



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월  
박사학위논문

# 석탄화력발전시설의 수은 배출특성과 대기 중 수은 거동 분석

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

김 록 호

# 석탄화력발전시설의 수은 배출특성과 대기 중 수은 거동 분석

Mercury Emission Characteristics of Coal-Fired Power Plants  
and Analysis of Behaviors of Atmospheric Mercury

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

환경공학과

김 록 호

# 석탄화력발전시설의 수은 배출특성과 대기 중 수은 거동 분석

지도교수 전 영 남

이 논문을 공학박사학위 신청논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

김 록 호

## 김록호의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신대운 (인)

위원 조선대학교 교수 정경훈 (인)

위원 국립환경과학원 연구관 안준영 (인)

위원 국립환경과학원 연구관 이재범 (인)

위원 조선대학교 교수 전영남 (인)

2017년 12월

조선대학교 대학원

## 목 차

List of Tables .....	IV
List of Figures .....	VI
Abstract .....	IX
<b>제 1장 서론</b>	
제1절 연구의 배경 및 필요성 .....	1
제2절 연구의 목적 .....	9
<b>제 2장 이론적 고찰</b>	
제1절 수은의 특성 및 순환 .....	12
1. 수은의 위해성 및 물리화학적 특성 .....	14
2. 수은의 주요 배출원 .....	14
제2절 수은의 배출 현황 .....	16
1. 지역별 배출 현황 .....	16
2. 배출원 형태별 배출 현황 .....	20
제3절 고정오염원에서의 수은 측정방법 .....	23
1. 수은 측정방법의 개요 .....	23
2. 대기오염공정시험기준 시험법 (EPA Method 101A) .....	27
가. 시험방법 .....	27
나. 시료전처리 및 분석 .....	30
3. 흡착트랩법 (EPA Method 30B) .....	34
가. 시험방법 .....	34
나. 시료전처리 및 분석 .....	37
4. 수은 연속모니터링 측정방법 (EPA Method 30A) .....	38
제4절 수은의 제어기술 .....	40
제5절 환경대기 중 수은 농도 .....	42
제6절 대기 모델링 방법 .....	42
1. CALPUFF 모델 .....	49
2. PSCF 모델 .....	51

가. 역궤적 모델 (backward trajectory model) .....51  
 나. PSCF 모델 .....51

**제 3장 석탄화력발전시설의 수은 배출특성**

제1절 대상시설 및 시료채취 지점의 선정 .....54  
   1. 우리나라 석탄화력발전시설의 현황 .....54  
   2. 연구대상 배출원 .....58  
   3. 시료채취 지점 .....61  
 제2절 석탄화력발전시설의 수은 농도 .....62  
   1. 투입원료, 연료, 생산제품 및 부산물의 수은 농도 .....62  
   2. 배출가스 중 수은의 농도 .....64  
     가. CEM 장비의 현장 적용성 평가 .....64  
     나. CEM 장비의 현장 설치 및 측정 .....68  
     다. 배출가스 중 수은 농도 분석결과 .....69  
       (1) CPP-1의 분석결과 .....69  
         1) 연속모니터링방법에 따른 배출가스 분석결과 .....69  
         2) 대기오염공정시험기준법과 흡착트랩법의 배출가스 분석결과 .....71  
       (2) CPP-2와 CPP-3의 분석결과 .....72  
     라. 배출가스 중 수은화학종별 분포 특성 .....77  
 제3절 석탄화력발전시설의 수은 배출특성 .....79  
   1. 수은 물질수지 (Mass Balance) .....79  
   2. 수은 배출계수 .....83  
   3. 수은 배출량 .....86  
 제4절 소결론 .....88

**제 4장 배출기여도 및 대기 중 수은 거동 분석**

제1절 수은농도의 측정 및 특성 .....90  
   1. 환경대기 중 총가스상 농도의 측정 .....90  
   2. 수은 농도분포의 계절별 특성 .....95  
 제2절 확산모델을 이용한 수은의 배출기여도 .....103  
   1. 연구내용 .....103

2. CALLPUFF 모델의 구동 .....	103
3. 결과 및 고찰 .....	107
제3절 수용모델을 이용한 수은의 거동 분석 .....	112
1. 연구내용 .....	112
2. 모델의 매개 변수 .....	114
3. 결과 및 고찰 .....	115
가. 가중치의 적용 .....	115
나. 측정지점별 모델링 결과 .....	116
(1) 지역별 모델링 결과 .....	116
(2) 겨울철 모델링 결과 .....	122
(3) 여름철 모델링 결과 .....	126
다. 고농도 사례 분석 .....	131
(1) 2014년 고농도 사례 분석 .....	131
1) 2014년 1월 고농도 사례 .....	131
2) 2014년 2월 고농도 사례 .....	136
(2) 2015년 고농도 사례 분석 .....	141
(3) 2016년 고농도 사례 분석 .....	145
제4절 소결론 .....	151
제 5장 결론 .....	152
참고문헌 .....	155



## LIST OF TABLES

Table 1-1. Estimation of mercury emission into the atmosphere in the United States (unit: ton). .....	4
Table 1-2. List of 21 priority handling substances in Japan. ....	6
Table 1-3. Number of hazardous air pollutants (HAPs) monitoring stations in Japan (2015). ....	7
Table 2-1. Emissions from various regions, in tons per year of the estimate. ·	18
Table 2-2. Anthropogenic Mercury Emission in 2010. ....	19
Table 2-3. Anthropogenic emission to the atmosphere. ....	22
Table 2-4. Comparison of pros and cons of mercury measurement methods. ....	26
Table 2-5. Types of air pollution control devices. ....	41
Table 2-6. Characteristics of Hg species in atmosphere. ....	47
Table 3-1. Annual power generation capacity of coal-fired power plants (2016). ·	57
Table 3-2. Air pollution control devices configuration in coal-fired power plant. ·	60
Table 3-3. Hg average concentrations measured solid and liquid samples. ....	63
Table 3-4. Result of gaseous mercury concentration of CEMS. ....	70
Table 3-5. Relative standard deviation by measurement method difference. ··	74
Table 3-6. Current state of the domestic mercury emission standard management. ·	75
Table 3-7. Mass balance in CPP. ....	81
Table 3-8. Hg emission factors and emission factors quality for tested facilities. ·	84
Table 3-9. Comparison of emission characteristics with national report. ....	81
Table 4-1. Informations of receptors. ....	91
Table 4-2. Seasonal distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations (2014-2016). ....	97
Table 4-3. Configuration of CALLPUFF model domain. ....	104
Table 4-4. Result of cluster analysis in 2014-2016. ....	118
Table 4-5. Result of cluster analysis in winter season, 2014-2016. ....	121
Table 4-6. Result of cluster analysis in summer season, 2014-2016. ....	125
Table 4-7. Concentrations of ion components and heavy metal substances at	

Baekryung station (2014.1.15.~ 1.18). .....	130
Table 4-8. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2014.1.15.~ 1.18). .....	131
Table 4-9. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Seoul station (2014.2.20.~ 3.2). .....	134
Table 4-10. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2014.2.20.~ 3.2). .....	135
Table 4-11. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Seoul station (2015.10.18 ~ 24). .....	139
Table 4-12. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2015.10.18 ~ 24). .....	140
Table 4-13. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Gwangju station (2016.2.26 ~ 28). .....	144
Table 4-14. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2016.2.26 ~ 28). .....	144

## LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Trends of annual average of GEM in major cities of Japan. ....	5
Fig. 1-2. Mercury monitoring at remote sites in Japan. ....	8
Fig. 2-1. Global mercury cycling (Unit: t/y, UNEP 2013). ....	15
Fig. 2-2. Global distribution of anthropogenic mercury emissions to air in 2010 (UNEP 2013). ....	17
Fig. 2-3. Emissions from various regions, in tonns per year with the range of the estimate. ....	18
Fig. 2-4. Estimation of annual mercury emissions, 1990-2005 (UNEP 2013). ...	19
Fig. 2-5. Relative contributions to estimated emissions to air from anthropogenic sources in 2010. ....	21
Fig. 2-6. Sampling process diagram of EPA Method 5. ....	25
Fig. 2-7. Sampling device of the Korea standard method. ....	29
Fig. 2-8. Procedure for Mercury analysis according to Korea standard method. 29	
Fig. 2-9. Procedures of the EPA Method 7470A and 7471A. ....	30
Fig. 2-10. The microwave (C 9000) for preparation and the mercury analyzer (AULA 254). ....	32
Fig. 2-11. Calibration graph of mercury analyzer. ....	33
Fig. 2-12. Sorbent trap of Method 30B. ....	35
Fig. 2-13. Sorbent trap measurement system. ....	36
Fig. 2-14. Configuration of Continuous Emission Monitoring System, CEMS. ...	39
Fig. 2-15. National monitoring network of Korea. ....	42
Fig. 2-16. Classification of mercury monitoring network according to monitoring item (2017). ....	43
Fig. 2-17. Classification of mercury monitoring network according to the characteristics of installation sites (2017). ....	44
Fig. 2-18. Mercury samplers of national mercury monitoring network. ....	48
Fig. 2-19. System of CALPUFF model. ....	50
Fig. 2-20. Flow chart of PSCF model. ....	53
Fig. 3-1. Current state of Korean power plant capacity (2014). ....	55

Fig. 3-2. Annual trend of domestic coal-fired power generation. ....56

Fig. 3-3. Annual trend of the ratio of coal-fired power generation and nuclear power generation. ....56

Fig. 3-4. Distribution of domestic coal-fired power plants (2016). ....57

Fig. 3-5. Proportion of anthropogenic emissions of mercury to air from various sectors in Korea. ....59

Fig. 3-6. Location of the coal-fired power plants in this study (three plants). 60

Fig. 3-7. Schematic diagram of coal-fired power plants and sampling point. 61

Fig. 3-8. Three point  $Hg^T$  linearity calibration result. ....67

Fig. 3-9. Three point  $Hg^{2+}$  linearity calibration result. ....67

Fig. 3-10. Installation of CEM at Coal-fired Power Plant. ....68

Fig. 3-11. Result of  $Hg_T$  concentration in CPP-1. ....71

Fig. 3-12. Result of  $Hg_T$  concentration in CPP-2, 3. ....73

Fig. 3-13. Mercury concentration in the gases emitted from coal-fired power plants for three years. ....76

Fig. 3-14. Results of mercury speciation in Coal-fired power plant. ....78

Fig. 3-15. Hg mass balance in Coal-fired power plants. ....82

Fig. 3-16. Emission factor graph of coal-fired power plants. ....85

Fig. 4-1. Change of the monthly average concentration of total gaseous mercury in the atmosphere during 2014-2016. ....92

Fig. 4-2. Change of the annual average concentration of total gaseous mercury in the atmosphere during 2014-2016. ....93

Fig. 4-3. Distribution of the annual average concentration of mercury in the atmosphere (2014-2016). ....94

Fig. 4-4. Distribution of the seasonal average concentration of mercury in the atmosphere (2014-2016). ....96

Fig. 4-5. Concentration of total gaseous mercury in each season at the monitoring points (2014-2016) ( I ). ....98

Fig. 4-6. Concentration of total gaseous mercury in each season at the monitoring points (2014-2016) ( II ). ....99

Fig. 4-7. Wind roses of four seasons in Seoul (2014 - 2016). ....100

Fig. 4-8. Wind roses of four seasons in Seosan (2014 - 2016).	101
Fig. 4-9. Wind roses of four seasons in Daejeon (2014 - 2016).	102
Fig. 4-10. 3-D topographic map of the study area.	105
Fig. 4-11. Meteorological data generation process of CALPUFF model.	106
Fig. 4-12. Simulations using CALPUFF model for Jan.25-26 in 2014.	109
Fig. 4-13. Assessment of the emission contribution of power plants.	110
Fig. 4-14. GEM concentrations of polluted sites and background sites in China	117
Fig. 4-15. Location of coal-fired power plants in China and main inflow route of mercury.	118
Fig. 4-16. Cluster analysis result in 2014-2016.	119
Fig. 4-17. PSCF modeling result in 2014-2016.	121
Fig. 4-18. Cluster analysis result in winter.	124
Fig. 4-19. PSCF modeling result in winter.	125
Fig. 4-20. Cluster analysis result in summer.	128
Fig. 4-21. PSCF modeling result in summer.	129
Fig. 4-22. Pollution roses in summer and winter seasons, 2014-2016.	130
Fig. 4-23. Cluster analysis result in high concentration episode case (Jan. 15-18. 2014).	134
Fig. 4-24. PSCF modeling result in high concentration episode case (Jan. 15-18. 2014).	135
Fig. 4-25. Cluster analysis result in high concentration episode case (Feb. 20- March 2. 2014).	138
Fig. 4-26. PSCF modeling result in high concentration episode case (Feb. 20- March 2. 2014).	139
Fig. 4-27. Cluster analysis result in high concentration episode case (Oct. 18 - 24. 2015).	143
Fig. 4-28. PSCF modeling result in high concentration episode case (Oct. 18 - 24. 2015).	144
Fig. 4-29. Cluster analysis result in high concentration episode case (Feb. 26-28. 2016)	147
Fig. 4-30. Simulations using PM-10 forecast model for Feb.26-28 in 2016.	148
Fig. 4-31. PSCF modeling result in high concentration episode case (Feb. 26-28. 2016).	149

## ABSTRACT

### Mercury Emission Characteristics of Coal-Fired Power Plants and Analysis of Behaviors of Atmospheric Mercury

Rhok Ho Kim

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environment Engineering,

Graduate School of Chosun University

Due to concerns about the risks of mercury compounds emitted from major stationary sources to the atmosphere, major countries around the world are making great efforts to identify the current state of their emissions and research on control technologies. In 2009, the UNEP Executive Board promised to establish a mutually binding international mercury management system and adopted the “Minamata Convention on Mercury” through several intergovernmental negotiating committees, and it has recently come into effect. Furthermore, Korea is considered as one of the major mercury-emitting countries in the world. Therefore, it is urgently necessary for Korea to examine the current state of domestic mercury use and emission as well as its environmental pollution, and to carry out a study to identify its characteristics. In recent years, Korean researchers have also focused their attention on the emission characteristics of mercury compounds and their behavior in the atmosphere. However, there is a lack of publicly certified data on emission characteristics other than those obtained through small-scale studies in several domestic organizations. Therefore, there is a great need for the development of emission factors by actual measurement to produce an inventory of domestic mercury compound emission sources and to calculate a reliable emission amount.

In this study, the mercury in exhaust gas was measured from three large coal-fired power plants in Korea using the continuous emission monitoring system and the sorbent trap measuring method (EPA Method 30B) in line with the international trend, and a comparative evaluation was also conducted on the total mercury method, a standard method for the measurement of air pollution in Korea. A research was also conducted on the distribution of each chemical speciation. In addition, this study tried to identify the mercury emission influence area by combining the emission source data and the atmospheric mercury measurement data obtained through study of the mercury emission characteristics of coal-fired power plants with an atmospheric model, and to grasp the extent of its long-distance and local contribution.

The target emission source of this study was the coal-fired power plant (CPP), which accounts for the largest portion of domestic mercury emission facilities. The CPP is a major mercury emission source pointed out by UNEP and the US EPA. Each domestic CPP site is also making great efforts to reduce the emission of air pollutants through air pollution-prevention technologies. Domestic CPPs are installed adjacent to coastal areas, such as the West Coast, and the total annual power generation from 12 domestic CPPs is estimated at about 210 million MWh. Among them, large-scale CPPs are mostly located in West Coast areas such as Incheon and Chungcheongnam-do. In those areas, air pollution caused by fine dust and harmful air pollutants has recently become a major environmental issue. In this study, a measurement and analysis of mercury samples was carried out by changing the measurement method and period targeting three different power plants of 800 and 500 MW capacities. In those plants, selected catalytic reduction (SCR) facilities to control nitrogen oxides, an electrostatic precipitator (ESP) to control particulate matters, and wet flue gas desulfurization (WFGD) have been installed and operated. Sampling for the study was conducted at the final outlet after passing through all the prevention facilities.

As a result of the study on the mercury concentration in flue gas, the concentration of mercury in three CPPs showed a concentration range of 0.05-0.38  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  in CPP-1, and the result of mercury measurement for three months using the continuous monitoring device showed that the mean concentration of total gaseous mercury was 0.217  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ . The mean concentration of elemental mercury was 0.161  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  and that of mercury oxide was 0.056  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ . The mercury concentration range measured in CPP-2 was 0.8-1.8  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ , and the concentration of mercury in CPP-3 measured by the total mercury method was 0.6-2.0  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ , similar to that of CPP-2. The relative standard deviation was in the range of 3.4%-13.6%, and the reproducibility and precision were analyzed to be better than those of existing studies.

As for the mercury mass balance in CPP-1, the mercury emissions were highest in the form of fly ash at 67.4%, and the mercury emission in the form of fly ash in CPP-2 was 79.5%, accounting for the greatest percentage. This is because the mercury emitted in the form of elemental mercury was converted to mercury oxide after passing through SCR, and some parts of the mercury were adsorbed in the particles and removed through the electrostatic precipitator. In CPP-3, the greatest part of mercury (46.1%) was emitted through gypsum and desulfurization wastewater, which are by-products of WFGD, and it was analyzed that such method of mercury emission accounted for a relatively higher proportion in other facilities as well. These results suggest that the water solubility of mercuric oxide and particulate mercury were removed from wet-corrosion prevention facilities.

The range of mercury emission factors obtained from this study was somewhat different for each facility. The research results showed that 1.70 mg of mercury was produced from CPP-1; 13.20 mg from CPP-2; and 7.87 mg from CPP-3 was produced and emitted to the atmosphere. These results are somewhat lower than the emission factor values obtained from existing CPPs. To generalize the measured data in relevant facilities in the future,



more measurement and data collection need to be performed. Using the emission factors obtained from this study, the annual mercury emissions from the three power plants were estimated to be 27.74, 195.52, and 103.89 kg, respectively.

As a result of computer simulations using atmospheric models, the emission contribution of local pollution sources, such as CPPs, was high in spring, and there were no apparent pollution sources in spring and autumn. In winter, eastern China and domestic emission sources were simulated to have a great effect, and the results of the annual analysis showed that the effect of long-distance movement was somewhat higher. In general, the mercury concentrations in winter were significantly higher than those in other seasons. The computer simulation results suggest that the long-distance movement of pollutants from large-scale emission sources in China had a great effect. In addition, the increase of coal consumption in winter in major domestic emission sources, such as CPPs, is considered to have a great effect on this phenomenon.

## 제1장 서론

### 제1절 연구의 배경 및 필요성

유해대기오염물질은 통상 HAPs (Hazardous Air Pollutants)로 불리우며, 환경대기 중에 비교적 낮은 농도로 존재하나 장기간 노출될 경우 인간의 건강에 크게 위해한 물질들이다[1-3]. 이 중 특히 수은은 모든 중금속 중 인체 위해성이 3위에 달할 만큼 유해성이 큰 물질로 알려져 있다[4]. 미국에서는 수은을 포함한 유해대기오염물질의 인체 위해성을 고려하여 우리나라의 대기환경보전법에 해당하는 Clean Air Act를 제정하여 유해대기오염물질을 관리하고 있으며, 우리나라에서도 국민의 건강보호 및 장거리 이동되는 유해대기오염물질에 대한 관리를 위해 2017년 대기환경보전법을 개정하여 기존에 35종의 물질을 특정대기유해물질로 지정하여 관리하던 것을, 수은, 벤젠 등 유해성대기감시물질 43종, 특정대기유해물질 35종 등으로 유해대기오염물질의 종류를 확대 지정하였다. 최근 미국 및 유럽연합 등에서는 수은에 대한 위해성과 배출현황에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 석탄화력발전소, 시멘트소성로, 의료폐기물소각로 등 다양한 인위적 오염원으로부터 대기 중에 배출되는 수은의 배출현황 파악과 제어기술 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 석탄화력발전소에서 배출되는 수은은 발전소에서 석탄을 연료로 사용하여 연소시 발생하며, 미국 환경보전국(EPA, Environmental Protection Agency)의 "Mercury Study Report to Congress"[5,6]와 "Position paper from the European Commission"[7]에서는 인간 활동으로부터 배출되는 수은의 최대 발생원으로 석탄화력발전소를 지목하고 있다. 2015년 미국 환경보전국의 조사에 의하면 대기로 배출되는 인위적 수은 배출량의 약 50 % 이상이 석탄화력발전소로부터 발생한 것으로 평가되며[8], 석탄화력발전소에서 배출되는 배가스의 단위부피당 수은 농도는 대체로  $10 \mu\text{g}/\text{S}^{\text{m}^3}$  이하로 낮은 편이나 그 활동도가 다른 배출원에 비해 커서, 전체 배출량은 가장 많은 비중을 차지하고 있다고 발표하였다. 주요 고정오염원에서 배출되는 수은은 가스상 또는 초미세입자 형태로 배출원의 최종배출구를 통해 대기 중으로 대부분 배출되므로 고정오염원에서의 배출특성을 연구하고 그에 대한 대책을 마련하는 것은 중요한 과제이다. 2016년 한국전력통계에 따르면

국내 에너지원별 발전 비율 중 석탄화력발전시설의 발전량이 전체의 약 39%를 차지하고 있으며, 영동/동해 지역의 몇몇 국내 무연탄을 사용하는 발전시설을 제외하면 대부분의 석탄화력발전시설은 유연탄을 주로 사용하는 발전설비이다[9]. 유연탄은 다량의 휘발분을 함유하고 있고 발열량이 높아서 우리나라에서 발전용으로 주로 사용되고 있으며 자연적으로 석탄 내에 황, 질소, 염소, 수은 및 기타 중금속 등 다양한 물질을 함유하고 있다[10]. 이와 같은 물질들은 석탄이 연소하는 과정에서 황산화물(SO<sub>x</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 및 수은화합물(Hg) 등 다양한 대기오염물질을 생성하게 된다. 특히, 수은은 연료연소 시 원소수은과 산화수은, 입자상 수은의 형태로 배출되며, 이중 원소수은은 대기 중에서의 1년 이상 체류하나 산화수은은 몇 일내에 소멸하게 된다. 이런 특성에 따라 원소수은은 대표적인 장거리이동 대기오염물질로 분류되며, 산화수은과 입자상 수은은 배출원 근처에 침적되는 국지적 오염물질로 분류되고 있다. 따라서 최근 이를 고려하여 전세계적으로 석탄화력발전소나 시멘트소성시설, 폐기물소각로와 같은 인위적 배출원에서 배출되는 수은화합물을 전지구적 오염물질로써 관리되어야 한다는 의견이 크게 대두되고 있다. 또한 수은 연구에 있어 선진국이라 할 수 있는 미국, 일본 및 유럽연합 등에서는 수은화합물의 순환과 인체 및 환경에 미치는 위해성, 자연적/인위적 배출원의 수은 배출특성, 유해성 평가, 제거기술 등의 연구와 더불어 대기 중 총가스상 수은과 하천과 호소 등에 침적되는 양을 측정하기 위한 국제 네트워크의 설립, 대기 중의 수은화합물 종별 분포특성 파악을 위한 연구지원 등을 꾸준히 진행하고 있다.

미국 내 수은 배출의 평가를 위하여 미국 환경보전국에서는 수은의 배출량과 인체 및 생활, 자연환경에 미치는 영향, 수은 제거기술의 효율성 및 비용-효과 분석 등을 수년간 연구하였으며, 그 결과 1997년 의회에 제출한 수은 연구보고서를 통해 미국의 주요 인위적 배출원에 대한 인벤토리를 작성하기 시작하였다. 미국에서는 이 보고서로 인해 제거기술개발, 환경 중 이동특성, 주요 배출원에 대한 배출계수 개발을 통한 배출량 산출, 인체의 유해성 평가, 생태계의 영향평가 등 다양한 분야에서 상당한 성과를 얻어낼 수 있었다.

미국은 수은 배출을 규제하기 위해 다양한 환경매체를 이용하여 프로그램을 운영하고 있다. 이 중 환경대기 중으로 배출되는 수은 화합물에 대해서는 유해대기오염물질(HAPs)로 분류하여 1980년대부터 관리하여 왔으며, 1990년 대기청정법이 개정된 이후로 주요 오염원에 대한 목록과 배출원별로 MACT에 의한 유해대기오염

물질 배출기준을 설정하여 시행하고 있다. 석탄화력발전소는 미국 전체 수은 배출량의 33 %를 차지하는 주요 수은 배출원으로 지목되었으며, 이로 인해 환경보전국 등 정부기관, 전력회사 등에서 2000년부터 석탄 화력발전소의 배출가스 중 수은화합물의 배출특성을 확인하기 위해 폭넓은 연구가 이루어졌고 석탄의 종류에 따른 수은화합물의 화학종 분포특성과 배출특성 등 방대한 자료를 확보하였다. 또한 2009년 EPA에서는 석탄과 석유 등 화석연료를 사용하는 화력발전시설을 포함한 미국의 모든 발전시설에서의 배출가스에 관한 정보 제출을 요구하는 Information Collection Request (ICR)를 승인하였으며, 석탄 화력발전소와 함께 주요 배출원으로 지목된 도시폐기물소각시설의 오염물질을 제어하기 위하여 1995년 12월 MACT-Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources를 발표하였다. 하루 227 톤 이상을 소각하는 대형생활폐기물소각시설을 적용 시설로 정하였으며 수은의 배출허용기준은  $0.08 \text{ mg/m}^3$  (산소농도 7% 기준)로 규정하였다. 이에 대한 효과를 확인하기 위해 2000년 대형도시폐기물소각시설 167개소를 확인한 결과, 1990년의 배출허용기준에 비해 95% 이상 낮아졌으며, 평균 농도는  $0.02 \text{ mg/m}^3$  수준이었다. 2000년 소형도시폐기물시설로도 확대되어 배출허용기준을  $0.08 \text{ mg/m}^3$  농도로 적용하였으며, 2005년까지 기존시설에 대한 개선을 지시하였다. 1990년과 1999년 미국의 대기 중 수은 배출량을 표 1-1에 나타내었다. 주요 인위적 배출원 중 하나인 도시폐기물과 의료폐기물 소각시설에 대한 규제가 강화되자 수은 배출의 90% 이상이 저감된 것을 알 수 있으며, 전체적으로도 1990년 219.9 톤에서 1999년 112.6 톤으로 전체 수은 배출량의 45%를 저감하였다.

한편 미국에서는 1996년부터 환경보전국(EPA), 해양대기청(NOAA), 미국지질조사국(USGS), 미국야생동물보호국(USFWS) 등의 국가기관 및 관련 연구기관 등에서 대기, 수질, 퇴적물 등 다양한 환경매체에 대한 수은 모니터링을 수행하고 있다 [11]. 국가대기침적량 프로그램 (NADP, National atmospheric deposition program)의 수은 침적 네트워크 (MDN, Mercury deposition network)가 대표적 수은 모니터링 네트워크라고 할 수 있으며[12], 시공간적 수은변화 모니터링 및 baseline 측정을 통해 예측모델 평가·개선 및 수은배출규제 평가를 위한 정보제공 등을 목적으로 하고 있다. 2009년부터는 대기 중 화학종별 수은을 측정하는 AMNet (Atmospheric Mercury Network)이 NADP의 공식 프로그램으로 추가되었으며, 웹사이트를 통해 24개 사이트에서 실시간 측정된 자료를 공개하고 있다.

Table 1-1. Estimation of mercury emission into the atmosphere in the United States (unit: tonnes)

(unit: tonnes)

Source Category	1990	1999	reduction (%)
Medical Waste Incinerators	49.7	1.6	97 %
Municipal Waste Combustion	56.7	4.9	91 %
Chlorine Production	10.0	6.5	30 %
Utility Coal Boiler	51.1	47.9	6 %
Industrial Boilers	12.0	12.0	0 %
Hazardous Waste Incinerators	6.6	6.6	0 %
Electric Arc Furnaces	6.9	NA	NA
Gold Mining	3.4	11.5	NA
Other	23.5	21.6	6 %
<b>Total</b>	<b>219.9</b>	<b>112.6</b>	<b>45 %</b>

\* 자료출처 : Roadmap for Mercury (2006) US EPA

일본에서는 1968년 「대기오염방지법」을 제정한 이후 1996년 개정을 통해 유해대기오염물질에 대한 관리를 의무화하였다. ‘지속적으로 섭취되는 경우에는 사람의 건강을 해칠 우려가 있는 물질로 대기오염의 원인이 되는 것.(제2조 13항)’으로 유해대기오염물질을 법적으로 정의하였으며, 지방자치단체를 측정주체로 하여 일반환경, 고정발생원 주변, 도로주변으로 구분하여 측정을 실시하도록 하였다. 각 지방자치단체의 오염현황에 따라 측정대상 물질을 달리하였으며, 법으로 지정된 유해대기오염물질 234종 중 수은을 포함하여 건강 위험이 높아 우선적 배출 억제가 필요한 물질 21종을 ‘우선취급물질’로 지정하여 관리 중이다 (표 1-2). 측정대상물질 중 벤젠은 가장 많은 456개 지점에서 측정하고 있으며, 수은의 경우 306개 지점에서 측정 중에 있다 (표 1-3).

일본의 주요 도시에서 측정된 수은의 농도를 그림 1-1에 나타내었다. 2000년대 초반 일본의 수은 연평균 농도는 2~2.5 ng/m<sup>3</sup> 수준이며, 후쿠오카, 도쿄 등이 대략 3 ng/m<sup>3</sup> 초반의 연평균 농도를 보여 가장 높은 수준이었다.

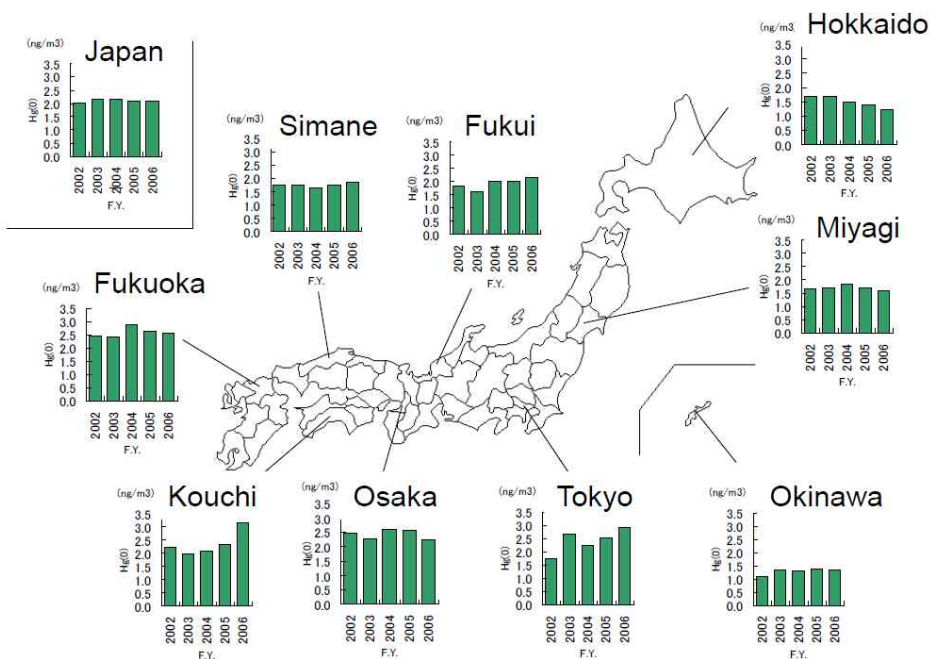


Fig. 1-1. Trends of annual average of GEM in major cities of Japan.

Table 1-2. List of 21 priority handling substances in Japan.

No.	Substances	No.	Substances
1	1,2 dichloroethane	12	arsenic
2	1,3 dichloroethane	13	beryllium
3	Acrylonitrile	14	benzene
4	Acetaldehyde	15	benzo(a)pyrene
5	chromium compound	16	formaldehyde
6	chloroform	17	mangan
7	dichloromethane	18	vinyl chloride monomer
8	tetrachloroethylene	19	methyl chloride
9	trichloroethylene	20	ethylene oxidation
10	toluene	21	mercury
11	nickel		

※ 중금속 및 그 화합물(수은 및 그 화합물은 제외) : 입자상 물질로 한정.

※ 수은 및 그 화합물 : 가스상 물질로 한정.

※ Cr<sup>6+</sup> 에 대해서는 측정이 곤란하여 총 크롬 측정

Table 1-3. Number of hazardous air pollutants (HAPs) monitoring stations in Japan (2015)

No.	Substances	Number of sites
1	1,2 dichloroethane	388
2	1,3 dichloroethane	424
3	Acrylonitrile	382
4	Acetaldehyde	377
5	chromium compound	308
6	chloroform	384
7	dichloromethane	409
8	tetrachloroethylene	403
9	trichloroethylene	403
10	toluene	424
11	nickel	321
12	arsenic	323
13	beryllium	297
14	benzene	456
15	benzo(a)pyrene	356
16	formaldehyde	380
17	mangan	312
18	vinyl chloride monomer	380
19	methyl chloride	374
20	ethylene oxidation	284
21	mercury	306



또한, 일본 환경성과 국립환경연구원, 미나마타 질병 연구소에서는 대기 중 입자상 물질과 강우 중의 수은 농도수준에 대한 장기 트렌드를 확인하고, 아시아-태평양 지역에서 수은 장거리 이동 특성을 파악하기 위해 배경지역을 위주로 하여 일본의 7개 지점에서 집중 모니터링을 실시하고 있다. 각 측정지점에서는 종별수은 측정장비(Tekran, Canada)를 기반으로 하여 수은 연속 모니터링과 강우 중 습식 수은 모니터링을 실시 중에 있으며, 7개 지점의 위치와 수행 주체는 그림 1-2에 나타낸 바와 같다.

최근 수은의 인체위해성에 대한 연구가 폭넓게 진행됨에 따라 우리나라의 주요 수은화합물 농도현황 조사와 주요 고정오염원에서의 배출특성에 대한 연구 필요성이 부각되고 있다. 또한 최대 수은배출국인 중국이 풍상측에 위치하고 있어 중국으로부터 수은화합물의 장거리 이동에 대한 우려와 관심이 높아지고 있으며, 이에 따라 수은의 대기 중 거동특성을 연구하고 이를 통해 효율적인 관리 방안이 모색되어야 할 것이다.

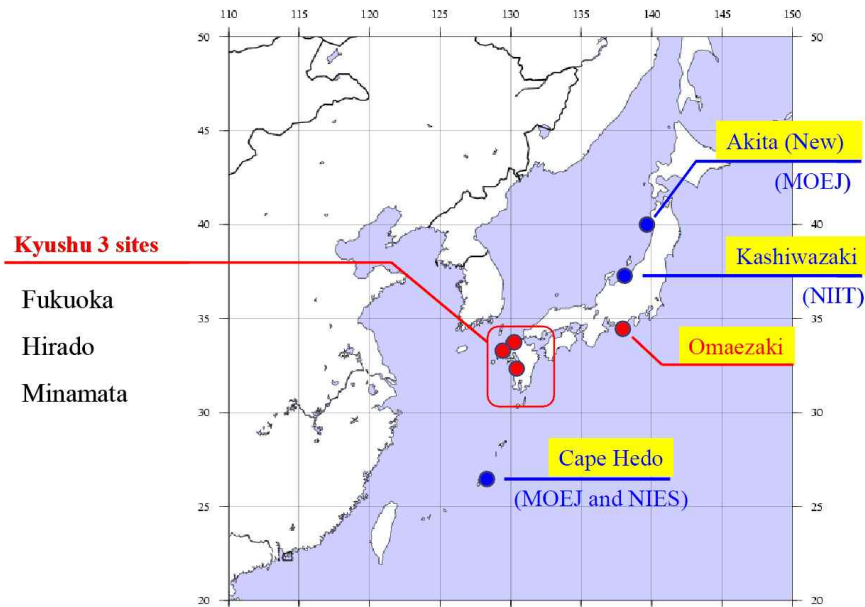


Fig. 1-2. Mercury monitoring at remote sites in Japan.

## 제2절 연구의 목적

주요 고정오염원으로부터 대기 중에 배출된 수은화합물의 위해성에 대한 우려로 인해 세계의 주요 국가에서는 인위적 주요 배출원의 배출현황 파악과 오염원으로부터 발생하는 대기오염물질의 방지 및 제어기술 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 최근 우리나라에서도 인위적 수은 배출원에서의 수은 배출특성과 대기 중에서의 수은화합물 거동에 큰 관심이 모아지고 있으나, 국내의 일부 학교 및 연구기관의 소규모 연구를 통해 얻어진 몇몇 자료 외에는 신뢰성 높은 배출특성 자료가 부족한 실정이다[13]. 따라서 국내 수은화합물 배출원에 대한 인벤토리를 만들고 신뢰성 높은 배출량 산정을 위해 실측에 의한 배출계수 개발 필요성이 크게 부각되고 있다. 유엔환경계획(UNEP, United Nations Environment Programme)을 중심으로 한 국제사회 또한 수은 오염의 심각성과 전지구적으로 넓은 범위에 걸친 수은화합물의 오염 상황을 인지하기 시작하였으며, 과학 전문가그룹을 통해 인위적 배출원으로부터 대기 중으로 방출되는 전지구 규모의 수은 배출량 인벤토리를 1990년 이후 약 5년 간격으로 생산하고 있다. 이후 2002년 세계 최초의 수은 평가를 실시하였으며, 수은 화합물을 ‘Global Air Pollutant’ 로 규정하였다[14,15]. 이에 따라, UNEP 집행이사회에서는 2009년 국제적으로 상호간 법적 구속력을 갖는 수은 관리체계 마련을 약속하여 수 차례에 걸친 정부간 협상위원회의를 통해 ‘수은에 관한 미나마타 협약’ 을 2013년 10월 채택하였으며, 최근 128개국 이 서명하고 74 개국이 비준(2017년 8월 기준)함으로써 2017년 8월 16일 발효되었다. 더구나 2008년에 발표된 UNEP 국제 보고서에 따르면 우리나라가 세계 9위 수준에 해당하는 수은 다배출국으로 평가되어 향후 국내의 수은 사용과 배출현황, 수은에 의한 환경오염현황 조사 및 배출특성 파악에 대한 연구가 절실히 필요하다 할 것이다[16]. 특히 환경부에서 시행된 『국민혈중 중금속농도 조사』 결과, 조사대상 국민들의 수은으로 인한 인체노출 수준이 미국, 독일의 국민들에 비해 4~5배 이상 높은 수준인 것으로 밝혀져 우리나라 국민들의 수은 노출에 대한 대책 마련은 필수적인 과제임이 분명하다[17]. 이에 따라 환경부에서는 2005년부터 「수은관리종합대책」을 수립하여, 원자재 수은관리, 수은 첨가제품, 환경 중 배출, 폐기물 관리방안 마련 등 수은에 관한 관리체계를 도입하였으며, 2015년 12월에는 잔류성오염물질에 관한 법령을 개정하여 법적 이행체계 또한 마련하였다.

UNEP 보고서에 따르면, 전세계적으로 수은 화합물의 주요 배출원은 소규모 금 생산시설 37 %, 석탄 화력발전시설 24 %, 금속 제조시설 (철강 및 비철강) 18 %, 시멘트 소성시설 9 %로 이들 주요 시설들이 대부분의 비중을 차지한다. 미국 EPA 에서도 수은 화합물의 주요 인위적 배출원으로 석탄화력발전시설과 폐기물 소각시설 등의 연소설비를 지목하고 있으며, 미국 연간 수은 배출량 중 약 87 % 가량은 이와 같은 연소설비로 비롯된다고 보고하고 있다. 특히, 연소시설에서의 배출가스 중 수은 화합물은 입자상 수은 ( $Hg_p$ ), 원소수은 ( $Hg^0$ ) 및 산화수은 ( $Hg^{2+}$ ) 3가지 형태로 존재하지만, 대부분의 입자상 수은은 집진시설에서 제거가 되고, 원소수은 및 산화수은의 형태로 대기 중으로 배출되고 있다. 산화수은의 경우 수 일 미만의 짧은 체류시간을 보이는 반면, 원소수은의 경우 수용성이 낮고, 상대적으로 반응성도 좋지 않아 1년 이상 장기간 체류하는 특성이 있다. 이러한 수은 화합물의 화학적 특성을 고려하여 배출가스 중 수은화합물의 종별 분석이 가능한 Ontario Hydro Method (ASTM D6754-02, 1999), 또는 총수은법 (Method 101A)을 이용하여 수은화합물의 농도를 측정함으로써 각 배출원별 수은 배출특성을 파악하고 있지만, 간헐적으로 필요에 따라 측정이 이루어지므로 지속적으로 수은 배출현황을 파악하고 관리하기에는 한계가 있다. 또한 흡수액을 이용한 습식 측정방법들은 공통적으로 시료의 준비와 회수 과정이 어렵고 복잡하여 오차 발생확률이 크고, 측정 인력 및 시간이 많이 소요된다는 등 다양한 문제점이 자주 지적되고 있다. 이를 보완하고자 현재 US EPA 등 선진국에서는 습식법을 대신하여 건식법을 이용한 수은 측정방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 국제 흐름에 맞춰 연속모니터링 시스템 (Continuous Emission Monitoring System)과 흡착트랩 (Sorbent Trap) 측정방법 (EPA Method 30B, 이하 흡착트랩법)을 이용하여 우리나라의 대규모 석탄화력발전시설 3개소에서의 배출가스 중 수은을 측정하고, 화학종별 분포 현황 등에 관한 연구를 수행하였다. 아울러 석탄화력발전시설의 수은 배출특성 연구 등을 통해 얻어진 배출량 자료와 대기 중 수은 측정자료를 대기모델과 결합하여 수은의 배출영향권역, 장거리 및 국지적 기여정도를 파악하고자 하였다. 본 연구의 연구 범위는 다음과 같다.

수은의 주요 고정배출원인 석탄화력발전소에서 다양한 수은측정방법을 이용하여 물질수지 등 배출특성을 파악하였으며, 이를 통해 연구대상 발전시설의 수은 배출계수 및 배출량을 산정하였다. 또한, 우리나라 주요 수용원 지점의 다년간의 수

은 측정자료와 실측으로 얻어진 배출량 자료를 바탕으로 대기 모델을 구동함으로써 연구대상 배출원의 배출기여 정도를 파악하고, 대기 중 수은의 장거리 거동에 관한 분석 및 우리나라의 대기 중 수은농도에 영향을 미치는 주요 오염영향권역을 확인하였다.

## 제2장 이론적 고찰

### 제1절 수은의 특성 및 순환

#### 1. 수은의 위해성 및 물리화학적 특성

수은은 상온에서 유일하게 액체 상태로 존재하는 금속으로 원자량 200.59 g/mol, 녹는점  $-38.83\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 끓는점  $356.73\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 밀도는 실온에서  $13.534\text{ g/cm}^3$ 이며 증기압은  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서  $1.3 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ 으로 상온에서 쉽게 기화하며 전기를 잘 통하고 연성이 좋은 물질이다. 수은은 일반 환경대기와 호수, 하천, 토양 등에 존재하는 금속물질로 자연 상태에서 염소, 황, 산소, 탄소 등과 결합하여 여러가지 형태로 존재하고 있다. 수은은 일반적으로 대기 중에서 원소수은 ( $\text{Hg}^0$ ), 산화수은 ( $\text{Hg}^{2+}$ ), 입자상 수은 ( $\text{Hg}_p$ )의 형태로 존재하게 되는데, 존재 형태와 무관하게 인체에 강한 독성을 갖으며 노출경로, 노출량 등에 따라 인체에 각기 다른 영향을 주게 된다. 액체 상태의 원소수은의 경우 삼키거나 피부 접촉을 통해 노출되더라도 쉽게 인체에 흡수되지 않는 반면, 증기상태로 흡입하게 되면 기도 등을 통해 흡수되어 원소수은 중독을 일으킬 수 있다. 원소수은 증기는 산업현장 뿐만 아니라 수은 함유 제품을 사용하는 병원, 치과, 학교, 집에서도 존재할 수 있으며, 수은 증기 흡입을 통한 노출은 심각한 위험을 야기할 수 있다. 특히 신경계는 모든 형태의 수은에 상당히 민감하며, 메틸수은과 원소수은의 증기는 사람의 뇌에 쉽게 침투하여 직접적인 영향을 끼치기 때문에 인체위해성이 가장 큰 중금속 중 하나로 알려져 있다. 수은에 장기적으로 노출될 경우 뇌와 신장이 영구적으로 손상될 수 있으며, 산모가 수은에 노출되면 수 개월이 지난 후에도 태아에게 뇌손상, 정신지체, 실명, 언어장애 등의 해로운 영향을 미칠 수 있다. 세계보건기구와 UNEP에서는 지침서를 통해 수은화합물의 독성이 신경계, 신장, 심혈관계에 가장 큰 영향을 미치며, 태아의 뇌와 중추 신경계에 심각한 위해를 끼침으로 이에 대한 주의를 당부하고 있다.

원소수은과 산화수은 및 입자상수은은 서로 다른 물리적, 화학적 특성으로 인해

환경대기 중에서 각기 다른 거동을 보이게 된다. 고정오염원으로부터 배출되는 수은 중 가장 많은 양을 차지하는 원소수은은 대기 중 체류시간이 0.5년에서 길게는 2년 정도로 장시간 이동이 가능한 반면, 입자상 수은은 대기 중 체류 시간이 10일 미만, 산화수은은 대기 중의 체류시간이 약 5일 미만에 불과하여 오염원으로부터 환경대기 중으로 배출된 후 바로 인근에 침적하게 된다. 따라서 원소수은은 배출원에서 방출된 후 대기 중으로 확산되어 전 지구적으로 영향을 끼치는 장거리 이동성 유해대기오염물질로 분류된다. 최근 우리나라에서도 이와 같은 수은의 특성을 고려하여 대기환경보전법의 개정을 통해 수은을 장거리이동 대기오염물질로 분류하여 모니터링을 강화하도록 하였으며, 이에 따라 2018년부터 대기오염집중측정망을 통해 실시간 측정 및 분석을 할 예정이다. 반면 산화수은은 건식 및 습식 침적속도가 빨라 수생태계에 쉽게 침적되며 이동거리가 최대 약 300 km, 입자상 수은은 이동거리가 최대 약 500 km로 국지적인 오염원으로 간주되어진다.

원소수은은 화학적으로 상온에서 높은 증기압을 보이며 물에 잘 용해되지 않는 특성이 있어 습식형태의 방지시설로는 제거하기가 쉽지 않다. 반면 산화수은은 대기 중에서 반응성이 크고 수용성이 강하며, 주로 가스상의  $HgO$ 나  $HgCl_2$ , 고체상이나 가스상의  $Hg^0$  등의 화합물 형태로 연소 배기가스에 포함되어 배출되어진다. 기존의 연구에 따르면  $HgCl_2(g)$ ,  $HgO(s, g)$ 는 수용성이므로 습식 세정방법으로 쉽게 제거가 가능하고, 탈황 방지시설에 의해서도 상당 부분 제거되는 것으로 연구되었다. 산화수은은 배출되는 총가스상 수은의 약 20~30 % 정도를 차지하며, 호수나 하천 등의 수계에 쉽게 침적되어 메틸화 또는 비메틸화 반응 후 유기수은의 형태로 수생태계 생물에 높은 양으로 축적되고 결국 최종적으로 인간에게 큰 위해를 가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 환경대기 중에 존재하는 수은의 특성을 효과적으로 분석하기 위해서는 수은 화학종의 구성비를 파악하는 것 또한 중요한 문제로 평가되고 있다.

## 2. 수은의 주요 배출원

대기 중에 존재하는 수은의 배출원은 크게 인위적 배출원, 자연적 배출원 및 재배출(re-emission)로 구분할 수 있으며, 인위적 배출원과 더불어 자연적 배출원으로부터 배출되는 배출량 역시 대기 중의 수은 농도에 큰 영향을 미친다. 인위적 배출원에서 대기 중으로 배출되는 수은 배출량은 연간 배출량의 약 30 % 가량을 차지하며, 자연적 배출원으로부터 발생하는 양이 약 10 %, 그리고 재배출되는 양이 약 60 % 가량인 것으로 평가되고 있다.

수은화합물의 인위적인 배출원은 열분해 과정에 따라 수은 함유물질로부터 탈리되는 것과 수은의 직접적인 사용에 의한 것으로 나눌 수 있으며, 전자는 석탄과 같은 화석연료의 연소, 시멘트, 철, 강철, 아연, 금, 기타 비철금속의 추출 및 생성과정에서 발생하는 기작과, 건전지, 형광등, 안료(인주) 등의 수은을 함유한 폐기물의 소각 등에 의한 배출 기작 등이 있다. 또한 그 밖에 인위적인 수은 추출 및 이용을 통한 배출로는 수은 채광, 소규모의 금과 은의 아말감화 과정, Chlor-alkali 생산 공정, 치과에서의 아말감 이용, 형광등, 온도계, 압력계, 전기전자 스위치 등과 같은 수은 함유제품의 생산 등이 있을 수 있다[18].

수은화합물의 자연적인 배출원은 주로 식물, 산림의 화재, 지표수, 그리고 화산, 지진 등과 같은 지리적 원인으로부터 기인한다. 최근 발표된 UNEP 보고서에 따르면 대표적인 자연적 배출원인 화산활동으로부터 연간 80 ~ 600 톤의 수은이 대부분 원소수은의 형태로 배출된다. 또한 석탄화력발전시설 등 인위적 배출원에서 연간 2,000 톤 가량의 수은이 원소수은, 산화수은 및 입자상 수은의 형태로 배출되고 배출되는 수은의 형태는 각 시설의 제어설비 특성에 따라 달라진다. 토양/식생 및 해양에서 대기로 재배출되는 수은 또한 주로 원소수은의 형태이며, 연간 1,700 ~ 2,800 톤 및 2,000 ~ 2,950 톤이 배출된다. 단위면적당 수은 배출량은 토양/식생이 해양에 비해 2배 정도 크다. 특히 동남아시아 등에서 많이 발생하는 산불 또는 농경지 소각 (agriculture burning) 등의 생물연소 (Biomass burning)로부터 연간 675 ± 240 톤이 배출되는 것으로 추정되며, 지역별로 큰 계절적 차이를 보인다. 건식 및 습식침적 등의 형태로 환경으로 재유입되는 수은은 연간 6,900 톤으로 추정된다.

수은의 재배출은 대기 중 수은 배출의 약 60 %를 차지하는 세 번째 범주의 배출

원이다. 과거 대기로부터 토양, 표층수 및 식생 등에 침적되었던 무기 및 유기물 형태의 수은이 휘발성이 큰 원소수은 형태로 전환되어 다시 배출되는 자연 과정의 결과이다. 식물 표면에 침적된 수은은 산불이나 바이오매스 연소 등을 통해 재배출 될 수 있으며, 환경을 순환하는 중 수 차례 침적과 재방출을 반복하게 된다. 현재의 인위적인 배출은 현재뿐만 아니라 미래의 대기 중 수은 배출에도 기여한다. 재배출된 수은의 기원을 명확히 구분하여 밝힐 수는 없으나, 약 200년 전 산업화가 시작된 이래 인위적 배출량이 자연적 배출량보다 훨씬 컸다는 사실을 통해 대부분의 재배출 수은은 인위적 배출원이 그 출처라고 추정할 수 있다. 따라서 현재의 수은의 인위적 배출 원인을 줄임으로써 환경계에서 순환하는 수은의 양을 저감하는 것이 중요한 숙제라 할 수 있다.

그림 2-1은 배출원별로 발생하는 수은의 종류와 수은 순환과정을 도식화하여 표현한 것이다. 수은은 인위적, 자연적 배출원으로부터 인간 활동 등의 결과로 환경 중에 방출되며, 일단 환경에 들어가면 심해저 퇴적물이나 호수 퇴적물에 매장되거나 안정한 광물 화합물에 함몰되어 환경계에서 최종적으로 제거될 때까지 여러 매체를 순환하게 된다. 수은은 고유의 화학적인 특성으로 인해 여러 가지의 성상으로 형태를 바꿔가면서 대기, 수질, 토양 등의 다매체 중에 존재할 수 있으며, 순환 고리 속에서 계속적으로 이동과 변환을 반복하고 있다.

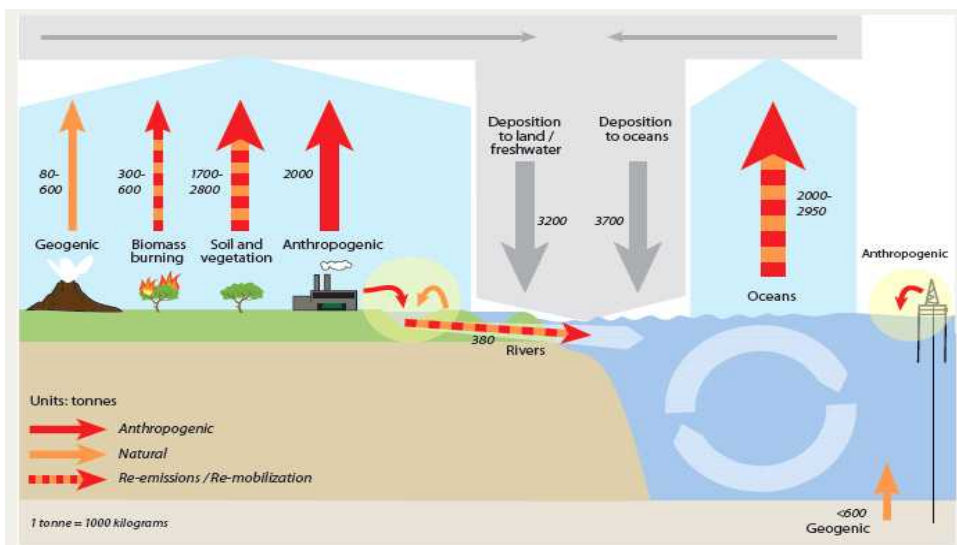


Fig. 2-1. Global mercury cycling (Unit: t/y, UNEP 2013).



## 제2절 수은의 배출 현황

### 1. 지역별 배출 현황

UNEP에서 추산한 전세계의 2010년 수은 배출현황을 그림 2-2에 나타내었다. 아시아는 전세계 인위적 수은 배출량의 주요 발생원으로 평가되고 있다. 산업화의 증가로 대기 중 수은 배출의 주된 공급원이 되었고, 그림 2-3과 표 2-1에 도식화한 바와 같이 동아시아와 동남아시아 지역에서 전세계 배출량의 약 40 %, 남아시아가 약 8 %를 차지하였으며, 이 중 우리나라와 인접한 중국의 수은 배출이 가장 높았다. 2013년 UNEP 보고서에 따르면, 전세계 수은 배출량은 유럽이나 북미에서의 인위적 수은 배출에 의해 1970년대 ~ 2000년대에 가장 높았으며, 아시아를 제외한 지역에서는 변동이 크지 않거나 감소 추세를 보이고 있다 (그림 2-4). 표 2-2에 나타난 바와 같이 중국은 2010년 기준 연간 575 톤을 대기 중으로 배출하여 동, 동남아시아 배출량의 74 %, 전세계 배출량의 29.3 %를 차지하고 있으며, 수은 사용량은 연간 1,000 여 톤 이상으로 이는 전세계 사용량의 50 %에 해당한다 [19]. 1991년부터 2014년까지 중국의 수은 배출량은 꾸준한 증가 추세에 있으며, 2002년 이후 가속화되고 있다[20]. 특히 석탄화력발전소와 난방 및 산업에너지 이용으로 인한 수은의 배출량 비율은 증가세가 가파른 상황이다. 2014년을 기준으로 석탄은 중국에서 소비된 에너지원의 65.6 %를 차지하여 석유, 천연가스, 수력 발전 등을 압도하고 있으며, 석탄화력발전을 통한 에너지 생산과 난방 등에 가장 많은 석탄이 사용되고 있다[21]. 석탄화력발전 등 석탄 연소에 기인한 수은의 대기 중 배출은 전체 중국 수은 배출량의 약 50 % 가량을 차지하며 중국내 가장 큰 수은 배출원으로 파악되고 있다. 중국 또한 석탄 연소로 인한 수은 배출에 많은 관심을 기울이고 있으며, 석탄화력발전 등 석탄 연소로 인한 수은 배출 평가와 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다[22-24].

국제사회는 수은의 사용과 배출을 저감하고, 수은의 위해로부터 환경과 건강을 보호하기 위해 2013년 ‘수은에 관한 미나타협약’을 체결하였다. 향후 협약의 실질적 효과를 평가하고 국제적 공동 관리를 위해서는 수은 모니터링을 통해 그 변화를 추적하여야만 한다. 최근에 발표된 논문에 따르면 중국의 대기 중 수은 농도

는 연간  $0.16 \text{ ng/m}^3$  씩 증가하고 있으며[25], 다른 오염물질과 마찬가지로 수은 또한 편서풍을 타고 우리나라로 유입될 가능성이 크다. 세계 최대의 수은 배출국인 중국으로부터의 영향을 정량적으로 평가하기 위해서는 우리나라로 유입되어 영향을 미치는 대기 중 수은의 농도, 건식 및 습식침적량 등에 대한 장기적 모니터링이 필수적이라 할 것이다.

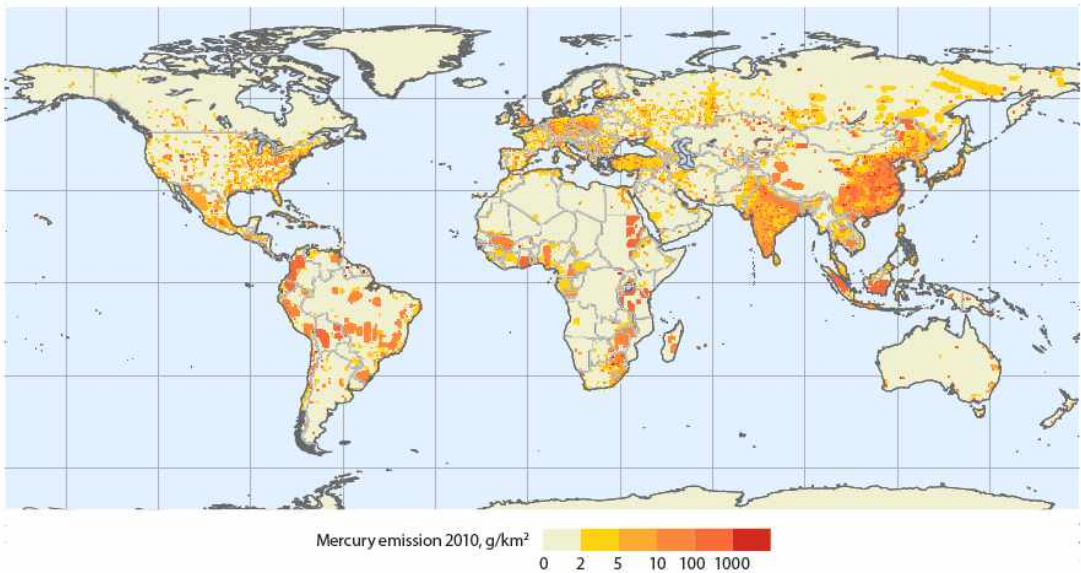


Fig. 2-2. Global distribution of anthropogenic mercury emissions to air in 2010 (UNEP 2013).

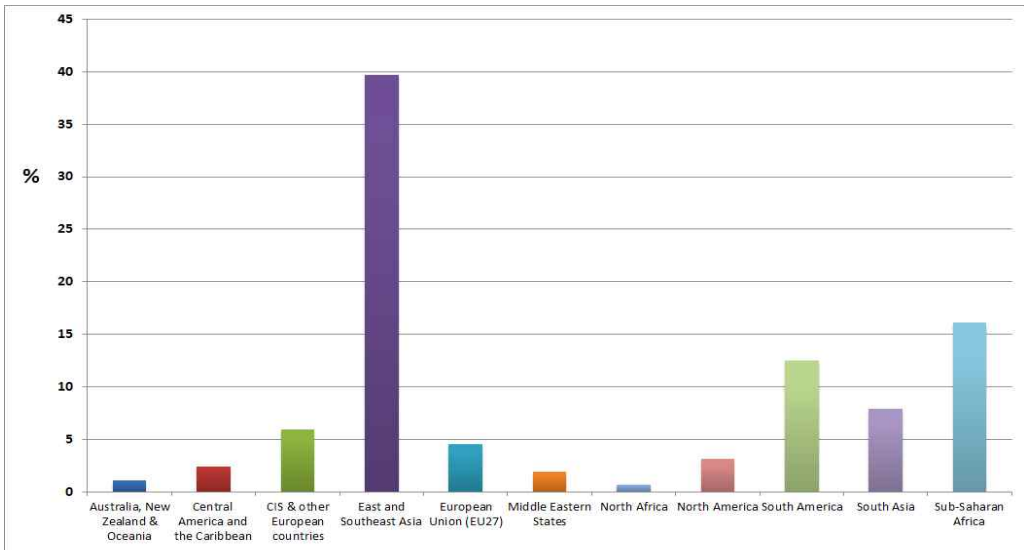


Fig. 2-3. Emissions from various regions, in tons per year with the range of the estimate.

Table 2-1. Emissions from various regions, in tons per year of the estimate.

Region	Emission (average, tones)	%
Australia, New Zealand & Oceania	22.3	1.1
Central America and the Caribbean	47.2	2.4
CIS & other European countries	115	5.9
East and Southeast Asia	777	39.7
European Union (EU27)	87.5	4.5
Middle Eastern States	37.0	1.9
North Africa	13.6	0.7
North America	60.7	3.1
South America	245	12.5
South Asia	154	7.9
Sub-Saharan Africa	316	16.1
Undefined (global total for emissions from contaminated sites)	82.5	4.2
<b>Grand Total</b>	<b>1,960</b>	<b>100</b>

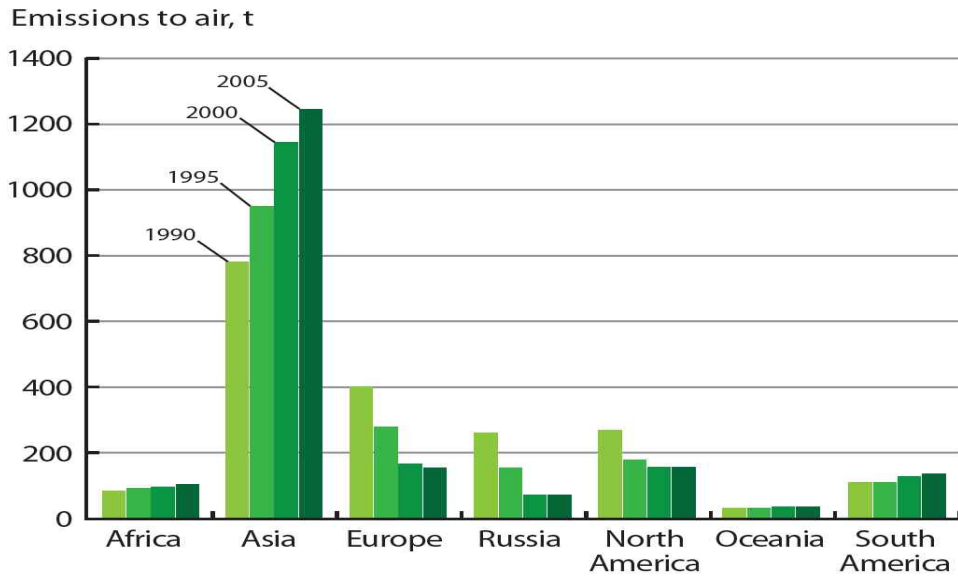


Fig. 2-4. Estimation of annual mercury emissions, 1990-2005 (UNEP 2013).

Table 2-2. Anthropogenic mercury emission in 2010.

Country	Emission (ton/yr)	%	Classification			
			Coal-fired	Industrial	Small-scale gold production	other
China	575.2	29.3	180.3	203.0	167.7	25.2
U.S.	56.3	2.87	41.8	6.6	0.0	7.8
Japan	17.2	0.88	1.6	11.7	0.0	3.9
Korea	7.2	0.37	2.5	3.2	0.0	1.5

## 2. 배출원 형태별 배출 현황

2010년 대기 중으로 배출되는 수은의 전지구적 배출량은 1,960 톤으로 추산되며, 이와 같은 배출량 산정에는 여전히 많은 불확실성이 존재한다. 따라서 UNEP에서는 1,010~4,070 톤 범위의 값으로 대략적인 수은 배출량을 추정하고 있다[26].

소규모 금광 및 금세공 분야와 석탄연소 분야는 전세계에서 인위적으로 배출되는 수은의 주요 배출원이다. 최근 발표된 전세계 수은의 배출 인벤토리에 따르면 소규모 금광 분야와 석탄 연소가 가장 주요한 인위적 배출 구성요소로 작용하며, 그 뒤를 이어 철 및 비철금속 생산, 시멘트소성시설 등이 뒤따르는 것으로 파악되었다(그림 2-5). 소규모 금광 및 금세공 분야의 연간 수은 배출량은 약 727 톤으로 추산되며 이는 인위적 배출량의 37 %를 차지한다(표 2-3).

인위적 활동으로 인한 수은 배출의 중요한 오염원인 석탄 연소는 환경 및 인체에 미치는 위해성으로 인해 세계적 관심을 받고 있는 분야이다[27-29]. 수은은 석탄에 함유된 천연 성분으로 석탄 연소시 환경으로 배출되며, 현재도 전세계 곳곳에서 많은 양의 석탄이 전기 생산과 산업시설의 운영, 가정 내 난방 및 조리 등을 위해 사용되고 있다. 석탄의 연소로 인해 발생된 수은의 양은 2010년 기준 약 474 톤 가량으로 추정되며, 이와 같은 배출량은 다른 화석 연료의 연소로 인해 발생하는 양(9.9 톤)의 거의 50배에 달한다. 이러한 배출량의 약 85 % 가량은 화력발전 에 의한 전력 생산 및 산업용으로 사용되고 있다. 화력발전 및 산업분야에서의 석탄 사용량은 특히 아시아 지역에서 크게 증가하는 추세를 보이고 있다. 그러나 미국과 한국 등을 포함한 주요 국가들의 대기오염물질에 대한 통제의 확대와 보다 엄격한 규제는 연소 효율의 향상과 더불어 석탄화력발전소의 배출 감소를 이끌어 냈으며, 석탄 소비 증가로 인한 수은 배출량의 증가를 상쇄하는데 어느 정도 기여 하기도 하였다.

대기 중으로의 수은 배출량은 1970년대에 가장 높은 수준에 도달하였고 이후 20년 동안 감소하였으며, 1990년과 2005년 사이에 약간의 배출 증가 징후가 있었으나 대체로 안정적인 추세를 보였다. 그러나 산업분야에서의 배출량은 2005년 이후 다시 증가했다는 징후가 관찰되고 있다. 수은의 인위적 배출은 자연환경 중의 수은 부하를 증가시키게 되므로 분명한 배출 감소 효과를 보기 위해서는 오랜 시간이 필요하다. 개선된 수은에 대한 오염 통제 또는 수은 배출을 줄이기 위한 적절한

조치가 이루어지지 않는다면 향후 수은의 배출량은 현재보다 훨씬 높아질 수 있을 것이다.

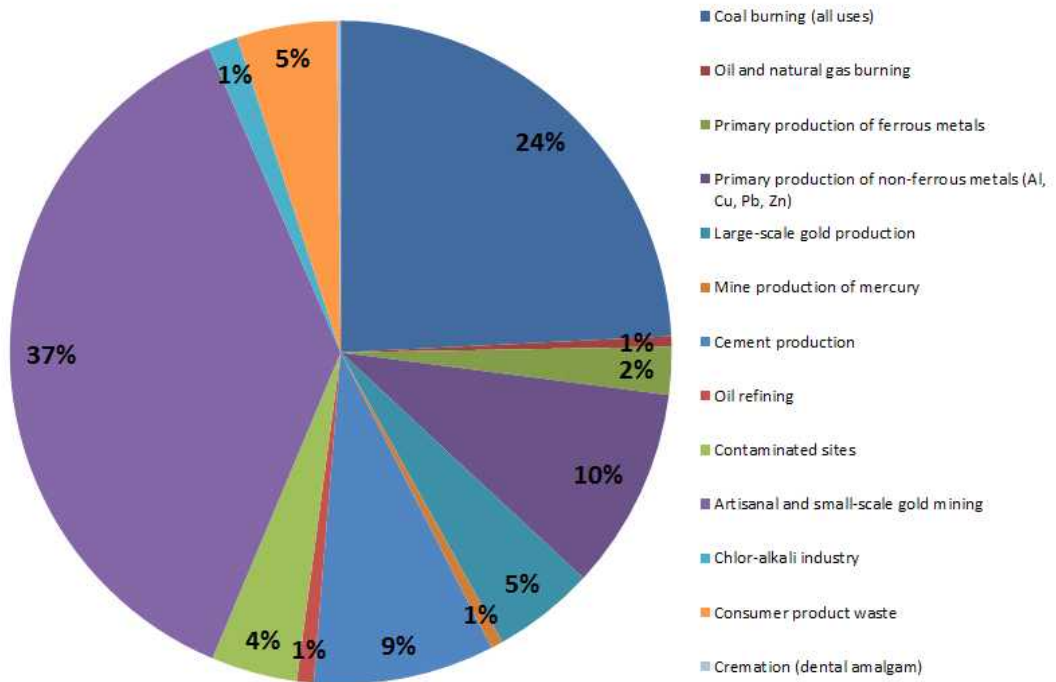


Fig. 2-5. Relative contributions to estimated emissions to air from anthropogenic sources in 2010.

Table 2-3. Anthropogenic emission to the atmosphere.

Sector	Emission (tonnes)	%
By-product of unintentional emissions		
Fossil fuel burning		
Coal burning (all uses)	474	24
Oil and natural gas burning	9.9	1
Mining, smelting, & production of metals		
Primary production of ferrous metals	45.5	2
Primary production of non-ferrous metals (Al, Cu, Pb, Zn)	193	10
Large-scale gold production	97.3	5
Mine production of mercury	11.7	<1
Cement production	173	9
Oil refining	16	1
Contaminated sites	82.5	4
Intentional uses		
Artisanal and small-scale gold mining	727	37
Chlor-alkali industry	28.4	1
Consumer product waste	95.6	5
Cremation (dental amalgam)	3.6	<1
<b>Grand Total</b>	<b>1960</b>	<b>100</b>

## 제3절 고정오염원에서의 수은 측정방법

### 1. 수은 측정방법의 개요

환경대기 중으로 배출되는 수은화합물의 분석을 위한 샘플링 방법은 습식과 건식 흡수제 등을 이용한 수동 측정방법과 프로브를 통해 배기가스를 연속으로 실시간 분석하는 자동 측정방법으로 구분할 수 있다. 이 중 습식 수동 수은 측정방법은 일반적으로 임핀저를 포함한 시료채취 장비를 사용하며, 입자상 물질 채취를 위한 필터와 흡인노즐, 프로브, 피토우관, 가스상 시료 흡수 또는 흡착 장치 등으로 구성되어 있다. 굴뚝의 시료 채취구에 시료채취기 (Stack Sampler)를 수직으로 삽입하여 배출가스의 유속과 같은 속도로 등속흡인하여 시료를 채취하며, 대부분의 시료채취 장비는 그림 2-6과 같은 EPA Method 5를 기본으로 한다. 이 중 대표적 측정방법으로는 우리나라에서 대기오염공정시험기준으로 활용 중인 EPA Method 101A 방법이 있으며, 입자상 수은과 원소수은, 산화수은을 합한 가스상 수은을 측정한다. 그러나 EPA Method 101A가 수은 화학종을 구분하여 측정하기 어렵다는 문제점이 있어 이를 보완하기 위하여 1994년 캐나다 온타리오 지역의 Ontario Hydro Technologies에서 Keith Curtis 등이 개발한 온타리오 하이드로 방법을 제안하였으며, 이후 ASTM D6784로 공인되었다. 이후 이 방법을 통해 수은화합물을 종별로 분류하여 측정할 수 있게 되었다[30].

최근에는 석탄화력발전시설과 같은 연소시설에서 흡착제를 충전한 흡착트랩을 이용하여 배기가스 중 수은농도를 측정하는 흡착트랩법이 개발되어 널리 활용 중에 있다. 흡착트랩을 이용한 원소수은과 산화수은의 측정방법은 시험조건을 달리하여 지속적으로 연구가 진행 중에 있으며, 일반적으로 US EPA method 30B로 체계화되어 연소배출원으로부터 발생하는 가스상 수은의 측정에 이용되고 있다. 흡착트랩법은 대체로 10~40  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  의 농도 범위에서 약 0.5~1.0  $\ell/\text{min}$ 의 비교적 낮고 일정한 유량의 시료에 대해서 흡착효율이 90 % 이상으로 상당히 높고[31], 준비과정과 장치의 설치, 전처리 등이 용이하며 비용이 저렴한 장점이 있다. 이러한 이유들로 인해 흡착트랩법은 미국과 유럽 등에서 석탄화력발전시설, 시멘트소성시설의 총가스상 수은 측정을 위해 폭넓게 활용되고 있으며, 흡착트랩의 개선을 위한 연구 또한 꾸준히 지속되고 있다. 최근에는 활성탄과 같은 건식 고품 흡착제를 사용하는 방법 이외에 습식 화학적 용매를 활용한



흡착트랩법이 개발되어 일부에서 이를 활용한 연구가 진행 중에 있다. ASTM D6784-02 Standard test와 같은 화학적 습식 용매를 이용한 흡착트랩법은 원소수은, 산화수은, 입자상 수은과 같이 각기 다른 형태의 수은을 각각 측정할 수 있는 장점이 있는 반면, 가스상 형태의 시료에 대한 측정 준비과정과 포집된 시료의 회수, 전처리 과정이 복잡하며, 준비와 이송과정에서 수은의 손실이 많다는 단점이 있다[32]. 흡착트랩법은 다양한 흡착트랩 충전재의 개발을 통해 흡착 효율을 증진시키고 다양한 조건에 활용가능하도록 개선 연구가 수행 중이며, 향후 기존의 수동식 시료채취방법 또는 CEMS 방법의 단점을 보완할 측정방법으로 발전 가능하리라 생각된다.

가스상의 수은 분석을 위해 가장 최근 개발되어 활용 중인 방법으로는 연속적으로 수은 배출가스를 분석할 수 있는 Hg CEMS 기술 (Continuous Emission Monitoring System Technology)이 있다. 이와 같은 형태의 시스템은 실시간으로 수은 농도를 모니터링할 수 있어 배출가스 중 가스상 수은의 변동을 상시적으로 감시할 수 있는 장점이 있으나, 초기 구매 비용과 장비의 유지 및 보수 비용이 비싸고 주기적으로 교정 테스트를 수행해야 하여 폭 넓게 활용하기 어렵다는 문제가 있다[33,34]. 그러나 이러한 문제에도 불구하고 수은 연속모니터링 방법은 석탄화력발전시설과 같이 큰 활동도를 갖고, 배출가스 중 농도가 큰 변동없이 꾸준히 다량 배출되는 주요 고정오염원에 대해서는 충분히 매력적인 측정방법임이 분명하다. 본 연구에서는 CPP-1에서 수은 연속모니터링 장비를 대상 사업장에 설치하여 모니터링을 실시하였으며, 그 결과는 제 3장에서 자세히 소개하였다. 각 측정방법의 장점과 단점을 비교하여 표 2-4에 정리하였다.

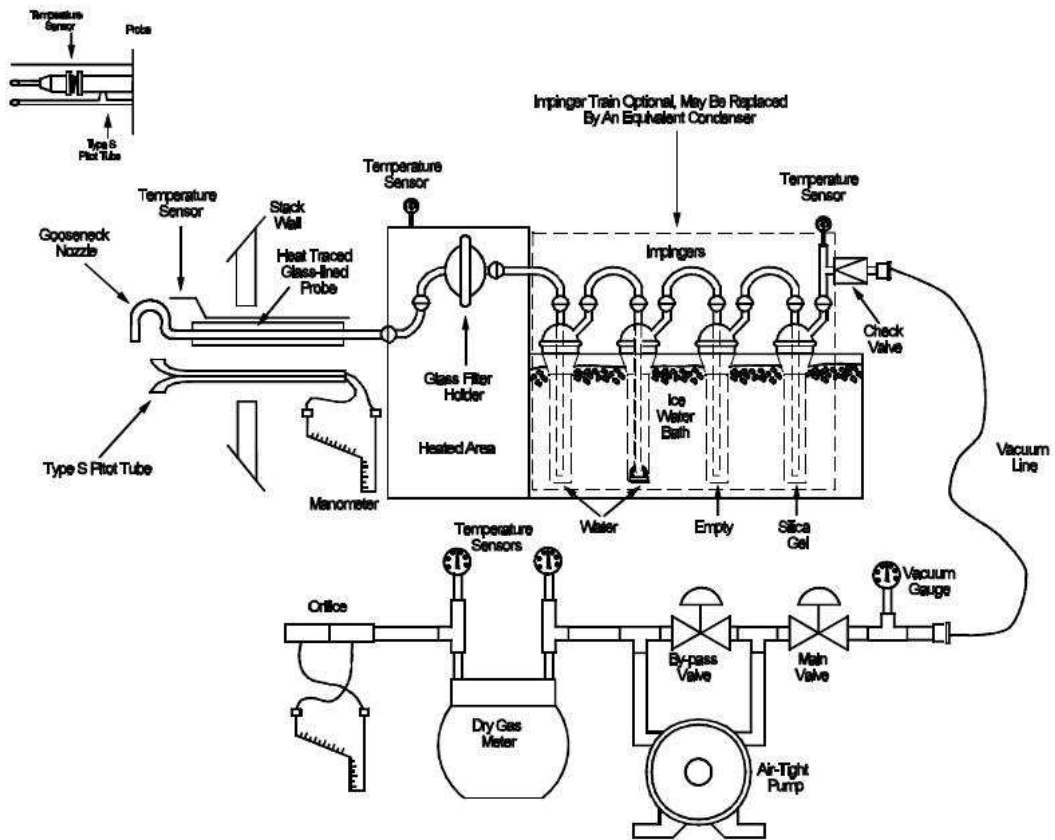


Fig. 2-6. Sampling process diagram of EPA Method 5.

Table 2-4. Comparison of pros and cons of mercury measurement methods.

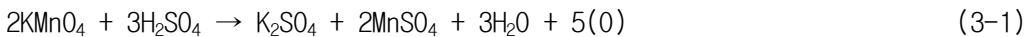
Method	Pros	Cons
Method 101A (Official test method on air pollution)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparation and analysis are easier than OHM.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• It is impossible to assort the chemical species of gaseous mercury.</li> <li>• It greatly consumes manpower and causes risks and economic issues.</li> <li>• The complex sample preparations and recovery can cause errors.</li> </ul>
Ontario Hydro Method	<ul style="list-style-type: none"> <li>• It is possible to assort the chemical species of mercury.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• It consumes manpower a lot and causes risks and economic issues.</li> <li>• The complex sample preparations and recovery can cause errors.</li> </ul>
Method 30B (Sorbent trap)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparations and analysis are simple.</li> <li>• It is more economical than other methods.</li> <li>• It can be used to validate the data of CEM equipment.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• It is impossible to analyze particulate.</li> <li>• It can be applied only to the final outlet with low concentration of dust.</li> </ul>
Method 30A (Continuous Emission Monitoring System)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• It is possible to monitor Hg concentrations in real time.</li> <li>• It is possible to assort the chemical species of mercury. (exclude Hg<sub>(g)</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High purchase and maintenance costs.</li> <li>• Calibration tests must be conducted periodically.</li> </ul>

## 2. 대기오염공정시험기준 시험법 (EPA Method 101A)

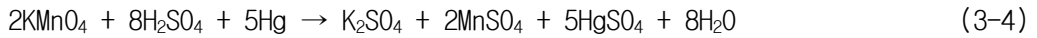
### 가. 시험방법

대기오염공정시험기준으로 지정된 총수은법[35]은 EPA Method 101을 개선한 EPA Method 101A 방법을 원용한 방법으로 기존의 ICl 흡수액 (Iodine Monochloride Solution) 대신  $\text{KMnO}_4$  흡수액을 사용하는 측정방법이다. 배출원으로부터 배출되는 입자상과 가스상 수은물질을 등속흡인하여 4 %  $\text{KMnO}_4$ -10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 흡수액에 채취한 후 냉증기 원자흡수분광법 (CVAAS, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) 또는 냉증기형광광도법 (CVAFS, Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry) 등을 이용하여 분석한다. Cold Vapor 분석방법은 시료로부터 수은을 추출하여 분석함으로써 간섭에 의한 영향이 적으며, 다른 방법에 비해 검출한계값이 낮은 장점이 있어 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법이다. 대기오염공정시험기준에 따른 시험장치의 구성과 시험 절차를 그림 2-7과 2-8에 나타내었다.

본 시험법은 가스상 수은과 입자상 수은을 함께 채취하므로, 굴뚝의 미세먼지 측정방법과 동일하게 입자상 수은의 채취를 위한 등속흡인을 하여야 한다. 이를 위해서 배출가스의 동압, 정압, 온도, 수분량, 유속 등을 측정하였다. 이 경우 적절한 노즐의 직경을 선택하기 위해 흡인펌프의 흡인 능력을 고려하였으며, 측정에 필요한 최소 유량 확보를 위한 충분한 시료채취 시간을 결정하였다. 흡인 유량은 먼지 흡인유량과 동일하나 수은의 경우 시료 중 농도가 낮으므로 배출시설에 대한 사전 조사를 통해 흡인 유량을 조절해야 한다. 총 4개의 임핀저 (Impinger)가 수은 시료채취를 위해 사용되며, 첫 번째부터 세 번째 임핀저에 담긴 4 %  $\text{KMnO}_4$ -10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  흡수액(흡수액 50 mL 흡수병 1개, 흡수액 100 mL 흡수병 2개)을 통해 시료 중에 포함된 수은화합물을 흡수하게 된다. 흡수액 내에서의 산화반응은 다음 식과 같다.



이를 정리하면 다음 식과 같다.



네 번째 임핀저에는 실리카겔 200 g을 넣어주며, 측정에 사용되는 모든 유리 기구는 시험에 앞서 50 % 질산 → 물 → 8 N 염산 → 물의 세척 단계를 거친 후 최종적으로 증류수로 세척하여 건조시켰다. 배출가스 내에 입자의 양이 많을 경우 입자상 수은 채취를 위해 여과지를 선택적으로 사용할 수 있으며, 본 연구대상 시설과 같이 수은의 농도가 낮은 경우에는 시료의 오염 및 손실 등을 최소화하도록 주의가 필요하다.

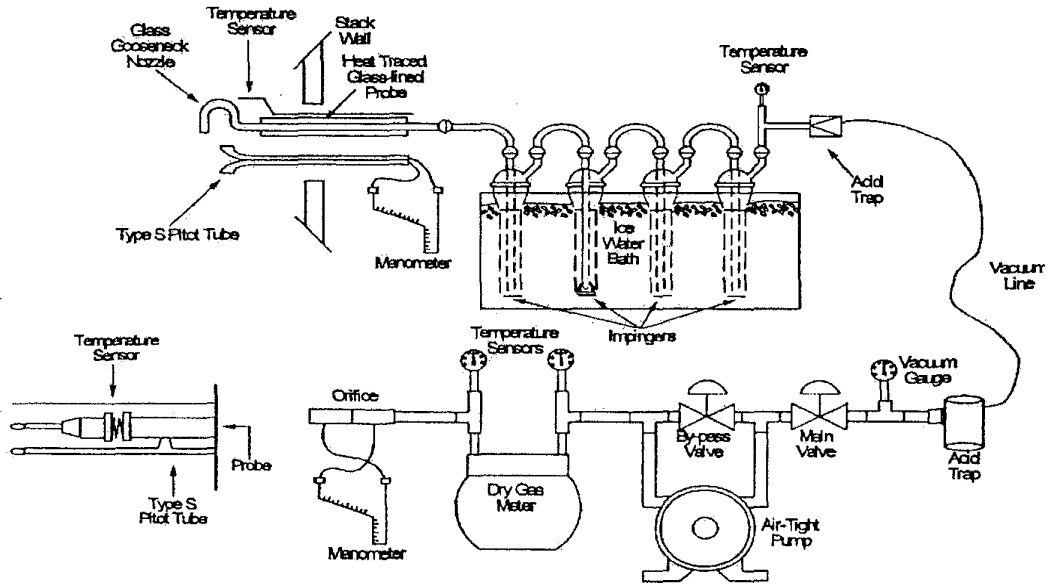


Fig. 2-7. Sampling device of the Korea standard method.

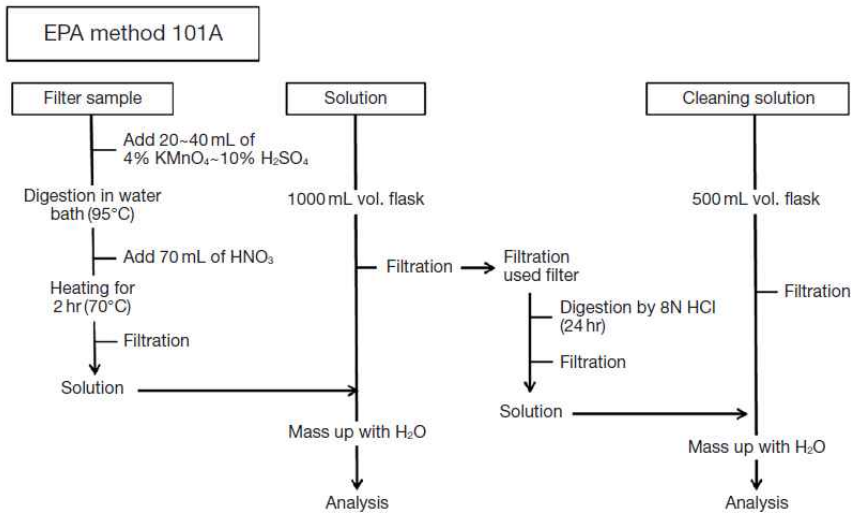


Fig. 2-8. Procedure for Mercury analysis according to Korea standard method.

## 나. 시료전처리 및 분석

액체상 형태의 시료는 EPA 7470A 방법을, 고체상 형태의 시료는 EPA 7471A 방법을 이용하여 시료 전처리를 실시하였으며, 그림 2-9에 EPA 7470A, EPA 7471A 방법의 절차를 간략하게 나타내었다. 전처리가 완료된 분석시료는 액체상 및 고체상 형태의 시료 모두 배출가스 시료와 동일하게 그림 2-10과 같은 냉증기 원자흡수분광 (CVA, Cold Vapor Atomic Absorption) 방식의 수은분석기 AULA-254를 이용하여 분석하였다. 분석장비의 검출 한계는 0.05  $\mu\text{g/L}$  이고, 10 WT %의  $\text{SnCl}_2$ 를 환원제로 사용하였다[36,37].

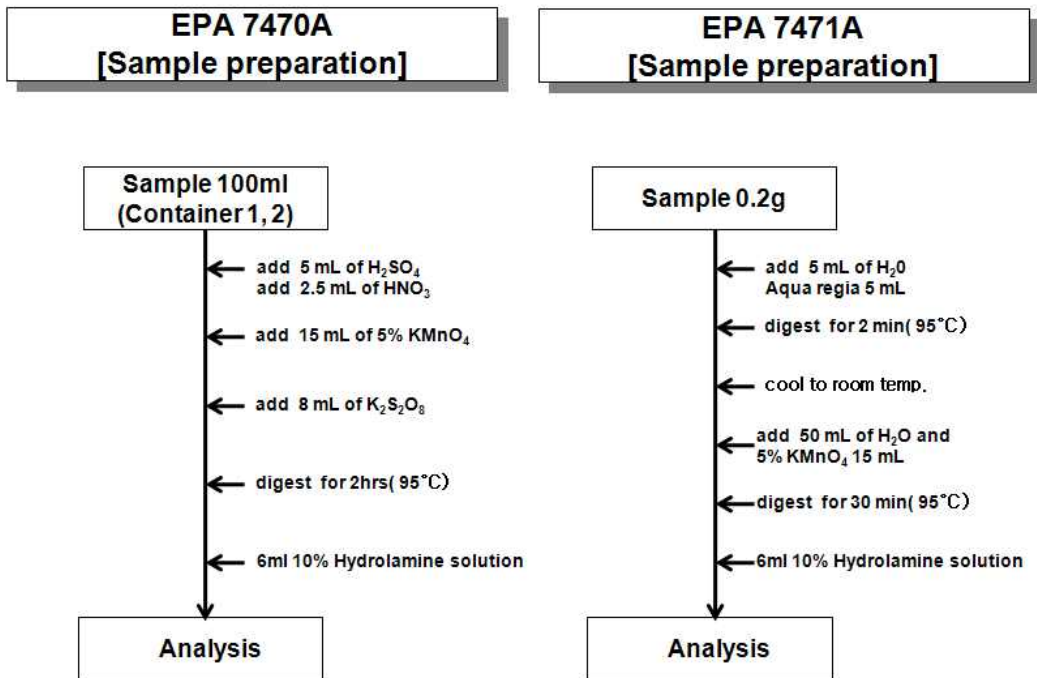


Fig. 2-9. Procedures of the EPA method 7470A and 7471A.

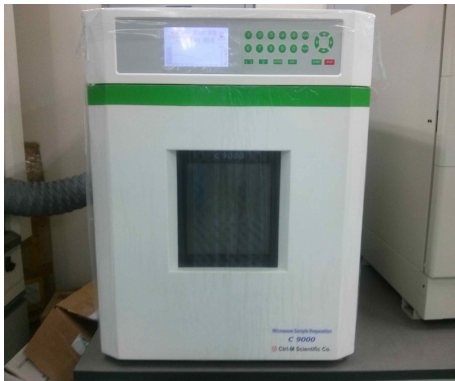
각각의 시료에 대한 전처리 방법은 다음과 같다. 여과지를 포함한 저장용기의 내용물은 250 mL 비이커에 넣어 증기조에서 액체의 대부분이 증발할 때까지 가열한 후, 20 mL의 질산을 넣고 시계접시로 덮은 다음 가열판에서 2시간동안 70 °C로 가열한다. 여기서 남은 용액을 여과지로 여과하고, 바탕시험용 공여과지에 대해서도 동일한 방법으로 전처리한다.

흡수액의 경우에는 먼저 500 mL 부피 플라스크에 시료를 넣고 그 부피만큼 증류수로 희석한 후, 이 중 10 mL를 취하여 Digestion tube에 0.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.25 mL HNO<sub>3</sub>, 1.5 mL의 5 % w/v KMnO<sub>4</sub> 용액을 첨가한다. 15분간 방치한 후 0.8 mL의 5 % w/v K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>용액을 첨가하고, Water bath에서 2시간 동안 95 °C로 가열한다. Digestion 동안 보라색을 유지시키기 위해 KMnO<sub>4</sub>용액을 첨가하고 그 양을 기록한다. 분석하기 전, 최종적으로 시료에 1 mL의 10 % w/v 하이드록실아민황산 용액을 넣어 투명하게 한다. 최근 수은분석기에는 많은 양의 시료가 필요하지 않아 본 연구에서는 EPA Method와 비교하여 시약과 시료의 부피를 약 10배 가량 줄여 사용하였다.

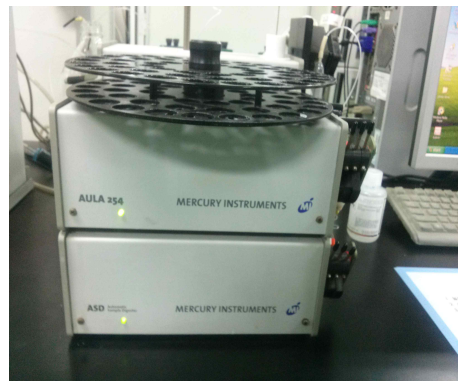
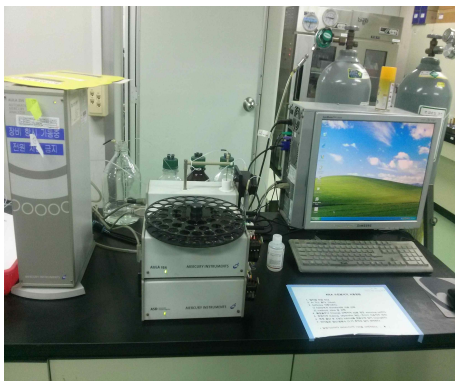
배출원에서의 수은 물질수지 (Mass balance) 산정을 위해 최종배출구에서 배출가스 시료를 채취하는 것과 동일한 시간에 연료로 사용된 석탄, 비산재, 바닥재, 석회석, 석고, 탈황폐수 등을 사업장으로부터 확보하였다. 시료채취 시 시료의 대표성 확보를 위해 동일한 샘플을 3개씩 채취하였다. 전처리 또한 액체상 형태의 시료는 EPA 7470A 방법을, 고체상 형태의 시료는 EPA 7471A 방법을 이용하여 실시하였으며, 1개의 시료마다 3번씩 전처리하였다.

그림 2-11에 수은 분석장비의 검량곡선을 나타내었다. 검량곡선의 R<sup>2</sup>값은 농도범위와 무관하게 99 % 이상의 양호한 수준을 보였다. 또한 분석장비의 정밀도와 정확도를 확인하기 위해 표준물질 (SRM, Standard Reference Material)을 이용한 회수율 검사를 실시하였으며 회수율은 94.3 %에서 103.5 % 범위로 신뢰할 만한 수준인 것으로 확인되었다.



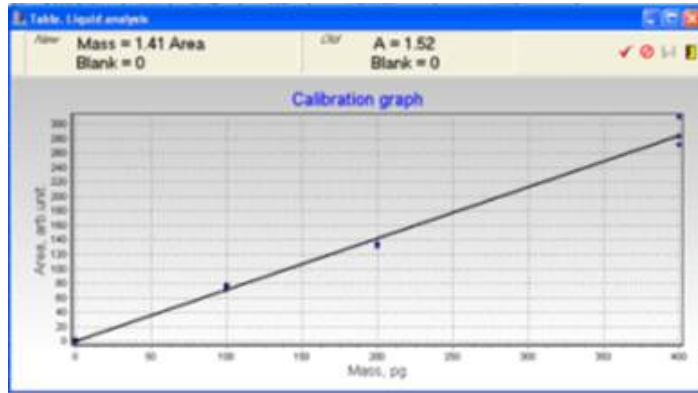


(a) microwave (C 9000)

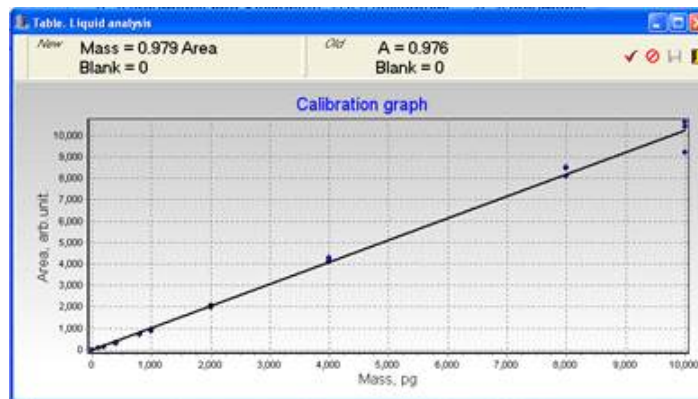


(b) mercury analyzer (AULA 254)

Fig. 2-10. The microwave (C 9000) for preparation and the mercury analyzer (AULA 254).



$(R^2 = 0.9914)$



$(R^2 = 0.9958)$

Fig. 2-11. Calibration graph of mercury analyzer.

### 3. 흡착트랩법 (EPA Method 30B)

#### 가. 시험방법

흡착트랩법 (EPA Method 30B)은 활성탄 (activated carbon)이 충전된 흡착트랩을 사용하여 시료를 포집하고, 열적 또는 추출 분석 기술을 활용하여 석탄을 원료로 이용하는 연소시설 배출가스의 총가스상 수은농도 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 측정방법이다[38]. 이 방법은 대체로 10~40  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  의 농도 범위에서 약 0.5~1.0  $\ell/\text{min}$ 의 비교적 낮고 일정한 유량의 시료에 대해서는 90 % 이상의 상당히 높은 흡착 효율을 보이며, 준비과정과 장치의 설치, 전처리 등이 용이한 장점이 있다. 수은을 채취하는데 사용되는 흡착트랩은 그림 2-12와 같이 시료채취를 위한 ‘Un-spiking trap’과 정도관리를 위한 ‘spiking trap’으로 구성되어있다. ‘Un-spiking trap’에서는 충전된 활성탄에 시료를 흡착하여 포집하고, ‘spiking trap’에서는 활성탄에 포함된 일정량의 수은을 통해 ‘Un-spiking trap’에서 채취한 시료의 QA/QC 평가 도구로 활용한다. 한 쌍으로 이루어진 흡착트랩은 트랩마다 각각 두 영역으로 구분할 수 있으며, 이를 분리하여 분석할 수 있어야 한다. 첫 번째 영역은 가스상 수은을 채취하는 영역이고, 두 번째 영역은 파과 (breakthrough)되어 지나친 잔여의 가스상 수은을 포집하기 위한 예비 영역이다. 흡착 매체는 EPA Method 30B에 제시된 바 대로 수행 기준과 배출가스 중 총가스상 수은의 흡착 효율, 측정점에서의 측정 시간을 충족시킬 수 있는지의 여부 등을 고려하여 선택한다. 흡착트랩은 측정장비의 프로브에 장착하여 측정지점의 배출구 내에 직접 삽입된다. 흡착트랩법에 따라 최종배출구에서 측정이 이루어지는 구조를 그림 2-13에 나타내었다. 시료 채취시 흡착트랩에 대한 적용성 검토를 위해 총수은법과 채취시간을 동일하게 설정하였으며, 시료채취 유량은 흡착트랩에 채취되는 예상 수은 농도에 따라 적절히 조정하여 수행하였다.

최근들어 새로운 수은 측정방법으로 활용 중인 흡착트랩법은 여러 방식으로 QA/QC를 수행하고 있으며 크게 3가지 방법을 들 수 있다. 첫 번째는 ‘spiking trap’의 회수율을 확인하는 방법이다. 스파이킹 트랩에 고정하는 수은 표준물질의 농도는 배출원의 최종배출구 수은 예상배출농도, 시료채취유량 및 시료채취시간 등을 고려하여 투여량을 정하게 되며, 예상배출농도로 산정된 값의 50 %에서 150 % 농도범위의 표준물질을 고정한다. 시료 채취가 완료된 후 현장회수실험을 통하

여 ‘Spiking section’을 분석하고, 분석된 수는 회수율이 85~115 % 내에 존재하면 그 측정값을 유효한 측정값으로 기록한다. 두 번째는 ‘Backup section’ (수은이 흡착제의 흡착용량을 넘어 파과되는 지의 여부를 확인하기 위한 영역)을 이용하여 실시하는 것으로, backup section에서 sampling section 수는 농도의 20 %를 초과하여 나타나면 그 트랩에 의한 측정은 파과되어 유효하지 않은 것으로 판단한다. 세 번째 QA/QC 방법은 두 개 트랩간의 수은 농도값을 확인하여  $\pm 10\%$ 를 초과하는 지의 여부를 확인하는 것이다. 만약 두 트랩의 측정값이 범위를 초과하여 나타나면 그 결과값은 유효하지 않은 값으로 간주하여 재실험을 진행하여야 한다. 흡착 트랩의 경우 준비과정이나 실험방법이 간단한 만큼 측정자료의 정확성을 확인하기 위해 다양한 QA/QC 방법을 이용하여 데이터를 관리하도록 하고 있다.

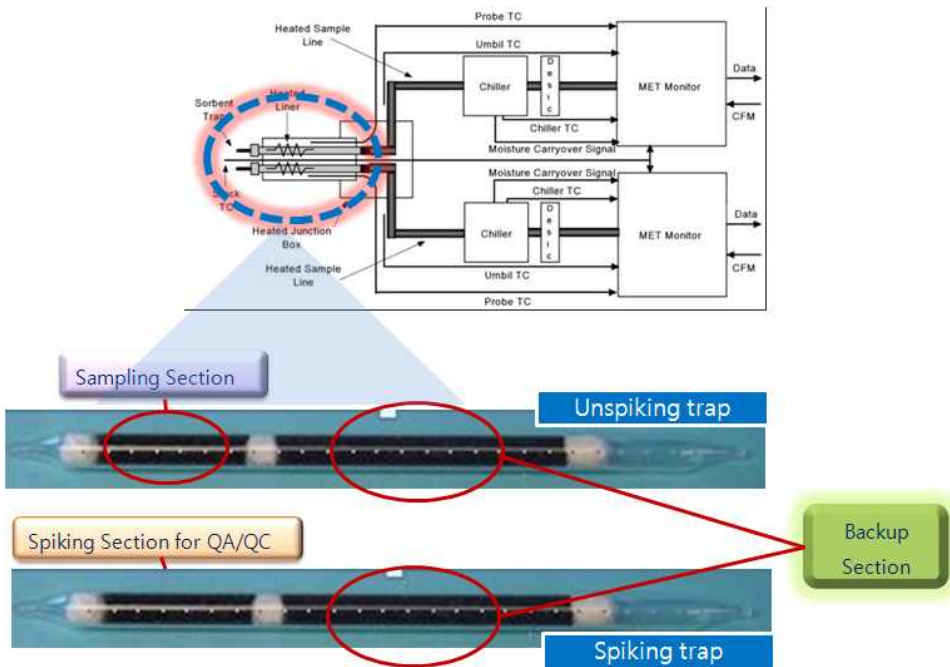


Fig. 2-12. Sorbent trap of Method 30B.

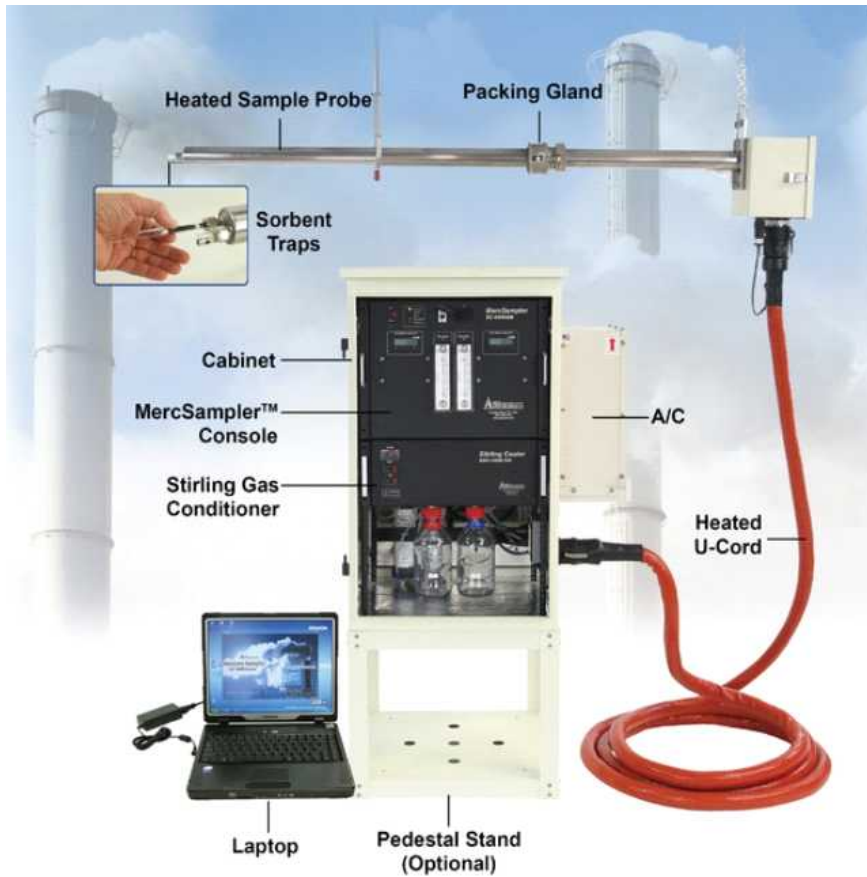


Fig. 2-13. Sorbent trap measurement system.

## 나. 시료전처리 및 분석

수은 측정시료의 분석을 위해서는 자외선 원자형광 (UV AF) 냉증기 분석기 및 자외선 원자흡수 (UV AA) 냉증기 분석기, X선 형광법 (XRF) 등을 활용할 수 있다. 또한 시료의 전처리를 위해서 열 탈착/직접 연소, 산 침출, 분해 등의 방법이 사용되고 있다. 그 중 열 탈착/산화 방법은 미국 EPA의 Method 7473 (Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry), ASTM D-6722-01 (Standard test method for total mercury in coal and coal combustion residues by direct combustion analysis)의 방법들을 활용할 수 있으며, 산 분해 방법으로는 Method 1631E (Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry), Appendix to Method 1631 (Total Mercury in Tissue, Sludge, Sediments, and Soil by Acid Digestion and BrCl oxidation), Method 3200 (Mercury Species Fractionation and Quantification by Microwave Assisted Extraction, Selective Solvent Extraction and/or Solid Phase Extraction), Method 3052 (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices)의 방법이 활용 가능하다.

본 연구에서는 수은측정시료의 전처리를 위하여 마이크로웨이브를 이용한 Method 3052를 활용하였다. 흡착트랩의 활성탄에 포집된 수은은 질산 9 mL 용매로 추출하였으며, 추출된 수은은 그림 2-10의 (a)와 같은 마이크로웨이브를 이용하여 전처리하였다. 마이크로웨이브 장치 (C 9000, Ctrl-M Scientific Co.)는 한 번에 많게는 9개 시료에 대한 전처리가 가능하며, 가열시간과 냉각시간은 제어 프로그램을 통해 임의로 설정할 수 있으며 최대 180 °C까지 가열 가능하다. 1회당 전처리 시간은 약 2시간이 소요되며, 전처리가 완료된 분석시료는 타 시험방법과 동일하게 냉증기 원자흡수분광 (CVAA, Cold Vapor Atomic Absorption) 방식의 수은분석기를 이용하여 분석하였다.

## 4. 수은 연속모니터링 측정방법 (EPA Method 30A)

미국 EPA에서는 석탄화력발전시설, 시멘트소성시설, 폐기물소각시설 등 대형 고정오염원으로부터 배출되는 수은의 관리를 위하여 신규 시설에 대해 최적방지시설 (Maximum Achievable Control Technology, MACT) 설치를 강제하는 등 다양하고 강력한 법규를 제정하여 규제하고 있다. 특히 인위적 수은 배출원 중 가장 높은 비중을 차지하는 석탄화력발전시설에 대해서는 연속모니터링 시스템 (Continuous Emission Monitoring System, CEMS)의 설치를 의무함으로써 집중적인 관리를 시도 중이다.

EPA Method 30A에서 규정하는 수은 연속모니터링 방법은 고정오염원의 최종배출구에 분석장비를 설치하여 총가스상 수은을 측정/분석하는 방법으로 원소수은과 산화수은을 실시간으로 각각 분석할 수 있으며, 이 두 측정값을 더하여 총가스상 수은 농도를 산출한다. 시료채취 시 가장 유의하여야 하는 점은 시료채취 지점의 선정과 연속 모니터링 측정장비의 적정한 온도유지 문제이다. 시료채취를 위한 프로브의 설치 위치는 배출가스의 흐름이 충을 이루지 않거나 최소여서 수은의 측정에 큰 영향을 미치지 않는 지점이어야 하며, 세부적인 사항은 대기오염공정시험기준의 ‘배출가스 유속 및 유량 측정방법 (EPA Method 1)’에 제시되어 있다. 또한 측정장비의 온도는 산성가스의 이슬점 이상 온도를 유지하도록 하여 산화수은이 연속측정장비의 변환기 (Convertor)를 통해 원소수은으로 환원되는 작용이 정상적으로 일어날 수 있도록 하여야 한다.

본 연구의 수행을 위해 연속모니터링(CEM, Continuous Emission Monitoring) 장비를 아시아 지역에서는 처음으로 신규 도입하였으며, 그 구성은 그림 2-14에 나타난 바와 같다. CEM 장치는 각각의 기능에 따라 원소수은 교정장치 (Elemental Mercury Calibrator), 시료채취 프로브 (Dilution Probe), 샘플 컨디셔너 (Sample Conditioner), 수은 분석장치 (Mercury Vapor Analyzer), 그리고 시료의 이동을 위한 연결관 (Heated line & Unheated line)으로 구성되어 있다. 굴뚝을 통해 배출되는 배가스 중 일부가 Heated line과 Unheated line을 거쳐 원소수은 ( $Hg^0$ )과 산화수은 ( $Hg^{2+}$ )이 더해진 총가스상 수은 형태로 수은 포집기에 포집된다. Heated line을 통해 들어간 시료는 열 변환기 (Thermal converter)를 지나면서 산화수은

이 원소수은으로 환원되고, 이미 포집된 원소수은과 환원된 산화수은을 다같이 포함하여 총가스상 수은이라고 한다. Unheated line을 통해 들어간 배출가스 시료는 물과 반응시켜 수용성이 큰 산화수은을 녹이고 이후 스크러버를 통해 산화수은을 제거해서 원소수은만 남게 한다. 이렇게 원소수은만 남은 시료는 분석에 영향을 미치는  $SO_2$ 와  $NO_x$  또는 다른 연소과정 부산물들을 장비안의 acid gas scrubber에서 제거한 후 최종적으로 분석기로 보내어 분석한다.

우리나라의 석탄화력발전시설의 경우 모든 발전시설이 전기집진설비를 갖추고 있으며, 전술한 바와 같이 전기집진기에 의해 대부분의 입자상 수은은 제거되게 되므로 국내 석탄화력발전소에서의 연속모니터링 시스템 적용은 충분히 합리적이라 사료된다.



Fig. 2-14. Configuration of Continuous Emission Monitoring System, CEMS.



## 제4절 수은의 제어기술

석탄화력발전시설에서 발생하는 대기오염물질의 제어를 위해서는 크게 세 가지 형태의 제어설비가 사용되어지고 있으며, 세부적인 방지설비들을 표 2-5에 나타내었다. 입자상 대기오염물질의 제거를 위해서 사용되는 방법은 전기집진설비, 섬유여과기 및 사이클론 등 다양한 방법이 활용 가능하며, 이 중 섬유층 여과기를 사용하는 방법이 가장 수은 제거효율이 높은 것으로 알려져 있다. 우리나라의 석탄화력발전시설에서는 적용타당성 검토 등을 통해 cold-side 전기 집진시설(C-ESP)이 설치되어 사용되고 있으며, 폐기물 소각시설의 경우 섬유층 여과기를 활용하는 것이 일반적이다. 대체로 ESP의 효율은 약 97~98 %로 상당히 높은 수준이며,  $HgCl_2$ 와 같은 일부 산화수은은 큰 점성으로 인해 비산재의 표면에 쉽게 흡착되어 ESP를 통해 제거되는 특성이 있다[39]. 일반적으로 석탄화력발전소에서 배출되는 입자상 수은은 ESP의 전단에서 24~59 % 가량을 차지하나 ESP 처리 후 약 0.9~3.8 % 가량에 불과한 것으로 연구되었다[40].

석탄화력발전소에서 질소산화물을 제어하기 위해서 사용되는 방법 중 선택적 촉매환원방법은 촉매에 의한 수은 산화 효율이 매우 높으며, 배출가스 중 할로겐 가스의 농도가 높을 경우 수은의 산화 효율이 증가한다. 국내 대부분의 대형 석탄화력발전시설의 경우 높은 탈질 효율을 나타내는 SCR 설비가 설치되어 사용되고 있다. 앞선 연구에 따르면, 질소산화물 촉매환원 시스템이 원소수은의 산화를 증가시킴으로 인해 SCR, ESP, WFGD를 갖춘 발전시설의 경우 높은 수은 제거효율이 기대된다고 보고되고 있다[41,42].

배출가스 중 황산화물을 제어하기 위한 방지설비로는 건식과 습식 방식의 배연탈황설비(Flue Gas Desulfurization Unit)가 사용되고 있다. 습식 방식의 배연탈황설비에서는 산화수은이 알칼리성 물질에 흡수되어 포집되며, SCR 또는 다른 형태의 수은 산화기술과 연계하여 수은을 제어하는 것이 가능하다. 다만 실공정에서는 가스상 형태의 원소수은이 재배출되는 것에 따른 문제가 보고되는 사례가 있다.

현재 주요 고정오염원에서의 수은 제어를 위해 연료에 화학적 첨가제를 투여하거나, SCR 기술 적용시 할로겐 가스를 주입함으로써 산화수은을 포집하는 새로운 기술 등이 시도되고 있으며, 포집효율을 높이기 위해 다양한 형태의 흡착제를 주입하는 방법이 연구 중에 있다.

Table 2-5. Types of air pollution control devices.

Target Pollutants	Air Pollution Control Devices
PM control	C-ESP: Cold-side electrostatic precipitator
	H-ESP: Hot-side electrostatic precipitator
	FF: Fabric filter (bag house)
	WPS: Wet particulate scrubber (venturi scrubber)
	Cyclone
NO <sub>x</sub> control	Combustion modifications
	Selective catalytic reduction (SCR)
	Selective non-catalytic reduction (SNCR)
SO <sub>2</sub> control	Dry flue gas desulfurization (DFGD) units
	Wet flue gas desulfurization (WFGD) units

## 제5절 환경대기 중 수은 농도

우리나라는 2016년말 기준으로 전국 344개 지점에 505개 측정소를 설치하여 운영중에 있다. 측정망의 설치 목적 등에 따라 11개 종류의 측정망이 대기환경보전법에 근거하여 설치되어 있으며, 그 현황은 그림 2-15와 같다. 이 중 전국적인 산성 대기오염물질의 건성 및 습성 침적량을 파악하여 산성강하물질에 의한 피해를 최소화하기 위한 목적으로 전국에 대체로 고른 분포로 40개소의 산성강하물측정망이 설치되어 있다[43,44]. 2009년부터 연차적으로 12개 지점을 선정하여 수은에 의한 위해성 평가, 월경성 수은 관리 방안 등 수은 관리정책 수립 시 필요한 국내 수은오염 현황 파악을 위해 총가스상 수은에 대한 모니터링을 시작하였으며, 2015년부터 서울 불광동과 인천 구월동측정소를 시작으로 습식수은에 대한 모니터링을 확대하여 실시하고 있다 (그림 2-16). 측정망의 설치에 있어 별도의 환경적 조건을 적용하지는 않았으나, 전국을 80~100 km의 격자 체계로 가상하여 인구가 밀집한 주거지역, 수은이 호소로 침적되어 메틸수은으로 축적되는 특성을 고려한 교외(호소)지역, 산단지역 및 수은의 장거리이동 특성을 파악하기 위한 배경지역으로 구분하여 설치되어 있다 (그림 2-17). 최근 수은협약이 발효됨에 따라 국가적 차원의 수은 관리 중요성이 크게 부각되고 있으며, 이를 위해 수은측정망의 점차적인 확대가 추진 중에 있다.

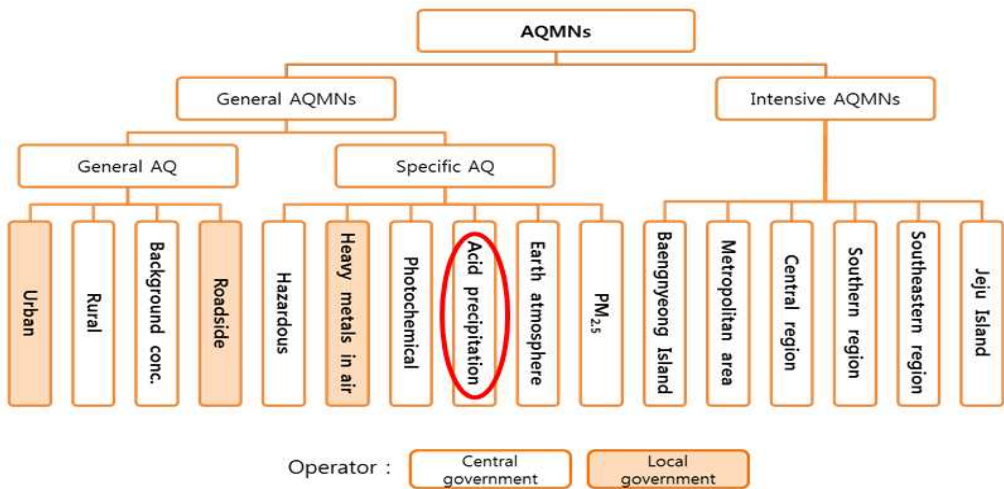


Fig. 2-15. National monitoring network of Korea.

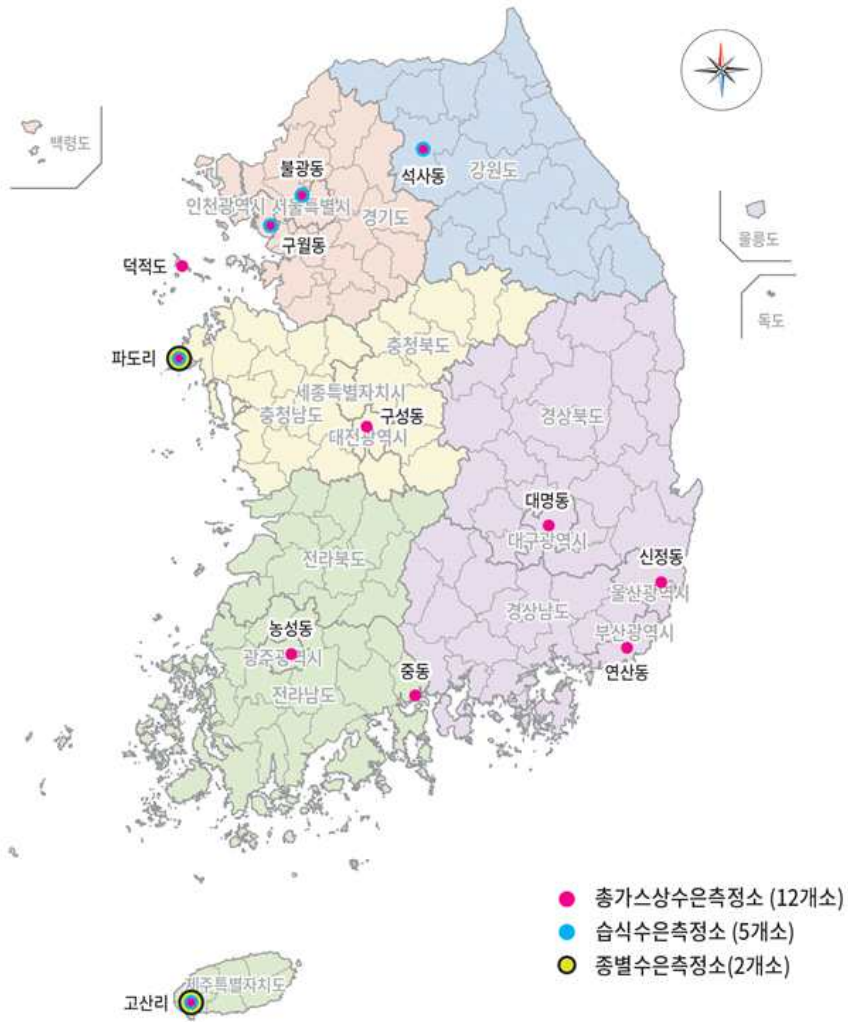


Fig. 2-16. Classification of mercury monitoring network according to monitoring item (2017).

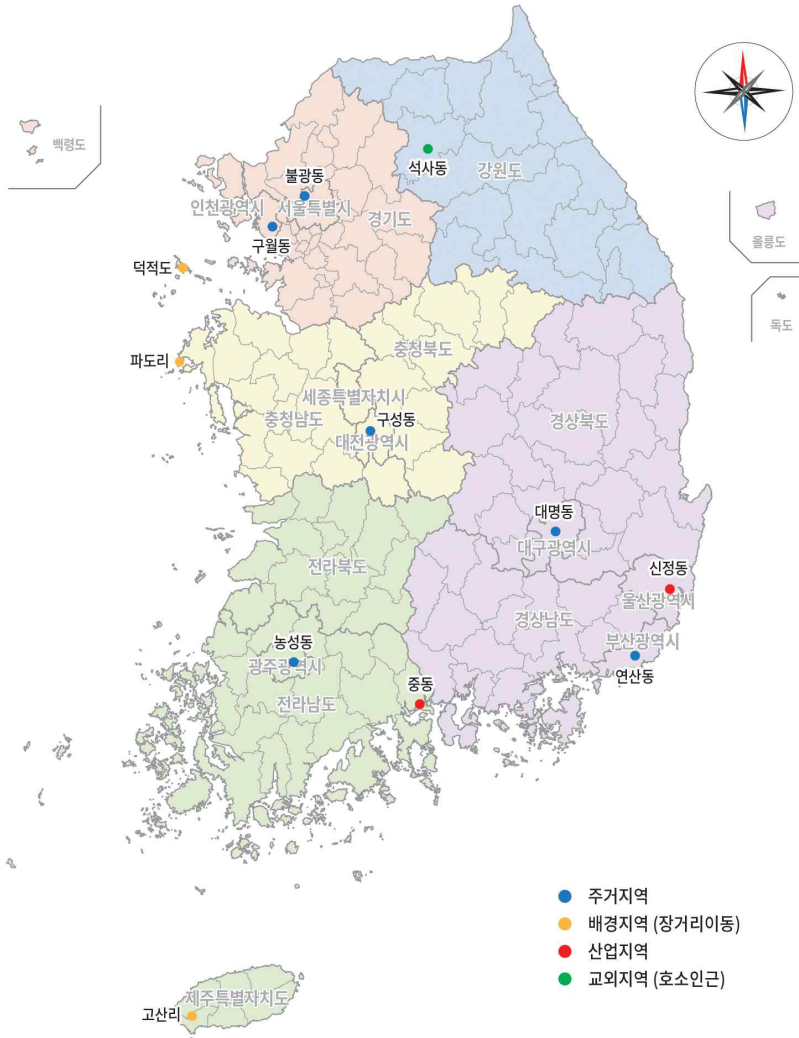


Fig. 2-17. Classification of mercury monitoring network according to the characteristics of installation sites (2017).

대기 중에는 가스상 형태의 원소수은과 산화수은, 그리고 입자상 수은의 세 가지 형태로 수은이 존재한다. 이중 원소수은이 대기 중 전체 수은 농도의 98 % 이상을 차지하며, 그 밖에 산화수은과 입자상 수은이 1 % 미만으로 존재한다. 일반적으로 가스상 형태의 수은인 원소수은과 산화수은의 합을 총가스상 수은이라고 지칭하며, 우리나라의 12개 측정소에서는 모두 총가스상 수은을 측정하고 있다.

원소수은과 산화수은 및 입자상수은은 서로 다른 물리적, 화학적 특성으로 인해 환경대기 중에서 각기 다른 거동을 보이게 된다. 원소수은은 물에 대한 용해도와 반응성이 낮고 건식 및 습식 침적속도가 느린 가장 안정한 형태의 물질이다. 그러나 대기 중에 머무르는 시간이 0.5 ~ 2년으로 다른 화학종에 비해 월등히 길어 전 지구적 순환을 하는 장거리 이동성 유해대기오염물질이다. 반면 높은 증기압때문에 대기로부터 호수나 토양에 침적되는 양보다 호수나 토양으로부터 대기로 재방출되는 양이 더 많은 것으로 연구되고 있다[45,46].

산화수은은 주로 인위적 배출원으로부터 배출되며, 물에 대한 용해도가 높고 반응성이 커서 주로 RGM (Reactive Gaseous Mercury)으로 불린다. 상대적으로 건식 및 습식 침적속도가 빨라 수생태계에 쉽게 침적되고[47,48], 배출원에서 50 Km 이내의 근거리에서 침적되므로 국지적 오염물질로 분류되고 있다. 대표적인 산화수은화합물에는  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgSO_4$ ,  $HgO$ ,  $HgS$  등이 있으며, 각 화합물별로 각기 다른 물리화학적 특성을 보인다. 입자상수은은 주로 인위적 또는 자연적 배출원으로부터 입자상 형태로 배출되거나 혹은 대기 중의 가스상 수은이 대기 중에 부유하는 입자에 부착되어 2차적으로 생성되기도 한다.

환경대기 중의 수은모니터링은 미국 등 주요 국가에서 원소수은, 산화수은 및 입자상수은을 대상으로 이루어져왔으며, 우리나라에서는 국립환경과학원에서 2017년 태안 파도리와 제주 고산리측정소에 종별수은 측정장비를 설치하여 운영을 준비 중에 있다. 원소수은은 일반적으로 대기 중 농도가  $0.1 \sim 10 \text{ ng/m}^3$  수준인 반면, 산화수은과 입자상수은은  $10 \text{ pg/m}^3$  이하 수준으로 관측되고 있으며, 화학종에 따른 표준물질이 없어 측정방법에 대해서는 적절성에 대한 이견이 존재하고 있다 [49].

표 2-6에 나타낸 바와 같이 원소수은의 환경대기 중 농도는 대체로 북반구의 배경지역에서  $1.3 \sim 1.9 \text{ ng/m}^3$  농도 범위이며, 도시지역의 경우에는 북미나 유럽이  $1.6 \sim 4.5 \text{ ng/m}^3$ , 반면 가장 많은 수은을 배출하는 것으로 알려진 중국에서  $9.7 \pm 10.2 \text{ ng/m}^3$  인 것으로 조사되었다. 특히 최근의 연구결과에 따르면 북미 등에서

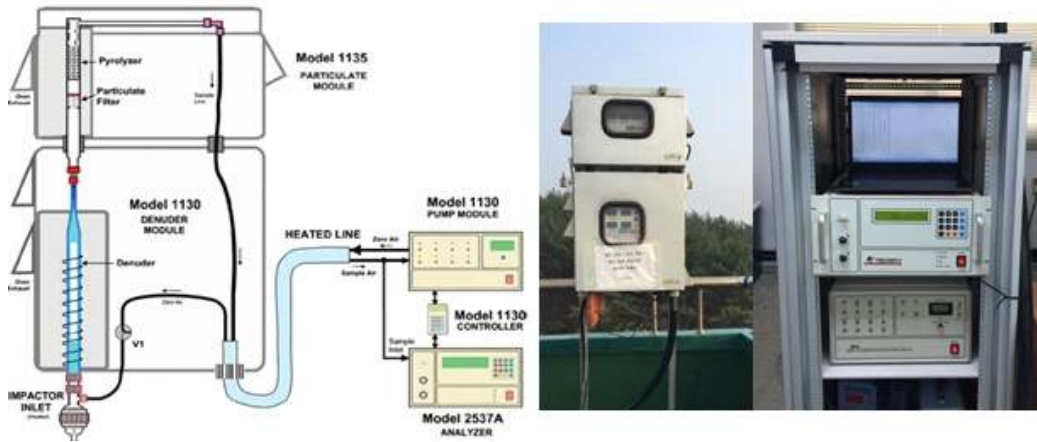
원소수은의 농도가 연간 0.9~2.7 % 씩 꾸준히 감소하고 있는 반면, 중국의 원소수은 농도는 연간 2.5 % 씩 지속적으로 증가하고 있다고 분석되었다[25].

환경대기 중의 총가스상 수은 및 습식수은은 그림 2-18과 같은 수은 장비(Tekran, Canada)를 이용하여 측정과 분석을 실시한다. 총가스상 수은은 매 5분마다 실시간으로 연속 측정한 값을 2시간 평균하여 산출하며, 습식 수은에 대해서는 매주 1회 샘플링하여 강수 중 수은의 습식 침적량을 산정한다. 2010년 이후 점차 확대되어 우리나라에는 지역 용도 및 특성에 따라 12개 지점에 측정소가 설치되어 있으며, 각 측정소의 월평균 농도는 0.2 ng/m<sup>3</sup>에서 5.8 ng/m<sup>3</sup> 범위에서 변동하였다. 우리나라의 수은 측정소는 지역 특성에 따라 4가지로 분류가 가능하며 각 분류에 따른 농도 현황은 제 4장에서 구체적으로 서술하였다.

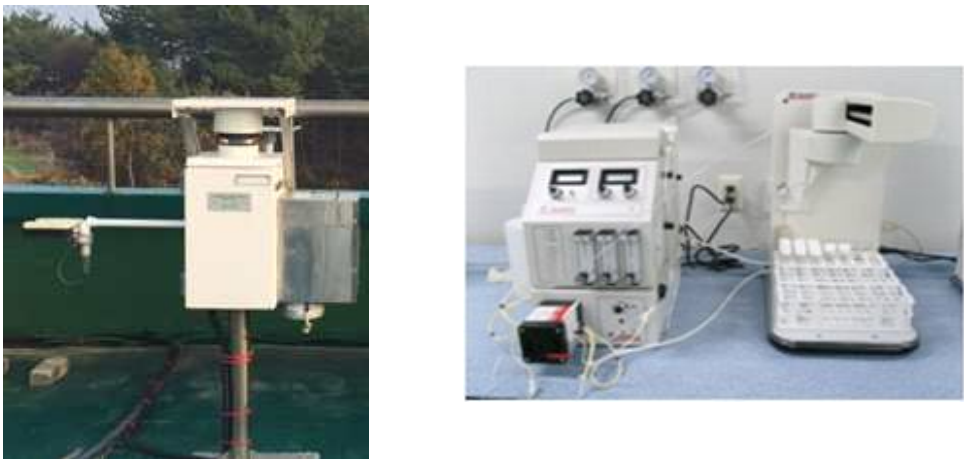
Table 2-6. Characteristics of Hg species in atmosphere[49].

Form	Chemical State	Roles in Hg cycle	Atmospheric concentrations
Hg <sup>0</sup> (ng/m <sup>3</sup> )	GEM: Gaseous Elemental Mercury (>95%)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Lifetime : 0.5-2 yr</li> <li>· Solubility : Low</li> <li>· Vapor pressure : High</li> <li>· Global pollutant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· North America Urban 1.6-4.5 ng/m<sup>3</sup> Background 1.3-1.6 ng/m<sup>3</sup></li> <li>· Europe Urban 1.9-3.4 ng/m<sup>3</sup> Background 1.4-1.9 ng/m<sup>3</sup></li> <li>· China Urban 9.7 ± 10.2 ng/m<sup>3</sup> Background 0.48-1.73 ng/m<sup>3</sup></li> </ul>
Hg <sup>2+</sup> (pg/m <sup>3</sup> )	GOM: Gaseous Oxidized Mercury (Divalent, ionic, oxidized)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Lifetime: days</li> <li>· emission from anthropogenic sources</li> <li>· rapidly removed by wet and dry deposition</li> <li>· Local pollutant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· North America Urban 6.9-37.2 pg/m<sup>3</sup> Background 0.5-5.6 pg/m<sup>3</sup></li> <li>· Europe Urban 2.5 pg/m<sup>3</sup> Background 9.1-26.5 pg/m<sup>3</sup></li> <li>· China Urban 34.7 ± 43.9 pg/m<sup>3</sup> Background 5.7 ± 6.8 pg/m<sup>3</sup></li> </ul>
Hg(p) (pg/m <sup>3</sup> )	PBM: Particulate Bound Mercury	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Lifetime: days-weeks</li> <li>· emission from anthropogenic sources</li> <li>· removed by wet and dry deposition</li> <li>· Regional pollutant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· North America Urban 2.5-25.4 pg/m<sup>3</sup> Background 1.6-13.7 pg/m<sup>3</sup></li> <li>· Europe Urban 12.5 pg/m<sup>3</sup> Background 3.0-32.2 pg/m<sup>3</sup></li> <li>· China Urban 276 ± 368 pg/m<sup>3</sup> Background 18.9 ± 15.6 pg/m<sup>3</sup></li> </ul>





(a) Atmospheric mercury sampler(Tekran 2537/1130/1135).



(b) Mercury wet deposition sampler(N-CON 00-125) and analyzer(Tekran 2600).

Fig. 2-18. Mercury samplers of national mercury monitoring network.

## 제6절 대기 모델링 방법

### 1. CALPUFF 모델

본 연구에서 활용한 CALPUFF 모델 (California Puff model)은 가우시안 퍼프 모델 중 하나로 미국 환경보전국에서도 권고하는 모델이다. 퍼프모델(Puff model)은 굴뚝에서 연속적으로 배출되는 연기가 잘게 나누어진 각각의 연기덩어리(puff)로 배출된다고 가정하고, 이 배출된 퍼프가 공간적 해상도를 갖는 바람장을 따라서 이동 및 확산이 될 때 퍼프가 미치는 영향을 종합하여 농도를 계산하는 모델이다. CALPUFF 모델은 시간 및 공간에 따른 바람장의 변화를 퍼프의 이동에 고려할 수 있기 때문에 비정상상태 (Unsteady state) 모델이며, 배출된 가스 덩어리가 3차원의 공간 해상도를 갖는 바람장을 따라 이동하고 확산하면서 수용원에 끼치는 영향을 농도로 표현한다[50-53]. 따라서 정상상태 모델인 ISCST3나 AERMOD 보다 정확하게 시간에 따른 풍향 및 풍속의 변화를 확산에 반영할 수 있다. 이런 이유로 U.S EPA에서는 CALPUFF 모델링 시스템을 장거리 수송과 비정상상태의 효과 (기상장의 공간변화, 재순환, 정체현상, 지형이나 해안효과)가 크게 나타날 수 있는 곳에 대한 사례연구에 규제용 기본 모델로 제안하고 있다.

CALPUFF 모델은 점오염원과 면오염원에 대한 시간적 농도 변화를 계산할 수 있을 뿐 아니라 배출원으로부터 수백 km 거리까지 모델링이 가능하고, 1시간에서 1년까지의 평균 시간에 대한 대상 오염물질의 농도를 예측할 수 있다. 그림 2-19에 나타낸 바와 같이 CALPUFF 모델링 시스템은 세 가지 주요한 요소인 기상 관측자료와 중규모의 기상모델 수행 결과를 처리하는 CALMET 모델, 배출원으로부터 발생하는 대기오염물질의 확산과 그에 따른 농도를 계산하는 CALPUFF, 그리고 모델링 결과에 대한 후처리 프로그램인 CALPOST로 구성되어 있다. CALPUFF 모델링을 위해서는 기상장 생성 모델인 CALMET 모델을 사용해야하며, 이를 통해 지표기상 및 고층 기상 관측 자료를 내삽하여 각각의 격자에서 풍향과 풍속을 구하게 된다. CALMET 모델링을 통해 만들어진 결과는 배출량 자료와 함께 입력되어 CALPUFF 모델을 구동하게 되며, 이 모델은 오염원으로부터 배출된 퍼프를 확산 프로세스를 통해 모사하는 확산·수송 모델이다. CALPOST는 CALPUFF 모델링 수행결과 파일을 처리하

기 위해 사용되며, 지점별 또는 시간별 농도 등을 확인할 수 있다.

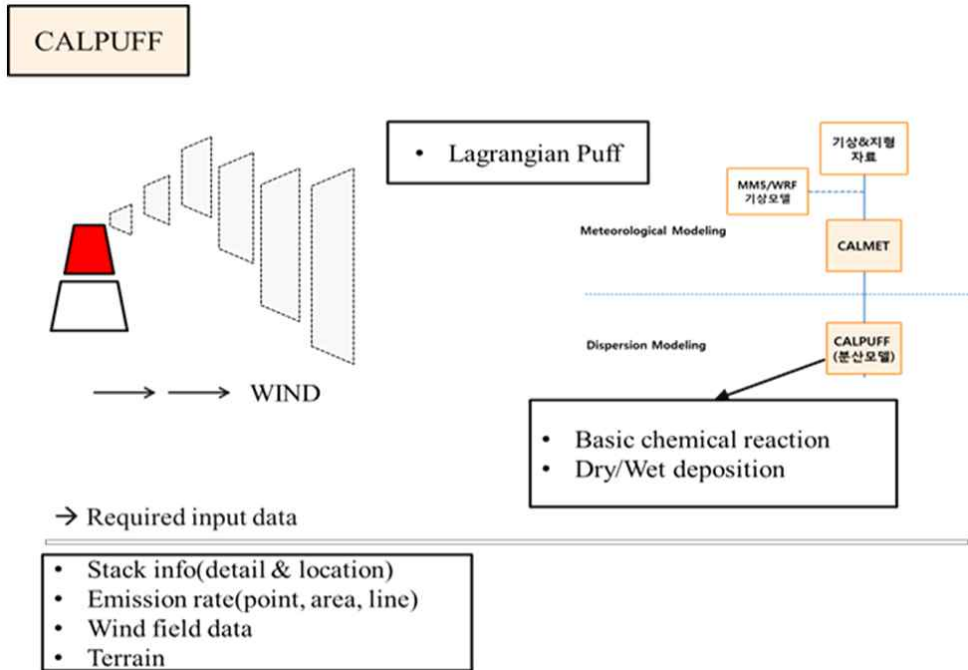


Fig. 2-19. System of CALPUFF model[54].

## 2. PSCF 모델

### 가. 역궤적 모델 (Backward trajectory model)

PSCF 모델에 사용된 역궤적 모델 자료는 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)에서 개발한 HYSPLIT 4 trajectory 모델 결과를 이용하였다 [55-56]. 사용된 기상자료는  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  의 위경도 해상도를 가진 Global Data Assimilation System (GDAS) 데이터를 활용하였다. Hysplit trajectory 모델의 적용 초기에는 라디오존데로 측정으로 생성된 기상자료를 이용하여 모델을 구동하였으나, 최근 버전의 역궤적 모델에서는 기상예측모델로부터 얻어진 격자 기상자료를 이용하여 역궤적을 계산한다. 기상예측모델로부터 구한 격자별 기상자료는 지형자료에 선형적으로 외삽하여 모델에 적용하게 된다. 역궤적 모델은 국가수은측정망이 설치된 태안 파도리 등 12개 지점을 수용원으로 하여 수행하였으며, 국지적 오염과 장거리이동 특성 파악을 위해 각각 50 m와 700 m를 수용 높이로 설정하였다. 역궤적 모델은 지상의 관측소에서 측정한 기상자료가 아닌 예측모델 기상자료를 이용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 선행 연구방법을 참고하여 인접한 곳으로부터 유입되는 기류의 분석을 위해 모델에서 설정가능한 최저 지점에 가까운 높이를 수용높이로 설정하였다[57-58].

역궤적 모델은 매 6시간 간격으로 72시간 동안의 역궤적을 계산하였으므로 하나의 시료를 최대 12개의 역궤적이 대표하였다. 모델의 운영기간은 2014년 1월 1일부터 2016년 12월 31일까지 3년의 기간을 대상으로 하였다. 또한, 기존 연구의 연직 분포 결과를 바탕으로 하여 수은화합물을 함유한 대부분의 공기체는 최대 3,500 m 이하 높이에서 수용원에 영향을 끼쳤을 것으로 가정하여 모델의 한계 높이를 설정하였다[59-60].

### 나. PSCF 모델

장기간에 걸친 대기 중 오염물질의 측정과 결합한 역궤적 통계 분석은 배출원 식별을 위한 유용한 방법으로 평가되고 있다. 본 연구에서는 PSCF 모델 구동을 위

해 지리정보시스템 (GIS, Geographic Information System)에 기반하여 개발된 TrajStat 1.2 모델을 활용하였다. 이 모델은 고농도 오존 에피소드 분석, 황산화물의 공간적, 계절적 분포 분석 등 다양한 대기오염물질의 통계분석 및 배출 오염원 확인을 위한 연구에 이용되고 있다 [61-63].

PSCF (Potential Source Contribution Function) 값을 계산하는 방법은 다음과 같다. 대기오염물질의 발생원이라 추정되는 특정한 위치에서 수용원으로 이동할 확률을 구하기 위해 시료를 채취한 날에 대한 역궤적의 전체 endpoint 수와 특정한 격자를 거쳐서 통과하는 역궤적의 endpoint 수를  $N$ 이라고 하고, 특정  $ij$ -번째 격자를 지나는 역궤적의 endpoint 수를  $n_{ij}$ 이라고 한다면, 수용원에 도달한 역궤적이  $ij$ -번째 격자를 통과하는 확률은  $n_{ij}/N$  이라고 할 수 있다. 이것을 식 4-1에 나타낸 바와 같이  $P(A_{ij})$ 로 표현한다. 또한 모델링을 위해 임의로 설정한 기준치 (criteria) 보다 높은 농도를 보이는 날의 역궤적이  $ij$ -번째 격자를  $m_{ij}$ 의 숫자만큼 통과한다면, 농도가 높은 날의 역궤적이 특정의  $ij$ 번째 격자를 통과하는 확률은  $m_{ij}/n_{ij}$  이라 할 수 있고, 이것을 식 4-2와 같이  $P(B_{ij})$ 라고 표현한다. 따라서  $ij$ -번째 격자에서의 PSCF 모델값은 식 4-3과 같이 조건부 확률인  $P(B_{ij}|A_{ij})$ 로 표현되고, 그 값이 1에 가까운 격자일수록 주요 배출원이 존재할 가능성이 커지게 된다. 역궤적 모델과 PSCF 모델을 연계하여 배출원을 추정하는 전체적 전산모사 흐름을 그림 2-20에 나타내었다.

PSCF 모델을 효과적으로 이용하기 위해서는 채취된 시료의 수가 많아야 하는데, 이는 역궤적 계산시에 발생하는 무작위적 오차를 상쇄하기 위함이다. 본 연구에서는 PSCF 모델 구동을 위해 각 수용원에서 3년 동안의 1시간 평균자료를 사용하였으며 그 수는 최대 35,040 개 였다. 이는 타 연구에서 사용된 시료에 비해 월등히 많은 시료수로써 모델에서의 무작위적 오차는 상당부분 상쇄되었으리라 판단된다.

$$P(A_{ij}) = \frac{n_{ij}}{N} \tag{4-1}$$

$$P(B_{ij}) = \frac{m_{ij}}{N} \tag{4-2}$$

$$PSCF\ Value(P_{ij}) = \frac{P(B_{ij})}{P(A_{ij})} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \tag{4-3}$$

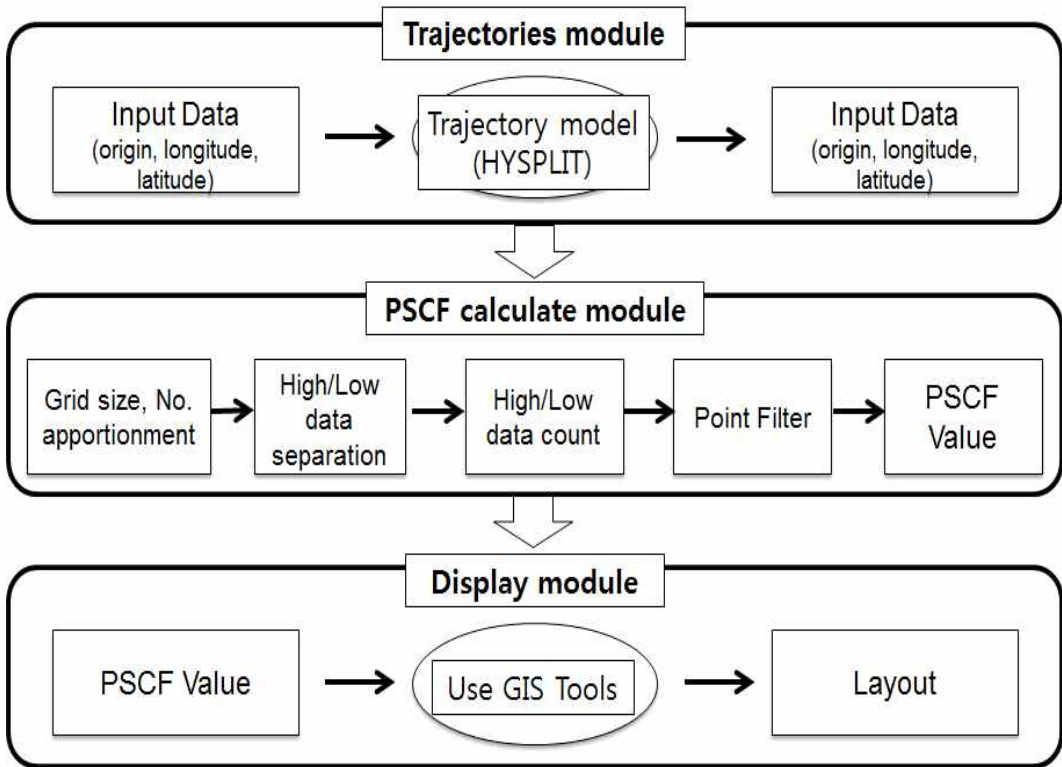


Fig. 2-20. Flow chart of PSCF model.

## 제3장 석탄화력발전시설의 수은 배출특성

### 제1절 대상시설 및 시료채취 지점의 선정

#### 1. 우리나라 석탄화력발전시설의 현황

석탄화력발전과 원자력발전 등을 포함한 우리나라의 연간 발전전력량은 1961년 177만 MWh에서 2016년 5억 4천만 MWh로 50년에 걸쳐 300배 이상 증가하였다. 발전설비에 따라 원자력, 수력, 석탄화력 등을 포함한 기력, 신재생 발전 등으로 구분할 수 있으며, 현재 국내 발전용량의 대부분은 석탄화력 및 원자력 발전으로부터 생산되고 있다 (그림 3-1). 2016년 기준으로 전체 발전량 중 석탄화력에 의한 발전비중은 약 39 % 가량이며, 원자력에 의한 발전비중은 그 보다 다소 낮은 30 % 가량을 차지하고 있다. 2000년대 초반 전체 발전량의 40 % 이상을 원자력 발전이 차지하기도 하였으나 2000년의 41.6 %를 기점으로 감소하여 최근에는 30 % 수준을 유지하고 있다. 석탄화력에 의한 발전량은 2000년의 9천 9백만 MWh에서 꾸준히 증가하여 2016년에는 2억 1천만 MWh로 약 두 배 가량 늘어났다 (그림 3-2). 2000년대 초반 원자력 발전량이 우세하던 것이 2007년 이후로는 석탄화력시설에 의한 발전용량이 가장 높은 비중을 차지하고 있다 (그림 3-3).

우리나라에서 수은의 인위적 배출량은 대략 7.2 톤으로 전세계 배출량의 0.37 %를 차지하며, 이 중 석탄화력발전시설에 의한 배출량은 약 2.5 톤 가량을 차지하는 것으로 보고되고 있다 (표 1-3). 석탄은 고농도의 수은을 포함하고 있지는 않으나, 화력발전시설을 통해 많은 양의 석탄이 사용됨으로 인해 전체 배출량 중 가장 큰 기여도를 차지한다. 석탄의 수은 함량은 여러 조건에 따라 다양하며, 이로 인해 석탄 연소로 인한 수은 배출량 산정에 있어 높은 수준의 불확실성이 있을 수 있다.

우리나라의 석탄화력발전에 사용되는 원료는 크게 유연탄과 무연탄으로 나눌 수 있으나, 유연탄이 다량의 휘발분을 함유하고 있어 발열량이 높기 때문에 영동과 동해 지역의 몇몇 무연탄 사용 소규모 발전시설을 제외하면 대부분의 석탄 화력발전시설은 주로 유연탄을 사용하고 있다. 2016년 기준 석탄화력발전시설에서 유연

탄의 무연탄 대비 사용 비중은 약 26배로 1999년의 11.5배와 비교하여 격차가 더 커졌으며, 해마다 그 차이가 벌어지고 있다.

우리나라의 석탄화력발전시설은 전국에 총 12개소가 해안을 따라 분포하고 있으며, 그 분포현황은 그림 3-4에 나타낸 바와 같다. 대규모 석탄화력발전시설은 서해안의 인천과 충남지역에 집중되어 있으며, 영흥, 태안, 당진, 보령 등 4개소의 화력발전소가 차지하는 발전용량 비중이 전체의 65 % 가량을 차지하고 있다 (표 3-1).

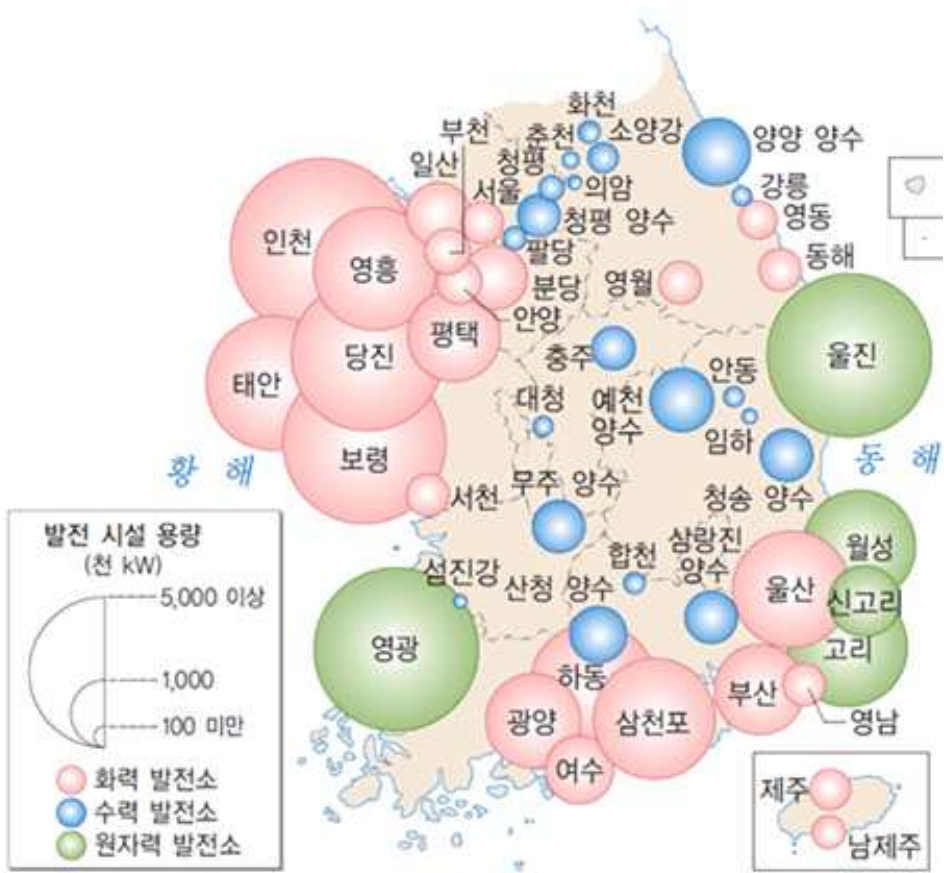


Fig. 3-1. Current state of Korean power plant capacity (2014)[9].



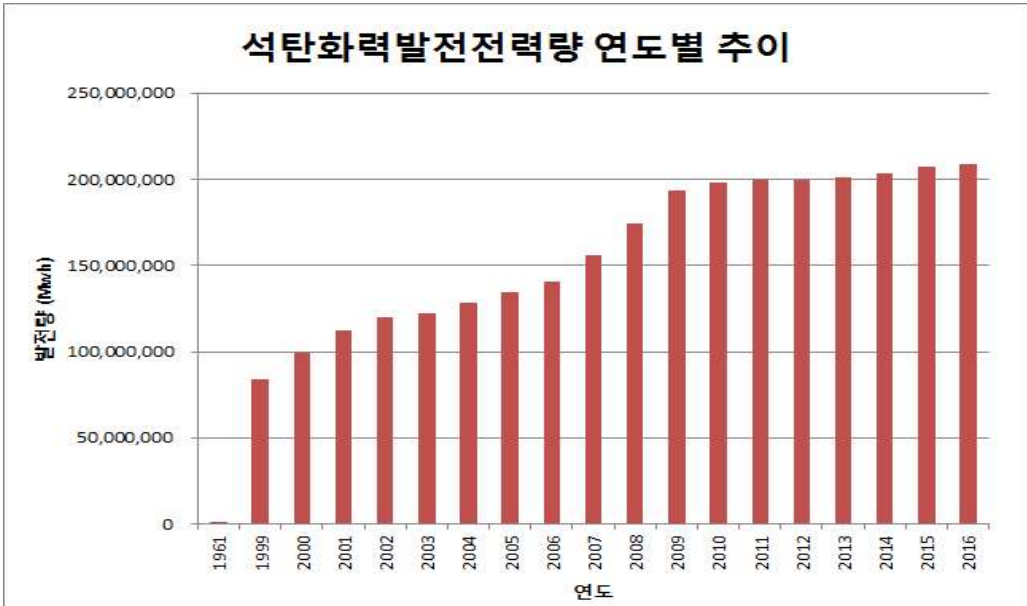


Fig. 3-2. Annual trend of domestic coal-fired power generation.

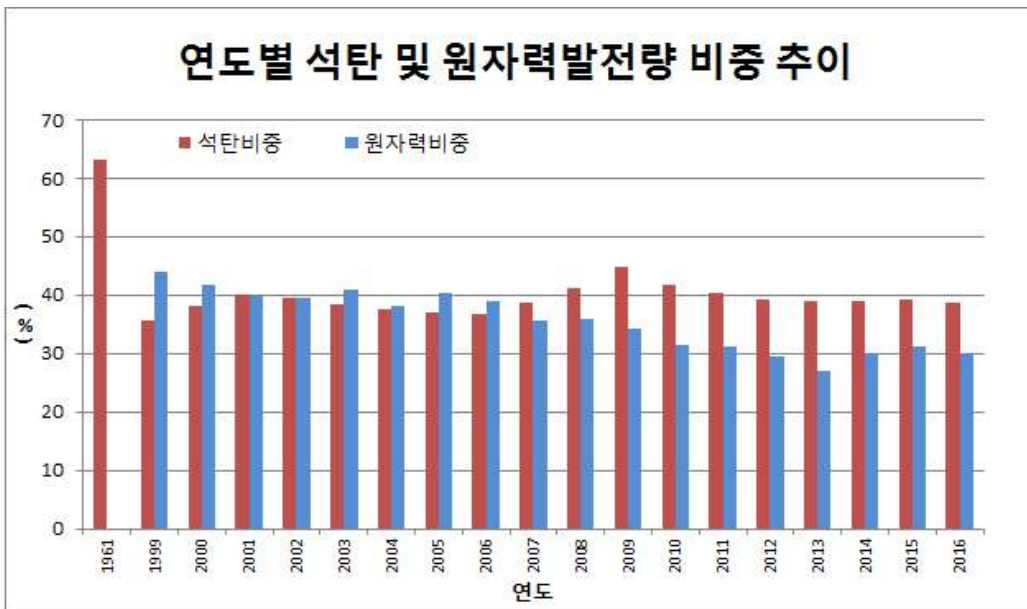


Fig. 3-3. Annual trend of the ratio of coal-fired power generation and nuclear power generation.

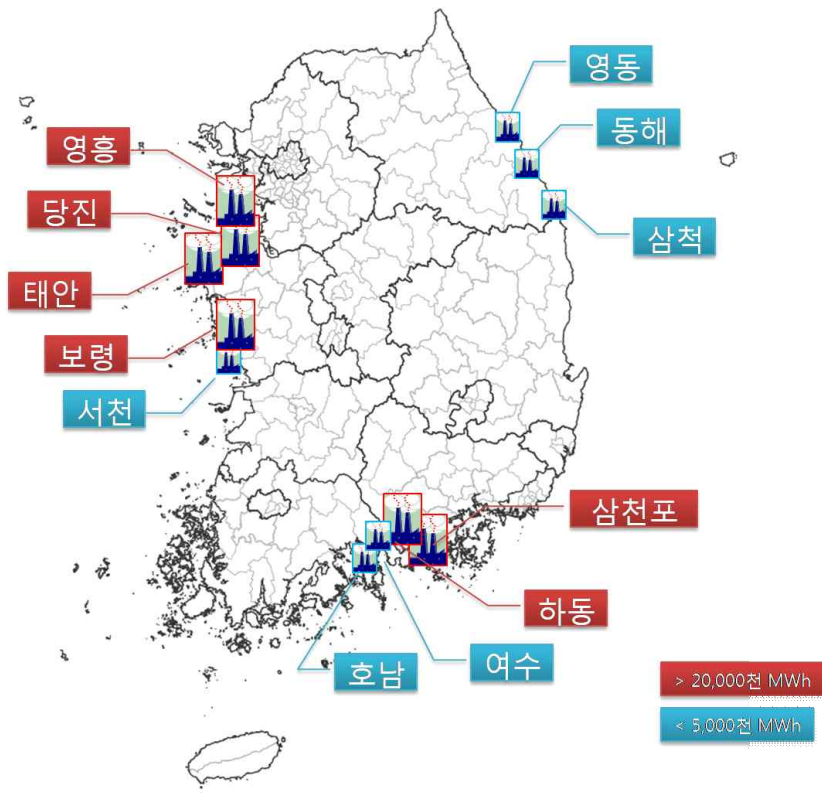


Fig. 3-4. Distribution of domestic coal-fired power plants (2016).

Table 3-1. Annual power generation capacity of coal-fired power plants (2016).

(1,000 MWh)	Youngheung	Boryung	Taean	Dangjin
Power Generation Capacity	38,611	30,779	32,984	32,432
(1,000 MWh)	Samcheonpo	Yeosu	Samcheuk	Hadong
Power Generation Capacity	24,880	3,724	1,297	31,494
(1,000 MWh)	Youngdong	Donghae	Seocheon	Honam
Power Generation Capacity	2,102	2,925	2,934	3,313

## 2. 연구대상 배출원

본 연구의 대상 배출원은 국내 수은 배출시설 중 가장 높은 비중을 차지하는 석탄화력발전시설 (Coal-fired Power Plant, CPP)을 대상으로 하였다. 우리나라를 포함한 각국의 석탄화력발전소들은 자체적인 대기오염 제어설비의 설치 및 방지기술 도입을 통해 대기오염물질 배출 저감을 위한 투자와 노력을 기울이고 있다. 그러나 여전히 석탄화력발전시설은 UNEP와 미국 EPA에서도 가장 주목하는 주요 인위적 수은 배출원이다. 우리나라의 경우도 그와 크게 다르지 않아 국립환경과학원에서 실시한 대기배출시설의 수은 배출량 조사결과 석탄화력발전시설이 전체 산업분야 중 27.19 % 가량을 차지하여 최대 인위적 배출원으로 조사되었다 (그림 3-1). 이에 본 연구에서도 석탄화력발전소시설을 가장 주목할 만한 인위적 수은 대기배출원으로 판단하여 연구대상 시설로 선정하였으며, 대상 사업장은 국립환경과학원의 대기배출원관리시스템 (Stack Emission Management System, SEMS) 데이터베이스와 한국전력통계의 자료를 이용하여 오염물질 배출 정도와 발전시설의 규모 등을 고려하여 선정하였다.

국내 석탄화력발전시설은 서해안 등 연안지방에 인접하여 위치하고 있으며, 전체 12개 발전시설의 연간 총 발전량은 2억 1천만 MWh 가량이다. 이 중 대규모 발전시설은 인천시와 충청남도 등 서해안 지역에 분포하고 있어 최근 미세먼지 및 유해대기오염물질로 인한 대기오염문제가 주요 환경 이슈로 부각되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 그림 3-2와 같이 서해안에 위치한 800 MW 용량의 1개 발전시설과 500 MW 용량의 각기 다른 2개 발전소를 대상으로 수은 시료를 채취하여 측정하였으며, 측정방법과 측정기간은 발전시설간 다소 변화를 주어 수행하였다.

CPP-1은 총 6호기의 발전시설을 운영하고 있으며, 각 호기별 시설용량은 800~870 MW 수준으로 유사하였다. CPP-2와 CPP-3은 각각 9호기와 8호기의 발전시설을 운영하고 있으며, 각 호기별 시설용량은 500 MW로 동일하였다. 연구대상 3개 발전시설의 총발전량은 CPP-1이 가장 많았으나 다른 두 곳과 큰 차이는 없었고, 나머지 두 곳은 거의 동일한 수준이었다. 우리나라 대부분의 석탄화력발전시설들과 마찬가지로 대기오염 방지시설의 구성은 질소산화물 제어를 위한 선택적 촉매환원 반응시설 (SCR, Selected Catalytic Reduction), 입자상물질을 제어하기 위한 전기집진시설 (ESP, Electrostatic Precipitator) 및 습식 배연탈황시설

(WFGD, Wet-Flue Gas Desulfurization)이 설치되어 운영 중이었다. 구체적인 측정 대상 시설의 발전용량과 방지시설 설치현황은 표 3-2와 같다.

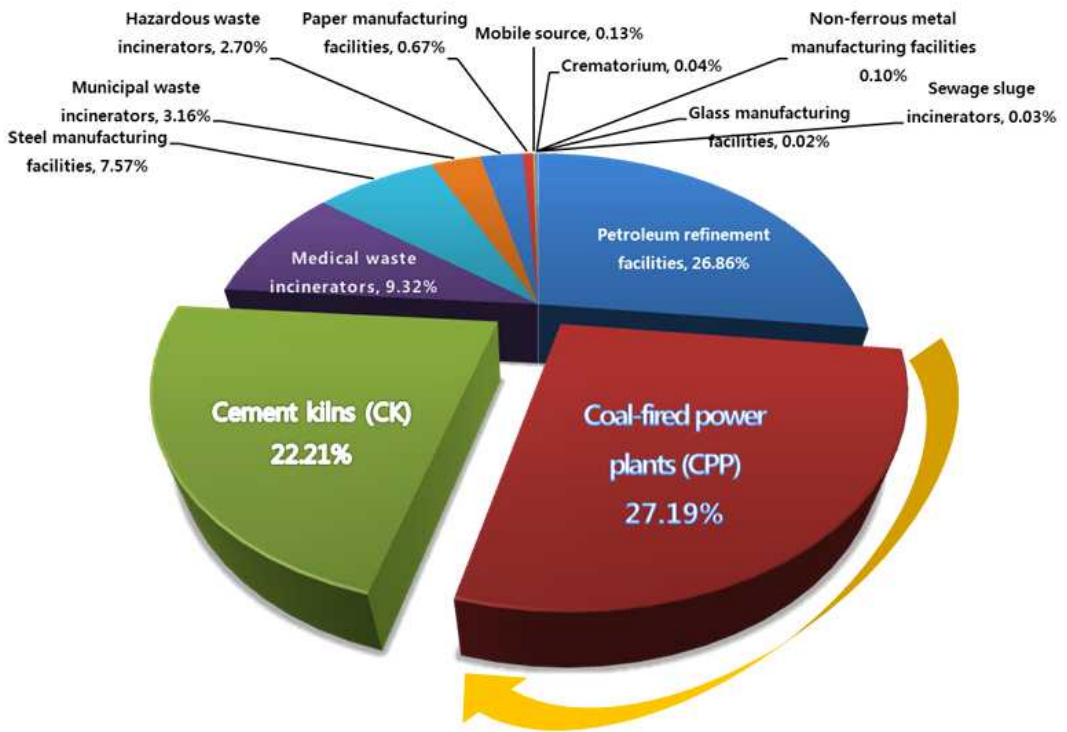


Fig. 3-5. Proportion of anthropogenic emissions of mercury to air from various sectors in Korea.

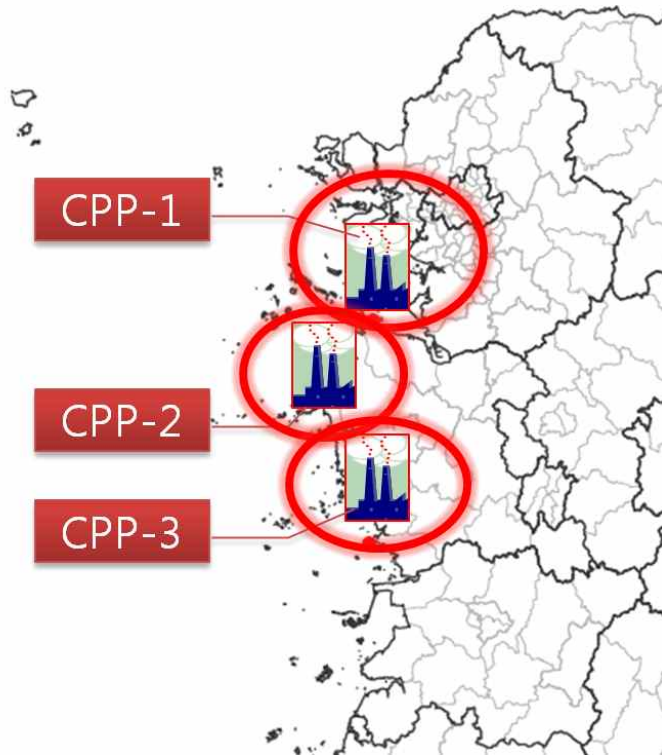


Fig. 3-6. Location of the coal-fired power plants in this study (three plants).

Table 3-2. Air pollution control devices configuration in coal-fired power plant.

Source type	Capacity	APCDs	Type of scrubber
Bituminous coal-fired power plant	CPP-1	800 MW	
	CPP-2	500 MW	SCR → ESP → WFGD
	CPP-3	500 MW	

\* SCR : Selected Catalytic Reduction, ESP : Electrostatic Precipitator

\* WFGD : Wet-Flue Gas Desulfurization

### 3. 시료채취 지점

연구를 위한 시료채취는 그림 3-7에 도식한 바와 같이 모든 방지시설을 거친 측정대상 사업장의 최종배출구에서 이루어졌다. 대기오염공정시험기준 시험법과 흡착트랩법, 그리고 수은연속모니터링 방법을 이용하여 수은화합물 시료를 채취하였으며, 일부 방법의 경우 가스상 수은과 더불어 입자상 수은도 함께 채취하므로 입자상 시료를 채취할 때와 동일하게 배출가스를 등속흡인하여 채취하였다. 등속흡인을 위하여 매 시료채취시 마다 배출가스의 유속, 온도, 압력 (동압, 정압), 수분량 등을 측정하였다[64]. 또한 배출원으로부터 발생하여 수은 배출량 계산에 영향을 미칠 수 있는 물질들은 모두 채취하여 수은 물질수지 (Mass Balance)를 산정하였다. 수은화합물의 투입에 해당하는 부분은 연료로 사용되는 석탄과 탈황설비에 사용되는 석회석을 채취하여 분석하였으며, 수은화합물의 배출에 해당하는 부분은 굴뚝의 배출가스, 비산재, 폐석고, 탈황폐수, 바닥재 등의 부산물들을 채취하여 각 물질별 수은 함유량을 분석하였다.

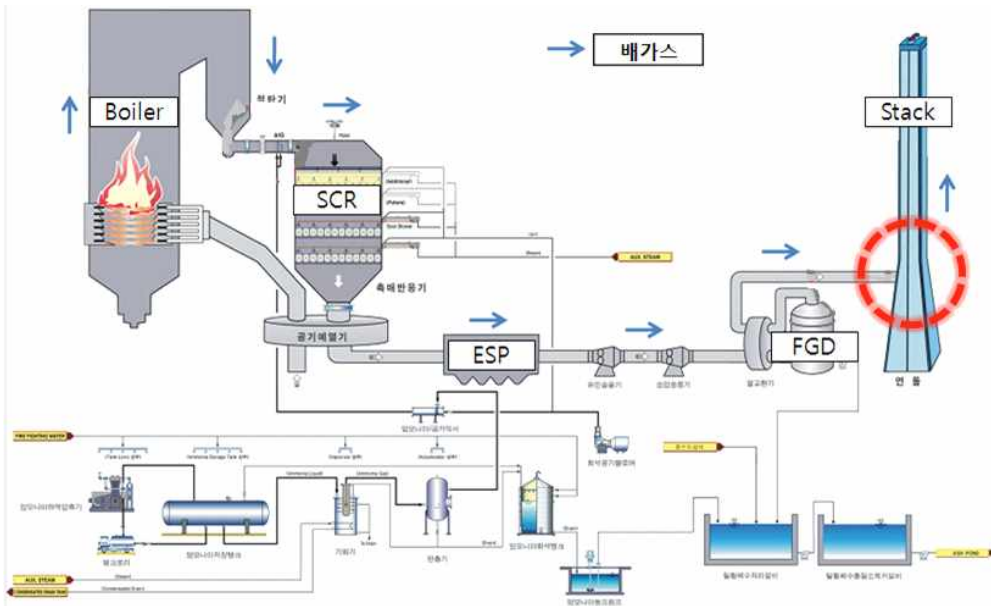


Fig. 3-7. Schematic diagram of coal-fired power plants and sampling point.

## 제2절 석탄화력발전시설의 수은 농도

### 1. 투입원료, 연료 및 부산물의 수은 농도

연구대상 배출원에서 배출가스를 제외하고 투입연료인 유연탄, 대기오염방지시설 중 FGD의 투입원료인 석회석, ESP에서 배출된 비산재, 연소로의 바닥재, WFGD에서 발생하는 석고 및 탈황폐수 등 모든 매체에 대해 수은 함유량 분석을 실시하였으며, 그 결과를 표 3-3에 제시하였다.

수은은 석탄에 함유된 천연 물질이며 석탄에 포함된 유기물과 황화물의 양에 따라 수은의 함량이 결정된다[65]. 일반적으로 석탄의 평균 수은 농도범위는 약 0.12 내지 0.28  $\mu\text{g/g}$ 이며[66], 수은 함량은 석탄의 종류, 세척 공정의 유무 등에 따라 달라진다. 세정 공정의 방식에 따라 석탄 중 수은의 양은 50 %에서 84 % 까지도 줄일 수 있는 것으로 연구된 바가 있다[67]. 하지만 수은의 농도가 감소함에 따라 석탄의 열 생산성 효율은 낮아지게 된다[68].

본 연구에서 측정된 석탄화력발전시설 투입연료인 유연탄에서의 수은 농도는 CPP-1에서 17.67  $\mu\text{g/kg}$ , CPP-2에서 31.3  $\mu\text{g/kg}$ , CPP-3에서 28.33  $\mu\text{g/kg}$ 으로 분석되었다. 모든 잔재물 분석시료 중 바닥재 (Bottom Ash) 시료의 수은농도는 각기 다른 발전시설에서 측정된 값이기는 하나, 각각 0.93  $\mu\text{g/kg}$  (CPP-1), 1.3  $\mu\text{g/kg}$  (CPP-2), 12.79  $\mu\text{g/kg}$  (CPP-3)으로 모든 경우에 타 시료와 비교하여 현저히 낮은 수은 함량을 보였다. 이에 반해 비산재 (Fly ash) 시료의 경우에는 CPP-1이 224.27  $\mu\text{g/kg}$ , CPP-2와 CPP-3이 각각 124.6  $\mu\text{g/kg}$ 과 284.6  $\mu\text{g/kg}$ 으로 모든 시료 중 단위질량당 가장 많은 수은을 포함하고 있는 것으로 분석되었다. 그 외 WFGD 부산물인 탈황폐수와 석고의 수은농도가 비교적 높은 수준임을 확인할 수 있었다. 석탄화력발전시설에서의 수은 거동을 살펴보면, 보일러 후단에서는 고온에서 열역학적으로 가장 안정적인 원소수은이 주로 배출되어 질소산화물 처리시설인 SCR을 통과하면서 원소수은의 일부가 산화되고, 이후 산화수은과 입자상수은으로 전환되어 ESP를 통과하면서 대부분의 입자상수은이 제거되는 것으로 알려지고 있다. 대체로 ESP의 효율은 약 97~98 %로 상당히 높은 수준이며,  $\text{HgCl}_2$ 와 같은 일부 산화수은은 큰 점성으로 인해 비산재의 표면에 쉽게 흡착되어 ESP를 통해 제거되는 특성이 있다[39]. 그러나 이와 같은 일반적인 특성에도 불구하고 대기오염 제어설비의

제거 효과는 석탄의 종류, 연도가스의 조성 및 비산재의 탄소 함량 등에 영향을 받는 다는 것에 유의할 필요가 있다[69,70]. 산화수은의 경우에는 수용성이 비교적 크기 때문에 습식 방지시설인 WFGD 탈황설비에서 상당량이 제거된다. 이러한 석탄화력발전시설의 대기오염물질 저감장치 메커니즘에 따라 비산재와 WFGD 부산물에서 수은농도가 다른 물질에 비해 높은 것으로 판단된다. WFGD 탈황폐수와 석고는 WFGD를 통과하는 배출가스 중의 황산화물과 다른 오염물질을 제거한 뒤 배출되는 물질로써 상대적으로 높은 수은 농도를 보인다는 것은 기존의 연구에서도 발표된 바 있다[71,72]. 이와 같은 결과는 SCR에서 산화된 수은이 습식 방식의 WFGD에서 침적되어 제거되었다는 것을 의미하며, 기존 연구데이터와 국외 연구사례를 통해 이와 같은 SCR과 WFGD의 수은 제어효과를 확인할 수 있었다. 수은은 150 °C의 낮은 온도에서도 기화가 가능한 휘발성이 매우 높은 금속물질이다. 이러한 특성은 배출물에서 증기 형태로 발생하는 것을 특징으로 한다[73]. 기존의 연구에서도 대체로 2 % 이하의 수은만이 석탄 연소 후 바닥재로 남았다[74]. 결국 석탄화력발전시설에서 비산재와 WFGD 부산물 및 대기로의 배출이 월등히 높은 비중을 차지하고 바닥재를 통한 배출이 적다는 것은, 수은이 휘발성이 높은 중금속임을 다시 한번 확인할 수 있는 결과라 할 것이다.

Table 3-3. Hg average concentrations measured solid and liquid samples.

(unit :  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Sample	CPP-1	CPP-2	CPP-3	Method
Coal	17.67	1.70	28.33	ASTM 6414
Fly ash	224.27	7.95	284.60	US EPA 7471B
Bottom ash	0.93	0.20	12.79	US EPA 7471B
Gypsum	39.04	22.70	58.07	US EPA 7471B
Lime stone	56.43	3.40	18.43	US EPA 7471B
FGD waste water ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	67.55	0.50	79.97	US EPA 7470A



## 2. 배출가스 중 수은의 농도

효율적이고 정확한 수은농도 측정을 위해 현재 국제적으로 자동연속측정방법과 다양한 흡착제를 이용한 건식 측정방법이 활용되는 추세이다. 본 연구에서는 이와 같은 국제적 흐름에 따라 3개 석탄화력발전시설을 대상으로 연속모니터링 시스템 (Continuous Emission Monitoring System)과 흡착트랩 (Sorbent Trap) 측정방법 (EPA Method 30B, 이하 흡착트랩법)을 수동 습식방식과 비교하여 적용타당성을 확인하고자 하였다. CPP-2에서는 대기오염공정시험기준 시험법과 흡착트랩법을 이용하여 측정하였으며, CPP-3의 경우에는 대기오염공정시험기준 시험법, 그리고 CPP-1에서는 굴뚝의 측정공에 수은연속모니터링을 위한 CEM 장치를 설치하여 3개월간 연속으로 원소수은과 산화수은에 대한 실시간 모니터링을 실시하였다. 이때, 동일한 굴뚝의 다른 측정공에서는 흡착트랩방법으로, 그리고 바로 이웃한 다른 굴뚝의 측정공에서는 대기오염공정시험기준 시험방법을 이용하여 동일한 시간에, 동일한 횟수로 비교 측정을 수행하였다.

### 가. CEM 장비의 현장 적용성 평가

CEM 장비로 측정되어지는 수은측정값의 신뢰성을 확보하기 위해, 연구대상시설에서 현장조사를 수행하기에 앞서 현장적용성 평가 (SAT, Site Acceptance Test)를 실시하였다. 적용성 평가 절차는 미국 EPA PS-12A에 따라 진행하였다. CEM 장비의 데이터가 신뢰성을 갖기 위해서는 초기 성능 평가뿐만 아니라 CEM 장비를 주기적, 상시적으로 정확하게 교정, 유지 관리, 작동시키는 작업이 필요하다. EPA PS-12A에는 CEM 장비의 상대정확도 평가, 선형성 검사 (측정오류 검사), 분석기 교정에 대해 구체적인 방법을 제시하고 있다[75].

본 연구에서는 현장조사전 한 달동안 국립환경과학원의 연소실험동에서 현장 적용성 평가를 실시하였다. 매일 일정한 시간에 제로값 및 설정된 측정범위 안에서 일 교정 (Daily calibration)을 진행하였으며, 분석 장비의 측정 정밀도를 확인하기 위해 미국의 국립표준기술연구소 (NIST, National Institute of Standards and Technology)와 동일한 방법으로 3단계 (고농도, 중간농도, 저농도)의 농도 수준에

대한 측정오류 (Measurement Error, ME) 테스트를 수행하였다. 테스트에 사용된 교정가스는 Hg0와 HgCl<sub>2</sub> 였으며, 장치의 교정가스 제너레이터를 통해 생성하였다. 현장 적용성 평가의 결과는 그림 3-8과 그림 3-9에 그래프로 나타내었다.

## Mercury Continuous Emission Monitor (HgCEM) Site Acceptance Test (SAT)

### 1. 2537Xi Functional Checks

- Auto-start is set to Method-1 and 2537Xi auto-starts with 2.5 min method?

After 2537Xi permeation source is stable initiate Initial Detector Calibration.

*(2537Xi must be powered on for >24 hours with proper argon flow and pressure before IDC)*

- Initial Detector Calibration performed
- Zeros values acceptable (<2000 area counts)
- Span values acceptable and span A & B area counts match within 5%

Analyzer continuous mode checks.

- Baseline value between 0.05 and 0.19
- Baseline Standard Deviation (Bldev) <100 uV

### 2. 3310Xi Calibrator Functional Checks

- Internal CASE temperature Reading: 35.6 °C
- AIR PREHEATER temperature Setpoint: 85.0 °C Reading: 85.0 °C
- HEATED PLATE temperature Setpoint: 40.0 °C Reading: 40.0 °C
- SOURCE temperature Setpoint: 15.0 °C Reading: 15.0 °C

### 3. 3321 CCU Functional Checks

- Internal CASE temperature Reading: 36.6 °C
- OVEN temperature Setpoint: 180.0 °C Reading: 179.9 °C
- CONVERTER temperature Setpoint: 700.0 °C Reading: 700.6 °C
- CHILLER temperature Setpoint: 4.0 °C Reading: 3.5 °C
- BYPASS FLOW Setpoint: (500ml/min) : 500ml/min
- PERISTALTIC PUMP working normally

- PROBE BYPASS AIR PSI (9-15PSI) : 14psi**
- PROBE DILUTION AIR PSI (40-70 PSI) : 40.61 PSI**
- Vacuum kPa ( $\leq -59\text{kPa}$ ) -70.33kpag**
- Upstream Pressure 99.44kPa**

#### 4. 3342 Probe Functional Checks

- Stinger Temp** Setpoint: 180.0 °C Reading: 180.4 °C
- Sample Cell** Setpoint: 200.0 °C Reading: 200.0 °C

#### 5. Heated Umbilical Functional Checks

- Zone1 Temperature** Setpoint: 180.0 °C Reading: 177.5 °C
- Zone2 Temperature** Setpoint: 0.0 °C Reading: 0.0 °C

#### 6. System Calibration Tests

##### Daily Calibration

Zero Value: Actual 0.132 ug/m<sup>3</sup>

Span Value: Expected: 5.667 ug/m<sup>3</sup> Actual 5.772 ug/m<sup>3</sup>, %Dif: 1.85%

- Zero Value Acceptable
- Span Value Acceptable Within  $\pm 5\%$  of span or  $\leq 0.5\text{ug/m}^3$

#### THREE POINT HgT LINEARITY CALIBRATION (using Hg<sub>0</sub> calibration gas)

Final Low Cal Reading: Expected: 2.699 ug/m<sup>3</sup> Actual 2.741 ug/m<sup>3</sup>

Final Mid Cal Reading: Expected: 5.696 ug/m<sup>3</sup> Actual 5.643 ug/m<sup>3</sup>

Final High Cal Reading: Expected: 9.491 ug/m<sup>3</sup> Actual 9.273 ug/m<sup>3</sup>

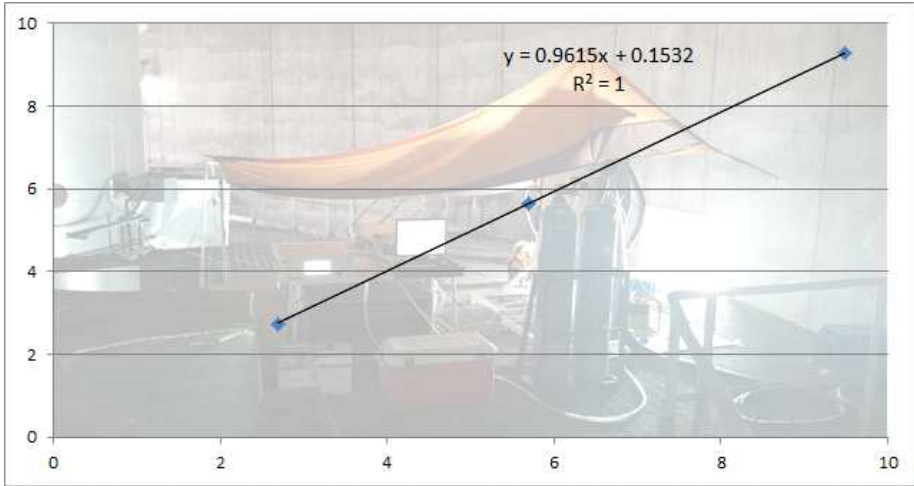


Fig. 3-8. Three point HgT linearity calibration result.

**THREE POINT Hg<sup>2+</sup> INTEGRITY CHECK** (using HgCl<sub>2</sub> gas from 3321 Oxidizer Unit)

*(Minimum of 50% of HgT should be measured as Hg<sup>2+</sup>)*

Final Low Hg<sup>2+</sup> Reading: Expected: 2.671 ug/m<sup>3</sup> Actual 2.473 ug/m<sup>3</sup>

Final Mid Hg<sup>2+</sup> Reading: Expected: 5.637 ug/m<sup>3</sup> Actual 5.116 ug/m<sup>3</sup>

Final High Hg<sup>2+</sup> Reading: Expected: 9.392 ug/m<sup>3</sup> Actual 8.273 ug/m<sup>3</sup>

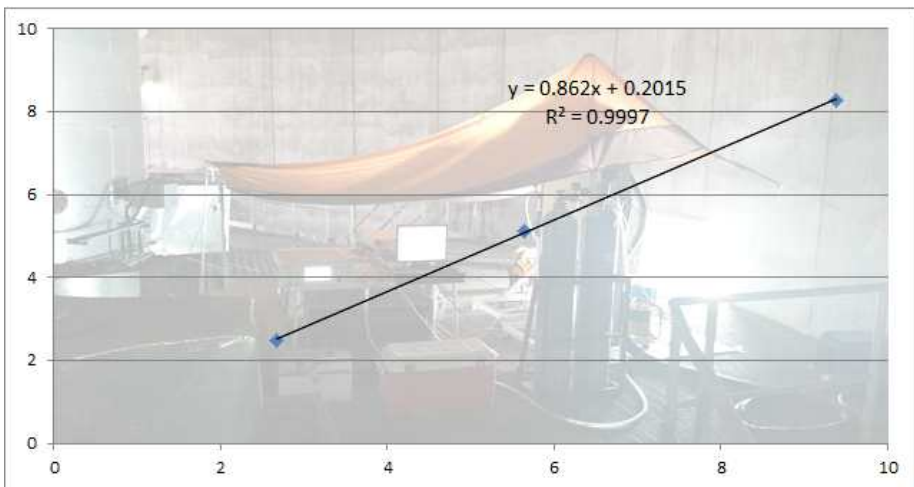


Fig. 3-9. Three point Hg<sup>2+</sup> linearity calibration result.

## 나. CEM 장비의 현장 설치 및 측정

국립환경과학원 연소실험동에서 진행된 한 달간의 현장적용성 평가로 적절성을 확인한 후 항온과 항습 설비를 갖춘 무진동 차량을 이용하여 연구대상 사업장에 CEM 장비를 설치하였다. 측정지점은 하나의 외벽 안에 두 개의 굴뚝이 둘러싸인 형태로 구성되어 있으며, 각 굴뚝마다 두 개의 측정공을 가지고 있다. 수은 연속 모니터링을 위하여 한 개의 측정공에 연속모니터링 장비를 연결하였으며, 같은 굴뚝의 다른 하나의 측정공에는 흡착트랩 장치를 설치하여 비교측정을 실시하였다 (그림 3-10). 동일한 조건에서 측정하고자 한 개의 굴뚝에서 세 가지 방법으로 동시에 수은 농도를 측정하고자 하였으나, 여분의 측정공이 없어 인접한 굴뚝의 측정공에서 동일한 시간에 대기오염공정시험기준 시험방법에 따라 비교측정을 실시하였다.

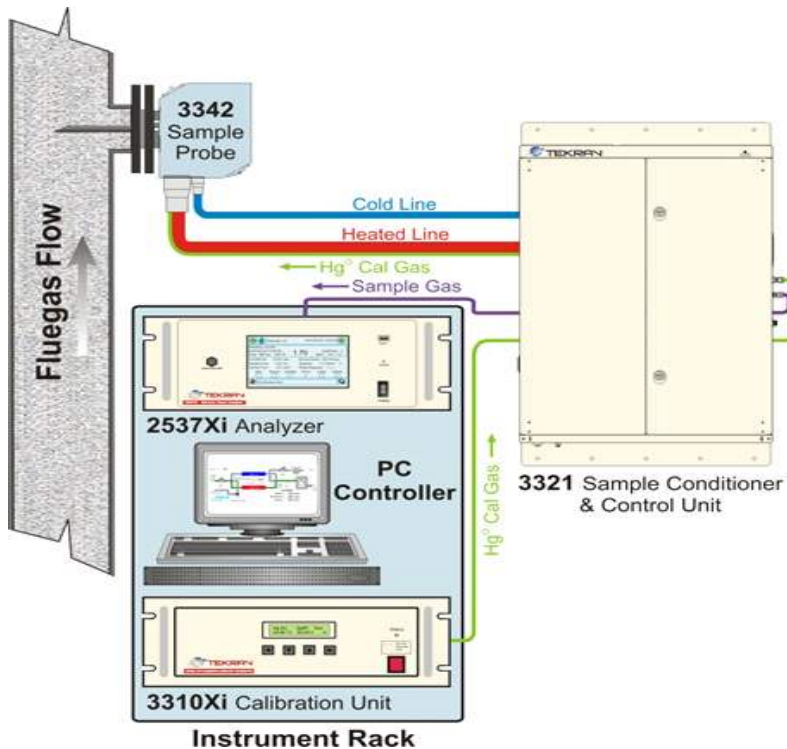


Fig. 3-10. Installation of CEM at Coal-fired Power Plant.

## 다. 배출가스 중 수은 농도 분석결과

### (1) CPP-1의 분석결과

연구대상 석탄화력발전시설 중 최종배출구 1개 측정공에 수은연속모니터링 장치를 설치하여 3 개월에 걸쳐 실시간으로 연속 측정하였으며, 같은 최종배출구의 반대편 측정공에서 흡착트랩방법으로, 그리고 같은 외벽 안의 인접한 굴뚝의 측정공에서 대기오염공정시험기준 시험법을 이용하여 동일한 시간에, 동일한 횟수로 측정을 수행하였다. 각각의 굴뚝에는 측정공이 두 곳만 설치되어있어 같은 굴뚝에서 세 가지 방법으로 동시에 측정할 수는 없었다. 비록 2개의 측정대상 굴뚝들이 하나의 외벽 안에 위치한 근접한 굴뚝이고 연료의 성상도 유사하다고 하나 각기 다른 굴뚝에서 측정된 자료를 직접 비교하기는 어려울 것으로 생각된다. 다만 각각의 방법에 의한 측정자료는 간접적인 비교자료로 활용하기에 충분하다고 판단되며, 아래에 그 값을 비교하여 제시하였다.

#### 1) 연속모니터링방법에 따른 배출가스 분석결과

연속모니터링 장비를 이용한 수은 측정결과는 표 3-4와 같으며, 입자상 수은을 제외한 가스상 형태의 원소수은과 산화수은 농도의 합을 보여주고 있다.

수은 연속모니터링 장비는 배출가스 중에 존재하는 총가스상 수은화합물의 농도를 연속하여 실시간으로 측정할 수 있다는 장점이 있으나, 입자상으로 존재하는 수은에 대한 분석이 불가능하여 ESP를 거쳐 먼지의 농도가 낮아진 최종배출구에서만 측정할 수 있다는 제한적인 요소가 있다. 그러나 수은이 갖는 큰 휘발성으로 인해 배출가스 중에서 수은화합물은 대부분 가스상 형태로 존재한다. 더구나 우리나라의 대형 석탄화력발전시설의 경우 ESP와 같은 입자상 방지시설이 설치되어 있으며, 국립환경과학원에서 수행한 수은 사용 배출시설에 대한 관리방안 연구 결과 우리나라 석탄화력발전시설에서의 입자상 수은분포는 0.2 ~ 4.9 % 수준으로 가스상 형태의 원소수은이나 산화수은에 비해 크게 낮은 것으로 조사되었다. 따라서 연속모니터링 장비를 이용한 수은화합물의 측정은 석탄화력발전시설에 대한 수은 배출현황과 배출특성 파악 등을 위한 목적으로 충분히 이용 가능하다고 보여지며,

현재 미국 등에서는 석탄화력발전시설이나 일부 시멘트소성시설의 최종 배출구에 설치하여 활용 중에 있다.

측정기간 3개월간의 측정결과, 총가스상 수은의 평균 농도값은  $0.217 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었으며, 전체 측정값 중 원소수은의 농도는 평균  $0.161 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  으로 총가스상 수은 중 74.2 %의 비중을 차지하였다. 반면 산화수은의 평균 농도는  $0.056 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었으며 이는 전체 배출가스 중 25.8 %에 해당하였다.

Table 3-4. Result of gaseous mercury concentration of CEMS.

Chemical State	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			Period
	Ave.	Max.	Min.	
Total Gaseous Mercury	0.217	0.353	0.047	
Gaseous Elemental Mercury	0.161	0.244	0.037	2014.7.29 -10.24
Gaseous Oxidized Mercury	0.056	0.129	0.001	

## 2) 대기오염공정시험기준법과 흡착트랩법의 배출가스 분석결과

대기오염공정시험기준 시험법과 흡착트랩법의 배출가스 분석결과를 그림 3-11에 나타내었다. 흡착트랩법에 의해 얻어진 수는 농도수준은  $0.07 \sim 0.31 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  범위의 값으로 다른 측정지점에 비해 낮은 농도분포를 보였다. 같은 굴뚝의 반대편 측정공에서 연속모니터링 장비를 이용하여 측정된 수는농도값과 큰 차이를 보이지는 않았으나, 상대표준편차는 다소 차이가 있었다. 한편, 인접한 굴뚝에서 대기오염공정시험기준 시험법에 의해 측정된 수의의 농도범위는  $0.05 \sim 0.38 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 대체로 타 발전시설 또는 기존의 연구결과와 비교하여 낮았다. 농도범위에 있어서 각기 다른 세 가지 방법으로 측정된 결과 모두  $0.5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이하로 낮은 수준이었으며 그 차이 역시 크지 않았으나, 대기오염공정시험기준 시험법에 의한 측정결과는 다른 두 가지 방법으로 측정된 결과값과는 다소 차이가 있었다.

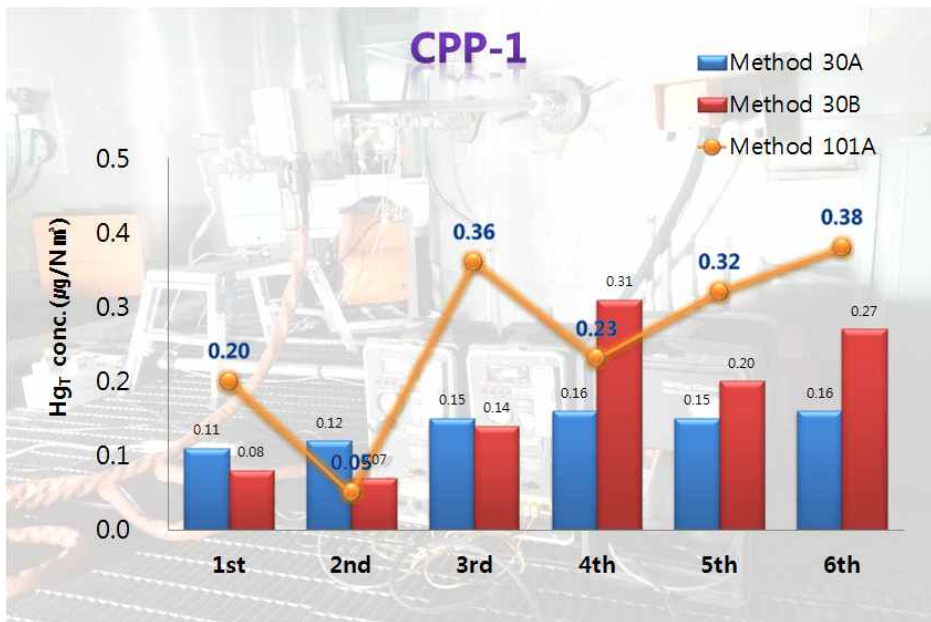


Fig. 3-11. Result of Hg<sub>T</sub> concentration in CPP-1.



(2) CPP-2와 CPP-3의 분석결과

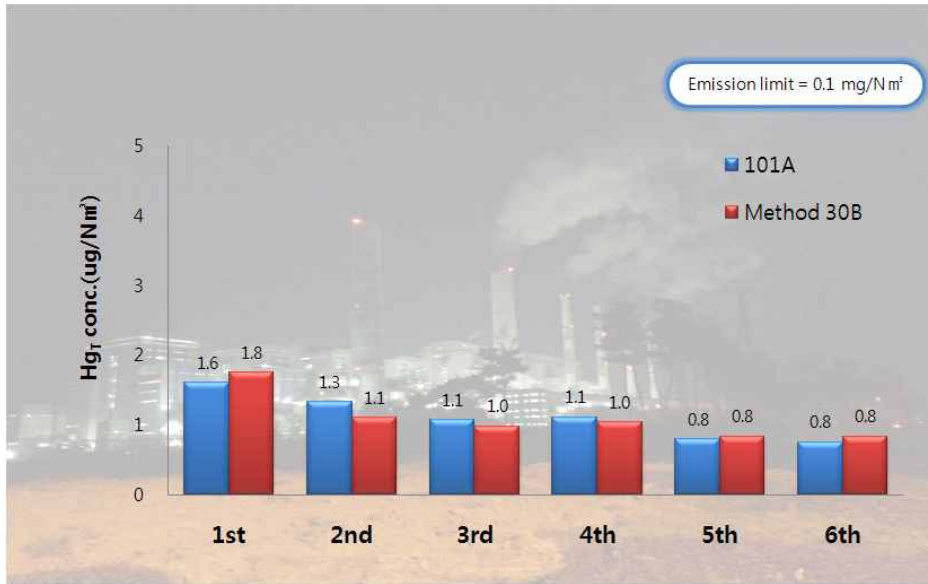
석탄 화력발전시설 2개소에서 사업장 및 측정방법별로 총 6회에서 9회에 걸쳐 측정했으며, 석탄화력발전시설의 측정방법별 수은 농도는 그림 3-12의 (a), (b)와 같다. CPP-2에서 대기오염공정시험기준 시험법으로 측정한 수은의 농도 범위는  $0.75 \sim 1.60 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  로 기존 연구에서 산출된 타업종의 배출가스 농도에 비해 상당히 낮고 일정한 수준인 것으로 분석되었다. 흡착트랩법으로 측정된 값 역시 수은 농도 범위가  $0.83 \sim 1.75 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  으로 비슷하였다.

비교 측정값의 신뢰도 평가를 위해 본 연구에서는 상대표준편차 (% RSD, Relative Standard Deviation)를 적용하였다. 상대표준편차는 표준편차를 평균값으로 나누어 백분율로 계산한 값이며, 산포도의 크고 작음을 의미한다. 상대표준편차는 표준편차를 평균값과 비교하여 상대적인 크기를 확인함으로써 측정값의 일정함, 정밀성, 재현성 여부 등을 파악하기 위한 목적으로 많은 연구에서 활용되고 있다. 미국 EPA의 PS-12A 따르면 측정방법간 상대정확도를 판단하기 위한 상대표준편차는 20 % 인 것이 적절하고, 배출 농도가 평균  $5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이하인 경우 두 방법간의 차이가  $1 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이내여야 한다고 규정하고 있다. CPP-2에서 측정된 결과의 상대표준편차를 표 3-3에서 나타내었으며, 그 값은 3.4 ~ 13.6 % 범위로 기존의 연구와 비교하여 재현성 및 정밀도가 양호한 것으로 판단되었다 (표 3-5).

CPP-3에서는 대기오염공정시험기준 시험법만을 이용으로 측정하였으며, 수은의 농도 범위는  $0.6 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 CPP-2와 대체로 유사한 결과값을 얻었다.

3개소의 석탄화력발전시설에서 측정된 배출가스의 수은화합물 농도는 기존의 국내 배출시설 배출허용기준 ( $100 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ )에 비해 훨씬 강화된 신규 배출허용기준 (표 3-6)  $50 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 와 비교하여서도 현저히 낮은 수준이었다. 기존의 논문 등에 의하면 SCR+ESP+WFGD의 대기오염물질 제어설비가 수은을 제어하기 위해 설치한 시설은 아니지만, 원소수은을 산화시키고 그로 인해 생성된 산화수은을 제거하는 기작을 보임으로써 수은의 배출농도를 상당 수준 낮출 수 있다고 한다.

석탄화력발전시설 3개소에서 대기오염공정시험기준 시험법을 포함한 3가지 각기 다른 방법으로 측정한 결과를 그림 3-13에 종합하여 나타내었다. 대체로 CPP-1에서 측정한 측정결과가 CPP-2와 CPP-3의 결과에 비해 50 % 이하 수준으로 낮았다.



(a) Result of Hg<sub>T</sub> concentration in CPP-2.



(b) Result of Hg<sub>T</sub> concentration in CPP-3.

Fig. 3-12. Result of Hg<sub>T</sub> concentration in CPP-2, 3.

CPP-1의 경우 수도권에 위치하여 수도권 대기오염물질 관리 정책에 따라 엄격한 배출허용기준을 적용받는 시설에 해당하며, 그로 인해 coal washing, beneficiation, blending, additive 등과 같은 연료물질 석탄의 전처리 과정 차이가 있었던 것으로 보인다. 더불어 발전소의 대기오염 방지설비 노후화 등에 의한 효율 차이도 영향을 미쳤을 것으로 추정된다.

Table 3-5. Relative standard deviation by measurement method difference.

No.	Hg <sub>T</sub> concentration		Average	Standard Deviation	RSD(%)	Normal distribution (Reliability 95%)	
	101A	30B				Negative	Positive
1	1.60	1.75	1.68	0.11	6.58	1.58	1.77
2	1.33	1.10	1.22	0.17	13.58	1.07	1.36
3	1.07	0.98	1.03	0.06	6.03	0.97	1.08
4	1.11	1.04	1.08	0.05	4.48	1.03	1.12
5	0.79	0.83	0.81	0.03	3.41	0.78	0.83
6	0.75	0.83	0.79	0.06	6.98	0.74	0.84

Table 3-6. Current state of the domestic mercury emission standard management.

Air Pollutants	Period	Emission Facility	Emission Standard
Mercury compound (As Hg) (mg/Sm <sup>3</sup> )	Until January 27, 2017	1) Wastewater, waste, and waste gas incineration facility (including incineration boiler); household waste refuse-derived fuel (RDF); or waste plastic RDF facility	0.1 (12) or below
		2) Power generation facility (that uses solid fuel)	0.1 (6) or below
		3) Sintering furnace among primary metal manufacturing facilities	0.1 (15) or below
		4) Cement kiln facility among cement, lime, and plaster product manufacturing facilities	0.1 (13) or below
		5) Other emission facilities	5 or below
	From January 28, 2017	1) Wastewater, waste, and waste gas incineration facility (including incineration boiler), and facilities that use RDF	0.08 (12) or below
		2) Power generation facility (using solid fuel)	0.05 (6) or below
		3) Sintering furnace among primary metal manufacturing facilities	0.05 (15) or below
		4) Cement kiln facility among cement, lime, and plaster product manufacturing facilities	0.08 (13) or below
		5) Other emission facilities	2 or below

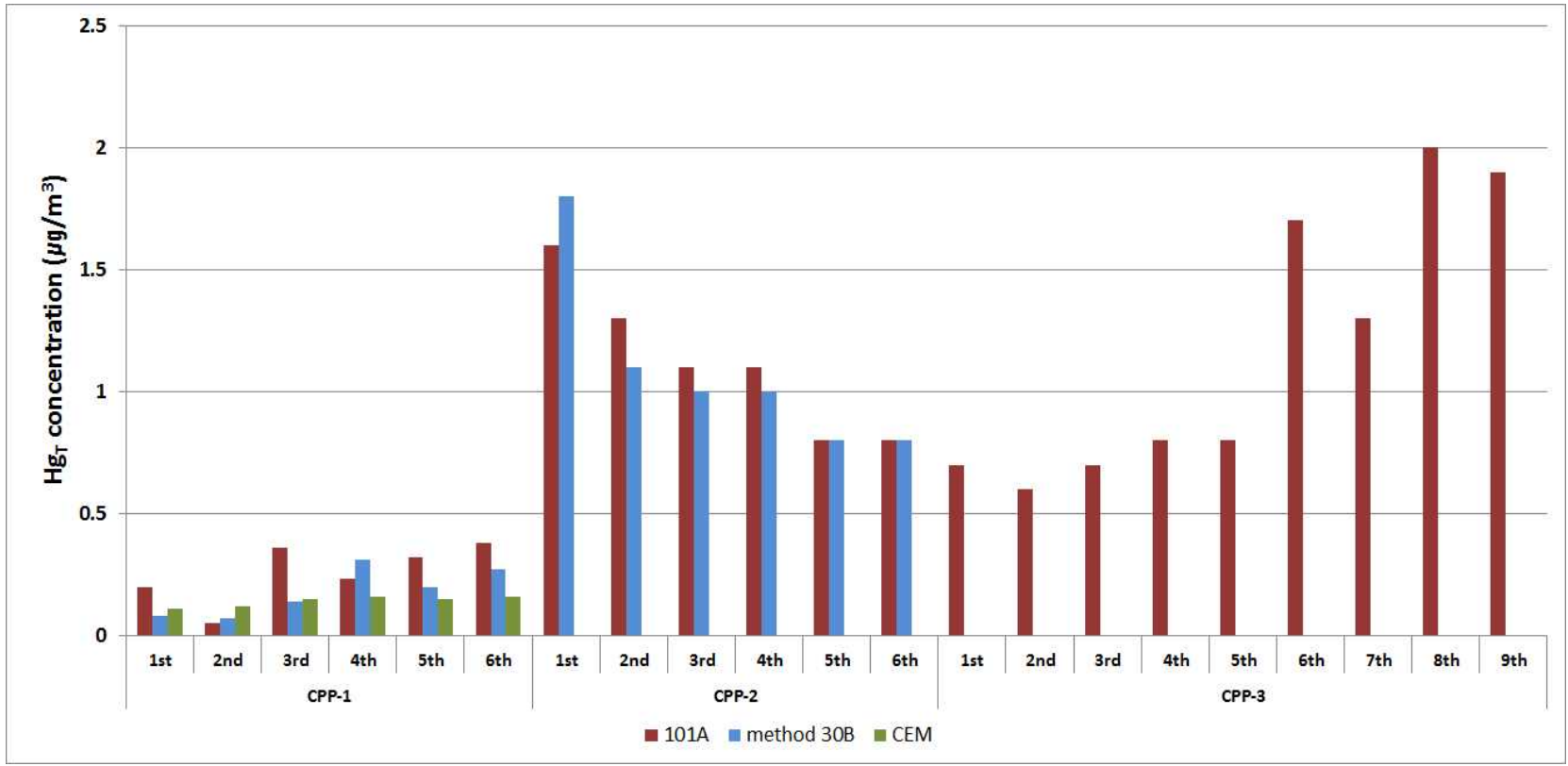


Fig. 3-13. Mercury concentration in the gases emitted from coal-fired power plants for three years.

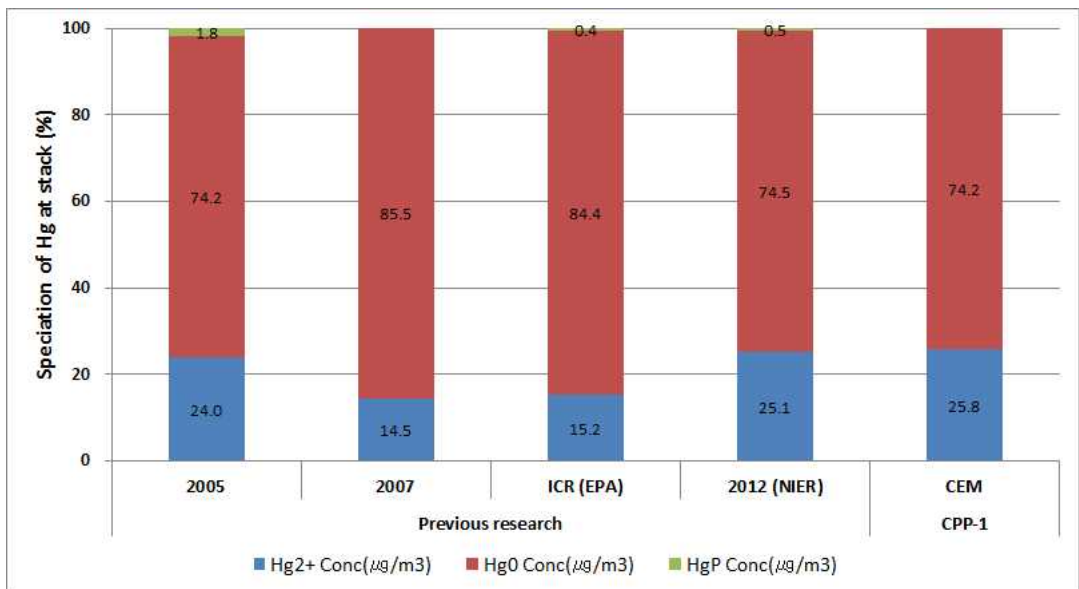
## 라. 배출가스 중 수은화합물 분포 특성

석탄화력발전시설로부터 배출되는 수은 화합물은 입자상 수은, 가스상 형태의 원소수은과 산화수은이 혼재하여 존재한다. 연료인 석탄에 포함된 수은은 연소 중에 기화되어 배기가스의 흐름을 타고 이동하며 냉각되고, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 비산재 등과 같은 연도의 가스 성분들에 의해 HgCl<sub>2</sub>, HgO 등의 산화수은 형태로 변환된다 [76-78]. 이런 산화수은 화합물들은 배출되는 배가스 중의 입자들과 반응하거나 혹은 부착되어 입자상 수은을 생성하기도 한다. 일반적으로 원소수은은 휘발성이 높고 화학적으로 처리하지 않은 순수 활성탄과의 반응성이 낮아 제거하기 어렵다고 알려져 있다. 반면, HgCl<sub>2</sub>, HgO 등과 같은 Hg<sup>2+</sup> 형태의 산화수은은 높은 용해도로 인한 수용성으로 인해 WFGD와 같은 습식 타입의 스크러버에 의해 쉽게 제거될 수 있다 [5,6,69]. 석탄화력발전시설에 설치된 대기오염 제어시설의 제거효율과 수은의 화학종별 분포는 사용하는 석탄의 유형, 연도 가스의 온도 및 구성 요소, 그리고 활성탄의 주입, 습식 탈황시설의 설치와 같은 대기오염 제어시설의 구성 등 다양한 조건에 따라 크게 달라진다 [79-81]. 따라서 수은 화학종의 변화는 석탄화력발전시설에서의 수은 제어기술 적용과 연소과정에서 발생하는 수은의 기작 및 거동을 이해하는 데 있어 아주 중요한 요소라고 할 수 있다.

기존의 연구에 따르면, 입자상 수은은 ESP의 전단에서 대체로 24~59 % 가량을 차지하나 ESP 처리 후 약 0.9~3.8 % 가량에 불과한 것으로 연구되었다 [40]. 다만, ESP의 활용으로 대부분의 입자상 수은은 제거가 가능한 반면, ESP 처리시 비산재와 연도가스 중 산성가스 성분의 접촉시간 증가로 인해 수은 화합물의 산화율이 높아지게 되고 이에 따라 산화수은이 증가한다는 연구결과가 보고되고 있다 [39,76-78,82]. 그러나 연도가스 중에서 수은의 산화과정을 명확히 설명하기 위해서는 보다 포괄적이고 지속적인 연구가 이루어질 필요가 있다.

CPP-1에서 약 3개월에 걸쳐 연속적으로 모니터링을 실시하여 수은의 화학종을 분석하였다 (그림 3-14). 기존의 연구와 미국 EPA의 연구결과에 따르면, 최종배출구에서의 수은의 화학종별 분포는 원소수은이 74.2~85.5 %, 산화수은이 14.5~25.1 %, 입자상 수은이 0.4~1.8 % 가량 분포하는 것으로 조사되었다 [83]. 본 연구의 배출가스 중 원소수은과 산화수은의 비중은 각각 74.2 %와 25.8 %로 기존의 연구결

과와 유사하였다. 앞서 서술한 바와 같이 수은 연속모니터링 방법으로는 입자상 수은을 분리하여 측정할 수 없으나 석탄화력발전시설에서 입자상 수은이 차지하는 비중이 극히 낮아, CEM 시스템을 국내 석탄화력발전소에 적용함에 있어 큰 문제는 없을 것으로 보인다. 최종배출구에서 원소수은이 상대적으로 높은 비율을 차지하는 것에 대해서는 기존에 일부 연구가 선행되었다. 이와 관련한 연구로 수은의 제거 및 수은의 종변화와 관련된 습식 FGD의 역할에 대한 연구를 들 수가 있는데, 결과적으로 일부 산화수은 물질들이 젖은 슬러리에 흡수되거나 스크러버 용매 중에서 아황산 이온( $\text{SO}_3^{2-}$ )과 화학반응을 통해 원소수은으로 변환되어 배출되는 것이 일부 원인이 되는 것으로 연구되었다[84-86].



※ ICR: Information Collection Request, US EPA.

Fig. 3-14. Results of mercury speciation in Coal-fired power plant.

## 제3절 석탄화력발전시설의 수은 배출특성

### 1. 수은 물질수지 (Mass Balance)

제3절에서 서술한 분석결과를 기초로 석탄화력발전시설 3개소의 수은화합물 물질수지 (Mass balance)를 도출하였으며 이를 표 3-7에 나타내었다. 석탄과 석회석의 공급량, 비산재와 석고의 생산률 등과 같은 운전 파라미터는 발전소의 운영기록을 토대로 작성하였으며, 발전소 전체에서 운영하는 굴뚝은 모두 복합 운전 제어 시스템에 의해 통합적으로 운영하기 때문에 비산재와 석고의 평균 생산률은 석탄화력발전소에서 발생하는 총량으로부터 추정하였다. 본 연구에서는 수은의 물질수지를 계산함에 있어 바닥재 및 WFGD의 부산물인 탈황폐수 등과 같은 모든 산출물을 고려하였다.

그림 3-15에 나타낸 바와 같이 수은의 유입은 연료로 사용되는 석탄과 WFGD에 투입되는 석회석으로 인해 발생하며 CPP-1에서는 석탄을 통해 약 98.9 %의 수은이 유입되고, 석회석을 통해 약 1.1 % 가량이 투입되어 대부분의 수은이 석탄을 통해 유입되는 것으로 분석되었다. CPP-2와 CPP-3의 경우에도 투입연료인 석탄을 통해 유입된 수은의 양이 각각 95.6 %와 98.4 %로 석탄을 통해 유입된 양이 월등히 많았으며, 석회석에 포함된 수은의 함량은 각각 4.4 %와 1.6 %에 불과하였다. 발전시설별 이와 같은 차이는 투입되는 석회석의 등급 및 원산지 등에 따라 수은의 함량에 차이가 있을 수 있기 때문인 것으로 사료된다[13,87,88].

석탄화력발전시설로부터 배출되는 수은의 물질별 배출 분포특성을 각각 살펴보면, CPP-1의 경우 비산재로의 배출이 67.4 %로 가장 높았으며, CPP-2에서도 79.5 %로 가장 많았다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 원소수은 형태로 배출된 수은이 SCR을 거치는 과정에서 산화수은으로 변환되고 그 중 상당 부분이 연도가스 중의 입자에 흡착되어 전기집진기를 통하여 제거된 결과로 판단된다. 또한 다른 미량 중금속 물질과는 달리 수은화합물은 150 ℃ 가량의 저온에서도 휘발 가능할 정도로 휘발성이 매우 높기 때문에 연료물질인 석탄으로부터 휘발되는 양이 많아 비산재에서 높은 수은 함량을 나타낸 것으로 볼 수 있다[89].

다른 석탄화력발전시설들과는 달리 CPP-3 사업장의 경우 WFGD 부산물인 석고와 탈황폐수를 통해 가장 많은 46.1 %가 배출되었고, 그 외 시설에서도 상대적으로



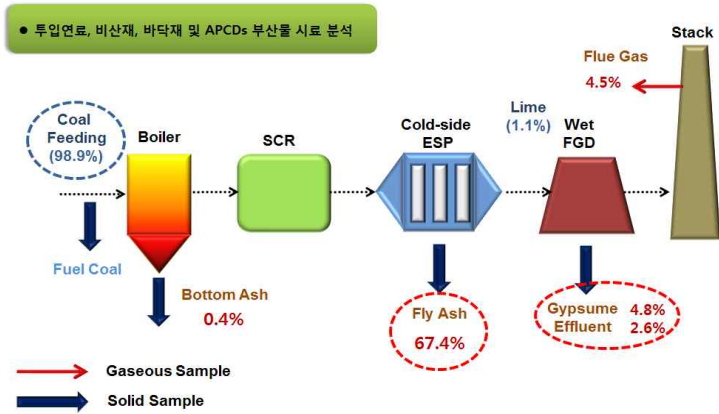
높은 비중을 차지하는 것으로 분석되었다. 이는 산화수은의 수용성에 따른 영향과 입자상 수은이 습식방지시설에 의해 제거된 효과라고 분석할 수 있다[90].

본 연구 중 CPP-1에서 수행된 물질수지 분석의 경우 Input 대비 Output의 수은 함량 비율이 79.7 %로 다른 두 시설에 비해 수은의 회수율이 크게 낮아 이로 인한 어느 정도의 오차가 있었을 것으로 생각된다. 이와 같은 측정값의 차이는 석탄이 투입되어 연소되고 최종적으로 배출가스가 배출되는 동안 즉각적으로 대기오염 제어설비의 부산물 (비산재/바닥재/석고/폐수/석회석 등)을 채취하지 못한 것과 생산되는 많은 부산물 중 일부만을 채취함에 따라 발생한 오차로 판단된다. 반면 CPP-2와 CPP-3에서는 각각 96.6 %와 99.9 %의 회수율을 얻었다. 각각의 대상 사업장에서 비산재에 이어 배출가스를 통한 대기로의 배출과 WFGD 부산물에 의한 수은 배출이 가장 많은 것으로 분석되었으며 바닥재를 통한 배출은 각각의 시설에서 0.1~0.4 % 범위의 값을 보여 가장 낮은 수준이었다. 이와 같은 결과는 수은의 높은 휘발성을 다시 한번 보여주는 결과라 할 수 있을 것이다.

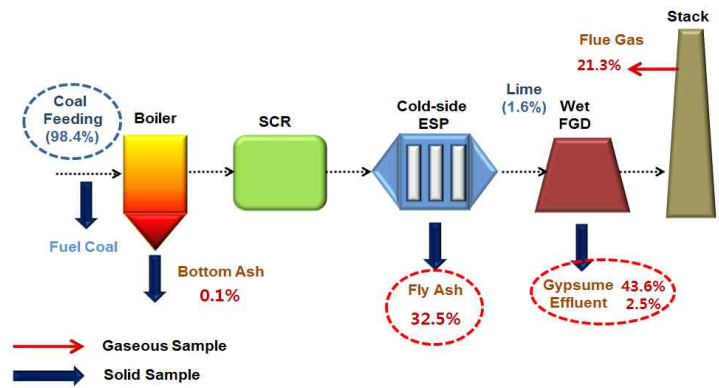
발전소가 대기오염제어설비를 통해 수은을 제거한 후 이러한 수은 폐기물이 어떻게 처리되는지에 대한 많은 우려가 있다. 석탄화력발전시설에서 전기집진설비에 의해 포집된 비산재의 활용에 관한 국내 자료는 확인할 수 없었으나 미국의 경우 비산재의 약 45 % 가량이 재활용되며, 이 중 대부분은 시멘트와 섞어 콘크리트를 만드는데 사용된다. 그러나 비산재를 시멘트 소성로에서 다른 원자재와 혼합하고 고온으로 가열하게 되면 비산재에 포함된 대부분의 수은은 다시 증발하여 재배출된다. 따라서 이와 같은 대기오염제어설비 잔여물을 재사용하는 것에 대한 관리와 비산재를 포함한 잔여물의 환경적 거동을 추적하기 위한 작업들이 필요하며, 현재 국제수은협약에서도 수은의 재배출 행위를 방지하기 위한 대책 마련을 추진하고 있다.

Table 3-7. Mass balance in CPP.

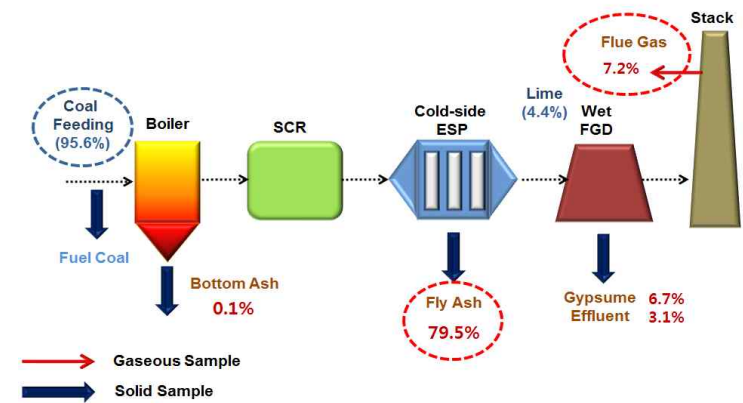
	Input			Output						
	Coal	Lime/ Lime- stone	Total	Fly Ash	Bottom ash	Gyp -sum	Efflu -ent	Flue gas	Total	
CPP-1	Hg mass Flow rate (g/day)	224.2	2.6	226.8	152.8	0.9	10.9	5.8	10.3	180.7
	Mass balance (%)	98.9	1.1	100	67.4	0.4	4.8	2.6	4.5	79.7
Fly ash generation rate = 537 ton/day, Bottom ash generation rate = 95 ton/day, Gypsum generation rate = 187 ton/day, Effluent generation rate = 73 ton/day, Flue gas flow rate = 64,081,903 m <sup>3</sup> /day Coal feed rate = 7,915 ton/day, Limestone feed rate = 137 ton/day										
CPP-2	Hg mass Flow rate (g/day)	133.4	6.1	139.5	110.9	0.1	9.4	4.3	10.1	134.8
	Mass balance (%)	95.6	4.4	100	79.5	0.1	6.7	3.1	7.2	96.6
Fly ash generation rate = 495 ton/day, Bottom ash generation rate = 95 ton/day, Gypsum generation rate = 242 ton/day, Effluent generation rate = 63 ton/day, Flue gas flow rate = 63,170,872 m <sup>3</sup> /day Coal feed rate = 7,463 ton/day, Limestone feed rate = 108 ton/day										
CPP-3	Hg mass Flow rate (g/day)	141.2	2.3	143.5	46.6	0.1	62.6	3.5	30.6	143.4
	Mass balance (%)	98.4	1.6	100.0	32.5	0.1	43.6	2.5	21.3	99.9
Fly ash generation rate = 374 ton/day, Bottom ash generation rate = 66 ton/day, Gypsum generation rate = 124 ton/day, Effluent generation rate = 309 ton/day, Flue gas flow rate = 30,573,037 m <sup>3</sup> /day Coal feed rate = 4,512 ton/day, Limestone feed rate = 73 ton/day										



(a) Hg mass balance in CPP-1.



(b) Hg mass balance in CPP-2.



(c) Hg mass balance in CPP-3.

Fig. 3-15. Hg mass balance in Coal-fired power plants.

## 2. 수은 배출계수

본 연구에서 산출된 석탄화력발전시설 3개소의 배출계수 결과를 표 3-8 및 그림 3-16에 나타내었다. 수은의 배출계수는 3-1의 식에 의해 산정하였다. 배출계수 산정을 위해 필요한 수은농도 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 값은 제3절에서 서술한 실제 측정결과를 통해 얻어진 값이며, 유량은 굴뚝의 내경 (m) 자료과 실험시 측정한 유속 (m/sec)으로 부터 계산하였다. 아래 식의 연료사용량은 연구대상 시설에서의 측정시기 연료사용량 (ton/hr)을 파악하여 대입하였다.

$$\text{수은 배출계수 (mg/ton)} = \frac{\text{수은 농도 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{건조배출가스유량} (\text{m}^3/\text{hr}) \times 10^{-3}}{\text{연료사용량} (\text{ton}/\text{hr})}$$

본 연구에서는 석탄 1톤을 연소할 때 각 분석방법에 따라 평균적으로 각각 CPP-1에서 1.70 mg의 수은이 발생되며, CPP-2의 경우에는 13.20 mg, 그리고 CPP-3에서 7.87 mg의 수은이 발생되어 대기 중으로 배출되는 것으로 산정되었다.

석탄화력발전시설의 경우 시멘트소성시설이나 폐기물소각시설 등 타 연소업종과 비교하여 배출계수값이 낮고 시설간의 절대값 차이가 비교적 크지 않았으나, CPP-2의 경우 다른 석탄화력발전시설에 비해 높은 배출계수값이 얻어졌다.

이번 연구를 통해 계산된 수은 배출계수는 각 측정방법별로 6 회 이상의 실험을 통해 얻어졌으며, 추후 다른 많은 석탄화력시설에서 추가적인 측정을 통해 지속적인 갱신이 필요할 것이다. 배출계수를 산정하는데 있어 가장 중요한 것은 해당 시설의 측정 자료에 대표성을 부여하고 일반화하기 위해서 계산과정에서 적용되는 측정농도와 연료사용량 등의 값이 충분히 많고 신뢰할 수준이어야 한다는 것이다. 따라서 배출계수 개발을 위해서는 많은 측정을 통한 자료 수집이 필요하며, 해당 시설의 전반적인 특성과 운전 조건 등에 대한 고려가 선결되어야 한다.

Table 3-8. Hg emission factors and emission factors quality for tested facilities.

Test No.	Emission Factor (mg/ton)			Emission Factor Quality			
	CPP-1	CPP-2	CPP-3	ID	Data quality	EF grade	Ref. data (mg/ton)
1	0.99	21.08	7.02	CPP-1	A	A(n=18)	17.7 <sup>a)</sup> 12.5 <sup>b)</sup> 10.7 <sup>c)</sup>
2	0.66	17.61	6.07				
3	1.83	14.14	6.87				
4	1.11	14.65	5.31				
5	0.60	10.41	10.19				
6	0.51	9.90	10.44				
7	1.35	23.13	11.12				
8	1.27	14.52	8.58	CPP-2	A	A(n=17)	
9	3.22	12.98	5.24				
10	1.38	13.75	-				
11	2.85	10.92	-				
12	2.03	10.92	-				
13	1.42	8.84	-	CPP-3	A	B(n=9)	
14	1.86	8.38	-				
15	2.86	9.16	-				
16	1.26	12.02	-				
17	2.28	11.96	-				
18	3.07	-	-				
Avg.	1.70	13.20	7.87				

a) NIER, Investigation of Mercury Emission from Air pollutants Emission Facilities (2008)

b) NIER, Investigation of Mercury Emission for Major Mercury Emission Facilities(1) (2010)

c) NIER, A Study on Intergrated Management of Mercury Using and Emission Facilities(III) (2012)

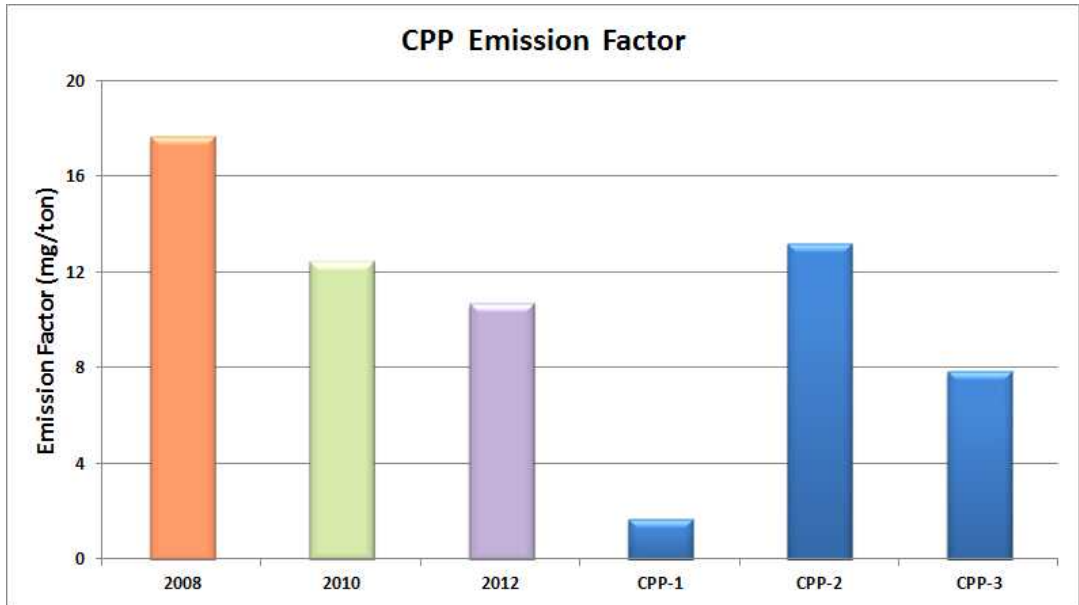


Fig. 3-16. Emission factor graph of coal-fired power plants.

### 3. 수은 배출량

3개 석탄화력발전시설을 대상으로 한 수은화합물의 측정과 분석을 통한 배출특성 파악으로 해당 발전시설에서의 배출량을 추산할 수 있었다. 석탄화력발전시설에서의 수은 배출량 산정은 식 3-1에서 도출된 배출계수 (mg/ton)와 연료사용량 (ton/yr)을 적용하여 식 3-2에 의해 계산하였다.

$$\text{수은 배출량}(ton/yr) = \text{수은배출계수}(mg/ton) \times \text{연료사용량}(ton/yr) \quad (3-2)$$

CPP-1의 경우 배출가스 중 배출량은 연간 27.74 kg으로 계산되었으며, 비산재 등을 포함한 전체 시설에서 배출되는 배출량은 연간 총 385.27 kg으로 산정되었다. CPP-2의 경우 석탄 사용량은 큰 차이가 없으나 배출계수가 다른 두 시설에 비해 커서 대기 중으로의 배출량이 연간 195.62 kg으로 가장 많았다. CPP-2 전체 시설로부터 배출되는 배출량은 918.42 kg으로 계산되어 다른 두 시설에 비해 두 배 가량 높았다. CPP-3는 배출가스 중 배출량이 연간 103.89 kg이었으며, 전체 시설의 총 배출량은 연간 487.73 kg으로 계산되었다. 3개 연구대상 석탄화력발전시설에서 대기 중으로 배출하는 총 수은 배출량은 약 327 kg이었으며, 이들 시설이 국내 전체 석탄화력발전시설 중에 차지하는 비중이 48 % 가량임을 감안할 때 대략적인 우리나라 석탄발전시설의 대기 중으로의 수은화합물 배출량은 681.77 kg 가량으로 추산할 수 있다. 다만, CPP-1이 수도권에 위치하여 엄격한 배출허용기준의 적용을 받는 시설임을 고려하여 다른 시설들이 CPP-2, 3과 유사한 배출계수를 갖는다고 가정한다면 우리나라 유연탄 석탄화력발전시설의 대기 중 총배출량은 972.43 kg 가량으로 높게 추산할 수 있다. 월별 배출량은 월 석탄사용량 현황을 국립환경과학원의 대기배출원관리시스템 데이터 베이스로부터 확보하여 계산하였다. 월별 사용량은 20 % 미만으로 큰 차이를 보이지 않았으며, 세 시설 모두 12월과 8월의 석탄사용량이 많아 배출량 또한 가장 큰 값을 보였다. 또한 모든 시설에서 봄철과 가을철에는 연료사용량이 감소하여 배출량이 낮은 경향을 보였다.

2013년 발간된 UNEP 보고서의 우리나라 석탄화력발전시설의 대기 중 배출량인 2.5 톤은 활동도 및 일부 실측 배출계수에 근거하여 계산된 것으로 다소 과다 평가된 것이 아닌가 생각된다. UNEP 보고서 자료의 근거가 된 2010년 국립환경과학

원의 ‘대기배출시설에 대한 수은 배출량 조사’에서는 방지시설을 통과한 후의 유연탄 화력발전소의 배출계수를 17.66 mg/ton으로 산정하였으며, 대기배출원 관리 시스템의 발전소 유연탄 소비량을 이용하여 배출량을 산정하였다. 이 연구에서 이용된 2007년의 발전소 유연탄 소비량은 143,706,959 톤으로, 배출계수와 연료소비량의 곱으로부터 유연탄 석탄화력발전소의 연간 배출량 2.54 톤이 얻어졌다 (표 3-9). 그러나 한국전력공사에서 2017년에 발간한 한국전력통계에 따르면 2007년 우리나라의 유연탄 화력발전시설에서 사용된 유연탄 사용량은 55,949,781 톤이었으며, 이를 적용할 경우 2010년 국내 유연탄 화력발전시설의 대기 중 수은 배출량은 연간 988 kg으로 본 연구와 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 3-9. Comparison of emission characteristics with national report.

		Emission factor (mg/ton)	Coal consumption (ton)	Annual emission (ton/yr)
This study	CPP-1	1.70	14,821,920	0.68 ~ 0.97 (2014)
	CPP-2	13.20	13,198,400	
	CPP-3	7.87	16,343,970	
NIER (2010)*		17.66	143,706,959	2.54

\* 자료출처 : 대기배출시설에 대한 수은 배출량 조사 (2010) 국립환경과학원



## 제4절 소결론

본 연구에서는 국립환경과학원의 대기배출원정보시스템 데이터베이스와 국내 배출량조사 자료를 바탕으로 수은 배출시설 중 가장 높은 비중을 차지하는 석탄화력 발전시설 3개소를 연구대상 배출원으로 선정하였다. 수은 배출특성 파악 및 배출계수와 배출량 산정을 위해 각 사업장의 최종배출구에서 배출가스 중 수은농도를 측정하였으며, 대기오염공정시험기준 시험법 (Method 101A), 흡착트랩법 (Method 30B), 그리고 CEM 장비를 이용한 연속모니터링 방법 (Method 30A)으로 측정을 실시하였다.

석탄화력발전시설 3개 지점 중 CPP-1의 굴뚝 배출가스 중 수은 농도는 0.05~0.38  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 의 농도 범위에 있었다. 연속모니터링 장비에 의한 3개월간의 측정결과는 총가스상 수은의 평균 농도값이 0.217  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었으며, 전체 측정값 중 원소수은의 농도는 평균 0.161  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ , 산화수은의 농도 평균은 0.056  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었다. CPP-2에서 측정된 각 측정방법별 상대표준편차는 3.4 ~ 13.6 % 범위로 재현성 및 정밀도가 양호한 것으로 분석되었으며, 수은농도 범위는 0.8 ~ 1.8  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  수준이었다. CPP-3에서 총수은법에 의해 측정된 수은 농도는 0.6 ~ 2.0  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 CPP-2와 비슷한 수준이었다.

수은 물질수지는 CPP-1의 경우 비산재로의 배출이 67.4 %로 가장 높았으며, CPP-2에서도 79.5 %로 가장 많은 비중을 차지하였다. 이는 원소수은 형태로 배출된 수은이 SCR을 거치는 과정에서 산화수은으로 변환되고 그 중 상당 부분이 연도가스 중의 입자에 흡착되어 전기집진기를 통해 제거된 결과로 판단된다.

본 연구를 통해 얻어진 수은 배출계수의 범위는 각 시설별로 다소 차이가 있었으며, 각각 석탄 1 톤을 연소할 때 CPP-1에서 1.70 mg, CPP-2에서 13.20 mg, CPP-3의 경우에는 7.87 mg의 수은이 발생되어 대기 중으로 배출되는 것으로 산정되었다. 배출계수를 산정하는데 있어 가장 중요한 것은 해당 시설의 측정 자료에 대표성을 부여하고 일반화하기 위해서 계산과정에서 적용되는 측정농도와 연료사용량 등의 값이 충분히 많고 신뢰할 수준이어야 한다는 것이다. 따라서 배출계수 개발을 위해서는 많은 측정을 통한 자료 수집이 필요하며, 해당 시설의 전반적인 특성과 운전 조건 등에 대한 고려가 선결되어야 한다.

본 연구의 실험결과 얻어진 배출계수를 이용해 3개 발전소의 배출가스를 통한

수은배출량을 산정하였으며, 그 값은 각각 연간 27.74 kg, 195.62 kg, 103.89 kg 이었다. 이를 전체 석탄화력발전소에 적용하면 국내 석탄화력발전시설로부터 대기 중으로 배출되는 수은화합물의 양은 약 681.77 ~ 972.43 kg/yr 으로 추산할 수 있으며, 이는 기존에 UNEP 보고서에 수록된 우리나라의 석탄화력발전소 배출량 2.5 톤과 비교하여 크게 낮았다. 이와 같은 차이는 배출량 산정에 이용된 연료사용량에 있어서 현저한 차이가 있었기 때문이며, 이에 대해서는 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료된다.

## 제4장 배출기여도 및 대기 중 수은 거동 분석

### 제1절 수은농도의 측정 및 분석

#### 1. 환경대기 중 총가스상 농도의 측정

수용원에서의 환경대기 중의 수은화합물 농도는 캐나다 Tekran 사의 2537B 또는 2537X 장비 (검출한계  $0.1 \text{ ng/m}^3$ )를 이용하여 원소수은과 산화수은을 합산한 총가스상 수은을 연속 측정하였다. 이 장비는 대기 중의 총가스상 수은을 1.0 내지 1.5 L/min의 유량으로 흡입하여 매 5분 간격으로 금 아말감 흡착튜브에 포집하며, 이후  $550^\circ\text{C}$ 에서 열탈착하여 내장된 냉증기형광광도기 (CVAFS, Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometer)를 이용하여 실시간으로 측정한다. 본 연구에서는 5분 간격으로 측정된 총가스상 수은의 측정결과를 1시간 평균자료로 변환시켜 사용하였다.

총가스상 수은의 측정지점은 인구가 밀집된 도시지역 6개 지점, 교외지역 1개 지점, 산업단지 지역 2개 지점, 그리고 장거리 이동으로 인한 영향 파악을 위해 국가배경지역 3개 지점 등 총 12개 지점에서 측정된 자료를 활용하였다. 12개 측정지점의 위치와 지역적 특성을 표 4-1에 정리하였다.

2014년부터 2016년까지의 3년간 국내 12개 지점에서의 환경대기 중 총가스상 수은의 월평균 농도 변동 현황을 그림 4-1에 그래프로 나타내었다. 월평균 농도의 최대값은 모든 측정소에서  $5 \text{ ng/m}^3$ 을 초과하지 않았으며, 측정지점들 간의 월평균 농도 최대 격차는  $4 \text{ ng/m}^3$  정도까지 차이를 보였다. 측정소별 농도수준을 확인하기 위해 각 측정지점에서의 연도별 변동 현황을 그림 4-2에 나타내었다. 측정지점에서의 연간 변동은 크지 않았으나, 부산, 울산, 대구 등의 동해안과 인접한 지역에서 2015년 큰 폭의 감소를 보였으며, 서해안의 덕적도는 매년 크게 증가하는 추세를 보였다. 그림 4-2와 4-3에 나타낸 바와 같이 연평균 농도는 지역별로 대전 등 중부권 지역의 농도가 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있으며, 남부지역은 낮은 농도를 보였다. 이는 남부지역에 위치한 광양, 부산, 울산 등의 연평균 농도가 낮은 것에 기인하며, 이들 지역에는 다수의 산단이 위치하고 있음에도 수은의 농도

는 타 지점에 비해 낮게 측정되었다. 서울, 인천, 춘천, 대전 등의 도시지역 측정 지점에서 농도가 높았고, 배경지역에 위치하였으나 주요 고정오염원이 인접한 태안 지역 또한 높은 농도 수준을 보였다.

Table 4-1. Informations of receptors.

Site	Location	Characteristic
Seoul	long. 126.93 / lat. 37.61	Urban area
Incheon	long. 126.72 / lat. 37.45	Urban area
Chuncheon	long. 127.75 / lat. 37.86	Rural area
Ulsan	long. 129.31 / lat. 35.53	Industrial area
Busan	long. 129.08 / lat. 35.18	Urban area
Daejeon	long. 127.37 / lat. 35.15	Urban area
Daegu	long. 128.57 / lat. 35.85	Urban area
Kwangyang	long. 127.70 / lat. 34.94	Industrial area
Gwangju	long. 126.89 / lat. 35.15	Urban area
Taeon	long. 126.13 / lat. 36.74	Background area
Ongjin	long. 126.15 / lat. 37.23	Background area
Jeju	long. 126.26 / lat. 33.29	Background area

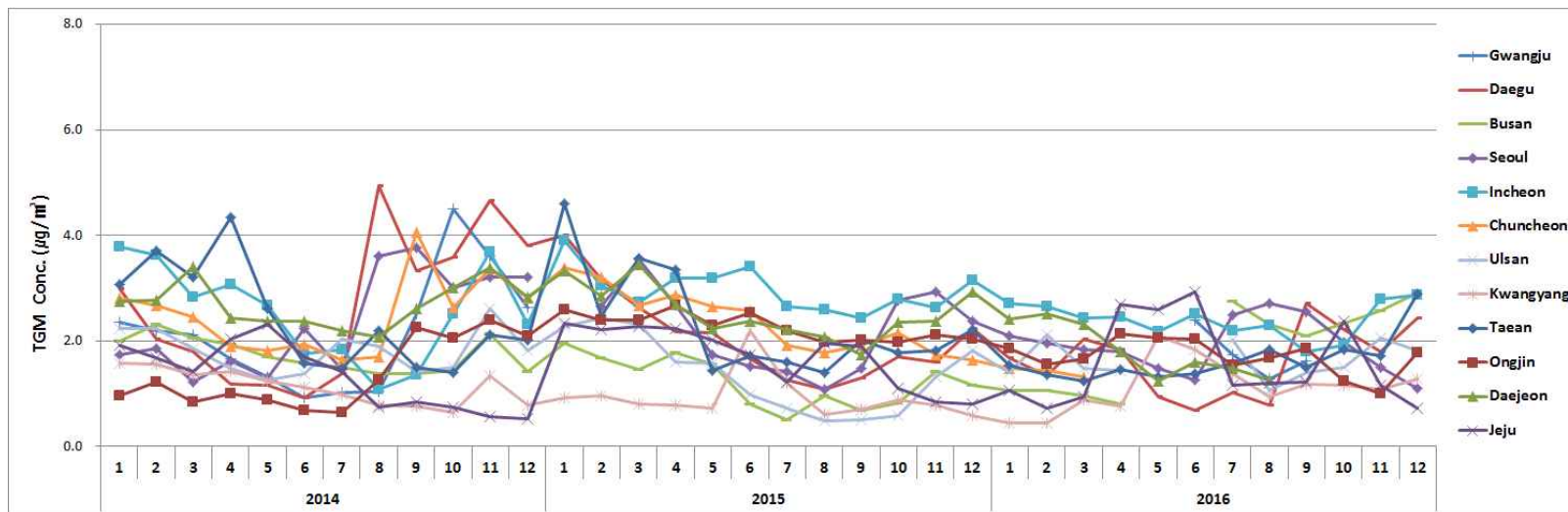


Fig. 4-1. Change of the monthly average concentration of total gaseous mercury in the atmosphere during 2014–2016.

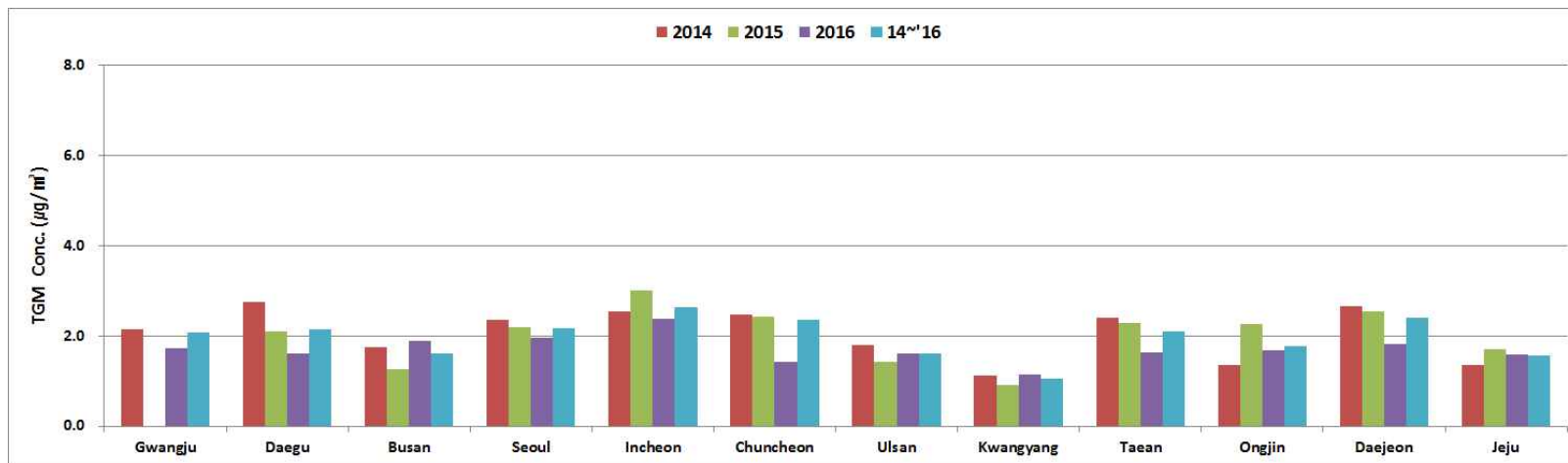


Fig. 4-2. Change of the annual average concentration of total gaseous mercury in the atmosphere during 2014-2016.

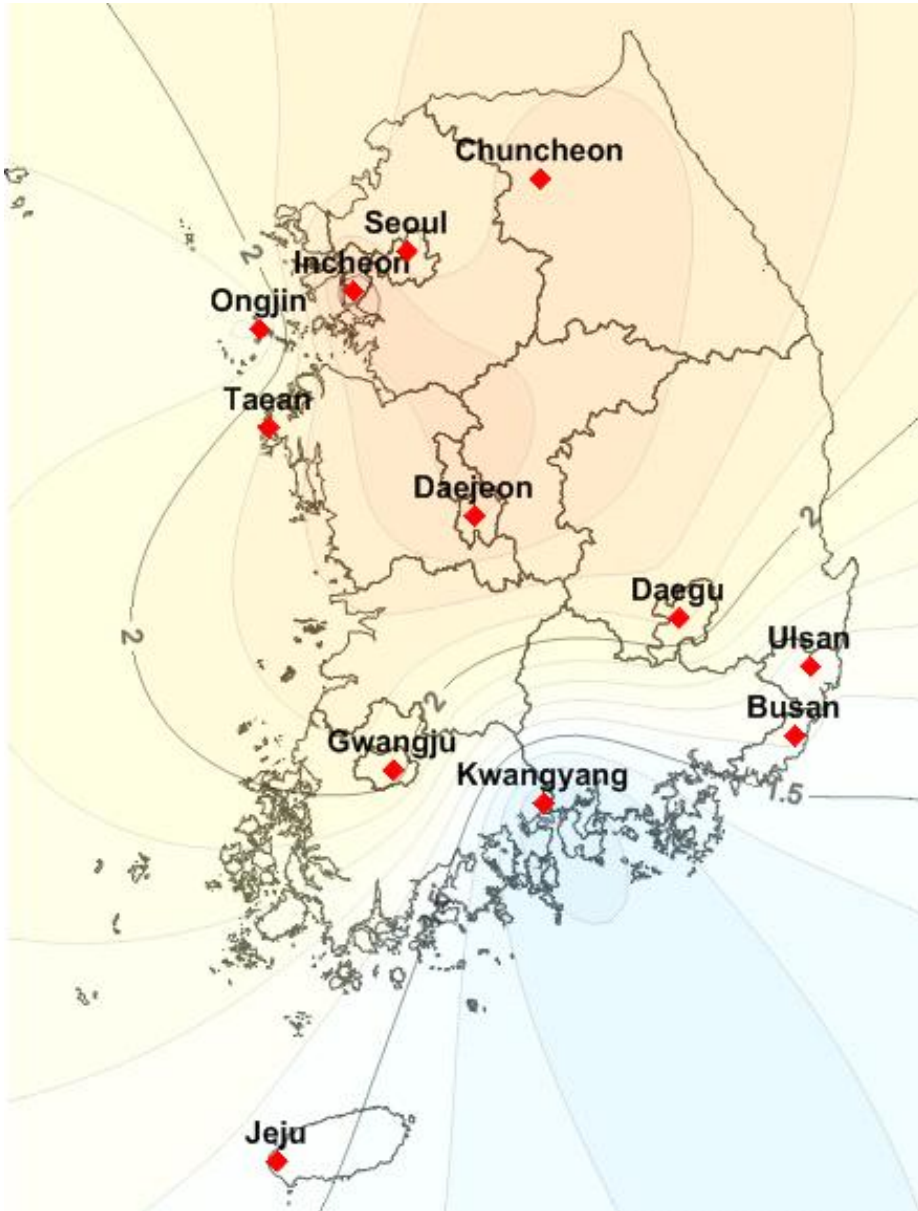


Fig. 4-3. Distribution of the annual average concentration of mercury in the atmosphere (2014-2016).

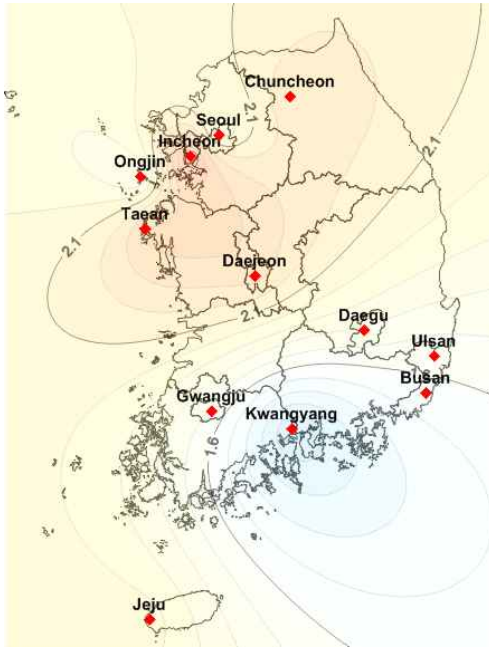
## 2. 수은 농도분포의 계절별 특성

2014년부터 2016년까지 최근 3년간 12개 측정지점의 계절별 평균농도의 분포를 그림 4-4에 농도분포도로 표현하였다. 대부분의 측정지점에서 계절별로 비교적 큰 차이를 보였으며, 계절별 변동 특성은 위치에 따라 다소 차이가 있었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 대체로 봄과 가을철에 북서부 지역의 농도가 높아지고 남동부 지역의 농도가 상대적으로 낮아지는 경향이 관찰되며, 겨울철 중부권 지역의 농도가 상대적으로 타 지역에 비해 높은 것으로 분석되었다.

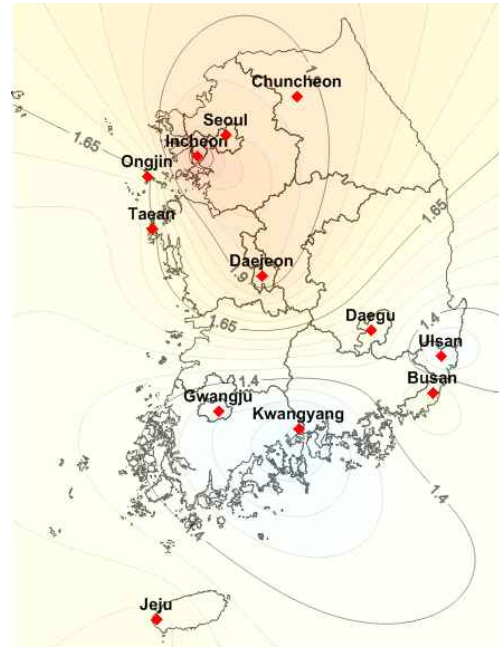
계절별 농도 변화 양상을 그림 4-5, 4-6에 측정지점별로 나타내었다. 대부분의 지역에서 겨울, 가을과 같은 온도가 낮은 계절에 높은 농도를 보였으며, 여름철에 가장 농도 수준이 낮았다. 부산, 대구, 광주, 대전, 춘천, 웅진 지점은 겨울철과 가을철에 농도가 크게 증가하였다가 여름철에는 낮은 농도를 보였다. 또한 인천, 울산, 태안 지점은 겨울철과 봄철에 높고 여름철에는 농도가 낮았다. 반면, 다른 지역들이 대체로 cold season에 높고 warm season에 낮은 패턴을 보이는데 반해 광양과 제주 지역의 경우 여름철과 같은 warm season에 높고 cold season에 낮은 독특한 패턴을 보였다. 서울 지역에서도 2014년과 2016년의 경우에는 여름철의 농도가 겨울철보다 높은 모습을 보였다.

서울과 충남 서산, 대전 지역의 바람장미도를 그림 4-7, 4-8, 4-9에 나타내었다. 서산과 대전 지역에서 여름철에 남풍 계열의 바람이 우세하고, 겨울철에 북서풍이 우세한 것에 반해, 서울 지역의 경우 여름철과 겨울철 모두 서풍 계열이 주풍향임을 확인할 수 있었다. 우리나라 주요 수은배출원은 대부분 서울의 남쪽 지역에 위치하고 있어 여름철에 서울에서 고농도 수은이 관찰되는 현상은 중국과 서해상 등 서쪽으로부터 유입되어오는 수은화합물의 영향이 상당 부분을 차지하였을 것으로 추정된다.

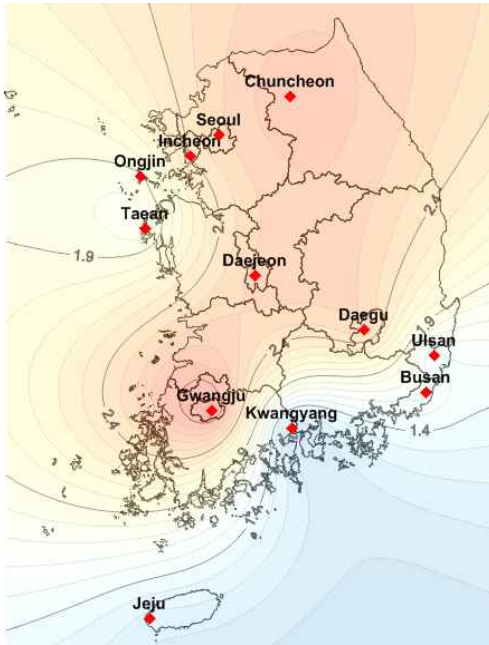




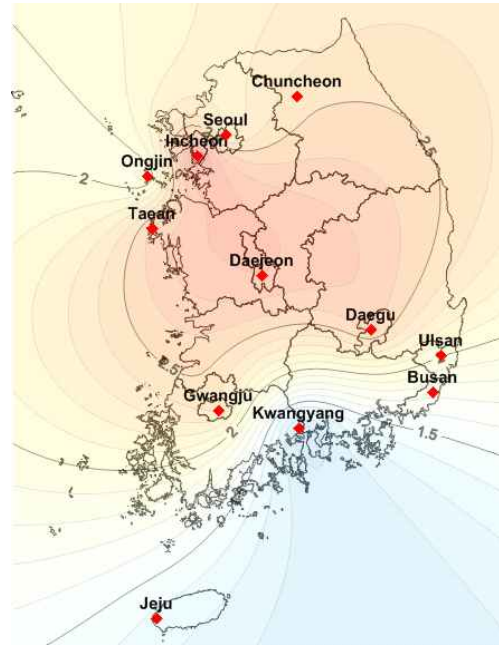
(a) Spring



(b) Summer



(c) Fall



(d) Winter

Fig. 4-4. Distribution of the seasonal average concentration of mercury in the atmosphere (2014 - 2016).

Table 4-2. Seasonal distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations (2014 - 2016).

 ( unit: ng/m<sup>3</sup> )

	Seoul	Incheon	Busan	Daegu	Gwangju	Daejeon	Ulsan	Chuncheon	Taejeon	Kwangyang	Ongjin	Jeju
Spring	1.911± 1.57	2.740± 1.21	1.574± 1.47	1.789± 1.26	1.682± 0.53	2.348± 1.08	1.630± 0.92	2.292± 0.87	2.420± 1.72	1.088± 0.62	1.761± 0.9	2.051± 0.85
Summer	1.993± 1.05	2.250± 1.55	1.521± 0.96	1.524± 1.81	1.304± 0.66	1.975± 0.72	1.262± 0.83	1.922± 0.98	1.628± 0.68	1.180± 0.66	1.617± 0.86	1.570± 0.91
Fall	2.577± 1.24	2.416± 1.46	1.641± 1.05	2.605± 2.03	3.137± 3.13	2.638± 1.01	1.473± 1.16	2.788± 1.09	1.728± 0.72	0.931± 0.5	1.875± 0.8	1.153± 0.86
Winter	2.240± 0.95	3.135± 1.47	1.729± 1.13	2.636± 1.72	2.414± 0.79	2.800± 0.91	2.004± 0.83	2.461± 1.02	2.636± 1.35	1.008± 0.96	1.846± 0.77	1.371± 0.79
Average	2.175± 1.27	2.631± 1.47	1.625± 1.17	2.141± 1.79	2.071± 1.85	2.409± 0.99	1.610± 0.99	2.358± 1.03	2.104± 1.27	1.058± 0.72	1.773± 0.84	1.558± 0.92

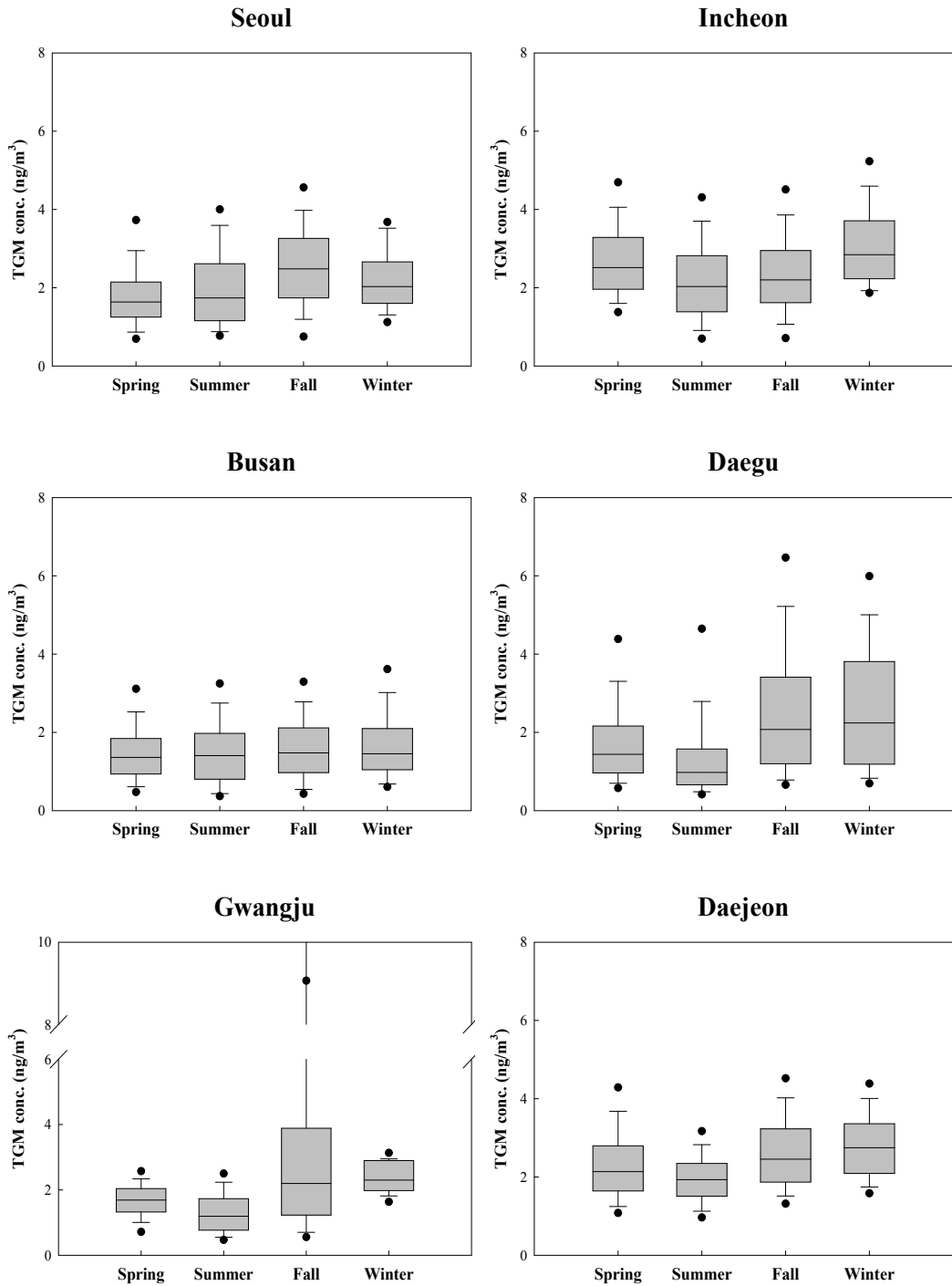


Fig. 4-5. Concentration of total gaseous mercury in each season at the monitoring stations (2014 - 2016) ( I ).

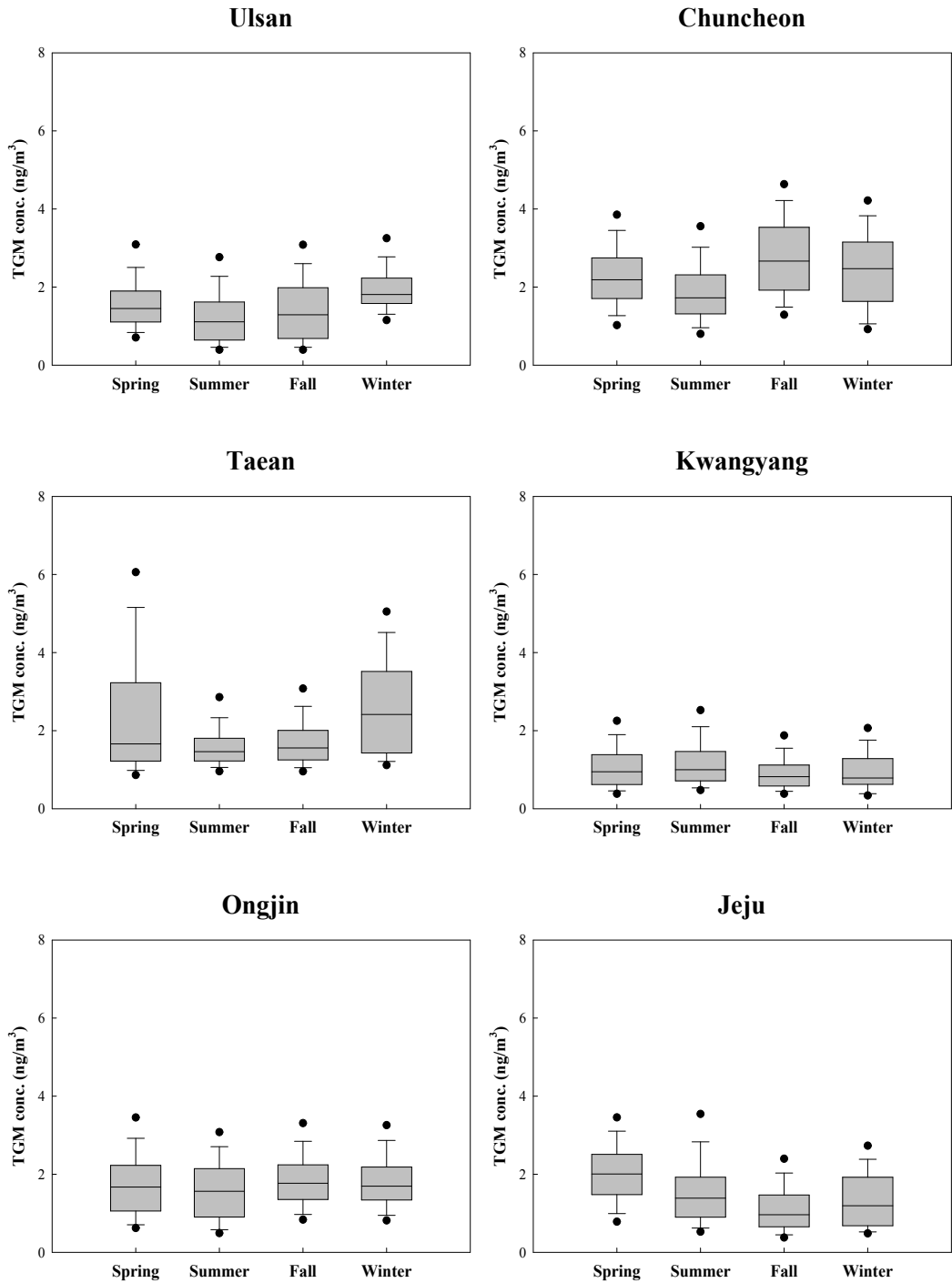
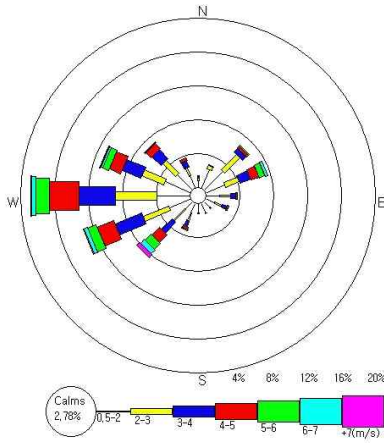


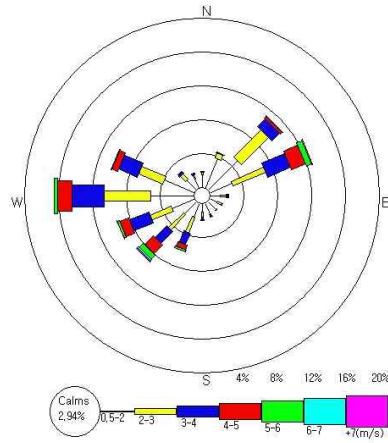
Fig. 4-6. Concentration of total gaseous mercury in each season at the monitoring points (2014 - 2016) (II).

서울\_봄  
2014년 03월 01일 1시 - 2016년 06월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



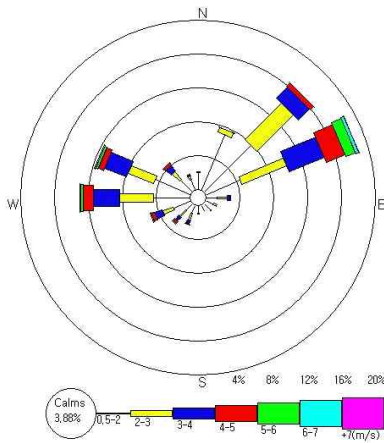
< Spring >

서울\_여름  
2014년 06월 01일 1시 - 2016년 08월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



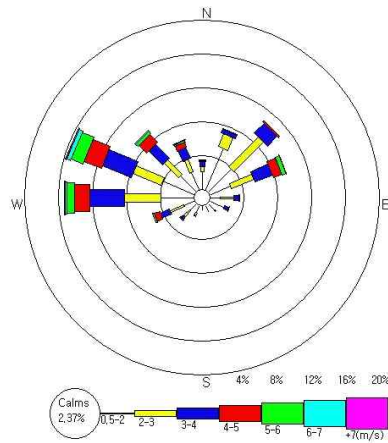
< Summer >

서울\_가을  
2014년 09월 01일 1시 - 2016년 11월 30일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Fall >

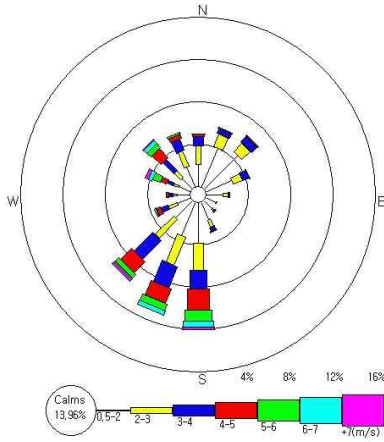
서울\_겨울  
2014년 01월 01일 1시 - 2016년 12월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Winter >

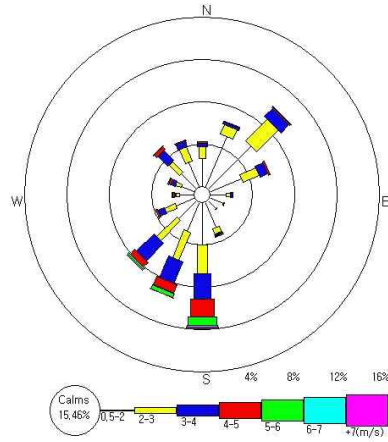
Fig. 4-7. Wind roses of four seasons in Seoul (2014 - 2016).

서산\_봄  
 2014년 03월 01일 1시 - 2016년 06월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



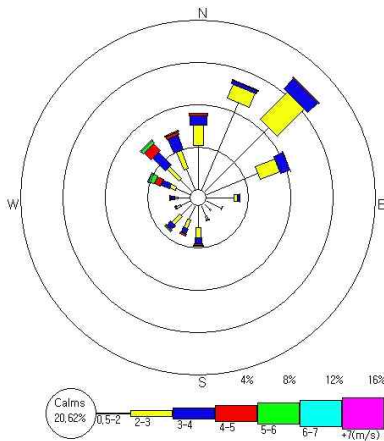
< Spring >

서산\_여름  
 2014년 06월 01일 1시 - 2016년 08월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



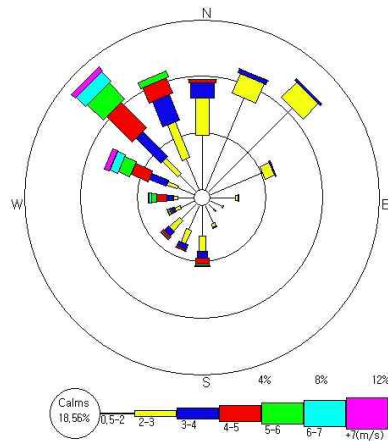
< Summer >

서산\_가을  
 2014년 09월 01일 1시 - 2016년 11월 30일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Fall >

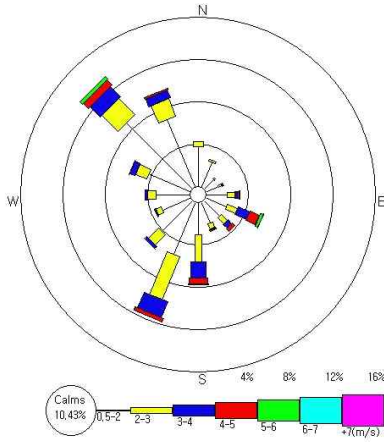
서산\_겨울  
 2014년 01월 01일 1시 - 2016년 12월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Winter >

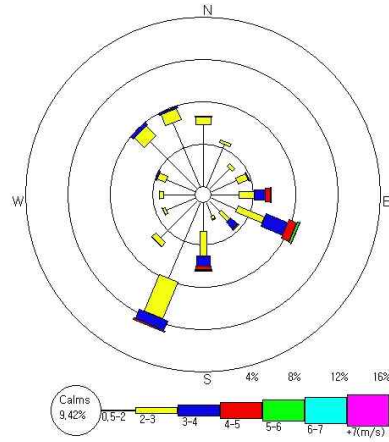
Fig. 4-8. Wind roses of four seasons in Seosan (2014 - 2016).

대전\_봄  
2014년 03월 01일 1시 - 2016년 06월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



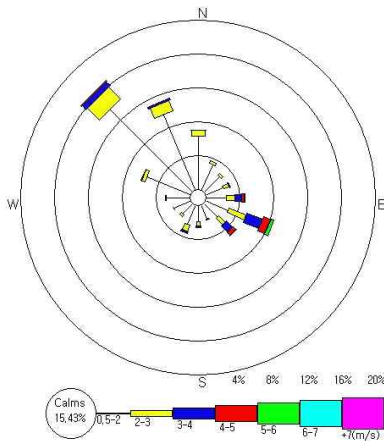
< Spring >

대전\_여름  
2014년 06월 01일 1시 - 2016년 08월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



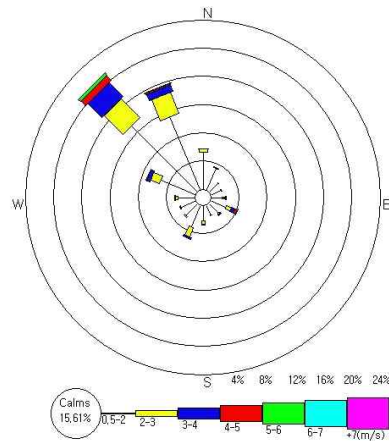
< Summer >

대전\_가을  
2014년 09월 01일 1시 - 2016년 11월 30일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Fall >

대전\_겨울  
2014년 01월 01일 1시 - 2016년 12월 31일 24시(시간대:1시 - 24시)



< Winter >

Fig. 4-9. Wind roses of four seasons in Daejeon (2014 - 2016).

## 제2절 확산모델을 이용한 수은의 배출기여도

### 1. 연구내용

배출원의 효과적인 제어와 합리적인 대기질 관리정책 수립을 위해서는 대기오염 물질에 대한 현상파악과 더불어 배출원 (emission source)과 수용원 (receptor)의 관계 파악이 중요하다. 따라서 이와 같은 문제로 인해 많은 연구자들이 수용원에서 측정된 자료를 이용하여 배출원의 위치 및 기여도를 파악하고자 연구 중이다.

대기 중 수은의 거동 등을 파악하기 위해서는 다양한 모델이 이용 가능하다. 각 모델은 기본 접근 방법의 차이에 따라 가우시안 확산 모델, PUFF 모델, 오일러리안 격자 모델 등으로 구분할 수 있으며, 동일한 방법으로 접근하더라도 이용되는 물리화학적 계산 과정에 차이가 있다. 결국 이런 차이로 인해 어떤 모델을 활용하느냐에 따라 대기 중 수은화합물의 모델링 농도결과가 달라지게 된다.

본 연구에서는 서해안에 위치한 연구대상 3개 시설에서의 배출특성 연구를 통해 계산된 배출량 자료와 우리나라 기상청의 기상자료를 바탕으로 CALPUFF 모델을 구동하고, 그 결과로부터 얻어진 수용원에서의 예상 농도와 수용원의 연간 측정자료를 비교하여 3개 배출원이 수용원의 수은 농도에 어느 정도 기여하였는지 확인하고자 하였다.

### 2. CALPUFF 모델의 구동

모델링 대상 지역의 지형자료는 모델 기상장과 오염물질의 확산을 분석하는데 영향을 준다. 본 연구의 모델대상지역은 전국을 대상으로 하여 표 4-3과 같이 도메인을 구성하였으며, 환경부의 토지피복도를 이용하여 생성하였다 (그림 4-10).

CALPUFF의 기상입력자료는 CALMET을 사용하여 생성할 수 있으며, CALMET은 SMERGE 및 READ62 등 전처리 프로그램과 본 모델로 구성되어 있다. SMERGE는 CD144 파일을 입력파일로 Surface 파일을 생성하며, READ62는 TD6201을 입력파일



로 Upper data를 생성한다. 지표기상자료와 상층기상자료, GEO 데이터를 이용하여 CALMET 모델을 운영하며, 그 결과 CALPUFF 모델의 입력자료로 활용되는 CALMET data를 생성하게 된다. 이와 같은 과정을 그림 4-11에 도식화하였다.

Table 4-3. Configuration of CALLPUFF model domain.

Items	Input
Center point of Domain	126° E, 38° N
Map projection	Lambert conformal conic
Standard latitude	30° , 60°
Grid spacing	9km
Domain size	61×71
X-orgen	-148,500m
Y-orgen	-567,000m

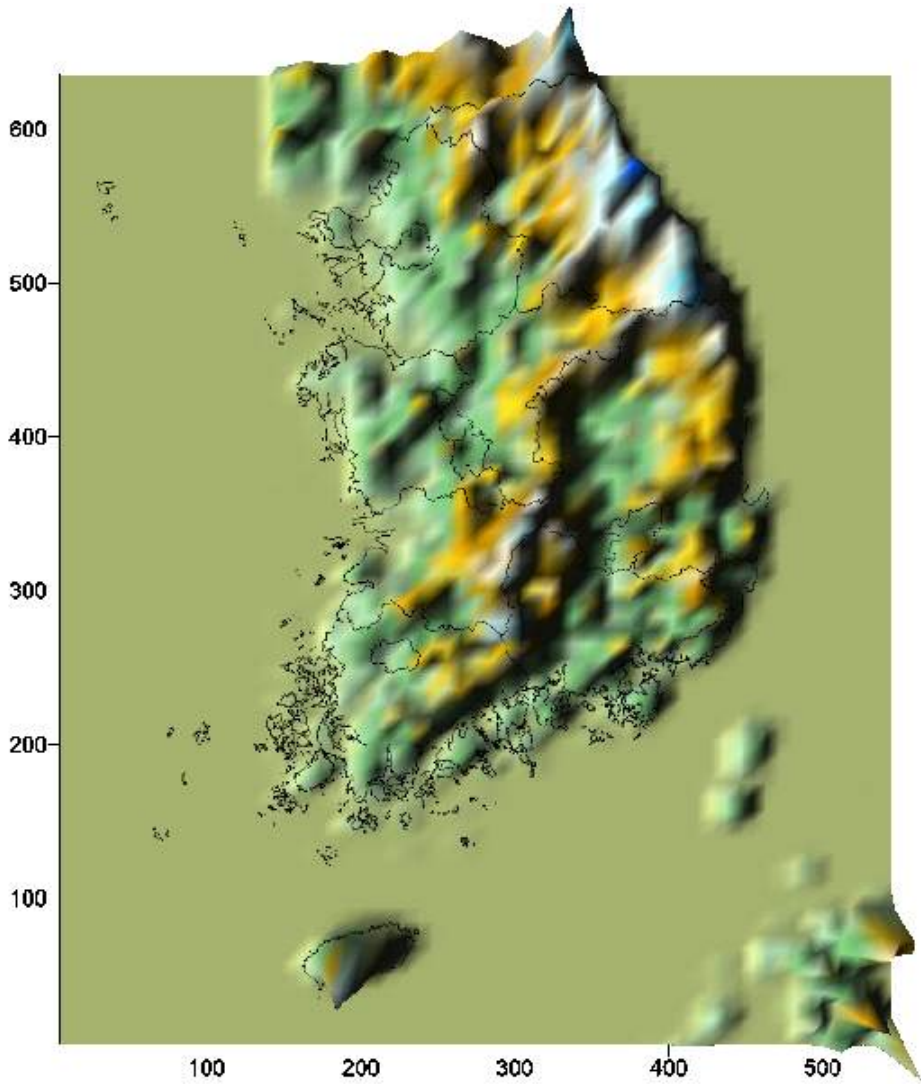


Fig. 4-10. 3-D topographic map of the study area.

모델 대상 영역의 기상 현황을 모델에 투영하기 위하여 전국의 94개 기상관측소의 지표 관측자료를 적용하였으며, 고공 기상관측자료는 백령도, 속초, 오산, 광주, 포항, 흑산도 자료를 적용하여 CALMET 모델을 운영하였다.

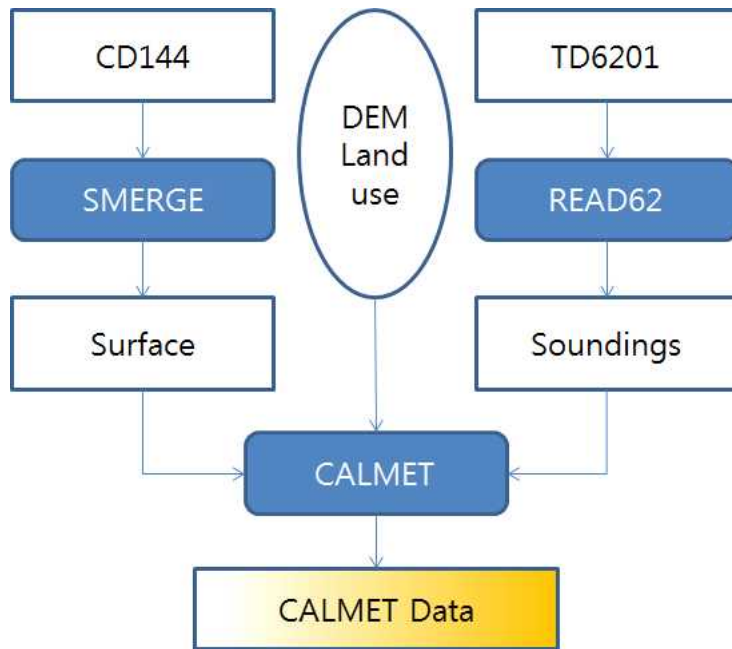


Fig. 4-11. Meteorological data generation process of CALPUFF model.

### 3. 결과 및 고찰

대기오염물질로써의 수은에 대한 이해를 위해서는 정확한 배출량 입력자료의 마련뿐만 아니라 대기 중 거동 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 국내 주요 고정오염원으로 인한 환경대기 중 수은농도 기여도를 파악하기 위하여 확산모델을 활용하였다.

수은의 거동을 모사하는 대기확산모델에 있어 전체 배출량 중 70 % 가량을 차지 [26]하는 것으로 알려진 자연적 배출량과 재배출량에 대한 고려는 반드시 필요하다. 그러나 현재 이에 대한 국내 현황 자료는 전무한 수준이며 모델링을 위한 격자별 국내 배출량 자료 또한 마련되지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 모델링 대상 배출원을 CPP-1~3의 석탄화력발전시설로 한정하였으며, 세 곳 발전시설의 실측 배출계수로부터 산정된 배출량 자료를 이용하였다. 모델링 대상기간은 2014년 1월부터 12월까지 1년의 기간으로 설정하였으며, 이는 측정자료의 연도별 자료 획득을 고려하여 결정하였다. 본 연구에서 확산모델에 입력한 배출량 327 kg은 UNEP에서 2013년 발표한 우리나라 인위적 배출량 7.2 톤의 4.5 % 정도에 해당하며, UNEP 보고서에 근거하여 자연적 배출량 (전체의 10 %)과 재배출량 (전체의 60 %) 비율을 우리나라에서도 적용하여 계산하면, 모델에 입력한 배출량은 자연적 배출량 등을 포함한 전체 수은 배출량의 1.4 %에 해당한다.

석탄화력발전시설에서 배출된 배출가스가 수용원에 미치는 배출기여도를 산출하기 위해 우선 수용지점의 측정농도에서 배경농도를 제외하였다. 앞서 2장의 표 2-6에 정리한 바와 같이 북반구 지역에서 원소수은의 배경농도는 0.48~1.9 ng/m<sup>3</sup>의 범위에 있으며, 최근의 연구결과 등에서는 북반구의 원소수은 배경농도가 1.5~1.7 ng/m<sup>3</sup> 수준인 것으로 발표하였다[91]. 우리나라의 배경농도 또한 크게 다르지 않을 것으로 보이며, 본 연구에서는 12개 측정지점의 2014년~2016년 3년간의 평균 농도가 최저 1.1 ng/m<sup>3</sup>에서 최대 2.6 ng/m<sup>3</sup>인 점을 고려하여 대략적으로 우리나라의 배경농도를 1.1 ng/m<sup>3</sup>로 추정하여 기여도를 산출해 보았다.

CAPPUFF 모델을 활용하여 3개 석탄화력발전시설에서 배출된 수은화합물이 확산되어 이동되는 모습을 그림 4-12에 나타내었다. 이 결과는 2014년 1월 25일부터 27일까지의 모델링 결과이며, 높은 농도로 배출된 수은이 풍향에 따라 동쪽으로 이동하며 서서히 퍼져나가는 모습을 확인할 수 있다. 이와 같은 방식으로 1년의

기간에 걸쳐 모델링을 수행하였으며, 배출된 수은이 모델링 기간동안 수용지점에 축적된 결과값과 실제 수용원 지점에서 측정된 값을 비교하여 석탄화력발전시설의 대기 중 수은농도에 대한 기여도를 산정하였다.

연구대상시설별 기여 예측농도와 3개 시설 모두가 함께 기여하는 예측농도 결과를 그림 4-13에 나타내었다. 배출가스 중 수은으로 인한 각 측정지점의 연평균 농도에 대한 배출기여도는 최소 0.22 %에서 최대 3.16 % 였으며, 평균적으로 0.69 %의 기여도를 보였다. 이는 전체 배출량 중에서 3개 배출시설이 차지하는 1.4 %에 는 다소 못 미치는 결과로 기존의 배출 목록에 포함되어 있지 않은 숨겨진 배출원의 존재 또는 장거리 이동 등에 의한 외부 유입을 고려할 수 있을 것이다.

확산모델을 이용한 배출기여도 산정 결과 대부분의 수용원 지점에서 기여도 값이 평균 1 % 미만으로 매우 낮아 석탄화력발전시설만으로 대기 중 수은농도를 해석하고 거동을 파악하는 것은 무리가 있는 것으로 판단하였다. 따라서 국내 석탄화력발전시설 외에 인접 국가로부터의 장거리 이동, 해상으로부터의 유입 등 다른 외부적 요인에 대한 기여도를 파악하고자 수용모델을 구동하였다.

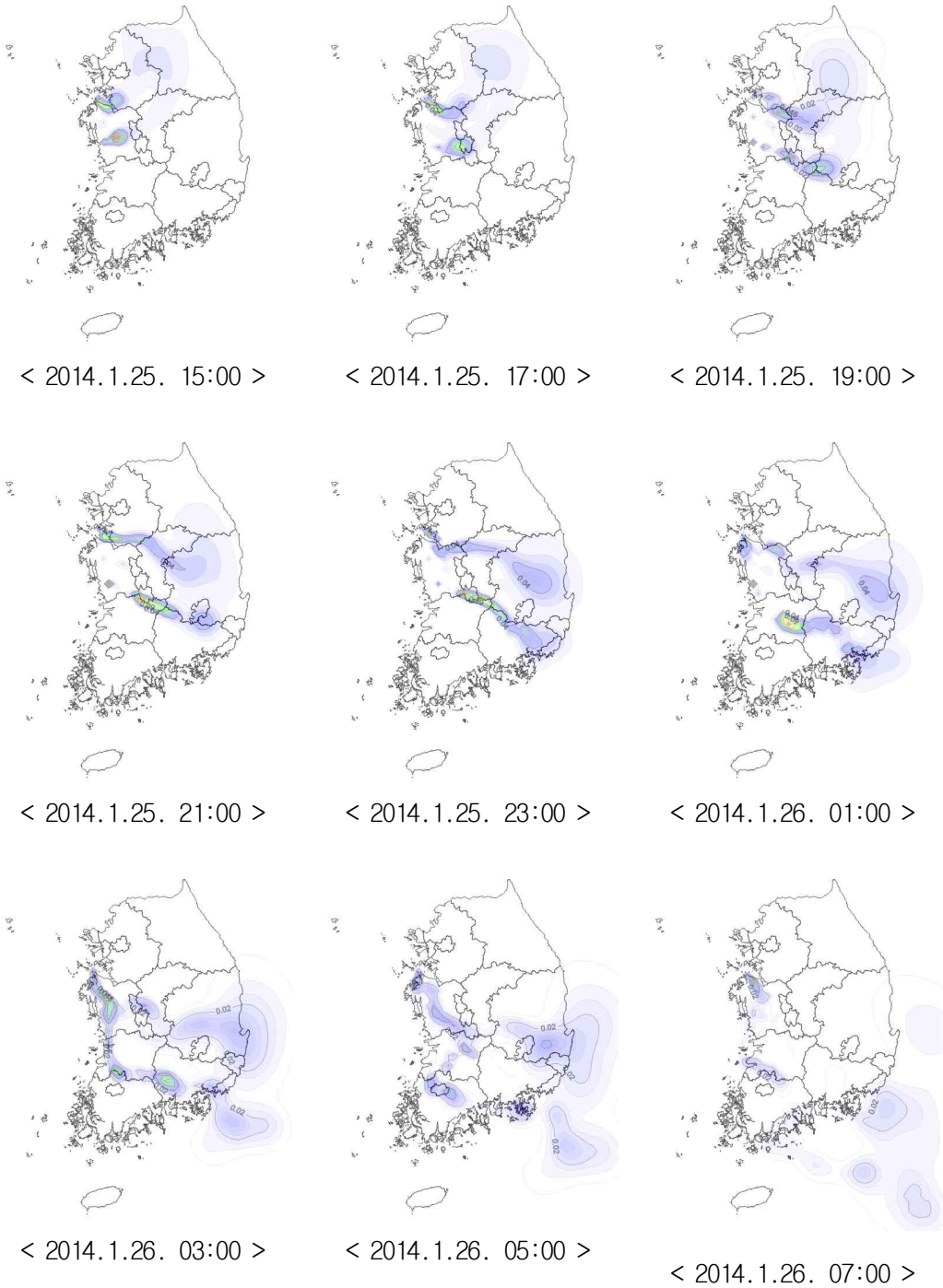


Fig. 4-12. Simulations using CALPUFF model for Jan.25-26 in 2014.

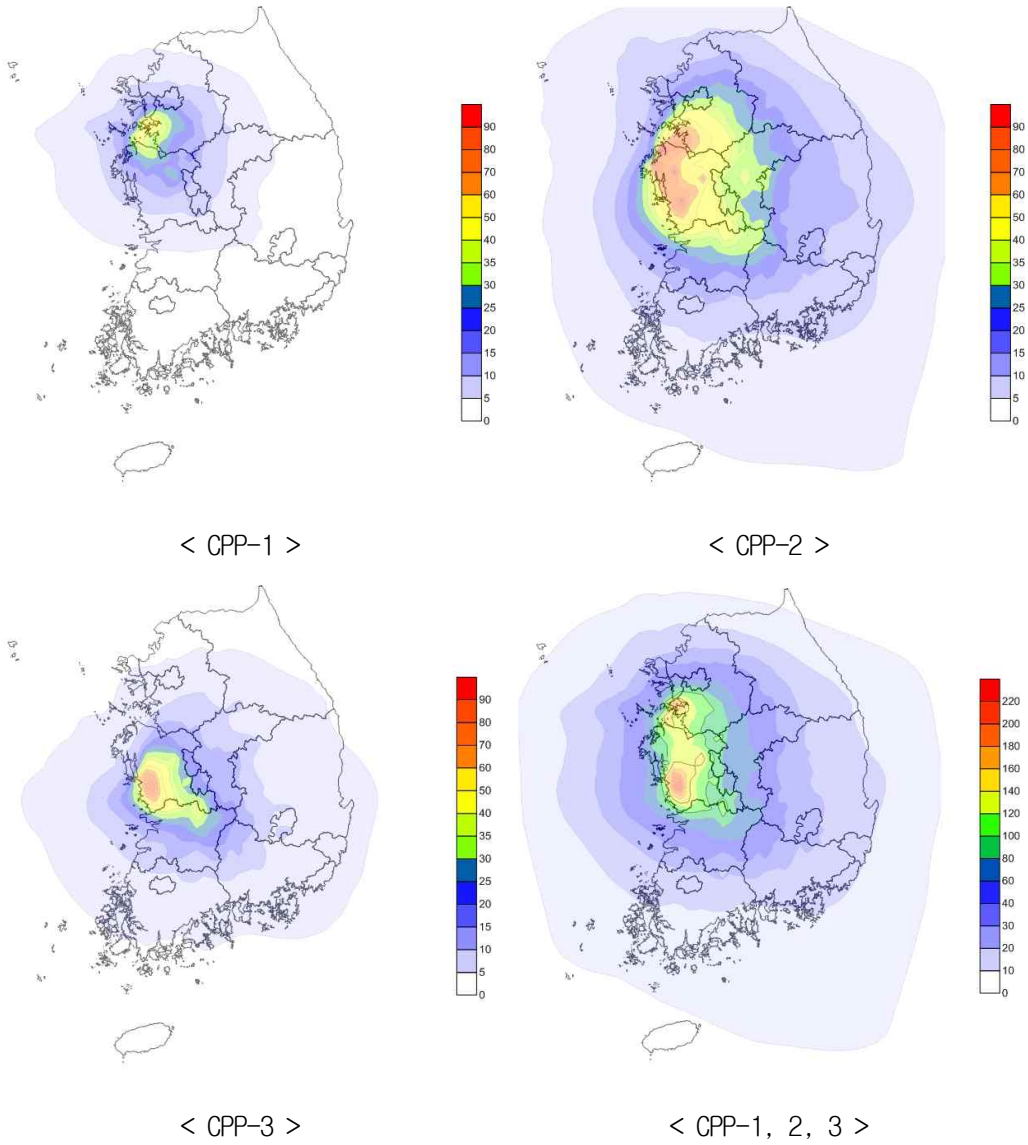


Fig. 4-13. Assessment of the emission contribution of power plants.

미국의 경우 석탄화력발전소에서 배출된 수은 중 50 % 가량이 480 km 이내에 노출된 것으로 추정하였다. 노출 정도는 발전소 인근에서 가장 컸으며, 대략 80 %의 반응성 수은이 대기를 통해 확산되어 발전소 인근 2,400 km 이내에 침적된 것으로 연구되었다[40]. 우리나라의 서쪽에는 세계 최대의 배출원인 중국이 있으며 편서풍을 통해 많은 오염물질이 유입되고 있다. 중국의 연소시설로부터 배출된 산화수은은 반응성이 커서 이동 중 서해에 침적되는 양 또한 상당할 것으로 추정할 수 있다.

UNEP에 보고된 배출량 추정값은 대기로 직접 배출되는 수은의 측정에 기반하고 있으며, 이후 증발해서 대기로 유입되는 폐기물에 포함된 수은과 토양과 물에 배출된 수은은 고려되지 않아 상당부분 과소평가되었을 수 있다. 또한, 배출원과 연관되어 있으나 측정하지 않았거나 또는 측정하지 못한 수은의 배출량도 고려되지 않았다. 따라서 배출되는 실제 수은의 양은 배출원으로부터 배출된다고 보고된 양에 비해 훨씬 클 가능성이 존재한다. 배출원에 의해 소비된 수은의 대부분은 결국 환경으로 유입되며, 지구의 대기를 통해 순환한다. 인위적 수은배출에 대한 자료를 이해하기 위해서는 UNEP 등의 보고서 자료가 제시하는 것보다 더 많은 기여가 있다고 판단하는 것이 타당할 것으로 생각된다. 게다가 보고된 자료는 대부분 정부 자료이며 많은 국가에서 수은의 대기 배출과 환경 배출에 대한 자료를 수집하는 방식을 취하므로 다소 비판적인 검토가 필요할 것이다.

석탄화력발전시설과 같은 우리나라의 고정오염원 이외에 이와 같이 배출량의 추산이 어려운 많은 기여원들이 우리나라의 대기 중 수은 농도에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.



## 제3절 수용모델을 이용한 수은의 거동 분석

### 1. 연구내용

편서풍대에 위치한 우리나라 서쪽의 중국 동해안에는 세계에서 가장 큰 대기오염물질 배출원들이 분포하고 있어[92], 중국에서 발생한 유해대기오염물질이 우리나라 대기질에 심각한 영향을 미친다[93]. 특히, 동중국에서 직접적으로 발생한 일차 오염물질뿐만 아니라 aging 현상에 의한 이차오염 물질까지도 우리나라로 유입될 가능성을 무시할 수 없다.

최근 발표된 안정동위원소를 이용한 중금속 오염물질의 장거리이동 추적 연구에 따르면 중국의 석탄연소에 의한 안정동위원소 분포특성 분석 결과 중국과 가장 인접한 서해의 백령도에서 겨울철에 석탄연소에 기인한 C,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  등의 동위원소가 관찰되고, 중국의 난방 기간 (10월 15일 ~ 2월 28일)과 비난방 기간간의 동위원소값 차이에 상당한 유의성이 있다고 연구되었다. 또한 역계적 분석을 통해 백령도의  $\text{PM}_{2.5}$  동위원소 특성을 확인해 본 결과 비난방 기간에 중국으로부터 북동풍이 부는 날 석탄연소 기원의 안정동위원소 C와  $\text{NO}_3^-$  증가가 관찰되었다. 이는 중국으로부터의 장거리 이동 특성을 확인할 수 있는 결과이며, 우리나라의 대기 중 수은농도에도 장거리 이동에 의한 중국 배출원의 기여가 상당하리라 추정된다.

일반적으로 대기오염물질의 중, 장거리 이동에 따른 발생 지역을 유추하기 위해서, 가장 간단한 접근 방법으로 역계적 모델이 오래전부터 이용되었으며, 이후 장거리 이동 오염원에 대한 통계적 유의성을 높이기 위해, Potential Source Contribution Function (PSCF) 모델 등과 같은 수용 모델 (receptor model)이 사용되기 시작하였다.

배출원의 위치를 파악하기 위해서 수용모델을 적용할 수 있으며, Potential Source Contribution Function (PSCF), Residence Time Weighted Concentration (RTWC), FA (factor analysis), CMB(chemical mass balance) 모형 등이 활용 가능하다. 이 중 FA나 CMB 모델 등은 배출원 규명시 국지적인 기상자료를 토대로 바람장미 또는 오염장미 등을 이용하여 배출원을 추정하고 있어 장거리 이동되는 물질에 대한 기여도 분석이 어려우며, 대기오염물질의 확산에 중대한 영향을 미치는

기상자료의 일부만을 고려하기 때문에 배출원의 위치 정보를 파악하기에 적합하지 않다[94]. 그러나 PSCF 모델은 수용원에서 측정된 연구대상 오염물질의 농도자료와 역궤적 자료를 결합하여 배출원에 대한 위치 정보를 파악할 수 있는 혼합 모델(hybrid model)로 Ashbaugh 등에 의해 처음 개발되어[95], 그동안 여러 연구자들에 의해 배출원이 존재할 확률이 높은 지역을 파악하기 위한 목적으로 광범위하고 성공적으로 사용되어졌다[96-99]. 특히 PSCF 모형의 활용을 통해 배출원의 이동경로 및 영향배출원의 분포특성을 가시적으로 확인할 수 있으며, 배출원 목록에 대한 검증 및 배출원 목록 구축시 참고자료로도 활용 가능하다.

따라서, 본 연구에서는 총가스상 수은에 대한 수용원의 측정자료와 단일 역궤적 자료를 입력값으로 한 PSCF 모델을 이용하여 우리나라 환경대기 중 수은화합물에 대한 잠재적 오염원 위치를 파악하고자 하였다.

## 2. 모델의 매개 변수

PSCF 모델은 역계적 모델과 동일한 조건을 바탕으로 매개 변수를 설정하였다. 국가수은측정소가 위치한 12개 지점을 수용원으로 하여 모델을 구동하였으며, 그 위치는 제1절의 표 4-1에 소개한 바와 같다. 수용원에서 측정된 총가스상 수은의 경우 장거리 이동이 가능한 원소수은이 대부분을 차지하므로 이를 고려하여 초기 수은 높이를 700 m로 설정하여 중, 장거리 이동오염원을 찾을 수 있도록 하였으며, 인접한 배출원에서 발생하는 원소수은과 산화수은 등 국지적 배출원으로부터의 영향 파악을 위해 50 m에도 수은 높이를 설정하여 구동하였다[57-60]. 모델링 기간은 입력자료와 동일하게 2014년 1월 1일부터 2016년 12월 31일까지 3년의 기간을 대상으로 하였다. 또한, 기존 연구의 연직 분포 결과를 참고하여 수은화합물을 함유한 대부분의 공기체는 최대 3500 m 이하 높이에서 수용원에 영향을 끼쳤을 것으로 가정하여 모델의 한계 높이를 설정하였다. 즉, 모델이 3,500 m의 정상 높이 도달시 그 궤적의 거동은 종료시켰다. 한편, 지상에 도달하여 교차하는 경우 일부 연구에서는 이류가 표면을 따라 계속되도록 설정[100]하기도 하나, 이 경우 또한 궤적의 거동을 종료시켰다. PSCF 모델의 공간 범위는 경도 110° ~ 130°, 위도 30° ~ 45°, 공간격자는 0.2° × 0.2° 로 하여 계산하였다.

서로 다른 높이에서 시작하는 역궤적들은 각각 다른 거동을 보이게 되며 지나는 경로 또한 다르다. 본 연구에서는 장거리 이동에 의한 영향과 국지적 영향에 대해 더 많은 정보를 획득하고자 서로 다른 두 높이(50 m, 700 m)에서 시작하는 두 경우의 확률을 통합하여 식 4-6과 같이 TPSCF (Total PSCF)를 계산하였다[101].

$$P(TPSCF_{ij}) = \frac{P(m_{ij})_{50m} + P(m_{ij})_{700m}}{P(n_{ij})_{50m} + P(n_{ij})_{700m}} \times W \quad (4-6)$$

PSCF 모델의 기준값 (criteria)은 대상기간 동안 고농도 수은이 발생한 배출원 위치를 더욱 정확하게 추정하고 분석하기 위해 각 수용원에서의 평균 농도값 이상으로 설정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 가중치의 적용

모델링 대상 기간동안 (2014년 1월~2016년 12월) 측정된 총가스상 수은자료에 대해서 12개 측정지점 각각에 대해 단일 역궤적을 이용한 PSCF를 적용하였다. 모델링 결과 고농도가 나타난 시간대의 역궤적이 많이 지나가는 격자의 경우에는 1에 가까운 PSCF 결과값을 가지게 되며, 이것은 그 격자에 수용원에 큰 영향을 미치는 배출원 또는 오염원이 존재할 가능성이 크다는 것을 의미한다. 그러나 격자 내 endpoint 공간 분포가 매우 적은 경우에는 모델값의 신뢰도에 문제가 될 수 있다. PSCF 모델은 각 역궤적의 모든 endpoint 마다 균등하게 가중치를 적용하므로 단일 모니터링 사이트에 적용시켰을 때는 오염원의 풍하지역과 풍상지역이 동시에 오염원으로 파악되는 끌림 현상 (trailing effect)이 일어날 수 있다[102]. 이러한 끌림 현상을 최소한으로 하고 적은 endpoint만이 존재하는 격자  $ij$ 가 가지는 불확실도 (uncertainty)를 감소시키기 위해 식 4-7과 같이 임의의 가중치  $W(n_{ij})$ 를 계산하여 구한 후 PSCF 모델에 적용시켰다. 즉, 모델링 범위내의 모든 격자내의 endpoint 수의 평균값(식 4-7의 경우 10)의 세배인 경우를 최대값으로 하여 가중치 0.17에서 1.00의 값을 동배분하여  $W(n_{ij})$ 를 가중하였다. PSCF 모델의 구동에 적용된 가중치 값은 모델 개발자와 선행 연구자들의 실행 결과와 시행 착오 등을 통해 얻어진 경험치로써 본 연구에서도 동일한 가중치를 적용하여 모델을 구동하였다[103, 104].

$$W(n_{ij}) = \left\{ \begin{array}{ll} 1.00 & 30 < n_{ij} \\ 0.70 & 20 < n_{ij} \leq 30 \\ 0.42 & 10 < n_{ij} \leq 20 \\ 0.17 & n_{ij} \leq 10 \end{array} \right\} \quad (4-7)$$

## 나. 측정지점별 모델링 결과

대도시지역과 연구대상 발전시설들이 위치한 서해안의 석탄화력발전시설 밀집지역, 그리고 내륙의 중앙지역에 미치는 오염영향권역 파악을 위해 서울, 태안, 대전 지역을 대상으로 역계적 클러스터 분석과 함께 PSCF 모델을 구동하였다. 모델링 기간 중 수용원에서의 수은 농도를 분석해 보면, 내륙 중심부에 위치한 대전 지역의 연평균 농도가 가장 높았으며 배경지역으로 분류되는 태안 지역의 연평균 농도와 도시지역인 서울 지역이 비슷한 수준이었다. 서울, 대전, 태안의 2014년부터 2016년 동안의 총가스상 수은 평균농도는 대전이  $2.41 \text{ ng/m}^3$ , 서울이  $2.18 \text{ ng/m}^3$ , 그리고 태안이  $2.10 \text{ ng/m}^3$  이었다.

계절별 수은 농도분포 경향은 지역에 따라 다소 차이가 있었다. 태안과 대전 지역에서는 cold season인 겨울철에 농도가 높고 warm season인 여름철에 농도가 낮아지는 반면, 서울 지역은 그와 달리 2014년과 2016년에 여름철의 농도가 겨울철보다 높은 경향을 보였다. 각 측정지점에서의 농도 차이 원인과 계절별 주요 오염영향권역을 파악하기 위한 수용모델 결과는 다음과 같다.

### (1) 지역별 모델링 결과

그림 4-14에 보여지는 바와 같이 중국의 주요 수은배출원은 동부의 대규모 산업단지와 동북부의 대도시에 집중되어 있어 이 지역을 거쳐 들어오는 기류에 고농도의 수은이 포함되어 있는 경우가 많은 것으로 알려져 있다. 그림 4-15에 중국의 주요 석탄화력발전소 위치와 국내로의 유입 예상 경로를 나타내었다. 북서풍 계열의 바람이 강한 경우 저기압의 상승기류를 타고 3~4 km 가량 상승한 대기오염물질은 바람을 타고 동쪽으로 이동하게 되며, 중국의 동부와 북부에 위치한 주요 공업지대 및 대도시 지역을 지나면서 다량의 수은을 포함한 대기오염물질을 함유하게 된다. 이와 같은 기류는 대개 발원지로부터 1~2일내 우리나라에 이르러 영향을 미치게 되며, 더러 남서풍의 영향으로 인해 만주나 북한 지역으로 이동한 기류도 일부가 우리나라에 영향을 끼친다. 또한 한반도의 동쪽에 고기압이 자리 잡았을 경우에는 공기 흐름의 정체로 서해상과 동해상, 혹은 우리나라 내륙에 장시간 체류하게 되어 오염도는 크게 증가한다.

2014년부터 2016년까지 3년 동안의 역계적 분석 결과 대전 지역의 경우 고농도 일에 서해상과 중국 동부, 북부의 산업단지 및 도시지역으로부터 유입되는 기류의 비율이 높았다. 같은 기간동안 서울 지역의 주요 기류는 서해상과 동해상, 중국 북부로부터 국내로 유입되는 기류이며, 태안 지역은 중국 동부와 북부로부터 국내로 들어오는 기류에서 고농도 사례가 발생하였다 (표 4-4). 태안 지역의 경우 중국 동북부지역으로부터 유입되는 기류 이외에도 우리나라 내륙을 거쳐 유입되는 기류가 29 % 가량을 차지하여 국내 배출원에 의한 영향도 상당 부분을 차지할 것으로 추정된다 (그림 4-16). 대체로 어느 지역에서나 고농도의 수은은 중국의 동북부로부터 기원하는 기류를 통해 국내로 들어오는 비중이 상당한 것으로 분석되었다.

PSCF 모델링 결과 서울과 태안은 중국 산둥반도의 대규모 배출원 지역과 북한을 포함한 중국 북부 지역, 그리고 국내 중부 지역이 주요 배출 영향권역으로 분석되었다. 반면, 대전 지역의 주요 고농도 수은 오염영향권역은 국내 배출지역보다는 중국 동북부와 북한 지역으로 분석되어 다소 다른 양상을 보였다 (그림 4-17).

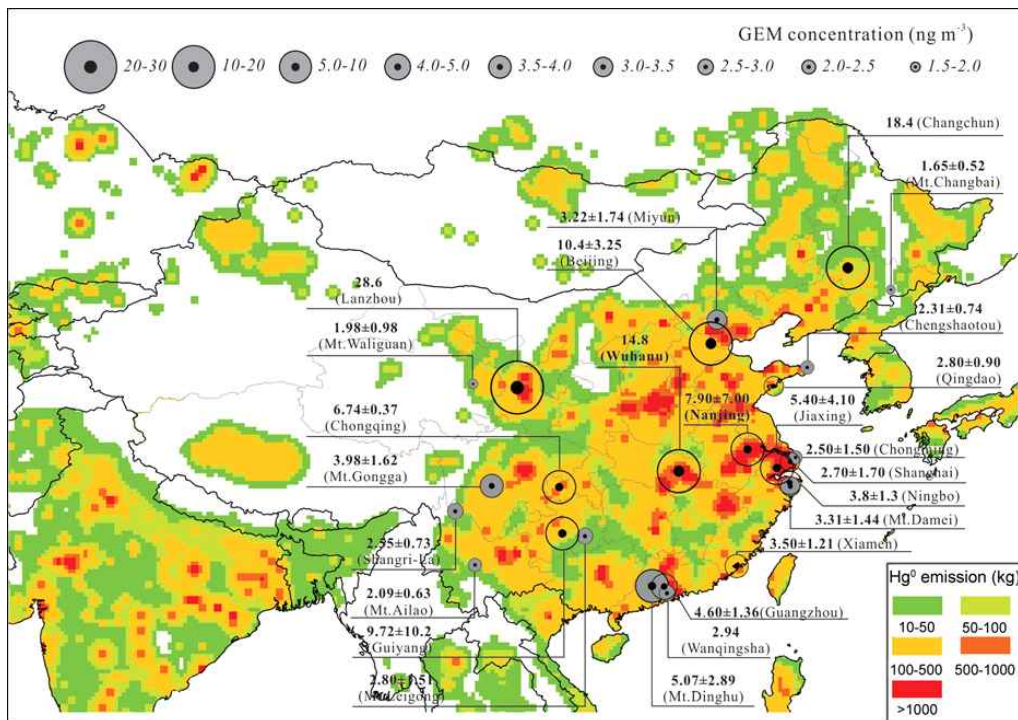


Fig. 4-14. GEM concentrations of polluted sites and background sites in China[25].

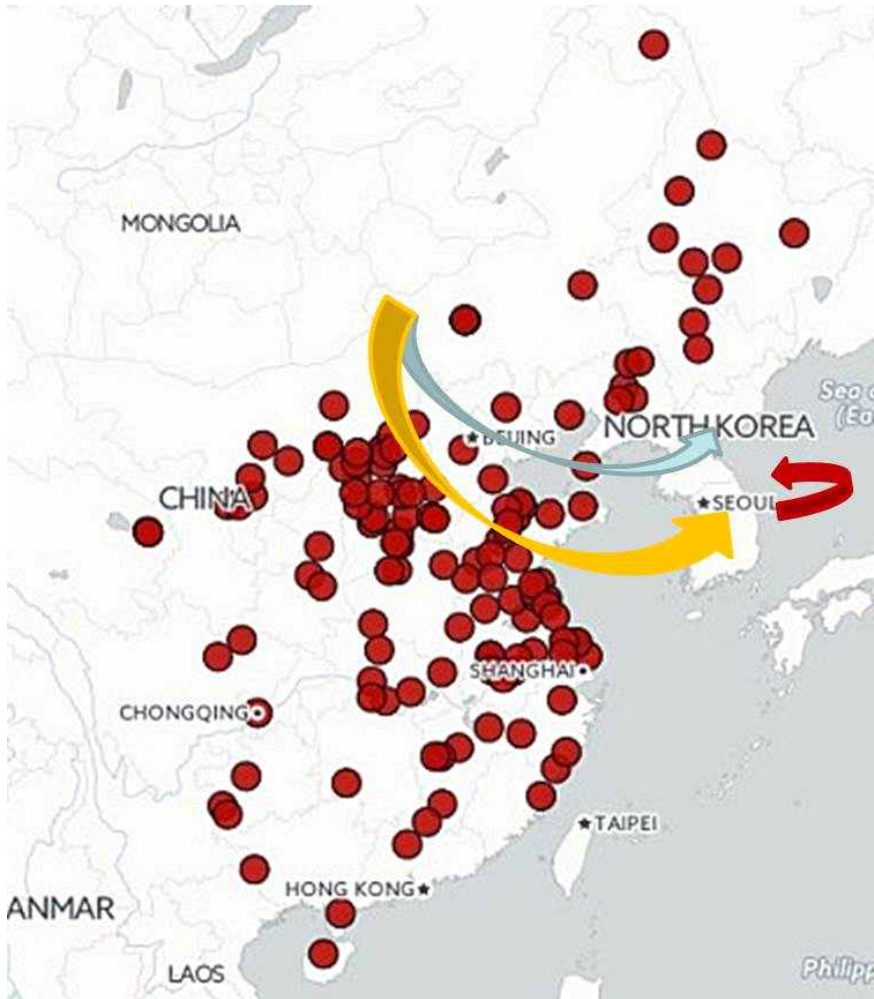
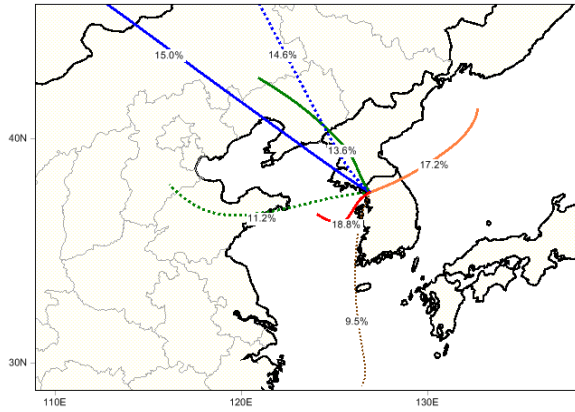
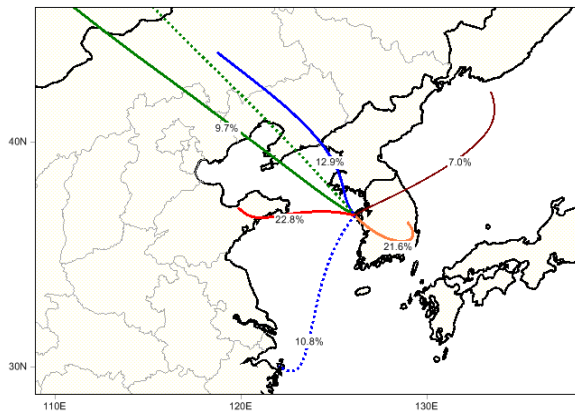


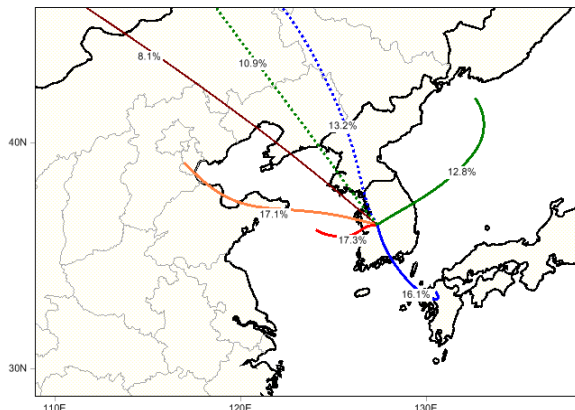
Fig. 4-15. Location of coal-fired power plants in China and main inflow route of mercury.



(a) Seoul monitoring site (2014-2016)



(b) Taean monitoring site (2014-2016)



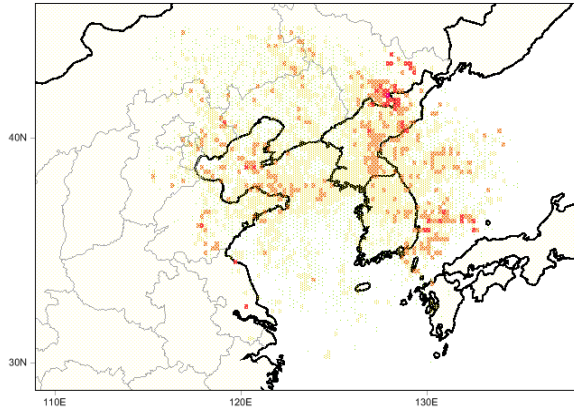
(c) Daejeon monitoring site (2014-2016)

Fig. 4-16. Cluster analysis result in 2014-2016.

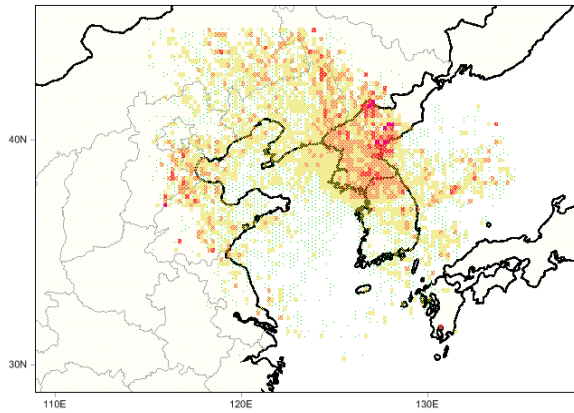


Table 4-4. Result of cluster analysis in 2014-2016.

Area	trajectory		
	color	number	mean value
Seoul	red	1,558	2.35
	orange	1,410	2.20
	green	1,102	2.41
Taeon	red	1,890	2.34
	blue	1,786	2.11
	brown_dotted	713	2.19
Daejeon	red	1,365	2.53
	orange	1,271	2.64
	blue_dotted	1,033	2.66

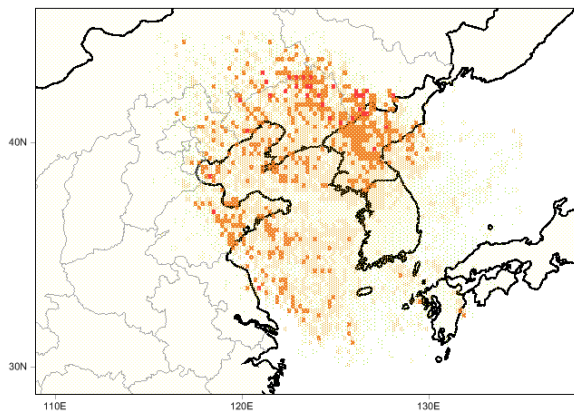
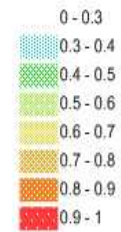


(a) Seoul monitoring site (2014-2016)



(b) Taean monitoring site (2014-2016)

Source probability



(c) Daejeon monitoring site (2014-2016)

Fig. 4-17. PSCF modeling result in 2014-2016.

## (2) 겨울철 모델링 결과

태안 지역은 우리나라의 서해안에 인접한 측정소로 내륙 안쪽으로 대형 석탄화력발전시설이 위치한 주요 측정지점이다. 장거리 이동에 의한 영향과 국지적 오염원에 의한 영향을 모두 받을 것으로 예상되었으며, 여름철에 비해 겨울철의 수은 농도가 60 % 이상 증가할 만큼 계절적 편차가 심하였다.

대전 지역은 우리나라 내륙의 중심부에 있는 도시지역으로 특별한 수은 배출원이 존재하지 않는 곳이다. 그럼에도 불구하고 대기 중 연평균 수은 농도는 모든 측정지점 중 가장 높은 것으로 조사되었다. 타 지역에 비해 모든 계절에 농도수준이 높았으며, 특히 겨울철의 농도는 여름철과 비교하여 40 % 이상 높은 수준이었다 (표 4-2). 이와 달리 서울 지역은 2014년부터 2016년까지 3년간의 측정자료 평균은 겨울철이 여름철에 비해 다소 높았으나, 2014년과 2016년의 경우에는 여름철의 평균이 각각  $2.451 \text{ ng/m}^3$ ,  $2.164 \text{ ng/m}^3$ 로 겨울철의 평균 농도  $2.279 \text{ ng/m}^3$ ,  $1.949 \text{ ng/m}^3$  보다 7.5~11 % 가량 높은 것으로 분석되었다.

클러스터 분석 결과 태안 지역의 겨울철 주요 기류는 북쪽으로부터 유입되는 기류임에 반해 고농도의 수은을 포함한 기류는 주로 중국의 동부지역과 동부지역을 거쳐 서해 인근에서 정체하였다 유입되는 기류로 분석되었다. 대전 지역에서 겨울철 고농도 수은이 측정된 시간대의 역궤적은 겨울철 주요 기류인 중국 북부지역으로부터 요동반도와 북한을 거쳐 유입되는 기류로 파악되었다. 주요 기류에서 고농도 수은이 관측됨으로 타 지역에 비해 더 높은 계절 평균이 얻어진 것으로 사료된다 (표 4-5, 그림 4-18).

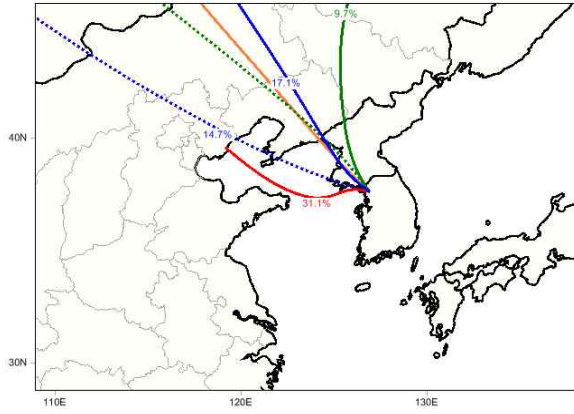
PSCF 모델 모사결과 서울 지역은 주로 국지적 영향이 컸던 반면, 태안과 대전의 경우 국지적 영향과 더불어 장거리 이동에 의한 영향도 상당한 수준이었던 것으로 보인다. 중국으로부터 유입된 고농도 기류가 서서히 이동하며 국지적 오염원과 중첩 효과를 보인 것으로 생각되며, 이와 같은 까닭에 서울 지역의 겨울철 농도가 다른 두 지역과 비교하여 다소 낮았던 것으로 판단된다 (그림 4-19).

대체로 우리나라 대부분의 지역에서 추운 계절의 농도가 따뜻한 계절에 비해 높았으며, 전산모사 결과 이는 중국의 대규모 배출원에 의한 장거리 이동 영향이 크게 작용하였을 것으로 생각된다. 중국의 경우 10월 15일부터 2월 28일까지를 난방기간으로 두고 있으며, 난방기간과 비난방기간 사이에 대기오염물질의 농도 차이

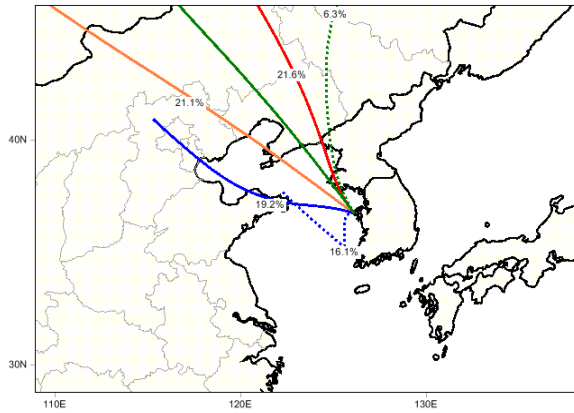
에는 상당한 유의성이 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 확인한 겨울철 수은의 고농도 현상 또한 이를 반증하는 것으로 보인다. 또한 석탄화력발전시설 등 국내 주요 배출원의 겨울철 석탄사용량 증가로 인한 영향도 기여한 바가 있었을 것으로 추정된다.

Table 4-5. Result of cluster analysis in winter season, 2014-2016.

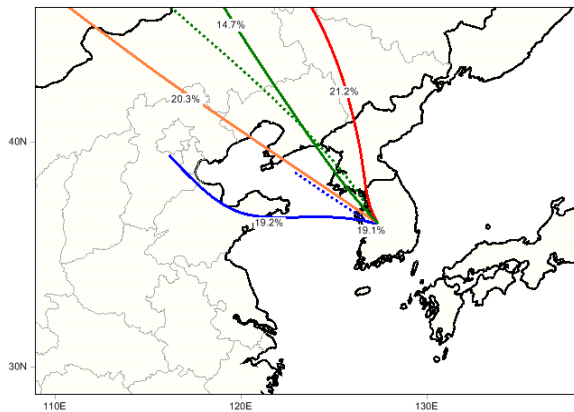
Area	trajectory		
	color	number	mean value
Seoul	red	564	2.41
	orange	158	2.13
Taeon	blue	393	3.21
	blue_dotted	330	3.08
Daejeon	red	317	2.97
	orange	318	3.33



(a) Seoul monitoring site (winter, 2014-2016)

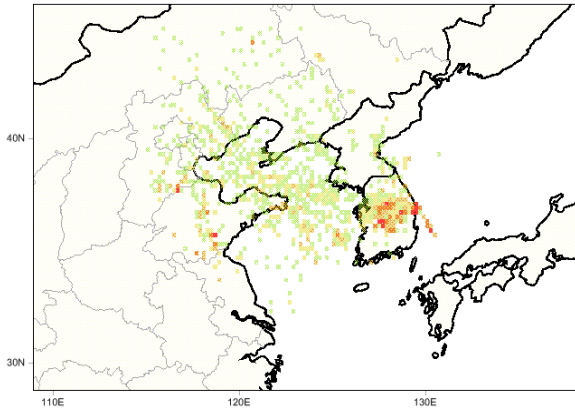


(b) Taean monitoring site (winter, 2014-2016)

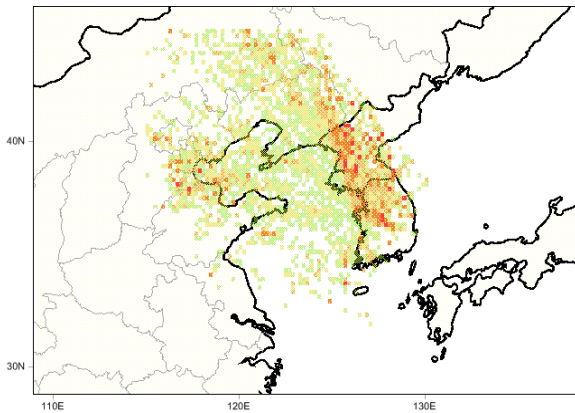


(c) Daejeon monitoring site (winter, 2014-2016)

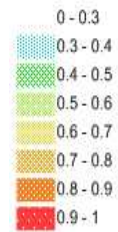
Fig. 4-18. Cluster analysis result in winter.



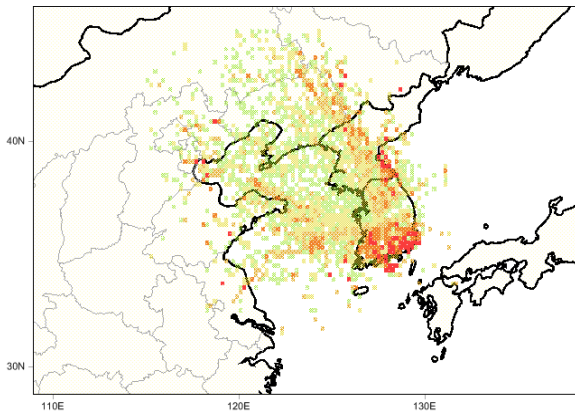
(a) Seoul monitoring site (winter, 2014-2016)



Source probability



(b) Taean monitoring site (winter, 2014-2016)



(c) Daejeon monitoring site (winter, 2014-2016)

Fig. 4-19. PSCF modeling result in winter.

### (3) 여름철 모델링 결과

수도권 의 서울 지역은 태안, 대전 지역과는 전혀 다른 계절적 양상을 보였다. 2015년을 제외하면 추운 계절에 농도가 낮았으며 오히려 더운 계절에 높은 농도를 보였다. 서울 지역의 여름철 주요 기류는 요동과 산동반도 인근의 서해와 동해로부터 내륙을 거쳐 유입되는 서풍과 동풍 계열의 기류였다 (그림 4-20). 고농도 기류 또한 주요 기류와 동일하였으며, 주요 기류로부터 관찰되는 수은의 농도는 다른 지역에 비해 크게 높았다 (표 4-6). 주요 오염영향권역은 중국 동부 인근지역과 북한을 포함한 동해상으로 분석되었다 (그림 4-21). 즉, 서울 지역은 여름철 동해와 서해 등 해상 지역을 포함하여 국내 배출원 지역, 그리고 중국 산동 반도 등 다양한 배출원의 영향을 받는 것으로 분석되었다.

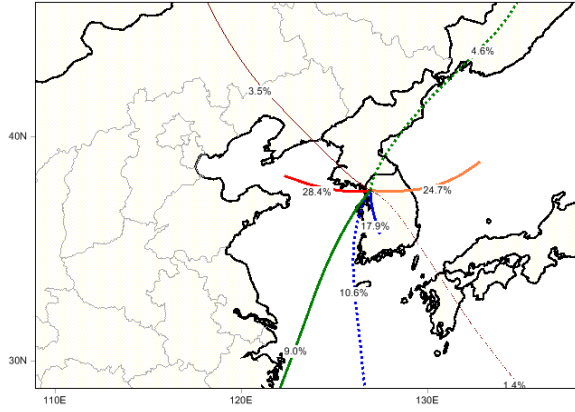
태안 지역의 여름철 평균농도는  $1.628 \text{ ng/m}^3$  로 세 지역 중 가장 낮은 수준이었다. 전체적으로 고르게 여러 방향으로부터 기류가 유입되었으나, 수은의 농도에 영향을 미친 기류는 서해와 중국 북부지역, 그리고 남쪽으로부터 유입되는 기류였다. 주요 오염영향권역은 뚜렷이 나타나지 않았으나 주로 동해상과 북한 일부지역에 분포하는 것으로 분석되었다. 대전 지역의 주요 영향기류는 서해상과 남해로부터 유입되는 기류였다. 그러나 모든 기류들의 기여 정도에 큰 차이가 없었으며, 주요 오염영향권역은 태안 지역과는 달리 중국 동부지역과 서해상인 것으로 분석되었다. 여름철에는 중국 동부지역 및 동, 남해 등 해상으로부터의 유입에 의한 영향이 컸던 것으로 분석되었다. 여기서 한가지 주목할 만한 결과는 우리나라 서해상과 남해상, 또는 동해상 등이 여름철 수은의 주요 배출지역으로 식별되었다는 것이다. 이는 해수에 용해되어 있는 2가 수은이 태양빛과 3가 철이온에 의하여 금속수은으로 환원된 뒤 금속수은의 높은 헨리상수 ( $\text{atm/M}$ )로 인해 대기로 배출되는 과정을 나타내는 것일 수도 있으며 [105-107], 오염된 대기가 해상에 정체된 후 국내에 유입된 것으로 추정할 수도 있을 것이다.

그림 4-22에 서울, 태안, 대전지역의 여름철과 겨울철 오염장미도를 나타내었다. 앞서 기술한 바와 같이 대전과 태안 지역에서는 겨울철에 고농도의 수은이 북풍 계열의 바람과 함께 수용원 지점에 도달하는 반면, 여름철에는 농도 수준이 낮고 남풍 계열의 바람이 우세하였다. 서울은 이와 달리 여름철에 북서쪽으로부터 높은 농도의 수은이 유입되며, 겨울철과 농도 수준에 있어서도 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다.

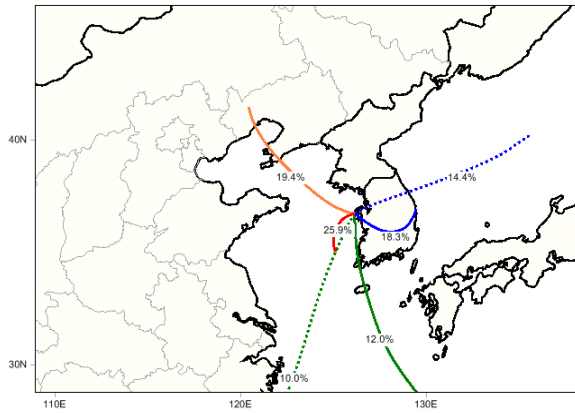
Table 4-6. Result of cluster analysis in summer season, 2014-2016.

Area	trajectory		
	color	number	mean value
Seoul	red	276	3.02
	orange	257	3.10
	blue	182	3.09
Taeon	red	234	2.48
	orange	188	2.33
	blue	79	2.42
Daejeon	red	306	2.64
	blue	162	2.53
	green	88	2.66

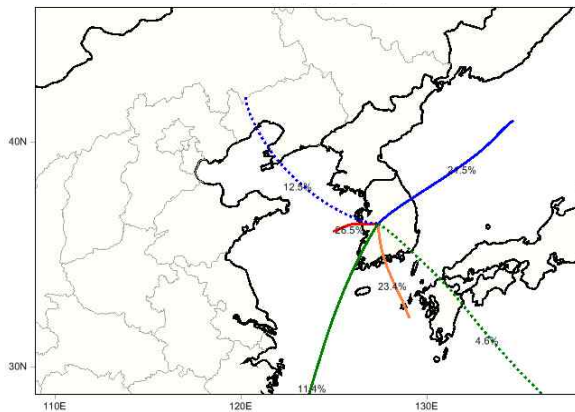




(a) Seoul monitoring site (summer, 2014-2016)

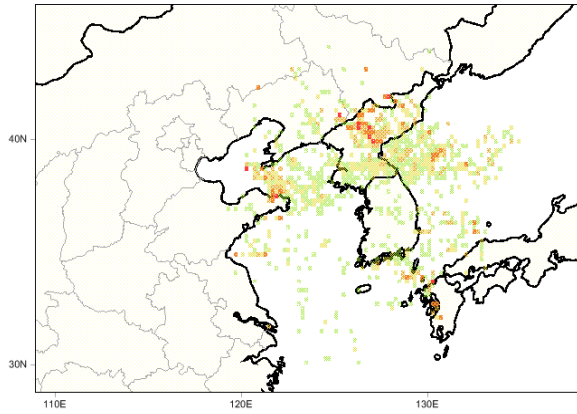


(b) Taean monitoring site (summer, 2014-2016)

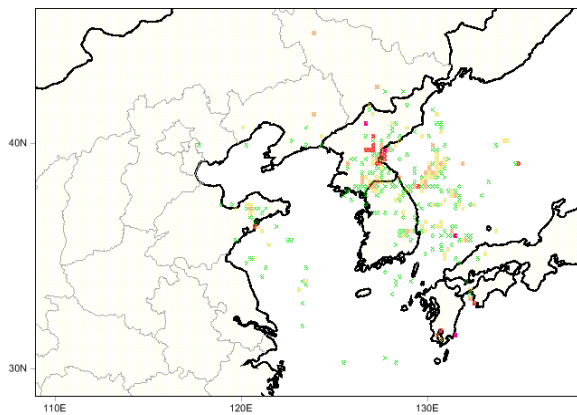


(c) Daejeon monitoring site (summer, 2014-2016)

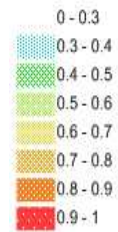
Fig. 4-20. Cluster analysis result in summer season.



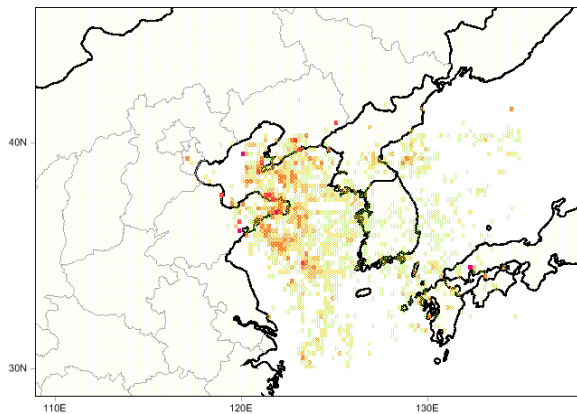
(a) Seoul monitoring site (summer, 2014-2016)



Source  
probability



(b) Taean monitoring site (summer, 2014-2016)



(c) Daejeon monitoring site (summer, 2014-2016)

Fig. 4-21. PSCF modeling result in summer season.

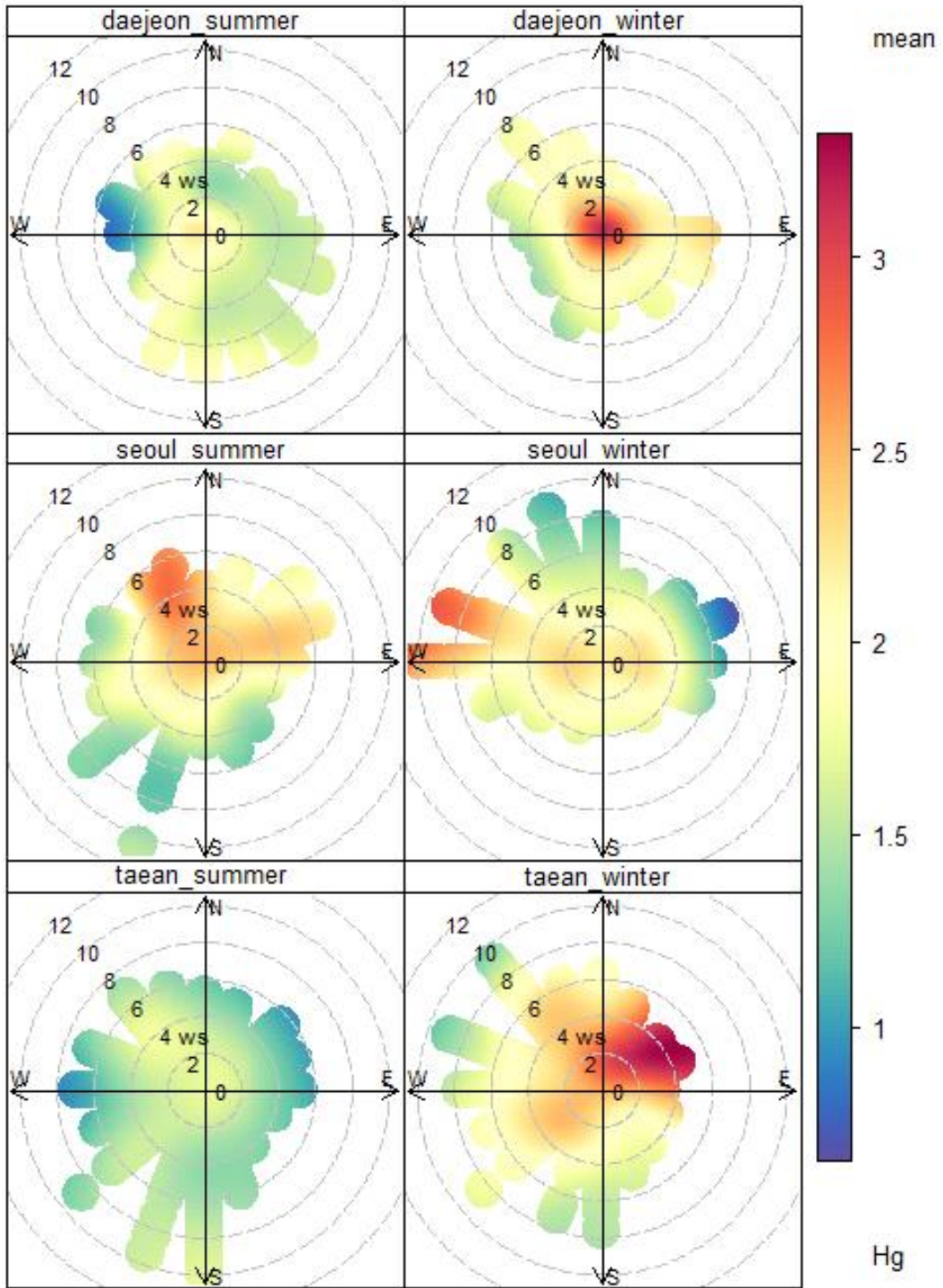


Fig. 4-22. Pollution roses in summer and winter seasons, 2014-2016.

## 다. 고농도 사례 분석

미세먼지 및 황사 등에 포함된 미량 유해대기오염물질의 실시간 측정 및 종합적 분석을 위해 현재 국립환경과학원에서는 전국 6개 권역(백령도, 수도권, 호남권, 중부권, 제주도, 영남권)에 대기오염집중측정소를 운영 중에 있다. 백령도와 제주도 측정소는 국가 배경지역 대기오염 상태를 파악하고 중국 등 외부로부터 유입되는 장거리이동 오염물질의 국내 영향 파악을 위해 운영 중이며, 수도권과 중부권 측정소는 도심지역에 위치하여 대도시 대기오염물질의 특징을 반영하며 국지적 배출 영향 및 장거리 오염물질 영향을 동시에 파악하기에 적절한 지점이다.

본 연구에서는 권역별 대기오염집중측정소에서 측정된 미세먼지 측정결과를 바탕으로 고농도 미세먼지 (PM-10 농도  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  초과)가 발생한 날을 확인하였다. 그 중 PM-10 농도가  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하여 48시간 이상 관측되는 경우를 고농도 에피소드 사례로 분류하여 그 기간 중 수은의 농도 변화와 유입되는 기류의 특성, 주요 배출권역에 대한 분석을 실시하였다 (황사 사례는 제외). 고농도 사례에 대한 분석은 2014년부터 2016년까지의 기간을 대상으로 하였으며, 각 연도별로 구분하여 정리하였다.

### (1) 2014년 고농도 사례 분석

2014년 대기오염집중측정소에서 관측된 PM-10 고농도 사례는 총 5회 (1/15~18, 2/20~3/2, 3/15~17, 7/13~16, 12/28~31) 발생하였으며, 주요 사례에 대하여 그 특성을 분석하였다.

#### 1) 2014년 1월 고농도 사례

1월 15일 23시부터 18일 11시까지 관측된 첫 번째 고농도 사례의 경우, 백령도에서 시작된 미세먼지 고농도 현상이 제주도 측정소를 제외한 내륙의 대기오염집중측정소 4개소에서 순차적으로 관측되었다. 중국 동북부 지역을 거쳐 온 기류가 백령도를 지나 수도권으로 지속적으로 유입되는 모습을 보였으며, 미세먼지 중 중금속과 이온 성분 분석 결과 연소 배출원과 관련된  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , EC가 큰 폭으로 증

가하였다. 또한, 대표적인 장거리 이동 오염물질인 황산염과 토양기원의 Ca, Pb의 농도 역시 5~10배 가량 크게 증가하는 모습을 보였다 (표 4-7). 이 기간의 고농도 사례는 중국 동북부에 위치한 저기압으로 인해 대기오염물질이 상층으로 이동하였고, 이후 편서풍을 타고 느린 속도로 한반도에 지속적으로 유입되면서 대기오염물질의 농도가 증가한 것으로 추정된다.

서울 지역의 경우 고농도 사례 기간동안의 총가스상 수는 농도가 2.137 ng/m<sup>3</sup>으로 고농도 사례 발생일을 제외한 월평균값 1.707 ng/m<sup>3</sup> 보다 25 % 가량 높았으며, 중국의 요동 반도 인근의 동북부 공업지역으로부터 유입되는 기류가 전체 기류의 80 % 정도를 차지하였다. 우리나라의 중부와 남부지역에 위치한 대전, 부산 지점의 농도 또한 고농도 사례 기간을 제외한 월평균 농도값과 비교하여 각각 31.6 %, 29.6 % 가량 증가하였으며, 중국 동북부 지역으로부터 유입되는 기류가 각각 80 % 이상으로 분석되었다.

이 기간 동안 전국의 수은 농도는 표 4-8에 나타난 바와 같이 광주와 대구를 제외한 10개 측정지점에서 4.2 ~ 41.7 % 가량 증가하였다. 역궤적 분석결과 대부분의 기류는 중국의 동북부 지역으로부터 기원하였으며, 이 기간 동안 중국으로부터 수은화합물이 장거리 이동되어 유입된 것으로 분석되었다 (그림 4-23, 4-24). PSCF 모델 모사 결과에 따른 오염영향권역 또한 유사한 결과를 보였다.

Table 4-7. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Baekryung station (2014.1.15.~ 1.18).

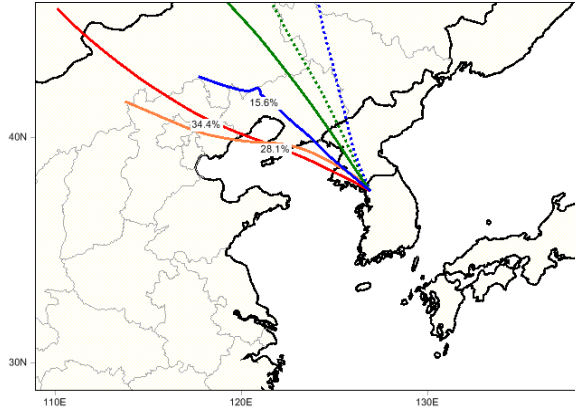
구 분	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	EC (μg/m <sup>3</sup> )	Ca(ng/m <sup>3</sup> )	Pb(ng/m <sup>3</sup> )
고농도 사례시	25.64	22.00	14.99	5.8	696.5	202.4
정상시	2.69	1.02	1.17	0.8	68.8	37.6
사례/비사례	9.5	21.6	12.8	7.4	10.1	5.4

※ 정상시 기간은 고농도 사례 발생 하루 전 12시간 평균을 의미.

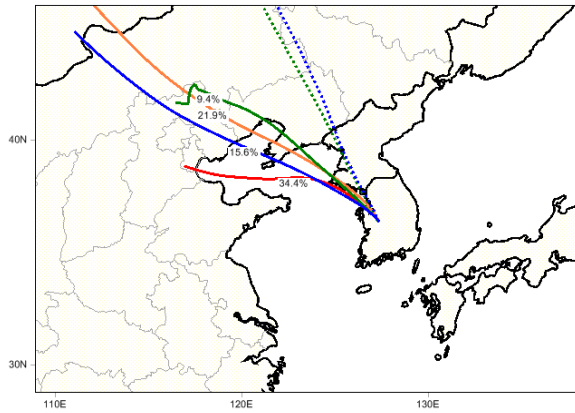
Table 4-8. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2014.1.15.~ 1.18). (unit : ng/m<sup>3</sup>)

구분	Seoul	Incheon	Ongjin	Chuncheon
사례기간 농도	2.137	5.116	1.309	3.275
월평균 농도	1.707	3.659	0.924	2.762
구분	Taeon	Daejeon	Daegu	Ulsan
사례기간 농도	3.496	3.528	2.647	2.328
월평균 농도	3.027	2.680	3.023	2.234
구분	Gwangju	Kwangyang	Busan	Jeju
사례기간 농도	2.301	1.766	2.535	2.215
월평균 농도	2.359	1.558	1.956	1.890

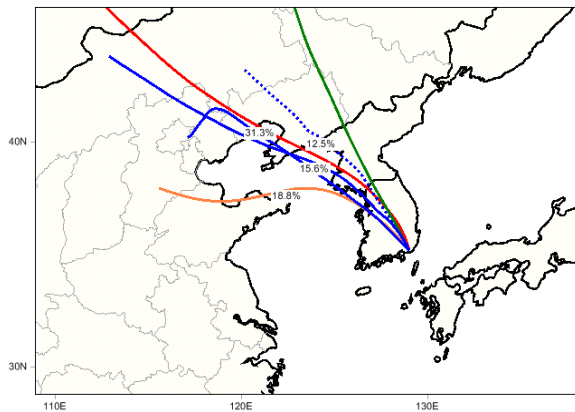
※ 월평균 농도는 사례기간 동안의 측정농도 제외.



(a) Seoul monitoring site

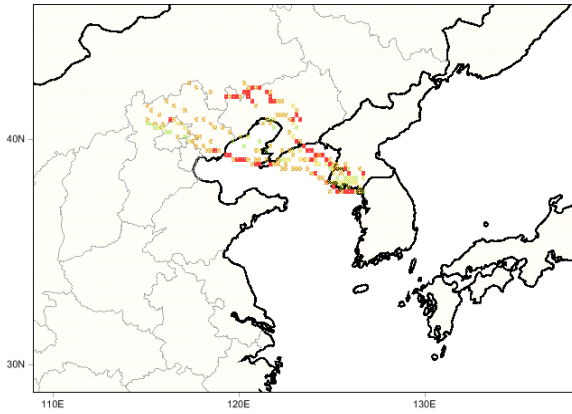


(b) Daejeon monitoring site

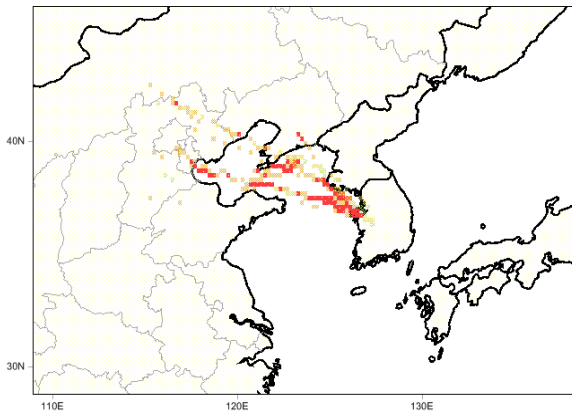


(c) Busan monitoring site

Fig. 4-23. Cluster analysis result in high concentration episode case (Jan. 15-18. 2014).

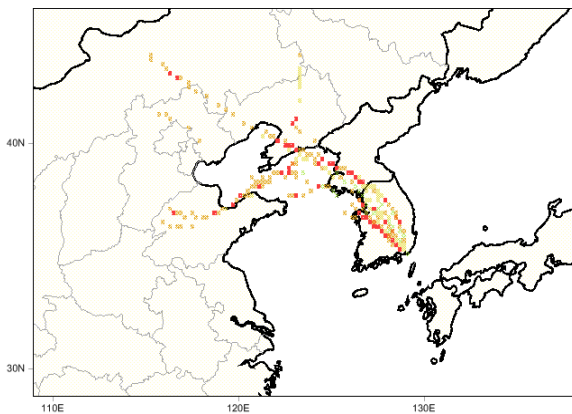
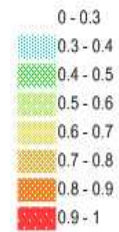


(a) Seoul monitoring site



(b) Daejeon monitoring site

Source probability



(c) Busan monitoring site

Fig. 4-24. PSCF modeling result in high concentration episode case (Jan. 15-18, 2014).



2) 2014년 2월 고농도 사례

2월 20일 14시부터 3월 2일 10시까지 관측된 두 번째 고농도 사례의 경우, 20일 백령도에서 시작된 미세먼지 고농도 현상이 21일 수도권과 중부권, 22일 호남권, 24일과 27일 영남권과 제주권 등 전국에 걸쳐 관측되었다. 2월 20일 PM-2.5를 포함한 대기오염 고농도 사례가 지속중이던 중국의 북경과 허베이성 지역을 통과한 기단이 서풍을 따라 우리나라의 수도권 서부로 유입되었으며, 이후 수도권을 거쳐 중부와 호남권 및 제주도에 영향을 미친 것으로 분석되었다. 대기오염집중측정소에서 포집한 미세먼지 중 중금속과 이온 성분 분석 결과 연소 배출원과 관련된  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , EC가 3~8배 가량 증가하였으며, 대표적인 장거리 이동 오염물질인 황산염과 토양기원의 Ca의 농도 역시 5.6배 가량 증가하는 모습을 보였다 (표 4-9).

Table 4-9. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Seoul station (2014.2.20.~ 3.2).

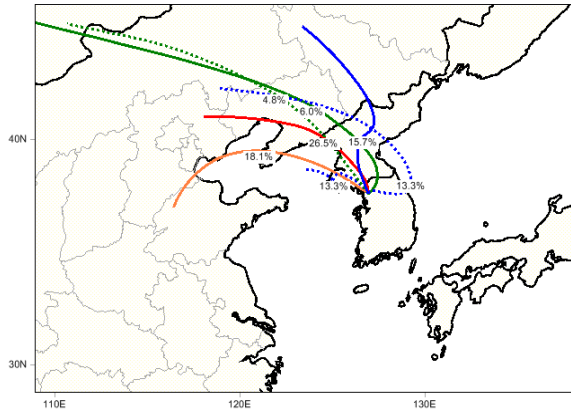
구 분	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{K}^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ca( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
고농도 사례시	29.64	29.44	0.49	3.9	449.0	81.3
정상시	3.64	7.38	0.16	1.3	80.8	40.0
사례/비사례	8.1	4.0	3.0	2.9	5.6	2.0

※ 정상시 기간은 고농도 사례 발생 하루 전 12시간 평균을 의미.

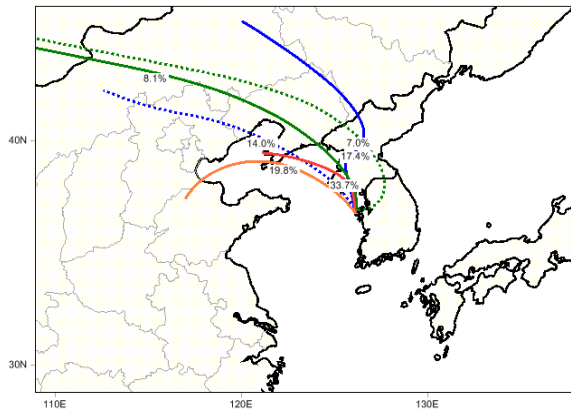
Table 4-10. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2014.2.20.~ 3.2). (unit : ng/m<sup>3</sup>)

구분	Seoul	Incheon	Ongjin	Chuncheon
사례기간 농도	2.553	4.316	1.249	2.910
월평균 농도	1.563	3.340	1.206	2.558
구분	Taeon	Daejeon	Daegu	Ulsan
사례기간 농도	4.459	2.882	1.955	2.402
월평균 농도	3.339	2.727	2.074	2.150
구분	Gwangju	Kwangyang	Busan	Jeju
사례기간 농도	2.473	1.796	2.989	1.794
월평균 농도	2.150	1.459	2.034	1.635

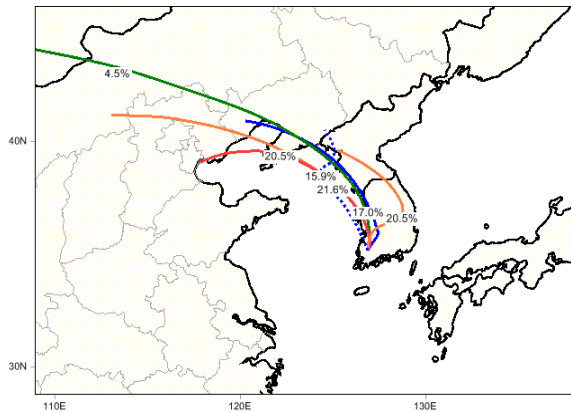
※ 월평균 농도는 사례기간 동안의 측정농도 제외.



(a) Seoul monitoring site

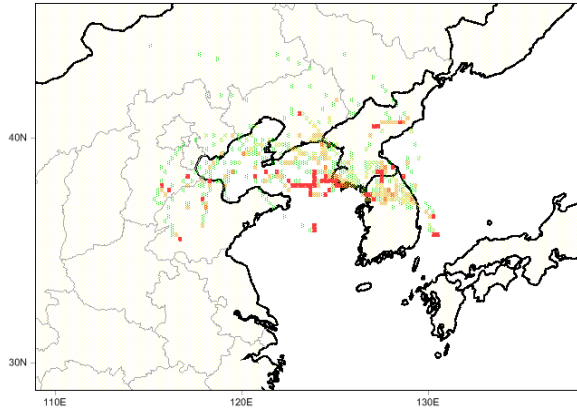


(b) Taean monitoring site

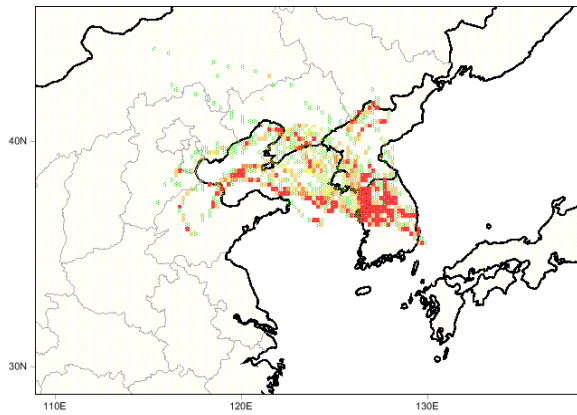


(c) Gwangju monitoring site

Fig. 4-25. Cluster analysis result in high concentration episode case (Feb. 20-March 2, 2014).

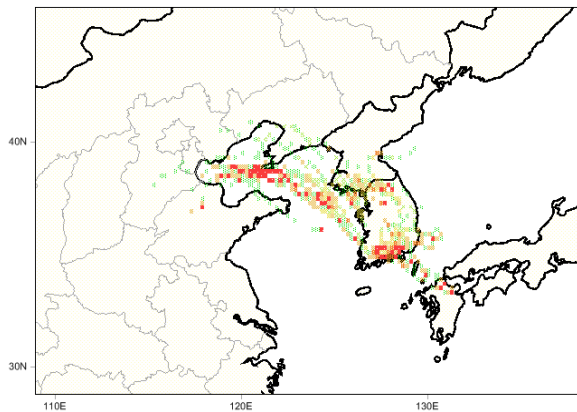
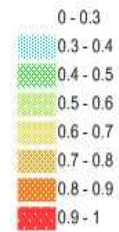


(a) Seoul monitoring site



(b) Taean monitoring site

Source  
probability



(c) Gwangju monitoring site

Fig. 4-26. PSCF modeling result in high concentration episode case (Feb. 20-March 2, 2014).

서울지역의 경우 총가스상 수은 농도는 고농도 사례 기간 동안  $2.553 \text{ ng/m}^3$ 으로 측정되어 고농도 사례 발생일을 제외한 월평균값  $1.563 \text{ ng/m}^3$  보다 63.4 % 가량 높은 농도를 보였으며, 중국의 요동 반도 인근의 동북부 공업지역으로부터 북한지역과 국내 내륙을 거쳐 유입되는 기류가 대부분을 차지하였다. 우리나라의 서해안에 위치한 태안 지점의 농도 역시 고농도 사례 기간에  $4.459 \text{ ng/m}^3$  로 비사례 기간과 비교하여 33.5 % 가량 증가하였으며, 동 기간 전체 측정소 중 가장 높은 농도를 보였다. 광주 지점 또한 비사례 기간에 비해 15 % 정도 증가하였다.

이 기간 동안 전국의 수은농도는 표 4-10에 나타낸 바와 같이 대구를 제외한 11개 측정지점에서 5.8~63.4 % 가량 증가하였다. 역궤적 분석결과 대부분의 기류는 중국의 동북부 지역으로부터 기원하여 북한 지역과 국내 내륙지역을 거쳐 유입되었으며, 이 기간의 고농도 사례는 고농도가 장기간 지속된 중국에서 유입된 수은 화합물과 대기 정체로 인해 축적된 국내배출 오염물질이 복합적으로 작용하여 발생한 것으로 판단된다.(그림 4-25, 4-26). PSCF 모델 모사 결과 또한 유사한 결과를 보였으며, 특히 서해안의 태안 지점에서 장거리이동과 국내 배출원에 의한 오염영향권역을 뚜렷하게 확인할 수 있었다.

(2) 2015년 고농도 사례 분석

2015년 대기오염집중측정소에서 관측된 PM-10 고농도 사례는 10월 18일 10시부터 24일 5시까지 한 차례 발생하였다. 18일 17시부터 수도권에서 발생한 미세먼지 고농도 현상은 서해상 미세먼지의 유입과 대기정체의 영향으로 발생하였으며, 20일 오전부터 호남권과 중부권으로 확대되었다. 중국 북동지방에 위치한 고기압의 영향으로 중·저 고도의 기류가 우리나라에서 정체된 양상을 보였으며, 이 영향으로 축적된 국내 배출원에 국외 미세먼지 유입이 중첩되어 고농도 현상이 발생한 것으로 추정되었다. 이차 에어로졸인 황산염과 질산염 및  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 각각 4.7배, 2.6배, 4.1배 증가하였으며, 전반적으로 이온 성분의 증가가 두드러졌다 (표 4-11).

Table 4-11. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Seoul station (2015.10.18 ~ 24).

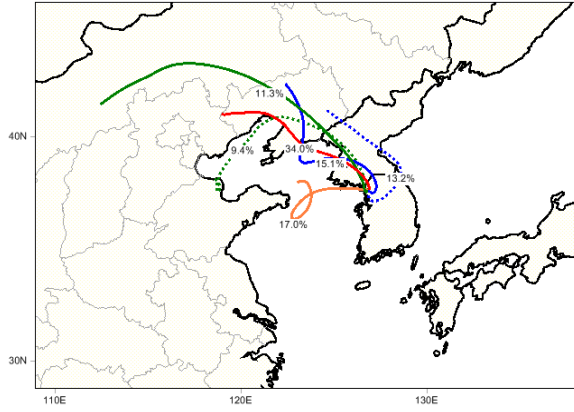
구 분	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ca( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Pb( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
고농도 사례시	26.0	15.6	15.3	3.8	107.8	77.8
정상시	5.5	6.1	3.8	1.4	120.1	24.0
사례/비사례	4.7	2.6	4.1	2.7	0.9	3.2

※ 정상시 기간은 고농도 사례 발생 하루 전 12시간 평균을 의미.

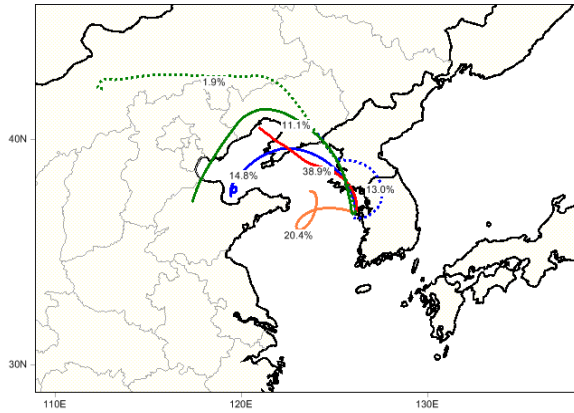
Table 4-12. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2015.10.18 ~ 24). (unit : ng/m<sup>3</sup>)

구분	Seoul	Incheon	Ongjin	Chuncheon
사례기간 농도	4.176	3.815	2.644	2.504
월평균 농도	2.453	2.546	1.825	2.066
구분	Taeon	Daejeon	Daegu	Ulsan
사례기간 농도	2.632	3.893	1.982	0.905
월평균 농도	1.548	1.996	1.624	0.520
구분	Gwangju	Kwangyang	Busan	Jeju
사례기간 농도	결측	1.062	1.028	1.503
월평균 농도	결측	0.826	0.759	1.003

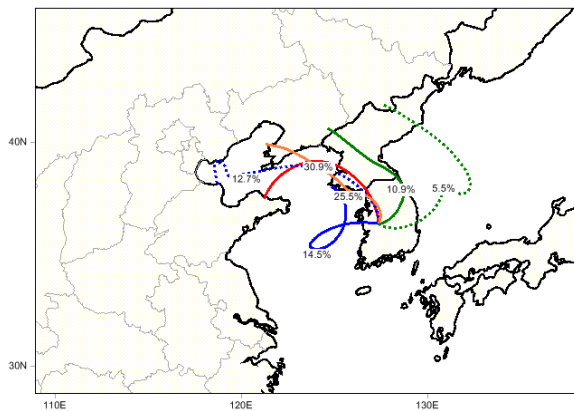
※ 월평균 농도는 사례기간 동안의 측정농도 제외.



(a) Seoul monitoring site



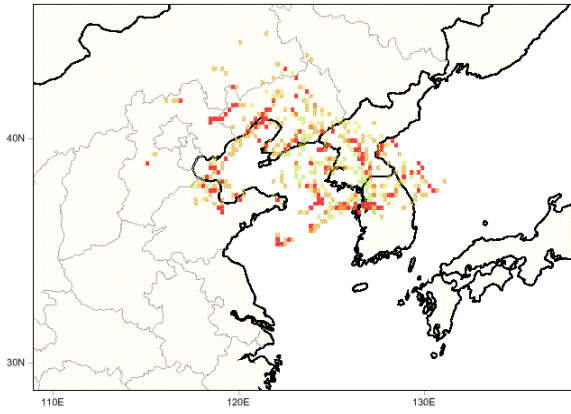
(b) Taean monitoring site



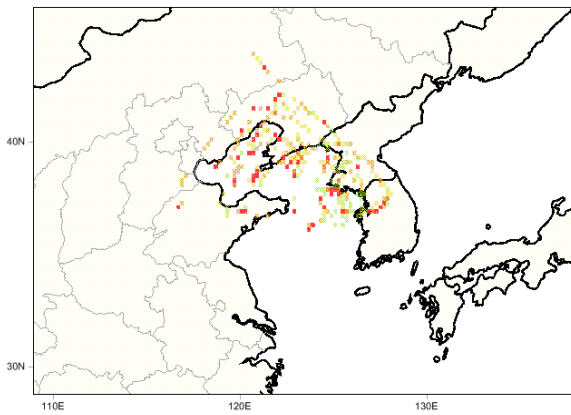
(c) Daejeon monitoring site

Fig. 4-27. Cluster analysis result in high concentration episode case (Oct. 18 - 24, 2015).

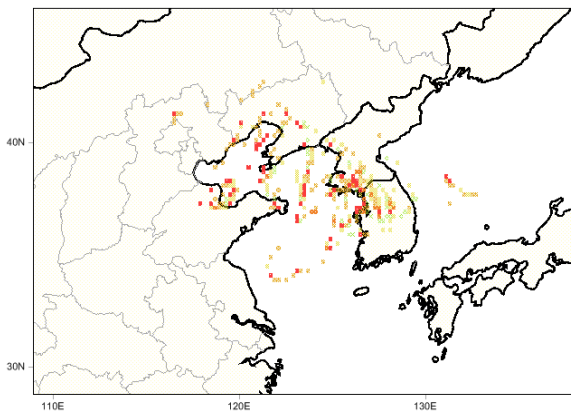




(a) Seoul monitoring site



(b) Taean monitoring site



(c) Daejeon monitoring site

Source probability

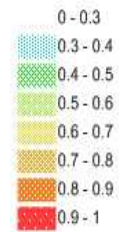


Fig. 4-28. PSCF modeling result in high concentration episode case (Oct. 18 - 24, 2015).

서울 지역의 경우 총가스상 수은농도는 고농도 사례 기간 동안 4.176 ng/m<sup>3</sup>으로 측정되어 전체 측정소 중 가장 높은 농도를 보였으며, 고농도 사례 발생일을 제외한 월평균값 2.453 ng/m<sup>3</sup> 보다 70.2 % 높았다. 태안 지점의 농도 역시 비사례 기간과 비교하여 70 % 가량 증가하였으며, 특히 대전의 경우에는 측정농도가 3.893 ng/m<sup>3</sup> 로 비사례 기간과 비교하여 95 % 이상 크게 증가하였다.

이 기간 동안 전국의 수은 농도는 표 4-12에 나타난 바와 같이 모든 측정지점에서 증가하였으며 증가폭은 21.2 %에서 95.1 %로 타 기간에 비해 높은 수준이었다. 이 기간 중 국내에 유입되는 기류는 중국의 요동 반도와 산둥 반도로부터 출발하여 서해상과 북한지역에서 체류한 후 국내에 유입되는 경향을 띄었으며, 대기정체로 인해 축적된 국내 배출원 수은화합물에 국외로부터 유입된 고농도 수은화합물이 중첩되어 고농도 현상이 발생한 것으로 추정된다 (그림 4-27, 4-28). PSCF 모델 모사 결과 중국 북동부 지역과 국내 중부지역이 주요 오염영향권역으로 분석되었으며, 타 지역에 비해 농도가 높은 서울 지역에서 뚜렷한 오염영향권역 분포를 확인할 수 있었다.

### (3) 2016년 고농도 사례 분석

2016년의 PM-10 고농도 사례는 2월과 3월 두 차례에 걸쳐 발생하였으며, 이 중 2월의 고농도 사례를 분석하였다. 2월의 고농도 사례는 26일 12시부터 28일 15시에 걸쳐 발생하였으며, 중부권과 호남권에서 고농도가 관측되었다.

다른 사례와는 달리 중부 이남 지역에 국한되었으며, 중국 동남부 지역과 산둥 반도를 지난 기류가 서해상을 거쳐 국내 남부지방으로 유입되어 발생한 것으로 추정되었다. 호남권 측정소에서 측정한 결과 이차 생성에어로졸인 황산염과 질산염, 암모늄 이온의 농도가 각각 9.1배, 12.2배, 8.3배 증가하였으며, 연소 성분인 K<sup>+</sup>와 토양기원 성분인 Ca도 각각 4.7배, 1.8배 증가한 것으로 분석되었다 (표 4-13).

Table 4-13. Concentrations of ion components and heavy metal substances at Gwangju station (2016.2.26 ~ 28).

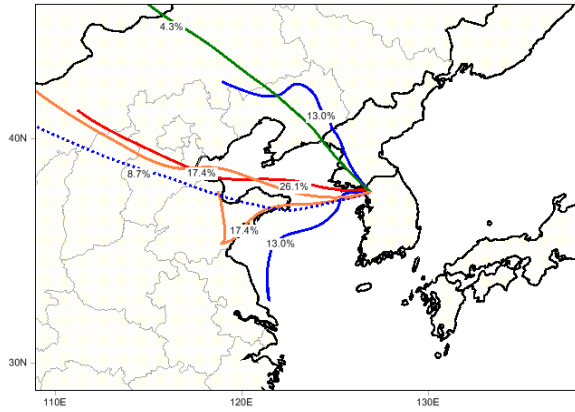
구 분	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	K <sup>+</sup> (μg/m <sup>3</sup> )	EC (μg/m <sup>3</sup> )	Ca(ng/m <sup>3</sup> )
고농도 사례시	18.37	34.85	18.00	0.80	2.2	85.7
정상시	2.01	2.85	2.17	0.17	0.9	47.6
사례/비사례	9.12	12.24	8.31	4.66	2.4	1.8

W

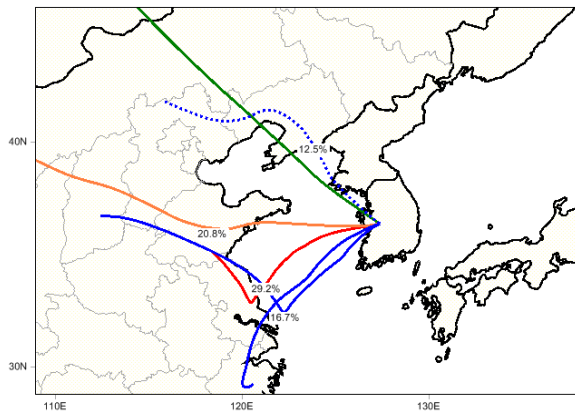
※ 정상시 기간은 고농도 사례 발생 하루 전 12시간 평균을 의미.

Table 4-14. Distribution of total gaseous mercury concentration at 12 measurement stations at episode period (2016.2.26 ~ 28). (unit : ng/m<sup>3</sup>)

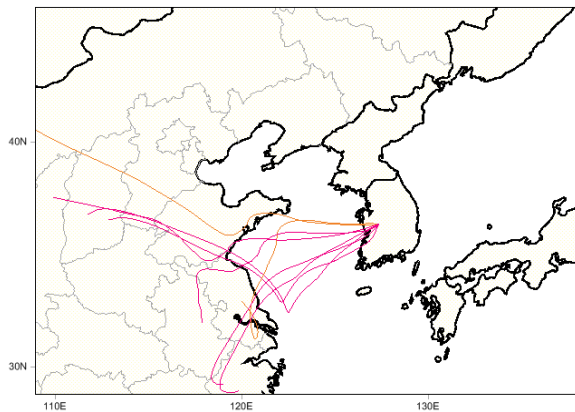
구분	Seoul	Incheon	Ongjin	Chuncheon
사례기간 농도	1.875	2.512	1.657	1.315
월평균 농도	1.978	2.685	1.564	1.467
구분	Taeon	Daejeon	Daegu	Ulsan
사례기간 농도	1.644	2.737	1.632	2.580
월평균 농도	1.336	2.525	1.341	2.089
구분	Gwangju	Kwangyang	Busan	Jeju
사례기간 농도	결측	0.483	1.437	결측
월평균 농도	결측	0.448	1.034	결측



(a) Seoul monitoring site



(b) Daejeon monitoring site



(c) Daejeon monitoring site

Fig. 4-29. Cluster analysis result in high concentration episode case (Feb. 26-28, 2016).

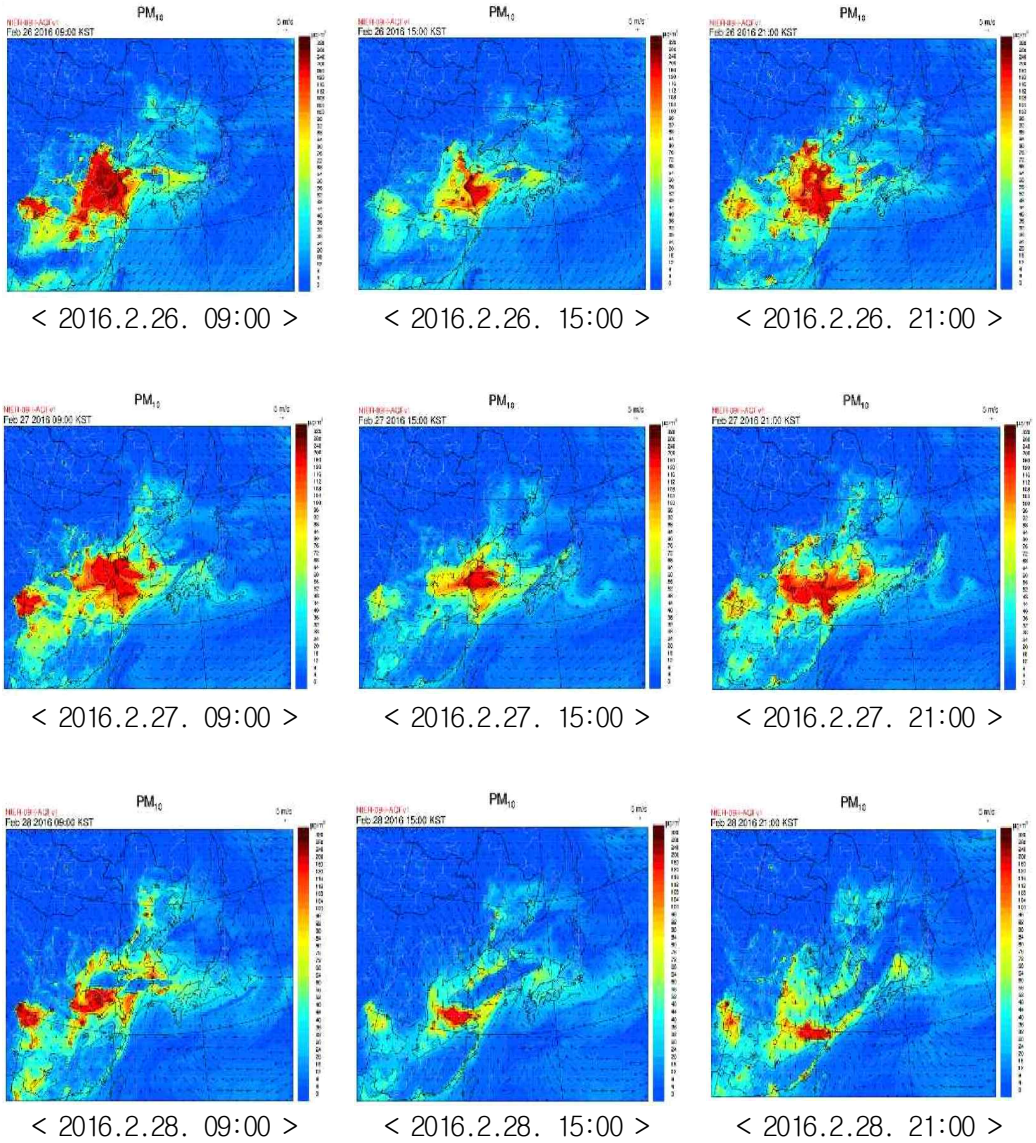
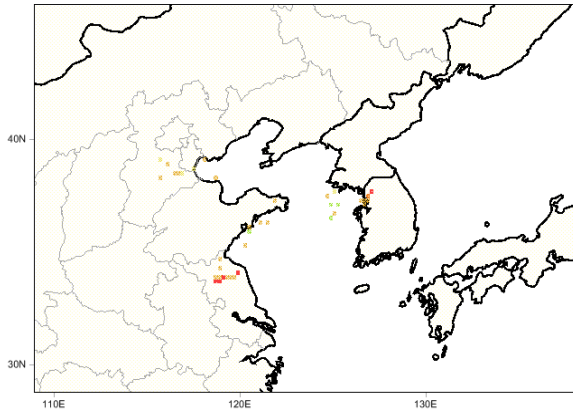
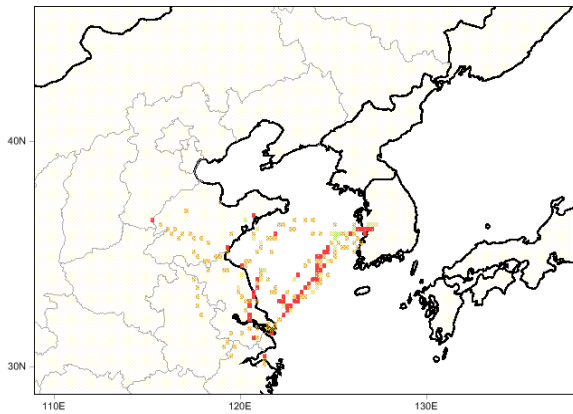
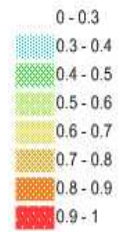


Fig. 4-30. Simulations using PM-10 forecast model for Feb.26-28 in 2016.



(a) Seoul monitoring site

Source probability



(b) Daejeon monitoring site

Fig. 4-31. PSCF modeling result in high concentration episode case (Feb. 26-28. 2016).

2016년의 고농도 사례는 주로 우리나라의 중남부 지역에서 발생하였으며, 서울 지역의 경우 총가스상 수은농도는 고농도 사례 기간 동안  $1.875 \text{ ng/m}^3$ 으로 측정되어 고농도 사례 발생일을 제외한 월평균값  $1.978 \text{ ng/m}^3$  보다 5.2 % 가량 낮았다. 반면, 중부권의 대전 지역의 경우 고농도 사례 기간의 총가스상 수은농도가  $2.737 \text{ ng/m}^3$ 으로 비사례시의 월평균값  $2.525 \text{ ng/m}^3$  보다 8.4 % 가량 높게 분석되었다. 이는 이 기간 중 우리나라의 수은 고농도에 영향을 미친 주요 유입기류가 중국 동남부 지역과 산둥반도로부터 국내 남부지방으로 유입된 탓으로 생각되며, 그림 4-29의 c에 나타낸 바와 같이  $3.0 \text{ ng/m}^3$  이상의 농도가 나타난 시간의 역궤적들은 모두 중국의 동남부 지방에서 흘러들어오는 것으로부터 확인 가능하다. 동일 기간에 대한 국립환경과학원 대기질통합예보센터의 대기질 예측모델 수행 결과 (그림 4-30)에서도 남서기류를 통해 고농도 미세먼지가 국내에 유입되는 것으로 모사되었다. 고농도 사례 발생기간 동안 전국 수은 농도는 대체로  $2.0 \text{ ng/m}^3$  이하로 낮았으나 중남부의 일부 지역에서만  $2.5 \text{ ng/m}^3$  이상의 다소 높은 농도를 보였다.

이 기간 전국의 수은 농도는 표 4-11에 나타낸 바와 같이 부산, 대구, 울산, 태안 등 중남부에 위치한 측정지점에서 6.0 ~ 39.0 % 가량 증가하였으며, 수도권과 강원 지역 등에서는 오히려 감소하는 모습을 보였다. PSCF 모델 모사 결과 또한 이와 같은 결과를 반증하였으며, 대전 등 우리나라의 중남부 지역에 영향을 끼친 오염영향권역이 중국 동남부에 치우쳐 위치한 것으로 분석되었다 (그림 4-31).

## 제4절 소결론

석탄화력발전시설의 배출특성 자료를 바탕으로 확산모델과 수용모델을 활용하여 수은의 배출기여도와 장거리 이동을 포함한 수은화합물의 대기 중 거동 특성을 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

실측 배출계수로부터 산정된 배출량 자료를 이용하여 CALPUFF 모델을 구동하였으며, 연구대상 3개 발전시설의 배출가스 중 수은으로 인한 각 측정지점 연평균 농도에 대한 배출기여도는 최소 0.22 %에서 최대 3.16 % 이었다. 이는 전체 배출량 중에서 3개 배출시설이 차지하는 비중에는 못 미치는 결과로 기존의 배출 목록에 포함되어 있지 않은 숨겨진 배출원의 존재 또는 장거리 이동 등에 의한 외부 유입을 고려할 필요가 있었다. 이에 대한 연구를 위해 우리나라 대기 중 수은농도에 대한 경향 파악과 수용모델을 이용한 계절별 및 고농도 사례에 대한 거동 분석을 수행하였다.

2014년부터 2016년까지 최근 3년간 12개 측정지점의 계절별 평균농도는 대부분의 지역에서 겨울, 가을과 같은 온도가 낮은 계절에 높은 농도를 보였으며, 여름철에 가장 농도 수준이 낮았다. 여름철과 겨울철, 그리고 지난 3년간 국내의 6개 대기오염집중측정망에서 관측된 미세먼지 고농도 사례일에 대해서 역궤적 기류의 클러스터 분석과 PSCF 모델을 이용한 전산 모사를 수행하였으며, 그 결과 중국의 난방기간에 해당하는 겨울철에 중국으로부터 고농도 수은을 함유한 북서지역 기류 유입에 의한 장거리 이동 영향이 컸던 것으로 분석되었다. 더불어, 수은의 고농도 현상 발생시 석탄화력발전시설 등 국내 주요 배출원의 겨울철 석탄사용량 증가로 인한 영향도 기여한 바가 있었을 것으로 보인다. 여름철의 경우 우리나라 서해상과 남해상, 또는 동해상 등이 수은의 주요 배출지역으로 식별되었으며, 이는 해수에 용해되어 있는 2가 수은이 태양빛과 3가 철이온에 의하여 금속수은으로 환원된 뒤 금속수은의 높은 헨리상수 (atm/M)로 인해 대기로 배출되는 과정 또는 오염된 대기가 해상에 정체된 후 국내에 유입된 것으로 추정할 수 있을 것이다.



## 제5장 결론

본 연구에서는 국립환경과학원의 대기배출원정보시스템 데이터베이스와 국내 배출량조사 자료를 바탕으로 수은 배출시설 중 가장 높은 비중을 차지하는 석탄화력 발전시설 3개소를 연구대상 배출원으로 선정하였다. 수은 배출특성 파악 및 배출계수와 배출량 산정을 위해 각 사업장의 최종배출구에서 배출가스 중 수은농도를 측정하였으며, 대기오염공정시험기준 시험법 (Method 101A), 흡착트랩법 (Method 30B), 그리고 CEM 장비를 이용한 연속모니터링 방법 (Method 30A)으로 측정을 실시하였다. 또한 석탄화력발전시설의 배출특성 자료를 바탕으로 확산모델과 수용모델을 활용하여 수은의 배출기여도와 장거리 이동을 포함한 수은화합물의 대기 중 거동 특성을 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 굴뚝 배출가스의 수은농도 측정 결과, 석탄화력발전시설 3개 지점에 대한 각 시설별 수은농도는 다음과 같다. CPP-1의 굴뚝 배출가스 중 수은농도는 0.05~0.38  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 의 농도 범위에 있었다. 연속모니터링 장비를 이용한 3개월 간의 측정결과는 총가스상 수은의 평균 농도값이 0.217  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었으며, 전체 측정값 중 원소수은의 농도는 평균 0.161  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ , 산화수은의 농도 평균은 0.056  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  이었다. CPP-2에서 측정된 각 측정방법별 상대표준편차는 3.4 ~ 13.6 % 범위로 재현성 및 정밀도가 양호한 것으로 분석되었으며, 수은농도 범위는 0.8 ~ 1.8  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$  수준이었다. CPP-3에서 총수은법에 의해 측정된 수은 농도는 0.6 ~ 2.0  $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 CPP-2와 비슷한 수준이었다.
2. 수은 물질수지는 CPP-1의 경우 비산재로의 배출이 67.4 %로 가장 많았으며, CPP-2에서도 79.5 %로 가장 높은 비중을 차지하였다. 이는 원소수은 형태로 배출된 수은이 SCR을 거치는 과정에서 산화수은으로 변환되고 그 중 상당 부분이 연도가스 중의 입자에 흡착되어 전기집진기를 통해 제거된 결과로 판단된다. 본 연구를 통해 얻어진 수은 배출계수의 범위는 각 시설별로 다소 차이가 있었으며, 그 결과는 각각 석탄 1 톤을 연소할 때 CPP-1에서 1.70 mg의 수은이 발생되며, CPP-2의 경우에는 13.20 mg, CPP-3의 경우에는 7.87 mg의 수은이 발생되어 대기 중으로 배출되는 것으로 산정되었다. 배출계수를 산정

하는데 있어 가장 중요한 것은 해당 시설의 측정 자료가 대표성을 갖고 일반화되기 위해서 계산과정에서 적용되는 측정농도와 연료사용량 등의 값이 충분히 많고 신뢰할 수준이어야 한다는 것이다. 따라서 향후 더 개선된 배출계수 개발을 위해서는 많은 측정을 통한 자료 수집이 필요하며, 해당 시설의 전반적인 특성과 운전 조건 등에 대한 고려가 선결되어야 할 것이다.

3. 본 연구의 실험결과 얻어진 배출계수를 이용해 3개 발전소의 배출가스를 통한 수은배출량을 산정하였으며, 그 값은 각각 연간 27.74 kg, 195.62 kg, 103.89 kg 이었다. 이를 전체 석탄화력발전소에 적용하면 국내 석탄화력발전 시설로부터 대기 중으로 배출되는 수은화합물의 양은 연간 약 681.77 ~ 972.43 kg으로 추산할 수 있으며, 이는 기존에 UNEP 보고서에 수록된 우리나라의 석탄화력발전소 배출량 2.5 톤과 비교하여 크게 낮았다. 이와 같은 차이는 배출량 산정에 이용된 연료사용량에 있어서 현저한 차이가 있었기 때문이며, 이에 대해서는 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료된다.
4. 본 연구에서 산정된 배출량 자료를 이용하여 확산모델을 구동한 결과, 연구 대상 3개 발전시설의 배출가스 중 수은으로 인한 각 측정지점 연평균 농도에 대한 배출기여도는 최소 0.22 %에서 최대 3.16 % 이었으며, 평균적으로 0.69 % 의 기여도를 보였다. 이는 전체 배출량 중에서 3개 배출시설이 차지하는 1.4 % 에는 다소 못 미치는 결과로 기존의 배출 목록에 포함되어 있지 않은 숨겨진 배출원의 존재 또는 장거리 이동 등에 의한 외부 유입을 고려할 수 있을 것이다.
5. 장거리 이동 등 수은의 대기 중 거동 연구를 위해 여름철과 겨울철, 그리고 지난 3년간 미세먼지 고농도 사례일에 대해서 역궤적 기류의 클러스터 분석과 PSCF 모델을 이용한 전산모사를 수행하였다. 그 결과 중국의 난방기간에 해당하는 겨울철에 중국으로부터 고농도 수은을 함유한 북서지역 기류 유입에 의한 장거리 이동 영향이 컸던 것으로 분석되었다. 여름철의 경우 우리나라 서해상과 남해상, 또는 동해상 등이 수은의 주요 배출지역으로 식별되었으며, 이는 해수에 용해되어 있는 2가 수은이 태양빛과 3가 철이온에 의하여 금속수은으로 환원된 뒤 금속수은의 높은 헨리상수로 인해 대기로 배출되는

과정 또는 오염된 대기가 해상에 정체된 후 국내에 유입된 것으로 추정할 수 있을 것이다.

석탄화력발전소의 석탄사용량은 에너지 생산량의 증가로 인해 미국이나 우리나라에서 꾸준히 증가하고 있다. 석탄화력발전소의 석탄연소로 인한 수은 발생을 줄이기 위해서는 재생 가능 에너지원과 같은 대체 에너지원의 사용이 필요하며 장기적으로 태양열, 풍력, 열수 및 지열에너지와 같은 재생 가능한 자원의 사용이 석탄화력발전소의 총 수를 대체할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 국제 흐름에 맞춘 수은연속모니터링 방법(CEMS)과 흡착트랩법, 대기오염공정시험기준 시험법 등을 이용하여 국내 주요 석탄화력발전시설의 수은 배출특성 및 배출계수, 배출량 등을 산정하였다. 더불어 확산모델과 수송모델을 이용하여 국내 대기 중 수은농도에 미치는 배출원의 파악 및 거동 등에 관한 분석을 수행하였다.

본 연구로부터 얻어진 결과는 수은 측정 선진기술 도입을 위한 기초자료로 활용 가능하며, 실측으로 얻어진 배출계수와 배출량 자료는 수은 인벤토리 개발에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 측정지점의 대기 중 농도자료를 이용한 모델링 결과로부터 국지적 요인과 장거리 이동 요인이 국내 대기질에 미치는 영향과 주요 배출 영향권역을 확인할 수 있었다는 점에서 의의가 있다고 할 것이다.

## 참고문헌

- [1] Fthenakis, V.M., Lipfert, F.W., Moskowitz, P.D., Saroff, L., "An assessment of mercury emissions and health risks from a coal-fired power plant", J. Hazard. Mater, Vol. 44, pp. 267-283, 1995.
- [2] Finkelman, R.B., Orem, W., Castranova, V., Tatu, C.A., Belkin, H.E., Zheng, B., Lerch, H.E., Maharaj, S.V., Bates, A.L., "Health impacts of coal and coal use: possible solutions", Int. J. Coal Geol., Vol. 50, pp. 425-443, 2002.
- [3] Zhang, J., Smith, K.R., "Household air pollution from coal and biomass fuels in China: measurements, health impacts, and interventions", Environ. Health Perspect, Vol. 115, pp. 848-855, 2007.
- [4] "Priority List of Hazardous Substances", <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2015.
- [5] "Mercury Study Report to Congress", US EPA, vol. III, EPA-452, 1997.
- [6] "Mercury Information Collection Request (ICR) Part III", US EPA, 1999.
- [7] "Ambient air pollution by mercury (Hg)-Position Paper", Office for official publications of the European Communities, European Commission, 2001.
- [8] "Cleaner Power Plants Mercury and Air Toxics Standards (MATS) for Power Plants", Retrieved from <http://www3.epa.gov/mats/powerplants.html>, United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2015.
- [9] "한국전력통계", 한국전력공사, 2017
- [10] 장하나, "화석연료 및 폐기물 연소 시 배출되는 HAPs 중 수은과 주요 유해중금속의 배출특성", 연세대학교, 2006
- [11] Harris, R., Krabbenhoft, D. P., Mason, R., Murray, M. W., Reash, R., Saltman, T., "Ecosystem responses to mercury contamination", SETAC, CRC Press, NY, USA, 2006.
- [12] <http://nadp.sws.uiue.edu>
- [13] 김록호, 강대일, 이민도, 김지영, 김종현, 임승영, 조명란, 김희진, 김형천,

- 홍지형, "고정오염원의 수은 배출량 저감과 감시를 위한 연속모니터링 실시 및 수은 저감 기술의 효과 연구(Ⅰ)", 국립환경과학원, 2014
- [14] "Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment", UNEP, pp. 17-20, 2008.
- [15] "UNEP/AMAP 2012 Technical Report", UNEP, pp. 26-35, 2012.
- [16] "Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment", UNEP, pp. 24-49, 2008.
- [17] "국민혈중 중금속농도 조사", 환경부, 2008
- [18] "고정오염원 수은 관리를 위한 업무편람" 환경부 국립환경과학원, 2012.
- [19] Lei Zhang, Shuxiao Wang, Long Wang, Ye Wu, Lei Duan, Qingru Wu, Fengyang Wang, Mei Yang, Hai, Yang, Jiming Hao, and Xiang Liu, "Updated Emission Inventories for Speciated Atmospheric Mercury from Anthropogenic Sources in China", Environ. Sci. Technol., Vol. 49, pp. 3158-3194, 2015.
- [20] Shaobin Wang, Kunli Luo, "Atmospheric emission of mercury due to combustion of steam coal and domestic coal in China", Atmospheric Environment, Vol. 162, pp. 45-54, 2017.
- [21] "China circular Economy Yearbook 2014", Metallurgical Industry Press, Beijing, Editorial Committee of CCEY, 2014.
- [22] Zhang, M.Q., Zhu, Y.C., Deng, R.W., "Evaluation of mercury emissions to the atmosphere from coal combustion, China", AMBIO A J. Hum. Environ., Vol. 31, pp. 482-484, 2002.
- [23] Belkin, H.E., Finkelman, R.B., Zheng, B., "Mercury in Peoples Republic of China coal", Geol. Soc. Am. Abstr., 2005.
- [24] Streets, D.G., Hao, J., Wu, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H., Feng, X., "Anthropogenic mercury emissions in China", Atmos. Environ., Vol. 39, pp. 7789-7806, 2005.
- [25] 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", Atmos. Chem. Phys., Vol. 15, pp. 9455-9476, 2015.
- [26] "Technical Background Report for the Global Mercury Assessment", UNEP,

2013.

- [27] Zhang, L., Wong, M.H., "Environmental mercury contamination in China: sources and impacts", *Environ. Int.*, Vol. 33, pp. 108-121, 2007.
- [28] Luo, K.L., Li, L., Zhang, S.X., "Coal-burning roasted corn and chili as the cause of dental fluorosis for children in southwestern China", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 185, pp. 1340-1347, 2011.
- [29] Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., Zhou, Y., "Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization", *Int. J. Coal Geol.*, Vol. 94, pp. 3-21, 2012.
- [30] "Standard test method for elemental, oxidized, particle bound, and total mercury in flue gas generated from coal-fired stationary sources (Ontario Hydro Method)", *ASTM D6784-02*, 2008.
- [31] Zishuo Zhang, Yujin Eom, Michelle J. Lee, Tai Gyu Lee, "Application of a sorbent trap system to gas-phase elemental and oxidized mercury analysis", *Chemosphere*, Vol. 154, pp. 293-299, 2016.
- [32] Kellie, S., Duan, Y., Cao, Y., Chu, P., Mehta, A., Carty, R., Liu, K., Pan, W.-P., Riley, J.T., "Mercury emissions from a 100-MW wall-fired boiler as measured by semicontinuous mercury monitor and ontario hydro method", *Fuel Process. Technol.* Vol. 85, pp. 487-499, 2004.
- [33] Won, J.H., Lee, J., Chung, D., Shin, S., Lee, T.G., "Design and production of Hg<sup>0</sup> calibrator, Hg<sup>2+</sup> calibrator, and Hg<sup>2+</sup> to Hg<sup>0</sup> converter for a continuous Hg emission monitor", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 19, pp. 1560-1565, 2013.
- [34] Zamzow, D.S., Bajic, S.J., Eckels, D.E., Baldwin, D.P., Winterrowd, C., Keeney, R., "Real-time atomic absorption mercury continuous emission monitor", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 74, pp. 3774-3783, 2003.
- [35] "대기오염공정시험방법-배출가스 중 수은화합물", 환경부 국립환경과학원, pp. 383-401, 2007.
- [36] "Mercury in Liquid Waste(Manual Cold-Vapor Technique)", Method 7470A, US EPA, 1994.

- [37] "Mercury in Solid or Semisolid Waste(Manual Cold-Vapor Technique)", Method 7471A, US EPA, 1994.
- [38] "Method 30B-Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Coal-Fired Combustion Sources Using Carbon Traps", US EPA, 2011.
- [39] Meij, R., Vredendregt, L.H.J., Winkel, H., "The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 52, pp. 912-917, 2002.
- [40] Stamper, V., Copeland, C., Williams, M., & Spencer, T., "Poisoning the Great Lakes: Mercury emissions from coal-fired power plants in the Great Lakes region", <http://www.nrdc.org/air/files/poisoning-the-great-lakes.pdf>, National Resources Defense Council, 2012.
- [41] Richardson, C., Machalek, T., Miller, S., Dene, C., Chang, R., "Effect of NOx control process on mercury speciation in utility flue gas", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 52, pp. 941-947, 2002.
- [42] Lee, C.W., Srivastava, R.K., Ghorishi, S.B., Hastings, T.W., Stevens, F.M., "Investigation of selective catalytic reduction impact on mercury speciation under simulated NOX emission control conditions", Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 54, pp. 1560-1566, 2004.
- [43] "대기오염측정망 운영계획(2016~2020)" 환경부 국립환경과학원, 2016.
- [44] "대기오염측정망 설치·운영지침" 환경부 국립환경과학원, 2016.
- [45] Leiming Zhang, L. Paige Wright, Pierrette Blanchard, "A review of current Knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury", J. Atmos. Environ., Vol. 43, pp. 5853-5864, 2009.
- [46] Clarkson, T. W., "The three modern faces of mercury. Environmental Health Perspectives", 110(SUPPL. 1), pp. 11-23, 2002.
- [47] Landis, M., A. Vette, and G. Keeler, "Atmospheric mercury in the Lake Michigan basin: Influence of the Chicago/Gary urban area", Environ. Sci. Technol., Vol. 31, pp. 4508-4517, 2002.
- [48] Landis, M., G. Keeler, "Atmospheric mercury deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan Mass Balance Study", Environ. Sci. Technol.,

- Vol. 31, pp. 4518-4524, 2002.
- [49] 김영희, 석광설, 박유미, 이동원, 김록호, 박진주, 유석민, 박광수, 이승하, "수은혈액 이행평가를 위한 배경지역에서의 수은 침적량 모니터링(1)", 국립환경과학원, 2015.
- [50] Koo, Y.-S., J.-H. Choi, S.-T. Kim, S.J. Park, "A realtime odor monitoring and modeling system", J01E, Vol. 6(4), pp. 254-258, 2007.
- [51] Kim, C.-H. C.-K. Song, "Lagrangian particle dispersion modeling intercomparison: Internal versus foreign modeling results on the nuclear spill event", J. Korean Soc. Atmos. Environ., Vol. 19(3), pp. 249-261, 2003.
- [52] Hye Yeon An, Yoon-Hee Kang, Sang-Keun Song, Yoo-Keun Kim, "Comparison of CALPUFF and HYSPLIT Models for Atmospheric Dispersion Simulations of Radioactive Materials", Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, Vol. 31(6), pp. 573-584, 2015.
- [53] An, H.Y., Y.-H. Kang, S.K. Song, J.H. Bang, Y.K. Kim, "Atmospheric dispersion of radioactive material according to the local wind patterns around the Kori nuclear power plant using WRF/HYSPLIT model", JESI, Vol. 24(1), pp. 81-96, 2015.
- [54] Soontae Kim, Changhan Bae, Byeong-Uk Kim, Hyun Cheol Kim, "장거리 이동성을 가지는 수은영향 파악 및 향후 과제", 수은 POPs 정책포럼, 2017.
- [55] Draxler, R.R., G.D. Hess, "Description of the HYSPLIT\_4 modeling system", National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, DC, 1997.
- [56] Stein, A.F., R.R. Draxler, G.D. Rolph, B.J.B. Stunder, M.D. Cohen, F. Ngan, "NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system", Bulletin of the American Meteorological Society, Vol. 96(12), pp. 2059-2077, 2015.
- [57] Lee, H.J., J.E. Kim, Y.S. Chun, "Aerosol Vertical Distribution Measured by LIDARs in Baengnyeongdo, Munsan, and Gunsan during 10~11 May 2010", Atmosphere, Vol. 23(4), pp. 519-526, 2013.
- [58] Lee, H.J., "Three Dimensional Monitoring of the Asian Dust by the



- COMS/GOCI and CALIPSO Satellites Observation Data", Atmospheric Environment, Vol. 29(2), pp. 199-210, 2013.
- [59] Shin, S.K., D.H. Shin, K.H. Lee, Y.M. Noh, "Classification of dust/non-dust particle from the Asian dust plumes and retrieval of microphysical properties using Raman Lidar System", Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, Vol. 28(6), pp. 688-696, 2012.
- [60] Noh, Y.M., K.H.Lee, H.L.Lee, "A retrieval of vertically-resolved Asian dust concentration from quartz channel measurements of Raman lidar", Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, Vol. 27(3), pp. 326-336, 2011.
- [61] Nidhi Verma, Anita Lakhani, K. Maharaj Kumari, "High ozone episodes at a semi-urban site in India: Photochemical generation and transport", Atmospheric Research, Vol. 197, pp. 232-243, 2017.
- [62] Xiaosheng Luo, Yuepeng Pan, Keith Goulding, Lin Zhang, Xuejun Liu, Fusuo Zhang, "Spatial and seasonal variations of atmospheric sulfur concentrations and dry deposition at 16 rural suburban sites in China", Atmospheric Environment, Vol. 146, pp. 79-89, 2016.
- [63] Chaoxing Hu, Xiaowei Fu, Kongming Wu, "Seasonal migration of white-backed planthopper *Sogatella furcifera* Horvath over the Bohai Sea in northern China", Journal of Asia-Pacific Entomology, Vol. 20, pp. 1358-1363, 2017.
- [64] Kim, S.-K., K.-W. Jang, J.-H. Kim, C. Yoo, J.-H. Hong, H.-C. Kim, "SRF Combustion Pollutants' Impact on Domestic Emissions Assessments", J. Korean Soc. Atmos. Environ., Vol. 28(6), pp. 656-665, 2012.
- [65] Yudovich, Y. E., & Ketris, M. P., "Mercury in coal: A review. Part 1. Geochemistry", International Journal of Coal Geology, Vol. 62, pp. 107-134, 2005.
- [66] "Task Force on Mercury Emissions Standard Setting: Final Report on Municipal Solid Waste, Technical and Regulatory Issues, Vol. III", New Jersey Department of Environmental Protection and Energy (NJ DEPE), 1993.

- [67] Toole-O' Neil, B., Tewalt, S. J., Finkelman, R. B., & Akers, D. J., "Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle", *Fuel*, Vol. 78, pp. 47-54, 1999.
- [68] Pavlish, J. H., Sondreal, E. a., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., & Benson, S. a., "Status review of mercury control options for coal-fired power plants", *Fuel Processing Technology*, Vol. 82, pp. 89-165, 2003.
- [69] "Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers", US EPA, EPA-600, 2002.
- [70] "Characterization and management of residues from coal-fired power plants", US EPA, 2002.
- [71] Pudasainee D., Kim J.H., and Seo Y.C., "Mercury emission trend influenced by stringent air pollutants regulation for coal-fired power plants in Korea", *Atmos. Environ.*, Vol. 43, pp. 6254-6259, 2009.
- [72] Pudasainee D., Kim J. H., Lee S. H., Cho S. J., Song G. J., Seo Y. C., "Hazardous Air Pollutants Emission Characteristics from Cement Kilns Co-burning Wastes", *Environmental Engineering Research*, Vol. 12(4), pp. 212-219, 2009.
- [73] Galbreath, K. C., & Zygarlicke, C. J., "Mercury Speciation in Coal Combustion and Gasification Flue Gases", *Environmental Science & Technology*, Vol. 30(8), pp. 2421-2426, 1996.
- [74] Meij, R., "The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization", *Water Air & Soil Pollution*, Vol. 56(1), pp. 21-33, 1991.
- [75] "PS-12A-Specifications and test procedures for total vapor phase mercury continuous emission monitoring systems in stationary sources", US EPA, pp. 1-12, 2006.
- [76] Lee, S.J., Seo, Y.-C., Jurng, J., Hong, J.H., Park, J.W., Hyun, J.E., Lee, T.G., "Mercury emissions from selected stationary combustion sources in Korea", *Science of the Total Environment*, Vol. 325, pp. 155-161, 2004.

- [77] Laudal, D.L., Brown, T.D., Nott, B.R., "Effects of flue gas constituents on mercury speciation", Fuel Processing Technology, pp. 155-161, pp. 157-165, 2000.
- [78] Laudal, D.L., Pavlish, J.H., Graves, J., Stockdill, D., "Mercury mass balances: a case study of two North Dakota power plants", Air & Waste Management Association, Vol. 50, pp. 1798-1804, 2000.
- [79] Carpi, A., "Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere", Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 98(3-4), pp. 241-254, 1997.
- [80] K.S. Park, Y.-C. Seo, S.J. Lee, J.H. Lee, "Emission and speciation of mercury from various combustion sources", Powder Technology, Vol. 180, pp. 151-156, 2008.
- [81] M. Durham, J. Bustard, T. Starns, S. Sjostrom, C. Lindsey, C. Martin, R. Schlager, S. Renninger, R. Chang, R. Afonso, "Full-scale evaluation of mercury control by injecting activated carbon upstream of ESPs", International Conference on Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter - Air Quality IV, pp. 22-24, 2003.
- [82] Senior, C.L., Sarofim, A.F., Zeng, T., Helble, J.J., Mamani-Paco, R., "Mamani-Paco, R., 2000. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants", Fuel Processing Technology, Vol. 63, pp. 197-213, 2000.
- [83] Pudasainee D., Kim J. H., Lee S. H., Cho S. J., Song G. J., Seo Y. C., "Hazardous Air Pollutants Emission Characteristics from Cement Kilns Co-burning Wastes", Environmental Engineering Research, Vol. 12(4), pp. 212-219, 2009.
- [84] Constantinou, E., Seigneur, C., Wu, X.A., "Development and application of a reactive plume model for mercury emissions", Water Air and Soil Pollution, Vol. 80, pp. 325-335, 1995.
- [85] Richardson, M.K., Blythe, G.M. and Golden, D., "Mercury stability in FGD byproducts", Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, 19-22 May, Washington DC., 2003.

- [86] Chang, J., Ghorishi, S.B., "Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber", *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 5763-5766, 2003.
- [87] 김상균, 김록호, 장기원, 김형천, 신창현, 홍지형, "수은 국제협약 대응을 위한 고정오염원 조사 국제공동연구", 국립환경과학원, 2013.
- [88] 김정훈, 김종현, 이상보, 김상균, 이대균, 조명란, 장기원, 조정화, 홍지형, "수은 사용·배출시설 통합관리방안 연구(III)", 국립환경과학원, 2012.
- [89] Kevin, C.G., C.J. Zygarlicke, "Mercury Speciation in Coal Combustion and Gasfication Flue Gases", *Environmental Science & Technology*, Vol. 30(8), pp. 2421-2426, 1996.
- [90] "Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers", US EPA, EPA-600, 2002.
- [91] Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X.B., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C. "A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition", *Ambio*, Vol. 36, pp. 19-32, 2007.
- [92] Hua, S., H. Tian, K. Wang, C. Zhu, J. Gao, Y. Ma, Y. Xue, Y. Wang, S. Duan, J. Zhou, "Atmospheric emission inventory of hazardous air pollutants from China's cement plants: Temporal trends, spatial variation characteristics and scenario projections", *Atmospheric Environment*, Vol. 128, pp. 1-9, 2016.
- [93] Bae, M.S., J.S. Shin, K.Y. Lee, K.H. Lee, Y.J. Kim, "Long-range transport of biomass burning emissions based on organic molecular markers and carbonaceous thermal distribution", *Science of the Total Environment*, Vol. 466, pp. 56-66, 2014.
- [94] Jang-Pyo Cheong, Seung-Hoon Lee, "Development of PSCF model and determination of proper values of control parameters", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, Vol. 22, pp. 135-143, 2006.
- [95] Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z., "A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National

- Park", *Atmos. Environ.*, Vol. 19, pp. 1263-1270, 1985.
- [96] Han, Y.-J., Holsen, T. M., Hopke, P. K., Cheong, J.-P., Kim, H., and Yi, "Identification of source locations for atmospheric dry deposition of heavy metals during yellow-sand events in Seoul, Korea in 1998 using hybrid receptor models", *Atmos. Environ.*, Vol. 38, pp. 5353-5361, 2004.
- [97] Hopke, P. K., Zhou, L., and Poirot, R. L., "Reconciling trajectory ensemble receptor model results with emissions", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, pp. 7980-7983, 2005.
- [98] Lai, S.-O., Holsen, T. M., Hopke, P. K., and Liu, P., "Wet deposition of mercury at a New York state rural site: concentrations, fluxes, and source areas", *Atmos. Environ.*, Vol. 41, pp. 4337-4348, 2007.
- [99] Lim, C.-J., Cheng, M.-D., and Schroeder, W. H., "Transport patterns and potential sources of total gaseous mercury measured in Canadian high Arctic in 1995", *Atmos. Environ.*, Vol. 35, pp. 1141-1154, 2001.
- [100] BYong-Seok Seo, Seung-Pyo Jeong, Thomas M. Holsen, Young-Ji Han, Eunhwa Choi, Eun Ha Park, Tae Young Kim, Hee-Sang Eum, Dae Gun Park, Eunhye Kim, Soontae Kim, Jeong-Hun Kim, Jaewon Choi, Seung-Muk Yi, "Characteristics of total gaseous mercury (TGM) concentrations in an industrial complex in South Korea: impacts from local sources", *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 16, pp. 10215-10228, 2016.
- [101] Cheng, M. D., Hopke, P. K., Zeng, Y., "A receptor-oriented methodology for determining source regions of particulate sulfate observed at Dorset, Ontario", *J. Geophys. Res.-Atmos.*, Vol. 98, pp. 16839-16849, 1993.
- [102] Cheng, M.D., C.J. Lin, "Receptor modeling for smoke of 1998 biomass burning in Central America", *J. of Geo. Res.*, Vol. 106, pp. 22871-22886, 2001.
- [103] Polissar, A.V., P.K. Hopke, J.M. Harris, "Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, pp. 4214-4226, 2001.
- [104] Polissar, A.V., P.K. Hopke, R.L. Poirot, "Atmospheric aerosol over

- Vermont: Chemical composition and sources", Environ. Sci. Technol., Vol. 35, pp. 4604-4621, 2001.
- [105] Costa, M., P. Liss, "Photoreduction and evolution of mercury from seawater", The Science of the Total Environ., Vol. 261, pp. 125-135, 2000.
- [106] Hyung-Chun Kim, Rhok-Ho Kim, Jong-Hyeon Kim, Seung-young Lim, Dae-Il Kang, Ji-Hyung Hong, Kee-Won Jang, "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, Vol. 32(2), pp. 184-192, 2016.
- [107] Zhang, H., S.E. Lindberg, "Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model", J. Geophysical Research, Vol. 104, pp. 21889-21896, 1999.