

서울지역 대기 중 가스상 총 수은 농도 특성

환경조사팀

이준복 · 김영호 · 허미숙 · 이순희 · 윤호균 · 정 권 · 김주형 · 김민영

The Characteristics of TGM Concentration in Seoul Area

Environmental Research Team

**Jun-bok Lee, Young-ho Kim, Mi-sook Hur, Soon-hee Lee,
Ho-kyun Yoon, Kweon Jung, Joo-hyeong Kim and Min-young Kim**

Abstract

Mercury is liquid at room temperature and found in air, water and soil. Air is the most important medium as mercury has the characteristic of gaseous compounds and a great portion (~98%) of mercury exists in air in the form of Hg^0 . Atmospheric mercury is divided into TGM(Total Gaseous Mercury) and HgP(Particulate Mercury). TGM(Total Gaseous Mercury) is divided into Hg^0 (gaseous elemental mercury) and RGM(divalent reactive gaseous mercury). TGM has been monitored in real time at 4 air quality monitoring stations(Yongsan, Nowon, Guro 1, Songpa 1) in Seoul area. Real time monitoring instrument used is AM-3D(NIC, Japan). The characteristics of TGM in 2006 are as follows. The yearly concentration of TGM decreased each year and monthly average concentration of TGM was low in March, April and September and high in June respectively. Seasonal average concentration of TGM was high in Summer and low in Spring generally. The correlation between CO, TSP, PM10, PM2.5(TSP < PM10 < PM2.5), SO₂, NO_x and TGM was in existence. The correlation between TGM and temperature didn't come into existence but that between TGM and relative humidity came into existence positively. The further study on the behavior of each mercury form and the development of a mercury model is required to assess the risk to human body and ecology. However, this research is limited as it is only a valuation of information on research performed throughout a year. There is more data available to reserve to make up for it.

Key words : TGM, mercury, atmosphere, air.

서론

수은은 상온에서 유일한 액체 금속으로 토양, 물, 대기 등 다매체 거동을 통하여 생태계에 축적이 되고 있으며, 대기는 그 중 가장 중요한 매체이다.

대기 중 수은은 가스상 수은(TGM)과 입자상 수은(HgP)으로 대별되며, 가스상 수은(TGM, Total Gaseous Mercury)은 원소성 수은(gaseous elemental mercury, Hg⁰)과 산화 수은(divalent reactive gaseous mercury, RGM)으로 구분된다. 먼지에 결합된 입자상의 형태로 극미량 존재하는(1) 다른 중금속과 달리 수은은 증기압이 높고, 가스상 화합물의 특성을 주로 가지며, 그 절대적 부분(~98%)이 원소성 수은(Hg⁰)의 형태로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다(2).

EPA(3)은 대기 중 수은은 자연적, 인위적인 요인은 물론 지표에 침적된 수은의 재방출에 기인하며, 인위적인 요인의 배출목록(Inventory)으로 도시 쓰레기 매립장, 자동차 등의 이동오염원, 보일러, 도시 쓰레기 소각로 등 연소시설 및 시멘트, 펄프, 종이 등 제조시설로써 규정하였다.

한편, 유럽의 수은 배출원은 그림 1과 같다.

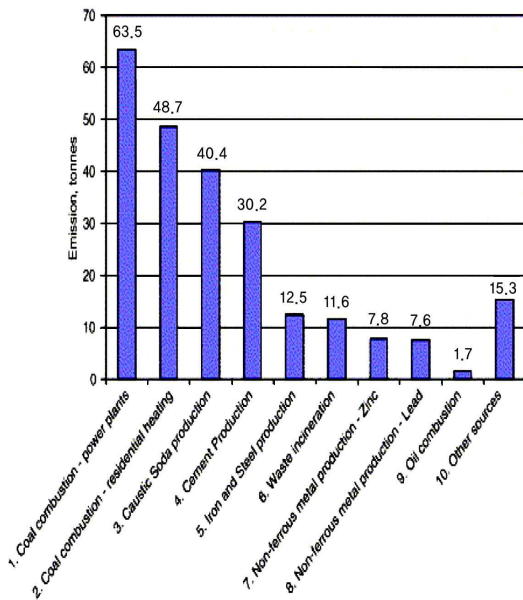


Fig. 1. Emission of Hg from anthropogenic sources in Europe in 2000(in tonnes)(4).

서울시에서는 대기 중 총 가스상 수은 (TGM)의 농도를 파악하기 위하여 냉증기 원자흡광광도법(CVAAS : Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)의 수은 자동 측정기를 이용하여 4개 지역(용산, 노원, 구로-1(이하 구로), 송파-1(이하 송파))에서 연중 실시간으로 모니터링 하고 있다.

본 논문은 2006년 1년간 실시간 측정된 총 가스상 수은(TGM)의 특성을 파악하여 대기 중 수은의 기준 설정, 위해성 평가 등 정책의 기초자료로 제공하고자 한다.

수은 측정망 및 측정방법

1. 수은 측정망

그림 2는 서울시에서 운영하고 있는 4개소의 수은 측정망이다.

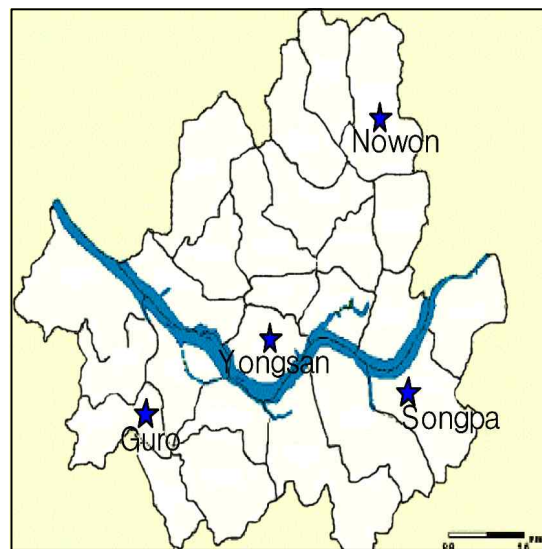


Fig. 2. Mercury monitoring stations.

수은 측정망은 서울시 27개 대기오염 측정소 중 노원 측정소, 송파 측정소, 구로 측정소, 용산 측정소이며, 이들 측정소에서 대기 중 총 가스상 수은(TGM)뿐만 아니라 일반 대기오염물질 및 기상인자의 자료를 실시간으로 생산하고 있다.

2. 측정방법

상시 모니터링을 위한 측정기기는 냉증기 원자 흡광광도법(CVAAS)을 이용한 AM-3D(NIC, Japan)이며, 분석원리는 그림 3과 같다. 57분 동안 일정한 유량(0.5 L/min)으로 대기시료를 흡입하여 Au amalgam에 흡착시킨 후, 3분 동안 열탈착하여 원자흡광방식으로 분석한다. 검출기의 파장은 253.7 nm이며, 시료분석을 위한 운반기체는 수은성분의 유입을 차단하기 위해 금 흡착트랩을 거쳐 수은이 배제된 외부 건조 공기를 유입하는 방식으로 사용하였다.

한편, 측정값의 신뢰도를 위하여 월 2회 주기적 기기 점검, 월 1회 Drift check, 분기 1회 교정, 반기 1회 Overhaul, 연 1회 정도검사 성적서를 생산하고 있다. 또한, 2006의 QA test결과는 Standard gas chamber(MB-1, NIC, Japan)를 이용하여 동일 농도로 7회 반복측정한 정밀도(RSD(%))는 1%이내, 동일 농도로 3회 반복측정한 정확도(% Bias)는 $\pm 2\%$ 이내, 3개의 서로 다른 농도로 측정된 회수율(%)은 $\pm 2.5\%$ 이내였다.

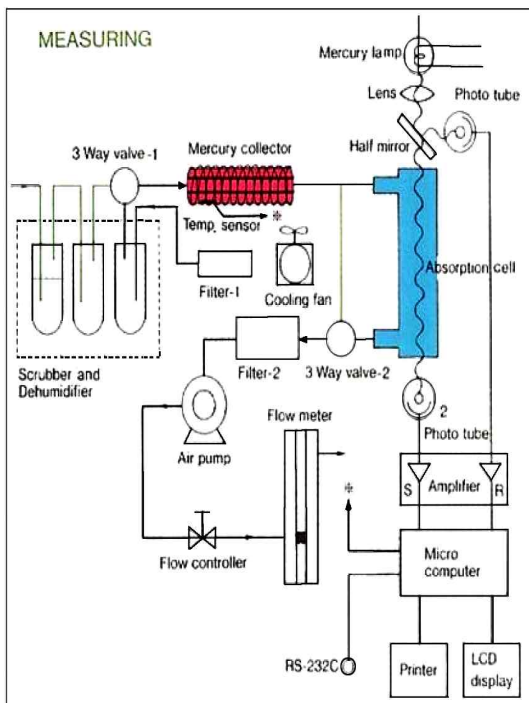


Fig. 3. Schematic drawing of measuring.

결과 및 고찰

1. 연별 대기 중 TGM 농도

2005년, 2006년 시간별 TGM 농도에 대한 평균과 표준편차는 표 1과 같다.

Table 1. Yearly concentration and S.D of TGM (Unit : ng/m^3)

Yr	Yongsan	Nowon	Guro	Songpa
'05	-	4.549 \pm 2.747	3.360 \pm 1.319	3.237 \pm 1.548
'06	3.205 \pm 1.628	2.875 \pm 1.860	3.440 \pm 1.717	2.701 \pm 1.736

구로의 경우만 2005년에 비하여 약간 증가하였고, 그 외 지역에서는 낮은 수치를 보였으며, 이는 검과 검(5)이 1997. 9. 19~2002. 6. 30에 서울시 양재동에서 측정된 $5.32\pm 3.53 \text{ ng}/\text{m}^3$ 보다 낮은 수치이다.

즉, 서울시의 대기 중 TGM 농도는 연도별 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 이는 SO_2 와 CO의 연별 경향과 일치하는 것으로 보아 1998년부터 청정연료 사용 의무화에 따른 도시가스의 사용과 생활수준의 향상으로 인한 연탄사용이 줄어들고, 대기오염원에 대한 여러 가지 규제관리에 기인하는 것으로 판단된다.

2. 월별 대기 중 TGM 농도

그림 4는 월별 대기 중 TGM의 평균농도를 나타내었다.

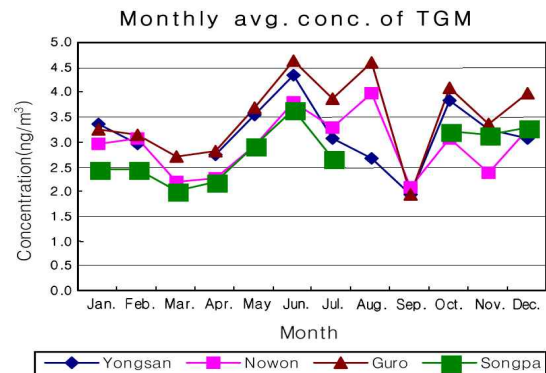


Fig. 4. Monthly average concentration of TGM (Unit : ng/m^3).

3월, 4월, 9월은 낮은 수치를 보인 반면, 6월에는 높은 수치를 보였으며, 각 지역의 월별 경향은 대체적으로 비슷하였다.

이 등(6)은 2006년 3, 4월의 경우 미세먼지(PM10)는 황사의 영향으로 증가한 반면, 대기 중 총 수은(TGM)의 농도는 낮아졌고, 황사기간에 특히 낮은 수치를 보였다고 발표하였다. 그러나, 이 등(7)은 봄, 겨울철의 황사기간에 수은농도가 약간 증가하였고, 이는 수은이 황사로 인하여 대륙으로부터 유입하였다는 것을 조심스럽게 예측한다고 발표하였다. 하지만 이 두 논문은 각각 향후 더 체계적인 연구의 필요성을 밝히고 있다. 따라서 이와 관련하여 좀 더 많은 데이터의 축적을 통한 지속적인 연구를 수행할 예정이다.

한편, 김 등(5)은 1997~2002의 서울시 대기 중 수은농도는 9월에 가장 낮은 농도를 보인다고 발표하였으며, 본 연구에서도 같은 결과를 보였다.

각 지역별 최고 농도는 용산, 구로, 송파의 경우 6월이었으며, 노원은 8월이었다. 이는 여름에 지표에 축적된 수은의 재방출과 이동오염원에 의한 영향으로 추측된다. 서울지방경찰청 종합교통정보센터(<http://www.spatic.go.kr>)의 자료는 이를 설명해 주고 있는데, 각 지역별 최고 농도를 보인 월의 주변 도로의 교통량 역시 최고였고, 대기 중 TGM의 농도와 교통량과의 상관관계(r)는 각각 용산 0.6758, 노원 0.3105, 구로 0.4893, 송파 0.6491이었다. 그러나, 이에 대한 정확한 판단을 위하여 향후 EC/OC 농도와 TGM의 관계를 규명하는 연구가 요구된다.

3. 계절별 대기 중 TGM 농도

그림 5는 대기 중 TGM의 계절별 평균농도를 나타낸 것으로 계절구분은 봄은 3월, 4월, 5월, 여름은 6월, 7월, 8월, 가을은 9월, 10월, 11월, 겨울은 12월, 1월, 2월로 하였다. 선행연구에 의하면 김 등(5)은 계절별 대기 중 TGM 평균 농도는 겨울>봄>가을>여름의 순으로 겨울에 가장 높은 농도를 보였고, 김 등(8) 역시 겨울에 가장 높았다고 발표하였다. 그러나 본 연구에서는 4개 지역의 평균은 여름 > 겨울 > 가을 > 봄의 순이었고, 측정

지점마다 약간 차이가 있었는데, 용산은 여름 > 봄 > 겨울 > 가을, 노원과 구로는 여름 > 겨울 > 가을 > 봄, 송파는 가을 > 여름 > 겨울 > 봄의 순으로 대체적으로 여름에 높은 농도를 보이고, 봄에 낮은 농도를 보였다(그림 5). 이처럼 본 연구결과는 선행연구결과와 다른 경향을 보였는데, 이에 대한 해석은 좀 더 많은 자료의 축적을 통하여 이루어져야 할 것으로 보인다.

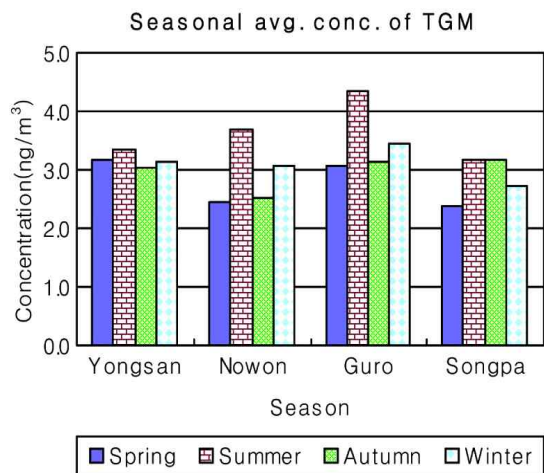


Fig. 5. Seasonal average concentration of TGM.

4. 측정소별 TGM 농도

각 지역별 TGM농도는 구로 > 용산 > 노원 > 송파의 순으로 나타났다(표 1).

구로는 주위의 공장지역 및 서쪽에 위치한 화력발전소의 영향이 큰 것으로 판단되며, 용산은 자동차에서 배출된 수은에 영향이 있을 것으로 판단된다.

노원, 송파는 주위에 소각장이 있음에도 불구하고 구로, 용산에 비하여 비교적 낮은 농도를 나타내었다. 박 등(9)은 도시 생활 폐기물 소각시설에서 배출되는 수은의 경우 방지시설에서 약 87% 제거효율을 보이며, 대부분 산화수은(RGM)의 형태가 지배적이라고 하였는데, 산화수은(RGM)은 반응성이 높고 습식 및 건식 침적속도가 높아서 오염원에서 배출된 후 단시간 내에 대기 중에서 제거가 되기 때문에 대기 중 총 수은(TGM) 농도에는 큰 영향을 미치지 못했던 것으로 판단된다.

5. 일반 대기질 및 기상인자와의 상관관계

대기 중 총 수은(TGM)은 인위적 또는 자연적인 오염원의 영향을 받으므로 SO₂, NO_x, CO 등 일반 대기질 및 기상인자와 총 수은(TGM)과의 상관관계를 표 2에 나타내었다. 상관관계 분석을 위하여 노원측정소의 측정자료를 이용하였으며, 분석도구는 엑셀이다.

Table 2. Correlation coefficient(r) between TGM and air quality parameters

Par.	TGM				
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Year
SO ₂	0.3247	0.1715	0.5723	0.2558	0.2419
NO _x	0.5024	0.2980	0.4869	0.3872	0.3622
CO	0.6201	0.4928	0.6869	0.4467	0.4473
O ₃	-0.3327	0.1024	-0.2461	-0.2550	-0.1395
TSP	0.0787	0.4790	0.7299	0.2869	0.1407
PM10	0.1271	0.5076	0.7573	0.3654	0.2144
PM2.5	0.5859	0.5134	0.7496	0.4188	0.5341
TEMP	0.2885	0.1078	0.1348	0.2917	0.1318
HUM	0.2918	-0.0780	0.3856	0.3146	0.2734

대기 중 TGM과의 상관관계는 NO_x과 SO₂ 모두 약한 상관을 보였으며, NO_x가 더 큰 상관계수(r) 값을 나타내었다. 김 등(5)의 선행연구에 의하면 SO₂에 비하여 NO₂의 상관관계가 낮았다고 발표하였으나, 본 연구에서는 반대의 결과를 얻었다. 이는 최근 자동차의 급격한 증가로 인한 자동차 배기가스의 영향이 큰 것으로 판단된다. 한편, 여름에 NO_x와의 상관계수(r)는 가장 낮은 값을 보였는데, 이는 여름철 광화학반응 시 NO_x의 소모로 인하여 NO_x에 의한 영향이 상대적으로 적은 것으로 판단된다. 실제로 NO_x와 O₃의 상관계수(r)는 -0.6564로 강한 음의 상관을 보였다.

CO, PM10, PM2.5는 대기 중 TGM과 계절별로 각각 양의 상관관계를 보였으며, SO₂, NO_x와 함께 이들 물질이 대기 중 TGM과 유의한 상관이 인정되는 것은 수은의 방출이 이들 오염물질들을

수반하는 가열연소시설에서 기인한다는 선행연구(김 등(5))의 결과를 확인하였다.

한편, TSP, PM10, PM2.5와 대기 중 TGM과의 상관계수는 대체적으로 TSP < PM10 < PM2.5의 순이었으며, 이를 통하여 대기 중 TGM이 가스상 화합물의 형태로 거동하고 있음을 추측할 수 있었다.

기상인자에 관하여 김 등(10)은 수은의 농도가 기온, 상대습도와 각각 강한 양, 음의 상관관계를 형성한다고 발표하였는데, 본 연구결과는 일 년을 기준으로 기온과는 상관이 없었고, 상대습도와는 대체적으로 약한 양의 상관을 보였다. 이는 대기 중 TGM이 온도, 습도와도 관계가 있을 수 있지만, 여러 기상인자 및 오염원 등 여러 인자들과 상호 복합적인 연관이 있어서 선행 연구결과와 다른 값을 보인 것으로 판단된다.

결론

서울지역의 2006년 일 년 동안 실시간 자동 분석한 대기 중 총 수은(TGM)의 농도특성은 다음과 같다.

1. 대기 중 TGM 농도는 해가 지날수록 점점 더 낮은 수치를 보이고 있으며, 이는 SO₂와 CO의 연별 경향과 일치하였다.
2. 월별 평균농도는 3월, 4월, 9월에 낮은 수치를 보인 반면, 6월에는 높은 수치를 보였으며, 각 지역에서 대체적으로 비슷한 경향을 보였다.
3. 계절별 평균농도는 지역별 정도의 차이는 있으나, 대체적으로 여름에 높은 농도를 보이고, 봄에 낮은 농도를 보였다.
4. 대기 중 TGM은 CO, PM10, PM2.5, SO₂, NO_x과 각각 양의 상관관계를 보였으며, 먼지항목과의 상관성은 TSP < PM10 < PM2.5의 순이었다.

5. 기상인자의 경우 기온과는 상관없이 였었고, 상대습도와는 약한 양의 상관을 보였다.

본 논문의 결과는 선행연구들과 비교하여 동일한 경우도 있지만, 상이한 경우도 있었는데, 이는 측정시기에 따라 기상인자 및 오염원 등 여러 인자들과 상호 복합적인 연관이 있기 때문으로 판단된다.

향후 연구과제로 OC/EC와 TGM의 상관을 통하여 자동차 배출가스의 TGM에 대한 영향을 수행할 예정이다. 한편, 다 매체에서 수은 형태별 거동 파악 및 새로운 모델의 개발이 요구된다.

아울러 본 논문은 1년의 짧은 기간의 자료에 대한 평가라는 한계가 있으며, 좀 더 많은 데이터의 축적을 통해 보완할 예정이다.

참고문헌

1. Fitzgerald WF : Atmospheric and oceanic cycling of mercury. *Chemical Oceanography*, Vol. 10, Academic Press, London, 1989.
2. Kim KH and Lindberg SE : High-precision measurements of mercury vapor in air : Design of a six-port-manifold mass flow controller system and evaluation of errors at atmospheric pressure. *Journal of Geophysical Research*, 99: 5379~5384, 1994.
3. EPA, An Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions in the United States. *Mercury Study Report to Congress*(EPA-452/R-97-004), 1997.
4. Elisabeth GP, Jozef MP, Janina F, Ewa SJ, Stanislaw H and Damian P : Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of Total Environment*, 370:147~156, 2006.
5. 김민영, 김기현 : 서울시 대기 중 수은농도의 장기변동 특성 1997~2002. *한국대기환경학회지*, 19(2):179~189, 2003.
6. 이준복, 박후경, 이향덕, 정권, 김주형, 김민영 : 2006년 강 황사 시 서울시 대기 중 총수은의 농도 특성. *한국대기환경학회 2006년 추계학술대회 논문집*, p606~607, 2006.
7. 이정순, 김기현, 김용일, 김진석 : 황사 기간 수은의 장거리 이동에 대한 가능성에 대한 고찰. *한국대기환경학회 2006년 추계학술대회 논문집*, p393~394, 2006.
8. 김민영, 박상현, 박성배 : 도시대기의 수은동태와 영향인자에 관한 연구. *한국대기보전학회지*, 5(1):11~21, 1989.
9. 박규식, 장하나, 이주형, 김정훈, 서용철 : 생활 및 산업폐기물 소각시설에서의 수은 배출 특성. *한국대기환경학회 2005 추계학술대회 논문집*, p230~232, 2005.
10. 김기현, 김민영 : 토양-대기의 수은 교환 작용 : 서울시 주거지역에 대한 예비측정. *한국대기보전학회지*, 14(4):369~377, 1998.