

논문

# 춘천시 수은의 습식침적량: 강우 내 수은의 농도 및 씻김비율 특성

## Mercury Wet Deposition in Chuncheon, Korea: Concentration in Rain and Washout Ratio

차승환, 김대영<sup>1)</sup>, 전지원<sup>1)</sup>, 이나경<sup>1)</sup>, 이장수<sup>1)</sup>, 한영지<sup>2),\*</sup>

강원대학교 환경의생명융합학과, <sup>1)</sup>강원대학교 환경학과,

<sup>2)</sup>강원대학교 환경융합학부 에코환경과학전공

Seung-Hwan Cha, Dae-Young Kim<sup>1)</sup>, Ji-Won Jeon<sup>1)</sup>, Na-Kyung Lee<sup>1)</sup>,  
Jang-Soo Lee<sup>1)</sup>, Young-Ji Han<sup>2),\*</sup>

Department of Interdisciplinary Graduate Program in Environmental and Biomedical  
Convergence, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Science, College of Natural Science,

Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Science, School of Natural Resources and Environmental Science,

Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

접수일 2021년 8월 10일

수정일 2021년 9월 2일

채택일 2021년 9월 6일

Received 10 August 2021

Revised 2 September 2021

Accepted 6 September 2021

\*Corresponding author

Tel : +82-(0)33-250-8579

E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

**Abstract** Wet deposition is the primary pathway for mercury (Hg) input to aquatic ecosystem. In this study, rainfall samples were collected for about 3 years, and the total mercury (Hg(T)) concentrations in rain were measured to quantify the wet deposition flux in Chuncheon, Korea. The volume weighted mean (VWM) Hg(T) concentration was 6.1 ng/L over the entire sampling period. Precipitation depth was negatively correlated with Hg(T) concentration in rain especially during winter, suggesting that the atmospheric Hg was effectively scavenged by initial rainfall or snowfall in winter. In the summer and fall of 2016, very high Hg wet deposition flux was observed due to the high VWM Hg(T) in rain, and the back-trajectories were shown to pass through the areas where the fossil fuel power plants and cement industries are located. Concentrations of atmospheric gaseous oxidized mercury (GOM) were more than 10 times lower than those of particulate bound mercury (PBM) in this study. There was no correlation between atmospheric GOM and Hg(T) in rain while significant correlation between atmospheric PBM and Hg(T) in rain was observed. The washout ratio of PBM was estimated as 386 m<sup>3</sup>-air/L-rain.

**Key words:** Mercury, Wet deposition, Washout ratio, Gaseous oxidized mercury, Particulate bound mercury

### 1. 서론

수은은 원자번호 80번으로 상온에서 유일하게 액체 및 가스상으로 존재하는 중금속이며 높은 인체 독성을 가진다. 수은은 다른 중금속과 달리 배출원에서 배출된 후 침적(deposition)과 재배출(re-emission)이 일어나 다중 환경 매체에서 지속적으로 순환한다. UNEP 보고서(2018)에 따르면 세공 및 소형금광업이 전 세계 인위적 수은 배출원의 약 37.7%를 차지하고,

그 뒤로 화력발전소(13.1%), 시멘트 제조(10.5%), 금속제조 및 제련(10.3%), 폐기물(5%) 등의 순으로 보고되었다. 지역별로는 아시아가 전체 인위적 수은배출량의 54%를 차지하며, 특히 중국은 세계 최대 수은 배출국가로 전 세계 배출량의 37.7%를 차지한다(UNEP, 2018; Zhang *et al.*, 2015). 국내 인위적 수은 배출시설은 석탄화력발전소(27.2%), 석유정제시설(26.9%), 시멘트 소성 시설(22.2%), 의료폐기물 소각시설(9.3%) 등의 순서를 보인다(Kim *et al.*, 2016).

대기수은은 일반적으로 가스상 원소수은 (gaseous elemental mercury: GEM), 가스상 산화수은 (gaseous oxidized mercury: GOM), 입자상 수은 (particulate-bound mercury, PBM)으로 구분된다 (Bargagli, 2016; Moore *et al.*, 2014; Subir *et al.*, 2012, 2011; Lyman *et al.*, 2009). 0가 수은인 GEM은 입자표면에 흡착이 어렵고 낮은 건식침적속도 ( $0.1 \times 10^{-5}$  cm/s)와 낮은 용해도로 인해 비교적 대기 체류시간 (0.5~2년)이 길어 대기수은 중 약 95%를 차지한다 (Gonzalez-Raymat *et al.*, 2017). 반면, 가스상 산화수은인 GOM ( $\text{Hg}^{2+}$ )은 낮은 휘발성과 높은 용해도로 인해 건식침적속도 (0.5~6.0 cm/s)가 높아 체류시간이 짧은 특징이 있다 (Driscoll *et al.*, 2007; Lin and Pehkonen, 1999; Schroeder and Munthe, 1998). 따라서 GOM은 배출원 근처에서 높은 농도를 보이며 농도의 시공간적 변화가 매우 크다 (Keeler *et al.*, 2005). GOM은  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  등 다양한 화합물을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다 (Shepler *et al.*, 2007; Balabanov and Peterson, 2003; Khalizov *et al.*, 2003; Tossell, 2003). 일반 대기 중 존재하는 총수은 중 GOM이 차지하는 질량농도 비율은 약 5% 미만이지만, 침적속도가 비교적 높기 때문에 수체 또는 지표면에 침적되는 양은 GEM보다 많아 침적에 의한 수은 위해도가 더 크다고 알려져 있다 (Han *et al.*, 2004; Landis and Keeler, 2002). GEM과 GOM 농도의 합은 총가스상 수은 (total gaseous mercury, TGM)이라고 일컬어진다. PBM은 배출원에서 직접 배출되거나 GOM이 입자표면에 흡착되어 2차적으로 생성된다 (Han *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2012). PBM의 건식침적속도는 입경에 따라 결정되며, 선행연구에서는 겨울철에는 주로  $1.0 \mu\text{m}$  이하로 존재하지만 여름철에는 조대입자에도 상당 부분 분포한다고 제시되었다 (Kim *et al.*, 2012).

대기수은은 대부분 무기수은으로 일반 대기 중에 존재하는 수  $\text{ng}/\text{m}^3$ 의 농도로는 인체 건강에 큰 위협을 가하지 않는다. 그러나 대기수은이 수생태계 및 토양생태계에 침적되면, 혐기성 상태에서 주로 황환원 박테리아에 의해 독성이 높은 메틸수은으로 전환되고

먹이연쇄를 따라 약 천만배까지 농축이 가능하다 (Meili, 1991). 따라서 수은의 인체 및 생태 위해성을 평가하고 위해성을 저감시키기 위해, 대기 침적량의 파악은 필수적인 단계라고 볼 수 있다. 침적량의 대부분을 기여하는 GOM과 PBM의 일반 대기 중 농도가 수  $\text{pg}/\text{m}^3$  정도의 낮은 수준이고 아직까지 검증된 수은 건식침적기가 개발되지 않아, 대부분의 선행연구에서는 수은의 습식침적량을 측정하는 데 초점이 맞춰져 있다. 하지만 우리나라는 수은의 습식침적에 대한 연구가 부족한 실정이다. Eom *et al.* (2021)은 인천, 서울, 제주의 산성강하물 측정망과 광주에서 측정된 강우 내 총수은의 부피가중평균 농도를 각각  $16.6 \text{ ng}/\text{L}$ ,  $22.5 \text{ ng}/\text{L}$ ,  $4.0 \text{ ng}/\text{L}$  및  $4.1 \text{ ng}/\text{L}$ 로 보고하였고, 연간 습식침적량은  $4.6 \sim 16.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 로 산정하였다. Ahn *et al.* (2011)은 2006년부터 2008년까지 강원도 춘천에서 수은의 습식침적량을 측정하였고, 강우 내 총수은의 부피가중평균 농도는  $8.8 \text{ ng}/\text{L}$ 이고 연평균 습식침적량은  $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 으로 나타났다. Won *et al.* (2019)은 서울에서 총수은과 메틸수은의 습식침적량을 측정하였는데, 총수은 및 메틸수은의 강우 내 부피가중평균 농도는 각각  $16.9 \text{ ng}/\text{L}$ 과  $0.042 \text{ ng}/\text{L}$ 로 나타났다. 우리나라에서 수행된 대부분의 수은 습식침적 연구는 대기 중 수은의 농도를 동시에 측정하지 않아 대기수은의 영향을 파악할 수 없었다.

본 연구에서는 약 3년간에 걸쳐 강우를 이벤트별로 수집하고 강우 내 수은 농도를 분석하여 습식침적량을 측정하였다. 강우 내 수은 농도와 습식침적량의 시간별 경향성을 파악하는 한편, 강우량, 강우 내 수은 농도, 침적량 간의 상관관계를 분석하였다. 또한 대기 중 수은 종의 농도를 동시에 측정하여 각 수은 종이 습식침적량에 미치는 영향을 파악하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료 채취기간 및 장소

본 연구는 강원도 춘천시에 위치한 강원대학교 자

연과학대학 2호관 옥상에서 2015년 7월부터 2018년 9월까지 강우 이벤트마다 시료를 채취하였고(n=103), 대기 중 GOM과 PBM 시료는 2015년 8월부터 2018년 2월까지 6일 간격으로 채취하였다(n=91). 강원도 영서지역에 위치한 춘천의 면적은 약 1,116.83 km<sup>2</sup>로, 산림으로 둘러싸인 분지 지형이다. 또한, 소양호, 춘천호, 의암호 등 많은 호수와 하천이 있어 안개가 빈번하게 발생하고, 풍속이 전반적으로 낮은 특징이 있다. 통계청에 따르면 춘천은 2021년 2월말 기준으로 286,756명(127,338세대)이 거주하고 있는 중소도시이며 2018년 기준 춘천시의 대기오염물질 배출시설(가스, 먼지, 매연 및 악취)은 총 139개소로 대부분이 4·5종 사업장으로 확인되었다.

## 2.2 채취 및 분석방법

### 2.2.1 대기 중 수은의 농도

대기 중 GOM 및 PBM의 농도는 수 pg/m<sup>3</sup> 정도로 매우 낮기 때문에 실시간 측정이 불가능하며, 측정방법의 불확실성으로 인해 두 수은 종을 합쳐서 반응성 수은(reactive mercury: RM)으로 불리기도 한다(Gustin et al., 2021). 본 연구에서는 10 L/min의 유량 하에서 KCl로 코팅한 디누더(denuder, URG corp, U.S.A.)와 석영 필터(quartz filter)를 이용하여 24시간 동안 각각 GOM과 PBM을 채취하였다. 테플론 재질의 임팩터(impactor)를 설치하여 2.5보다 큰 입자를 제거한 후, KCl로 코팅된 디누더에서 확산을 통해 GOM이 채취되고 마지막으로 석영 필터가 장착된 테플론 필터 팩에 PM<sub>2.5</sub>가 채취되었다. 따라서 본 연구에서 보고되는 PBM의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 수은 농도이다.

채취가 끝난 디누더는 마개를 닫은 후 파라필름(parafilm)으로 밀봉하여 무균대(clean-bench)에서 보관되었으며, 석영필터는 petri-dish에 넣어 파라필름으로 밀봉된 뒤 폴리에틸렌 재질의 지퍼백에 3중 밀봉하여 분석 전까지 냉동 보관하였다. 채취가 완료된 디누더는 고순도 공기를 통과시키면서 550°C로 가열시켜 0가 수은으로 열탈착 시킨 후 1 L/min의 유량으로 냉증기원자형광분광계(cold vapor atomic fluores-

cence spectrometer)인 Tekran 2537X(Tekran Instrument Corporation, Toronto, Canada)로 유입되어 분석되었다. PBM이 채취된 석영필터는 석영재질의 filter-holder에 넣어 고순도 공기 하에서 850°C로 가열하여 원소수은의 형태로 열탈착시킨 후 Tekran 2537X로 유입되었다. 디누더와 석영필터에서 열탈착된 원소수은은 Terkan 2537X 내부의 골드트랩에 채취된 후 550°C에서 다시 열탈착되어 고순도 아르곤 가스(Argon, UHP 99.99%)에 의해 검출기로 이동되고, 253.7 nm의 파장을 이용하여 검출되었다.

### 2.2.2 강우 시료

강우 시료의 수집은 미국 MDN(mercury deposition network)에서 사용 중인 MIC-B(MIC, Thornhill, Ontario) 채취기를 변형한 자동 강우 채취기(한국 ILS, Auto-rain sampler)를 이용하였다. 채취기 상부에 빗물 감지 센서가 장착되어 있어, 빗물이 닿으면 채취기의 덮개가 자동으로 열리고, 센서의 열선에 의해 빗물이 마르면 덮개가 자동으로 닫힌다. 이 기능은 강우 전과 후에 외부공기와 강우 수집용기 간의 접촉을 감소시켜 건식 침적에 의한 오염을 방지한다. 강우 시료는 유리 깔대기(glass funnel), 테플론 어댑터 및 연결 부품(teflon adapter & teflon coupling), 증발 방지 장치(glass vapor lock), 그리고 PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 1L 용기를 연결하여 채취하였다. 또한, 채취기 내부는 강우 수집 용기가 다중으로 장착 가능하게 설계되어 있어, 이번 연구에서 강우 수집 오류를 파악하고자 2개의 시료를 중복채취(duplicate)하여 RPD(relative percent difference, %) 값을 파악하였다.

강우 수집은 다음과 같이 진행되었다. 먼저 강우 전 채취병(PTFE)에 0.08 M HCl을 20 mL 첨가하여 수집된 강우의 수은을 용해도가 높은 Hg<sup>2+</sup>으로 산화시켰다. 또한 수집된 강우 무게(g)의 0.5%에 해당하는 0.5% BrCl(bromine monochloride)(v/v)을 첨가하여 모든 수은을 Hg<sup>2+</sup>로 산화시켰다. BrCl은 강력한 산화제로 PTFE 내부 벽면에 수은이 흡착되는 것을 방지해주고 HCl에 의해 산화되지 못한 수은을 산화시켜준

다. 분석을 위해 50 mL conical tube에 옮겨 테플론 테이프로 밀봉 후, 지퍼백에 3중 밀봉하여 분석 전까지 냉장 보관하였으며, 분석은 7일 이내로 진행되었다. 강우 내 수은 분석은 CVAFS인 Brooks Rand model III (Brooks Rand Instruments, Seattle, WA, USA)를 이용하였다. 강우 시료 24 mL를 40 mL glass vial에 넣고  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 을 0.1 mL 첨가하여 자유 할로겐 가스를 제거하고  $\text{SnCl}_2$ 를 0.1 mL 첨가하여 강우 내  $\text{Hg}^{2+}$ 를  $\text{Hg}^0$ 으로 환원시킨 후, 고순도 질소가스( $\text{N}_2$ , 99.99%)를 이용하여 폭기시켰다. 휘발된  $\text{Hg}^0$ 은 Model III의 골드트랩에 흡착된 후 550°C의 온도로 가열하여 고순도 아르곤 가스(Argon, UHP 99.99%)에 의해 검출기로 이동되고, 253.7 nm의 파장을 이용하여 검출되었다. 본 연구에서는 1개 시료당 3~4회 반복적으로 측정하여 측정된 총수은의 농도( $\text{ng/L}$ )를 평균한 값을 사용하였다. 정량을 위해서 10, 30, 50, 70, 100, 300, 500, 700, 1000 pg의 수은을 분석하여 검량선을 제작하였고, 검량선은  $R^2=0.995$  이상일 때, 분석을 실시하였다.

### 2.2.3 QA/QC

대기 중 종별수은 및 강우 시료 채취에 사용되는 모든 실험 기기들은 EPA method 1631E의 산세척법에 따라 세척되었다(U.S.EPA, 2002). 먼저 Alconox (alconox<sup>®</sup> powdered precision cleaner)를 사용하여 용기를 세척한 뒤, acetone (EP grade)과 초순수를 이용하여 헹궈주었다. 그 후 65~75°C에서 4 N HCl (EP grade)에 36~48시간 중탕한 뒤 상온에서 식힌 후 초순수로 3회 세척하였다. 그 다음 60~70°C에서 1% HCl (EP grade)에 12시간 동안 중탕한 뒤 초순수를 이용하여 헹궈준 후, 0.4% HCl (EP grade)에 담궈 24시간 동안 보관하고 초순수로 헹궈준 뒤 무균대에서 건조하였다. 건조가 완료된 실험기기는 사용 전까지 폴리에틸렌 재질의 지퍼백에 3중 밀봉하여 보관하였다.

본 연구에서 사용된 Tekran 2537X 내부의 두 개의 골드트랩 사이의 상대편차(relative percent difference: RPD)의 평균은 약 3.9%를 나타내었고, 10% 이하의 값을 나타낼 때에만 분석이 이루어졌다. 내부표준물질

에 의한 검량선을 확인하기 위해 6개월마다 포화수은 증기를 수동주입하여 검량선을 작성하였다. 주입한 수은 농도와 검출된 면적(area)의  $R^2$ 는 0.9995 이상이었다. 또한 표준물질의 회수율은 88.4~112.7% (평균 97.4%)의 범위를 보였으며, 기기 내부의 자동보정과 수동보정의 RPD 값은 2.0% 미만으로 나타났다.

GOM 및 PBM 농도의 정밀도 평가를 위해 2개의 채취기를 동시에 설치하여 측정 및 분석 전반에 걸친 RPD (%)값을 산정하였고, RPD 값은 각각 5.8%와 6.5%로 산정되었다. 시료 6개마다 현장공시료(field blank)를 채취하였으며, GOM과 PBM의 현장공시료 값은 각각  $0.3\pm 0.2 \text{ pg/m}^3$  (N=14)와  $1.3\pm 0.5 \text{ pg/m}^3$  (N=14)으로 분석되었다. 중복 강우 시료의 수은농도의 RPD가 20%가 넘는 시료의 경우 자료 분석에서 제외하였고, 평균 RPD는  $6.8\pm 5.5\%$ 로 나타났다. 강우 시료의 현장공시료의 값은 평균  $0.04 \text{ ng/L}$  (N=7)로 나타났다.

### 2.3 습식침적량 및 강우 내 부피가중평균 수은 농도 산정

수은의 습식침적량( $\text{ng/m}^2$ )은 강우 내 총수은 농도( $\text{ng/L}$ )와 강우량(mm)을 곱하여 산정되었다(식 1). 강우량은 채취된 강우의 부피를 채취에 사용된 유리 깔대기의 수집 면적( $0.017 \text{ m}^2$ )로 나누어줌으로써 계산되었다.

$$\begin{aligned} \text{Wet deposition flux} \left( \frac{\text{ng}}{\text{m}^2} \right) \\ = \text{Hg in rain} \left( \frac{\text{ng}}{\text{L}} \right) \times \text{precipitation depth} \text{ (mm)} \end{aligned} \quad (1)$$

월별 및 계절별 침적량을 산정하기 위해서는 강우 내 부피가중평균(volume weighted mean: VWM) 수은 농도를 이용하였다(식 2).

$$\begin{aligned} \text{VWM}(\text{ng/L}) &= \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots + C_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{C_i V_i}{V_i} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서,  $C_i$ 는 강우이벤트별 강우 내 총수은의 농도

(ng/L)를 뜻하고,  $V_i$ 는 강우 이벤트별 강우량(mm)을 의미한다.

### 2.4 통계분석 및 역궤적 분석

통계분석은 IBM SPSS Statistics 23 프로그램을 이용하였다. 통계분석으로는 Pearson 상관분석과 분산분석(ANOVA, analysis of variance) 등을 실시하였다. 데이터 개수가 30개 미만이고 정규분포를 보이지 않을 때에는 비모수통계분석을 실시하였다.

대기 유입 경로를 확인하기 위해 NOAA (national oceanic and atmospheric administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory 4) 모델을 이용하여 역궤적을 계산하였다. HYSPLIT4 model에 사용된 기상자료는 NOAA에서 제공하는  $1^\circ \times 1^\circ$  격자 간격인 GDAS (global data assimilation system)을 이용하였으며 프로그램의 역궤적시간은 3일 (72시간)로 설정하였다. Li *et al.* (2014)에 의하면 HYSPLIT 역궤적 경로와 입자 확산 모형 (FLEXPART)의 입자 이동 경로가 500 m 고도에서 가장 일치한다는 점을 고려하여 출발지점의 고도는 500 m로 설정하였다. 또한 역궤적 클러스터 분석 시 경로 수의 설정은 TSV (total spatial variance)를 확인하여 급격히 증가하는 구간을 확인하여 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 대기 중 GOM과 PBM의 농도

본 연구에서 측정된 GOM과 PBM의 평균 농도는 각각  $3.4 \pm 4.3 \text{ pg/m}^3$ 과  $34.7 \pm 38.2 \text{ pg/m}^3$ 로, PBM의 농도가 GOM에 비해 약 10배 높은 농도를 보였다. 동일한 실험장소(강원도 춘천시)에서 측정된 선행연구의 GOM 농도는 본 연구의 측정값과 유사하거나 다소 낮은 농도를 보였고(Han *et al.*, 2014; Ahn *et al.*, 2011), 2000년대 후반에 춘천에서 측정된 PBM의 농도는  $4.8 \pm 8.0 \text{ pg/m}^3$  (Ahn *et al.*, 2011)와  $3.7 \pm 5.7 \text{ pg/m}^3$  (Han *et al.*, 2014)를 나타냄으로써, 본 연구에서 측정

된 농도에 비해 크게 낮았다. 선행연구에 의하면 GOM은 대기 체류시간이 짧아 배출원 근처에서 고농도를 보이는 특징을 뚜렷이 나타내며 배출원 근처에서는  $500 \text{ pg/m}^3$  이상의 고농도를 나타낸다(Keeler *et al.*, 2005). 본 연구의 측정지역인 강원도 춘천의 경우 뚜렷한 대기배출원이 존재하지 않아 상대적으로 낮은 농도를 보인 것으로 판단된다.

중국에서 조사된 수은의 인위적 배출원에서 배출되는 GOM의 비율은 배출원 종류마다 다르게 나타나지만, 평균적으로 전체 수은 배출량의 약 45.6%를 차지한다(Wu *et al.*, 2016). 반면 PBM의 경우 전체 수은 배출량의 약 3.2%를 차지하고, 우리나라의 가장 큰 배출원인 시멘트 공장과 무연탄 화력발전소에서는 각각 0.5%와 1.0%로 매우 낮은 배출량을 나타낸다(Wu *et al.*, 2016). 낮은 배출량에도 불구하고 PBM이 GOM에 비해 약 10배 이상의 고농도를 보이는 것은 중국 등 타 국가에서 장거리 이동으로 유입되었거나 2차적으로 생성되었기 때문으로 판단된다. 우리나라에서 측정된 선행연구에 의하면 GOM과 PBM 사이의 입자전환계수,  $K_p$ 는 온도와 유의한 음의 상관성을 나타냈으며(Lee *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2016), 이는 낮은 온도에서 PBM이 효과적으로 생성된다는 것을 시사한다. 본 연구에서 GOM은 계절별로 유의한 차이를 나타내지 않았으나 PBM은 다른 계절에 비해 겨울철에 유의하게 높은 농도를 나타내었다(p-value < 0.001)(그림 1).

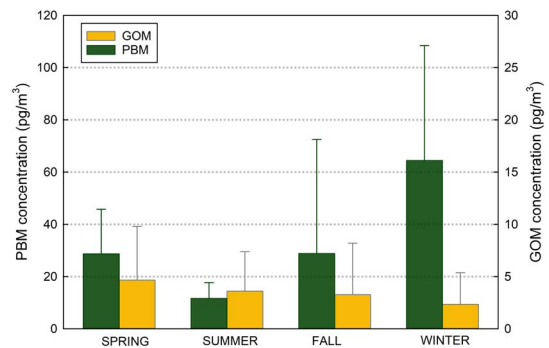


Fig. 1. Average seasonal concentration of atmospheric GOM and PBM concentrations during the sampling period. Error bars indicate one standard deviation.

### 3.2 강우 이벤트별 침적 특성

전체기간 동안 수집된 총 강우량은 2,305 mm이며 이벤트별 평균 강우량은 43.5 mm로 나타났다. 전체기간 동안 수집된 이벤트별 강우 내 총수은 농도의 평균은 7.8 ng/L (0.1~31.0 ng/L)였으며, VWM 총수은 농도는 6.1 ng/L로 산정되었다(표 1). 이벤트별 습식침적량의 평균은 264.8 ng/m<sup>2</sup> (3.0~1,506.3 ng/m<sup>2</sup>)으로 나타났다. 선행연구에서 측정된 우리나라의 서울, 인천, 제주, 광주에 강우 내 VWM 총수은 농도는 각각 22.5, 16.6, 4.0, 4.1 ng/L로 나타나(Eom *et al.*, 2021), 본 연구에서 측정된 VWM 총수은 농도는 광주와 제주보다는 높고 서울과 인천에 비해서는 크게 낮게 측정되었다. 일반적으로 강우 내 총수은 농도는 대기 중 GOM과 PBM의 농도에 따라 좌우되는데(Nguyen and Sheu, 2019), 이 두 수은 종은 건식 및 습식침적속도가 높아 대기수은의 대부분을 차지하는 GEM에 비해 공간변이가 매우 높게 나타난다(Keeler *et al.*, 2005). 따라서 배출원 근처에서는 고농도가 나타나고 국지배출원이 없는 곳에서는 매우 낮은 농도를 보이며, 이러한 이유로 대도시인 서울과 인천에서 측정된 강우 내 수은 농도가 광주, 춘천, 제주에 비해 높은 값을 보인 것으로 판단된다. 중국의 연구 결과와 비교하면, 교외지역인 Congming (7.6 ng/L)과는 유사한 농도를 보였으며, 도시지역인 Nanjing 및 Shanghai (10.1~30.7 ng/L)에 비해서는 낮은 농도를 보였다(Tang *et al.*, 2020).

선행연구에서 강우량과 강우 내 총수은 농도는 음의 상관성을 종종 나타내었다. 북미지역의 수은 침적 네트워크(mercury deposition network: MDN)에서 측

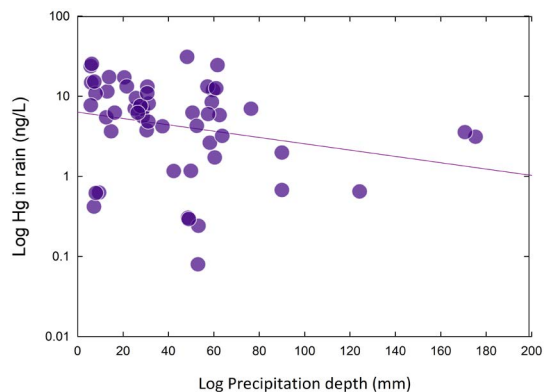
**Table 1.** Seasonal VWM Hg(T) in rain, cumulative Hg wet flux, and cumulative precipitation depth.

| Season | VWM Hg in rain (ng/L) | Hg wet flux (ng/m <sup>2</sup> -season) | Cumulative precipitation depth (mm) | N  |
|--------|-----------------------|---|-------------------------------------|----|
| Spring | 6.2                   | 3,691.5                                 | 595.3                               | 16 |
| Summer | 5.3                   | 6,727.8                                 | 1,258.2                             | 22 |
| Fall   | 9.4                   | 2,497.0                                 | 266.4                               | 8  |
| Winter | 6.0                   | 1,112.1                                 | 185.5                               | 7  |
| Total  | 6.1                   | 14,028.3                                | 2,305.4                             | 53 |

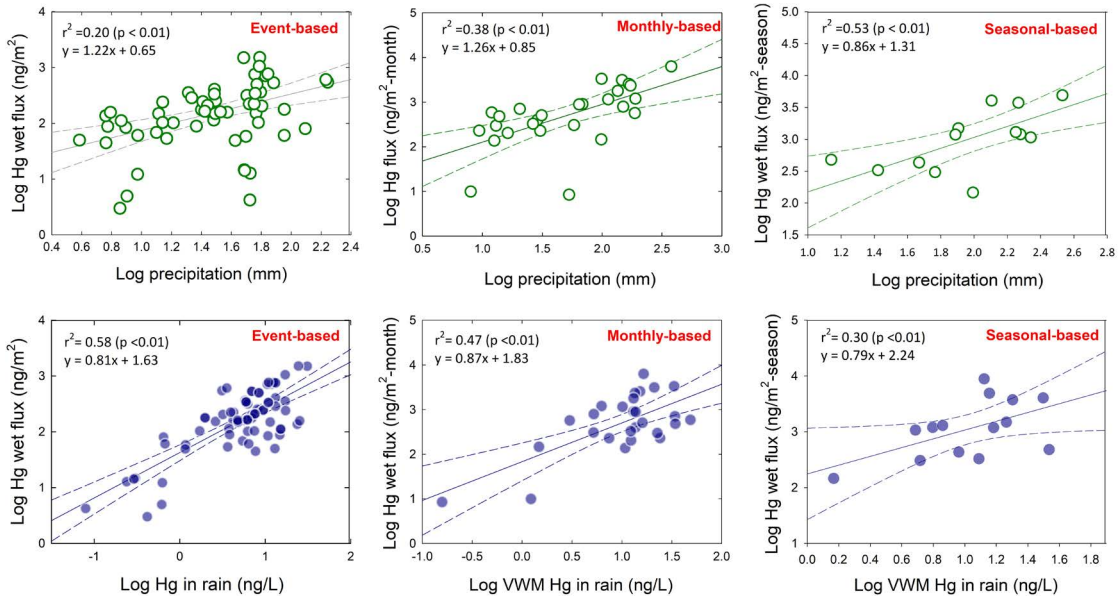
N indicates the sample number collected for each season.

정된 10년의 습식침적시료에서 강우량이 81 mm까지는 대체적으로 강우량과 강우 내 총수은 농도 사이의 음의 상관성이 나타났으며(Prestbo and Gay, 2009; Engle *et al.*, 2008), 우리나라의 제주와 광주에서도 두 변수 사이에 음의 상관성이 나타났다. 이는, 초기강우 때 씻김현상이 가장 크게 나타나고 강우가 지속될수록 대기 중 수은의 농도가 희석되기 때문으로 알려져 있다(Ahn and Han, 2008). 본 연구에서는 강우량과 강우 내 총수은 농도 사이에 유의수준 0.05에서 통계적으로 유의하지만 낮은 상관성이 나타났다(Pearson  $r = -0.29$ ,  $p\text{-value} = 0.035$ ) (그림 2).

습식침적량은 강우량과 강우 내 수은 농도를 곱하여 산정된다. 본 연구에서는 이벤트별 강우 내 수은 농도와 습식침적량 사이의 결정계수( $r^2 = 0.58$ )가 강우량과 습식침적 간의 결정계수( $r^2 = 0.19$ )보다 더 높아, 강우 내 수은 농도가 습식침적량에 훨씬 더 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다(그림 3). 동일한 장소(강원도 춘천)에서 측정된 선행연구(Ahn *et al.*, 2011)에서는 강우 내 수은 농도에 비해 강우량이 수은의 습식침적량에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났는데, 이는 선행연구에서 측정된 대기 중 GOM( $2.8 \pm 3.0$  pg/m<sup>3</sup>)과 PBM의 농도( $4.8 \pm 8.0$  pg/m<sup>3</sup>)가 본 연구에서 측정된 농도보다 훨씬 낮기 때문으로 추정된다. 계절별로 살펴보면 강우 내 총수은 농도가 습식침적량을 결정하는 결정계수,  $r^2$ 는 봄, 여름, 가을에 각각



**Fig. 2.** Relationship between precipitation depth and Hg concentration in rain.



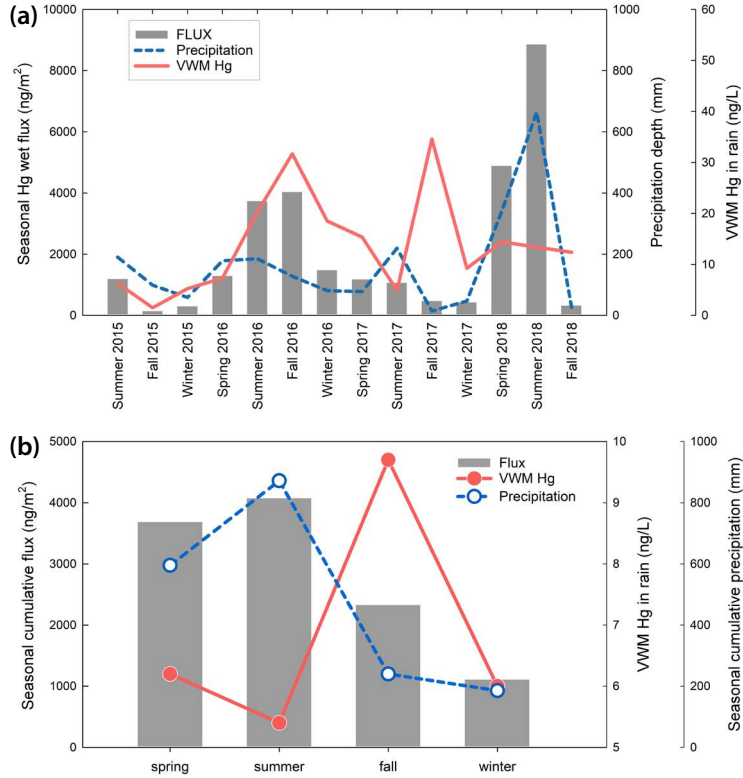
**Fig. 3.** Correlations between precipitation depth and Hg flux (upper) and between Hg concentration in rain and Hg flux (lower) for even-based (left), monthly-based (middle), and seasonal-based samples (right).

0.68, 0.62, 0.72로 매우 높은 값을 나타냈는데, 겨울철에는 강우 내 총수은 농도와 습식침적량 사이의 회귀식이 유의하게 나타나지 않았다 ( $p$ -value = 0.691). 겨울철에 데이터를 한정시켰을 때 강우량과 강우 내 수은 농도 사이에는 뚜렷하게 음의 상관성이 나타났으며 ( $N=7$ , Spearman rho = -0.79,  $p$ -value = 0.036), 이러한 음의 상관성이 강우 내 수은 농도와 습식침적량 사이에 유의한 회귀식을 야기하지 않은 이유라고 판단된다. 겨울철에 나타난 강우량과 강우 내 수은 농도 사이의 뚜렷한 음의 상관성은 다른 계절에 비해 겨울철 초기강우에 의한 대기수은의 씻김현상이 매우 효과적으로 나타났다는 것을 의미한다. 본 연구기간 동안 대기 중 GOM 농도는 뚜렷한 계절적 변이를 보이지 않은 반면 (ANOVA,  $p$ -value = 0.335), PBM의 농도는 다른 계절에 비해 유의하게 높게 나타났다 (ANOVA & Tukey HSD test,  $p$ -value < 0.001). 따라서 겨울철 높은 농도의 PBM이 초기 강우 또는 강설(본 연구에서는 강설과 강우를 분리해서 채취하지 않았음)에 의해 씻김효과가 크게 나타난 것으로 판단된다.

### 3.3 월별 및 계절별 침적량 특성

월별 VWM 총수은 농도의 범위는 0.2~49.0 ng/L로 나타났으며 평균 농도는 15.2 ng/L로 측정되었다. 2017년 2월에 가장 높은 VWM 총수은 농도 (49.0 ng/L)가 관측되었고 이 달의 누적 강우량은 12.0 mm로 평균 월 강우량인 85.4 mm에 비해 크게 낮아 상대적으로 강우 내 VWM 수은의 고농도를 야기한 것으로 판단된다. 2016년 9월과 10월, 그리고 2017년 9월에도 33.6~34.3 ng/L의 상당히 높은 VWM 총수은 농도가 관측되어, 일반적으로 가을과 겨울에 채취된 강우 내 총수은 농도가 높은 것으로 나타났다.

계절별 VWM 총수은 농도는 다른 계절에 비해 가을철에 가장 높은 값을 나타냈다(그림 4b). 반면 누적 강우량은 여름철에 가장 높았고 겨울철에 가장 낮았다. 누적 강우량이 가장 높은 여름철에 가장 낮은 강우 내 VWM 총수은 농도가 나타났는데, 이는 강우량에 의해 강우 내 수은 농도가 가중평균되며 높은 강우량에 의해 대기 중 수은 농도가 희석되었기 때문으로 판단된다. 각 연도별 계절을 구분해서 살펴본 결과, 습



**Fig. 4.** (a) Hg wet deposition, VWM Hg concentration in rain, and precipitation depth for each season from 2015 to 2018 and (b) seasonal cumulative Hg flux along with VWM Hg in rain and precipitation depth during the entire sampling period.

습식침적량은 2016년 여름과 가을, 그리고 2018년 봄과 여름철에 높은 값을 나타냈다(그림 4a). 습식침적량이 높게 나타난 두 기간 중 2018년 봄과 여름철에는 상대적으로 높은 강우량에 의해 높은 습식침적량이 나타났다(그림 4a). 반면, 2016년 여름과 가을철에는 상대적으로 낮은 강우량에 비해 매우 높은 강우 내 VWM 총수은 농도가 높은 습식침적량을 야기하였다(그림 4a). 두 기간의 역궤적을 비교하면, 2016년 여름과 가을(6월~11월)에 발생한 강우 이벤트의 역궤적 중 77%가 우리나라의 서해안지역(충청남도)과 경기도를 거쳐 유입된 반면, 2018년 봄과 여름(3월~8월)에 발생한 강우 이벤트의 역궤적 중 약 61%가 상대적으로 깨끗한 기류인 남쪽과 동쪽에서 유입된 것으로 관측되었다(그림 5). 다수의 화력발전소가 위치해있는 충청남도 지역과 시멘트공장이 위치한 강원영동지역

은 수은의 배출량이 매우 높은 지역으로(Lee *et al.*, 2019), 고농도의 수은이 유입되었을 것으로 판단된다.

앞에서 언급하였듯이, 강우이벤트에 따른 강우 내 총수은 농도는 강우량보다 습식침적량을 결정하는 기여도가 더 큰 것으로 나타났다(그림 3). 그러나 강우량과 강우 내 총수은 농도가 습식침적량에 미치는 상대적인 중요성은 측정기간의 시간해상도에 따라 달라졌는데, 월별 강우 내 VWM 수은 농도가 월별 습식침적량에 미치는 기여도( $r^2=0.47$ )는 각 이벤트에 대한 결정계수보다 더 낮아지고 계절별 강우 내 VWM 수은 농도가 계절별 습식침적량에 미치는 영향은 한층 더 낮아졌다( $r^2=0.30$ )(그림 3). 반면, 강우량이 각 이벤트의 습식침적량에 미치는 영향( $r^2=0.19$ )은 강우 내 총수은 농도에 비해 뚜렷하게 더 낮게 나타났으나, 강우량이 월별 습식침적량에 미치는 기여도( $r^2=$



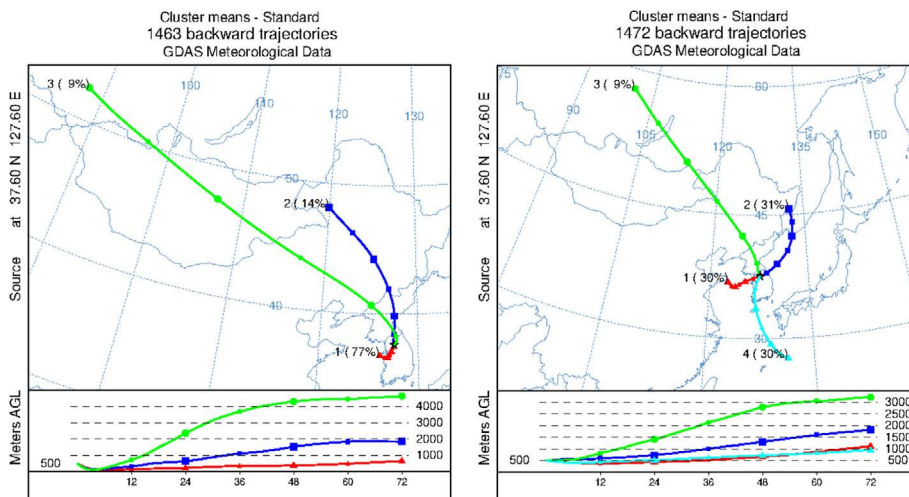


Fig. 5. Backward trajectory clusters for the rain samples collected in the summer and fall of 2016 (left) and in the spring and summer of 2018 (right).

0.38)와 계절별 습식침적량에 미치는 기여도 ( $r^2 = 0.53$ )는 대폭 증가하는 것으로 나타났다(그림 3). 다시 말해, 춘천시 장기간의 수은 습식침적량의 변이는 강우량만으로도 약 53%를 설명할 수 있다는 것을 시사한다(그림 3).

### 3.4 높은 침적량 시료의 특성

전체 측정기간 중 가장 높은 습식침적량 이벤트는 2016년 10월 12일 ( $1506.3 \text{ ng/m}^2$ )과 2016년 7월 4일 ( $1492.3 \text{ ng/m}^2$ )에 나타났다. 두 날의 습식침적량은 전체기간의 평균 습식침적량인  $264.8 \text{ ng/m}^2$ -event에 비해 약 5.7배 높은 값이며 전체 연구기간 중 3번째로 높은 침적량 ( $765.3 \text{ ng/m}^2$ -event)에 비해서도 약 2배 높은 침적량이다. 이 두 날의 강수량은 각각 61.6 mm와 48.2 mm로 전체 연구기간의 이벤트 평균 강수량인 43.5 mm에 비해 크게 높지 않았으나, 강우 내 총수은 농도는 각각  $24.4 \text{ ng/L}$ 와  $31.0 \text{ ng/L}$ 로 평균 농도 ( $7.8 \text{ ng/L}$ )에 비해 매우 높은 값을 나타내었다. 대기 중 수은의 농도는 강우가 지속됨에 따라 씻김에 의해 일반적으로 감소하여 강우 내 수은 농도도 낮아지는 현상을 나타낸다. 그러나, 2016년 10월 12일의 경우 25시간이라는 상당히 긴 강우지속시간에도 불구하고 높은

강우 내 수은 농도를 나타내었다. 다시 말해, 강우가 지속된 긴 시간 동안 대기 중 수은이 지속적으로 높은 농도를 유지했고 이는 높은 강우 내 수은 농도를 야기한 것으로 판단된다. 2016년 10월 12일의 역궤적은 경기도와 북한을 거쳐서 유입되었으며 72시간 역궤적의 길이가 매우 짧은 것으로 보아 정체기류인 것으로 판단된다(그림 6). 2017년 7월 4일의 역궤적은 중국의 상하이와 충칭남도, 그리고 시멘트 공장이 위치한 강원 영동지역을 거쳐 유입되었으며(그림 6), 고농도의 수은이 춘천으로 이동되었을 것으로 추정된다. 또한, 측정기간 중 상위 10%에 해당되는 침적량 시료의 경우, 강우 내 총수은 농도는 습식침적량의 변화를 유의한 회귀직선으로 설명할 수 있었으며 결정계수 ( $r^2$ )는 0.63으로 나타났다 ( $p\text{-value} = 0.002$ ). 반면, 강우량의 변이는 습식침적량의 변이를 설명할 수 없었다 (linear correlation,  $p\text{-value} = 0.778$ ). 이 결과는, 춘천에서 나타나는 수은의 높은 습식침적 이벤트는 강우량이 아닌 강우 내 수은 농도에 의해 야기된다는 것을 나타낸다.

### 3.5 대기 중 수은 농도와의 관계

대기 중 수은의 대부분을 차지하는 수은 종은 원소 수은(GEM)으로, 일반 대기 중 수  $\text{ng/m}^3$ 를 나타낸다.

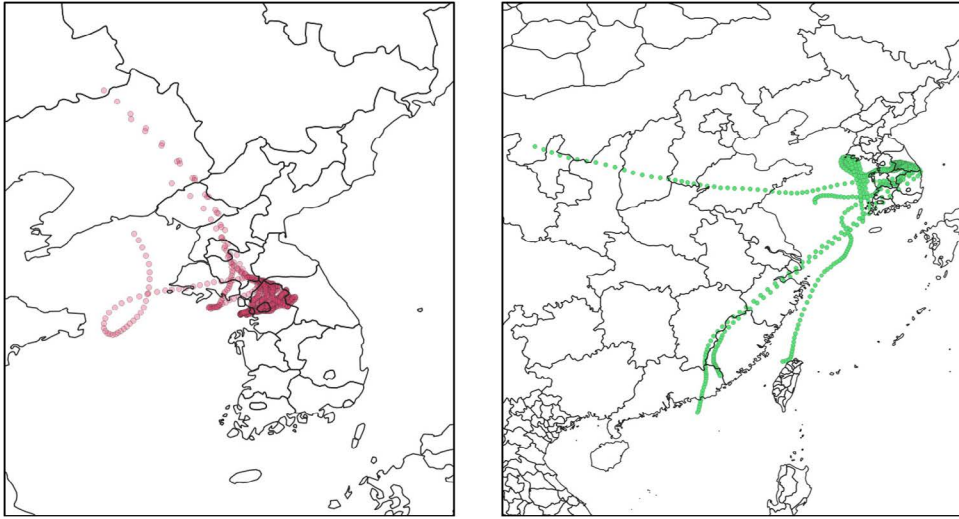


Fig. 6. 72-hr backward trajectories obtained in October 12, 2016 (left) and in July 4, 2016 (right).

그러나 GEM은 헨리상수(0.29: dimensionless at 25°C)가 높아 습식침적량에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 알려져 있다(Andersson *et al.*, 2008). 선행연구에서 측정된 강원도 춘천의 TGM의 평균 농도는 약 2.1 ng/m<sup>3</sup> (Han *et al.*, 2014)로 본 연구에서 측정한 GOM과 PBM의 농도보다 약 103배 높은 값을 보인다. 대기 중 GEM의 농도(TGM의 농도에서 GOM의 농도를 뺀 값 = 2.1 ng/m<sup>3</sup> - 0.034 ng/m<sup>3</sup> ≈ 2.1 ng/m<sup>3</sup>)가 강우 내 총수은 농도에 미치는 영향을 추정하기 위해, 0가 수은의 헨리상수(0.32 at 25°C, dimensionless)를 이용하여 평형상태에서의 강우 내 수은 농도를 산정한 결과 약 6.6 × 10<sup>-3</sup> ng/L가 나타났다. 이 값은 본 연구기간 동안 측정된 강우 내 VWM 농도인 6.1 ng/L의 약 0.1%만을 차지하기 때문에, 대기 중 GEM은 습식침적량에 거의 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다.

반면 본 연구에서 측정된 GOM과 PBM의 평균 농도는 각각 3.4 ± 4.3 pg/m<sup>3</sup>과 34.7 ± 38.2 pg/m<sup>3</sup>로 GEM에 비해 매우 낮지만, GOM의 낮은 헨리상수와 PBM의 구름 아래 소거(below-cloud scavenging)로 인해 습식침적량에 미치는 영향이 절대적일 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에서 PBM 농도의 계절 추세(그림 1)는 계절별 강우 내 VWM 총수은 농도의 추세(그림

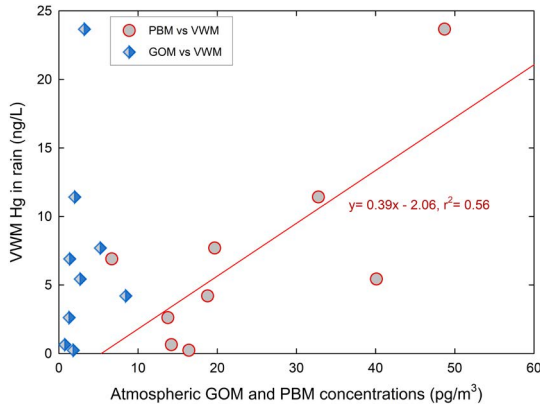
4)와 일치하지 않았다. 또한 월별 대기 중 GOM 또는 PBM의 농도는 월별 강우 내 VWM 총수은 농도와 동일한 시간적 변이를 나타내지 않았다.

본 연구에서는 2015년 8월부터 2018년 2월까지 GOM과 PBM의 농도를 측정하였으나, 강우이벤트 전 24시간 이내에 측정된 두 수은 종의 시료 개수는 각각 9개에 불과하였다. 강우이벤트 전 24시간 이내에 측정된 GOM의 농도는 강우 내 총수은 농도와 유의한 상관성을 보이지 않았으나 PBM의 농도와 강우 내 총수은 농도 사이에는 높은 상관성을 나타내 (Pearson  $r = 0.75$ ,  $r^2 = 0.56$ ), PBM의 농도가 강우 내 총수은 농도 변화를 좌우한다고 볼 수 있다(그림 7).

본 연구에서 대기 중 GOM의 경우 강우 내 총수은 농도와 상관성이 존재하지 않았으므로, 강우 내 총수은이 대기 중 PBM의 농도에 의해서만 좌우된다고 가정했을 때, PBM이 강우에 의해 제거되는 소거비율(scavenging ratio,  $\zeta$ )은 식 (3)에 의해 계산할 수 있다.

$$\zeta_i = \frac{C_{i,rain}}{C_{i,air}(entering\ storm)} \quad (3)$$

여기서,  $C_{i,rain}$ 은 강우 내 측정된 총수은의 농도이고  $C_{i,air}$ 은 구름 내로 유입되는 지점에서의 대기 중 수은



**Fig. 7.** Relationship between atmospheric concentration of Hg species and total Hg concentration in precipitation.

농도(본 연구에서는 PBM의 농도)이다. 그러나 본 연구에서는 구름 고도에서의 수은 농도가 측정되지 않았기 때문에, 식 (3)의  $C_{i,air}$ 를 지면에서 측정된 대기 중 수은의 농도로 가정하여 식 (4)를 유도하였으며, 식 (4)에 의해 씻김비율(washout ratio)을 계산하였다(Seinfeld and Pandis, 2016).

$$w_r = \frac{C_{i,rain}(x,y,0,t)}{C_{i,air}(x,y,0,t)} \quad (4)$$

여기서,  $C_{i,rain}(x,y,0,t)$ 는 지면에서 채취된 강우 내 총 수은 농도(ng/L)이고,  $C_{i,air}(x,y,0,t)$ 는 지면에서 측정된 대기 중 PBM의 농도(ng/m<sup>3</sup>)를 말한다. PBM의 농도를 독립변수, 그리고 강우 내 총수은 농도를 종속변수로 선정하였을 때 통계적으로 유의하고 결정계수가 높은 선형회귀식( $r^2 = 0.56$ , p-value = 0.02)을 구할 수 있었다(식 5).

$$C_{Hg,rain} = 385.9 \times C_{PBM,air} - 2.1 \quad (5)$$

본 연구에서 추정된 PBM의 씻김비율, 386 m<sup>3</sup>-air/L-rain는 선행연구에서 제시된 200~1,100 m<sup>3</sup>-air/L-rain(Huang *et al.*, 2013; Seo *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2011; Mason *et al.*, 1997) 내에 속하나 다소 낮은 값을 보였다.

많은 선행연구에서는 GOM이 PBM에 비해 높은 씻김비율(약 550~750 m<sup>3</sup>-air/L-rain)을 나타내며 대기 중 GOM의 농도가 PBM보다 강우 내 총수은 농도와

더 높은 상관성을 보였다(Seo *et al.*, 2012; Sakata and Asukura, 2007; Mason *et al.*, 1997). 그러나 이러한 선행연구에서는 GOM의 농도가 PBM의 농도보다 높거나 유사하였으나, 본 연구에서는 GOM의 농도가 PBM에 비해 약 10배 이상 낮게 나타났기 때문에 GOM의 습식침적 기여도가 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다. 또한, 최근 일부 연구에서 KCl 코팅 디누더로 채취한 GOM의 농도가 오존과 습도의 영향으로 인해 크게 과소평가된다는 결과를 제시하였다(Gustin *et al.*, 2021). 따라서 본 연구에서 측정된 GOM의 농도 오차가 강우 내 총수은 농도와 비상관성을 야기하였을 수 있다. 뿐만 아니라, 입자상 물질과 달리 GOM과 같은 가스상 물질은 구름 내 씻김(in-cloud scavenging)이 중요한 반면, 본 연구에서 측정된 GOM은 지면에서의 농도를 나타내기 때문에 구름이 존재하는 대기 상층에서의 GOM 농도를 대변하기 어렵다. 선행연구에 의하면 고도에 따라 증가하는 오존으로 인해, 고도가 높아질수록 GOM의 농도도 일반적으로 증가하는 것으로 나타났다(Fain *et al.*, 2009; Malcolm and keeler, 2007; Swartzendruber *et al.*, 2006). 향후 대기 중 GOM의 농도가 정확히 측정 가능하며 GOM의 농도가 PBM의 농도와 유사한 조건 아래에서, 두 수은 종의 씻김비율을 연구해야 할 필요성이 존재한다. 또한 입자상물질은 입경에 따라 씻김비율이 크게 달라지기 때문에, 수은의 습식침적량 측정과 동시에 PBM의 입경분포에 따른 농도 측정이 이루어져야만 정확한 씻김비율의 추정이 가능하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 약 3년간에 걸쳐 강우 시료를 채취하고 강우 내 총수은 농도를 분석하여 수은의 습식침적량을 측정하였다. 전체 연구기간 동안 측정된 부피가중평균(VWM) 총수은의 농도는 6.1 ng/L로, 선행연구에서 측정된 우리나라의 서울과 인천의 강우 내 VWM 총수은 농도보다는 다소 낮지만 광주와 제주보다는 높은 값을 나타냈다. 강우량과 강우 내 총수은

농도는 통계적으로 유의한 음의 상관성을 나타냈으며, 특히 겨울철에 두 변수 사이의 상관계수가 다른 계절에 비해 매우 큰 음의 값을 나타내서 겨울철 초기 강우 또는 초기 강설 때 씻김현상이 가장 크게 나타났다고 판단된다. 본 연구에서의 강우 이벤트별 습식침적량은 강우량보다는 강우 내 총수는 농도에 의한 결정계수가 더 높게 나타났으나, 계절별 누적 습식침적량에 대해서는 강우량이 미치는 영향이 대폭 증가하여, 장기간의 수는 습식침적량의 변이는 강우량만으로도 약 53%를 설명할 수 있다는 것을 보였다. 습식침적량이 높게 나타난 2018년 봄과 여름철에는 상대적으로 높은 강우량에 기인하였고, 2016년 여름과 가을철에 높게 나타난 습식침적량은 매우 높은 강우 내 VWM 총수는 농도에 기인하였다. 역궤적을 확인한 결과, 2016년 여름과 가을에 발생한 강우 이벤트의 역궤적 중 약 61%가 우리나라의 충청남도 서해안지역과 경기도를 거쳐 유입되었다. 또한, 전체 연구기간 중 가장 높은 습식침적량 이벤트에 대한 역궤적도 경기도와 북한, 중국 상하이, 화력발전소가 위치한 충청남도, 그리고 시멘트 공장이 위치한 강원영동지역을 거쳐 유입된 것으로 확인되었다.

춘천에서 측정된 대기 중 GOM의 농도는 PBM에 비해 약 10배 이상 낮게 나타났으며, 강우 내 총수는 농도는 대기 중 GOM의 농도와 상관성을 보이지 않은 반면 PBM의 농도와는 높은 상관계수를 나타냈다. 강우 내 총수의 농도와 대기 중 PBM의 농도를 이용하여 결정계수가 높은 선형회귀식을 얻을 수 있었으며, 회귀식에 근거한 PBM의 강우에 의한 씻김 비율(washout ratio)은  $386 \text{ m}^3\text{-air/L-rain}$ 으로 추정되었다. 본 연구에서는 대기 중 GOM의 농도가 PBM에 비해 매우 낮아, 기존 선형연구와 달리 PBM이 강우 내 수 농도 변화에 중요한 영향을 미친 것으로 판단된다. 뿐만 아니라, GOM은 구름 내 씻김(in-cloud scavenging)이 중요할 것으로 판단됨에도 불구하고, 대기 상층에서가 아닌 지면에서의 GOM 농도가 사용된 것도 불확실도를 야기하였다고 추정된다. 또한 본 연구에서 강우 이벤트 전 24시간 이내에 측정된 PBM과

GOM의 시료는 각각 9개에 불과하기 때문에, 신뢰성 있는 씻김 비율을 얻기 위해서는 더 많은 시료 개수가 필요하다.

## 감사의 글

이 연구는 한국연구재단(Grant No. 2019R1F1A1062742)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 표합니다.

## References

- Ahn, M., Han, Y. (2008) Estimation of Atmospheric Mercury Wet-deposition to Lake So-Yang, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 24(6), 693-703. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2008.24.6.693>
- Ahn, M., Yi, S., Holsen, T.M., Han, Y. (2011) Mercury wet deposition in rural Korea: Concentrations and fluxes, Journal of Environmental Monitoring, 13(10), 2748-2754. <https://doi.org/10.1039/c1em10014a>
- Andersson, M.E., Gardfeldt, K., Wängberg, I., Strömberg, D. (2008) Determination of Henry's law constant for elemental mercury, Chemosphere, 73(4), 587-592. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.067>
- Balabanov, N.B., Peterson, K.A. (2003) Mercury and reactive halogens: The thermochemistry of Hg + {Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, BrCl, ClO, and BrO}, The Journal of Physical Chemistry, A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & amp; General Theory, 107(38), 7465-7470. <https://doi.org/10.1021/jp035547p>
- Bargagli, R. (2016) Atmospheric chemistry of mercury in Antarctica and the role of cryptogams to assess deposition patterns in coastal ice-free areas, Chemosphere, 163, 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.007>
- Driscoll, C.T., Han, Y., Chen, C.Y., Evers, D.C., Lambert, K., Holsen, T.M., Kamman, N.C., Munson, R.K. (2007) Mercury Contamination in Forest and Freshwater Ecosystems in the Northeastern United States, BioScience, 57(1), 0006-3568. <https://doi.org/10.1641/B570106>
- Engle, M.A., Kolker, A., Mose, D.E., East, J.A., McCord, J.D. (2008) Summary of Mercury and Trace Element Precipitation Results from the Culpeper, Virginia, Mercury

- Deposition Network Site (VA-08), 2002-2006: U.S. Geological Survey Open File Report 2008-1232.
- Eom, S., Lee, H., Kim, J., Park, K., Kim, Y., Sheu, G., Gay, D.A., Schmeltz, D., Han, S. (2021) Potential sources, scavenging processes, and source regions of mercury in the wet deposition of south korea, *The Science of the Total Environment*, 762, 143934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143934>
- Fain, X., Obrist, D., Hallar, A.G., Mccubbin, I., Rahn, T. (2009) High levels of reactive gaseous mercury observed at a high elevation research laboratory in the rocky mountains, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(20), 8049-8060. <https://doi.org/10.5194/acp-9-8049-2009>
- Fang, G., Zhang, L., Huang, C. (2012) Measurements of size-fractionated concentration and bulk dry deposition of atmospheric particulate bound mercury, *Atmospheric Environment*, 61, 371-377. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.052>
- Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., Jiang, G., Cai, Y. (2017) Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment, *Environmental Pollution*, 229(C), 69. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.101>
- Gustin, M.S., Dunham-Cheatham, S., Huang, J., Lindberg, S., Lyman, S. (2021) Development of an Understanding of Reactive Mercury in Ambient Air: A Review, *Atmosphere*, 12, 73. <https://doi.org/10.3390/atmos12010073>
- Han, D., Zhang, J., Hu, Z., Ma, Y., Duan, Y., Han, Y., Chen, X., Zhou, Y., Cheng, J., Wang, W. (2018) Particulate mercury in ambient air in shanghai, china: Size-specific distribution, gas-particle partitioning, and association with carbonaceous composition, *Environmental Pollution*, 238, 543-553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.088>
- Han, Y., Holsen, T.M., Lai, S., Hopke, P.K., Yi, S., Liu, W., Pagano, J., Falanga, L., Milligan, M., Andolinla, C. (2004) Atmospheric gaseous mercury concentrations in new york state: Relationships with meteorological data and other pollutants, *Atmospheric Environment*, 38(37), 6431-6446. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.031>
- Han, Y., Kim, J., Kim, P., Kim, W., Yi, S., Seo, Y., Kim, S. (2014) General trends of atmospheric mercury concentrations in urban and rural areas in korea and characteristics of high-concentration events, *Atmospheric Environment* (1994), 94, 754-764. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.06.002>
- Huang, J., Chang, F., Wang, S., Han, Y., Castro, M., Miller, E., Holsen, T.M. (2013) Mercury wet deposition in the eastern united states: Characteristics and scavenging ratios, *Environmental Science-Processes & Impacts*, 15(12), 2321-2328. <https://doi.org/10.1039/c3em00454f>
- Huang, J., Gustin, M.S. (2015) Uncertainties of gaseous oxidized mercury measurements using KCl-coated denuders, cation-exchange membranes, and nylon membranes: Humidity influences, *Environmental Science & Technology*, 49(10), 6102-6108. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00098>
- Huang, J., Hopke, P.K., Choi, H., Laing, J.R., Cui, H., Zhananski, T.J., Chandrasearan, S.R., Rattigan, O.V., Holsen, T.M. (2011) Mercury (Hg) emissions from domestic biomass combustion for space heating, *Chemosphere*, 84(11), 1694-1699. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.078>
- Keeler, G., Gratz, L., Al-wali, K. (2005) Long-term atmospheric mercury wet deposition at underhill, vermont, *Eco-toxicology*, 14(1), 71-83. <https://doi.org/10.1007/s10646-004-6260-3>
- Khalizov, A.F., Viswanathan, B., Larregaray, P., Ariya, P.A. (2003) A theoretical study on the reactions of Hg with halogens: Atmospheric implications, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(33), 6360-6365. <https://doi.org/10.1021/jp0350722>
- Kim, H., Kim, R., Kim, J., Lim, S., Kang, D., Hong, J., Jang, K. (2016) A study on the comparison of measuring methods and development of emission factor on mercury from large-scale emission sources, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(2), 184-192, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.2.184>
- Kim, P., Han, Y., Holsen, T.M., Yi, S. (2012) Atmospheric particulate mercury: Concentrations and size distributions, *Atmospheric Environment*, 61, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.014>
- Landis, M.S., Keeler, G.J. (2002) Atmospheric mercury deposition to lake michigan during the lake michigan mass balance study, *Environmental Science & Technology*, 36(21), 4518-4524. <https://doi.org/10.1021/es011217b>
- Lee, G., Kim, P., Han, Y., Holsen, T.M., Seo, Y., Yi, S. (2016) Atmospheric speciated mercury concentrations on an island between China and Korea: Sources and transport pathways, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6), 4119-4133. <https://doi.org/10.5194/acp-16-4119-2016>

- Lee, S., Lee, J., Kim, P., Kim, D., Jeon, J., Han, Y. (2019) Factors influencing concentrations of atmospheric speciated mercury measured at the farthest island west of South Korea, *Atmospheric Environment*, 213, 239-249. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.063>
- Li, S., Kim, J., Park, S., Kim, S., Park, M., Mühle, J., Lee, G., Lee, M., Jo, C.O., Kim, K. (2014) Source identification and apportionment of halogenated compounds observed at a remote site in east asia, *Environmental Science & Technology*, 48(1), 491-498. <https://doi.org/10.1021/es402776w>
- Lin, C., Pehkonen, S.O. (1999) The chemistry of atmospheric mercury: A review, *Atmospheric Environment*, 33(13), 2067-2079. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00387-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00387-2)
- Lyman, S.N., Gustin, M.S., Prestbo, E.M., Kilner, P.I., Edgerton, E., Hartsell, B. (2009) Testing and application of surrogate surfaces for understanding potential gaseous oxidized mercury dry deposition, *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6235-6241. <https://doi.org/10.1021/es901192e>
- Malcolm, E.G., Keeler, G.J. (2007) Evidence for a sampling artifact for particulate-phase mercury in the marine atmosphere, *Atmospheric Environment*, 41(16), 3352-3359. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.024>
- Mason, R.P., Lawson, N.M., Sullivan, K.A. (1997) Atmospheric deposition to the chesapeake bay watershed-regional and local sources, *Atmospheric Environment*, 31(21), 3531-3540. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00207-0)
- Meili, M. (1991) The coupling of mercury, and organic matter in the biogeochemical cycle-towards a mechanistic model for the boreal forest zone, *Water, Air & Soil Pollution*, 56(15), 333-347. <https://doi.org/10.1007/BF00342281>
- Moore, C.W., Obrist, D., Steffen, A., Staebler, R.M., Douglas, T.A., Richter, A., Nghiem, S.V. (2014) Convective forcing of mercury and ozone in the arctic boundary layer induced by leads in sea ice, *Nature (London)*, 506(7486), 81-84. <https://doi.org/10.1038/nature12924>
- Nguyen, L.S.P., Sheu, G. (2019) Four-year measurements of wet mercury deposition at a tropical mountain site in central taiwan, *Aerosol and Air Quality Research*, 19(9), 2043-2055. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.05.0250>
- Prestbo, E., Gay, D. (2009) Wet deposition of mercury in the U.S. and Canada, 1996-2005: Results and analysis of the NADP mercury deposition network (MDN), *Atmospheric Environment*, 43(27), 4223-4233. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.028>
- Sakata, M., Asakura, K. (2007) Estimating contribution of precipitation scavenging of atmospheric particulate mercury to mercury wet deposition in Japan, *Atmospheric Environment*, 41(8), 1669-1680. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.031>
- Schroeder, W.H., Munthe, J. (1998) Atmospheric mercury - An overview, *Atmospheric Environment*, 32(5), 809-822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8)
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons. 1152pp.
- Seo, Y., Han, Y., Choi, H., Holsen, T.M., Yi, S. (2012) Characteristics of total mercury (TM) wet deposition: Scavenging of atmospheric mercury species, *Atmospheric Environment*, 49, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.031>
- Shepler, B.C., Balabanov, N.B., Peterson, K.A. (2007) Hg + Br → HgBr recombination and collision-induced dissociation dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, 127, 164304. <https://doi.org/10.1063/1.2777142>
- Subir, M., Ariya, P.A., Dastoor, A.P. (2011) A review of uncertainties in atmospheric modeling of mercury chemistry I. uncertainties in existing kinetic parameters - fundamental limitations and the importance of heterogeneous chemistry, *Atmospheric Environment*, 45(32), 5664-5676. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.046>
- Subir, M., Ariya, P.A., Dastoor, A.P. (2012) A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II. mercury surface and heterogeneous chemistry - A missing link, *Atmospheric Environment*, 46, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.047>
- Swartzendruber, P.C., Jaffe, D.A., Prestbo, E.M., Weiss-Penzias, P., Selin, N.E., Park, R., Jacob, D.J., Strode, S., Jaegle, L. (2006) Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the mount bachelor observatory, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D24), D24301-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006JD007415>
- Tang, Y., Wu, Q., Gao, W., Wang, S., Li, Z., Liu, K., Han, D. (2020) Impacts of anthropogenic emissions and meteorological variation on hg wet deposition in Chongming, China, *Atmosphere*, 11(1301), 1301. <https://doi.org/10.3390/atmos11121301>
- Tossell, J.A. (2003) Calculation of the energetics for oxidation of gas-phase elemental Hg by Br and BrO, *The Journal*

- of Physical Chemistry, 107(39), 7804-7808. <https://doi.org/10.1021/jp030390m>
- United Nation Environment Programme (UNEP) (2018) Global mercury assessment, [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27689/AR2018\\_EN.pdf](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27689/AR2018_EN.pdf)
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA) (2002) Method 1631E, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-821/R-02-019.
- Won, A., Kim, M., Zoh, K. (2019) Characteristics of total and methyl mercury in precipitation in Seoul, Korea, Atmospheric Pollution Research, 10(2), 493-500. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.10.001>
- Wu, Q., Wang, S., Li, G., Liang, S., Lin, C., Wang, Y., Cai, S., Liu, K., Hao, J. (2016) Temporal trend and spatial distribution of speciated atmospheric mercury emissions in China during 1978-2014, Environmental Science & Technology, 50(24), 13428-13435. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04308>
- Zhang, Y., Liu, R., Wang, Y., Cui, X., Qi, J. (2015) Change characteristic of atmospheric particulate mercury during dust weather of spring in Qingdao, China, Atmospheric Environment, 102, 376-383. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.005>

### Authors Information

- 차승환 (강원대학교 환경의생명융합학과 석사과정학생)  
 김대영 (강원대학교 환경학과 석사과정학생)  
 전지원 (강원대학교 환경학과 석사과정학생)  
 이나경 (강원대학교 환경학과 학부생)  
 이장수 (강원대학교 환경학과 학부생)  
 한영지 (강원대학교 환경융합학부 예코환경과학전공 교수)