

안동호에서의 수은의 물질수지 연구

박유미¹ · 박진주¹ · 이민도² · 허인애³ · 유석민¹ · 김은희⁴ · 석광설¹ · 김영희^{1,†}
¹국립환경과학원 화학물질연구과, ²대기환경연구과, ³물환경공학연구과, ⁴환경운동연합 시민환경연구소

A Study on the Mass Balance of Mercury in Lake An-dong

Yu-Mi Park¹, Jin-Ju Park¹, Min-Do Lee², In-Ah Huh³, Suk-Min Yoo¹,
Eun-Hee Kim⁴, Kwang-Seol Seok¹, and Young-Hee Kim^{1,†}

¹Chemical Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

²Atmospheric Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

³Water Environment & Engineering Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 22689, Korea

⁴Citizen's Institute for Environmental Studies, Seoul, 03039, Korea

Received September 17, 2015/Revised October 20, 2015/Accepted November 9, 2015

Mercury mass balance was investigated in Lake An-dong, located in the upper stream of the Nakdong River, to assess the status of mercury pollution by measuring mercury inputs and outputs of the lake. The parameters for mercury input estimation included atmospheric wet deposition (0.52 kg/yr), dry deposition (0.20 kg/yr), river inflow (16.93 kg/yr) and diffusion from lake sediments (0.64 kg/yr). The mercury inputs totaled 18.29 kg/yr, and 92.5% of this total input was attributed to river inflow from the upper stream. Mercury outputs were measured in evasion (0.14 kg/yr), lake outflow (1.92 kg/yr) and sedimentation (45.77 kg/yr), and the total mercury output was estimated to be 47.83 kg/yr. The imbalance between the inputs and outputs of mercury was 29.54 kg/yr, which suggests that there are other missing inputs of mercury to Lake An-dong such as river input during heavy rainfalls and tributary inflow.

Key words: Mercury, Mass balance, Wet deposition, Dissolved gaseous mercury, Diffusion flux

1. 서 론

장거리 이동성 오염물질인 수은은 자연적 및 인위적 오염원으로부터 환경 중으로 배출된 후, 대기-수체-토양-식생-수생물체로 계속적으로 이동, 전환되어 최종적으로 인체에 유해한 영향을 미치게 된다. 특히 대기 중으로 배출된 수은은 대부분 가스상 원소 수은(GEM, gaseous elemental mercury)로 존재하며, 일부분이 가스상 산화 수은(GOM, Gaseous oxidized mercury) 및 입자상 수은(PBM, Particulate bound mercury)의 형태로 존재한다.¹⁾ 특히 대기로부터의 침적은 수은의 주요 오염경로로 잘 알려져 있으며, 이는 오대호 지역의 미시간 호(Lake Michigan) 및 슈페리어 호(Lake Superior)의 수

은 물질수지(mass balance) 연구를 통해서도 확인되었다. 호소 크기에 비해 유역 면적이 작은 미시간 호의 경우, 전체 수은 유입량 1,403 kg/yr 중 대기로부터 유입이 84%를, 지류 등으로부터의 유입이 16%를 차지하였다.²⁾ 반면 유역면적이 넓은 동경만의 수은 물질수지 연구 결과에서는 수계로부터의 유입이 70±7 kg/yr으로 대기침적의 1.8배 이상인 것으로 나타났다.³⁾ 광산지역에 위치한 캘리포니아의 Clear Lake에서는 전체 수은 유입량 324.6~385.3 kg/yr 중, 최대 1% 미만인 2.76 kg/yr만이 대기로부터 유입되는 것으로 추정되었다.⁴⁾

이처럼 물질수지 결과는 지역의 오염 수준 뿐 아니라 유역 특성을 반영하며, 그 유역의 수은 이동경로를 확인할 수 있는 주요한 방법이 된다. 따라서 물질수지 접근

[†]To whom correspondence should be addressed.

법(Mass Balance Approach)은 각 매체에서 오염물질의 현재의 오염 정도를 파악하는 것과 함께, 오염물질의 유입원과 유출원을 정량적으로 파악하여, 오염물질 저감 대책 수립 및 저감 대책의 효과를 확인하는 방법으로 활용될 수 있다.⁴⁾

본 연구는 수은 오염이 확인된 안동호 유역에서 환경 매체에서의 수은 농도 조사와 함께 물질수지 연구를 통해, 안동호로의 수은 유입량과 유출량을 실측 조사하였다. 안동호는 낙동강 수계 상류에 위치한 수지형 댐 저수지(dendritic lake)로, 퇴적물 및 담수 어류 중의 수은의 농도가 국내 다른 호소에 비해 높게 나타나 수은 오염의 우려가 제기되는 곳이다.⁵⁾ 안동호의 평균 표면적은 51.5 km², 최대 수심과 평균 수심은 60 m 및 19.4 m, 평균 저수량은 587 백만 m³, 평균 유입량은 827.3 백만 m³, 평균 유출량은 935.2 백만 m³, 평균체류시간은 1.33년이다. 안동호 유역 면적은 1,584 km²로서, 농경지가 146 km², 임야가 1,293 km²이며, 평균 경사도는 40.5%로 유역 내 협곡이 많으며⁶⁾ 100여개 이상의 폐광이 위치해 있다. 또한 안동호로부터 50 km 상류에 주요 수은 배출 시설로 알려진 아연제련시설이 위치해 있다.

일반적으로 호소에서의 물질 수지를 산정하기 위해 평가되는 유입 기작은 본류 및 지류로의 유입(River Input), 대기 침적(Deposition), 퇴적물로부터의 재부상(Resuspension) 및 확산(Diffusion) 등이 있으며, 제거 기작은 대기로의 휘발(Evasion), 퇴적화(Sedimentation)

및 호소수의 방류(River Output) 등이 주요 요소이다. 본 연구에서 안동호의 수은 물질수지를 추정하기 위해 수은 유입 기작은 본류로부터 유입, 대기로부터의 침적 및 퇴적물로부터의 확산을 조사하였고, 수은 제거 기작은 퇴적화, 대기로의 휘발 및 호소수 방류 등을 실측, 조사하였다.

2. 재료 및 방법

안동호의 수은 물질수지 도출을 위해, 대기, 수체 및 퇴적물 중의 수은 농도와 대기-수체 및 수체-퇴적물 간의 수은 이동량을 조사하였다. 대기-수체 간 수은 이동량은 건·습식 수은 침적량과 용존가스상 수은 휘발량으로부터 산정하였으며, 수체-퇴적물 간의 수은 이동량은 퇴적물로의 수은 퇴적량과 퇴적물로부터의 수은 용출량으로부터 산출하였다. 환경매체별 조사지점은 Fig. 1에 제시하였다.

2.1. 대기 시료 채취 및 분석

대기 중 수은 농도 분포를 조사하기 위해 안동시 예안면 사무소(A 지점) 옥상에서 총가스상 수은(TGM, Total gaseous mercury), 가스상 산화수은(GOM, Gaseous oxidized mercury) 및 입자상 수은(PBM, Particulate bound mercury)을 2009년 5월부터 2011년 11월까지, 총 8회를 측정하였으며, 각 측정시기별로 5일간,

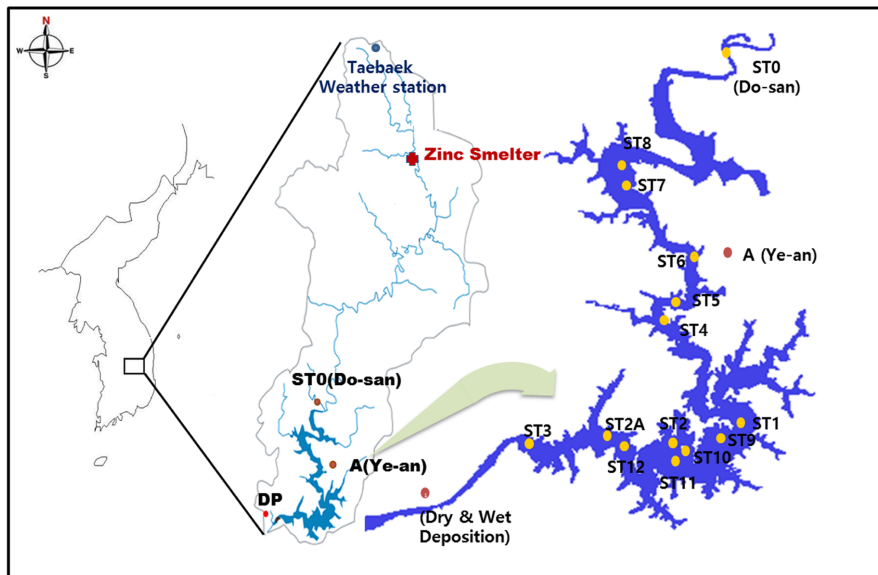


Fig. 1. Sampling stations for atmospheric, water and sediment samples.

24시간 연속으로 측정하였다(Table 2).

대기 중 TGM, GOM, PBM의 농도는 수은 중 측정 시스템 Tekran 2537B(Tekran, USA), Tekran 1130(Tekran, USA)과 Tekran 1135(Tekran, USA)을 이용하여 측정되었다. Tekran 2537B는 냉증기원자형광광도계(CVAFS, cold vapor atomic fluorescence spectrophotometry) 기기로서, 대기를 1.0~1.5 L/min의 유량으로 흡입하여 Hg⁰를 골드 트랩에 흡착시킨 후 550°C에서 열탈착하여 분석기 내부로 유입시켜 측정한다. TGM은 5분 간격으로 측정하였으며, GOM 및 PBM은 1시간 간격으로 포집하여 열탈착 후 Tekran 2537B로 측정하였다. Tekran 2537B의 정도관리는 고순도 공기를 시료채취 전 분석하였으며, Mercury vapor calibration unit (Tekran 2505, USA)를 이용하여 정확성 및 재현성을 확인하였다.⁷⁾

대기로부터의 수은 습식침적량 산정을 위해 국가 산성강하물 측정망지점인 안동시 남문동 안동초등학교(DP 지점) 옥상에서 2011년 6월부터 10월까지, 총 19개의 강우시료를 NSA 181/KE Precipitation Sampler를 이용하여 채취하였다. 강우시료 채취 시 시료채취 병에 미리 0.08 M HCl 20 mL 첨가하여 시료 내의 Hg⁰를 Hg²⁺로 산화시켜 휘발을 방지하고 시료 내에 고정시킬 수 있도록 하였다. 채취된 강우시료는 U.S. EPA method 1631 Revision E를 적용하여 분석하였다.⁸⁾ 채취된 시료에 BrCl 용액 5 mL/L을 첨가하여 모든 수은을 산화시킨 후 SnCl₂ 용액으로 환원, 금 아말감튜브에 흡착시켜 CVAFS 기기인 Tekran 2600(Tekran, USA)로 분석하였다. 검정 곡선은 매 분석 시 표준물질 NIST 3133(NIST, USA)을 이용해 작성하였으며, 정도관리를 위해 시약바탕시료,

방법바탕시료, 현장바탕시료를 분석하고, 시료 10개마다 표준물질을 분석하여 회수율을 확인하였다.

건식침적량 조사 시료는 강우 시료와 동일한 지점에서 U.S. EPA Lake Michigan Mass Balance Methods Compendium(1994)에 제시된 Dry deposition plate를 이용하여,⁹⁾ 2009년 10월 29일~11월 2일(4일), 2010년 2월 1~5일(4일) 및 4월 1~5일(3일) 동안 채취하였다. 건식 침적량은 채취된 석영필터를 900°C로 가열하면서 1.5 L/min 유량으로 열 탈착된 시료를 고순도 공기(zero air)와 함께 Tekran 2537B로 분석하였다.

2.2. 물 시료 채취 및 분석

안동호 내 총수은의 시공간적 농도 분포 조사를 위해 안동호 내 13개 지점에서 2011년 6월 및 9월에 표층수를 채취하였다. 물 시료 채취 시 수온, pH, 용존 산소, 전기 전도도 등을 함께 측정하였으며, Table 1에 채취 지점 및 2011년 6월 시료의 이화학 항목의 측정결과를 제시하였다. 안동호 상류 수계로부터의 수은 유입량을 산정하기 위해 낙동강 본류 유입 지점인 수질측정망 도산(ST0) 지점에서 2010년 3~10월에 걸쳐 총 11개의 물 시료를 채취하였다.

채취된 물 시료는 12M의 HCl을 5 mL/L 첨가하여 냉장 보관하였으며, U.S. EPA method 1631 Revision E를 적용, 강우시료와 동일한 방법으로 분석하였다.

안동호 수체로부터 대기로의 휘발량을 산정하기 위해, ST6 지점에서 용존가스상 수은(dissolved gaseous mercury, DGM)을 2010년 2월부터 2011년 4월까지, 계절 별로 총 6회 조사하였다. DGM 측정을 위해 매 조사 시,

Table 1. Sampling stations and water parameters sampled in June 2011

Sampling station	Latitude	Longitude	Temp (°C)	pH	DO (mg/L)	Cond. (μS/cm)	TSS (mg/L)	Chl a (μg/L)
1	36° 35.839'	128° 52.295'	19.26	9.09	10.64	184.2	3.4	5.0
2A	36° 35.250'	128° 48.783'	19.97	8.42	9.82	192.0	1.2	1.8
2	36° 34.933'	128° 50.150'	20.28	8.81	10.08	192.9	1.4	2.5
3	36° 34.925'	128° 46.766'	21.35	8.68	10.64	9.79	1.2	1.9
4	36° 37.524'	128° 50.691'	20.88	9.37	10.46	16.34	8.0	18.7
5	36° 38.209'	128° 50.699'	21.15	9.41	10.77	158.1	4.2	19.4
6	36° 39.432'	128° 51.079'	21.35	9.16	9.30	154.8	2.0	4.9
7	36° 40.574'	128° 49.640'	21.22	9.20	9.82	156.6	0.6	0.9
8	36° 41.399'	128° 49.167'	21.26	9.16	9.56	161.3	1.0	0.3
9	36° 35.198'	128° 51.450'	22.06	8.71	9.48	189.9	1.4	1.6
10	36° 34.698'	128° 50.409'	21.52	8.79	9.93	191.7	1.6	2.6
11	36° 34.556'	128° 50.259'	21.21	8.81	9.90	191.5	1.2	2.0
12	36° 34.786'	128° 49.230'	21.04	8.76	9.84	191.5	1.2	1.7

*Temp: temperature, DO: dissolved oxygen, Cond.: conductivity, TSS : total suspended solids, Chl a: chlorophyll a.

3일 동안 8시, 13시, 17시에 1L의 물 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 밀봉 후, 빛을 차단하기 위해 알루미늄 호일로 감싸 아이스박스에 넣은 후 실험실로 이동하였으며, 1시간 이내에 분석하였다. 채취된 물 시료의 무게를 정확히 측정 후, 30분간 고순도 공기로 퍼징하여, 휘발되는 수은을 Tekran 2537B로, 수은 농도값이 0.01 ng/m³ 이하로 떨어질 때까지 분석하였다.¹⁰⁾

2.3. 퇴적물 시료 채취 및 분석

안동호 저서퇴적물에서 수은의 시공간적 분포특성을 조사하기 위하여, 호소측정망 지점인 ST1, ST2 및 ST3 정점에서 2009년 및 2010년에 50 cm 길이의 코어 퇴적물을 채취하였으며, 2011년 6월에는 ST1, ST2 및 ST3 정점을 포함하여, 수질 측정지점과 동일한 13개 정점에서 채니기(Grab sampler)를 이용하여 표층퇴적물을 채취하였다. 채취된 퇴적물 시료는 폴리에틸렌 백으로 이중 포장하여 운반하였으며, 동결 건조 후 분석 시까지 냉동 보관하였다.

퇴적물 시료는 U.S. EPA Method 7473을 적용하여 아말감 가열기화 방식인 수은 자동분석기(DMA-80, Milestone Srl, Italy)를 이용하여 분석하였다.¹¹⁾ 검정곡선은 인증표준물질 MESS-2(NRC, Canada)를 이용해 작성하였으며, 방법검출한계는 9.06 ng/g이었다. 매 분석 시, 시료 10개마다 인증표준물질을 분석하였으며, 모든 분석값은 인증값의 확장불확도 범위 내로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 중 수은 분포 및 건·습식 침적량

3.1.1. 대기 중 화학종별 수은 분포

안동호 인접 지점인 예안(A 지점)에서 측정된 대기 중

화학종별 수은 농도는 TGM은 1.91±0.49 ng/m³, GOM은 36.28±24.62 pg/m³, PBM은 47.64±29.01 pg/m³으로 나타났다(Table 2). 수은종별 농도 비율을 보면, TGM은 대기 중 수은의 97.3%를 차지하고 GOM은 0.9%, PBM은 1.7%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, TGM은 2009년 5월에 가장 높았고(max. 3.74 ng/m³), 2010년 2월에 가장 낮은 값을 나타냈다(max. 1.93 ng/m³). GOM과 PBM의 농도는 2011년 4월에 가장 높은 값(max. 130.73 pg/m³, 122.27 pg/m³)을 보였다.

안동호 인접 지점인 예안의 TGM은 국내 배경지역인 춘천보다 다소 낮거나 유사한 수준이었으며, 영흥도, 서울이나 인천보다는 낮게 나타났다(Table 3).¹²⁻¹⁴⁾ 대만의 경우, 배경지역에서는 TGM이 1.74±0.63 ng/m³이었으나,¹⁵⁾ 도심지역은 6.1±3.7 ng/m³으로 나타난 바 있다.¹⁶⁾ 그러나 예안의 GOM 및 PBM은 도시 지역인 서울과 인천에 비해서도 높은 수준으로 조사되었다. 일반적으로 GOM과 PBM은 주로 배출시설에서 배출되는 수은 화학종으로, 배출원 인근 지역에서 높은 농도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 안동호 유역에 대한 기존 조사에서, 예안 지점에서 50 km 떨어진 아연제련시설 인근 지역에서의 TGM이 5.44±1.47 ng/m³, GOM과 PBM이 각각 102.32±181.5 pg/m³, 153.19±173.26 pg/m³으로 매우 높게 보고된 바 있다.¹⁷⁾ 이로부터 본 연구에서 나타난 높은 GOM과 PBM 농도는 안동호 유역 내에 위치한 아연제련시설의 영향에 의한 것으로 추정된다.

3.1.2. 수은의 습식 및 건식 침적량

대기로부터 안동호 수체로의 수은 유입량을 추정하기 위하여 수은의 습식 및 건식 침적량을 측정하였다. 2011년 6월부터 10월까지 총 19개의 강우 시료를 채취하여 습식 침적량을 측정하였다. 채취된 강우 중 수은

Table 2. Atmospheric speciated mercury concentrations obtained at Ye-an site in An-dong

Sampling period	TGM (ng/m ³)		GOM (pg/m ³)		PBM (pg/m ³)		
	mean±SD	max	mean±SD	max	mean±SD	max	
2009	May	2.92±0.59	3.74	24.30±3.96	27.53	27.38±3.81	31.76
	July	1.56±0.29	1.85	39.67±8.56	47.04	49.13±12.18	63.55
	Oct.	1.80±0.33	2.45	13.26±11.24	43.20	19.14±9.62	36.00
2010	Feb.	1.37±0.35	1.93	4.07±2.89	9.09	14.47±2.98	18.82
	Apr.	1.56±0.12	1.72	22.92±3.14	27.98	28.98±1.97	31.68
	July	2.19±0.14	2.38	64.73±5.38	73.00	83.34±7.20	91.00
2011	Apr.	1.92±0.54	2.51	68.77±32.57	130.73	89.55±26.35	122.27
	Nov.	1.87±0.53	2.24	49.15±12.85	58.58	65.11±16.82	76.45
Total Average		1.91±0.49	2.30	36.28±24.62	48.59	47.64±29.01	58.94

*TGM: total gaseous mercury, GOM: gaseous oxidized mercury, PBM: particulate bound mercury.

Table 3. Comparison of atmospheric speciated mercury concentrations

Site	Period	TGM (ng/m ³)	GOM (pg/m ³)	PBM (pg/m ³)	Ref.
Lake An-dong	2009~2011	1.91±0.49	36.28±24.62	47.64±29.01	This study
Seoul	2006~2008	3.72±2.96	11.3±9.5	13.4±12.0	(12)
Chuncheon	2006~2008	2.12±1.47	2.7±2.7	3.7±5.7	(12)
Incheon	2006~2007	3.28±2.31	16	30	(13)
Yeongheungdo	2013	2.87±1.07	-	-	(14)
Taiwan	2006~2007	1.74±0.63	12.1±20.0	2.3±3.9	(15)

*TGM: total gaseous mercury, GOM: gaseous oxidized mercury, PBM: particulate bound mercury.

농도는 0.39~17.36 ng/L이었으며, 강우량에 따른 강우 내 수은의 부피가중평균(volume weighted mercury mean)은 3.09 ng/L이었다. 조사 기간 동안의 수은 습식 침적량은 강우별 수은 농도와 강수량을 곱하여 도출한, 강우별 수은 습식 침적량의 합으로부터 도출되었으며, 2.37 µg/m²로 나타났다. 안동호의 연간 총 습식 침적량(annual mercury wet deposition flux)은 강우 내 수은 부피가중평균값을 안동지역 2011년 연간 강우량, 1,250 mm¹⁸⁾과 곱한 값으로부터 도출되었으며, 연간 수은 습식 침적량은 3.87 µg/m²·yr로 산정되었다.

본 연구에서 측정된 안동호 유역의 강우 중 수은 농도 및 습식 침적량은 배경지역인 양수리와 유사하였으며, 서울이나 춘천에 비해서는 낮은 값을 나타내었다(Table 4).¹⁹⁻²¹⁾ 일반적으로 수은의 습식 침적량에 영향을 주는 주된 수은 화학종은 GOM과 PBM으로 알려져 있다.²²⁾ 대기 중 수은 농도에서 보여진 것과 같이 안동호 유역은 국내 다른 지역에 비해 높은 GOM과 PBM값을 갖는 것으로 확인되었으나, 강우 중 수은 농도 및 수은 습식 침적량은 타 지역에 비해 낮게 나타났다. 이는 안동호 지역이 산림지역으로, 일반적으로 산림지역은 수은의 대기 침적이 효과적으로 이루어지는 매체로 알려져있고,²²⁾ 또한 안동호에서의 잦은 안개 발생으로 인해 건식 침적 형태의 수은 침적이 활발히 이루어졌기 때문으로 추정된다. 그러나 측정이 여름 및 가을 기간에만 이루어져, 강우 중의 수은 농도가 높은 계절인 겨울 및 봄철의 결

과를 반영하지 못하였으며, 정확한 습식 침적량 산정을 위해서는 1년 이상의 장기 조사가 필요한 것으로 판단된다.

안동호 유역의 수은 건식 침적량은 2009년 10월, 2010년 2월 및 4월에 19회 측정되었다. 건식 침적량은 각각 5.29±1.17 ng/m²·day, 12.6±9.00 ng/m²·day, 87.7±10.7 ng/m²·day로 측정되었으며, 평균 건식 침적량은 27.7±40.2 ng/m²·day로서, 이를 연간 침적량으로 환산 시, 10.11±14.67 µg/m²·yr으로서, 건식 침적량이 습식 침적량의 2.6배인 것으로 나타났다. 일반적으로 수은의 습식 침적량이 건식 침적량에 비해 크거나 유사한 것으로 알려져 있으나, 또한 지역 및 계절적인 차이가 있는 것으로도 알려져 있다.²²⁾ 안동호의 수은 건식 침적량 값은 대만의 교외 습지지역의 32.0 µg/m²·yr에 비해 낮은 수준이며,¹⁶⁾ 오대호 지역의 5~15 µg/m²·yr과 유사한 수준으로 나타났다.¹⁾ 그러나 본 연구에서 도출된 수은 건식 침적량 또한 단기간의 조사결과로서, 장기적 측정 및 효과적인 수은 건식 침적량 측정방법 개발 등이 필요한 것으로 판단된다.

3.2. 수체 내 수은 분포 및 수체-대기로의 이동량

3.2.1. 안동호 중 수은 농도 분포

안동호 수체 내 수은의 시간적 분포를 조사하기 위해 환경부 호소측정망 지점인 ST2 지점에서 2009년 5월부터 2011년 9월까지 채취한, 총 38개의 시료 중에서의 총

Table 4. Comparison of mercury concentrations in rainwater and annual mercury wet deposition flux

Site	Period	VWM* of Hg in wet deposition (ng/L)	Annual Hg wet deposition flux (µg/m ² ·yr)	Ref.
Lake An-dong	2009~2011	3.09	3.87	This study
Seoul	2006	10.1±17.0	16.8	(19)
	2007	16.3±16.5	20.2	(19)
Chuncheon	2008.7	8.8	9.4	(20)
Yangsuri	2008~2009	6.30±4.42	4.88	(21)

*VWM: volume weighted mean.

수은 및 용존 수은을 분석하였으며, 공간적 분포를 파악하기 위하여 안동호의 지리적 분포에 따라 2011년 6월 및 9월에 각각 13개 및 6개 지점에서의 채취한 호소수 중 총 수은을 조사하였다.

2009~2011년 ST2 정점에서 채취된 호소수의 총 수은 농도는 2.06 ± 1.34 ng/L (0.55~8.33 ng/L), 용존 수은은 0.95 ± 0.69 ng/L (0.42~2.41 ng/L)으로, 총 수은의 46.3%가 용존 수은의 형태로 존재하였다(Fig. 2). 특히 8월의 수은 농도가 3.86 ± 0.41 ng/L으로, 다른 계절에 비해 통계적으로 유의하게 높게 나타났으며($p < 0.01$), 부유물질의 농도와는 유의한 상관성을 보였다($p < 0.01$).

2011년 6월 13개 정점에서 채취된 표층수의 조사 결과, 총 수은 농도는 0.91 ± 0.23 ng/L으로, 상류인 ST8부터 ST4까지 증가하는 경향을 보였으나 ST1부터 안동댐 수문에 가까운 하류 정점 ST3에 이르기까지 큰 농도 변화를 보이지 않았다(Fig. 3(a)). 2011년 6월의 모든 정점에서, 총 수은 농도는 부유 물질($r = 0.765$, $p < 0.01$)과 클로로필 a($r = 0.606$, $p < 0.01$)와 유의한 상관관계를 보였으며, 부유 물질과 클로로필 a도 높은 상관관계를 보였다($r = 0.906$, $p < 0.01$). ST1과 ST3에서 5 m 간격으로 채취된 깊이별 시료에서 전형적인 수온약층(thermocline)이 나타났으며, 중층에서 부유 입자와 총 수은 농도의 동일하게 증가하였다(Fig. 3(b)).

2011년 9월에 채취된 6개 정점에서의 총 수은 농도는 1.75 ± 0.29 ng/L으로 6월에 비해 모든 정점에서 총 수은 농도가 높게 나타났으며, 이는 여름철에 총 수은의 농도가 높아지는, ST2 정점과 유사한 경향을 보였다. 여름철 홍수기에 안동댐까지의 탁수 도달시간은 평균 2.5~3일로, 평균 체류시간 1.33년에 비해 매우 짧은 것으로 알려져

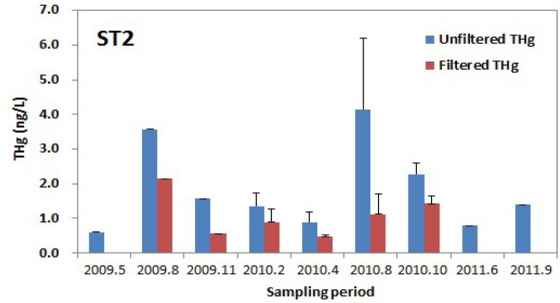


Fig. 2. Total mercury in unfiltered and filtered water samples collected from ST2 in Lake An-dong in 2009~2011. (*The error bar is one standard deviation)

있다.²²⁾ 이처럼 여름철의 호소수 중 높은 수은 농도는 겨울 및 봄에 걸쳐 대기로부터 유역으로 침적된 수은이, 집중 강우 시, run-off의 형태로 급격히 안동호로 유입되어 호소수의 수은 농도가 전체적으로 상승된 것으로 추정된다.

상류 수계로부터 안동호로 유입되는 수은 양을 추정하기 위하여, 낙동강 상류 본류로부터 안동호로 유입되는 지점인 환경부 수질측정망 도산지점, ST0지점에서 2010년 3월부터 10월까지 11개의 물 시료를 채취하였다. 물 시료 중의 총 수은 및 용존 수은은 12.6 ± 17.9 ng/L (0.4~59.0 ng/L) 및 3.5 ± 7.9 ng/L (0.2~27.2 ng/L)으로, 입자상 물질에 의한 수은 유입이 70% 이상을 차지하였다. 총 수은 농도는 시료 채취 시기별로 큰 농도 차이를 나타냈으며, 여름철 집중강우 시에 높게 나타났다. 총 수은 농도는 도산지점의 상류에 위치한 태백 지역의 시료 채취일로부터의 3일 누적 강우량과 높은 상관성

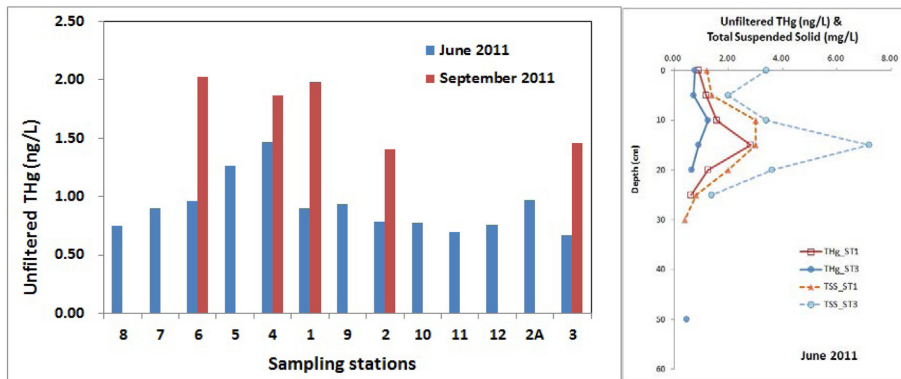


Fig. 3. (a) Spatial variation of total mercury concentrations in the surface water of Lake An-dong (b) Depth profiles of total mercury and suspended solid in water samples collected at ST1 and ST3.

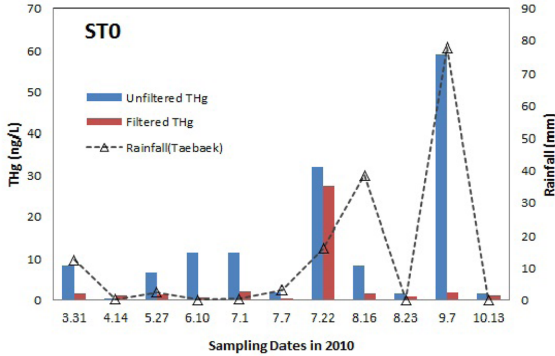


Fig. 4. Total mercury in water samples collected from Do-san site (ST0) and 3-day-accumulative rainfall depths of Taebaek during the sampling period in 2010.

($r=0.84$, $p<0.01$)을 보였다(Fig. 4). 단, 8월 16일 채취 시료의 낮은 총 수은 농도는 8월 10일, 11일 및 13일에 걸쳐 내린 77.0 mm의 집중 강우로 인해 유역 내의 run-off 영향이 많이 줄어든 것에 기인한 것으로 추정된다. 이는 8월에 높은 수은 농도를 보이는 안동호 호소수의 수은 농도 경향과 유사하였으며, 이로부터 안동호호의 수은 수계 유입은 주로 여름철의 run-off에 의해 일어나는 것으로, 대기침적 등으로부터 유역으로 유입된 수은이 강한 호우로 인해 입자상 물질과 함께 유입되는 것으로 추정되었다.

3.2.2. 용존 가스상 수은

대기로부터 수체로 침적된 수은은 용존 반응성 수은(dissolved reactive mercury, DRM)으로 존재한다. 반응성이 큰 DRM은 산화환원반응을 통해 메틸수은 또는 DGM으로 전환된다. 수체 표면에 존재하는 DGM은 수은의 높은 증기압(20°C, 0.18 Pa)으로 인해 대기 중 휘발된다. 대기 중의 DGM 방출은 수체에서의 중요한 제거 기작으로, DGM 생성은 빛의 세기, 수온, pH, 용존 산소, 용존 유기물질 등과 같은 물리·화학적 인자들이 관여하며, 빛의 세기가 중요한 인자로 알려져 있다.¹⁰⁾

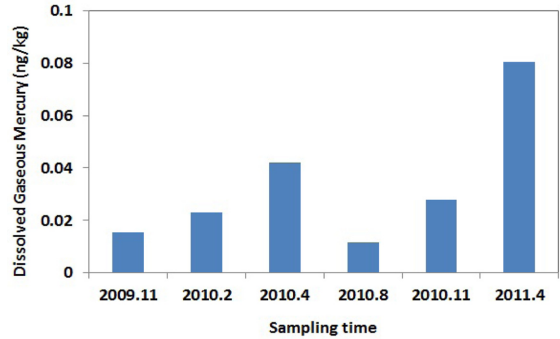


Fig. 5. Seasonal variation of dissolved gaseous mercury concentrations in the surface water of Lake An-dong. (*The error bar is one standard deviation)

안동호에서 대기 중의 수은은 휘발량을 산정하기 위해서, 대기 측정지점, 예안 지점의 인근 정점인 ST6에서 2009~2011년에 DGM을 측정하였다. 안동호의 DGM은 25.4 ±17.6 pg/kg (4.0~86.1 pg/kg, n=46)으로, 계절별로는 봄철이 가장 높았으며(Fig. 5), 시료 채취 시간별 차이는 확인되지 않았다. 안동호는 양수리와 물 중 총 수은 농도는 유사하였으나, DGM은 양수리보다 더 높게 나타났으며, 주암호보다는 낮게 나타났다(Table 5).^{10,24-26)}

3.3. 호소퇴적물 내 수은 분포

안동호 저서퇴적물 내 수은의 시공간적 분포특성을 조사하기 위하여, 호소측정망 지점인 ST1, ST2 및 ST3 정점에서 2009년 및 2010년에 코어 퇴적물을 채취하였으며, 2011년에는 ST1, ST2 및 ST3 정점을 포함하여, 수질 측정지점과 동일한 13개 정점에서 표층퇴적물을 조사하였다.

2009년부터 2011년까지의 ST1, ST2 및 ST3에서의 표층퇴적물 수은 농도는 206.1±66.0 ng/g ('09), 211±62 ng/g ('10), 198±6.88 ng/g ('11)으로, 시간적 변이는 크게 나타나지 않았다. 2011년에 조사된 13개 정점에서의 표층퇴적물 수은 농도는 164.6±37.1 ng/g (93.1~207.3 ng/g)으로 Fig. 6에서 보듯이, 표층 퇴적물의 수은

Table 5. Comparison of dissolved gaseous mercury concentrations in the Lakes

Lakes	T-Hg (ng/L)	DGM (ng/kg)	Period	T (°C)	Ref.
Lake An-dong	2.11±1.35	0.025	'09.11~'11.4	15.7	This study
Yangsuri	2.0±2.0	0.015	'08.8~'11.8	-	(24)
Lake Juam	-	0.093	'05.8	26.3	(10)
West Lake	5.01	0.076	'01.6	21.5	(25)
Cane creek	<0.2	0.041	'03.7	26	(26)

농도는 상류 지점보다는 안동댐 쪽으로 내려올수록 증가하는 경향을 보였으며, 수은과 유기물 함량은 유의한 상관 관계를 나타냈다($r=0.603, p<0.05$).

안동호의 표층 퇴적물 중 수은 농도는 국내 하천 퇴적물 $27.4\pm 21.0 \text{ ng/g}$ ²⁷⁾ 및 소양호 퇴적물 $82.2\pm 6.9 \text{ ng/g}$ 에 비해 매우 높게 나타났으며,²⁸⁾ 미국 해양대기청(NOAA)에서 제시한 퇴적물 기준(sediment quality guideline, SQG)의 최소 무영향 농도(effect range low, ERL)인 150 ng/g 을 초과하는 것으로 나타났다. 안동호 퇴적물 중의 수은 농도는 다른 중금속, 특히 납 농도와 뚜렷한 상관관계가 있으며($r=0.83, p<0.01$),²⁹⁾ 납 동위원소를 이용한 오염기여도 평가에서 안동호 퇴적물 중의 납이 광미 퇴적물로부터 79%, 토양으로부터 21%가 유입된 것으로 추정된 바 있다.³⁰⁾ 이 때 조사된 납 농도는 안동호 퇴적물 $72.5\pm 10.8 \text{ mg/kg}$, 광미 퇴적물 $1,639.6\pm 406.4 \text{ mg/kg}$, 토양 $16.0\pm 3.9 \text{ mg/kg}$ 로 광미 퇴적물 중의 납 농도가 매우 높게 조사되었다. 반면 광미 퇴적물 중의 수은의 농도는 $28.6\pm 20.3 \text{ ng/g}$ 으로, 안동호 퇴적물보다 낮았으며, 안동호 퇴적물의 높은 수은 오염을 설명하기는 어려운 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 안동호 퇴적물 중 수은은 납과는 다른 오염 기원을 가지며, 수은과 납의 높은 상관성은 안동호로의 유입경로가 여름철 집중강우 시의 run-off로서, 오염 기원은 다르지만, 동일한 경로로부터 유입되어 두 금속의 농도가 같이 증가하기 때문인 것으로 추정된다.

3.4. 안동호에서의 수은 물질수지

안동호의 수은 물질수지를 추정하기 위해 본 연구에서

조사된 수은 유입 기작은 대기로부터의 건·습식 침적, 본류로부터 유입 및 퇴적물로부터의 확산을 조사하였고, 수은 제거 기작은 대기로의 휘발, 호소수 방류 및 퇴적화 등의 기작을 실측, 조사하였다. Fig. 7에서와 같이 매체별 수은 농도값과 산출된 flux로부터 기작별 수은 유입량 및 유출량을 산정하였다.

3.4.1. 수은 유입 기작(Mercury input)

대기로부터 유입되는 수은의 양은 연간 수은 건·습식 침적량(deposition flux)과 안동호 평균 수표면적(51.5 km^2)으로부터 산출되었다. 본 연구에서 측정된 수은의 연간 건식 침적량은 $10.11\pm 14.67 \text{ }\mu\text{g/m}^2\cdot\text{yr}$, 연간 습식 침적량은 $3.87 \text{ }\mu\text{g/m}^2\cdot\text{yr}$ 으로, 안동호로 유입된 건식 및 습식 침적량은 각각 0.52 kg/yr 및 0.20 kg/yr 으로 산출되었다.

본류로부터 유입되는 수은의 양은 도산 지점에서의 월별 평균 유량과 월별 평균 총수은 농도를 곱한 값들의 합으로부터 추정하였으며, 16.93 kg/yr 로 나타났다. 이는 도산 지점에서의 연간 유량이 안동호 연간 방류량의 67.4%에 해당되며, 월별 평균값을 사용한 것은 채취 시기별로 수은 농도와 유량의 큰 차이에 기인하였다.

퇴적물로부터 유입되는 수은의 양은 기존에 보고된 안동호 퇴적물로부터의 수은 확산 속도, $1.24 \text{ ng/cm}^2\cdot\text{yr}$ 와²⁹⁾ 호소 평균 수표면적으로부터 산출되었으며, 0.64 kg/yr 으로 나타났다.

이로부터 안동호로의 전체 수은 유입량은 18.29 kg/yr 로, 대기 침적 0.72 kg/yr , 본류 유입 16.93 kg/yr , 퇴적물의 확산 0.64 kg/yr 로 나타났으며, 본류 유입이 전체

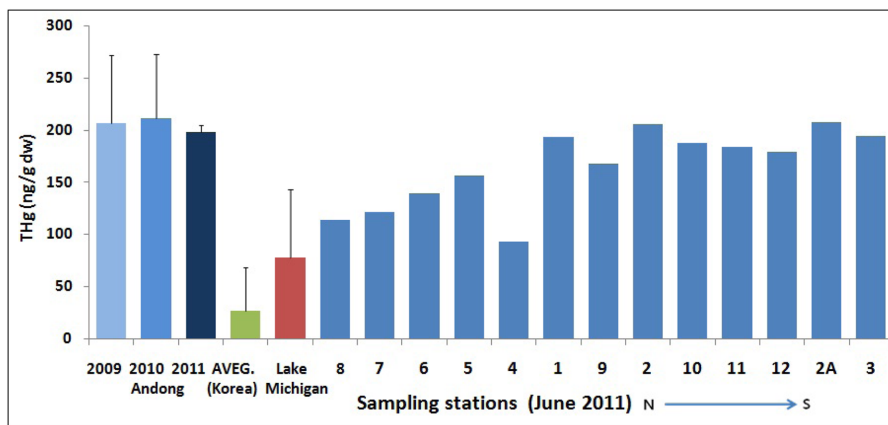


Fig. 6. Spatial variation of total mercury concentrations in the surface sediments of Lake An-dong. (*The error bar is one standard deviation)

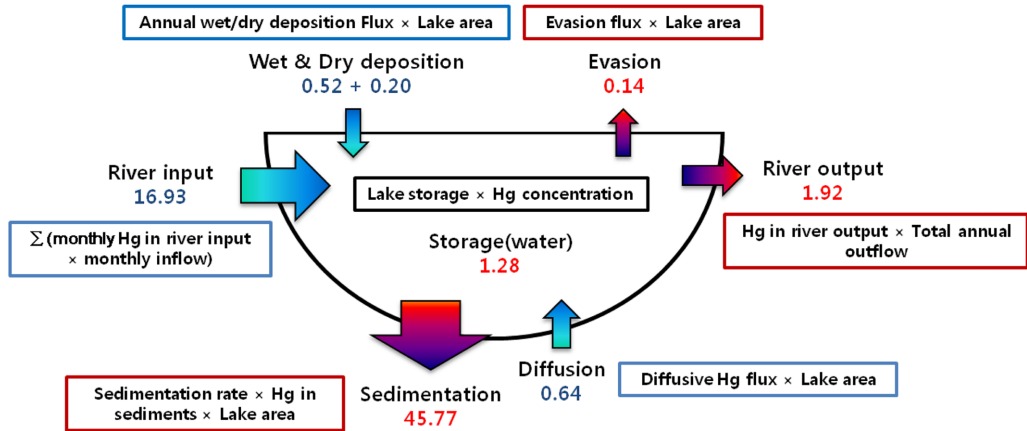


Fig. 7. Mercury mass balance in Lake An-dong. (Unit: kg/year)

수는 유입량의 92.5%, 대기 침적이 3.9%를 차지하였다. 호소에서의 물질 수지는 유역의 특성을 반영하는 것으로 이처럼 낮은 대기 침적 비율은 호수 광산지역에 위치한 캘리포니아의 Clear Lake 사례와 유사한 결과이다.^{1,4)} 이러한 물질 수지 결과는 광산지역의 특성이라기보다는 안동호 유역 면적이 안동호 호소의 30.7배 크기로 매우 넓으며, 임야가 81.3%, 평균 경사도가 40.5%인 산림 지형으로, 호소로의 직접적인 대기 침적보다는 유역으로 침적된 수온이 run-off에 의해 호소로 유입되는 경로가 수온 유입의 주된 경로로 추정된다.

3.4.2. 수은 제거 기작 (Mercury output)

안동호 수체에서 대기로의 수은 제거 기작인 수은 휘발량은 수체-기체 이동속도(Water-gas exchange rate), 용존 수은 농도(25.4 pg/kg)와 호소 평균 수표면적으로부터 산출되었으며, Possiant 등³¹⁾에 따라 산출된 안동호에서의 수체-기체 이동속도는 0.36 m/s, 휘발량(evasion flux)는 7.58 ng/m²day이었으며, 연간 안동호에서의 대기로의 휘발량은 0.14 kg/yr으로 나타났다.

안동호에서 하류 수계로의 수은 방출량은 ST2 지점에서의 2010년 평균 총 수은 농도(2.11±0.97 ng/L)와 연간 방류량으로부터 추정되었으며, 1.92 kg/yr로 산출되었다.

안동호 수체에서 퇴적물로의 수은 퇴적량을 산출하기 위해 기존에 보고된 안동호 퇴적물의 퇴적속도(sedimentation rate, 0.54 g/cm²·yr)²⁹⁾ 2011년 6월의 13개 정점 퇴적물의 총수는 평균값(164.6±37.1 ng/g)을 사용하였으며, 이로부터 안동호에서 수은의 퇴적속도는 88.8

ng/cm²·yr, 수은 퇴적량은 45.77 kg/yr로 추정되었다.

이로부터 안동호의 수은의 총 유출량은 47.83 kg/yr로, 대기로의 휘발 0.14 kg/yr, 수계 방류 1.92 kg/yr, 퇴적화 45.77 kg/yr로 나타났다. 이 중 퇴적물로의 제거가 전체 유출량 중 95.6%를 차지하였으며, 이는 부유입자와 흡착되어 호소 내로 유입된 수온이 퇴적물로 침적되기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 기존 연구에서 제시된 안동호 퇴적물의 퇴적속도는 하류 1개 지점에서 산정된 결과로서, 안동호 전역에 걸친 평균 퇴적속도로 추정하기에는 한계가 있으며, 이에 대한 추가 실측이 필요한 것으로 판단된다.

3.4.2. 수은 물질수지(Mercury mass balance)

안동호에서의 수은 물질수지 도출 결과, 안동호로의 전체 수은 유입량(input)은 18.29 kg/yr, 수은 유출량(output)은 47.83 kg/yr으로, 유출량이 유입량에 비해 29.54 kg/yr가 큰 것으로 나타났다. 이러한 차이는 유입 경로에서 측정되지 못한 지류로부터의 유입 및 퇴적물의 재부상(resuspension)에 기인하는 것으로 예상되며, 특히 본류로부터 유입이 전체 수은 유입량의 92.5%를 차지하는 안동호 유역 특성을 고려할 때, 지류 유입 및 run-off 등이 주요한 경로일 것으로 추정된다.

이러한 결과는 일본의 동경만의 연구와 유사한 결과로서, 동경만 역시 대기로부터의 수은 침적(37±7 kg/yr) 보다는, 수계로부터의 유입(70±7 kg/yr)이 더 높았으며, 유출 기작 또한 퇴적물로의 수은 퇴적량이 495±350 kg/yr으로 가장 높았으며, 수은 유입량과 방출량 간의 차이(450±506 kg/yr)를 집중 강우 시의 run-off 등에 의한

것으로 보고하였다.³⁾

4. 결 론

본 연구에서는 안동호에서의 수은 물질수지 산정을 통해, 안동호에서의 수은의 유입과 유출 경로를 정량적으로 파악하였다. 조사 결과, 안동호로의 전체 수은 유입량은 18.29 kg/yr로, 본류 유입이 92.5%, 대기 침적이 3.9%를 차지하였으며, 총 유출량은 47.83 kg/yr로, 퇴적물로의 수은 제거가 95.6%를 차지하였다. 수은의 수계 유입은 주로 여름철의 run-off에 의해 일어나는 것으로, 대기로부터 유역 내 침적된 수은이 강한 호우 등으로 인해 입자상 물질과 함께 유입된다. Run-off에 의해 유입된 수은은 대부분 퇴적물로 제거되며, 안동호 퇴적물 내 수은 함량이 지속적으로 높게 나타났다. 퇴적물 내 높은 수은 농도는 메틸수은 생성을 증가시키고, 이는 어류 중 수은 농도를 증가시키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 기존 연구에서는 퇴적물 내 메틸수은 농도 및 총수은 중 메틸수은의 기여율이 증가되고 있으며, 안동호 내 어류 중 수은 농도 또한 국내 타 지역에 비해 높은 수준으로 조사된 바 있다.^{29,32)} 이에 따라 안동호 내 퇴적물에 대한 주기적인 모니터링과 함께 지역 주민의 주요 수은 노출 원인 담수어류에 대한 모니터링 및 안동호 내 어패류 섭취권고 기준이 제시되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. L. Zhang, P. Blanchard, D. Johnson, A. Dastoor, A. Ryzhkov, C. J. Lin, K. Vijayaraghavan, D. Gay, T. M. Holsen, J. Huang, J. A. Graydon, V. L. St. Louis, M. S. Castro, E. K. Miller, F. Marsik, J. Lu, L. Poissant, M. Pilote, and K. M. Zhang, "Assessment of modeled mercury dry deposition over the Great Lakes region", *Environmental Pollution*, **2012**, 161, 272-283.
2. M. S. Landis, and G. J. Keeler, "Atmospheric Mercury Deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study", *Environmental Science of Technology*, **2002**, 36, 4518-4524.
3. M. Sakata, K. Marumoto, M. Narukawa, and K. Asakura, "Mass balance and sources of mercury in Tokyo bay", *Journal of Oceanography*, **2006**, 62, 767-775.
4. T. H. Suchanek, J. Cooke, K. Keller, S. Jorgense, P. J. Richerson, C. A. Eagles-Smith, E. J. Harner, and D. P. Adam, "A Mass Balance Mercury Budget for a Mine-Dominated Lake: Clear Lake, California", *Water Air Pollution*, **2009**, 196, 51-73.
5. 환경부, "어패류 등 생체 내 수은축적 조사(2차년도)", **2008**, 1-231.
6. 박재중, "안동호의 육수학적 특성과 식물플랑크톤의 동태학적 연구", 안동대학교, **2005**, 1-141.
7. 국립환경과학원, "다매체통합 수은거동연구(I)", **2009**, 1-265.
8. U.S. EPA, "Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry", method 1631, **2001**.
9. U.S. EPA, "Lake michigan mass balance methods compendium: Standard operating procedure for sampling of mercury in precipitation", **1994**.
10. 박종성, 오세희, 신미연, 이승목, 조경덕, "주압호의 용존 가스상 수은의 농도변화 특성에 관한 연구", *대한환경공학회지*, **2006**, 28(6), 667-676.
11. U.S. EPA, "Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition Amalgamation and Atomic Absorption Spectrophotometry", SW-846 Method 7473, **2005**.
12. Y. G. Han, J. E. Kim, P. R. Kim, W. J. Kim, S. M. Kim, Y. S. Seo, and S. H. Kim, "General trends of atmospheric mercury concentrations in urban and rural areas in Korea and characteristics of high-concentration events" *Atmospheric Environment*, **2014**, 94, 754-764.
13. 국립환경과학원, "대기 중 수은의 측정방법 평가 및 실태조사(II)", **2007**, 1-144.
14. G. S. Lee, P. R. Kim, Y. J. Han, T. M. Holsen, and S. H. Lee, "Tracing sources of total gaseous mercury to yongheung island off the coast of Korea", *Atmosphere*, **2012**, 5, 273-291.
15. G. R. Sheu, N. H. Lin, J. L. Wang, C. T. Lee, C. F. O. Yang, and S. H. Wang, "Temporal distribution and potential sources of atmospheric mercury measured at a high-elevation background station in Taiwan", *Atmospheric Environment*, **2010**, 44, 2393-2400.
16. J. Huang, C. K. Liu, C. S. Huang, and G. C. Fang, "Atmospheric mercury pollution at an urban site in central Taiwan: Mercury emission sources at ground level", *Chemosphere*, **2012**, 87, 5, 579-585.
17. 국립환경과학원, "다매체통합 수은거동연구(III)", **2011**, 1-33.
18. 기상청, http://www.kma.go.kr/weather/observation/past_cal.jsp, 2011년 10월.
19. 서용석, 정영재, 이종환, 이승목, "서울시 대기 중 총 수은의 습식침적량 특성에 관한 연구: 수용모델을 이용한 오염가능 지역의 위치파악 및 오염원 기여도 평가", *한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집*, **2011**, 5, 135.
20. M. C. Ahn, S. M. Yi, T. M. Holsen and Y. G. Han, "Mercury wet deposition in rural Korea: concentra-

- tions and fluxes”, *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**, 13, 2749-2754.
21. 이종환, 한진수, 정영재, 서용석, 최은미, 이승목, “산림 지역에서 측정된 수은 및 중금속의 습식침적에 관한 연구”, *한국대기환경학회 추계학술대회 논문집*, **2010**, 277-277.
 22. A. W. Rea, and G. J. Keeler, “The deposition of mercury in through fall and litter fall in the lake Champlain watershed: a short-term study”, *Atmospheric Environment*, **1996**, 30(19), 3257-3263.
 23. 이상욱, 박재충, 김정근, 고익환, “홍수기 안동호의 탁수 분포 분석”, *한국물환경학회 추계학술대회 논문집*, **2006**, 581-587.
 24. 양지혜, 한영지, 김평래, 박상영, 서용석, 이종환, 김문경, 이승목, 조경덕, “양수리 용늪의 용존 수은 및 총수은 농도 특성에 대한 연구”, *대한환경공학회지*, **2012**, 34 (12), 801-809.
 25. N. J. O’Driscoll, S. Beauchamp, S. D. Siciliano, A. N. Rencz, and D. R. S. Lean, “Continuous analysis of dissolved gaseous mercury(DGM) and mercury flux in two freshwater lakes in Kejimikujik Park, Nova Scotia: Examining flux models with quantitative data”, *Environmental Science Technology*, **2003**, 37, 2226-2235.
 26. C. Dill, T. Kuiken, H. Zang, and M. Ensor, “Diurnal variation of dissolved gaseous mercury (DGM) levels in a southern reservoir lake (Tennessee, USA) in relation to solar radiation”, *Science of the Total Environment*, **2006**, 357(1-3), 176-193.
 27. 이정섭, 박재성, 강학구, 조재석, 홍은진, 정기택, 차준석, 정과용, 김영희, “안동호 하천퇴적물 중의 수은 및 메틸 수은 분석 연구”, *Analytical Science & Technology*, **2009**, 22(1), 44-50.
 28. 박상영, 유성, 신형철, 김성락, 김평래, 안명찬, 한영지, “소양호 다중매체 내 수은오염실태 조사”, *대한환경공학회지*, **2011**, 33(3), 202-211.
 29. 박진주, 김기준, 유석민, 김은희, 석광설, 허인에, 김영희, “안동호 퇴적물 중 수은 및 중금속의 분포특성 연구”, *한국분석과학회지*, **2012**, 25(6), 441-446.
 30. 박진주, 김기준, 유석민, 김은희, 석광설, 신형선, 김영희, “납 동위원소를 이용한 안동호 퇴적물 중의 납 오염 기원 연구”, *한국분석과학회지*, **2012**, 25(6), 429-434.
 31. L. Poissant, M. Amyot, M. Pilote, and D. Lean, “Mercury water-air exchange over the upper St. Lawrence river and lake Ontario”, *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34, 3069-3078.
 32. 변명섭, 이재윤, 박진주, 신선경, 한진석, 김영희, “안동호 및 상류수계 내 어류 중 수은 농도 특성연구”, *한국분석과학회지*, **2010**, 23(5), 492-497.