgamation sampler)를 열처리하여 수은을 분리, (2) 현장용 포집기와 동일한 모양을 한 분석용 포집기로 분석시스템 내부에서의 2차 아말감화, (3) 열처리에 의해 분석용포집기에 흡착된 수은의 분리, (4) CVAFS에 의한 총 수은량의 계량화. 분석 기기의 정밀도는 동일 량의 표준시료를 반복 분석하는 방법 및 일정량의 표준시료를 주입한 여러 개의 포집기를 분석 비교하는 방식으로 조사하였는데, 두 가지 방법에서 구한 값들이 비교적 유사하였지만 전자의 경우 약 0.4% 정도까지의 고정밀도를 보여주었다. 분석 기기의 검출한도 (detection limit or DL)는 약 1 pg으로 계산되었다 (DL은 블랙그 값들의 표준편차를 3배 함으로서 구했다.)

실제 현장에서 이런 실험방식이 응용된 결과가 그림 1

에 설명되어 있다. 이 분석자료는 1993년 6월 테네시주의 Walker Branch Watershed이라는 온대성 수림 지역의 토양위에서 행해진 농도구배 측정의 실험결과인데, 각각 25 및 165 cm의 두 높이에서, 6개씩의 replicate sample을 채집분석한 결과이다. 25 cm 높이에서 채집한 3번째의 시료는 2.15 ng m⁻³의 농도를 띄는데, 이는 통계적인 outlier이기 때문에 제거하였다. 결과적으로 각각의 높이를 대표하는 평균 및 표준오차값 (standard error)을 25 cm 높이에서 측정된 5개 시료의 농도값 들과 165 cm에서 측정된 6개의 시료를 이용해서 구할 수 있는데, 이 값 들은 각각 1.92±0.01과 1.86±0.01 ng m⁻³로 나타났다. 이는 각 높이에서 채집한 시료들의 상대표준 오차값 (relative standard error: RSE=standard error/mean)이 0.27 및 0.30%에 해당하는 대단히 정밀한 측정치이다. 따라서 두 높이 간의 미미한 농도구배 값 (0.06 ng m⁻³)도 높은 정밀도에 측정될 수 있었다.

2.2 교환율의 측정법

지난 수십 년간 빠른 속도로 진행된 분석기기 및 장비

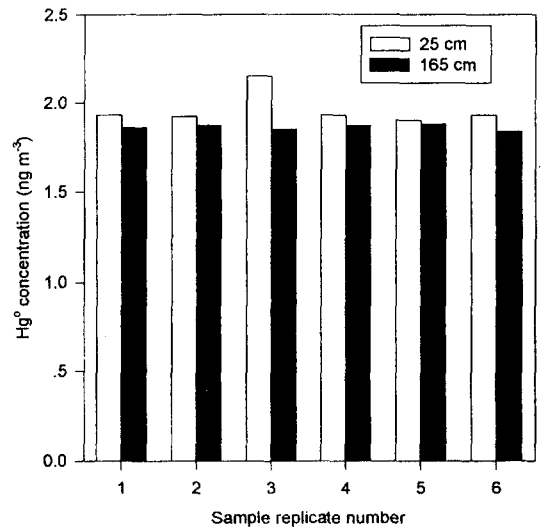


Fig. 1. Results of replicate measurements of atmospheric Hg concentrations at Walker Branch Watershed in Oak Ridge, Tennessee (13 June 1993). Six replicate samples were taken at two different heights of 25 and 165 cm and used to derive statistically meaningful concentration gradient from environmentally low Hg^o levels in background air.

의 개발에 힘입어, 대기중에 존재하는 오염화합물질들에 대한 농도측정은 비교적 단순작업의 일부분으로 취급되어지고 있다. 이에 반해, 오염인자들의 반출률 (emission rate) 또는 건조침적율 (dry deposition rate) 과 같은 지표면을 중심으로 이루어지는 교환율 (flux or exchange rate of trace gases)의 측정은 아직도 많은 과제를 안고 있다. 대체로 이런 측정은 두 개 또는 그 이상의 측정지점 간에 존재하는 오염물질의 농도구배 (concentration gradient)의 실측을 수반하는데, 오차가 포함된 두 개의 농도 값에 대한 차를 구한다는 점에서, 단순농도측정에 비해 상대적으로 큰 실험오차의 발생을 용이하게 한다. 따라서 교환율의 측정을 위한 전제조건으로 단순농도측정보다 대단히 정밀한 계측방법의 개발이 절대적으로 중요하다 (Kim and Lindberg, 1994). 일반적으로 개스상 오염물질의 교환율은 다음의 세 가지 방법을 이용하여 측정 되고 있다: (1) 반출 또는 침적의 대상이 되는 환경표면 (environmental surface)으로 부터 수직방향의 농도구배를 실측한 후 이 값을 분산계수에 곱하여 교환율을 측정하는 분산모델의 응용 (application of diffusion model: Kim and Fitzgerald, 1986), (2) 챔버의 반입부 (inlet port) /반출부 (outlet port)를 통하여 출입하는 공기를 포집하고, 그 농도차를 총 반입공기량에 곱하여 교환율을 계산하는 개방챔버법 (open flux chamber method: Kim and Lindberg, 1995), (3) 초고속 센서를 이용하여 순간적으로 형성되는 오염물질의 수직농도구배를 구하고 동시에 기준가스 (reference gas: CO₂ 또는 H₂O 수증기)로부터 구한 난류교환계수 (turbulence diffusion coefficient)를 응용하여, 오염물질의 광역적인 교환율을 계산하는 미기상학적 기법 (micrometeorological method: Meyers *et al.*, in press) 등이 응용되고 있다.

분산모델의 경우 여러가지 이론적 제한성 때문에, 실질적인 응용이 환원화합물들의 분석과 같이 (Kim and Andreae, 1992; 1987), 해양환경 또는 호수환경과 같은 수환경계에 국한되고 있다. 그러나, 미기상학적 방법과 챔버법 등은 각각 측정치의 높은 정확성 또는 측정장비의 단순성과 같은 이유로 인해, 그 응용의 폭이 비교적 광범위하다 (Kim *et al.*, 1995; Meyers *et al.*, in press). 미기상학적기법의 경우, 과거에는 오염물질의 농도구배를 초고속으로 읽어 낼 수 있는 센서가 개발된 몇몇 주요 개스상 오염물질들에만 국한되어 있었지만, 최근에 와서는 그 기법이 수은과 같은 미세오염물질에 대해서도 응용되기 시작하였다 (Kim *et al.*,

1995; Lindberg *et al.*, 1995a, b). 따라서 초기에 행해진 수은의 교환율에 대한 실측은 대개 dynamic flux 챔버법에 절대적으로 의존하였다 (Xiao *et al.*, 1991; Schoroeder *et al.*, 1989). 대기 중 수은의 교환율에 대한 측정방법들의 구체적 사례로, 교환율의 실측에 가장 많이 사용되는 dynamic flux 챔버법과 측정치의 높은 신뢰도로 인해 최근에 각광받고 있는 미기상학적기법에 대해 아래에 소개하였다.

2.3 Dynamic flux 챔버법 (dynamic flux chamber method or dynamic enclosure method)

Dynamic flux 챔버법을 응용한 배경대기환경의 수은교환율 측정은 주로 스웨덴 (Xiao *et al.*, 1991; Schroeder *et al.*, 1989) 및 미국의 동부지역 (Kim and Lindberg, 1995) 등에서 행해졌다. 스웨덴 지역에서 행해진 초기 연구는, 스테인리스 스틸을 사용하여 챔버를 제작하였는데, blank 값의 심각한 오염문제를 겪은 바 있다. 따라서 이러한 오염문제를 개선하기 위해 Kim and Lindberg (1995)는 테플론챔버를 이용한 교환율 측정법을 개발하였는데, 이 방식의 응용에 대해 간략히 소개하겠다. 챔버는 FEP 테플론을 사용하여,

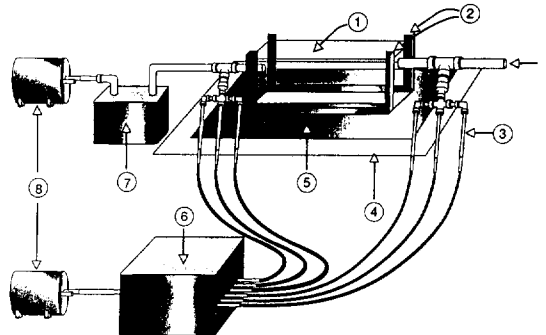


Fig. 2. A schematic diagram of field flux chamber system developed by Kim and Lindberg (1995): (1) FEP teflon enclosure chamber, (2) external Al-supporting rod, (3) Au-coated sand amalgamation trap, (4) bottom skirt of chamber, (5) frame of Al-supporter, (6) Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Mass Flow Controller (MFC) system for six-replicate sample collection (Kim and Lindberg, 1994), (7) MFC for flushing rate calibration, and (8) vacuum pump.

60×20×20 cm의 크기로 제작하였는데 (그림 2), 물리적 균형은 밖으로 드러난 알루미늄 프레임에 의해 지탱되도록 하였다. 그리고 챔버의 하단 면은 토양표면부에 개방되도록 하여, 지표면에서 일어나는 교환작용을 챔버 밖의 외부공기에 노출되지 않도록 하였다. 개개의 실험마다, 챔버를 출입하는 공기들 간의 농도차를 보다 정확하게 구하기 위해 출구와 입구에 각각 3개 씩의 수은포집기를 배치하여, 포집기를 통과하는 유속을 약 400 ml min⁻¹으로 유지하여 2시간 여에 걸쳐 수은의 채집을 시행하였다. 실험이 진행되는 동안 약 5 l min⁻¹의 유속으로 챔버의 통기를 유지하여 주었다. 포집기에 흡착된 수은의 총량은 위에서 묘사한 수은의 농도분석방법을 이용하여 구할 수 있을 것이다. 작은 수의 유사시료(replci-ate samples)를 사용하는 관계로, 챔버법의 상대표준오차 (relative standard error, RSE=standard error/mean) 값이 아래에 묘사한 미기상학적기법의 수직농도 구배 측정시 보다 상대적으로 크게 나타나지만, 이러한 오차값은 대개 3%대로 유지되었다. 챔버를 이용한 실험에서, 수은의 교환율은 다음의 공식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$F = \frac{(C_o - C_i)}{A} Q \quad (1)$$

여기서 F는 수은의 교환율 (ng m⁻² h⁻¹), C_i 및 C_o는 입구 및 출구에서 관측한 수은의 농도 (ng m⁻³), A는 챔버의 노출된 바닥 면의 면적 (m²), Q는 챔버의 통풍속도 (m³ hr⁻¹)를 의미한다. 물론 F>0 (C_i<C_o)의 조건일 때는 대기 중으로 수은의 반출율, F<0 (C_i>C_o)일 때는 수은의 건조침적을 의미한다.

2.4 미기상학적기법에 의한 교환율의 측정

일반적으로 에디상관관계법 (eddy correlation method)과 같은 미기상학적 방법을 적용하기 위해서는 어떤 화합물의 농도분포 변화를 순간적으로 포착할 수 있는 고감도 센서를 필요로 한다. 이러한 난점을 극복하기 위해 ‘변형된 보웬비법’ (modified Bowen ratio method: MBR method)이 개발되었는데, 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.*, in press). 대기 중에서 환경동태가 잘 파악된 어떤 기준 가스의 교환율과 농도구배를 각각 F (C₁) 및 C₁이라고 하면, (수은과 같이) 구하고자 하는 화합물의 교환율, F(C₂)는 동일한 조건에서 구한 그 화합물의 농도구배

값, C₂ 및 다음과 같은 공식을 이용해서 간단히 계산 할 수 있다:

$$F(C_2) = \frac{F(C_1)}{\Delta C_1} C_2 = K \Delta C_2 \quad (2)$$

여기서 F, ΔC, K는 각각 교환율, 농도구배, 난류교환계수를 의미한다. 미기상학적 기법을 적용하기 위해, 수은의 농도구배 및 난류교환 계수의 측정은 각각 두 개의 독립적인 시스템을 이용하여 동일한 높이에서 진행하였다. 수은의 농도구배는 위에서 언급한 농도측정을 적절히 변형한 Kim and Lindberg (1994)의 방식을 따랐다. 그림 1에서 본 것과 마찬가지로, 지표면 위의 농도구배는 25 cm와 165 cm의 두 높이에서 각각 6개의 시료를 동시에 채집하는 방식으로 진행되었다. 각 높이에서 이렇게 많은 유사시료 (replicate samples)를 채집하므로써, 각 높이를 대표하는 (신빙성이 높은) 평균 농도치를 산출할 수 있었다.

2.5 토양환경계와 대기면간의 교환작용에 대한 관측사례

토양환경계를 중심으로 일어나는 수은의 교환율에 대한 과거의 측정자료를 표 1에 정리하였다. 배경대기에서 측정된 수은의 환경동태에 대한 초기의 자료는 Xiao *et al.* (1991)에 의해 발표되었다. 이 들이 스웨덴의 한냉수림지역에서 챔버를 이용해 측정한 교환율을 분석하면, 지표면을 중심으로 일어나는 수은의 flux가 약 -2에서 +2 ng m⁻² hr⁻¹의 범위대에서 측정되었다 (여기서 -와 +는 각각 건조침적 및 반출을 의미함). 그리고 이런 교환현상은 토양의 온도가 상승된 낮시간대에는 반출, 토양이 냉각된 밤시간대에는 건조침적과 같이 상당히 뚜렷한 일교차를 띄는 것을 보여준다. 계절적으로는 여름에는 반출이 우세하고, 겨울에는 침적이 우세한 것이 밝혀졌다. 그러나, Kim *et al.* (1995)이 보다 정밀한 방법인 미기상학적기법을 이용해서 여름/가을의 두 계절 동안 미국의 중동부지역인 테네시주의 온대수림지역에서 행한 실험결과에 따르면, Xiao *et al.* (1991)이 발표한 결과와 상당한 차이점이 존재하는 것을 쉽게 알 수 있다. 두 계절간 측정된 Kim *et al.* (1995)의 연구 결과가 그림 3에 요약되어 있다. 이 들의 연구결과에 따르면, 39회의 총 측정 중 9회의 관측결과는 침적 (-1.9±2.1 ng m⁻² hr⁻¹: group nos. 1 and 2 in 그림 3), 30회는 반출을 보여 주었다 (8.0±7.6 ng m⁻² hr⁻¹: group nos. >3 in 그림 3). Kim *et al.* (1995)은 그 들의 자료를 이용하여 교환현상의 시간적

Table 1. Comparison of air-surface exchange rates of Hg⁰ over background forest soils.

Types of Forests §(location)	Mean Flux (range) (ng m ⁻² yr ⁻¹)	N	Soil temp. (°C)	Time (month/year)	§Sources
A. Emission fluxes					
D* (TN, USA)	7.6 (0~28.8)	22	13.7~36.2	May~Aug. '93	(1)
D* (TN, USA)	7.1 (0.8~19.7)	8	12.1~17.6	Oct.~Nov. '93	(1)
D* (Sweden)	1.4	1	10	Aug. '87	(2)
C** (Sweden)	1.4	1	-5	Dec. '87	(3)
C** (Sweden)	0.8 (0.1~2.5)	4	10~12	May '88 & Jun. '89	(3)
C** (Sweden)	0.9 (0.6~1.2)	2	10~11	Aug. '87	(2)
D* (TN, USA)	16 (1.4~36.7)	6	29.6~32.1	Laboratory	(4)
B. Deposition fluxes					
D* (TN, USA)	-2.7 (-0.6 to -7.5)	7	21.1~31.7	May~Aug. '93	(1)
D* (TN, USA)	-0.8 (-0.5 to -1.1)	2	12.1~13.7	Nov. '93	(1)
C** (Sweden)	-1.2 (-0.3 to -2.0)	5	0.5~3	Feb.~Apr. '88	(3)
C** (Sweden)	-0.9 (-0.8 to -1.0)	2	7~13	May '89	(3)

*D=deciduous, **C=coniferous.

§Sources: (1) Kim *et al.*(1995), (2) Schroeder *et al.*(1989), (3) Xiao *et al.*(1991), and (4) Kim *et al.* (1993).

인 특성을 다음과 같이 결론지었다: (1) 과거의 자료들보다 반출의 강도가 침적보다 약 10배 가량 강하게 일어난다는 것, (2) 심한 일교차를 보이되, 최고치의 반출 강도는 오후시간대에 집중한다는 것, (3) 일주기 및 계절주기를 총괄적으로 볼 때, 반출현상의 빈도 및 세기가 침적보다 훨씬 잦고 강하다는 것 등을 보여준다. 이런 분석결과를 기초로, Kim *et al.*(1995)은 Xiao *et al.*(1991)의 연구결과와의 상이점들을 연구대상지역의 환경적 차이점 및 연구방법의 차이점과 같은 요인에 영향을 받은 것이라고 추정하였다.

2.6 교환율을 조절하는 환경인자들

지표면을 중심으로 일어나는 수은의 교환현상은 대기 중에 존재하는 수은의 여러 가지 화학종이 지닌 휘발잠재력 (volatilization potential)에 크게 좌우 되는 것으로 추정된다 (Kim *et al.*, in press). 이런 관점에서 볼 때, 고휘발성 및 저용해도를 갖춘 원소성수은 (elemental mercury: Hg⁰) 및 중메틸수은 (dimethyl mercury: (CH₃)₂Hg)이 가장 유리하지만, 실제 관측결과들은 원소성수은이 교환현상의 주체적 역할을 하고 있다는 것을 확인시켜준다. 이러한 현상은 토양 내에 존재하는 수은들이 용해되어 있건 또는 입자들과 결합되었건 간에 원소성수은으로의 환원이 용이한 +2가의 상태로 존재하기 때문인 것으로 추정된다 (Kim *et al.*, in press). 여기에 덧붙여 토양으로부터 반출된 수은은 대기 중에 존재하는 산화성 화합물들에게 낮은 반

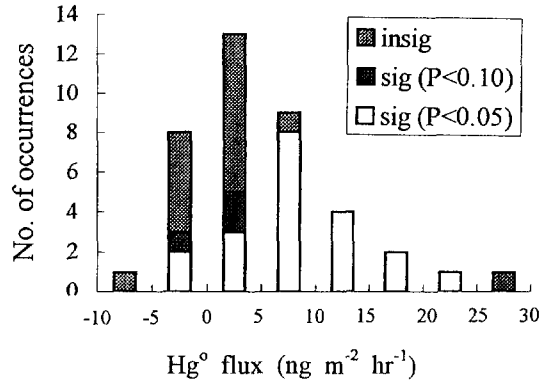


Fig. 3. Frequency distribution of Hg⁰ fluxes measured over Walker Branch Watershed forest soils during May–November 1993 (Kim *et al.* 1995). Measured fluxes for each data group were classified in terms of statistical significance: insignificant, significant (P<0.10), and significant (P<0.05).

응성을 보이고 또한 입자상오염물질들과의 낮은 결합성을 띠는 것으로 밝혀졌다 (Brossset, 1982). 이렇게 화학적으로 안정된 수은은 쉽게 대기 중에서 침적되지 않으며, 약 1년여의 긴 대기체류시간을 유지한다. 이러한 환경화학적 특질을 고려할 때, 원소성수은이 교환작용의 주체적역할을 담당하는 것은 지극히 당연할 듯 하다.

반출 또는 침적과 같은 양방향으로의 교환작용은 반출

을 및 침적물과 같은 상호보완적인 현상의 조화에 의해 그 강도가 결정된다고 볼 수 있다. 따라서 수은의 교환율을 조절하는 현상들에 대한 연구는 수은의 교환율과 환경인자가 갖는 상관관계에 대한 연구로 귀착된다. 수은의 교환율에 직접적인 영향을 미치는 인자들로 온도, 토양의 화학적 조성상태, 토양의 함수율, 기압 등의 요소를 대표적으로 꼽을 수 있다. 이런 환경변수들 중에서 특히 토양 또는 대기의 온도가 교환율에 가장 뚜렷하게 영향력을 미치는 인자인 것으로 밝혀지고 있다 (Kim *et al.*, 1995; 1993, Lindberg *et al.*, 1995b). 사실 온도와 교환율과의 연계성은 다른 생물성기원의 개스상 오염물질에서 발견된 특성과 유사성을 내포한다고 볼 수 있다 (환원황 화합물 (Goldan *et al.*, 1987); NO_x (Anderson and Levine, 1987); CH₄ (Shurpali *et al.*, 1993).

과거의 연구결과들은 수은의 flux와 토양온도간의 지수함수성 상관관계 (exponential correlation)를 구체적으로 보여주고 있다 (그림 4) (Kim *et al.*, 1995; Xiao *et al.*, 1991; Lindberg *et al.*, 1979). 이러한 현상은 온도의 증가가 원소성수은으로의 환원화를 유도하는 모든 생물적 또는 무생물적현상을 촉진 할 뿐 아니라 증기압의 상승을 유도하여 반출현상을 물리적으로도 촉진할 수 있다는 것으로 해석된다. 이런 발견에 대한 이론적 해석의 한 방편으로, Xiao *et al.* (1991)은 반

출잠재성 (emission potential)을 Arrhenius식에 결부 짓는 시도를 한 바 있다. Arrhenius식을 이용해서 구한 활성화에너지 (activation energy) 값들이 대개 10~30 Kcal mol⁻¹로 나타나는데 (Xiao *et al.*, 1991; Siegel and Siegel, 1988), 이런 수치결과들의 분석을 통해 Kim *et al.* (1995)은 온도의 영향력이 (여러 연구가 행해진 곳들의) 환경 차이보다 더 중요한 변수로 작용할 수 있다고 제안하였다.

토양의 화학적 특성이 교환율에 미치는 영향에 대한 연구도 비교적 활발한 연구 분야이다. 그러나 이러한 특성은 온도와는 달리 상당히 복잡하게 수은의 교환율에 영향을 미치는 것 같다. 토양환경계는 대체로 용해성 또는 입자성 유기물질에 상당히 강한 결합력을 보이는 여러 종류의 유기성 또는 무기성 (수은) 화합물들의 창고라 할 수 있다 (Schluter *et al.*, 1995). 따라서 수은이 지표면으로 반출 되기 위해서는 우선적으로 유기물과 결합된 수은은 반출이 용이한 형태로 변형되어야 할 것이다. 이런 현상은 생물성 또는 무생물성반응 양쪽 모두에 의해 가능하다. 예를 들어, 수은에 대한 내성이 강한 토양미생물들의 경우 토양에 존재하는 수은과 같은 독성 물질을 제거하는 한 방편으로 유기성 또는 무기성 수은을 증발 시킬 수 있을 것이다 (Vaituzis *et al.*, 1975). 반면에 토양에 내재된 +2가성 수은 물질을 원소성 수은으로 환원시키는 무생물성 반응은 토양내의 humic산과 같은 물질에 의해 촉진될 수도 있다 (Skogerboe and Wilson, 1981). 수은을 이용한 금속광산의 지화학적 탐사법이 '70~'80년대에 큰 관심을 끌었는데, 이런 연구의 부산물로 수은의 교환율과 대기압 간에 존재하는 역상관계가 발표된 바 있다. 그러나, 그 후에 행해진 대부분의 연구에서는 그러한 관계를 재확인하는데 실패하였다 (Schluter *et al.*, 1995).

비록 수은교환율의 세기와 환경변수간의 직접적인 상관관계에 대한 연구는 많았지만, 어떤 변수에 의해 flux가 위로 향하는 반출 또는 아래로 향하는 침적으로 진행되게 하는 가의 방향성 결정인자에 대한 연구는 아직도 중요한 연구대상으로 남아 있다. Kim *et al.* (1995)의 초등적인 연구결과에 따르면 flux의 방향성은 기상인자와 상당히 밀접한 관계를 띄고 있음을 시사한다. 이들의 연구결과에 따르면, 반출현상이 진행 될 때의 바람속도 및 수직난류계수가 침적현상 때 보다 각각 1.5 및 3배 큰 것을 보여 주었다. 따라서 반출현상은 아마도 공기의 유동이 심해질수록 촉진되리라 추정된다. 이런 기상학적 변수외에도, Hanson *et al.* (1995)은 대기 중의 농도 값이 수목 (floiage)과 대기간에 일어나는 교환

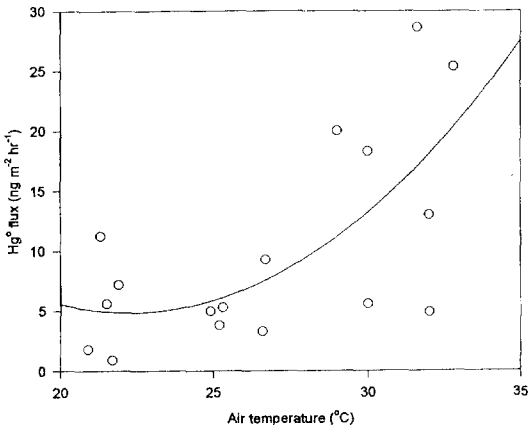


Fig. 4. Relationship between air temperature and measured fluxes of Hg₀ over the Walker Branch Watershed forest soils in Oak Ridge, Tennessee during May through November 1993: Flux=0.1824 exp (0.1366x); r=0.62, P<0.10, N=17.

현상의 방향을 결정짓는데 중요하다는 것을 확인하였다. 이들은 대기 중의 수은농도를 변수로 잡고, Norway spruce, red maple, yellow poplar, white oak 등과 같은 수목이 수은과 반응하는 정도를 고찰하였다. 이 들의 연구결과에 따르면, (1) 대기 중의 수은농도가 $0.5 \sim 1.5 \text{ ng m}^{-3}$ 로 유지 될 때, 이 들 수목은 수은을 대기 중으로 방출한 반면, (2) 수은농도가 $9 \sim 20 \text{ ng m}^{-3}$ 범위에서는 교환작용의 정체를 보여주었고, (3) 수은농도가 $50 \sim 70 \text{ ng m}^{-3}$ 일 때는 이들 수목이 수은의 침적대상으로 작용했다. 따라서 대기 중의 농도는 flux의 방향을 결정짓는 중요한 변수임이 확인되었다.

3. 결 론

수은의 대기환경순환 현상은 수은이 지닌 환경지화학적 이동성 및 화학적 안정성과 같은 특징 때문에, 중금속이면서도 일반적인 개스상 오염물질과 유사한 특이한 분포특성을 보여준다. 이에 덧붙여 온도의 상승이 수은의 환경이동성을 증대시킨다는 특징 때문에, 지속적인 지구기후의 변화현상 등과 맞물려, 수은의 대기환경순환이 갖는 중요성은 더욱 부각되고 있는 실정이다.

수은의 대기중 수치균형 (global atmospheric budget of Hg)에 대한 모델분석결과들에 따르면 지난 100년의 기간 동안 매년 약 $0.01 \text{ ng m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 의 규모로 대기권 중에 존재하는 수은의 양이 증가하여, 현 시점에서 수은의 농도가 과거 100년 전보다 약 3배나 증가하였음을 밝히고 있다 (Fitzgerald, 1995). 그리고 이런 농도를 지속적으로 유지시키기 위해 대기로 방출되는 수은의 양은 연간 단위로 약 6000에서 7500톤에 해당하는 것으로 산출되어졌다. 이렇게 방출되는 양의 약 50에서 75%는 인위적인 sources, 그리고 나머지 25에서 50%는 자연적인 sources에 의한 것으로 추정된다 (Mason *et al.*, 1994). 인위적 오염원들에 대한 source 추정 및 대책 등에 대한 많은 연구가 이루어진 반면, 그와 유사하게 중요한 자연적 sources들에 대한 연구는 아직도 비교적 부진한 상황에 놓여 있다. 주요한 자연적 방출원으로 해양, 호수, 화산, 토양, 식물 등을 들 수 있는데 (Lindqvist and Rodhe, 1985), 그 중에서도 해양환경은 매년 2000톤 정도의 수은을 방출하며 수량적으로 가장 중요한 방출원의 위치를 지키고 있다 (Fitzgerald, 1989). 그 외의 모든 자연적 방출원에서 발생되는 양이 약 1000톤에까지 육박하는 것으로 추정되지만, 이런 수치는 토양생태계에서의 방출현상에 대한 자료부족 등으로 그 추정 자체가 대단히 불확실 하다. 현재까지 발표

된 자료들에 의하면, 배경토양환경 (background terrestrial environment)으로부터 방출되는 수은의 총량 자체는 심각한 수준이 아니지만, 수은의 부존량이 높은 미국 서부지역과 같은 수은벨트지역 (mercuriferous belt zone)의 기여도는 대단할 것으로 추정된다. 비록 수량적으로 차지하는 위치는 낮지만, 배경토양환경을 중심으로 일어나는 지표면과의 교환현상은 지역적 규모로 진행되는 수은의 이동화 및 재분산 등의 주경로로 작용한다는 점에서 대단히 중요한 의미를 지닌다. 특히 국내학계에서는 제반 중금속에 대한 연구가 활성화된 반면, 수은의 환경지화학적 분야에 대한 연구가 대단히 취약하게 다루어지고 있다 (Kim and Kim, in press). 따라서 좁게는 한국, 넓게는 환태평양 지역에 대한 수은 database의 확장을 위해, 이 분야의 연구는 보다 시급하게 다루어져야 할 과제로 사료된다.

감사의 글

논문의 심사에 깊은 성의를 보여주신 두 분의 심사위원에게 깊은 감사를 보낸다. 대기수은분야에 일찍부터 관심을 갖고, 이 분야의 연구가 국내에서 명맥을 유지하도록 공헌 해오신 대기보전학회의 손동헌 전 회장님과 김민영 이사님에게 깊은 사의를 표하는 바이다. Contribution No.960302 for the Institute of Environmental Science, Sang Ji University.

참 고 문 헌

- 김민영, 강희곤, 박성배 (1987) 환경대기중 수은의 분포와 동태에 관한 연구 (I), 한국환경위생학회지, 13, 9-24.
- 김민영, 박상현, 박성배 (1989) 도시대기의 수은동태와 환경인자에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5, 11-21.
- Anderson I.C. and J.S. Levine (1987) Simultaneous field measurements of biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide. J. Geophys. Res. 92, 965-976.
- Brosset C.(1982) Total airborne Hg and its possible origin. Wat., Air, Soil Pollut. 17, 37-50.
- Fitzgerald W.F.(1989) *Atmospheric and oceanic cycling of mercury. Chapt. 57, Volume 10 of Chemical Oceanography Series*, Riley J.P. and Chester R. (eds.), Academic

- Press, pp.363-408.
- Fitzgerald W.F.(1995) Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET), *Water, Air and Soil Pollution* 80, 245-254.
- Fitzgerald W.F. and G.A. Gill (1979) Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1714-1720.
- Goldan P.D., W.C. Kuster, D.L. Albritton, and F.C. Fehsenfeld(1987) The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: three sites in the eastern United States revisited. *J. Atmos. Chem.* 5, 439-467.
- Hanson P.J., S.E. Lindberg, T.A. Tabberer J. G. Owens, and K.H. Kim (1995) Foliar exchange of mercury vapor: Evidence for a compensation point. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 373-382.
- Kim J.P. and W.F. Fitzgerald (1986) Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean, *Science* 231, 1131-1133.
- Kim K.H. and M.O. Andreae (1987) Carbon disulfide in seawater and the marine atmosphere over the North Atlantic. *J. of Geophys. Res.* 92,14, 733-14, 738.
- Kim K.-H. and M.O. Andreae (1992) Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environments. *Marine Chemistry* 40, 179-197.
- Kim K.H. and D.Y. Kim (1996) Heavy metal pollution in agricultural soils: Measurements in the proximity of abandoned mine land sites (AMLS). *Journal of Environ. Science and Health.* A31(4), 783-795
- Kim K.H. and M.Y. Kim (in press) Preliminary measurements of atmospheric mercury in mountainous regions of Korea. *Journal of Environ. Science and Health.*
- Kim K.H. and S.E. Lindberg (1994) High-precision measurements of mercury vapor in air: Design of a six-port-manifold mass flow controller system and evaluation of mass flow errors at atmospheric pressure. *Journal of Geophy. Res.* 99, 5379-5384.
- Kim K.H. and S.E. Lindberg (1995) Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils. *Water, Air and Soil Pollut.* 80, 1059-1068.
- 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.
- Kim K.H. and D.W. Song (submitted) The distribution and behavior of lead in urban and nonurban atmospheres of Won Ju city, Korea. *Water, Air and Soil Pollut.*
- Kim K.H., S.E. Lindberg, P.J. Hanson, T.P. Meyers, and J.G. Owens (1993) Application of micrometeorological methods to measurements of mercury emissions over contaminated soils, in *Heavy Metals in the Environment* (edited by Nriagu J.O. and Allan R.J.), CEP Limited Publishers, Edinburgh, UK, 1, 328-331.
- Kim K.H., J.H. Paul, M. Barnett, and S.E. Lindberg (in press) 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.
- Lindberg S.E. and R.C. Harris (1985) Mercury in rain and throughfall in a tropical rain forest. *Proceedings Fifth International Conference on Heavy Metals in the Environment*, CEP Consultants Ltd, Publishers, Edinburgh, UK, Vol. 1, 527-529.
- Lindberg S.E., K.H. Kim, and J. Munthe (1995a) The precise measurement of concentration gradients of mercury in air over soils: A review of past and recent measurements. *Water, Air and Soil Pollut.* 80, 383-392.
- Lindberg S.E., K.H. Kim, T.P. Meyers, and J.G. Owens (1995b) A micrometeorological gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. *Environ.*

- Science and Tech. 29(1), 126-135.
- Lindberg S.E., D.R. Jackson, J.W. Huckabee, S.A. Janzen, M.J. Levin, and J.R. Lund (1979) Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almaden Mercury Mine. *J. Environ. Qual.* 8, 572-578.
- Lindqvist O. and H. Rodhe (1985) Atmospheric Mercury-A review. *Tellus* 37B, 136-159.
- Mason R.P., W.F. Fitzgerald, and F.M. Morel (1994) *Geochimica Cosmochim. Acta* 58, 3191-3198.
- Meyers T.P., M.E. Hall, S.E. Lindberg, and K.H. Kim (in press) Use of the modified Bowen Ratio technique to measure fluxes of trace gases, *Atmos. Environ.*
- Schluter K., H.M. Seip, and J. Alstad (1995) Mercury translocation in and evaporation from soil. II. Evaporation of mercury from podzolized soil profiles treated with $HgCl_2$ and CH_3HgCl , *Journal of Soil Contamination*, 4, 269.
- Schroeder W.H. and R.A. Jackson (1984) An instrumental analytical technique for vapor-phase mercury species in air, *Chemosphere* 13, 1041-1051.
- Schroeder W.H., J. Munthe, and O. Lindqvist (1989) Cycling of Mercury Between Water, Air, and Soil Compartments of the Environment. *Water, Air, Soil Pollut.* 48, 337-347.
- Shurpali N.J., S.B. Verma, and R.J. Clement (1993) Seasonal distribution of methane flux in a Minnesota peatland measured by eddy correlation. *J. Geophys. Res.* 98, 20649-20655.
- Siegel S.M. and B.Z. Siegel (1988) Temperature determinations of plant-soil-air mercury relationship. *Water, Air, Soil Pollut.* 40, 443-448.
- Skogerboe R.K. and S.A. Wilson (1981) Reduction of ionic species by fulvic-acid, *Anal. Chem.* 53(2), 228-232.
- Vaituzis Z., J.D. Neslon, L.W. Wan, and R.R. Colwell (1975) Effects of mercuric chloride growth and morphology of selected stains of mercury-resistant bacteria, *Applied Microbiology* 29(2), 275-286.
- 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.