

서울과 백령도의 대기 중 입자상 수은의 분포 특성 및 발생원 추정연구

노샘¹ · 박광수¹ · 김혁¹ · 유석민¹ · 임용재² · 이민도² · 석광설¹ · 김영희^{1,†}

¹국립환경과학원 화학물질연구과, ²대기환경연구과

Source Identification and Trends in Atmospheric Particulate-bound Mercury at Seoul and Baengnyeong, South Korea

Seam Noh¹, Kwang-Su Park¹, Hyuk Kim¹, Seok-Min Yu¹, Yong-Jae Lim²,
Min-Do Lee², Kwang-Seol Seok¹, and Younghee Kim^{1,†}

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

²Division of Air Quality, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

Received October 17, 2018/Revised October 25, 2018/Accepted November 13, 2018

PM_{2.5}-bound mercury (PBM) was monitored at weekly intervals for three years (from 2014 to 2016) at an urban (Seoul) and rural site (Baengnyeong) in South Korea. The average PBM concentrations in PM_{2.5} samples over the entire sampling period were 12±11 pg/m³ and 36±34 pg/m³ for Baengnyeong and Seoul, respectively. Seasonal differences were pronounced, with concentrations being highest in winter due to local meteorological conditions (high gas-particle coefficient due to low temperature and low mixing layer height in winter) as well as seasonal factors, such as coal combustion for heating purposes in China. In Baengnyeong, the significant positive correlation of PBM with PM_{2.5}, air pollutants, and heavy metals suggested that coal combustion in China might be the most important source of ambient mercury in Korea. In winter, no correlation of PBM with PM_{2.5}, air pollutants, and heavy metals was seen in Seoul. Furthermore, Seoul showed higher PBM/PM_{2.5} and Pb/PM_{2.5} ratios in winter due to the strong atmospheric oxidation-reduction reaction conditions as well as local and regional PBM sources. We conclude that immediate attention must be given to addressing PBM levels in Korea, including considering it as a key component of future air quality monitoring activities and mitigation measures.

Key words: Mercury, PM_{2.5}, Atmospheric particulate-bound mercury, Urban site, Rural site, Temporal variation, Air pollution

1. 서 론

수은은 미국 환경 보호청(united states environmental protection agency, USEPA)에서 지정한 신경 계통의 독성물질로 대기에서 가스상태로 장거리를 이동하는 특성으로 인해 유엔환경계획(united nations environment programme, UNEP)을 중심으로 한 국제사회는 수은을 '전지구적 오염물질'로 규정하였다.¹⁾ 이를 바탕으로 정부 간협상위원회(intergovernmental negotiation committee, INC) 협상을 통해 최종적으로 2013년 일본 구마모토에

서 수은에 관한 미나마타 협약(minamata convention on mercury)이 채택되었다. 우리나라는 2014년 9월 협약에 서명하였으며, 현재 비준을 위해 준비 중이다.²⁾

대기 중 수은의 배출원은 자연적 배출원과 인위적 배출원으로 분류된다. 수은의 인위적 배출은 화석연료의 연소나 비철금속 및 시멘트 생산과정에서 발생된다. 이러한 인위적인 배출원은 전 지구적 수은 배출량의 50~70%를 차지하며,^{3,4)} 중국의 수은 배출량은 연간 575톤(2010년 기준)으로 전 세계 배출량의 29%이며, 우리나라는 8톤 수준으로, 전 세계 배출량의 0.37%를 차지한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

대기 중 수은은 일반적으로 3가지 형태로, 가스상 원소 수은(gaseous elemental Hg, GEM), 가스상 산화 수은(gaseous oxidized Hg, GOM), 그리고 입자상 수은(particulate-bound Hg, PBM)으로 존재한다. GEM은 전체 대기 중 수은 농도의 95% 이상을 차지하며, 물에 대한 용해도가 낮아, 건식 및 습식 침적속도가 낮다. GOM은 주로 인위적 배출원에서 배출되며 주로 배출원 인근 지역에 침적된다. PBM은 PM_{2.5}에 흡착된 입자상 수은을 의미하며, 대기 수은 중 5% 미만을 차지한다. PBM은 배출원에서 입자상으로 배출되거나, GEM 또는 GOM이 산화환원되어 생성되기도 한다. 또한 대기 내 체류시간이 짧지만,⁵⁾ PBM의 침적 속도와 침적 계수가 크기 때문에,⁶⁾ 대기 수은이 지구 표면에 침적(deposition) 하는데 있어서 매우 중요한 수은종이다.

이론적으로 수은은 장거리 이동 중 다양한 광화학적 산화 또는 환원 반응을 통해 새로운 형태로 변화된다.⁷⁻⁹⁾ 예를 들면 GEM은 O₃, OH·, 그리고 다른 산화제와 함께 다양한 광-화학 반응을 거쳐 산화되어 GOM이 되기도 한다. 반대로 GOM이 SO₂, SO₃²⁻와 함께 환원되어 다시 GEM이 되기도 한다.^{10,11)} PBM은 배출원에서 직접적으로 배출되기도 하지만, 대기 내 GEM과 GOM의 가스-입자 분배과정을 통한 입자상 물질과의 결합을 통

해서도 생성된다.^{7,8)}

국내에서는 PBM 농도 분포에 대한 연구사례가 많지 않고, 조사기간이 일부 계절에 한정되어, 장기간에 걸친 계절적 조사가 이루어지지 않았다.^{9,12)} 본 연구에서는 백령도(배경지역) 및 서울(도시지역)에서 계절적 변화를 포함한 3년 동안 PBM 분포를 조사하고 PBM과 다른 대기 오염물질과의 상관관계 분석을 통해 PBM 발생 및 유입 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

시료채취는 2014년 1월에서 2016년 2월까지, 일주일 간격으로 48시간 동안 백령도와 서울에서 진행되었다(Fig. 1). 백령도 시료채취는 국립환경과학원의 백령도 대기집중측정소 옥상(N37°96'4", E124°63'0")에서 진행되었으며, 샘플링 지점은 해수면 높이 150 m에 위치하였고 주변에 거주지 외에 산업지역이 없는 배경지역이다.¹³⁾ 백령도는 서해에 있는 섬으로서, 중국의 산둥 반도에서 180 km 떨어진 지점에 위치하여, 중국으로부터 유입되는 대기오염물질 모니터링을 위한 최적의 지점이다. 서울 시료채취는 종로구 연건동에 위치한 서울대학교 의과대

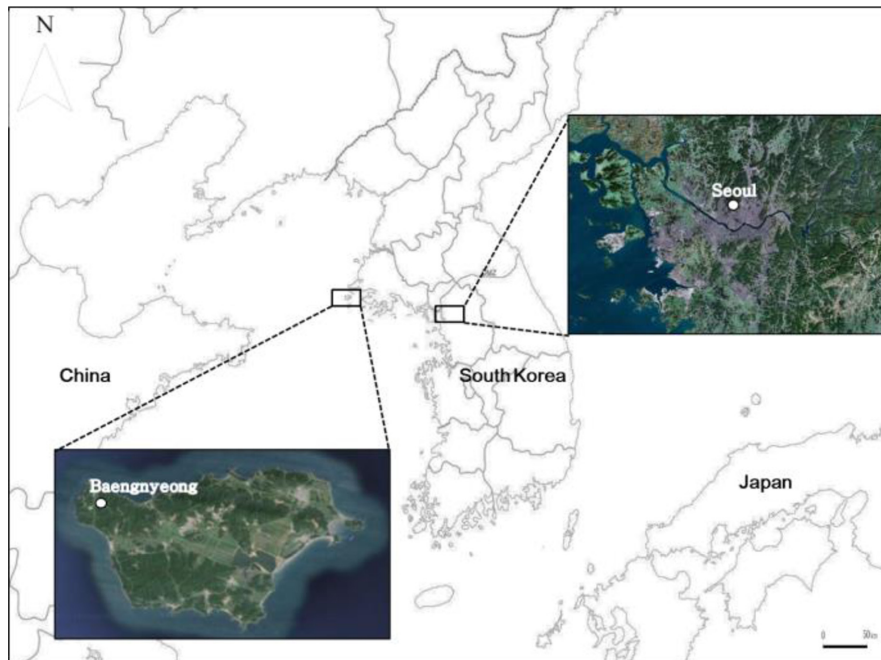


Fig. 1. Locations of the Baengnyeong (rural) and Seoul (urban) sampling sites in South Korea.

학 건물 옥상(지상에서 17 m, N37°58'0", E127°00'1")에서 진행되었다.

백령도와 서울 두 지점에서 하이 볼륨 에어 샘플러(HV-1000R, Sibata, Japan)와 PM_{2.5} 임팩터(Sibata, Japan)를 이용하여 PM_{2.5} 샘플을 채취하였다. PM_{2.5} 샘플은 700°C에서 2시간 동안 강열하여 잔류 수은을 제거한 석영 여지(254 mm × 203 mm × 2.2 μm)를 이용하여 1,000 L/min의 속도로 채취하였다. 시료채취가 완료된 여지는 지퍼백에 넣어 -18°C에서 분석 전까지 보관하였다.

2.2. PBM 분석

PM_{2.5} 내 PBM 농도는 수은 분석기(Direct mercury analyzer, DMA-80, Milestone, USA)를 이용하여 분석하였다. 대략 100 mg의 여지 시료를 직접 수은 분석기에 넣어서 분석하였다.¹⁴⁾ 여지시료는 고온(800~1,000°C)에 의해 분해되고 기화된 수은증기는 원자흡광분광법으로 분석하였다. 수은 분석기의 검출한계는 0.2 μg/kg이었고, 분석 시 인증표준물질(certified reference material, CRM, MESS-3, marine sediment, 91±9 ng/g)의 정확도는 평균 91±6%(n=28)이었다.

2.3. PM_{2.5} 농도

여지시료는 시료 채취 전과 후에 무게를 측정하는데, 무게를 측정하기 전 일정한 온도(25±5°C)와 습도(35±5%) 조건의 챔버에서 24시간 이상 방치하였다. 여지에 채취된 PM_{2.5}는 시료채취 전과 후의 여지 무게 차이에 채취된 공기 포집량을 이용하여 구하였다.

2.4. 대기 오염물질 분석

PM_{2.5} 내 중금속 농도를 구하기 위해 샘플 여지를 진한질산(HNO₃) 4 mL, 과염소산(HClO₄) 1 mL, 불화수소(HF) 1 mL에 넣은 뒤 24시간 동안 175°C에서 가열하였다. 추출액 냉각 후, 진한질산 2 mL와 불화수소 0.5 mL를 추가로 넣고 다시 한번 175°C에서 24시간 동안 가열한다. 마지막으로 추출액 냉각 후 1% 질산 20 mL로 희석한다. 희석액은 원심분리기(Combi-514R, 한일과 학산업)로 3000 rpm에서 30분간 분리 후 상등액을 분취하여 유도결합 플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, Perkin-Elmer, USA)로 분석하였다.

2.5. 기상자료 및 국가 측정망 자료 활용

연구 지역의 일 평균 기상 자료는 시료 채취지점에서

3 km 이내 거리의 기상청 관측소 자료를 통해 구하였다. 기상청 자료는 기상청 홈페이지(www.weather.go.kr)¹⁵⁾를 통해 얻었다.

대기 중 가스상 오염물질인 CO(Teledyne API 300 EU, USA), SO₂(100A), NO₂(200AU), O₃(400E)의 측정 자료는 에어코리아 환경부 대기환경정보(www.airkorea.or.kr)¹⁶⁾에서 구하였다. 에어코리아에서 제공하는 자료는 1시간 간격으로, 본 연구의 시료채취 기간에 맞추어 재계산하여 사용하였다.

2.6. 역방향 궤적계산

역방향 궤적분석은 NOAA에서 제공하는 HYSPLIT-4 모델을 이용하여 계산하였다.¹⁷⁾ HYSPLIT 모델에 사용된 기상장은 NCEP(national centers for environmental data assimilation system)에서 제공하는 GDAS(global data assimilation system)에서 제공하는 GDAS 모델 출력 기상장으로 시간 간격은 3시간이다. 먼저, 역궤적 모델을 이용하기 위해서는 필요한 출력 변수를 지정해야 하며, 가장 중요한 변수가 역궤적의 모사시간(runtime)과 출발점 고도(starting altitude)이다. 본 연구에서 사용한 역궤적 모사 시간은 3일(72시간)이고, 출발점 고도는 500 m로 정하였다. 본 연구의 역방향 궤적분석은 백령도와 서울에서 2014년 1월, 4월, 6월 10일에 각각 한 달간 실시하였다.

2.7. 통계분석

본 연구에서는 분산분석(analysis of variance; ANOVA), 피어슨상관분석(pearson's correlation), t검정(t-test), 선형회귀분석(linear regression)을 실시하였다. 통계분석에 사용한 변수들 중 정규성 검증을 통과하지 못한 변수는 로그 변환(log-transformed)을 통해 정규성을 만족한 후 실시하였다. 통계분석은 SPSS 패키지 버전 20.0(IBM, USA)을 사용하였다. 유의수준은 <0.05을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PBM의 공간적 분포

백령도와 서울의 PM_{2.5}, PBM, 납(Pb) 농도를 Table 1에 나타내었다. PM_{2.5} 농도는 백령도가 33±20 μg/m³ 서울이 44±24 μg/m³로 통계적으로 유의한 차이가 없었으며(t-test, p>0.01, Fig. 2), 납 농도 또한 백령도가 31±21 ng/m³ 서울이 26±18 ng/m³로 두 지점 간의 차이는 나타나지 않았다(t-test, p>0.01). 그러나 평균 PBM

Table 1. Statistical summary of seasonal PBM concentrations (average±standard deviation) in PM_{2.5} samples

	Baengnyeong			Seoul				
	n	PM _{2.5} (μg/m ³)	PBM (pg/m ³)	Pb (ng/m ³)	n	PM _{2.5} (μg/m ³)	PBM (pg/m ³)	Pb (ng/m ³)
All	111	33±20 (5.8-113)	12±11 (0.074-65)	31±21 (4.6-103)	76	44±24 (12-149)	36±34 (1.7-147)	26±18 (3.0-94)
Spring	21	35±14 (22-74)	13±9.0 (1.9-31)	34±24 (17-103)	6	64±22 (45-104)	38±18 (14-60)	46±22 (25-68)
Summer	21	30±18 (8.1-76)	2.0±1.6 (0.074-5.6)	27±14 (4.6-56)	27	39±18 (12-91)	14±13 (1.7-70)	24±15 (4.0-59)
Fall	26	29±21 (5.8-113)	8.3±5.2 (0.24-17)	24±15 (5.9-68)	29	44±31 (15-149)	32±28 (5.3-105)	23±19 (3.0-94)
Winter	43	37±22 (7.2-99)	19±13 (3.3-65)	38±25 (7.9-94)	14	45±16 (20-76)	85±33 (43-147)	36±5.5 (27-42)

Table 2. Comparison of PBM concentrations in PM_{2.5} at various locations worldwide

Site	Site type	Period	PBM (pg/m ³)	Reference
Beijing, China	Urban	2006	263±246	21)
Shanghai, China	Urban	2014-2015	320±130	18)
Detroit, MI, USA	Urban	2003	21±30	26)
Toronto, Canada	Urban	2003-2004	21±16	27)
Rochester, NY, USA	Suburban	2007-2009	8.7±12.8	28)
Huntington, NY, USA	Rural	2007-2009	4.1±7.8	28)
Ontario, USA	Rural	2005-2006	4.4±3.7	18)
Seoul, South Korea	Urban	2005-2006	24±20	29)
Chuncheon, South Korea*	Rural	2009-2010	5.4±2.5	9)
Seoul, South Korea	Urban	2014-2016	36±34	This study
Seoul, South Korea	Rural	2014-2016	12±11	This study

Note: * indicates the PBM concentrations in PM₁₀ and PM₁₈

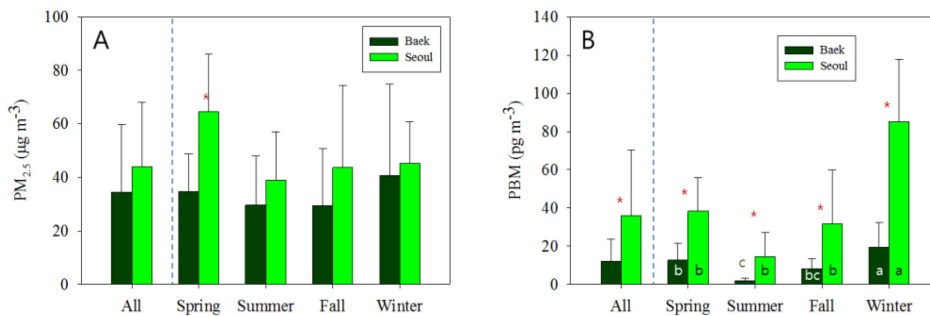


Fig. 2. Seasonal variations of PM_{2.5} (a) and PBM (b) at Baengnyeong and Seoul in South Korea. Symbol * and different letters within each panel are significantly different across sites and seasons, respectively (*t*-test and one-way ANOVA, *p*<0.01).

농도는 백령도가 12±11 pg/m³(range: 0.074~65 pg/m³), 서울이 36±34 pg/m³(range: 1.7~147 pg/m³)로 두 지점 간 PBM 농도는 통계적으로 유의한 차이가 있었다(*t*-test, *p*<0.01, Fig. 2). Table 2와 같이 캐나다와 미국의 도시지역과 배경지역의 PBM 농도와 비교한 결

과, 서울과 백령도에서 각각 다소 높은 수준으로 나타났다. 서울의 PBM은 2005~2006년 평균 농도인 24±20 pg/m³보다 1.5배 정도 다소 증가하였지만 2006년 중국 베이징과 상하이 지역의 PBM 평균 농도 263±246 pg/m³보다는 낮았다(Table 2).

3.2. PBM의 계절적 분포

백령도와 서울의 $PM_{2.5}$ 와 $PM_{2.5}$ 내 PBM 및 납(Pb) 농도는 계절별로 유의한 차이가 나타나지 않았으나(one-way ANOVA, $p>0.01$), PBM 농도는 계절별로 유의한 차이를 보였다(one-way ANOVA, $p<0.01$, Fig. 2). 계절은 봄(3~5월), 여름(6~8월), 가을(9~11월), 겨울(12~2월)로 구별하였다. 두 지점 모두 겨울에 PBM 농도가 증가하였으며, 특히 서울에서 더 높게 증가하는 것으로 나타났다(백령도: 19 ± 13 pg/m^3 서울: 85 ± 33 pg/m^3) (Table 1, Fig. 2). 최근 연구에 따르면,¹⁸⁾ 중국의 PBM 농도 역시 겨울에 증가하는 것을 관찰하였다. 겨울철에 PBM 농도가 증가하는 것은 일차적으로 주요 수은 배출 원인 석탄연소가 겨울철 난방 수요가 높아짐에 따라 증가하기 때문으로 볼 수 있다. 또한 겨울의 낮은 온도가 가스상 수은의 $PM_{2.5}$ 흡착을 돕기 때문에, PBM이 증가할 가능성이 있다. PBM 분포특성에 대한 관계식 도출을 위하여 가스상-입자상 농도에 관계하는 분배계수 K_p ($m^3/\mu g$)을 식 (1)에 나타내었다.

$$K_p = \left(\frac{PBM}{PM_{2.5}} \right) / TGM \quad (1)$$

여기서 PBM은 수은의 입자상 농도(pg/m^3)을, TGM은 수은의 가스상 농도(pg/m^3)를, $PM_{2.5}$ 는 입자 농도($\mu g/m^3$)를 나타낸다. 분배계수 K_p 는 온도에 대하여 변화량이 크기 때문에 식 (2)와 같이 로그 형식을 취하여 K_p 와 온도의 관계를 표현하였다.^{19,20)}

$$\log_{10}(K_p^{-1}) = a + \frac{b}{T} \quad (2)$$

여기서 a 와 b 는 상수이고 T 는 온도이다. 이와 같이, 겨울의 낮은 온도가 가스상 수은이 $PM_{2.5}$ 에 흡착하는 것을 돕기 때문에 가스상-입자상 분배계수(K_p)는 온도가 낮아지면 증가한다. 또한 겨울에는 대기 혼합층의 고도가 낮아져 가스상 수은이 입자상에 응축될 가능성도 증가한다.^{9,18,21)}

3.3. PBM과 $PM_{2.5}$ 및 다른 중금속들과의 상관관계

백령도와 서울은 계절별로 서로 다른 PBM과 $PM_{2.5}$ 의 상관관계를 보여주었다(Table 3). 백령도 가을(상관계수 $r=0.63$, $p<0.01$)과 겨울(상관계수 $r=0.52$, $p<0.01$)에 PBM과 $PM_{2.5}$ 가 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보여주었으나, 서울의 경우 여름($r=0.70$, $p<0.01$)과 가을($r=0.61$, $p<0.01$)에 PBM과 $PM_{2.5}$ 가 통계적으로 유의한 양의 상관관계를 보여주었지만, 겨울에는 유의한 상관관계를 나타내지 않았다(Table 3, Fig. 3).

PBM과 $PM_{2.5}$ 내 중금속 농도 간의 계절별 상관관계 조사 결과(Table 3), 백령도는 여름(As 제외)을 제외한 다른 계절에서 Pb 등의 중금속과 유의한 양의 상관관계를 보였으며, 특히 겨울에 높은 상관관계를 나타냈다. 반면 서울은 여름에 PBM과 $PM_{2.5}$ 내 중금속과 높은 상관관계를 보였으나, 겨울에는 모든 항목에서 유의한 상관관계를 보이지 않았다.

역계적 조사를 통해 확인된 바와 같이 겨울의 주요 기

Table 3. Seasonal variations of spearman's coefficients (r) between PBM and air pollutants in $PM_{2.5}$ from Baengnyeong and Seoul in South Korea

PBM	Baengnyeong				Seoul			
	spring	summer	fall	winter	spring	summer	fall	winter
$PM_{2.5}$			0.63**	0.52**		0.70**	0.61**	
SO_2			0.59**	0.41**	0.93**		0.72**	
NO_2			0.53**	0.41**				
CO			0.62**	0.43**			0.69**	
Al	0.65**		0.48*		0.93**		0.58**	
As	0.51*	0.61**		0.37*		0.78**		
Cr				0.60**		0.54*	0.53**	
Fe			0.39*	0.57**		0.92**	0.57**	
Mn				0.56**		0.93**	0.60**	
Ni				0.38*		0.68**	0.39*	
Pb	0.47*		0.40*	0.58**		0.83**		
Zn	0.59**			0.60**		0.85**	0.45*	

Note: ** correlation is significant at the 0.01 confidence level; * correlation is significant at the 0.05 confidence level; blank is the $p>0.01$.

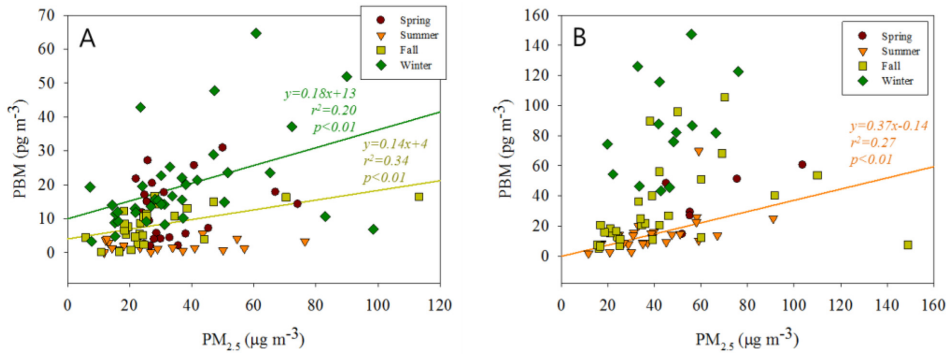


Fig. 3. Seasonal comparison of the linear regression relationship between PBM and PM_{2.5} at Baengnyeong (a) and Seoul (b) in South Korea (linear regression line, red - spring, orange - summer, yellow - fall, green - winter).

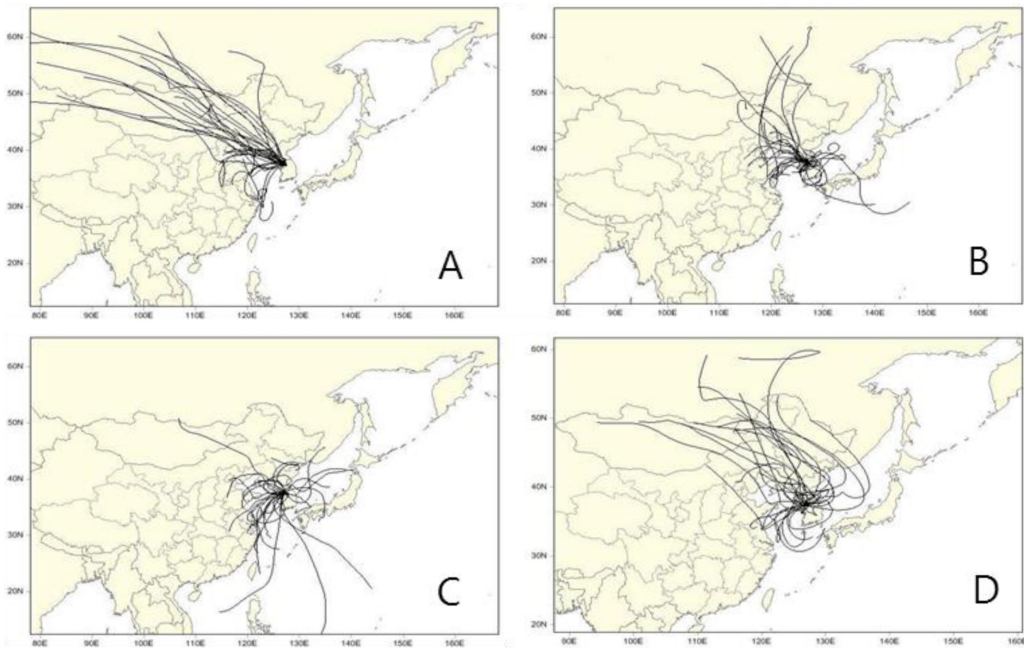


Fig. 4. Three day backward trajectories ending at the Seoul during (a) January, (b) April, (c) July, and (d) October in 2014.

류는 복서풍 기류로서, 대부분 백령도를 거쳐 서울로 유입된다(Fig. 4). 겨울철 백령도와 서울의 PM_{2.5}은 석탄연소 등에 의한 외부 유입에 의해 증가되는 것으로 조사된 바 있다.¹³⁾ 또한 PBM 농도는 PM_{2.5}와 Pb와 유의한 상관성이 있으며,²²⁾ 이는 수은과 납의 1차 배출원(석탄연소, 비철금속 제련, 시멘트 생산 및 폐기물 소각 등)이 유사한 것에 기인한 것으로 보고된 바 있다.^{1,23)}

백령도 PBM은 배출원에서 배출된 GOM이 대기에 존

재하던 입자에 축적되어 생성되었거나 중국의 산업지역에서 직접 배출된 PBM으로, 중국의 Pb 및 PM_{2.5}와 동일한 배출원에서 발생되어 장거리 이동을 통해 유입되었을 것으로 추정된다.²⁴⁾ 그러나 서울의 경우, 겨울에 PM_{2.5} 및 Pb와 PBM과의 상관관계가 나타나지 않는데, 이는 PM_{2.5} 및 Pb와 PBM의 발생원 또는 배출원이 동일하지 않을 수 있음을 시사하며, 증가된 PBM이 GEM과 GOM으로부터 전환되어 생성되었을 것으로 추정된다.

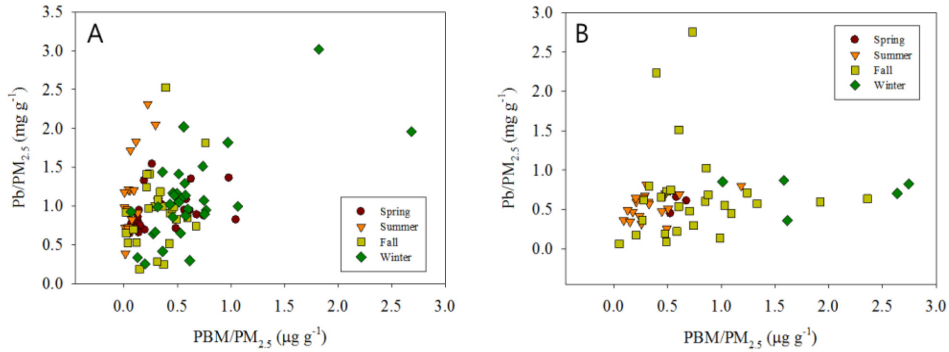


Fig. 5. Seasonal comparison of the linear regression relationship between Pb/PM_{2.5} and PBM/PM_{2.5} at Baengnyeong (a) and Seoul (b) in South Korea.

3.4. PM_{2.5} 중 PBM과 Pb 분율 비교

백령도와 서울의 PM_{2.5} 중 납과 PBM이 차지하는 분율을 비교하여 PBM의 기원을 살펴보았다(Fig. 5). 백령도 PM_{2.5} 중 납이 차지하는 분율(mg/g)은 계절별로 봄: 0.94 ± 0.26 , 여름: 1.1 ± 0.53 , 가을: 0.93 ± 0.50 , 겨울: 1.1 ± 0.56 mg/g이었고 서울은 봄: 0.57 ± 0.11 , 여름: 0.55 ± 0.16 , 가을: 0.68 ± 0.60 , 겨울: 0.72 ± 0.21 mg/g이었다. 백령도는 모든 계절에서 PM_{2.5} 중 Pb이 차지하는 부분이 서울에 비해 높았으며, 계절별로 큰 차이가 나타나지 않았다. 서울의 Pb 분율이 백령도에 비해 낮은 것은, Pb의 농도는 두 지점이 차이가 없으나, 서울에서 질산암모늄 등의 2차 생성물질 증가로 인해 PM_{2.5} 농도가 증가되기 때문이다.

백령도 PM_{2.5} 중 PBM이 차지하는 분율($\mu\text{g/g}$)은 봄: 0.40 ± 0.31 , 여름: 0.08 ± 0.10 , 가을: 0.31 ± 0.20 , 겨울: 0.62 ± 0.46 $\mu\text{g/g}$ 이었고 서울은 봄: 0.60 ± 0.26 , 여름: 0.36 ± 0.21 , 가을: 0.77 ± 0.52 , 겨울: 2.0 ± 0.94 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 이는 PM_{2.5} 중 Pb 결과와는 반대의 결과로, 여름이 낮고 겨울이 높은 계절적 차이를 보였으며, 서울은 모든 계절에서 PM_{2.5} 중 PBM이 차지하는 분율이 백령도에 비해 높았고 특히 겨울에 가장 높은 결과를 보여주었다.

Pb 분율과는 달리 PBM 분율이 여름에 낮고 겨울에 높은 이유는 3.2에서 제시한 것과 같이 온도가 낮아짐에 따라 입자의 흡착이 증가되기 때문으로, 특히 서울에서 더 높게 나타나는 것은 겨울철 증가되는 GEM 및 GOM의 산화·환원에 기인하는 것으로 추정된다. 서울의 가스상 오염물질인 CO, SO₂, NO₂의 연평균 농도는 각각 660 ± 286 , 14 ± 4.8 , 74 ± 22 $\mu\text{g/m}^3$ 로 백령도(413 ± 147 , 9.9 ± 5.1 , 7.6 ± 4.0 $\mu\text{g/m}^3$)에 비해 높은 대기 오염

농도를 보이며 이러한 대기 오염상태가 GOM이 PBM으로 잘 변화될 수 있는 산화 환원 반응이 높은 대기환경을 조성하는 것으로 보인다.^{7,8)} 특히 겨울에 서울의 가스상 오염물질인 CO, SO₂, NO₂ 농도는 각각 896 ± 276 , 20 ± 2.3 , 83 ± 26 $\mu\text{g/m}^3$ 로 다른 계절(봄 560 ± 81 , 16 ± 3.1 , 84 ± 14 $\mu\text{g/m}^3$; 여름 471 ± 161 , 10 ± 3.3 , 60 ± 15 $\mu\text{g/m}^3$; 가을 741 ± 296 , 15 ± 3.5 , 80 ± 22 $\mu\text{g/m}^3$)에 비해 높은 대기 오염도를 보이며 이러한 대기 오염상태가 GOM이 PBM으로 잘 변화될 수 있는 산화 환원 반응이 높은 대기환경을 조성하는 것으로 보인다.^{7,8)} 추가적으로 겨울에 낮은 대기 혼합층의 고도로 인해 가스상 수분이 입자상으로 응축되어 PBM 농도가 증가할 가능성도 있다. 최근 연구에 따르면 인도 도심 지역 내 조각장, 산업지역 그리고 이동 오염원 많은 지역에서 각각 PBM을 측정된 결과 이동 오염원 지역이 가장 높은 PBM 농도를 보여주었다.²⁵⁾ 이는 이동 오염원이 높은 지역이 다른 지역에 비해 비산 먼지가 많아 GOM과 GEM가 PM의 씻김 현상(scavenging)에 의해 PBM이 형성되는 것으로 보인다.

4. 결 론

백령도 내 PBM의 계절적 분포 및 대기오염물질과의 상관관계를 통해 수은 및 대기 오염물질이 중국에서 유입될 가능성을 확인하였다. 서울 여름과 가을에는 중국 기원의 PBM의 존재를 확인할 수 있었지만 겨울에는 산화·환원 반응이 활발한 대기 환경 조건으로 인한 PBM의 자체 생성 또는 배출원의 존재 가능성을 보여주었다. 서울 강우 내 수은의 습식침적량이 다른 지점보다 높은

결과를 보여주었는데, 이는 서울 대기 내 높은 PBM 농도로 인해 습식침적되는 수은의 양이 높게 나타나기 때문으로 보인다. 특히 서울 대기 내 NO₂ 등 대기오염물질의 증가로 인해 PBM이 더 많이 전환 생성되는 환경이 생성되는 것으로 보이며, 지역별 수은 습식침적량의 차이가 직접 배출되는 수은 화학종에 기인한 것이 아니라, 전환되는 PBM에 기인한 것일 수 있다. 이를 확인하기 위해 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 연구사업 R&D 예산으로 수행되었습니다(2015-01-01-016, 2016-01-01-028).

참고문헌

1. UNEP, "Global mercury assessment", Tech. rep., **2002**, Geneva, Switzerland.
2. 국립환경과학원, "수은에 관한 미나마타협약 안내서", **2016**.
3. AMAP/UNEP, "Technical background report for the global mercury assessment 2013", Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch, **2013**, Geneva, Switzerland.
4. E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, F. Steenhuisen, and S. Wilson, "Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000", *Atmospheric Environment*, **2006**, *40*, 4048-4063.
5. W. H. Schroeder and J. Munthe, "Atmospheric mercury-an overview", *Atmospheric Environment*, **1998**, *32*, 809-822.
6. J. D. Shannon and E. C. Voldner, "Modeling atmospheric concentrations of mercury and deposition to the Great Lakes", *Atmospheric Environment*, **1995**, *29*, 1649-1661.
7. L. Duan, X. Wang, D. Wang, Y. Duan, N. Cheng, and G. Xiu, "Atmospheric mercury speciation in Shanghai, China", *Science of the Total Environment*, **2017**, *578*, 460-468.
8. J. Guo, S. Kang, J. Huang, Q. Zhang, M. Rupakheti, S. Sun, and L. Tripathee et al., "Characterizations of atmospheric particulate-bound mercury in the Kathmandu Valley of Nepal, South Asia", *Science of the Total Environment*, **2017**, *579*, 1240-1248.
9. P. R. Kim, Y. J. Han, T. M. Holsen, and S. M. Yi, "Atmospheric particulate mercury: concentrations and size distributions", *Atmospheric Environment*, **2012**, *61*, 94-102.
10. B. Pal and P. A. Ariya, "Gas-phase HO-initiated reactions of elemental mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications", *Environmental Science and Technology*, **2004**, *38*, 5555-5566.
11. J. A. Schmidt, D. J. Jacob, H. M. Horowitz, T. Sherwen, and M. J. Evans et al., "Modeling the observed tropospheric BrO background: importance of multi-phase chemistry and implications for ozone, OH, and mercury", *Journal of Geophysical Research*, **2016**, *121*, 11819-11835.
12. G. S. Lee, P. R. Kim, Y. J. Han, T. M. Holsen, Y. S. Seo, and S. M. Yi, "Atmospheric speciated mercury concentrations on an island between China and Korea: sources and transport pathways", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2016**, *16*, 4119-4133.
13. Y. M. Park, K. S. Park, H. Kim, S. M. Yu, S. Noh, M. S. Kim, and J. Y. Kim et al., "Characterizing isotopic compositions of TC-C, NO₃-N, and NH₄-N in PM_{2.5} in South Korea: Impact of China's winter heating", *Environmental Pollution*, **2018**, *233*, 735-744.
14. G. C. Fang, C. T. Lo, C. Y. Huang, Y. J. Zhuang, M. H. Cho, K. H. Tsai, and Y. F. Xiao, "PM_{2.5} particulates and particulate-bound mercury Hg(p) concentrations in a mixed urban, residential, traffic-heavy, and industrial site", *Environmental Forensics*, **2017**, *18*, 178-187.
15. 기상청 날씨누리, www.weather.go.kr, 2018년 10월.
16. 환경부 에어코리아, www.airkorea.or.kr, 2018년 10월.
17. R. R. Draxler and G. D. Hess, "NOAA technical memorandum ERL ARL-224: Description of the HYSPLIT_4 modeling system", **2004**, Available at www.arl.noaa.gov/documents/reports/arl-224.pdf.
18. N. Cheng, L. Duan, G. Xiu, M. Zhao, and G. Qian, "Comparison of atmospheric PM_{2.5}-bound mercury species and their correlation with bromine and iodine at coastal urban and island sites in the eastern China", *Atmospheric Research*, **2017**, *183*, 17-25.
19. H. Yamasaki, K. Kuwata, and H. Miyamoto, "Effects of ambient-temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **1981**, *16*, 189-194.
20. J. F. Pankow, "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere", *Atmospheric Environment*, **1987**, *21*, 2275-2283.
21. N. J. Schleicher, J. Schafer, G. Blanc, Y. Chen, F. Chai, K. Cen, and S. Norra, "Atmospheric particulate mercury in the megacity Beijing: spatio-temporal variations and source apportionment", *Atmospheric Environment*, **2015**, *109*, 251-261.

22. X. W. Fu, H. Zhang, B. Yu, Z. Wang, C.-J. Lin, and Z. B. Feng, "Observations of atmospheric mercury in China: a critical review", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2015**, 15, 9455-9476.
23. UNEP, "Final review of scientific information on lead", **2010**, Geneva, Switzerland.
24. P. Siudek, M. Frankowski, and J. Siepak, "Atmospheric particulate mercury at the urban and forest sites in central Poland", *Environmental Science and Pollution Research*, **2016**, 23, 2341-2352.
25. R. Das, X. Wang, B. Khezri, R. D. Webster, P. K. Sikdar, and S. Datta, "Mercury isotopes of atmospheric particle bound mercury for source apportionment study in urban Kolkata, India", *Elementa: Science of the Anthropocene*, **2016**, 4, 1-12.
26. B. Liu, G. J. Keeler, J. T. Dvonch, J. A. Barres, M. M. Lynam, F. J. Marsik, and J. T. Morgan, "Temporal variability of mercury speciation in urban air", *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 1911-1923.
27. X. Song, I. Cheng, and J. Lu, "Annual atmospheric mercury species in Downtown Toronto, Canada", *Journal of Environmental Monitoring*, **2009**, 11, 660-669.
28. H. D. Choi, J. Huang, S. Mondal, and T. M. Holsen, "Variation in concentrations of three mercury (Hg) forms at a rural and a suburban site in New York State", *Science Total Environment*, **2013**, 448, 96-106.
29. S. H. Kim, Y. J. Han, T. M. Holsen, and S. M. Yi, "Characteristics of atmospheric speciated mercury concentrations (TGM, Hg(II) and Hg(p)) in Seoul, Korea", *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 3267-3274.