

# 지류 내 수은 함량 분석을 위한 전처리 방법 탐색

고승태, 김형진, 이태주, 강광호, 박지현

국민대학교 임산생명공학과

## 1. 서론

현재 세계 각국에서는 자국으로 수입되는 제품의 포장재에 존재하는 각종 유해 물질을 규제하고 있으며 이 중에는 4대 중금속(수은, 납, 카드뮴, 6가 크롬)의 총 함량을 제한하는 항목이 존재한다. 따라서 포장재에 존재하는 4대 중금속의 총 함량이 기준치를 초과한다면 제품의 수출에 악영향을 미치기 때문에 세계 수출 순위가 9위에 이르는 우리나라로서는 상당히 주의를 기울여야 할 사안이다.

우리나라는 2008년 기준 폐지회수율 83.3%, 폐지사용량 900 백만 톤에 이를 정도로 섬유상 원료의 재활용 수준이 매우 높다. 그리고 재활용 섬유는 지류포장재 생산 시에도 투입되어 뛰어난 기술력을 통해 우수한 제품으로 생산되어 지류포장재 산업을 세계 10위 (약 2조원), 국내 종이류 생산량 45% 이상을 점유하고 있는 대규모 산업으로 발전시키는 원동력이 되었다. 그러나 재활용 섬유에는 폐지 유통과정 혹은 열악한 야적 조건에서 침투한 중금속 물질이 최종 제품에 잔존할 가능성이 존재하므로 지류포장재에 존재하는 중금속 함량 분석은 매우 중요하다.

지류의 중금속 분석은 시료를 산과 혼합한 후 고온으로 가열하여 시료의 유기물을 제거하는 전처리를 거친 후 기기 분석을 실시하는 것이 일반적인 방법이다. 그러나 특히 수은은 휘발성이 매우 강하여 상온에서도 기화되는 특성을 지니고 있기 때문에 전처리를 대기 중에서 실시한다면 가열 분해 과정에서 기화되어 손실될 가능성이 매우 크므로 시료의 채취 및 전처리 단계에서부터 신중을 기해야 한다. 따라서 수은의 기화를 방지하기 위해서는 밀폐 용기 내에서 마이크로웨이브를 통해 시료를 분해하는 것이 가장 효과적인 방법이라고 판단한다.

본 연구에서는 지류에 존재하는 수은 함량 분석을 위한 전처리 방법을 탐색하기 위해 다양한 종류의 산을 조합하고 마이크로웨이브를 이용하여 전처리를 실시한 후 수은의 회수율을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

지류 내 수은 함량 분석을 위한 전처리 방법을 탐색하기 위해서 산 조합에 따른 수은의 회수율 분석을 실시했다. 회수율 분석에는 질산, 염산, 과산화수소수, 불산, 시트르산, 메탄올의 비율을 달리한 혼합산과 1000 ppm 수은 표준용액이 사용되었으며 회석수 및 세척수는 HPLC급 초순수를 이용하였다. 그리고 지종에 따른 수은의 회수율 분석을 위해 KOCC (Korean Old Corrugated Container), 사료포대 (Kraft sack paper), ONP (Old News Paper)를 사용하였다.

### 2.2 Open-system을 이용한 전처리

수은은 상온에서도 기화될 정도로 휘발성이 매우 높은 물질이기 때문에 시료에 존재하는 수은을 분석하기 위해 대기 중에서 전처리를 실시한다면 대부분의 수은이 손실될 우려가 있다. 이를 방지하기 위해 리플렉스 콘덴서를 장착한 둥근바닥 플라스크에 질산 20 mL, 염산 3 mL, 과산화수소수 3 mL를 혼합한 후 80°C와 150°C에서 전처리를 실시하여 분해 온도에 따른 수은의 회수율을 분석하였다. 전처리가 완료된 시료는 공기 중에서 방랭한 후 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 여과를 실시하여 수은 분석기(Parma company, USA)로 분석하였다.

### 2.3 Closed-system을 이용한 전처리

지류에 존재하는 수은 함량을 분석하기 위해 질산, 염산, 과산화수소수, 불산의 비율을 달리하여 제조한 혼합산(Table 1)에 일정량의 수은 표준용액을 첨가한 후 마이크로 웨이브를 이용하여 20분 간 전처리를 실시하였다. 그리고 전처리가 완료된 시료는 공기 중에서 방랭한 후 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 여과를 실시하여 수은 분석기로 분석하였다. 또한 가장 우수한 회수율을 보이는 산 조합을 이용하여 종이 시료 0.5 g (o.d)을 전처리하여 실제 시료에서의 수은 회수율을 분석하였다.

Table 1. Various types of acid for pre-treatment.

Various types of acid									
Acid consumption (mL)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	5	6	6	6	6	7	7	7	8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HCl	1	1	1	1	1	1	1	1	1
HF	1	0	1	1	0	1	0	0	1
0.2M citric acid	1	0	1	0	1	0	1	0	0
50% methanol	1	0	0	1	1	0	0	1	0

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Open-system에서의 수은 회수율 분석

Fig. 1은 open-system에서 분해 온도를 달리하여 전처리를 실시한 시료의 수은 회수율 결과이다. 80℃에서 전처리를 실시한 시료는 약 85%의 회수율을 보여 양호한 결과를 나타냈지만 150℃에서는 전처리를 실시한 시료는 약 18%로 매우 저조한 회수율을 나타냈다. 이는 가열 분해 온도가 높을수록 기화되는 수은의 양이 증가하여 리플렉스 콘덴서로 수은의 기화를 억제하기는 어렵다는 것을 보여주는 결과로 판단된다. 또한 80℃에서 전처리를 실시했을 시에는 양호한 회수율을 보이지만 종이 시료를 분해하기에는 다소 낮은 온도이므로 전처리 시간이 약 24시간 가량 소요되는 단점이 존재했다. 따라서 단 시간 내에 전처리가 가능하고 수은이 손실될 가능성이 비교적 적은 마이크로웨이브를 이용한 closed-system을 이용하여 전처리를 실시해야 할 것으로 판단된다.

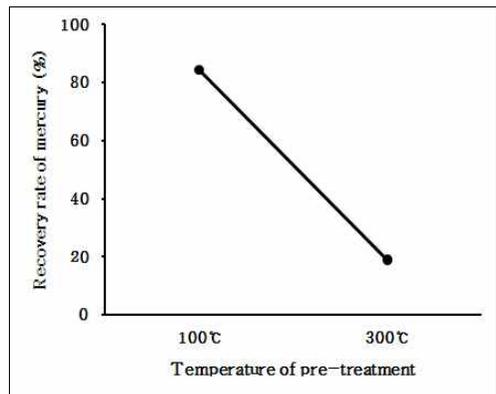


Fig. 1. Recovery rate of mercury in open-system treatment.

### 3.2 Closed-system에서의 수은 회수율 분석

Fig. 2는 마이크로웨이브를 이용한 closed-system에서 다양한 조합의 혼합산으로 전처리를 실시하였을 시 수은의 회수율 결과이다. 총 9 종류의 혼합산에서 수은 회수율은 open-system에서의 결과보다 모두 우수한 경향을 보였고 이는 대기 중에서 장시간 전처리를 실시한 open-system에서는 수은의 손실이 있었으나 밀폐된 용기 내에서 단시간에 전처리를 실시한 closed-system에서는 수은의 손실이 거의 없었음을 의미한다. 특히 C, E, F, I의 회수율이 약 100%로 가장 높게 측정되었다. 혼합산 C는 시료에 존재할 수 있는  $Fe^{3+}$ 를 제거하는 효과를 가진 시트르산을 첨가한 것이고 E는 시트르산과 시료에서 수은의 추출을 보조하는 메탄올을 첨가한 것이다. 또한 F는 질산, 염산, 과산화수소수에 시료의 무기물을 완전히 분해하기 위한 불산이 첨가된 것이고 I는 질산, 염산, 과산화수소수만으로 조합된 산이다. 앞에서 언급한 4 종류의 혼합산은 모두 비슷한 회수율을 보였으나 전처리 완료 후 시료의 분해 정도, 조각의 간편성 등을 고려한 결과, F와 I가 가장 효율적인 혼합산으로 판단되어 실제 종이 시료를 적용하여 전처리를 실시하였다.

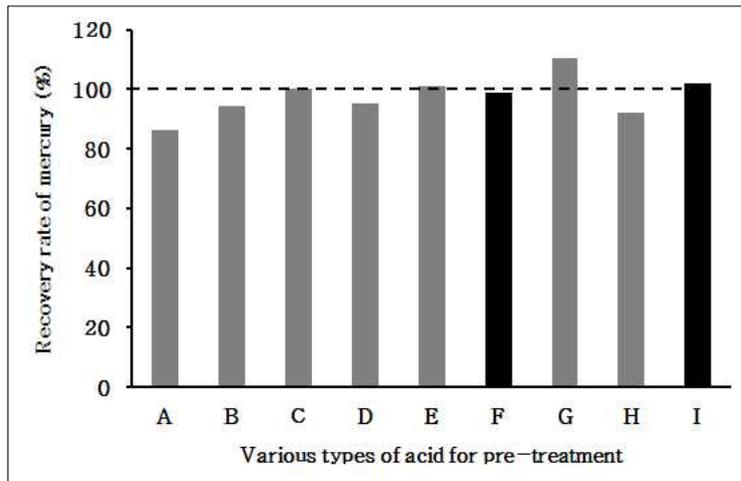


Fig. 2. Recovery rate of mercury in closed-system treatment.

Fig. 3은 혼합산 F와 I에 KOCC, kraft sack paper, ONP를 마이크로웨이브를 이용하여 전처리를 실시하였을 시 수은 회수율이다. 표준용액으로 회수율 평가를 하였을 시에

는 F와 I의 결과가 유사하였으나 종이 시료에서는 혼합산 F의 회수율은 KOCC와 kraft sack paper에서 100%를 약간 초과하였고 ONP에서는 약 91%를 보였다. 그리고 혼합산 I의 회수율은 KOCC에서 약 120%, kraft sack paper와 ONP에서는 80~89%를 나타내면서 혼합산 I의 회수율이 상당히 불안정한 것을 확인할 수 있었다. 이는 종이 시료에 존재하는  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  등 다양한 원소로 인해 발생할 수 있는 방해로 인한 결과로 사료된다. 그러나 혼합산 F는 완전한 시료 분해와 함께 90% 이상의 안정적인 회수율을 나타내었다.

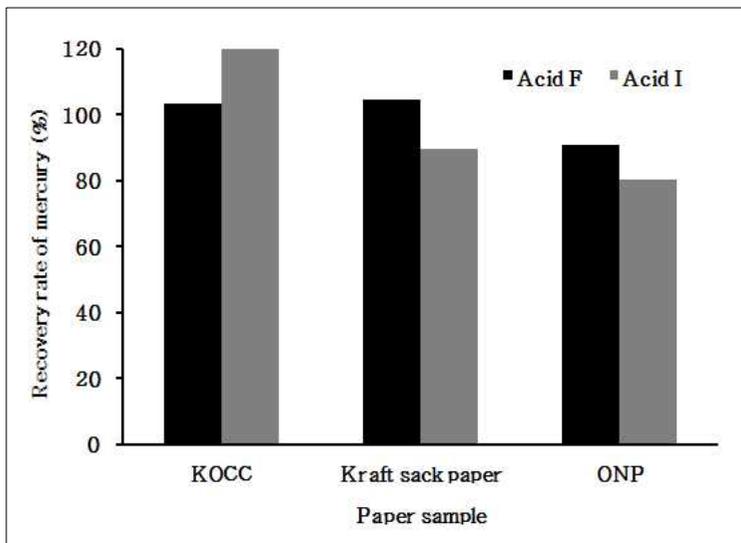


Fig. 3. Recovery rate of mercury in paper sample.

#### 4. 결 론

지류에 존재하는 수은 함량 분석을 위해 마이크로웨이브를 이용한 closed-system 하에서 다양한 산 조합으로 전처리를 실시하여 수은의 회수율을 분석하여 질산, 염산, 과산화수소수 조합과 질산, 염산, 과산화수소수, 불산 조합의 혼합산이 100%에 가까운 우수한 회수율을 보였다. 그리고 두 가지 산 조합을 KOCC, kraft sack paper, ONP에 적용한 결과에서는 질산, 염산, 과산화수소수, 불산 조합의 혼합산이 90% 이상의 우수한 회수율을 나타내었다. 이를 통해 질산, 염산, 과산화수소수, 불산의 혼합산과 마이크로웨

이브를 이용하여 우수한 수은 회수율을 얻을 수 있음을 확인하였으나 다소 불안정한 회수율을 개선하기 위해 계속적으로 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 지식경제부에서 지원한 지류 포장재의 유해 중금속 국제환경규제 대응기술 개발 사업 중 지류포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석기법 표준화 연구의 일환으로 진행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. Jana Margetinova, Pavlina Houserova-Pelcova, Vlastimil Kuban, Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction, *analytica chimica acta* 615, pp 115 - 23 (2008)
2. John Entwisle, Determination of Mercury in Microwave Digests of Foodstuffs by ICP-MS, *Alient technologies*, pp 1-4
3. M. Lodenius, E. Tulisalo, Open digestion of some plant and fungus materials for mercury analysis using different temperatures and sample sizes, *The Science of the Total Environment* 176, pp 81-84 (1995)
4. Blakely M. Adair, George P. Cobb., Improved preparation of small biological samples for mercury analysis using cold vapor atomic absorption spectroscopy, *Chemosphere, Vol. 38, No. 12, pp. 2951-2958 (1999)*
5. Johanna Qvarnstrom, Lars Lambertsson, Said Havarinasab, Per Hultman, Wolfgang Frech, Determination of Methylmercury, Ethylmercury, and Inorganic Mercury in Mouse Tissues, Following Administration of Thimerosal, by Species-Specific Isotope Dilution GC-Inductively Coupled Plasma-MS, *Anal. Chem.* Vol. 75, No. 16, pp 4120-4124 (2003)