한국대기환경학회지 제 24 권 제 6 호
J. KOSAE Vol. 24, No. 6 (2008) pp. 693 ~ 703
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

대기 중 수은의 습식 침적 평가: 소양호를 중심으로

Estimation of Atmospheric Mercury Wet-deposition to Lake So-yang

안 명 찬 · 한 영 지*
강원대학교 자연과학대학 환경과학과

(2008년 9월 16일 접수, 2008년 12월 5일 채택)

Myung-Chan Ahn and Young-Ji Han*
Department of Environmental Science, College of Natural Science, Kangwon National University

(Received 16 September 2008, accepted 5 December 2008)

Abstract

The important source of the mercury in water-column is the influx of atmosphere mercury, via dry and wet deposition. In this study, wet deposition of mercury was estimated to be 14.56 $\mu g/m^2$ during 15 months at the Lake So-yang, which is a little higher than those observed in the several rural US Mercury Deposition Network (MDN) sites with similar precipitation depth. The mercury concentration in precipitation did not show a positive correlation with atmospheric RGM (reactive gaseous mercury) concentration, while maintaining good correlation with atmospheric $PM_{2.5}$ at Soyang Dam. This result suggests that the contribution of particulate Hg to the total Hg wet deposition should be more significant than that of RGM. In this study, both precipitation depth and precipitation type affected the amount of wet deposition and the concurrent mercury levels in precipitation. There was generally an inverse relationship between precipitation depth and Hg concentration in precipitation. Precipitation type was another factor that exerted controls on the Hg concentration in precipitation. As a result, the highest concentration of Hg was observed in snow, followed by in mixture (snow+rain) and in rain.

Key words : Mercury, Wet deposition, Precipitation type, RGM, $PM_{2.5}$

1. 서 론

수은은 높은 독성을 나타내는 중추 신경계 교란 물질로서 국제적으로 중요한 연구대상 오염물질이다. 수은에 대한 연구를 집중적으로 실시하고 있는 가장 큰 이유 중의 하나로 유기 수은의 형태인 메틸수은(MeHg)의 높은 독성을 지목할 수 있다. 이러한 메틸수은은 자연 상태에서 비교적 독성이 낮은 무기수은으로부터 생성되기 때문이다. 수은은 일반적으로 자연 및 인위적 오염원으로부터 무기수은의 형태로 대기 중으로 배출이 이루어진다. 일반 대기 중에 무

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

기수은은 수 ng/m^3 수준의 농도로 존재하는데, 이는 높은 인체 및 생태에 위해한 수준으로 볼 수는 없다. 그러나 대기 중 무기수은은 호수나 바다로 침적하여 수생태계 내에서 주로 황환원 박테리아에 의해 높은 독성의 메틸수은으로 변형이 이루어진다. 이는 먹이연쇄를 따라 높은 농도로 축적되므로 먹이사슬의 상위에 위치한 생물체에게 큰 위해를 가한다(Fleming *et al.*, 2006; U.S. EPA, 2001). 미국 및 캐나다에서 조사한 많은 수의 호수 내에서 기준치 이상의 메틸수은 농도가 어류에서 측정되었다. 이는 비단 수은의 배출원에 인접한 호수뿐만 아니라 상당히 멀리 떨어진 교외 및 배경지역에서도 빈번하게 관측되었다(Hammerschmidt *et al.*, 2006a; Mason and Sullivan, 1997). 이미 기존의 연구들에 의하여, 무기수은의 대기 침적을 통해 어류에 대한 메틸수은의 유입이 이루어진다는 사실이 널리 받아들여지고 있다. 미국과 캐나다가 현재 공동연구로 진행 중인 METAALICUS (Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States)는 대기 침적이 수생태계에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이를 위하여, 수은의 동위원소를 습식 침적의 형태로 호수 유역에 뿌려줌으로써 수은의 거동을 추적하였다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 호수의 특성에 따라 변이가 크지만 대기 침적의 변화량은 물고기 내 메틸수은의 농도 변화와 대체적으로 높은 상관성을 갖는다(Orihel *et al.*, 2007). 대기 침적은 건식 침적과 습식 침적으로 구분할 수 있는데, 일반적으로 수은의 경우 건식 침적에 비해서 특히 습식 침적이 큰 영향을 미치는 것으로 보고된다(Landis and Keeler, 2002b). Hammerschmidt and Fitzgerald (2006b)의 연구에서는 수은의 습식 침적량이 물고기 내 메틸수은 농도 변이의 2/3을 설명한다는 결과가 나타났다.

이러한 수은의 대기 침적은 대기 중 수은의 산화형태에 따라서 크게 달라진다. 대기 수은은 주로 세 가지 형태, 즉 가스상 금속수은(Hg^0, Gaseous elemental mercury, GEM), 가스상 활성 수은(Hg^{2+}, Reactive Gaseous Mercury: RGM), 그리고 입자상 수은(Hg(p), Hg^{2+}가 입자에 흡착되거나 염으로 존재하는 상태)으로 존재한다. 일반적으로 RGM과 Hg(p)는 높은 침적속도로 인해 배출원에서 배출된 이후 대기에서 빠르게 제거된다. 따라서 일반 대기 중의 농도는 전체 수은 농도의 5% 미만이다(Lynam and Keeler, 2005). 대기 중 농도의 측면에서는 Hg^{0}가 중요한 역할을 하지만, 대기 침적의 측면에서는 Hg^{0}에 비해 RGM 및 Hg(p)가 중요한 의미를 지닌다. 그러나 Hg^{0}는 긴 대기 체류시간(1/2~2년)으로 인해 장거리 이동이 가능하고, 일부는 대기 중에서 광화학 산화제에 의해 산화되어 2가 수은으로 변형된다(Hall, 1995). 따라서 배출원에서 멀리 떨어진 지역의 호수도 수은의 침적으로부터 자유로울 수 없고, 교외 및 배경지역에서도 높은 농도의 수은이 관측되는 이유이기도 하다(Hammerschmidt *et al.*, 2006a; Mason *et al.*, 1997). 최근의 연구에 의하면 기존 생태계에 저장된 '오래된 수은(old Hg)'에 비해, 대기에서 침적된 '새로운 수은(new Hg)'의 메틸화(methylation)가 더 빠르게 일어난다(Hintelmann *et al.*, 2002). 이러한 선행 연구에 따르면 수은의 대기 침적량을 감소시키는 것이 어류 내 메틸수은의 농도를 저감시키는 빠르고 효율적인 방법이라고 볼 수 있다.

본 연구는 우리나라 최대의 호수인 소양호를 대상으로 수은의 습식 침적량을 측정하고 그 특성을 평가하고자 하였다. 우리나라는 연평균 강수량이 약 1,400 mm로 수은을 비롯한 대기 오염물질의 습식 침적에 중요한 역할을 할 것으로 예측할 수 있다. 특히, 여름에 집중되는 강수의 특성으로 인해, 미국, 캐나다, 일본과 같은 곳의 습식 침적의 특성과 크게 다를 것으로 사료된다. 따라서 본 연구는 1) 강우 내 수은농도 및 습식 침적량의 계절적 특성, 2) 강우량과 수은 습식 침적량의 관계, 3) 수은 습식 침적과 기타 대기오염물질과의 상관관계 4) 강우형태에 따른 습식 침적 특성을 살펴보기 위해 계획하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취 및 분석

본 연구는 강원도 춘천시 소재의 소양호에 위치한 소양댐 위에서(2006년 8월~2007년 10월) 실시하였다. 소양호는 한국의 최대 인공호수로서 면적은 16.08 km^2, 저수량은 27억 ton이다. 소양호는 과거 많은 어류 양식업이 이루어졌으나 현재는 허가된 인근 주민들의 어업만이 소규모로 진행되고 있다. 본 연구에서는 소양댐 부근(39.9471N, 127.8133W)에 습식 침적기를 설치하여 매 강우별(event-based) 시료를 채취

하여 강우 내 총 수은에 대하여 분석을 실시하였다. 이를 위해 외부 오염을 차단하며 빗물을 채취할 수 있는 MIC-B 기기를 변형한 자동습식침적채취기(한국 ILS 제작)를 사용하였다. 이 기기는 센서가 장착되어 비가 오면 뚜껑이 열리고 비가 중단되면 5분 뒤에 닫히도록 운전함으로써 강우 전후의 건식 침적(dry deposition)을 방지하였다. 강우를 수집하는 용기는 유리 깔대기와 유리 vapor-lock, 테플론 커넥터와 커플링, PDFE병으로 구성하였다. 이때 vapor-lock은 수은이 침적한 이후에 대기 중으로 휘발하는 것을 방지한다. 또한 빗물 내에서의 0가 수은의 휘발을 억제하기 위해, 수집용기에는 0.08 M HCl 20 mL를 첨가하여 빗물의 수집됨과 동시에 강우 내 모든 수은을 증기압이 작은(즉, 휘발성이 작은) 2가 수은으로 고정시켰다.

수집한 강우는 외부공기에 의한 오염을 막기 위해 테플론 테이프로 밀봉하고 3중의 비닐 백에 보관하여 실험실로 이동하였다. 실험실에서는 시료 무게의 0.5%에 해당하는 BrCl을 첨가하여 수은의 테플론병 벽면 흡착을 방지한 후, (분석 전까지) 냉장고에 보관하였다. 시료의 분석은 시료 내 0가 수은을 형광광도법을 이용하여 정량하였다. 이를 위해 분석 직전에 $SnCl_2$를 첨가하여 시료 내 모든 수은을 0가 수은으로 환원시킨 후, 고순도 아르곤을 포기하여 휘발시킨 0가 수은을 금 트랩(gold-trap)에 1차적으로 흡착채취하였다. 흡착시킨 수은은 550°C에서 열 탈착시켜 CVAFS (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, Tekran 2600)를 이용하여 분석하였다(U.S. EPA, 2002).

본 연구에서는 습식 침적 측정 기간 동안 대기 중 가스상 수은의 농도도 동시에 측정하였다. 가스상 금속수은(Hg^0)의 경우 금트랩에 흡착시켜 채취하였다. 가스상 활성 수은(RGM)의 경우, 포화 KCl 용액으로 코팅한 디누더를 이용하여 흡착 채취 하였다. 흡착한 가스상 수은 종은 550°C 이상의 열을 가하여, 탈착시켜 CVAFS (Tekran 2537a)를 이용하여 분석하였다. 그러나 본 연구에서는 대기 중 입자상 수은에 대한 분석은 실시하지 않았다.

수은은 환경 내에 극히 미량으로 존재하기 때문에, 본 연구에서는 모든 실험기구에 EPA 1631E 산세척 방법을 적용하였다. 산세척은 1) 4 M HCl에서 65~75°C로 36시간 동안 중탕, 2) 1% HCl에 담가 60~70°C로 24시간을 보관, 3) 0.4% HCl에 담가 무균대에서 24시간 보관한다. 모든 과정을 마치면, 3차 증류수로 깨끗이 세척한 후 무균대에서 건조시킨다. 다음 3중의 비닐 백에 넣어, 사용 전까지 무균대에서 보관하였다. 각 산세척 단계 사이에는 3차 증류수를 이용하여 3차례 이상 충분히 세척하고 다음단계를 진행하였다(U.S. EPA, 2002).

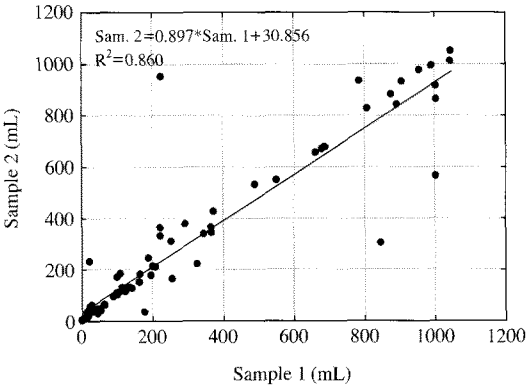

Fig. 1. Correlation in precipitation amounts between duplicated samples by precipitation sampler.

2.2 QA/QC

강우에 의한 수은의 습식 침적량 측정의 정밀성(precision)을 알아보기 위하여 모든 시료는 중복채취(duplicate)하였다. 중복 시료의 강우량에 대한 회귀식은 R^2가 86.0%, 3개의 시료를 제외하면 R^2가 97.4%로서 비교적 정확한 시료 채취를 보여 주었다(그림 1). 모든 자료 분석은 중복 시료의 부피가중평균을 이용하였으나, 오차가 크게 일어난 3개의 시료에 대해서는 기상청의 강우량 자료와 유사한 시료를 선택하여 자료 분석에 이용하였다. 분석 시에는 검량선의 R^2를 99.9% 이상으로 하였다. 검량선을 구한 직후 SRM (NIST, 1641d)을 이용하여 회수율을 알아보았으며, 5개의 시료마다 표준용액(standard solution)을 이용한 정밀성 및 회수율(OPR: ongoing precision and recovery)을 구하였다. 시료와 표준용액의 매질(matrix) 차이에서 오는 분석값의 변이를 알아보기 위하여, 분석한 시료와 표준 용액을 조합한 matrix spike (MS)와 matrix spike duplicate (MSD)를 만들어 기대농도와 비교하였다(matrix spike duplicate는

matrix spike분석의 정밀성을 알아보기 위한 중복시료이다). 각각의 회수율(recovery)과 상대백분율차이(RPD: relative percent difference)는 U.S. EPA (2001)에서 제시하는 값을 기준으로 분석하였다. 제시한 회수율과 상대백분율차이의 허용 한계치는 각각 SRM이 79~121%와 21%, MS가 71~125%와 24%, OPR이 77~123% (상대백분율차이)이다. 분석에 대한 본 연구의 QA/QC 결과는 표 1에 정리하였다. 또한 연구기간 동안 lab blank 9회, field blank 8회를 측정하여 실험 절차상의 오염 정도를 확인하였다. Field blank의 평균 농도는 0.25 ng/L로서 습식 침적 시료 농도의 2.3% 이하로 나타났다. Method detection limit (MDL)은 0.44 ng/L (field blank의 표준편차의 3배)로 계산되었다. Lab blank의 평균은 0.20 ng/L로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수은 습식 침적의 계절적 특성

2006년 8월부터 2007년 10월까지 약 13개월 동안 총 83개의 시료를 채취 및 분석하였다. 전체 기간 동안 강우 내 수은의 부피가중평균(VWM: volume weighted mean) 농도는 10.9 ng/L으로 나타났다. 수은의 총 습식 침적량을 강우량과 강우 내 수은의 농도를 곱하여 계산하면 전체 연구기간 동안 14.56 μg/m^{2}으로 나타났다(표 2). 수은의 습식 침적이 소양호 전체에서 일정하게 나타난다고 가정하면, 약 13개월 동안 습식 침적 기작에 의해 소양호로 유입한 총 수은의 양은 약 0.23 kg으로 추정할 수 있다. 연구기간 동안 측정된 강우량은 우리나라의 전형적인 여름철 집중호우 현상을 보였다. 그에 따라 여름철의 침적량이 총 침적량의 57.6%를 차지하였다. 또한 2007년의 가을의 경우 2006년 가을에 비해 일반적으로 강우량이 많은 반면 수은의 농도는 감소하는 관계를 나타냈다. 계절별로 살펴보면 강우 내 수은의 농도는 봄철에 가장 높은 값을 보였다(표 2). 가을철 강우 내 수은의 농도는 2006년도에 10.8 ng/L로써 2007년의 6.53 ng/L에 비해 약 60% 정도 높은 값을 보였다. 2006년 가을철에는 한 개의 눈 시료를 포함하였다. 이 눈 시료의 수은 농도(48.7 ng/L)가 비의 수은 농도(6.4 ng/L)에 비해 크게 높은 영향을 나타냈다. 강우 형태에 따른 습식 침적의 특성은 아래에 보다 자세하게 제시할 것이다.

강우에 의한 총 수은 침적량은 다음과 같이 세 수은 종의 침적량의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Flux} = W_{Hg^0} \cdot C_{a,Hg^0} \cdot P + W_{RGM} \cdot C_{a,RGM} \cdot P + W_{Hg(p)} \cdot C_{a,Hg(p)} \cdot P \quad (1)$$

여기서, W는 씻김 비율(scavenging ratio), C_a는 대기 중 농도, P는 강우량을 나타내며, W는 대기 중 농도에 대한 강우 내 농도의 비율(예를 들어, $W_{Hg^0} = C_{rain,Hg^0}/C_{air,Hg^0}$)을 나타낸다. 이 중 W_{Hg^0}는 W_{RGM} 및 $W_{Hg(p)}$에 비해 극히 미미하다(Xu *et al.*, 2000). 따라서, 식 1에서 첫 번째 항은 무시할 수 있다. 강우 내 수은의 농도 또는 수은의 습식 침적량에 중요한 영

Table 1. Summary of QA/QC for the analysis of total Hg in precipitation.

	RPD (%)		Recovery efficiency(%)		n
	Arithmetic mean	Range	Arithmetic mean	Range	
OPR	7.3	0.37~17.9	101.8	83.6~117.1	52
SRM	5.6	0.1~14.9	101.6	89.2~116.1	10
MS	6.5	0~21.3	103.3	83.8~123.8	25

Table 2. Seasonal variations of precipitation, volume weighted mean (VWM) Hg concentration, and Hg deposition flux.

	N*		Precipitation (mm)		Hg VWM conc. (ng/L)		Hg Deposition (μg/m^2)	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007
Spring		22		189.2		15.16		2.54
Summer	5	25	112.6	667.3	9.10	11.29	0.95	7.44
Fall	11	11	111.2	253.1	10.81	6.53	1.19	1.64
Winter	10		74.9		12.63		0.81	
Total	84		1408.8		10.94		14.56	

*indicates the sample number collected.

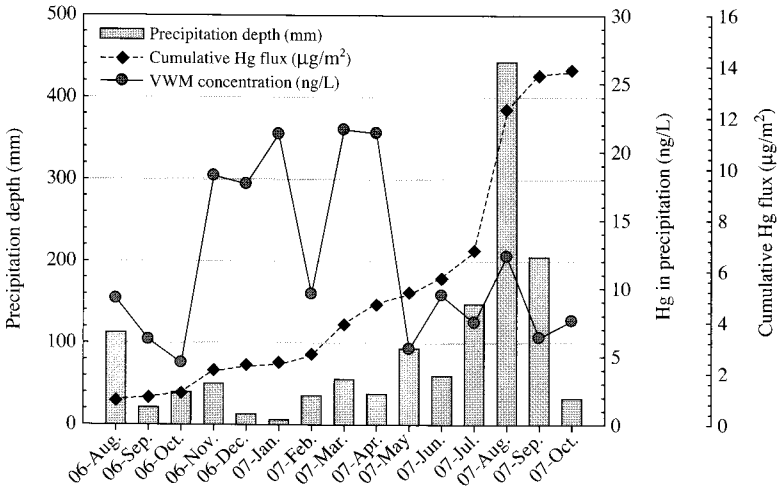

Fig. 2. Temporal variation in Hg wet deposition flux in relation to precipitation depth and total Hg concentration in precipitation.

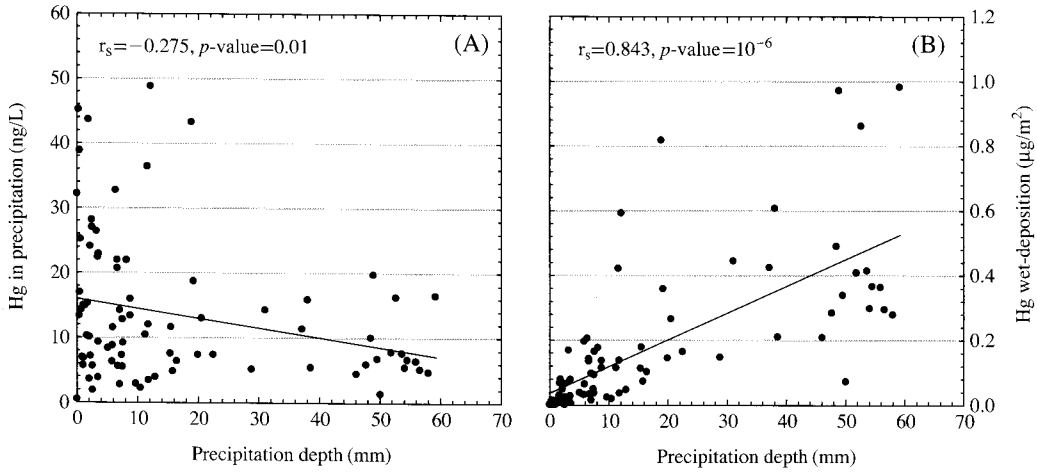

Fig. 3. Relationship of precipitation depth with total Hg concentration in precipitation (A, left) and with Hg wet deposition flux (B, right) during the study period.

향을 미치는 수은 종은 RGM과 Hg(p)라고 할 수 있다. 전체 기간 중 봄철의 강우 내 수은의 농도가 가장 높게 나타났으나, 본 연구에서 측정한 대기 중 RGM의 농도는 봄철에 특별한 증가 현상을 관측할 수 없었다. 대기 중 Hg(p)의 농도는 같은 기간 동안 지속적인 측정을 실시하지 못하여서 직접적으로 대기 중 Hg(p)의 농도와 강우 내 수은 농도를 비교할 수 없다. 그러나 소양호 부근의 경우 대기 중 RGM보다 Hg(p)의 농도가 강우 내 수은 농도를 좌우하는 것으로 추정된다. 즉, 봄철의 높은 강우 내 수은 농도는 황사의 영향에 의한 Hg(p)의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 07년 봄철(3~5월)에 발생한 황사는 총 11일이며, 본 연구의 봄철에 해당하는 18개의 시료 중 4개의 시료에 대해 황사가 포함되었다. 봄철 비황사 기간과 황사 기간의 수은 부피가중평균 농도는 각각 10.97 ng/L와 34.49 ng/L로서 상당한 차이를

Table 3. Comparison of Hg wet deposition with other studies.

Country	Site	Lat.	Lon.	Preci. (mm)	Conc. (ng/L)	Flux ($\mu g/m^2$)	Popul.* (head)	Popul. density* (head/km^2)
US[1)]	Seattle, WA	47.68	−122.26	975.89	7.10	6.86	594,210	2,665
	Michigan city, IN	41.63	−87.08	1334.8	9.29	11.49	32,900	648.1
	Centreville, AL	32.90	−87.24	1057.96	10.42	11.32	2,466	97.9
	Florida city, FL	25.39	−80.68	1758.27	13.46	23.13	7,843	940.6
Japan[2)]	Average of 10 sites			1638.1		13.71		
KOR	This study (2006.8~2007.10)	37.99	127.81	1392.39	10.91	14.56	259,132	225

*: Data were observed from the web-site of http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page.
1): Mercury Deposition Network homepage: http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn/
2): Sakata and Asakura (2007). Ten sites were well distributed in Japan.

보였다. Mann-Whitney U test의 결과, 황사 기간과 비황사 기간의 수은 습식 침적의 평균 농도 차이는 유의 수준 0.05에서 통계적으로 유의성을 나타냈다.

3. 2 습식 침적량과 강우량의 관계

기존의 연구에 의하면 대체적으로 강우 내 수은의 농도는 강우량과 반비례의 관계를 나타낸다. 강우의 초기에는 대기 중 수은의 상당 부분이 침적한다. 강우가 지속되면 대기 중 수은 농도가 감소함으로써 시간이 경과함에 따라 강우 내 수은의 농도에 희석이 이루어진다. 결과적으로 강우량과 강우 내 수은의 농도는 일반적으로 음의 상관관계를 보인다(Xu *et al.*, 2000; Poissant and Pilote, 1998; Lamborg *et al.*, 1995). 본 연구에서 강우 내 수은의 농도와 강우량 사이의 스피어만 상관계수가 −0.275로 통계적으로 유의한 음의 상관관계를 보였다(p-value=0.01, 그림 3A). 또한, 그림 3B에서 보듯이 강우량은 수은의 습식 침적량과 높은 상관관계를 보이며(R^2=0.495, r_s=0.845, p-value<0.0001), 회귀선의 Y-절편이 거의 0을 지난다. 따라서 소양댐에서 측정한 수은의 습식 침적량 변이의 약 50% 정도를 강우량에 의해 설명할 수 있다. 나머지 50%는 RGM과 Hg(p)의 대기 중 농도 변이에 의해 좌우되나, 강우 내 Hg^{2+}와 Hg(p)의 농도를 독립적으로 분석할 수 있는 방법이 존재하지 않으므로, 개별 수은 종이 전체 습식 침적량에 미치는 기여도를 정확히 측정하기는 불가능하다.

본 연구에서 측정한 수은 습식 침적량을 미국의 Mercury Deposition Network (MDN)에서 제공한 자료와 기존 논문 자료를 비교해보았다(표 3). 강우량과 침적량은 매우 밀접한 관계가 있기 때문에 지역 선정 시에는 유사한 강우량 수준을 보이는 곳을 선정하였다. 또한 사용한 자료는 본 연구와 같은 기간인 2006년 8월부터 2007년 10월까지의 자료를 사용하였다. Florida city의 경우 상당히 높은 침적량을 보여주었다(본 연구: 14.56 $\mu g/m^2$, Florida city: 23.13 $\mu g/m^2$, 본 연구의 약 159%). 플로리다 주는 대규모 제지공장을 비롯한 광범위한 수은의 대기 배출원이 많아서 이전부터 수은에 관한 집중적인 연구를 실시하고 있는 주 중의 하나이다. 본 연구 지점인 춘천시 소양댐은 주위에 중-대규모 대기 배출시설이 존재하지 않고 비교적 청정도시라 할 수 있지만, 상당히 높은 농도 및 침적량을 보여주고 있다. Florida city를 제외한 미국의 MDN 사이트에 비하여 소양댐에서 측정한 습식 침적량 및 강우 내 수은 농도가 높다. 소양댐의 강우량은 일본 10개 도시의 평균 강우량보다 현저히 낮음에도 불구하고 수은의 습식 침적량은 오히려 더 높은 값을 보여준다. 이는 수도권 및 중국으로부터의 중장거리 이동으로 인해 춘천으로 유입된 수은이 춘천시의 높은 수은 습식 침적량을 야기하는 것으로 사료된다.

3. 3 강우 내 수은 농도와 $PM_{2.5}$

수은의 습식 침적량에 영향을 주는 주된 화학종은 대기 중 RGM과 Hg(p)이다. 본 연구에서 측정한 대기 중 수은 농도의 95% 이상을 Hg^0가 차지하였다. Hg^0의 헨리상수를 이용하여 계산하면, 강우 내 Hg^0의 기대 농도는 0.006 ng/L에 해당한다. 이는 채취한 강우 내 수은 평균농도의 약 0.5%에 해당한다(대기

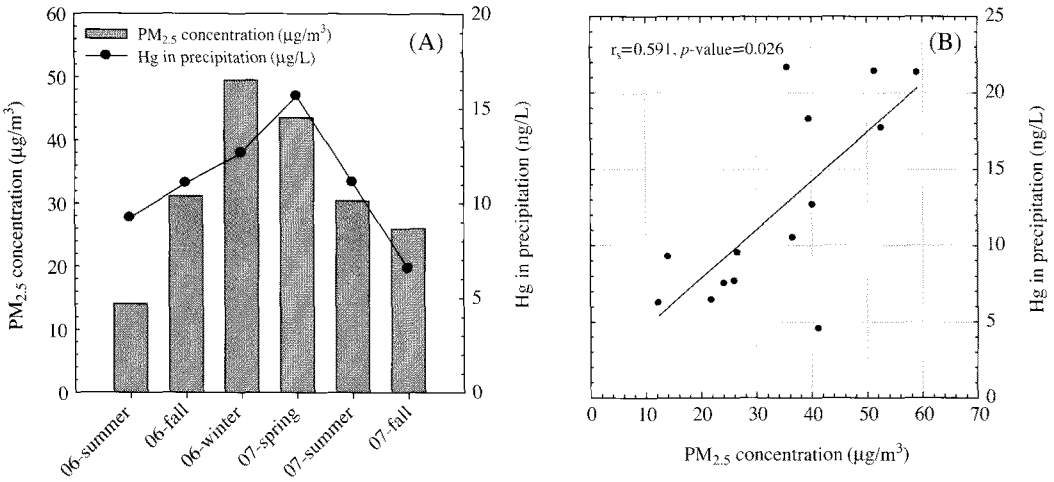

Fig. 4. Seasonal (A) and monthly (B) relationship between total Hg concentration in precipitation and $PM_{2.5}$ concentration in ambient air.

중 Hg^0의 산술평균 농도=1.98 ng/m^3, 춘천 평균 기온=25.3°C, Hg^0의 헨리 상수=3.03 (무단위)) (Sanemasa, 1975). 따라서 대기 중 수은의 습식 침적량은 대기 중 RGM과 Hg(p)가 대부분을 기여한다고 할 수 있다. 기존의 일부 연구에 의하면 추정한 습식 침적 속도를 통하여 Hg(p)에 비하여 RGM의 기여도가 더 크다고 가정하고 있다(Sakata and Asakura, 2007). 그러나 실제로 두 수은 종의 습식 침적량을 독립적으로 측정한 연구는 존재하지 않는다.

본 연구에서 측정한 대기 중 RGM의 농도와 강우 내 수은의 농도 사이에는 상관관계가 존재하지 않았다. Hg(p)가 강우 내 수은의 농도에 미치는 영향이 클 것이라고 사료되지만, 측정 자료가 없어서 대기 중 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 농도를 사용하여 상관관계를 파악해 보았다. 선행 연구에 의하면, 입자상 수은의 경우 조대 입자(>$PM_{2.5}$)보다 미세 입자(<$PM_{2.5}$)에 많이 분포하고 있다(60~100%가 $PM_{2.5}$ 크기에 분포) (Landis and Keeler, 2002b; Keeler *et al.*, 1995). 대기 중 $PM_{2.5}$는 강원도 춘천시의 강원대학교 건물 옥상에서 측정한 자료를 이용하였다. 이곳은 수은의 습식 침적 시료를 채취한 소양댐 지역과 약 10 km 떨어져 있다. $PM_{2.5}$와 강우 시료는 같은 날에 채취하지 않았기 때문에 일정 기간의 평균을 이용하여 경향성을 살펴보았다. 두 자료의 계절별 비교는 그림 4의 (A)에 나타냈다. $PM_{2.5}$의 경우, 대기 혼합고가 낮고 연소 활동이 증가하는 겨울철과 황사 현상이 나타나는 봄철에 높게 나타났다(이정순 등, 2007). 또한 강우 내 수은의 농도도 유사한 경향을 보였다. 대기 중 $PM_{2.5}$와 강우 내 수은 농도 사이의 높은 상관성은 월별 평균에서도 통계적으로 유의하게 나타났다(그림 4(B), Spearman 상관계수, r_s=0.591, p-value =0.026). 이는 대기 중 $PM_{2.5}$의 농도와 더불어 입자상 수은의 농도도 봄철 및 겨울철에 증가하고, 증가한 입자상 수은의 농도가 습식 침적량을 증가시키는 주요 원인이라고 고려된다. Sakata and Asakura (2007)에 의해 측정한 일본의 10개 지역에서의 입자상 수은 역시 겨울과 봄철인 12월에서 5월까지 그 농도가 높아지는 것을 알 수 있다(Sakata and Asakura, 2007). 따라서 $PM_{2.5}$ 농도와 강우 내 수은 농도의 높은 상관성을 볼 때, 춘천 지역의 경우 수은의 총 습식 침적량에 대한 입자상 수은의 기여도가 RGM에 비하여 더 중요하다고 간접적으로 판단할 수 있다.

습식 침적 시료와 같은 기간 동안 소양댐 위에서 측정한 대기 중 RGM의 평균 농도는 2.60±3.05 pg/m^{3}로서 미국의 시골 지역과 유사한 매우 낮은 농도를 나타내었다(Lynam and Keeler, 2005). 이는 RGM의 대기 체류 시간이 짧고, 뚜렷한 대기 배출원 인접 지역에 존재하느냐의 유무에 따라 농도가 영향을 받을

수 있느냐에 영향을 받는다(Landis *et al.*, 2002a). 춘천 지역에는 중-대규모 대기 배출원이 존재하지 않으므로, 우리나라의 대도시 지역 및 산단지역, 그리고 중국 및 일본으로부터의 장거리 이동에 의해 유입되는 수은의 역할이 중요할 것으로 판단된다. Hg(p)는 건식 침적 속도가 0.01~0.1 cm/s로서 RGM의 건식 침적 속도 0.06~5 cm/s보다 느리기 때문에 대기 중 체류시간이 더 길고 따라서 상대적으로 더 큰 장거리 이동성을 지니고 있다(Seigneur *et al.*, 2004). 그러므로 춘천시 대기 중 Hg(p)의 농도는 RGM에 비해 클 것으로 사료되며, 습식 침적량에도 더 큰 기여를 할 것으로 보인다. 실제 본 연구에서 측정한 한정된 갯수(n=14)의 Hg(p)의 농도는 22.6 pg/m^{3}으로, RGM의 평균 농도에 비하여 약 10배 가량 높은 수준이었다. 따라서 대도시의 수은 습식 침적량 특성과 다르게, 춘천시의 경우 RGM보다 장거리 이동성이 높은 Hg(p)의 기여도가 더 높은 것으로 추정된다. 그러나 더욱 정확한 평가를 위해서는 입자상 수은을 동시간대에 측정한 자료를 확보하여 비교하기 위한 연구를 하는 것이 향후 필요하다.

3. 4 강우 형태에 따른 습식 침적의 특성

우리나라의 경우 일 년 동안의 온도 차이가 뚜렷하여 강우의 형태를 눈, 비, 눈과 비가 혼합된 3가지의 형태로 분류할 수 있다. 강우의 형태에 따라 대기 중 오염물질의 washout 비율(구름 내 scavenging) 및 rainout 비율(구름 아래에서의 scavenging)이 종종 다르게 나타날 수 있다. 본 연구에서는 강우의 형태에 따라 수은의 습식 침적 특성을 살펴보았다. 대기 중 수은 농도의 계절적 변이에 의한 영향을 배제하기 위해 겨울철자료만을 비교대상으로 하였다. 대상기간은 첫눈이 내린 시기부터 마지막 눈이 내린 시기까지를 겨울철로 간주하였다(2007년 11월 15일~2007년 3월 13일). 눈 시료가 비 시료나 혼합물 시료에 비해 상당히 높은 평균 농도를 보였다(표 4, 그림 5). 혼합물을 제외한 눈과 비 두 그룹에 대한 Mann-Whitney U test에서 두 형태에 따른 강우 내 수은의 평균 농도 차이가 통계적으로 유의함을 알 수 있었다(p-value=0.021). 혼합물의 경우 눈과 비의 중간 수준을 보였다. 따라서 눈의 경우 비보다 강우량이 약 60% 높았음에도 불구하고 습식 침적량은 약 13배 높은 것으로 나타났다(표 4). 기존 연구에 의하면 비가 눈

Table 4. Summary of Hg wet deposition in each precipitation type at Soyang Dam.

	Snow	Rain	Mixture
Precipitation depth (mm)	32.21	19.97	55.33
VWM Hg concentration (ng/L)	31.79	4.45	8.41
Cumulative flux (μg/m^2)	0.97	0.07	0.23
No. of samples	9	4	3

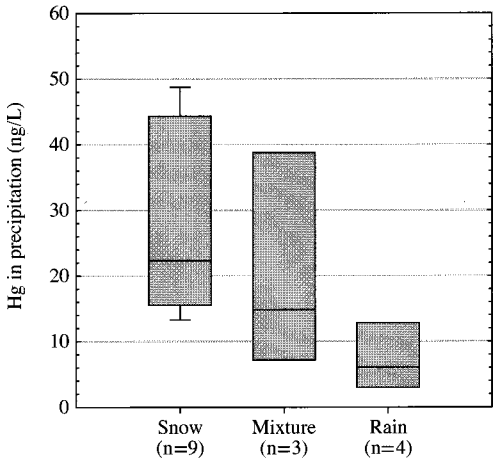

Fig. 5. Total Hg concentrations in each precipitation type.

보다 더 효율적으로 대기 중 수은을 침적시키는 결과를 보여주었다(Landis *et al.*, 2002a). 그러나 기존의 연구에 기재한 계절별 수은 농도(VWM)를 보면 본 연구와는 다르게 대부분 여름철의 수은 농도가 높게 나타났다. 그러나 본 연구에서는 겨울철만을 대상으로 눈과 비의 형태에 따른 농도 차이를 알아보았기 때문에, 환경적인 변수를 배제한 더욱 정확한 비교라 사료된다. 또한 눈보다 비 시료에서 더 높은 수은 농도가 관측된 기존의 연구에서는 본 연구와는 다르게 RGM의 대기 중 농도가 Hg(p)보다 큰 경우가 대부분이다(Sakata and Asakura, 2007). RGM의 경우 따뜻한 구름으로부터 형성된 강우 내로 녹아들어가는 과정이 차가운 구름으로부터 형성된 눈 내로 녹아들어가는 과정보다 효과적일 수 있다. 따라서 눈 시료의 수은 농도가 비 시료보다 더 낮을 수 있다(Lai *et al.*, 2007; Landis *et al.*, 2002a).

그러나 Hg(p)의 경우에는 강우 속으로 녹아 들어가는 과정이 아니라 강우에 의해 씻겨 내려가는 과

정이므로 그 결과가 달라질 수 있다. 본 연구에서 눈 시료가 더 높은 수은 농도를 함유하는 데에는 3가지 가능한 이유를 생각해 볼 수 있다. 첫 번째, 대기 중 눈의 체류시간이 길다는 점을 들 수 있다. 두 번째, 눈의 비표면적이 비의 비표면적보다 더 크기 때문이다. 눈의 비표면적은 실험적으로 구할 수 있는데 약 700 cm^2/g의 평균값을 갖는다(Kerbrat *et al.*, 2008). 비의 일반적인 강우 입경은 1~3 mm이며, 실험적으로 측정한 비의 지름 또한 1 mm 내외이다(Ebert *et al.*, 1997). 비는 보통 원통형으로 가정하므로 비중 1과 지름 1 mm로 가정했을 때 비의 비표면적은 약 60 cm^2/g이 나온다. 따라서 눈의 비표면적은 비에 비해 약 100배 정도 크다. 또한 눈의 결정 모양은 비와 다르게 다공성이므로 눈 결정 안으로 공기가 통과하면서 입자를 효율적으로 가두는 "여과 효과(filtering effect)"를 가져온다(Miller and Wang, 1991; Takahashi, 1963). 따라서 대기 중 수분이 많고 온도가 낮을수록 눈의 표면층은 여러 겹으로 코팅되어 오염물질을 효율적으로 가둔다(Douglas *et al.*, 2008). 이러한 현상은 특히 입자상 수은과 같은 미세입자(0.2~2 mm)의 침적 효율을 증가시킨다(Mitra *et al.*, 1990). 기존 연구에 의해 구름 아래 습식 침적(below-cloud scavenging)의 경우 눈이 비보다 입자의 제거에 5배 이상 효율적이라고 보고되어 있다(Sparmacher *et al.*, 1993). 따라서 본 연구에서 눈의 습식 침적 효율이 비의 효율보다 높은 까닭은, 입자상 수은이 가스상 산화수은(RGM)에 비하여 습식 침적에의 기여도가 높기 때문으로 볼 수 있다. 이는 가스상 산화수은(RGM)에 비해 대기 체류시간이 긴 입자상 수은이 외부에서부터 장거리 이동으로 인해 춘천시로 유입되었기 때문으로 사료된다. 장거리 이동으로 인한 수은의 유입이 주된 오염원일 때에는 주로 국지적 영향을 미치는 RGM보다 Hg^0와 Hg(p)의 기여도가 크고, 이는 기존의 연구와 다른 특성을 보이는 춘천시에 대한 수은 분포의 한 가지 특성이라고 할 수 있다.

4. 결 론

소양호 대기 중 수은의 습식 침적량을 2006년 8월부터 2007년 10월까지 측정하였다. 분석을 통해, 대기 중 수은의 습식 침적량과 특성을 조사하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 전체 연구기간 동안(13개월) 강우 내 수은의 부피가중평균 농도와 습식 침적량은 각각 10.9 ng/L과 14.6 $\mu g/m^2$으로, 유사한 강우량을 가진 미국의 MDN 사이트와 일본의 습식 침적량에 비해 상대적으로 높은 값을 보였다. 춘천시에 중-대규모 대기 오염물질 배출원이 존재하지 않음에도 불구하고 이렇게 높은 값을 나타내는 이유는 수도권 및 외국에서 유입되는 수은의 영향으로 사료된다.

2) 중장거리 이동에 의해 유입되는 수은의 대부분은 Hg^0과 Hg(p)이기 때문에, 소양댐에서의 습식 침적량에 주요 기여를 하는 수은종은 RGM이 아닌 Hg(p)로 판단된다. 이를 확인하기 위하여, 대기 중 RGM 농도와 강우 내 수은 농도의 상관관계를 조사하였다. 그 결과 유의한 상관관계가 존재하지 않았으나, 대기 중 $PM_{2.5}$의 농도와 강우 내 수은 농도 사이에는 유의한 상관관계(r_s=0.582)를 확인하였다. 이는 Hg(p)가 $PM_{2.5}$의 크기에서 높은 비율로 존재한다는 점을 감안할 때, 소양댐에서 일어나는 수은의 습식 침적에 Hg(p)가 주요한 영향을 미친다는 것을 간접적으로 시사한다.

3) 강우량은 수은의 습식 침적량 변이의 약 50% 정도를 설명하였고, 계절별로는 여름철의 습식 침적량이 가장 높았다(58%). 또한 강우량과 강우 내 수은 농도 사이에는 통계적으로 유의한 역상관관계가 존재하였다. 이는 강우가 지속하는 시간이 길수록 대기 중 수은이 소모되는 측면을 반영한다고 볼 수 있다.

4) 강우의 수은 습식 침적은 강우의 형태에 따라서 다른 특성을 보였다. 눈과 비 그리고 눈과 비의 혼합상태인 시료의 농도를 비교했을 경우, 눈>눈과 비의 혼합물>비의 순서로 구분이 이루어졌다. 이는 눈이 비보다 대기 중 체류시간이 길고, 비표면적이 크며 다공성 결정 모양을 갖기 때문에 입자상 물질의 제거 효율이 크기 때문으로 사료된다.

미국 및 캐나다에서 활발히 연구되고 있는 수은의 습식 침적량 특성과 우리나라의 습식 침적량 특성은 어느 정도 다른 양상을 보여주고 있다. 특히 이제까지의 연구와는 다르게 중소도시에 위치한 소양댐에서의 수은 침적은 RGM에 비해 Hg(p)의 기여도가 큰 것으로 추정되었고, 이는 대기 배출원 근처에서

매우 높게 나타나는 RGM에 비해 장거리 이동성이 더 큰 Hg(p)가 외부에서 유입되었기 때문으로 사료된다. 현재까지 수은의 습식 침적량에 각 수은 종의 정량적인 기여도를 정확히 파악한 연구는 존재하지 않는다. 그러나 수은의 습식 침적이 호수 내 메틸수은의 농도를 증가시키는 주요 기작임을 상기해 볼 때, 각 수은종이 습식 침적에 미치는 기여도를 정확히 파악하는 연구가 시급하다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2005-204-D00010) 및 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project) (2007-1200-0050-1)에 의해 지원된 연구이며 이에 감사드립니다. 또한 연구자는 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았으므로 감사드립니다.

참 고 문 헌

이정순, 김민영, 김기현, 홍성민, 손장호, 이수철(2007) 장기간 관측을 통한 황사 현상이 수은의 분포에 미치는 영향 고찰, 한국대기환경학회지, 23(2),169-182.

Douglas, T.A., M. Sturm, W.R. Simpson, J.D. Blum, L. Alvarez-Aviles, G.J. Keeler, D.K. Perovich, A. Biswas, and K. Johnson (2008) Influence of snow and ice crystal formation and accumulation on mercury deposition to the Arctic, Environ. Sci. & Tech., 42(5), 1542-1551.

Ebert, P., K. Baechmann, G. Frank, and J. Tschiersch (1997) The chemical content of raindrops as a function of drop radius, part III: a new method to measure the mean aerosol particle size of different inorganic species in the atmosphere, Atmos. Environ., 31(2), 247-251.

Fleming, E.J., E.E. Mack, P.G. Green, and D.C. Nelson (2006) Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-Inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium, Appl. Environ. Microbiol., 72(1), 457-464.

Hall, B. (1995) The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, Water, Air, Soil Pollution, 80, 301-315.

Hammerschmidt, C.R., W.F. Fitzgerald, C.H. Lamborg, P.H. Balcom, and C.M. Tseng (2006a) Biogeochemical cycling of methylmercury in Lake and Tundra watersheds of Arctic Alaska, Environ. Sci. & Tech., 40(4), 1204-1211.

Hammerschmidt, C.R. and W.F. Fitzgerald (2006b) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition, Environ. Sci. & Tech., 40(24), 7764-7770.

Hintelmann, H., R. Harris, A. Heyes, J.P. Hurley, C.A. Kelly, D.P. Krabbenhoft, S. Lindberg, J.W.M. Rudd, K.J. Scott, and V.L. St.louis (2002) Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study, Environ. Sci. & Tech., 36(23), 5034-5040.

Keeler, G., G. Glinsorn, and N. Pirrone (1995) Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources, Water, Air and Soil Pollution, 80, 159-168.

Kerbrat, M., B. Pinzer, T. Huthwelker, H.W. Gaggeler, M. Ammann, and M. Schneebeli (2008) Measuring the specific surface area of snow with X-ray tomography and gas adsorption: comparison and implications for surface smoothness, Atmos. Chem. Phys., 8, 1261-1275.

Lai, S.O., T.H. Holsen, Y.S. Han, P.P. Hopke, S.M. Yi, P. Blanchard, J.J. Pagano, and M. Milligan (2007) Estimation of mercury loadings to Lake Ontario: Result from the Lake Ontario atmospheric deposition study (LOADS), Atmos. Environ., 41, 8205-8218.

Lamborg, C.H., W.F. Fitzgerald, G.M. Vandal, and K.R. Rolfhus (1995) Atmospheric mercury in northern wisconsin: source and species, Water, Air and Soil Pollution, 80, 189-198.

Landis, M.S., A.F. Vette, and G.J. Keeler (2002a) Atmospheric mercury in the Lake Michigan Basin: Influence of the Chicago/Gary urban area, Environ. Sci. & Tech., 36, 4508-4517.

Landis, M.S. and G.J. Keeler (2002b) Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study, Environ. Sci. & Tech., 36, 4518-4524.

Lynam, M.M. and G.J. Keeler (2005) Automated speciated mercury measurements in Michigan, Environ. Sci. & Tech., 39, 9253-9262.

Mason, R.P. and K.A. Sullivan (1997) Mercury in Lake Michi-

gan, Environ. Sci. & Tech., 31, 942-947.

Mitra, S.K., U. Barth, and H.R. Pruppacher (1990) A laboratory study of the efficiency with which aerosol particles are scavenged by snow flakes, Atmos. Environ., 24A, 1247-1254.

Miller, N.L. and P.K. Wang (1991) A theoretical determination of the collection rates of aerosol particles by falling ice crystal plates and columns, Atmos. Environ., 25A, 2593.

Orihel, D.M., M.J. Paterson, R.A. Bodaly, and H. Hintelmann (2007) Experimental evidence of a linear relationship between inorganic mercury loading and methylmercury accumulation by aquatic biota, Environ. Sci. & Tech., 41, 4952-4958.

Poissant, L. and M. Pilote (1998) Mercury concentrations in single event precipitation in southern Quebec, The Science Of the Total Environment, 213, 65-72.

Sakata, M. and K. Asakura (2007) Estimating contribution of precipitation scavenging of atmospheric particulate mercury to mercury wet deposition in Japan, Atmos. Environ., 41, 1669-1680.

Sanemasa, I. (1975) The solubility of elemental mercury vapor in water, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 48(6), 1795-1798.

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, 555-569.

Sparmacher, H., K. Fulber, and H. Bonka (1993) Below-cloud scavenging of aerosol particles; Particle-bound radionuclides? Experimental, Atmos. Environ., 27A, 605-618.

Takahashi, T. (1963) Chemical composition of snow in relation to their crystal shapes, J. Met. Soc. Jpn., 41, 327-336.

U.S. EPA (2001) Mercury Update: Impact in Fish Advisories. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 4305. EPA-823-F-01-011.

U.S. EPA (2002) 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.

Xu, X., X. Yang, D.R. Miller, J.J. Helble, and R.J. Carley (2000) A regional scale modeling study of atmospheric transport and transformation of mercury. II. Simulation results for the northeast United States, Atmos. Environ., 34, 4945-4955.