

## 환경 대기 중의 수은의 극미량 분석법에 관한 연구

환경조사과

유승성 · 최윤섭 · 신미영 · 이봉용 · 신재영

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

*Environmental Research Division*

Seung-Seong Yoo, Yun-Sup Choi, Mi-Young Shin  
Bong-Yong Lee and Jai-Young Shin

#### = Abstract =

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

1. Before raining the concentration of mercury in ambient air ranged from 6.47 ng/m<sup>3</sup> to 26.42 ng/m<sup>3</sup> and its average and coefficients of variation were 12.91 ng/m<sup>3</sup> and 0.24, respectively, while after raining it ranged from 2.82 ng/m<sup>3</sup> to 20.93 ng/m<sup>3</sup> and its average and coefficients of variation were 9.37 ng/m<sup>3</sup> and 0.45, respectively.
2. The mercury concentration in ambient air was high at winter. But it was low in the snow because the solubility of mercury was low to snow compared to rain water.
3. The background concentration of mercury in air near the ground surface was estimated between 1.33 ng/m<sup>3</sup> and 3.87 ng/m<sup>3</sup> (chi-ak mt.) and its average was 1.93 ng/m<sup>3</sup>.
4. The mercury concentration in ambient air is determined by weather condition, therefore the washout effect may make mercury concentration low.
5. The mercury concentration in ambient air around yangjae varied largely with time interval, compared to mercury concentration in background area, because human activities influenced to the variation of mercury concentration.

#### 서 론

수은은 인위적 혹은 자연적인 요인으로서 대기, 수질, 토양, 생물 등의 무기적, 유기적 환경을 순환하는 가장

움직임이 큰 중금속으로서 인식되어 있다. 이는 수은이 다른 금속에 비하여 매우 높은 증기압을 갖고 있기 때문에 대기권에서 수은의 순환과정은 중요한 역할을 하게 된다. 대기 중의 수은은 가스상 수은의 형태로서 존재하며 특히 연료 중 석탄은 수은의 약 90~95%가 기체로서 방

출된다고 보고 하고 있으나 또 다른 보고에서는 연탄 연소로 인하여 함유되어 있는 수은의 약 99%가 가스상 수은으로 변함을 보고 한 바 있다. 이렇게 볼 때 대기 환경에서의 방출, 이동, 형태변화, 제거(수권 및 생물권에서의 이동) 등의 과정에 의하여 수은의 거동과 생태계의 영향을 파악할 필요성이 있다고 판단되며, 현재 진행 중인 연료의 전환이나 도시먼지, 산업폐기물의 증대 등 수은 부하량이 증대되므로 중요성이 대두되고 있다. 본 실험에서는 서울지역의 강우중의 수은과 대기 중의 수은농도를 측정하여 wash out 효과에 의한 강우전, 후의 수은 농도를 비교하였다.

## 실 험 방 법

본 조사지점은 양재동 측정소에서 강우를 채취하였으며 대기 측정은 연구원 실험실에서 1995년 1월~1995년 12월까지(2월은 강우채취와 대기 중의 채취기간이 일치하지 않아 제외) 한달에 1주~2주씩 매시 30분 단위로 연속적으로 sampling하여 분석하였다.

### 1. 대기 중의 수은 측정 방법

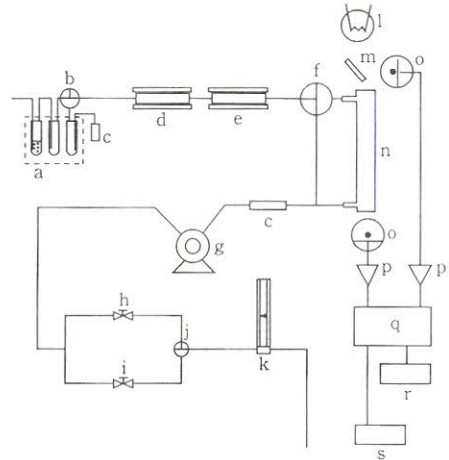
Mercury Monitor (AM-1/Nippon Instrument사 제품)을 사용하여 30분단위로 유량은 0.5 l/min으로 대기 중의 수은을 측정하였다.

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

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

### 2. 강우중의 수은 측정 방법

우수의 채취 장소는 본 연구원 대기 측정소에서 100 ml씩(강우량 1 mm에 해당) 용량별로 분취하여 연속 채취하였으며 초기 강우의 5개 fraction과 5.1 mm 이상의 후속 강우 1개 fraction 등 모두 6개 fraction으로 나누어 채취하였으며 특히 후속 강우(6개 fraction)은 최대 20 mm 강우까지 연속 채취하였다. 우수채취는 OKASAWARA의 Acid Rain Monitor (R-1500)을 이용하였으며 우수의 총수은측정은 그림 1의 수은분석장



a: Scrubber with electric thermo-module, b: Automatic three-way valve  $V_1$ , c: Air purifier, d: Decomposing furnace, e: Mercury collector, f: Automatic three-way valve  $V_2$ , g: Air pump, h: Needle valve for sampling, i: Needle valve for measuring, j: Automatic three-way valve  $V_3$ , k: Flow meter, l: Low pressure mercury discharge lamp, m: Semireflective mirror, n: Absorption cell, o: Phototube, p: Amplifier, q: Measuring circuit, r: Digital display, s: Output for recorder and printer

Fig. 1. Schematic diagram of the mercury analyzer.

치에 임핀저 트랩을 장착하여 포집시료 50 ml를 100 ml의 환원반응용 임핀저에 취하여 0.5%  $CdSO_4$  용액 0.5 ml, 10 N-NaOH 용액 3 ml, 10%  $SnCl_2$  용액 5 ml 등 환원 기화 시약을 가한 다음 활성탄과 금을 코팅한 chromosorb p (AW)에 의하여 방해물질을 제거한 공기를 0.5 l/min의 유량으로 2분 동안 통기시켜 발생한 금속 수은을 금아말감-원자흡광광도법의 수은 분석 장치(NIC제 AM-1)에 도입시켜 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 대기 중의 수은 농도

환경 대기 중의 수은 농도 level은 최근 10여년간의 문헌에 의하면 도시 대기에서는 24시간 평균치로서 수~30  $ng/m^3$ 의 측정치가 보고되고 있으며 또한 Background지역에서는 1  $ng/m^3$  이하에서부터 5  $ng/m^3$ 의 농도가 제시 되었다. 또한 일본에서 아말감 포집법에 의한 도시 지역 환경 대기 중의 수은 농도는 평균치로서 수~수십  $ng/m^3$ 이고 Background지역이라 볼 수 있는 치약

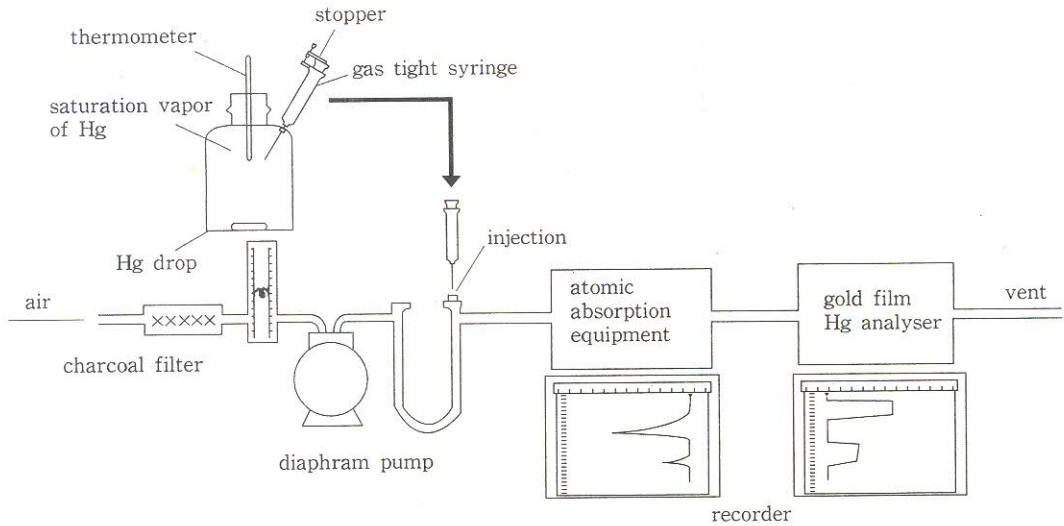


Fig. 2. Calibration Method of the Equipment by Hg Vapor Standard.

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

Month	Hg (ng/m <sup>3</sup> )	S. D	MAX (ng/m <sup>3</sup> )	MIN (ng/m <sup>3</sup> )	C. V (%)
'95 Jan.	7.28	1.9	9.35	5.04	14.52
Mar.	5.63	1.9	9.70	1.54	20.57
Apr.	8.11	3.7	27.98	5.11	35.24
May	4.72	3.4	16.80	1.98	71.57
Jun.	7.75	1.8	16.05	5.36	23.64
Jul.	6.18	7.1	35.58	2.12	64.38
Aug.	3.36	1.1	7.28	2.24	31.47
Sep.	6.45	1.4	9.80	4.13	22.06
Oct.	9.94	2.4	18.71	5.04	23.88
Nov.	13.73	3.7	21.67	8.25	26.79
Dec.	12.08	3.2	26.42	6.47	22.08
Ave.	7.75	3.1	18.12	4.29	32.38

산에서의 농도치는 1.33~3.87 ng/m<sup>3</sup>로 거의 대등한 수준으로 나타났다.

표 1에서와 같이 비가 오기 전의 대기 중 수은 농도는 11월과 12월에 높았으며 그 범위는 6.47~26.4 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 12.91 ng/m<sup>3</sup>, 변동계수는 0.24이고, 최저인 여름철 8월의 평균치는 3.36 ng/m<sup>3</sup>, 그 범위는 2.24~7.28 ng/m<sup>3</sup>, 변동계수는 0.31이었다. 이러한 대기 중의 수은농도는 전년도와 비슷한 양상을 나타내었다. 그림 3은 대기 중 수은농도의 월변화(월평균치)를 나타낸 것이다.

표 2는 비가 온 후의 대기 중의 수은 농도를 나타낸 것이다. 여기서 보면 겨울철 12월에 수은농도 범위가

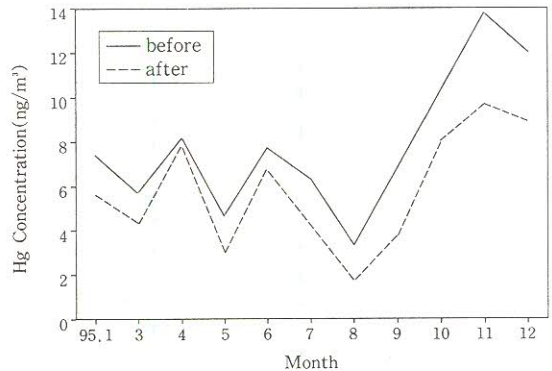


Fig. 3. Monthly variation of Hg concentration in air (before and after the rain).

2.82~20.93 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 8.99 ng/m<sup>3</sup>, 변동계수는 0.66이었고, 여름철 8월에는 범위가 1.61~2.87 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 1.88 ng/m<sup>3</sup>, 변동계수는 0.26이었다. 겨울철 12월과 여름철 8월을 비교해 보면, 여름철에 비하여 겨울철에 농도가 높았으며 변동폭은 비슷한 것으로 나타났다. 이는 물에 대한 수은의 용해도가 매우 크므로 강우시 세정효과에 의하여 대기 중 수은양이 낮아졌지만, 그 후에는 재회산하여 농도가 높아지는 경향이 있었다. 이와 같이 대기 중 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 대

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

Month	Hg (ng/m <sup>3</sup> )	S. D	MAX (ng/m <sup>3</sup> )	MIN (ng/m <sup>3</sup> )	C. V(%)
'95 Jan.	5.65	0.5	5.76	3.60	11.05
Mar.	4.42	1.5	6.92	1.40	12.46
Apr.	7.67	2.1	10.74	4.26	21.45
May	3.02	0.5	3.48	1.28	28.92
Jun.	6.81	1.2	9.37	4.69	17.34
Jul.	4.27	2.1	12.42	1.67	57.35
Aug.	1.88	0.5	2.87	1.61	26.29
Sep.	3.92	1.0	5.39	1.98	43.80
Oct.	7.97	2.9	13.67	4.32	29.75
Nov.	9.75	1.3	18.63	3.55	24.68
Dec.	8.99	3.1	20.93	2.82	65.51
Ave.	5.85	1.5	10.02	2.83	30.78

**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

기의 안정도와 같은 기상조건과 황사현상이 있는 봄철과도 관계가 있고, 확산이 정체를 하는 늦은 가을철이나 겨울철에도 다소 높은 경향이 있었다.

## 2. 강우중의 수은 농도

표 4는 강수의 수은 농도 분석 결과 평균치는 16.4 ng/l, 농도범위는 2.7~75.2 ng/l의 농도를 나타내었다. 표 3의 외국의 측정치와 비교해 보면 강우중의 수은 평균농도는 1~42 ng/l, 농도범위는 0.8~330 ng/l를 나타내고 있는 바 본 조사 결과는 외국의 측정의 범위 이내였다.

강우중의 수은농도를 자료로하여 표 5는 강우전·후의 수은 농도와 그 기간 대기 중의 수은 농도를 계절별 평균치로 나타낸 것이다. 여기서 보면 비가 오기 전·후에

**Table 4.** Monthly variation of mercury concentration in rainwater.

Month	Hg(ng/l)	S. D	Max(ng/l)	Min(ng/l)
'95 Jan.	6.2	2.1	10.6	2.9
Mar.	8.7	20.9	64.5	18.6
Apr.	32.7	18.3	69.2	13.8
May	19.5	3.2	24.9	9.2
Jun.	13.7	2.7	16.8	6.9
Jul.	14.5	4.2	19.3	5.6
Aug.	20.9	5.4	33.5	15.8
Sep.	22.6	11.3	51.4	9.4
Oct.	29.8	20.7	75.2	13.5
Nov.	6.2	3.1	9.3	2.7
Dec.	5.9	0.8	6.8	5.5
Ave.	16.4	8.4	34.7	9.4

**Table 5.** Seasonal of Mercury concentration in rain (ng/l) and in gaseous form in air (ng/m<sup>3</sup>).

Seasons*	Hg air Gaseous form		Hg rain water
	Before	After	
Spring	6.2	5.0	20.3
Summer	5.8	4.3	16.4
Autumn	10.1	7.2	19.5
winter	9.7	7.3	6.1

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

wash out에 의하여 제거됨을 알 수 있다. 이와 같이 강우중 수은의 제거과정은 강우나 강설에 의하여 지표에 침착하는 습성침착과 먼지 등의 강하에 의한 건성침착이 있다. 환경 대기 중에서의 수은의 제거기구는 수은을 흡착하여 용해된 입자 중 조대 입경 부분은 강우초기에 wash out 되지만 미세입경 부분은 강수에 서서히 유입되며, 또 기체상의 금속 수은 및 2가 수은은 Henry의 법칙에 따라 강우에 용해되어 강우중의 수소이온이나 기타 성분의 영향을 수반함과 동시에 강우중에 대기 중의 수은이 혼입되는 정도는 강우의 물리 화학적 성상이나 대기 중의 수은농도 그리고 기상조건 등에도 크게 좌우되는 것으로 보고 되고 있어 이에 대하여는 추가적인 연구가 더 필요하다고 사료된다.

## 결 론

금 아말감 포집후 가열기화-cold vapor 원자흡광광도법의 수은 측정 장치를 이용하여 대기 중의 가스상 수은

농도를 연속 측정 분석함과 동시에 환원기화법에 의한 금아말감-원자흡광광도법을 이용하여 강우중에 함유되어 있는 수은농도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강우전의 대기 중 수은 농도는 11월, 12월에 각각 범위는 6.47~26.42 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 12.91 ng/mm<sup>3</sup>, 변동계수는 0.24이었으며, 강우후의 범위는 2.82~20.93 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 9.37 ng/m<sup>3</sup>, 변동계수는 0.45이었다.
2. 겨울철의 대기 중 수은 농도가 높음에도 강설 중에 함유량이 적게 나타나는 것은 낮은 기온과 함께 액체상태인 빗물 보다도 고체인 강설에 대한 수은의 용해도에 차이가 있음을 나타낸다.
3. Background지역의 대기 중 수은농도는 1.33~3.87 ng/m<sup>3</sup>, 평균치는 1.98 ng/m<sup>3</sup> (n=24)이었다.
4. 대기 중의 수은농도 및 기상조건 등에 의해서 결정되며, 대기 중 수은은 세정 효과에 의해서 수은농도가 낮아졌다는 것을 알 수 있다.
5. 본 연구원에서 측정한 대기 중 수은농도는 background지역과 비교하면 대기 중 수은농도는 시간적 변동폭이 크고 이 변동폭이 큰 것은 주위에 비닐하우스촌에서 나오는 연료의 연소에 의한 것이라

고 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. 이상훈 : 환경과학, 자유아카데미사, 서울, p.214 (1994).
2. 김민영, 박상현, 박성배 : 도시 대기의 수은 동태와 영향 인자에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(1):11(1989).
3. 신용배, 이상권 : 한국에서의 산성우, 제1회 한,미 환경보전 심포지움 한국과학기술원, p.37(1987).
4. D. Airey : Contributions from coal and industrial materials to mercury in air, rain water, and snow, Sci. Total Envir., 25, 19(1982).
5. Brosset, C. The mercury cycle, Water Air soil pollut., 16:253(1981).
6. Kalb, G.W. and C. Baldeck : Determination of a mercury mass balance at a coal fired power plant, in Report EPA contract No.68-02-0225 Tra-Det Kaboratories, Columbus, Ohio, (1973).
7. Tomiki Kobayashi and Hiromu Watanabe : On the behavior of mercury in the rain water, J. Japan, Soc. Air Pollut., 19(4):276(1984).
8. K. Matsunaga and T. Goto : Mercury in the air and Precipitation Geochem J., 10:107(1976).