

## 초정밀 순간자동측정기를 이용한 대기 중 수은의 농도구배 결정과 신뢰도 검증

김기현 · 김민영\*

상지대학교 환경과학기술연구소, \*서울시 보건환경연구원

### Determination of Mercury Concentrations and Its Gradients Using Ultra-Precision On-Line Automatic Analyzer and Its Methodological Validity

Ki-Hyun Kim and Min-Young Kim\*

*Institute of Environmental Science & Technology, Sang Ji University*

*\*Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment*

Measurements of Hg concentration gradient data are important for the direct application of micrometeorological methods for the quantification of its exchange rates. Previous studies of Kim and Lindberg indicated that gradient data be determined as a result of multiple replicate analyses to gain confidentiality from small gradient values relative to large concentration data. However, employing two independent ultra-precision on-line Hg analysis system, we conducted analysis of Hg concentrations (and its gradient data) as single analysis for each of the two levels selected above soil surfaces. By comparing so-called percent gradient values (concentration gradient/concentration fraction) with the variabilities of our system (precision estimated based on sampling/analysis variability), we were able to derive conclusion that most of the gradient data determined using our instrumental system are reliable enough but that great care should be taken for such applications.

key words : mercury, soil-air exchange, cycling, emission, dry deposition, on-line automatic.

#### 1. 서 론

환경문제에 대한 일반 시민의 의식변화와 함께, 지구의 모든 환경생태계에 존재하는 중금속들에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 동식물 및 인체에 유해한 것으로 알려진 수은은 물 속에서는 주로 +2의 산화도로 안정된 상태로 발견되는 반면, 대기 중에서는 그 대부분 (~98%)이 여타 중금속 (대부분이 입자상의 형태로 존재 함)과 달리, 가스 상의 형태를 취하며 산화도가 0인 원소성 수은으로 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>1</sup>. 화학적으로 안정된 수은이 대기 중에 오랜 시간 체류하고 (약 1년여 기간), 장거리로 이동될 수 있다는 점, 그리고 쓰레기 소각장과 같은 유해시설물로부터 대량으로 배출이 된다는 점과 같은 이유들로 인해, 원소성

수은의 환경지화학적 거동을 설명하기 위한 노력이 많은 과학자들에 의해 지속되었다. 특히 이러한 연구분야의 하나로 주목되는 수은의 배출 또는 건조침적과 같은 양쪽 방향의 교환작용에 대한 연구는 수은의 지구환경 순환작용을 규명하기 위한 중요한 단서로 활용이 될 수 있다는 점에서 최근 외국 학계에서 많은 주목을 받고 있는 분야라고 할 수 있다<sup>2</sup>.

교환작용의 모체라 할 수 있는 토양에서 대기 중으로 수은이 배출되는 현상 또는 대기 중에서 토양으로 수은이 침적되는 현상을 정확하게 이해하기 위해서는 단순히 수은의 농도를 측정하는 것만으로는 부족하다. 이런 문제를 해결하기 위해 flux chamber법의 활용이 강조되었지만<sup>3,4</sup> 실제 적용에 있어 이러한 방식은 국부적인 환경에 변질을

초래할 수 있다는 문제점이 제기된 바 있다. 그 대신 미기상학적 기법의 우월성이 많은 과학자들에 의해 강조되고 있다<sup>5</sup>. 이를 적용하기 위해서는 일정 고도상에서 수은의 농도구배가 어떤 형태로 설정되는가를 이해하는 것이 중요하다. 예를 들어, 배출의 조건은 하층고도에서 상층고도보다 높은 양의 농도가 유지될 때 가능하고, 그 반대일 경우 침적의 조건이 형성되는 것을 의미한다. 이와 같이 농도구배의 부호로부터 교환작용의 방향을 파악하는 것도 중요하지만, 농도구배의 크기를 정량적으로 계측하는 작업은 물질수지의 균형을 파악하기 위한 전제조건으로 작용한다. 실제로 농도구배 자료는 (미기상학적인 기법 등을 동원해서 구한) 교환계수(transfer coefficient)와 연계하여, 단위시간당 단위면적에서 발생하는 교환율(flux 또는 exchange rate)을 정량화하는 데 사용된다<sup>5-8</sup>.

과거에 수은의 농도구배 및 교환율을 측정하기 위한 연구들은 대개 토양상층부의 대기에 두 개의 고도를 선정하고, 각 고도를 대표하는 단일시료를 채취하여, 이들 시료의 농도차이로부터 농도구배를 결정하는 방식에 주로 의존하여 왔다. 그런데 Kim and Lindberg<sup>1</sup>는 측정기기가 지닌 오차한계와 실제 대기 중에서 나타나는 미세한 크기의 농도구배를 감안할 때, 이와 같은 접근방식에는 많은 한계점이 있다는 것을 지적하였다. 이러한 문제를 극복하기 위해서, Kim and Lindberg는 (1) 각각의 고도에 최소 6 개의 동일시료를 채취하여 분석하고, (2) 각 고도에서 구한 평균농도의 차이로 양고도 사이에 형성되는 농도구배를 계산하고, (3) 이들 자료에 t-test와 같은 통계적인 기법을 적용하여 그러한 차이가 통계적으로 얼마만큼 의미가 있는가를 검정하였다.

본 연구진은 현재 수은의 농도 및 구배를 측정하고, 그를 바탕으로 미기상학적인 기법과 연계하여 신뢰할 수 있는 수은의 교환율을 산출할 수 있는 분석방식을 개발 중이다. 본 연구진이 개발중인 방식은 Kim and Lindberg<sup>1</sup>가 제안한 다수 시료의 동시측정방식 대신 과거의 단일시료측정을 통한 분석방식에 의존하였지만, 기기가 지닌 계측 정밀도의 극대화를 통해 과거 연구에서 발견된 여러 가지 문제점을 극복하고자 하였다. 이러한 노력의

일환으로 본 연구진은 이미 국내에서 최초로 1997년 9월중 총 11일 동안 연속적으로 수은의 농도구배를 측정하였고, 이를 주요환경인자들과의 관계에 결부하여 수은의 환경지화학적 거동을 해석한 연구결과를 발표한 바 있다<sup>9</sup>. 본문에서는 본 연구진이 개발중인 측정방식의 신뢰성을 검정받기 위해 여러 가지 관점에서 비교검정을 실시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험개요

본 연구에서는 정밀한 농도구배를 측정하기 위해, 일본의 Nippon Instrument Co. (NIC)가 제작한 순간자동측정기 Mercury Analyzer, AM-2 모델 2대를 동시에 이용하여 두 개의 고도점인 20과 200 cm에서 실시간 동시측정을 실시하였다. 농도구배의 측정은 서울시 서초구 양재동에 소재한 서울시 보건환경연구원 건물의 청사 뜰 앞에서 97년 9월말(9/19-29일) 매 한시간 단위간격으로 24시간 연속으로 실시하였다. 그리고 측정과 관련된 실험변수의 확인을 위해 추가적인 실험이 98년 6월 동안 진행되었다. 본문에서는 두 기간대에 구한 실험자료를 중심으로 수은의 농도구배를 정량하는 방식을 검정하고 그와 관련된 사항들에 대하여 논하였다.

### 2.2. 채취 및 분석

본 연구에 사용된 NIC의 AM-2 모델은 시료의 채취와 분석이 동일한 기기 내에서 거의 동시간대에 이루어질 수 있도록 제작되었다. 우선 시료의 채취는 정밀하게 유량을 조절하는 유량조절계(mass flow controller: MFC)를 통해 대기 중의 수은이 (금을 도금한) 흡착관에 흡착되는 방식으로 이루어졌다. 시료의 분석은 다음과 같은 순서로 진행되었다. (1) 흡착기에 흡착된 수은은 기기 내에 자체적으로 내장된 열탈착기를 이용하여 약 400°C에서 탈착을 유도하고, (2) 열탈착이 된 수은은 건조공기를 이용한 carrier gas에 의해 검출기로 진입하고, (3) 253.7 nm의 파장에서 비분산형 이중빔식

(nondispersive double beam) 비플레임형 원자흡광 분석기에 의해 수은의 농도가 결정되었다. 참고로 AM-2의 시료채취간격은 100-1,000 ml/min 내외로 그리고 측정간격은 1-999 분으로 자유로운 조절이 가능하다.

### 2.3. 분석과 관련한 실험변수

시료가 함유된 매트릭스의 종류를 불문하고, 측정 또는 분석의 정밀도를 가장 투명하게 설명할 수 있는 실험변수로 정확도(accuracy)와 정밀도(precision)를 들 수 있다. 우선 NBS standard 1632a, 1568, 1575 등을 이용하여 정확도를 분석한 결과 5% (세가지 표준물질의 평균) 내외의 절대적인 정밀도가 유지되는 것으로 나타났다. 검출기가 지닌 상대적인 정밀도를 측정하기 위해서는 다음 두 가지의 실험방식이 이용되었다. 1차적으로 분석방식과 관련된 상대적인 오차를 측정하기 위해, 증기상태의 표준시료를 1, 2, 3ng대의 농도로 각각 5회씩 기기에 직접 주입하여 분석하였다. 5회씩 반복분석하여 구한 결과로 정밀도를 분석한 결과 (상대 표준 오차 (RSE=SE\*100/Mean), 농도구배의 측정에 사용된 2대의 AM-2 기기는 평균 0.64%(범위: 0.29-1.27%)와 0.35%(범위: 0.08-0.64%)의 오차가 확인되었다. 그리고 분석기가 지닌 시료의 절대적인 검출한계는 약 1 pg으로 나타났다. 실제 작업 시에는 공기의 채취량 등을 감안하여, 기기는 0.05 ng/m<sup>3</sup> 이상의 검출한계로 작동이 유지되었다.

## 3. 결과 및 토론

본 분석시스템을 가동하여 최초로 농도 및 농도구배의 측정을 실시한 97년 9월 기간 중 두 개의 고도 20과 200 cm에서 각각 매시간당 측정을 통해 구한 236 개의 수은농도는 20cm에서 5.30±1.88 ng/m<sup>3</sup> (범위: 3.15-14.38)과 200cm에서 4.06±1.69 ng/m<sup>3</sup> (범위: 2.07-15.10, N=236)으로 나타났다. 단 33 ng/m<sup>3</sup>의 극단적인 고농도를 보인 9/29일 01시 자료는 자료의 비교분석과정에서 생략하였다. Fig. 1은 하층에서 측정된 농도와 상층에서 측정된 농도자료를

비교·분석하였다. Fig. 1의 결과는 상층부의 농도가 하층부 농도의 약 78%를 일정하게 유지하고 있다는 것을 보여 주고 있다. 따라서 이러한 결과는 연구대상지역의 경우, 하층부가 구조적으로 높은 농도를 유지하므로, 전체적으로 배출이 압도적이란 것을 시사하고 있다. 실제로 전체자료를 하-상층간의 농도차이에 따른 부호를 기준으로 방향을 구분하면, 236회의 측정중 단 5회를 제외한 231회의 측정자료 (전체의 ~98%)가 배출로 판명되었다. 배출시에 농도구배는 0.13-4.77 ng/m<sup>3</sup>로, 반면 건조침적시에는 농도구배가 -3.17~-0.18로 나타났다.

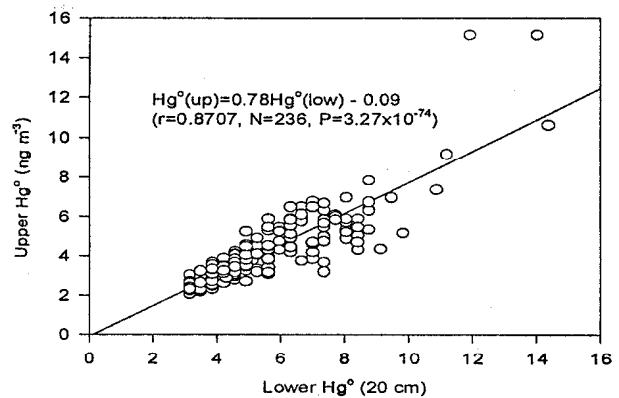


Fig. 1. Comparison of Hg concentration determined at two heights of 20 and 200 cm at Yang-Jae, Seoul during Sept. 1997 (N=236).

실제의 측정자료에서 보다시피 4-5 ng/m<sup>3</sup>의 평균농도를 갖는 수은의 측정자료로부터 과연 최소 0.1 ng/m<sup>3</sup>대 정도로 작은 크기의 농도구배가 얼마만큼 의미를 갖는가를 파악하는 것은 이러한 연구의 신뢰성을 확보하기 위해 중요할 것으로 보인다. 농도구배의 신뢰성을 확보하기 위한 한 가지 방식으로 매 측정시 두 높이 사이에서 발견되는 농도구배가 농도의 크기에 얼마만큼 기여하는가의 정도를 파악하고 이를 측정과 관련된 오차의 크기와 비교를 하는 것이 가능하다. 이미 김과 김<sup>9</sup>에서 제시한 바와 같이, 농도구배의 %값 (percent gradient, PG)은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$PG = \left\{ \left| \frac{\Delta C_{Hg_0}}{C_{Hg_0}(20cm)} \right| \right\} \times 100$$

본 연구에서 측정된 자료들을 이용하여 PG를 계산하면, 평균과 표준편차는  $23.8 \pm 11\%$  (범위: 2.6-57%, N=236)로 나타난다. PG값의 분포경향을 나타낸 Fig. 2의 결과를 보면, 대체로 한 쪽에 치우치지 않고 고른 분포상태를 취하고 있다.

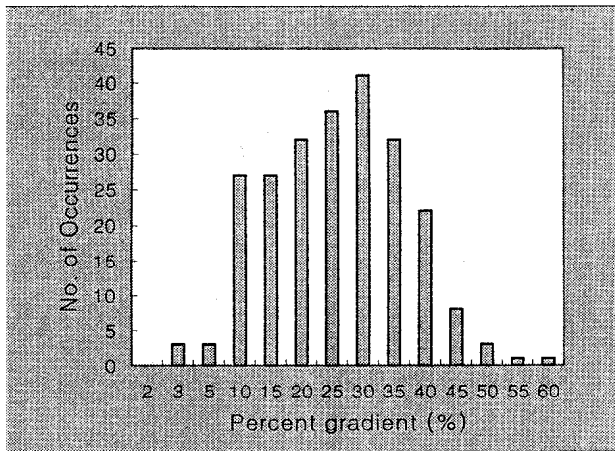


Fig. 2. A plot of frequency distribution of percent gradient (gradient\*100/concentration in lower level) using Hg concentration data determined during Sept. 1997.

실험의 절대적인 오차가 유사한 농도대에서 일정하게 또는 일정한 범위 이내로 유지가 된다고 가정하면, 농도에 비해 상대적으로 작게 나타나는 농도구배의 변이 (“농도구배/농도” 비율의 크기)가 실험의 상대적인 오차 (농도값 자체의 변이성)보다 큰 것인지 아니면 작은 것인지를 비교함으로써, 산출된 농도구배의 신뢰성을 간접적으로 검정할 수 있다. 따라서 위의 계산결과처럼 PG로 나타낸 농도구배대 농도의 분율이 대략 2.6% 이상의 값을 취한다면, 농도구배를 측정하는데 사용된 기기들의 정밀도가 2.6% 이내로 유지될 때 본 연구에서 관측된 농도구배 값들에 대한 의미를 부여할 수 있을 것이다.

위의 실험관련 섹션에서 가스상 표준시료를 이용하여 반복분석한 결과를 이용하여 분석에 관련된 상대정밀도를 산출한 결과 오차가 대략 1%보다 훨씬 낮은 것을 확인하였다. 그러나 이러한 오차는 (단순히 표준시료를 반복분석함으로써) 분석자체

가 지닌 오차를 감안하였지만 시료의 채취와 관련된 오차의 소지를 배제한 조건에서 산출한 결과이므로, 이를 기준으로 정밀도의 우월성을 비교하기는 곤란하다. 본 연구진이 사용하는 채취/분석시스템으로부터 실질적으로 채취와 분석으로부터 발생하는 모든 오차를 동시에 분석하려면, 동일한 두대의 기기를 동일 높이에 설치하고 동일한 대기시료를 분석하여, 그 결과를 기준으로 오차를 판단하는 것이 가능하다. 이러한 전제조건을 충족하기 위해, 두 개의 측정시스템을 이용하여 20cm 높이로부터 동일대기시료를 한 시간 단위간격으로 총 48시간동안 연속적으로 채취/분석하는 실험을 98/6/20-21에 실시하였다. 48시간 동안 두 개의 기기로부터 각각 45 개씩의 시간농도가 측정되었는데, 시스템 1은 평균 및 표준편차가  $3.18 \pm 1.01$  (범위: 1.78-5.67)로 2는  $3.17 \pm 1.00 \text{ ng/m}^3$  (1.82-5.45)로 나타났다. Fig. 3에는 48시간 동안 20 cm 높이에서 일어난 농도의 변화를 보여주는데, 그 결과는 약간 특이하지만 대체로 야간대에 높은 농도가 발생하였다는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4에는 그 자료들의 발생빈도를 기기별로 구분하였는데, 대체로 97년 9월의 농도구배 측정시보다는 낮은 농도가 유지되었다는 것을 알 수 있다. (대략 2.5-3  $\text{ng/m}^3$ 에서 가장 빈번하게 수은의 발생이 목격 됨.) 참고로 Fig. 5에는 두 기기간의 상관분석결과가 제시

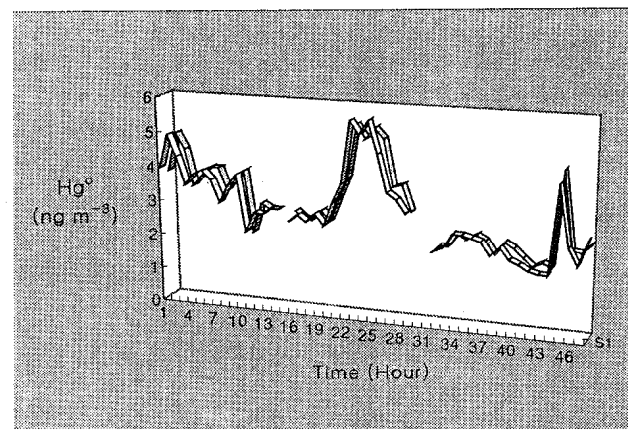


Fig. 3. Comparison of Hg concentration changes as function of time for 48 hr periods. Hourly Hg data were measured using two independent analysis system during June 1998.

되어 있다. 두 기기간의 기울기는 0.98로 시스템 1이 2보다 약 2%정도 높은 농도가 나오는 것을 시사하고 있다. 실제 45 회 동안 양쪽 측정기기로 측정 한 자료로부터 상대정밀도의 지표로 사용할 수 있는 상대표준오차를 계산하면, 평균과 분산이  $2.15 \pm 1.52\%$  (범위: 0-4.95, N=45)로 나타난다. 평균 채취 및 분석을 동시에 고려하였을 때의 상대정밀도가 2.15% 내외로 유지될 수 있다는 점을 감안하면, 본 분석기기가 측정한 농도구배에 신뢰를 부여하는 것에 아무런 무리가 없을 것으로 사료된다.

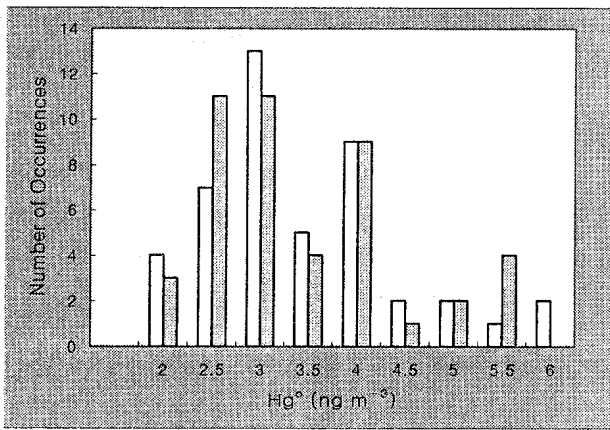


Fig. 4. A plot of frequency distribution of Hg concentration measured for 48 hr periods during June 1998.

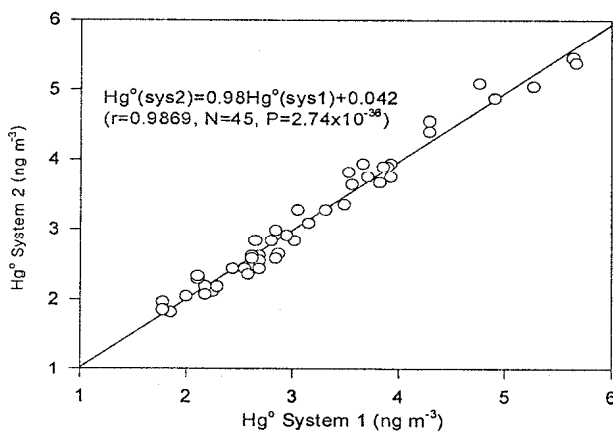


Fig. 5. Comparison of Hg concentration determined simultaneously using two independent systems at same heights of 20 cm at Yang-jae, Seoul during June 1997.

#### 4. 결론

동일한 두 개의 기기로부터 두 높이간에 존재하는 오염물질의 미세한 농도구배를 측정하는 것은 실험의 오차와 관련된 신뢰도에 의해 크게 제한을 받을 수 있다. 과거의 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 수단으로, 다수의 동일시료(multiple replicates)를 채취하여 분석하고 통계적인 검정을 실시하는 것이 하나의 대안으로 제시된 바 있다. 본 연구에서는 가장 최근에 개발이 이루어진 순간 자동농도측정기를 이용하여 대기 중에 존재하는 (오염물질 중 가장 정밀한 분석이 가능한 성분중의 하나로 알려진) 수은의 농도와 농도구배를 각각의 높이에서 구한 단일 고도별 분석자료를 이용하여 결정하였다. 각 높이를 대표하는 단일 농도자료로부터 이러한 문제점을 검증하기 위한 수단으로, 측정자료를 분석화학적 변수들과 비교하고 농도구배의 측정이 갖는 실질적인 한계성을 간접적으로 변별해 보았다. 본 실험의 결과 이러한 전제조건을 만족하기 위해서는 분석기기의 정밀도가 상당한 수준으로 유지되어야 하고, 자료의 신뢰도를 확보하기 위해서는 여러 가지 검정이 수반되어야 한다는 사실을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구에 소요된 경비의 일부는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 지원으로 소요되었음을 밝힌다. Contribution No. 98-0701 for the Institute of Environmental Science, Sang Ji University.

#### 참고문헌

1. K. H. Kim, and S. E. Lindberg, *J. Geophysics Research*, **1994**, 99, 5379-5384.
2. K. H. Kim, S. E. Lindberg, and T. P. Meyers, **1997**, Chapter 7. Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. In *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 34, H. Siegel ed., Marcel Dekker Inc, New York, pp 185-212.
3. K. H. Kim, and S. E. Lindberg, *Water, Air and*

- Soil Pollution*, **1995**, 80, 1059-1068.
4. Z. F. Xiao, J. Munthe, W. H. Schroeder, and O. Lindqvist, **1991**, 43B, 267-279.
  5. K. H. Kim, S. E. Lindberg, and T. P. Meyers, *Atmospheric Environment*, **1995**, 29, 267-282.
  6. S. E. Lindberg, K. H. Kim, T. P. Meyers, and J. G. Owens, *Env. Sci. & Tech*, **1995**, 29, 126-135.
  7. S. E. Lindberg, P. J. Hanson, T. P. Meyers, and K. H. Kim, *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 895-908.
  8. T. P. Meyers, M. Hall, S. E. Lindberg, and K. H. Kim, *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3321-3329.
  9. 김기현, 김민영, 한국대기보전학회지(투고중).