

GC-ECD 및 Cold vapor-AAS를 이용한 여름(8월)과 겨울(1월) 영종도 갯벌 중에 메틸수은 및 총수은 농도 결정

이성연[†] · 원호식 · 이동섭*

한양대학교신소재화학과, *삼육대학교 화학과

Determination of Methylmercury and Total Mercury Contents in Tidal Flat from Yong Jong Island in Summer (August) and Winter (January) using GC-ECD and Cold vapor-AAS

Sungeon Lee[†], Hosik won 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

Methylmercury and total mercury concentration in tidal flat with GC-ECD and CV-AAS in summer and winter. Detection limits of methylmercury chloride, ethylmercury chloride (internal standard) and total mercury is 0.77 pg/g, 27.2 pg/g and 1.17 ng/g, respectively. Methylmercury concentration ranges from 1.83-3.63 pg/g in summer and 1.55-8.02 pg/g in winter, total mercury concentration ranges from 12.0-25.0 ng/g in summer and 17.5-76.0ng/g in winter. The range of methylmercury per total mercury is 0.010-0.026% in summer and 0.008-0.046% in winter.

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

1. 서 론

수은과 메틸수은은 큰 독성을 가지는 물질 물질로써 아주 적은 양의 노출로도 생태계에 심각한 영향을 미치는 물질이다. 메틸수은 뿐 만 아니라 수은 화합물은 생물 농축이라는 성질 때문에 위험하며 자연 중에 존재하는 수은은 inorganic 형태와 organic 형태로 존재한다. 수은은 수은자체만으로도 독성을 가지고 있기 때문에 일본에서는 이미 환경 호르몬으로 분류되고 있으며 여러 종류의 수은 중에 메틸수은의 독성이 가장 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 지금까지 수많은 메틸수은의 오염에 의한 희생으로 인하여 메틸수은의 발생 대해서 많은 연구가 이루어져 왔다. 메틸수은의 발생은 일반적으로 직접적으로 용출되어 나오는 경우나¹⁾ 미생물의 영향에 의하여 biological methylation이 일어나는 경우가 있으며^{2,3)} Pseudomonas fluorescens, Microbacter phlei 중 등이 거론되고 있다.¹⁾ 그 외에

경우에 iodomethane,⁴⁾ fulvic acid⁵⁾ 등이 abiotic methylation에 의해 일어나는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾ 따라서 methylmercury의 거동을 확인하기 위해서는 장기적인 모니터링이 필요하다. 수은은 분석방법이 다른 금속의 분석보다 매우 까다로우며 시료 처리과정이 용이하지 않다. 유기 수은 중 메틸 수은의 분석은 일반적으로 GC-ECD⁷⁾나 GC-AAS⁸⁾ · GC-AFS⁹⁾ 분석이 가능하며 total mercury의 분석은 CV-AAS와 CV-AFS를 사용한다.^{10,11)} 본 실험에서는 GC-ECD와 CV-AAS를 이용하여 여름철과 겨울철 갯벌 중에 메틸수은과 총수은을 검출하여 두 결과를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 기구

메틸수은 분석을 위하여 사용한 gas chromatography는 Hewlett Packard 5890II과 검출기는 ECD를

[†]To whom correspondence should be addressed.

사용하였다. 장비에 사용한 컬럼은 HP-608(30 m×0.53 mm×0.5 µm file thickness)을 사용하였다. 총수는 측정을 위하여 사용한 원자 흡광분광광도계는 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 18 MΩ물을 사용하였다.

2.2. 시약

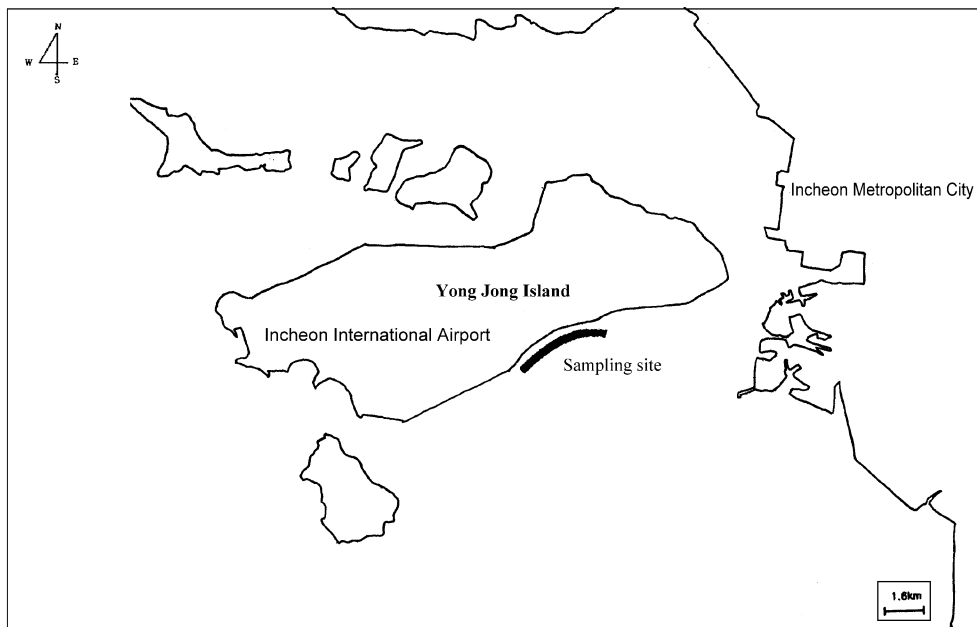
Methylmercury chloride(90%)는 TCI사에서, ethylmercury chloride(85%)는 Waco사에서, toluene(99.8%)과 NaBH₄(99%)는 Aldrich사에서, Methanol(99.5%)과 Hydrochloric acid(37%)과 NaOH(99%)는 Merck사에서, KOH(99%)는 SHINYO사에서 구입하였다. 모든 저장용액은 매달 메탄올에 녹여 1000 ppm으로 제조하여 100 ml 바이알 속에 담아 4°C 암실에서 보관하였으며 실험을 하기 위한 용액은 매일 저장용액으로부터 제조하였다. 모든 초자류는 비눗물에 24시간, 10% 질산에 24시간 보관 후 탈 이온 수를 이용하여 평균 다음 건조기에서 말려 사용하였다.

2.3. 시료 채취와 저장

시료를 채취한 지역은 Fig. 1에 표시하였고, 그림에서 굵은 선 순서대로 서쪽에서 동쪽으로 순서대로 샘플링을 하였다. 2001년 8월과 2002년 1월에 영종도에서 채취하였으며 모든 시료는 -45°C 냉장고에 보관하여 시료의 변질을 방지하였다. 시료측정 시에는 60°C에서 완전히 건조하여 분쇄시킨 후 sieve shaker를 이용하여 63 µm 이하로 체질 한 다음 보관하였다.

2.4. 실험과정

시료 2 g을 vial속에 넣고 여기에 MeOH 10 ml 7 M NaOH용액 10 ml를 넣은 다음 45분간 초음파 추출을 실시하였다. 진탕기를 사용하여 60°C를 유지하면서 12시간 동안 진탕을 하고 진탕 후 액체를 시험관에 넣은 다음 원심분리를 하였다. 원심 분리 후 용액을 100 ml 바이알에 넣은 다음 Toluene 2 ml와 6 M HCl 10 ml를 넣어서 chlorination을 시켰다. Toluene 층을 다시 추출하여 내부 표준물질을 넣은 다음 GC-ECD로 정량 하였다. Total mercury는 시료 2 g을 vial에 넣은 후 1M의 HCl을 10 ml를 넣은 후 45분 초음파 추출을 한 후 12시간 동안 진탕 교반 하였다. 이 액을 MHS-10 sample cup에 넣고 CV-AAS를 이용하여 측정하였다.



(126.336050, 37.389530) - (126.615835, 37.544315)

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

3. 결 론

3.1. 검정곡선 작성

Table 1은 GC-ECD의 분석 최적 조건이다. 이 조건을 이용한 메틸수은과 에틸수은의 검정곡선의 기울기와 y 절편 및 CV-AAS를 이용한 총수은의 검출한계를 Table 2에 요약하였다. 메틸수은의 검정곡선은 2에서 8 pg/g까지 에틸수은은 20에서 80 pg/g까지, 총수은은 2에서 8 ng/g까지 직선 성을 보여주고 있다. Fig. 2는 메틸수은의 검정곡선 이다. 샘플의 recovery test(1 ng/g)는 메틸수은의 경우 84.6%를 나타내었다.

Table 1. The condition of analysis of GC-ECD

Kind	Condition
Injection volume	2 μ l
Column	HP-608 (30m \times 0.53 \times 0.5 μ m. film Thickness)
Detector	ECD
Injection temperature	140 $^{\circ}$ C
Detector temperature	240 $^{\circ}$ C
Oven temperature programming	100 $^{\circ}$ C(0.0 min) 30.0 $^{\circ}$ C/min 140 $^{\circ}$ C(15.0 min)
Carrier gas(N ₂)	60 ml/sec

Table 2. The calibration curve parameters and limit of detection for Mercury compounds

Mercury compounds	slop	Intercept	LODa 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

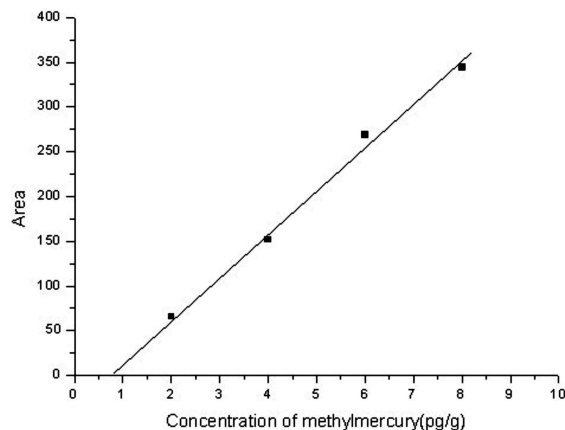


Fig. 2. The calibration curve methylmercury.

3.2. 추출 용매 최적 조건

추출을 위하여 사용한 용매의 종류는 3가지였다. 샘플을 3가지를 따로 분취하여 각각 과량에 해당하는 500 pg을 2 g에 spiking 한 다음 추출하여 최대 면적과 동시에 신뢰성 및 재현성을 알아보았다(Table 3). 이 결과에 의하면 NaOH로 알칼리 추출한 것이 가장 높은 효과를 나타냄을 알 수 있었으며 측정된 결과에 의한 RSD는 NaOH로 추출한 결과 3.29가 나타 났다.

3.2. 각 결과의 비교

이번 실험을 통하여 영종도 지역의 메틸수은과 총수은의 오염정도와 수은의 methylation정도를 알아보았다 (Table 3). Fig. 3과 Fig. 4는 각각 표준물질과 시료의 크로마토그램을 보여주고 있다. 여름철 갯벌 중의 메틸수은의 검출 범위는 1.83-3.63 pg/g이었으며 겨울철은 1.55-8.02 pg/g였다. 여름철 총수은은 12.0-25.0 ng/g이었으며 겨울철은 17.5-76.0 ng/g였다. 여름철의 메틸수은과 총수은의 농도를 비교하여 Fig. 5와 Fig. 6에 도

Table 3. The optimization of 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

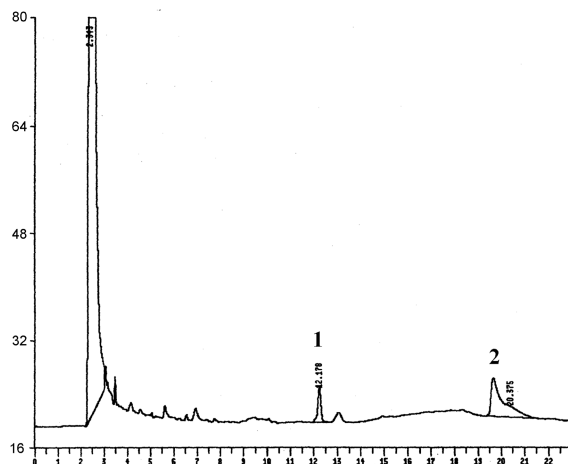


Fig. 3. A chromatogram of standard mercury compounds; (1) methylmercury, (2) ethylmercury.

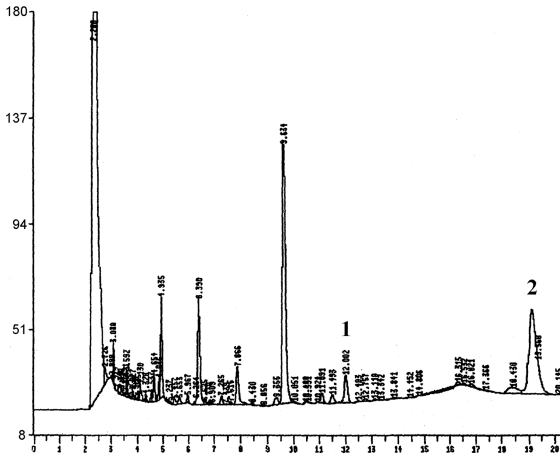


Table 3. Total mercury and methylmercury contents in the tidal flat from Yong Jong Island (dw: dry weight) (Me-Hg: methylmercury, Hg-T: total mercury, Me-Hg/Hg-T(%): methylmercury and total mercury percent comparison)

location	Summer			Winter		
	Me-Hg (pg/g dw)	Hg-T (ng/g dw)	Me-Hg/ Hg-T(%)	Me-Hg (pg/g dw)	Hg-T (ng/g dw)	Me-Hg/ Hg-T(%)
1	3.06	15.7	0.019	4.57	56.0	0.008
2	2.66	15.0	0.018	3.86	32.0	0.012
3	2.50	16.4	0.015	5.60	43.0	0.013
4	2.26	16.4	0.014	7.06	47.0	0.015
5	2.46	24.3	0.010	3.71	49.0	0.008
6	2.92	25.0	0.012	6.58	76.0	0.009
7	2.47	17.1	0.014	4.63	36.0	0.013
8	2.66	25.0	0.011	5.12	46.0	0.011
9	2.50	22.9	0.011	4.66	42.0	0.011
10	2.23	21.0	0.011	5.20	42.0	0.012
11	2.43	19.0	0.013	5.50	44.0	0.013
12	2.42	13.0	0.019	5.04	30.0	0.017
13	2.79	19.0	0.015	3.23	26.1	0.012
14	2.22	19.0	0.012	1.55	19.6	0.008
15	1.83	12.0	0.015	2.07	21.1	0.010
16	2.76	22.0	0.013	2.33	25.4	0.009
17	2.40	15.0	0.016	4.17	21.1	0.020
18	2.42	12.0	0.020	2.75	21.8	0.013
19	3.16	12.0	0.026	8.02	17.5	0.046
20	3.63	14.0	0.026	6.51	32.5	0.020
Average	2.59	17.79	0.02	4.61	36.41	0.01

일어남을 알 수 있었다. Table 3는 메틸수은과 총수은의 실제 농도 값을 나타낸 것이며 총수은 중에 메틸수은의 농도 %는 여름 0.010-0.026%과 겨울 0.008-0.046%의 범위를 나타내고 있다.

4. 결 론

본 실험결과를 통한 메틸수은과 총수은의 평균값은 메틸수은은 0.0036 ng/g 총수은은 0.0271 µg/g와 같다. 이결과를 다른 사이트와 비교한 결과는 Table 4와 같다. 본 실험에서 나온 결과는 각 실험에서 나온 값의 평균값을 나타낸 것으로써 결과를 비교하기 위하여 메

틸수은은 ng/g, 총수은은 µg/g으로 단위를 환산하여 비교 하였다. 총수은중 메틸수은의 함량은 다시 총수은은 ng/g으로 환산하여 % 단위로 계산하여 나타내었다. 이 중에서 pialassa Baiona는 람사협약에 가입된 사이트로써 본 실험결과와 매우 유사하게 나왔으며 총수은량 속에 함유된 메틸수은 함유량퍼센트는 거의 같게 나왔다. 다른 지역들은 특별히 수은에 노출이 많이된 지역으로써 총수은 및 메틸 수은의 함량 뿐 아니라 총수은중에 함유된 메틸수은의 함량 퍼센트도 높게 나왔다. 따라서 본 실험에 결과로써 측정된 영종도 지역은 타 지역에 비해 수은에 의한 오염이 덜이루어 진 것으로 확인되었다. 하지만 메틸수은이 갯벌에 사는 조개류등

Table 4. Concentrations of methylmercury (ng/g) and total mercury (ug/g) in sediment samples other foreign site

Location	Country	Methylmercury	Total mercury	Me-Hg/T-Hg(%)
Mediterranean coast ¹²⁾	Egypt	35.43	2.86	1.24
Elbe River ¹³⁾	Germany	35	12	0.291
pialassa Baiona ¹⁴⁾	Italy	0.022	0.125	0.0176
Yong Jong Island(This experiment)	Korea	0.0036	0.0271	0.015

에 노출되었을 경우에 나타나는 생물농축을 생각한다면 적은량의 검출에도 주의해야하며 장기적인 모니터링이 필요하다고 생각한다.

참고문헌

1. Craig R.J. "Organometallic compounds in the environment" Longman group Limited (1986)
2. Farrell R. E, Huang P.M. and Germida J.J., *Appl. Organometal. Chem*, **1998**, 12, 613-620.
3. Jeffrey K. K, Joel K., Kostka., Marc. E., Frischer, Saunders F.M. *Applied and Enviromental Microbiology*, **1997**, 66(6) 2430-2437.
4. Weber J. H. *Chemosphere*, **1993**, 26(11) 2063-2077.
5. Weber J. H., Knut Reisinger and Markus Stoepler *Environmental Tehnology Letters*, Vol 6 203-208.
6. Falf Falter *Chemosphere*, **1999**, 39(7) 1051-1073.
7. Caricchia A.M., Minervni G., Soldati P., Chiavarini S., Ubaldi C. Morabito R., *Microchemical Journal*, **1997**, 55, 44-55.
8. Richard Puk, Weber J.H. *Analytica Chimica Acta.*, **1994**, 292, 175-183.
9. Holz J., Kreutzmann J, Wilken R.D. Falter R., *Appl. Organometal, Chem*, **1999**, 13, 789-794.
10. Oliver Wurl, Olaf Elsholz, *Ralf Ebinghaus Talanta.*, **2000**, 52, 51-57.
11. M. Logar, M. Horvat, H. Akagi, T. Ando, T.Tomiyasu and V. Fajon *App Organometal Chem.*, **2001**, 15, 515-526.
12. El Sabrouti, *Aboul Dahab Fresenius Envir Bull*, **1994**, 3, 232-237.
13. Holger Hintelmann, Rolf Dieter Wilken The Science of the Total environment 166 1-10 (1995).
14. Claudio Trombini, Daniele Fabbri, Marco Lombardo, Lvano Vassura, Elisabetta Zavoli, Milena Horvat *Continental Shelf Research*, **2003**, 23, 1821-1831.