

습성 침착물중의 수은의 극미량 분석법에 대한 연구

환경조사과

유승성 · 신미영 · 김민영 · 신재영 · 이규남

An Analytical Method for the Determination of Total Mercury of ppt Levels in Rainwater and Ambient Air.

Environmental Research Division

Seung-Seong Yoo, Mi-Young Shin, Min-Young Kim
Jai-Young Shin and Kyu-Nam Lee

= Abstract =

Mercury in precipitation and in ambient air were measured by a mercury air monitor (Mercury Monitor AM-1). The sample air and rain water led to a scrubber and washed with buffer solution, and mercury was trapped with gold coated chromosorb p(AW) was successively eluted by the cold vapor atomic absorption spectrophotometry.

Mercury is emitted from natural and anthropogenic source, but it has not been yet clarified which source stronger in emission because of the difficulty in the measurement of the natural source strength. The background concentration of mercury in air near the ground surface is estimated to be 1.33~3.87ng/m³(chi-ak mt.).

Mercury concentration in precipitation and in ambient air collected in Seoul area were in the range of 1.7~74.8ng/l and 0.98~20.16ng/m³, respectively. These values are similar to those reported in the literature for other geographic locations.

The main removal process of atmospheric mercury is the wet deposition. The mercury concentration in ambient air was distinctively decreased by increases in precipitation.

서론

수은과 그 화합물은 높은 증기압을 갖기 때문에 대기권에서 수은 순환과정은 중요한 역할을 하게 된다. 대기중의 수은은 가스상 및 입자상 수은의 형태로 존재하며, 가스상 수은에는 금속수은, 수은염(II) 메틸수은, 디메틸 수은 등으로 존재하며, 입자상 수은은 총 수은의 10%이내라고 보고 되어져 있다. 생물이 이들 화합물에 노출되었을때 급

성 중독 증상이 나타나며 대체적으로 유기 수은이 무기수은 보다 독성이 강한 것으로 알려져 있으며 무기수은도 생체내에서의 반응에 의하여 또는 미생물의 작용에 의하여 유기 수은으로 전환되어 심한 중추신경 증상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 수은과 석탄소비 그리고 폐기물 소각 처리량의 증가로 인한 대기중의 수은의 증가가 예상되며 대기권에서의 수은은 순환과정에서 대기중으로 방출되고 강우에 의하여 세정되어 토양으로 유입되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 서울지역의 강우중의 수은과 대기중

의 수은농도를 측정하여 wash out효과에 의한 강우전, 후의 수은 농도를 비교하였다.

실험 방법

본 조사지점은 양재동 측정소에서 강우를 채취하였으며 대기 측정은 연구원 실험실에서 1993년 10월~1994년 9월까지(1월은 강우채취와 대기중의 채취기간이 일치하지 않아 제외) 한달에 1주~2주씩 매시 30분단위로 연속적으로 sampling하여 분석하였다.

1. 대기중의 수은 측정 방법

Mercury Monitor(AM-1/Nippon Instrument사 제품)을 사용하여 30분 단위로 유량은 0.5l/min으로 대기중의 수은을 측정하였다.

장치는 그림 1에서와 같이 세정, 제습부(산성가스의 중화, 세정 및 제습을 함), 수은 포집부(금 아말감 형태로 수은 포집하여 냉원자 흡광도법으로 수은을 측정함), 검출부로 구성 되어 있다. 감도는 수은으로 0.01ng이고, 단위체적당 수은량을 계산 할 수 있도록 되어 있다.

장치의 교정은 그림 2에서와 같이 포화 수증기가 들어 있는 Calibration Chamber에서 100 μ l gas tight syringe로서 일정량을 취하여 행하였다.

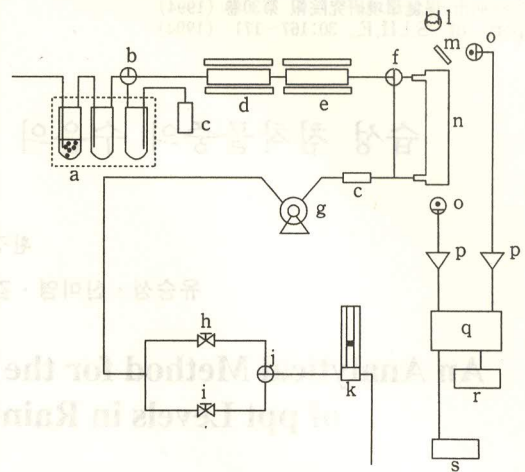


Fig. 1. Schematic diagram of the mercury analyzer.

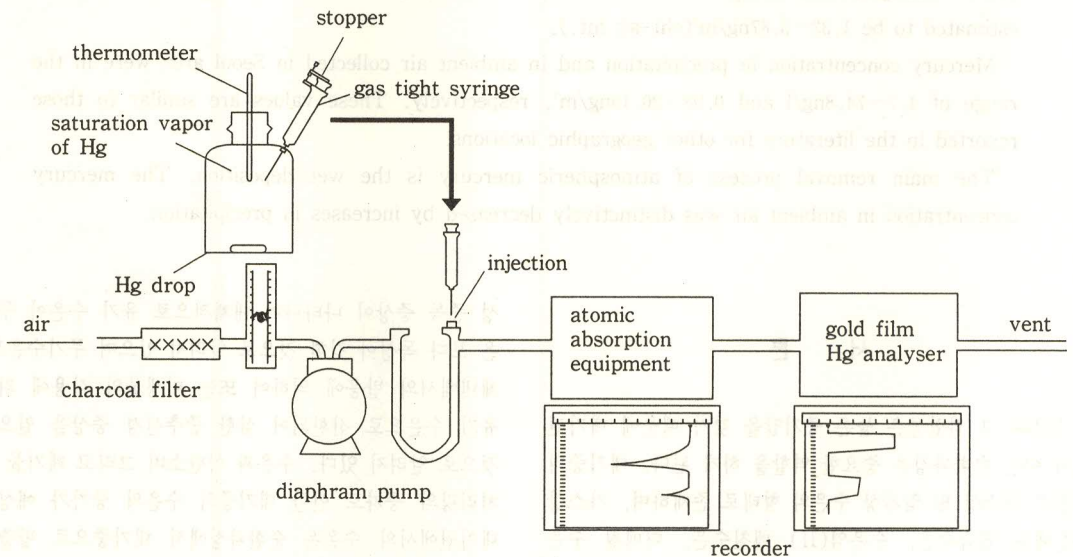


Fig. 2. Calibration Method of the Equipment by Hg Vapor Standard.

2. 강우중의 수은 측정 방법

우수의 채취 장소는 본 연구원 대기 측정소에서 100ml 씩(강우량 1mm에 해당) 용량별로 분취하여 연속 채취하였으며 초기 강우의 5개 fraction과 5.1mm 이상의 후속 강우 1개 fraction 등 모두 6개 fraction으로 나누어 채취하였으며 특히 후속 강우(6개 fraction)은 최대 20mm 강우까지 연속 채취하였다. 우수채취는 OKASAWARA의 Acid Rain Monitor(R-1500)을 이용하였으며 우수의 총수은측정은 그림 1의 수은분석장치에 임핀저 트랩을 장착하여 포집시료 50ml를 100ml의 환원반응용 임핀저에 취하여 0.5% CdSO₄용액: 0.5ml, 10N-NaOH 용액: 3ml, 10% SnCl₂용액: 5ml 등 환원 기화 시약을 가한 다음 활성탄과 금을 코팅한 chromosorb p(AW)에 의하여 방해물질을 제거한 공기를 0.5l/min의 유량으로 2분동안 통기시켜 발생한 금속 수은을 수은 분석 장치(NIC제 AM-1)에 도입시켜 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 대기중의 수은 농도

환경 대기중의 수은 농도 level은 최근 10여년간의 문헌에 의하면 도시 대기에서는 24시간 평균치로서 수~30 ng/m³의 측정치가 보고되고 있으며 또한 Background 지역에서는 1ng/m³ 이하에서 부터 5ng/m³의 농도가 제시되었다. 또한 일본에서 아말감 포집법에 의한 도시 지역 환경 대기중의 수은 농도는 평균치로서 수~수십ng/m³이고 Background 지역이라 볼 수 있는 치악산에서의 농도치는 1.33~3.87ng/m³로 거의 대등한 수준으로 나타났다.

표 1에서와 같이 비가 오기 전의 대기중 수은 농도는 겨

울철 12월에 높았으며 그 범위는 7.19~26.3ng/m³, 평균치는 14.73ng/m³, 변동계수는 0.33이고, 최저인 여름철 8월의 평균치는 3.27ng/m³, 그 범위는 0.98~8.54 ng/m³, 변동계수는 0.62이었다. 그림 3은 대기중 수은농도의 월변화(월평균치)를 나타낸 것이다.

표 2는 비가 온후의 대기중의 수은 농도를 나타낸 것이다. 여기서 보면 겨울철 12월에 수은농도 범위가 5.76~15.11ng/m³, 평균치는 9.86ng/m³, 변동계수는 0.29이었고, 여름철 8월에는 범위가 0.98~5.39ng/m³, 평균치는 2.22ng/m³, 변동계수는 0.44이었다. 겨울철 12월과 여름철 8월을 비교해 보면, 여름철에 비하여 겨울철에 농도와 변동폭은 매우 큰것으로 나타났다. 이는 물에대한 수은의 용해도가 매우 크므로 강우시 세정효과에 의하여 대

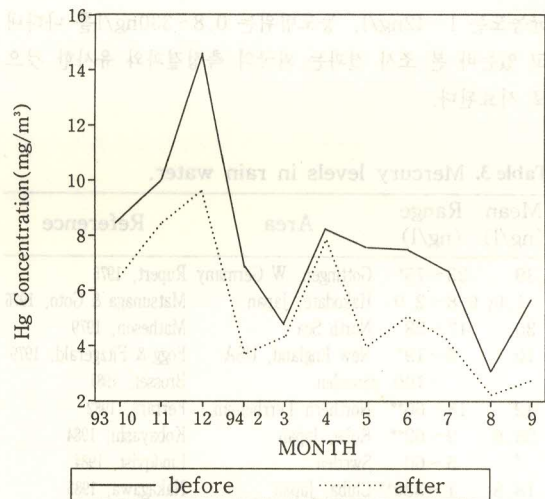


Fig. 3. Monthly variation of Hg concentration in ambient air(before and after the rain).

Table 1. Monthly variation of mercury concentration in ambient air(before the rain).

Month	Hg (ng/m ³)	s. d	max (ng/m ³)	min (ng/m ³)	c. v(%)
⁹³ Oct.	8.69	2.1	17.27	6.47	23.71
Nov.	10.07	3.2	20.16	4.71	32.23
Dec.	14.73	4.8	26.62	7.19	33.07
⁹⁴ Feb.	7.05	3.8	28.32	3.54	54.92
Mar.	4.90	1.9	10.10	1.40	40.03
Apr.	8.47	3.9	30.22	5.76	47.10
May	7.60	6.8	31.61	1.98	89.90
Jun.	7.45	0.7	8.70	6.03	9.18
Jul.	6.32	9.1	49.66	2.07	9.08
Aug.	3.27	2.0	8.54	0.98	62.17
Sep.	5.69	1.7	8.62	2.91	30.12
Ave.	7.66	3.6	21.80	3.91	39.23

Table 2. Monthly variation of mercury concentration in ambient air(after the rain).

Month	Hg (ng/m ³)	s. d	max (ng/m ³)	min (ng/m ³)	c. v(%)
⁹³ Oct.	6.37	1.4	12.95	5.04	22.59
Nov.	8.49	3.1	16.15	3.56	27.18
Dec.	9.86	2.8	15.11	5.76	28.83
⁹⁴ Feb.	3.75	0.9	6.38	2.84	22.69
Mar.	4.48	1.4	7.20	1.40	31.92
Apr.	8.06	2.5	14.39	5.04	28.39
May	4.09	1.5	7.63	1.28	36.05
Jun.	5.24	0.6	6.70	4.03	11.76
Jul.	4.16	2.6	13.79	2.07	62.16
Aug.	2.22	0.9	5.39	0.98	43.80
Sep.	2.86	0.7	5.76	2.19	24.38
Ave.	5.42	1.7	10.13	3.11	30.89

기중 수은양이 낮아졌지만, 그 후에는 재회산하여 농도가 높아지는 경향이 있었다. 이와같이 대기중 수은 농도는 기온의 고저, 강우 현상에 의한 세정효과 및 배출량에 따른 연관성이 매우 큰 것으로 사료된다. 이것과 관련하여 williston은 지표에서의 수은 증산은 온도변화의 영향을 크게 받아 겨울철에 낮고, 여름철에 높게 된다고 보고하고 있으나 이외에도 대기의 안정도와 같은 기상조건과 황사현상이 있는 봄철과도 관계가 있고, 확산이 정제하는 늦은 가을철이나 겨울철에도 다소 높은 경향이 있었다.

2. 강우중의 수은 농도

표 4는 강수의 수은 농도 분석 결과 평균치는 18.5±9.7ng/l, 농도범위는 1.7~74.8ng/l의 농도를 나타내었다. 표 3의 과거 측정치와 비교해 보면 강우중의 수은 평균농도는 1~42ng/l, 농도범위는 0.8~330ng/l를 나타내고 있는바 본 조사 결과는 외국의 측정결과와 유사한 것으로 사료된다.

Table 3. Mercury levels in rain water.

Mean (ng/l)	Range (ng/l)	Area	Reference
39	23~75*	Göttingen, W. Germany	Rupert, 1975
1.0	0.8~2.0	Hakodate, Japan	Matsunaga & Goto, 1976
30	17~58	North Sea	Matheson, 1979
10	2~19*	New England, USA	Fogg & Fitzgerald, 1979
	~100	Sweden	Brosset, 1981
42	18~66**	Northern Tyrrhenian	Ferrara, 1982
26.6	9~62**	Kobe, Japan	Kobayashi, 1984
	5~60	Sweden	Lindqvist, 1984
18.8	1~330**	Chiba, Japan	Nakagawa, 1985
11.8	7.9~17*	Mediterranean	Ferrara, 1986

* filtered sample ** unfiltered sample

Table 4. Monthly variation of mercury concentration in rainwater.

Month	Hg(ng/l)	s. d	max (ng/m ³)	min (ng/m ³)
⁹³ Oct.	55.7	22.3	74.8	31.2
Nov.	4.9	3.6	11.8	2.2
Dec.	10.2	2.4	13.4	7.4
⁹⁴ Feb.	5.9	0.4	6.3	5.3
Mar.	40.0	20.4	71.7	21.7
Apr.	50.6	15.0	73.7	32.3
May	5.8	2.5	9.7	3.0
Jun.	7.6	5.3	15.3	1.7
Jul.	10.1	3.6	14.0	5.3
Aug.	15.1	20.5	56.7	2.3
Sep.	10.2	2.3	12.3	7.7
Ave.	18.5	9.6	32.7	10.9

Table 5. Seasonal of Mercury concentration in rain (ng/l) and in gaseous form in the air(ng/m³).

Seasons*	Hg air Gaseous form		Hg rain water
	Before	After	
Spring	7.0	5.5	28.2
Summer	5.7	3.9	10.9
Autumn	8.2	5.9	23.3
winter	10.1	6.8	8.1

* Spring: Mar., Apr., May Summer: Jun., Jul., Aug. Autumn: Sep., Oct., Nov Winter: Dec., Jan., Feb.

강우중의 수은농도를 자료로하여 표 5는 강우전, 후의 수은 농도와 그 기간 대기중의 수은 농도를 계절별, 평균치로 나타낸 것이다. 여기서 보면 비가 오기 전, 후에 wash-out에 의하여 제거됨을 알 수 있다. 이와같이 강우중 수은의 제거과정은 강우나 강설에 의하여 지표에 침착하는 습성침착과 먼지등의 강하에 의한 건성침착이 있다.

환경 대기중에서의 수은의 제거기구는 수은을 흡착하여 용해된 입자중 조대 입경 부분은 강우초기에 wash out되지만 미세입경 부분은 강수에서 서서히 유입되며, 또 기체상의 금속 수은 및 2가 수은은 Henry의 법칙에 따라 강수에 용해되어 강우중의 수소이온이나 기타 성분의 영향을 수반함과 동시에 강우중에 대기중의 수은이 혼입되는 정도는 강우의 물리 화학적 성상이나 대기중의 수은농도 그리고 기상조건 등에도 크게 좌우되는 것으로 보고되고 있다.

결 론

금 아말감 포집후 가열기화-cold vapor 원자흡광광도법의 수은 측정 장치를 이용하여 대기중의 가스상 수은 농도를 연속 측정 분석함과 동시에 환원기화법에 의한 금 아말감-원자흡광광도법을 이용하여 강우중에 함유되어 있는 수은농도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강우전, 후의 대기중 수은 농도는 12월에 각각 범위는 4.71~26.62ng/m³, 평균치는 14.73ng/mm³, 변동계수는 0.33이었으며, 강우후의 범위는 5.76~15.11ng/m³, 평균치는 9.86ng/m³, 변동계수는 0.29이었다.

2. 대기중의 수은농도 및 기상조건 등에 의해서 결정되며, 대기중 수은은 세정효과에 의해서 수은농도가 낮아졌다는 것을 알 수 있다.

3. Background지역의 대기중 수은농도는 1.33~3.87ng/m³, 평균치는 1.98ng/m³(n=24)이었다. 본 연구원

에서 측정된 대기중 수은농도는 background지역과 비교하면 대기중 수은농도는 시간적 변동폭이 크고 이 변동폭이 큰것은 인위적인 영향에 의한 것이라고 판단된다.

참 고 문 헌

1. Brosset, C.(1981) The mercury cycle, Water air soil pollut., 16, 253~255
2. Tomiki Kobayashi and Hiromu Watanabe(1984) On the behavior of mercury in the rain water, J. Japan Soc. Air Pollut., 19(4) 276~282
3. 신용배, 이상권(1987) 한국에서의 산성우, 제1회 한, 미 환경보전 심포지움, 한국과학기술원
4. 정용승, 김태군(1991) 한국 서해안에서 관측된 산성비의 발원지 추적연구, 한국대기보전학회지, 7(3) 203~207
5. 김민영, 박상현, 박성배(1989) 도시 대기의 수은동태와 영향인자에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(1) 11~21
6. Ferrara R., Maserti B., Petrosino A., and Bargagli R(1986) Mercury levels in rain and air and the subsequent washout mechanism in a central Italian region, Atmospheric Environment. 20(1) 125~128
7. D. Airey(1982) Contributions from coal and industrial materials to mercury in air, rain water, and snow, Sci. Total Envir., 25, 19~40

A Study on the Sulfation Rate and Dustfall by PbO Candle Method and Deposit Jar in Seoul Area

Division of Environmental Research, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea

Hye-Kyung KIL, Seung-Seong Yoo, Ja-Hak Yoo, Jong-Hyun Lee, Gil-Sik Kim,
Seung-Cheon Lee, Han-Seong Ko, Hak-Soo Kim, Boag-Young Lee and Min-Young Kim

Site	Height meters from ground	Site	Abstract
1	0.5	1	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
2	0.5	2	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
3	0.5	3	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
4	0.5	4	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
5	0.5	5	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
6	0.5	6	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
7	0.5	7	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
8	0.5	8	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
9	0.5	9	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.
10	0.5	10	As the results of 67 measurements the investigation showed a background level of sulfur dioxide pollution 50% of the time (42 days) in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The average amount of dustfall in the area was 9.5 ± 5.5 ton/km ² day. The containing rate of sulfur dioxide in total dustfall was 2% on the average.