

GC-ECD 및 Cold Vapor-AAS를 이용한 갯벌 중에 Methylmercury 및 Total Mercury 농도 결정

이성언 · 이동섭*

한양대학교 신소재화학과

*삼육대학교 화학과

Determination of Methylmercury Compounds and Total Mercury from Tidal Flat using GC-ECD and Cold Vapor-AAS

Sungeon Lee and Dongsup Lee*

Department of chemistry and Material Science Hanyang University Ansan, 425-791, Korea

*Department of Chemistry Korean Sahmyook University, Chung Ryang POB 118 Seoul, 130-650, Korea

Determination of methylmercury and total mercury concentration in tidal flat used GC-ECD and CV-AAS. Detection limits of methylmercury chloride, ethylmercury chloride and total mercury is 0.77 pg/g, 27.2 pg/g and 1.17 ng/g. Methylmercury concentration ranges from 2.28 to 25.26 pg/g and total mercury concentration ranges from 0.60 to 7.88 ng/g.

Key words: methylmercury chloride, ethylmercury chloride, total mercury, GC-ECD, CV-AAS

1. 서 론

자연 중에 존재하는 mercury는 inorganic 형태와 organic 형태로 존재한다. Mercury는 mercury 자체만으로도 독성을 가지고 있기 때문에 일본에서는 이미 환경 호르몬으로 분류되고 있으며 여러 종류의 mercury 중에 methylmercury의 독성이 가장 높은 것으로 보고 되고 있다.¹⁾ 지금까지 수많은 methylmercury오염에 의한 희생으로 인하여 methylmercury의 발생에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔다. Methylmercury의 발생은 일반적으로 직접적으로 용출되어 나오는 경우¹⁾나 미생물의 영향에 의하여 biological methylation이 일어나는 경우²⁾, abiotic methylation에 의해 일어나는 경우로 보고 되고 있다.³⁾ 따라서 methylmercury의 거동을 확인하기 위해서는 장기적인 모니터링이 필요하다. 수은은 분석방법이 다른 금속의 분석보다 매우 까다로우며 시료 처리과정이 용이하지 않다. 유기 수은 중 Methylmercury의 분석은 일반적으로 GC-ECD⁴⁾나 GC-AAS¹⁾, GC-AFS^{5,6)} 분석이 가능하며 total mercury의 분석은 CV-AAS와 CV-AFS를 사용한다.^{6,7)} 본 실험에서는 GC-ECD와 CV-AAS를 이용하여 갯벌

중에 methylmercury와 total mercury를 검출하였다.

2. 실 험

2.1. 기구

Methyl mercury분석을 위하여 사용한 Gas chromatography는 Hewlett packerd 5890II과 검출기는 ECD를 사용하였다. 장비에 사용한 컬럼은 HP-608 (30 m × 0.53mm × 0.5 μm file thickness)을 사용하였다. Total mercury 측정을 위하여 사용한 원자 흡광 분광광도계는 Perkin-Elmer 2380과 Cold vapor hydride generation인 Perkin-Elmer MHS-10을 사용하였다. 마이크로파 분해를 위하여 Bransonic 2510을 사용하였으며, 샘플의 크기를 균일하게 하기 위하여 사용한 sieve shaker는 Joil science J-893을 사용하였고, pH-meter는 Cyberscan pH 500-Eutech Cybernetics Pte Ltd, 사용한 물은 18MΩ 물을 사용하였다.

2.2. 시약

Methylmercury chloride(90%)는 TCI사에서,

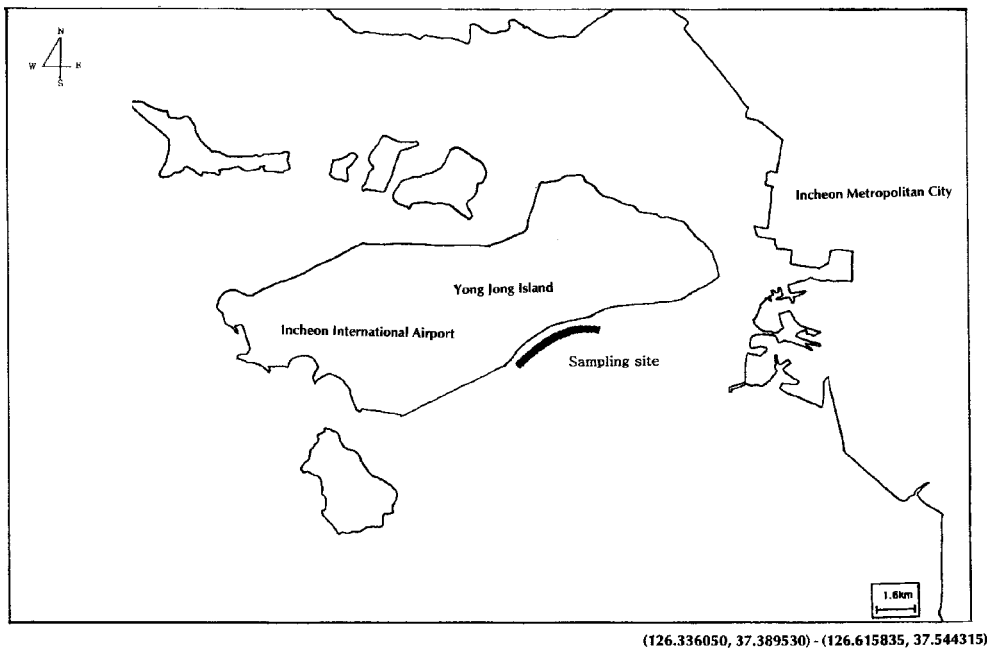


Fig. 1. The location of sampling station in Yong Jang Island.

ethylmercury chloride(85%)는 waco사에서, toluene (99.8%), NaBH₄(99%)는 Aldrich사에서, Methanol (99.5%), Hydrochloric acid(37%)과 NaOH(99%)는 Merck사에서, KOH(99%)는 SHINYO사에서 구입하였다. 모든 저장용액은 매일 메탄올에 녹여 1000ppm으로 제조하여 100ml 바이알 속에 녹여 4°C 암실에서 보관하였으며 실험을 하기 위한 용액은 매일 저장용액으로부터 제조하였다. 모든 초자류는 비눗물에 24시간, 10% 질산에 24시간 보관 후 탈 이온수를 이용하여 행군 다음 건조기에서 말려서 사용하였다.

2.3. 시료 채취와 저장

시료를 채취한 지역은 Fig. 1와 같다. 2001년 4월에 각 지역의 갯벌, 굴, 바닷물을 채취하였으며 모든 샘플은 -4°C 냉장고에 보관하여 시료의 파괴를 막았다. 샘플 측정 시에는 상온에서 완전히 건조시킨 다음 분쇄시킨 후 sieve shaker를 이용하여 63 μm이하로 체질한 다음 보관하였다.

2.4. 실험 과정

이 샘플 2g을 vial속에 넣는다. 여기에 MeOH 10M NaOH용액 10ml를 넣은 다음 45분간 초음파 추출을 실시한다. 진탕기를 사용하여 60°C를 유지하면서

12시간 동안 진탕을 한다. 진탕 후 진탕이 끝난 액체를 시험관에 넣고 원심분리를 한다. 원심 분리 후 용액을 100 ml 바이알에 넣은 다음 Toluene 2ml와 6M HCl 10 ml를 넣어서 chlorination을 시킨다. Toluene층을 다

Table 1. Condition of analysis of GC-ECD.

Kind	Condition
Injection volume	2 ml
Column	HP-608 (30 m × 0.53 × 0.5 μm film Thickness)
Detector	ECD
Injection temperature	140°C
Detector temperature	240°C
Oven temperature programing	100°C(0.0min) 30.0°C/min 140°C(15.0min)
Carrier gas(N ₂)	60 ml/sec

Table 2. Calibration curves and limit of detection for mercury compounds in tidal flat.

Mercury compounds	slope	Intercept	LOD ^a Hg
Methylmercury chloride	47.659	-30.685	0.77pg/g
Ethylmercury chloride	2.4318	-37.535	27.2pg/g
Total mercury	0.0014	0.002	1.17ng/g

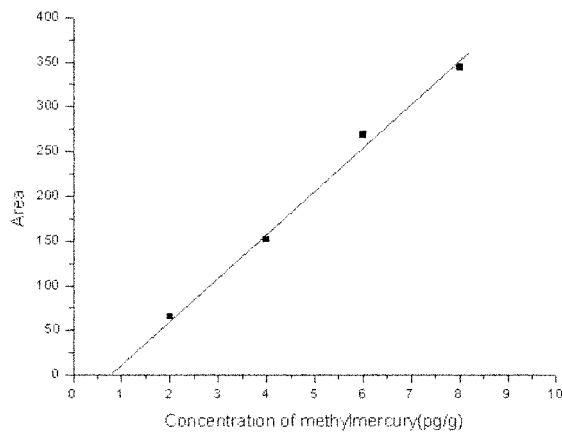


Fig. 2. Calibration curve of methylmercury.

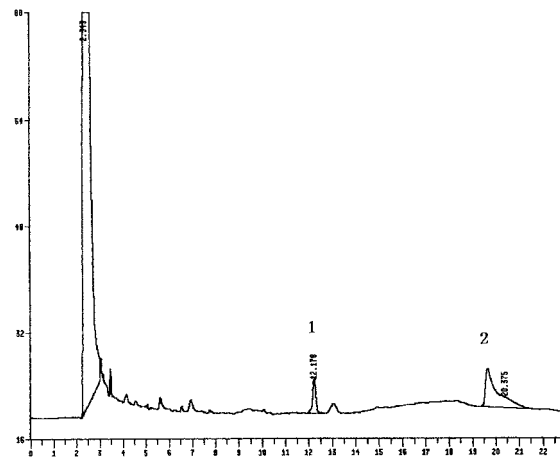


Fig. 3. A standard chromatogram of mercury compounds (1) methylmercury (2) ethylmercury.

Table 3. Optimization of extraction methods by different treatments.

Tests	HCl	KOH	NaOH
1	4297	4139	8948
2	4340	4027	9556
3	4995	3553	9224
SD	104.15	311.08	304.43
mean	4377.33	3906.33	9242.67
RSD	2.38	7.96	3.29

시 추출하여 내부 표준물질을 넣은 다음 GC-ECD에 넣어서 정량한다. Total mercury는 샘플 2g을 vial에 넣은 후 1M의 HCl을 10ml를 넣은 후 45분 초음파 추출을 한 후 12시간 동안 진탕 교반 한다. 이 액을 MHS-10 측정 sample coup에 넣고 CV-AAS를 이용하여 측정한다.

Table 4. Result of methylmercury and total mercury.

location	Me-Hg (pg/g dw)	Hg-T (ng/g dw)	%Me-Hg Hg-T	location	Me-Hg (pg/g dw)	Hg-T (ng/g dw)	%Me-Hg Hg-T
1	2.78	36.7	0.0076	11	2.47	11.9	0.0208
2	2.31	24.4	0.0095	12	2.82	19.4	0.0145
3	2.26	25.0	0.0090	13	1.77	18.1	0.0098
4	1.72	17.8	0.0097	14	2.05	17.5	0.0117
5	2.84	20.6	0.0138	15	2.33	15.0	0.0155
6	3.22	41.1	0.0078	16	2.38	14.4	0.0165
7	2.14	16.7	0.0128	17	2.93	16.9	0.0173
8	3.24	23.8	0.0136	18	2.05	14.4	0.0142
9	7.88	33.1	0.0238	19	2.60	21.1	0.0123
10	4.26	18.1	0.0235	20	2.81	23.2	0.0121

3. 결과 및 고찰

3.1. 검정곡선 작성

Table 1.은 GC-ECD의 분석 최적 조건이다. 이 조건을 이용한 methylmercury와 ethylmercury의 검정곡선과 검출한계를 Table 2.에 요약하였다. Methylmercury의 검정곡선은 0에서 8 pg/g까지 ethylmercury는 0에서 80 pg/g 까지, total mercury는 0에서 8 ng/g까지 직선성을 보여주고 있다. Fig. 2.는 methylmercury의 검정곡선이다. 샘플의 recovery test(1ng/g)에서 methylmercury는 84.6%를 나타내었다.

3.2. 추출 용매의 최적 조건

추출을 위하여 사용한 용매의 종류는 3가지였다. 각각 500 pg을 2g에 spiking한 다음 추출하여 최대 면

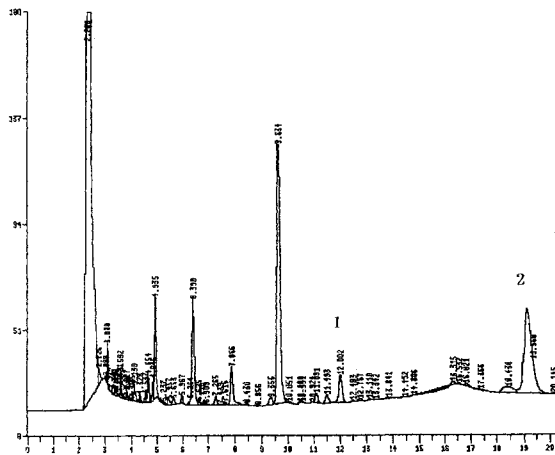


Fig. 4. A sampling chromatogram of mercury compounds (1) methylmercury (2) ethylmercury.

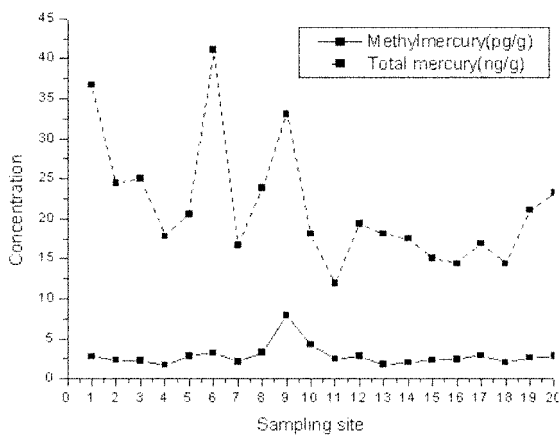


Fig. 5. Comparing data for methylmercury and total mercury.

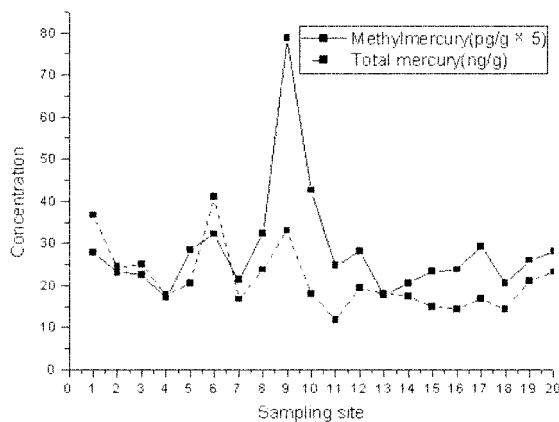


Fig. 6. Comparing data of methylmercury($\times 5$) and total mercury.

적과 동시에 재현성을 알아보았다.(Table 3.) 이 결과에 의하면 NaOH로 알카리 추출한 것이 가장 높은 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

3.3. 각 결과의 비교

이번 실험을 통하여 영종도 지역의 methylmercury와 total mercury의 오염정도와 mercury의 methylation정도를 알아보았다(Table 4.). Fig. 3.과 Fig. 4.는 각각 표준물질과 샘플의 크로마토그램을 보여주고 있다. Methylmercury의 검출범위는 2.28-2526pg/g이며 total mercury 검출범위는 0.60-7.88ng/g 이었다. Fig. 5.와 Fig. 6.의 그림을 보면 Fig. 5.에서는 methylmercury와 total mercury의 sampling site 별 농도를 도표화해 놓은 것이다. Fig. 6.은 methylmercury의 농도에 곱하기 5로 확대를 해서 methylmercury와 total mercury의 상관관계를 알아보자 한 그림이다. 이 그림을 보면 total mercury의 증가와 감소에 따라 methylmercury의 증가와 감소가 이루어짐을 보여주고 있다. Table 4.에서 보면 methylmercury와 total mercury의 농도의 비율은 0.0076 - 0.0238%의 범위를 나타내고 있다. 이를 통하여 영종도 해안에서도 매우 적은 양이지만 methylation이 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) R. J. Craing, "Organometallic compounds in the environment" 1986, Longman group Limited, USA
- 2) R. E. Farrell, P. M. Huang, and J. J. Germida, *Appl. Organometal. Chem.*, 1998, 12, 613-620.
- 3) Falf Falter, *Chemosphere*, 1999, 39(7), 1051-1073.
- 4) A. M. Caricchia, G. Minervni, P. Soldati, S. Chiavarini, C. Ubaldi, and R. Morabito, *Microchemical Journal*, 55, 1997, 44-55.
- 5) J. Holz, J. Kreutzmann, R. D. Wilken, and R. Falter, *Appl. Organometal, Chem.*, 1999, 13, 789-794.
- 6) De-qiang Zhang, Li-li Yang, and Han-wen Sun, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 395, 173-178.
- 7) Meng-Hsien Chen and ChiuLong Chou, *J. Chin Chem Soc.*, 2000, 47(5)