

하천퇴적물 중의 수은 및 메틸수은 분석 연구

이정섭 · 박재성 · 강학구 · 조재석 · 홍은진 · 정기택 · 차준석 · 정광용 · 김영희*

국립환경과학원 무기물질분석연구과
(2008. 10. 8. 접수. 2008. 12. 18. 승인)

Analysis of mercury and methylmercury in river sediment samples

Jung-Sub Lee, Jae-Sung Park, Hak-Gu Kang, Jae-Seok Cho, Eun-Jin Hong,
Gi-Taeg Jeong, Jun-Seok Cha, Kwang-Yong Jung and Young-Hee Kim*

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received October 8, 2008; Accepted December 18, 2008)

요 약: 본 연구에서는 퍼지 & 트랩 GC-MS를 이용한 퇴적물 중의 메틸수은 분석방법을 제시하고, 국내 주요 하천 퇴적물 중의 총수은 및 메틸수은 등을 분석하였다. 분석방법의 검증은 위하여 고농도 및 저농도의 인증표준물질 2종을 분석하였으며, 현장시료 81건에 대하여 EPA 1630 method 원리의 GC-CVAFS 방법으로 분석한 결과와 GC-MS 방법의 분석결과를 비교하였다. 방법검출한계 (MDL)는 0.06 ng/g, 정량한계 (MQL)는 0.20 ng/g이었으며 정밀도와 정확도는 각각 11.2% 및 102±11.4%로 나타났다. 조사된 81건에 대한 하천 퇴적물의 총수은 및 메틸수은 농도는 2.43~1.56×10³ ng/g 및 N.D.~5.95 ng/g로 나타났다. 총수은의 분포특성은 외부오염원에 의한 영향으로 인해 유기물, 황함량 및 납, 크롬, 니켈 등의 중금속 농도와 유의한 상관성이 나타났으나, 메틸수은의 경우, 총수은을 제외한 다른 인자들과의 유의한 상관성이 조사되지 않았다.

Abstract: In this study, the use of purge & trap GC-MS technique for determination of methylmercury in sediment samples was described. The method detection limit of the method was determined as 0.06 ng/g and the recovery of the method was 102±11.4%, with precisions better than 11.2%. The method was validated by analysis of CRMs such as ERM CC580 (estuarine sediment) and IAEA 405 (sediment). Additionally, the performance of the method was tested on river sediment samples and the analytical results were compared with those of the GC-CVAFS, which has been widely used for methylmercury analysis.

Key words : methylmercury, mercury, distillation technique, purge & trap gc-ms, sediment

1. 서 론

메틸수은은 수은화합물 중 가장 위해성이 큰 화합

물로서, 일본에서 발생한 미나마타병의 피해가 널리 알려지면서, 국제사회에서 주목받기 시작하였다.^{1,2} 일반적인 메틸수은의 노출 경로는 대기 중의 원소상 형

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7386 Fax : +82-(0)32-563-0348

E-mail : heek89@korea.kr

태의 수은이 수계로 유입되어 퇴적물 중의 황 환원성 박테리아에 의해 메틸수은으로 변환·생성되고, 이 후 플랑크톤 등의 먹이사슬을 통해 어패류 중에 축적되어 최종적으로 먹이사슬의 상위에 있는 조류 및 인간에게 위해를 가하게 된다.^{3,4} 수은으로부터 전환되는 퇴적물 중의 메틸수은은 전체 수은 농도의 1~3% 정도이나, 메틸수은의 화학적 특성으로 인해 어패류 중에 $10^3\sim 10^6$ 배 이상으로 농축되며, 저서식성 담수 어류의 경우, 총수은의 80~90%가 메틸수은으로 존재하는 것으로 알려져 있다.^{5,6} 사람의 경우, 메틸수은 총 노출량의 99% 이상이 어류에 의한 섭취인 것으로 알려져 있다.⁷ 메틸수은의 위해성은 신경계통의 발달이 이루어지는 태어나 유아들에서 더 심각한 영향을 미치는 것으로 연구되었으며, 이러한 이유로 미국, 캐나다, 일본 등 선진외국에서는 임신부, 유아 등 민감 계층에 대해 메틸수은의 어류에 대한 섭취 권고기준 및 물에 대한 환경기준 등을 설정하여 관리하고 있다.⁸ 특히 어패류의 섭취가 많은 우리나라의 경우, 2005년 환경부와 보건복지부에서 공동으로 실시한 국민혈중 중금속 농도조사에서 우리나라 성인의 혈 중 수은 농도가 일부 선진국보다 4~5 배 가량 높은 수준으로 조사된 바 있어 수은 사용 및 배출에 대한 체계적 관리가 필요하며, 이와 함께 메틸수은의 주요 생성지점인 퇴적물 중에서의 메틸수은 및 수은의 이동 및 거동에 대한 자세한 연구가 필요하다고 판단된다.^{9,10}

본 연구에서는 국내에 널리 보급된 장비인 퍼지&트랩 GC-MS를 이용한 퇴적물 중의 메틸수은 분석방법을 개발하여 국내 퇴적물의 총수은 및 메틸수은 농도 수준을 개략적으로 조사하고 유기물 함량 및 중금속 농도 등과의 상관관계를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

전국 4대강 유역의 하천, 호소·저수지, 도시관류 및 공단배수 지점에서의 퇴적물 시료 81 건을 Ponar grab sampler를 이용하여 채취하였다. 채취한 퇴적물 시료는 오염도에 따른 총수은 및 메틸수은의 영향을 살펴보고자 공단배수(8 개), 도시관류(5 개), 하천(46 개), 저수지 및 호소(22 개)로 구분하였으며, 하천의 경우, BOD 수질등급으로 1,2 등급(23 개) 및 3~6 등급 하천(23 개)으로 구분하였다. 채취된 시료는 분석 시까지 냉동보관하였다.

2.2. 메틸수은 분석방법

퇴적물 중의 메틸수은 전처리 방법으로 미국 EPA method 1630에 제시된 증류법을 변경하여 사용하였으며, 퍼지 & 트랩 GC-MS 분석방법으로 메틸수은을 정량하였다.^{11,12} 퇴적물 시료(0.5~1 g)에 H_2SO_4 (1.5 mL), 20% KCl (0.6 mL)을 첨가 후 최종부피가 25 mL가 되도록 증류수를 첨가하였다. 이 용액을 $135^\circ C$ 에서 50 mL/min N_2 purge하여 증류액이 20 mL가 될 때까지 증류하였다. 증류액 일정량(5~10 mL)에 0.2 M acetate buffer (0.5 mL)과 2% Sodium tetraethylborate [$NaB(C_2H_5)_4$] (0.2 mL)를 가하여 ethylation 시킨 후 퍼지 & 트랩에 주입하고 GC-MS SIM Mode로 분석하였다. GC-MS 분석기기는 Agilent사 (CA, USA)의 6890N, 5973N GC-MS Model을 사용하였으며, 퍼지&트랩 장치는 Tekmar사 (Ohio, USA)의 Tekmar-Dohrmann velocity purge-trap으로 트랩물질은 Tenax A (Suppelco, MO, USA)를 사용하였다. 기기분석조건은 Table 1에 제시하였으며, SIM mode로 분석한 GC-MS chromatogram을 Fig. 1에 제시하였다. 시료 중의 메틸수은은 sodium tetraethylborate에 의해 ethylation되어, $CH_3HgC_2H_5$ 의 형태로 전환되어 검출되며, 시료 중에 존재하는 Hg^{2+} 의 경우, $Hg(C_2H_5)_2$ 의 형태로 전환되어 검출되나, 정확한 정량이 이루어지

Table 1. Operating parameter of Purge & Trap GC-MS

Condition	
Purge & Trap operating condition	
Absorb Trap Temp.	40 °C
Purge flow and time	40 mL/min, 15 min
Dry Flow and time	200 mL/min, 3 min
Desorb Trap Temp.	200 °C
Flow and time	300 mL/min, 3 min
Bake Trap Temp.	230 °C
Bake flow and time	300 mL/min, 5 min
GC operating condition	
Injector Temp and mode	220 °C, splitless
Column	DB-5MS (30 m×250 μm×0.25 μm)
Carrier gas and flow	He, 1 mL/min
GC temperature programme	40 °C→(15°C/min)→280 °C (5 min)
MS operating condition	
Ionization energy	70 eV
Transfer line and source Temp	200 °C, 230 °C
Detection mode : SIM mode	CH_3Hg^+ : m/z 202,217,246 Hg^{2+} : m/z 202,231,260

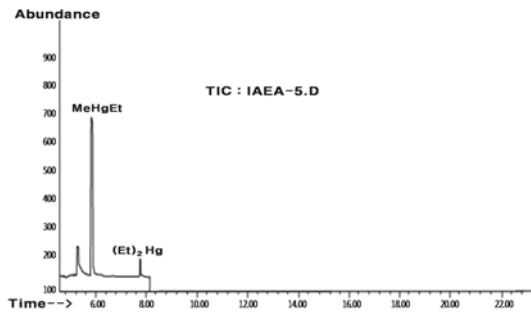


Fig. 1. GC chromatogram obtained from CRM by the purge & trap GC-MS method.

지 않아 본 연구에서는 검토되지 않았다.

2.3. 유기물 함량, 총수은 및 중금속 분석

퇴적물 시료의 유기물 함량은 폐기물오염공정시험방법의 강열감량 시험방법으로 분석하였으며, 황함량은 원소분석기(PE 2400 series II CHNS/O, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 총수은 농도는 EPA method 7473의 아말감 가열기화 방식의 수은자동분석기(DMA-80, Milestone Srl, Italy)로 분석하였고, QA/QC를 위하여 20개 시료마다 MESS-3 (NRC-CNRC, Canada)을 분석하였다. 중금속은 EPA method 3051 방법에 따라 마이크로웨이브(ETHOS1, Milestone Srl, Italy)로 전처리하고 ICP-OES (Optimer 5000DV, Perkin elmer)로 정량하였다. QA/QC 시료로서 ERA Soil CRM (ERA, USA)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메틸수은 분석방법 확립

메틸수은은 강한 산·염기성 조건하에서 무기수은 또는 원소상 수은형태로 변환된다. 퇴적물 중 메틸수은의 전처리 과정에서 주로 야기되는 문제점은 이러한 변환을 방지하기 위해 사용되는 약한 산·염기성

조건하에서 정량적인 메틸수은의 분해가 어려운 것과 퇴적물 시료 중 존재하는 과량의 무기수은에 의한 메틸수은 artifact가 생성되는 것 등이 있다.^{13,14} 메틸수은 전처리방법 중 Horvat 등에 의해 개발된 증류법은 수질시험방법인 미국 EPA method 1630에 도입되었으며, 여러 분석자에 의해 다양하게 modify 되어 퇴적물의 전처리방법으로 사용되고 있다. 사용되는 산의 종류, 농도 및 증류조건에 따라 인증표준물질의 회수율 및 정밀도의 편차가 확인되었으며 이전의 연구결과에 따르면 최종 증류액의 부피가 증류 시작액의 80%를 초과하는 경우, 증류액의 산성도가 증가되어 과량의 메틸수은 artifact가 생성되는 것으로 보고된 바 있다.¹³ Table 2에 제시된 바와 같이 증류 시작액의 부피가 25 mL인 조건 3에서, 최종증류액의 부피가 증류시작액의 부피의 80%인 20 mL가 되도록 증류한 경우, 가장 높은 회수율 및 정밀도를 나타내었다. 증류 시작액의 부피가 10 mL인 조건 1의 경우, 최종 증류액의 부피를 80%로 맞추기 위한 소량의 부피 변화를 조절하기 어려워 큰 회수율의 편차를 보였다. 따라서 조건 3의 증류방법을 이용하여 고농도 및 저농도의 퇴적물 인증표준물질 [BCR CC 580 (ERM, Brussels, Belgium), IAEA 405 (IAEA, Vienna, Austria)]을 사용하여 전처리 방법을 확립하였다(Table 3). 검정곡선은 제조된 메틸수은 표준용액을 이용하여 절대 검정곡선법으로 작성하였으며, 검정곡선의 평균 결정계수 r^2 은 0.997이었으며, calibration factor (CF)의 평균 RSD는 5.44%로 나타나 일반적으로 요구되는 15% 이내의 RSD를 보였다. 방법검출한계의 도출을 위하여 7개의 Ottawa sand 시료에 메틸수은 표준용액 1.315 $\mu\text{g/L}$ 1 mL를 첨가하고 이를 시료와 동일하게 증류, 분석하였다. 분석결과값의 표준편차(0.02 ng/g)에 student's t ($n=7$, $t=3.14$)를 곱하여 도출한 GC-MS 시험방법의 방법검출한계는 0.06 ng/g, 정량한계는 0.20 ng/g이었으며 정밀도와 정확도는 각각 11.2% 및 102±

Table 2. Comparisons of CRM recoveries by various distillation conditions

Distillation condition	Distillation Rate by Final volume	ERM CC 580 (n=6)	IAEA 405 (n=6)
Condition 1	70~74%	56% ($\pm 4.9\%$)	51.0% ($\pm 7.8\%$)
Condition 1	80~86%	80% ($\pm 5.8\%$)	119.0% ($\pm 23.0\%$)
Condition 2	75%	77% ($\pm 9.0\%$)	81.7% ($\pm 7.5\%$)
Condition 3	80%	94% ($\pm 5.8\%$)	91.8% ($\pm 11.3\%$)

Condition 1 : Distilled water 9.2 mL, 0.6 mL of 8M H₂SO₄, 0.2 mL of 20% KCl

Condition 2 : Distilled water 25 mL, 1.2 mL of 8M H₂SO₄, 0.6 mL of 20% KCl

Condition 3 : Distilled water 22.9 mL, 1.5 mL of 8M H₂SO₄, 0.6 mL of 20% KCl

Table 3. Determination of methylmercury concentrations in sediment CRMs (n=7)

CRMs	Certified value	Determined value±SD	RSD (%)	Recovery(%)
ERM CC 580	75.0±4.5 ng/g	74.5±1.0 ng/g	14.2	85~108
IAEA 405	5.49±0.53 ng/g	5.27±0.28 ng/g	5.5	89~102

11.4%로 나타났다.

3.2. 국내 하천퇴적물 중의 총수은 및 메틸수은 농도 조사

국내 하천퇴적물의 총수은 및 메틸수은 농도 수준의 개략적 조사를 위해 4대강 유역의 공단배수, 도시관류, 하천수, 호소·저수지의 하천 퇴적물을 분석하였다(Table 4). 총수은 농도는 평균 $98.5 \pm 2.32 \times 10^2$ ng/g ($2.43 \sim 1.56 \times 10^3$ ng/g)으로 공단배수, 도시관류, 하천, 호소·저수지로 순으로 감소하였으며, 기존의 연구결과로부터 제시된 한강 퇴적물의 총수은 농도 $3.24 \times 10^2 \pm 2.86 \times 10^2$ ng/g ($70 \sim 1.32 \times 10^3$ ng/g)에 비하여 낮은 수준으로 조사되었다.¹⁵ 메틸수은은 81개 퇴적물 시료 중 68개의 시료에서 방법검출한계(0.06 ng/g) 이상으로 검출되었으며, 검출된 시료의 메틸수은 평균 농도는 1.16 ± 1.17 ng/g (N.D.~5.95 ng/g)이었다. 공단배수, 하천, 호소·저수지 등의 퇴적물 채취지점에 따른 메틸수은 농도 사이에는, 총수은의 경우와 달리 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다($p=0.35 > 0.05$). 퍼지 & 트랩 GC-MS 방법의 검증을 위해 GC-CVAFS에 의한 분석결과와 비교하였으며 분석결과간의 비 $[MeHg]_{CVAFS}/[MeHg]_{GC-MS}$ 는 0.9로, 평균 편차는 0.16 ng/g, 상관계수, R은 0.79 ($p > 0.05$)로 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

3.3. 퇴적물 중 총수은과 메틸수은간의 상관성 조사

메틸수은이 검출된 퇴적물 현장시료의 총수은과

메틸수은 농도간의 상관계수 R은 0.41로서 유의한 상관성을 확인할 수 있었으나($p < 0.05$), Fig. 2에서와 같이 퇴적물 채취지점에 따른 상관성은 나타나지 않았다. 일반적으로 퇴적물 중의 메틸수은 농도는 유입되는 총수은의 양과 상관성이 있는 것으로 알려져 있으나, 이외에도 메틸수은 생성과 관련된 다양한 인자들(온도, 산소상태, 미생물의 생존환경, 부유물질의 양, 황화물의 양 등)이 ecosystem에 따라 달리 작용하므로 총수은의 유입량만으로는 메틸수은의 농도를 예측할 수 없다는 유사한 연구결과가 제시된 바 있다.¹⁶

퇴적물 중의 총수은에 대한 메틸수은 농도비는 $2.52 \pm 2.39\%$ 로서, 특히 1,2급 하천 및 호소에서 메틸수은의 전환율이 3.69% 및 2.78%로 평균보다 높았으며, 공단배수의 경우 0.86%로 평균값에 비해 낮은 것으로 조사되었다. Heyes *et al.* 등의 연구결과에서

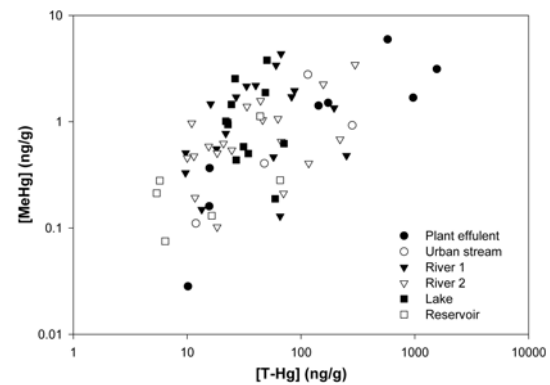


Fig. 2. Plot of correlation between total mercury and methylmercury concentrations in sediment.

Table 4. Comparisons of total mercury and methylmercury concentrations (ng/g) in river sediments

Sampling sites	No of samples	T-Hg		MeHg [GC-MS]		MeHg[GC-CVAFS]	
		Average	Range	Average	Range	Average	Range
Plant effluent	8	$4.33 \times 10^2 \pm 5.68 \times 10^2$	$10.18 \sim 1.56 \times 10^3$	1.78 ± 1.97	N.D.~5.95	1.71 ± 2.08	N.D.~6.38
Urban stream	5	92.8 ± 114.5	7.18~282.6	1.06 ± 1.20	N.D.~2.78	0.78 ± 0.91	N.D.~2.38
River 1 (BOD<3)	23	53.6 ± 62.4	2.76~251.6	1.37 ± 1.15	N.D.~4.34	1.03 ± 1.05	N.D.~4.53
River 2 (BOD>3)	23	57.4 ± 74.8	3.63~299.0	0.90 ± 0.81	N.D.~3.44	0.76 ± 0.79	N.D.~3.55
Lake & Reservoir	22	27.7 ± 21.0	2.43~70.9	0.94 ± 0.99	N.D.~3.79	0.75 ± 0.76	N.D.~2.81
Total	81	$98.5 \pm 2.32 \times 10^2$	$2.43 \sim 1.56 \times 10^3$	1.16 ± 1.17	N.D.~5.95	0.96 ± 1.11	N.D.~6.38

N.D. = Not detected

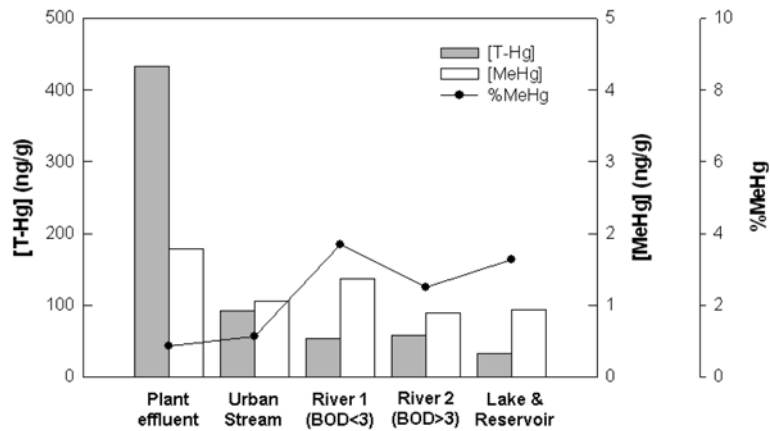


Fig. 3. Comparison of total mercury, methylmercury and %MeHg for studied site.

퇴적물 중의 methylation ratio는 1% 전후로서 조사된 바 있으며, 일반적으로 methylation ratio는 5% 미만으로 알려져 있다.¹⁷ 본 연구결과에서 공단배수 퇴적물의 경우 methylation ratio가 평균값에 비해 낮게 나타난 것은 유입되는 총수은 농도만이 메틸수은의 생성과 관련되는 것이 아니며, 메틸수은의 총수은에 대한 비율은 일정농도 이상 총수은 농도가 증가하는 경우, 감소된다는 기존의 연구결과와 유사한 경향을 나타냈다.^{3,18}

3.4. 퇴적물 중 총수은 및 메틸수은과 중금속 간의 상관성 조사

퇴적물 중의 총수은 및 메틸수은 농도와 상관성을 살펴보기 위하여 유기물 및 황 함량과 중금속 7개 항목(Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)을 분석하였다. 유기물 및 황함량의 분석결과, 공단배수 지점의 퇴적물이 다른 지점보다 높은 값을 나타냈으며, 공단배수 지점을 제외한 다른 지점의 경우, 유형별로 유의한 차이를 보이지 않았다. 현장시료의 중금속 분석 결과, 크롬을 제외한 구리, 납, 아연, 니켈의 경우, 공단배수 >> 도시관류 > 하천(3~6급) > 하천(1,2급) > 호소·저수지 퇴적물의 순으로 증가하는 것으로 나타났다($p < 0.05$). 그러나 지각의 구성원소인 철, 망간의 경우, 상대적으로 낮은 농도를 나타낸 저수지를 제외한 공단배수와 호소 및 하천 퇴적물 사이에는 유의한 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$)(Fig. 4).

분석된 보조항목에 대한 총수은 농도와 상관성을 조사한 결과, 유기물함량, 황함량 및 니켈, 구리, 아연, 납 등의 중금속 농도와 유의한 상관성이 나타났으며 철, 망간 등의 지각 구성원소와의 상관성은

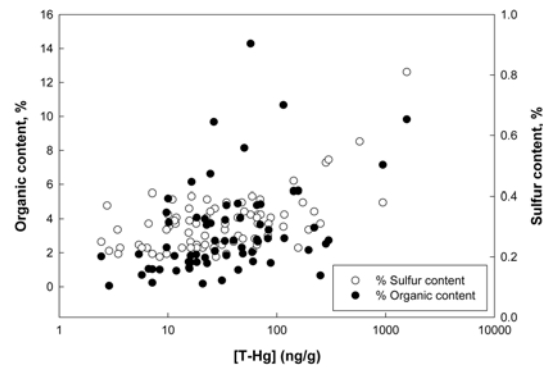


Fig. 4. Plot of correlation between total mercury concentrations, organic content, sulfur content.

나타나지 않았다(Table 5). 일반적으로 수계로 유입된 수은은 입자상 물질과의 큰 결합친화력($K_{d(Hg)} = 4.9 \pm 0.4$)에 의해, methylation이 일어나는 지점인 퇴적물로 이동하고, 호기성 조건하에서 유기물 및 철/망간 산화물 등과 결합하므로 일반적으로 총수은과 유기물 함량간의 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구결과에서도 총수은과 유기물함량 및 황함량의 상관성이 조사되었다(Fig. 5). 또한 중금속과의 상관성은, 수계에 존재하는 부유입자에 포함된 유기물 또는 중금속입자와의 흡착·결합하여 퇴적되는 경로가 표층퇴적물의 수은분포를 결정하는 중요한 경로이며, 이외에도 동일한 지점에서의 외부오염원에 의한 중금속 및 수은 오염이 발생한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 메틸수은 농도와 상관성 조사 결과, 총수은과 높은 상관관계를 나타낸 구리를 제외한 다른 항목에서는 통계적으로 유의한 상관성이 나타나

Table 5. Correlation table for the sediment dataset; values listed are correlation coefficients obtained from a multivariate analysis

Parameter	T-Hg	MeHg	Organic content, %	%S
T-Hg	1.00	0.41	0.41	0.48
MeHg	0.41	1.00	0.28	NC
Organic content, %	0.41	0.28	1.00	0.67
%S	0.48	NC	0.67	1.00
Cr	0.39	NC	0.50	0.77
Ni	0.46	NC	0.62	0.89
Zn	0.67	NC	0.59	0.72
Pb	0.51	NC	0.65	0.91
Fe	NC	0.29	NC	NC
Mn	NC	NC	NC	NC

a. NC = no correlation

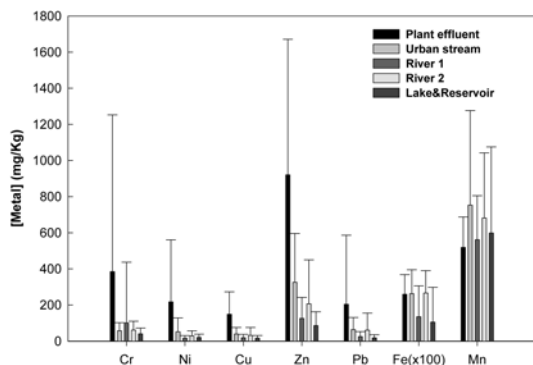


Fig. 5. Mean sediment metal concentrations (1s) by sampling site.

지 않았다. 특히 메틸수은과 유기물과의 상관성은 이전 여러 연구결과에서 상관성이 없거나 약하게 존재하는 것으로 조사된 바 있다.^{3,4} 이는 유기물의 농도가 높은 경우, 거의 모든 수은이 유기물과 결합하는 형태로 존재하게 되며, 메틸수은의 생성에 관여하는 용존 수은, HgS(aq)의 농도가 감소되어 메틸수은의 생성이 저해되기 때문인 것으로 알려져 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 국내에 널리 보급된 퍼지 & 트랩 GC-MS를 이용한 메틸수은 분석방법을 제시하고, 하천 퇴적물 시료의 총수은, 메틸수은 및 중금속 농도를 조사하고 상관관계를 살펴보았다. 우리나라 하천 퇴적물의 총수은 및 메틸수은 농도는 국내 · 외 연구결과와 유사한 수준이었으며, 특히 공단배수 지점의 퇴적물의 수은 농도 수준이 다른 지점보다 높게 조사되었다. 총수은의 분포특성은 외부오염원에 의한

영향으로 인해 유기물, 황함량 및 납, 크롬, 니켈 등의 중금속 농도와 유의한 상관성이 나타났으나, 메틸수은의 경우, 총수은을 제외한 다른 인자들과의 유의한 상관성이 조사되지 않았다. 또한 본 연구결과에서 국내 하천 퇴적물 중의 methylation ratio가 기존의 연구결과에 비해 높게 나타나, 메틸수은의 주요 생성 지점인 퇴적물에서의 메틸수은 거동특성 및 메틸화 반응 관련 인자들에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

참고문헌

- USEPA, 'Mercury study report to Congress. Vol. V. Health effects of mercury and mercury compounds', December, 1997.
- UNEP Chemical, 'Global Mercury Assessment. December. UNEP Chemicals', part of UNEP's Technology, Industry and Economics Division, 2002.
- R. P. Mason, N. N. Lawson, A. L. Lawrence, J. J. Leaner, J. G. Lee and G-R. Sheu, *Mar. Chem.*, **65**, 77-96(1999).
- P. R. Mason and A. L. Lawrence, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**(11), 2438-2447(1999).
- C. J. Henny, E. F. Hill, D. J. Hoffman, M. G. Spalding and R. A. Grove, *Ecotoxicology*, **11**, 213-231(2002).
- D. Mergler, H. A. Anderson, L. H. M. Chan, K. R. Mahaffey, M. Murray and M. Sakamoto, *Ambio*, **36**, 3-11(2007).
- D. W. Boening, *Chemosphere*, **40**, 1335-1351(2000).
- USEPA, Water Quality Criterion for the Protection of Human Health : Methylmercury, EPA-823-R-01-001 (2001).

9. 환경부, '국민 혈중의 중금속 농도 조사·연구', 2005.
10. 국립환경과학원, '환경매체별 유기수은 시험방법 확립 및 분포현상 연구(II)', 2007.
11. USEPA method 1630, 'Methylmercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS', 2001.
12. J. S. Lee, Y. J. Ryu, J. S. Park, S. H. Jeon, S. C. Kim and Y. H. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **58**, 2293-2298(2007).
13. Ph. Quevauviller, G. U. Fortunati, M. Filippelli and H. Muntau, 'The certification of the contents (mass fractions) of total mercury and methylmercury in estuarine sediment CRM 580', EUR 17658 EN, 1997.
14. C. R. Hammerschmidt and W. F. Fitzgerald, *Anal. Chem.*, **73**, 5930-5936(2001).
15. 어수미, '서울시 인근의 한강 본류 및 지류에 대한 하상 저질의 중금속 오염평가', 서울대학교 박사학위 논문, 1994.
16. J. M. Benoit, C. C. Gilmour, A. Heyes, P. R. Mason and C. Miller, '*Biochemistry of environmental important trace elements. American Chemical Society*', Washington, DC, 262-297(2003).
17. A. Heyes, R. P. Mason, E. H. Kim and E. Sunderland, *Mar. Chem.*, **102**, 134-147(2006).
18. J. M. Benoit, C. C. Gilmour, R. P. Mason, G. S. Riedel, G. F. Reidel and K. A. Sullivan, *Biogeochemistry*, **40**, 249-265(1998).