

경남 일원의 논흙 및 쌀 중의 중금속

이동근 · 임경택

동의공업전문학교 · 부산시 보건연구소

Heavy metals in the rice and rice paddy soil of Kyung Nam district

Dong-Gun Lee · Gyung-Teck Lim

Dong Eui Technical Junior College · Busan Institute of Public Health

Abstract

Heavy metals in the rice and rice paddy soil of Kyung Nam district were surveyed by use of MIBK extraction and atomic absorption spectrophotometer. Mercury was analyzed by non-flame mercury vapor method. Rice paddy soil showed that copper amounted to the level of 13.8~8.4 ppm, average value of 11.5 ppm. Lead: 2.6~0.6 ppm, average 0.02 ppm. The concentration of heavy metal 0.04~0.01 ppm, average 1.5 ppm. Zinc; 16.1~7.2 ppm, average 11.3 ppm. Cadmium in rice were contained 2.59~0.16 ppm of copper, average value of 1.80 ppm. Lead : 0.20~N.D, Zinc ; 0.11~0.60 ppm. Cadmium was shown trace at 4 places and mercury was shown trace at 6 places.

Copper showed the highest ratio of heavy metal. Levels in rice and soil whereas zinc showed the highest transmission from soil to rice.

서 론

식품 중의 중금속으로 인체나 동식물에 발육소로써
아연, 구리, 코발트, 철, 망간 등이 있고, 극히 미량

일지라도 인체에 악영향을 미치는 카드뮴, 납, 크롬,
수은, 비소 등이 있는데, 발육소도 인체에 과량 축적
되면 오히려 유해하다.

Bencko¹⁾에 의하면 체내에서 중금속 함량이 일정
한도를 넘어서면 배설을 자극하는 종류도 있다고 밝

혔다.

孫 등²⁾의 조사에 의하면 한국의 쌀 중 중금속 함량은 구리 2.65 ppm, 납 0.42 ppm, 아연 15.48 ppm, 카드뮴 0.07 ppm이었고 수은은 0.012 ppm이라 하며, 식품 위생법³⁾에서의 허용 한계인 납으로서 10 ppm 이하이었다.

저자들은 논흙에서의 중금속 함량과 조성 및 쌀에서의 함량과의 관계를 알아보기 위하여 1976년 11월 경남 일원의 논흙과 시판의 쌀을 채시하여 구리, 납, 카드뮴 수은의 분석법으로 신속하고 강도가 높은 용매 추출 원자 흡광법⁴⁾에 따라 조사하였던 바 결과를 얻게 되었기에 이에 보고하고자 한다.

시료 및 실험 방법

1. 시료

1) 논흙

1976년 11월 Fig. 1에서 보는 바와 같이 경남 지방의 군청 소재지 15개 지점에서 논의 관계수 출입구를 대각선으로 연결하는 선을 3등분하여 각 등분선의 중앙 지점에서 지표로부터 약 15cm 까지의 토양을 채취하였다. 시료를 풍건하여 105°C에서 4시간 건조 후에 40 mesh에 통과된 것을 유리병에 담아 두고 시료로 사용하였다.

2) 쌀

논흙을 채취한 15개 군청 소재지의 시장에서 그 지방 생신품인 쌀을 확인하고 10군데의 상점에서 채취 혼합하여 40 mesh로 분쇄된 것을 105°C에서 4

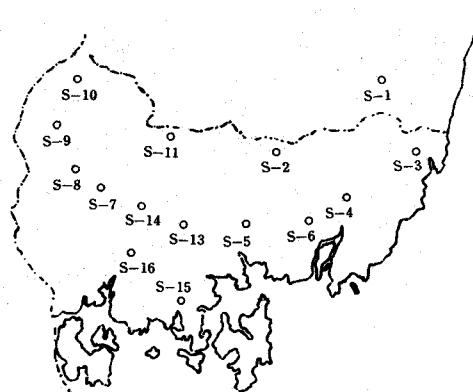


Fig. 1. Sampling station

시간 건조하여 시료로 하였다.

실험 방법

1. 수은

습식 분해 - 환원 기화법에 의한 원자 흡광법으로 정량하였다.⁴⁾

1) 시약

염화 제 1주석 : 염화 제 1주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10g에 0.5N 황산($15\text{mL} \rightarrow 1\text{L}$)을 가해 용해시킨 후 100mL로 한다.

수은표준용액(100ppm) : 염화 제 2수은 0.135g에 10% 황산($5.7\text{mL} \rightarrow 100\text{mL}$) 10mL와 물을 가해 용해시킨다. 이것을 매스플라스크에 옮겨 과망간산칼륨용액($1\text{g} \rightarrow 300\text{mL}$)을 액이 흥색이 될 때까지 가한 다음 증류수로 1L를 만들어 사용했다(100mgHg/mL).

2) 시료의 전처리¹¹⁾

풍건 시료 5g을 분해 플라스크에 넣고 물 10mL와 질산 20mL를 가한 다음 황산 20mL를 서서히 가한다. 석면 석쇠 위에서 가열하여 갈색 연기의 발생이 없어질 때까지 가열한다. 냉각 후 물 50mL 및 요소 용액($1\text{g} \rightarrow 10\text{mL}$) 10mL를 가해서 환류 냉각관을 부쳐서 10분간 비듬시킨다. 냉각 후 과망간산칼륨 1g을 가해 때때로 혼들어 주면서 약 10분간 방치한다. 액의 자색이 없어지면 다시 1g을 가해 같은 식으로 방치한다. 이런 조작을 액의 자홍색이 남을 때까지 되풀이한 다음 약 20분간 가열한다.

액의 자홍색이 없어지면 냉각 후 과망간산칼륨의 첨가 및 가열 조작을 다시 2회 되풀이한다. 냉각 후 액의 색이 무색 투명하게 될 때까지 20% 염산하이드로키실아민 용액을 가한 다음 매스실린더에 옮기고, 플라스크 및 냉각관을 물로 씻어 합친 다음 물을 가해 300mL로 하여 이것을 시험액으로 한다. 블랭크 시험액도 같은 조작으로 만든다.

3) 측정

시험액 5mL를 수은 환원 기화 장치에 취해 황산(1:4) 20mL, 염화제 1주석 용액 5mL를 가한 후에 용기를 밀폐시킨다. 자기 교반기로 교반시키면서 약 5분간 반응시킨 다음, 유속 1.5L/min로 공기를 통기시켜 환원된 수은을 가스큐비트에 보내어 253.7nm의 원자 흡광도를 측정한다. 블랭크 시험액에 대해서

도 같은 조작으로 그 흡광도를 측정하여 별도로 구한 검량선에서 수은 농도를 산출한다.

2. 구리, 납, 아연, 카드뮴의 분석

1) 시 약

카드뮴 표준 용액(0.1~0.01 ppm) : 금속 카드뮴 0.1 g 을 1N 질산 20ml에 용해시킨 다음 중류수를 넣어 1l로 한다.

납 표준 용액(1.0~0.1 ppm) : 금속 납 0.1g 을 1N 질산 20ml에 용해시킨 다음 중류수를 넣어 1l로 한다.

구리 표준 용액(10~1.0 ppm) : 금속 구리 0.1g 을 1N 질산 1ml에 용해시킨 다음 중류수를 넣어 1l로 한다.

아연 표준 용액 : 금속 아연 0.5g 에 1N 염산 20ml를 가해 물중량 위에서 가열 용해시킨 후 냉각하고 중류수를 넣어 1l로 했다.

1% 디에칠디리오카아바민산 나트륨(DDTC) : Na-DDTC · 3H₂O 1g 을 물 100ml에 용해시킨다.

2) 시료의 전처리¹¹⁾

풍건 시료 5g 을 키엘다일 플라스크에 넣어 물 30ml, 질산 30ml를 가해 혼합시킨 다음 황산 20ml를 서서히 가하여 1일 정도 방치한 후 직화로 가열하여 갈색의 연기 발생이 없어질 때까지 계속한다.

냉각 후 물약 50ml 및 포화 수산암모늄 용액 25ml를 가해 백색 연기가 날 때까지 직화로 가열한다. 냉각 후 물을 가해 100ml로 한다. 이것을 시험액으로 하고 별도로 블랭크로서 시료없이 같은 조작을 하여 사용하였다.

3) 측 정

시험액 10ml를 분액 깔대기에 취해 25% 구연산 암모늄 용액 10ml 및 0.1% 부롬티몰블루우 용액 2방울을 가해 액이 황색에서 녹색이 될 때까지 암모니아수로 중화시킨 다음 40% 황산암모늄 용액 10ml를 가해 중류수로 20ml로 했다. 여기에 1% DDTC 10ml를 가해 수분간 방치한 후 MIBK 20ml를 가해 1분간 강하게 진탕하여 MIBK 층을 분리한다. 이 MIBK 층의 원자 흡광도를 측정한다.

결과 및 고찰

1. 토 양

1) 구 리

Table 1에서 시료 채취 지역의 결과를 보면 토양에서 구리의 함량이 가장 높은 지점은 13.8 ppm으로 울주였고, 창원 지방이 8.4 ppm으로 가장 낮았으며, 평균값은 11.5 ppm이고 중앙값은 11.27 ppm으

Table 1. Heavy metals in the rice paddy soil

code No.	site	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
1	Gyungju	11.86	1.32	15.11	0.02	0.0076
2	Milyang	10.86	0.92	14.86	0.03	0.0065
3	Ulju	13.80	1.60	10.42	0.03	0.0019
4	Yangsan	12.42	1.67	8.30	0.05	0.0051
5	Changwon	8.43	1.22	9.05	0.04	0.0030
6	Gimhae	12.00	2.22	10.21	0.02	0.0075
7	Jinyang	13.31	2.19	8.28	0.04	0.0017
8	Sanchung	11.57	1.82	10.11	0.01	0.0016
9	Hamyang	8.48	0.83	7.18	0.02	0.0053
10	Guchang	12.18	0.87	10.61	0.01	0.0061
11	Hapchun	13.76	0.62	15.34	0.002	0.0067
12	Sachun	10.62	1.23	9.40	0.02	0.0019
13	Haman	10.82	1.71	16.11	0.03	0.0081
14 Ui	Uiryung	11.28	2.62	10.27	0.03	0.0078
15	Gosung	10.91	1.91	14.47	0.02	0.0034
range		8.41~13.80	0.62~2.62	7.18~16.12	0.01~0.05	0.0016~0.0081
average		11.54	1.52	11.32	0.03	0.0049
median value		11.28	1.32	10.21	0.02	0.0051

로서 의령이 대표치로 나타났다. Fig. 2에서 분포를 보면 2.59 ppm에서부터 0.62 ppm 정도의 간격을 유지하여 함량이 증가되어가는 경향을 나타냈으며, 창원, 함양이 다른 지역보다 낮게 나타났다. 대체적인 경향을 보면 거창, 진영, 합천, 양산이 중금속 함량이 높았고, 함량이 적은 창원 지방의 8.41 ppm보다 1.5~2 배 정도 높게 나타났으며, 하천의 수량이 많은 밀양이나 김해는 중간값을 나타내었다.

논흙의 중금속이 쌀로 흡수되는 정도는 비료나 농약과 같이 변화 인자가 지역이나 시기에 따라 차이가 있지만 Table 2에서 보면 쌀 중의 구리는 0.16~2.59 ppm의 범위를 가지며, 중앙값은 1.80 ppm으로써 토양의 11.28 ppm에 비하면 1/6 정도 함량을 가지는 흡수 정도를 볼 수 있었다. 孫²⁾에 의하면 구리의 평균 함량은 한국산 현미 중 2.65 ppm(2.05~3.08)이고 일본산 현미는 2.32 ppm(0.85~6.17)이며, 본 실험에서의 쌀 중의 구리 함량은 1.80 ppm으로 孫 등의 2.65 ppm 보다 약 0.85 ppm이 적게 나타났다.

2) 납

Table 1에서 논흙 중의 납의 함량은 토양에서 가장 높게 검출된 지점이 의령으로 2.62 ppm이었고, 합천에서 0.62 ppm으로 가장 낮게 검출되었으며 중

앙값은 1.32 ppm으로 경주 지방이었다.

Fig. 2에서 보면 0.8~0.9 ppm의 범위에 함안, 거창, 밀양이 거의 같은 함량이었고 1.2~1.3 ppm의 구간에서 창원, 사천, 경주 지방이 비슷하게 나타났다. 1.6~1.8 ppm의 범위에서 0.2 ppm의 간격으로 울주, 양산, 함안, 산청이 몰려 있었다. 전체적으로는 구리의 1/10이 쌀의 함량으로 나타났고 김해 지방 쪽에서 높은 경향을 보였다.

Table 2에서 보면 쌀 중의 납은 ND~0.21 ppm의 범위를 가지며 중앙값이 0.09 ppm으로 1.52 ppm의 토양보다 1/14의 비율로 흡수된 것으로 볼 수 있다. 孫²⁾에 의하면 납은 평균 함량이 한국산 현미 중에는 0.42 ppm(0.26~0.56)이고, 일본산 현미는 0.30 ppm(0.13~0.43)으로 발표된 것보다는 상당히 적게 검출되었다.

Watanabe⁷⁾ (1970)가 오이에 있어서 납의 흡수 정도를 실험한 결과로는 부위별 함량이 뿌리 20 ppm, 줄기 0.37 ppm, 잎 0.39 ppm, 육부 0.01 ppm의 분포로 뿌리가 가장 많고 과육부로 갈수록 적어졌으며 뿌리와 과육부는 2,000:1의 비율로 적었다. 본 실험의 납 함량 0.09 ppm에 비하여 孫 등의 발표된 함량 0.42 ppm과 비교하면 조사 지역의 쌀 중의 납 함량이 1/5이나 적게 나타났다.

Table 2. Heavy metals in the rice

code No.	site	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
1	Gyungju	1.41	0.18	0.19	ND	0.002
2	Milyang	1.86	0.09	0.27	ND	0.002
3	Ulju	2.59	0.18	0.20	ND	ND
4	Yangsan	2.36	0.12	0.12	ND	ND
5	Changwon	2.12	0.08	0.11	0.001	0.001
6	Gimhae	1.80	0.09	0.21	ND	ND
7	Jinyang	2.34	0.20	0.61	ND	ND
8	Sanchung	1.40	0.20	0.21	ND	0.001
9	Hamyang	2.18	ND	0.13	0.002	ND
10	Guchang	1.42	0.06	0.18	ND	ND
11	Hapchun	2.30	0.08	0.22	ND	0.002
12	Sachum	1.53	0.06	0.11	0.001	0.004
13	Haman	0.62	ND	0.15	ND	ND
14	Uiryung	0.68	0.11	0.14	0.004	ND
15	Gosung	1.83	0.11	0.18	0.004	ND
range		0.62~2.59	ND~0.2	0.11~0.6	ND~0.004	ND~0.008
average		1.76	0.13	0.23	0.0005	0.0013
median value		1.80	0.09	0.18	ND	ND

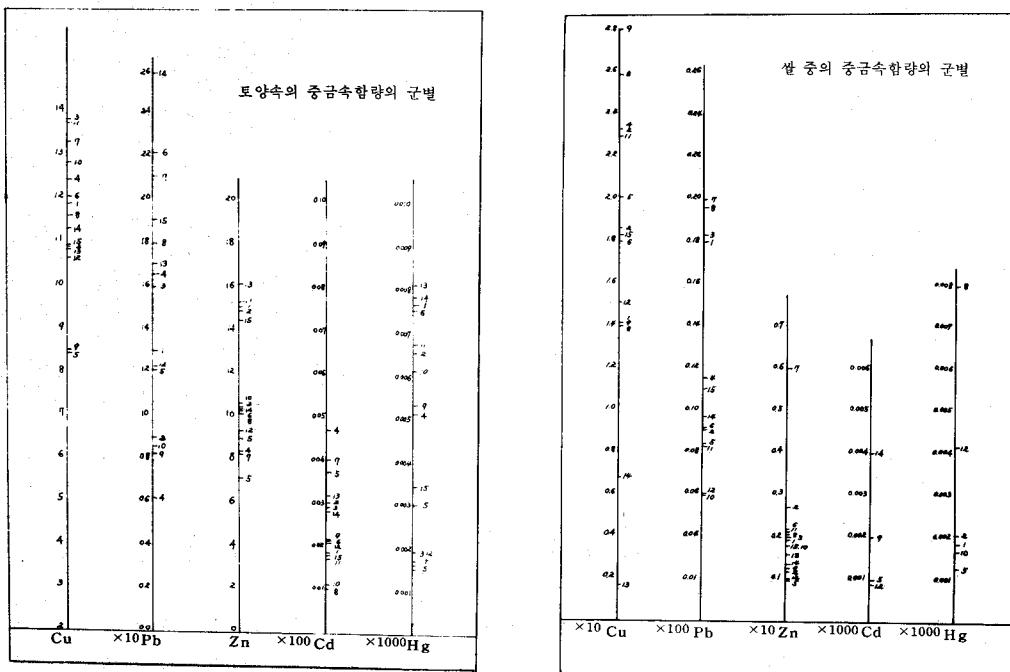


Fig. 2.

3) 아연

Table 2에 의하면 쌀 중의 아연은 0.11ppm~0.6 ppm의 범위를 가지고 중앙값이 0.18 ppm으로 토양의 10.21 ppm과 비교하면 1/56 정도로 적게 검출되었다.

孫²⁾의 조사에 의하면 한국산 현미 중에서 아연의 평균 함량은 15.5 ppm(10.75~20.00)이며, 일본산 시료 중의 평균 함유량 14.61 ppm(10.4~22.26)보다 적게 검출되었다.

논흙에서는 Table 1과 같이 아연의 분포를 보면 11 ppm으로 함안이 가장 높고, 7.18 ppm으로 경양이 가장 낮은 값을 나타내고 김해 지방이 10.21 ppm으로 중앙값을 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 8~9 ppm 사이의 분포 지역으로는 전양, 양산, 창원이고 10~10.8 ppm 사이에는 산청, 김해, 의령, 울주, 거창이며 1.42~1.52 ppm 범위인 1 ppm 사이에서는 고성, 밀양, 경주, 합천이 분포를 보였다. 또 구리와 비슷한 함량을 가졌다. 쌀 중의 아연은 경남 지방의 본 실형치 0.1809 ppm은孫 등이 분석한 15.5 ppm과 비교하면 엄청나게 적게 나타났다.

4) 카드뮴

'이다이 이다이' 병의 원인 물질로 등장한 금속이며 일본산에서는 백미 중에 0.9 ppm을 잠정 안전 기준으로, 혼미는 1.0 ppm을 안전 기준으로 공포되었다. 논흙에서는 Table 1에서 나타난 바와 같이 카드뮴의 함량은 구리보다 1/1000 정도의 함량을 가지며, 양산이 0.05 ppm으로 가장 높고 산청에서 0.01 ppm으로 가장 낮았으며, 김해 지방이 중앙치로 0.02 ppm의 함량을 나타내었다.

Fig. 2에서 분포 정도를 보면 산천과 거창이 0.61 ppm 부근에서 있었고, 0.01~0.02 ppm 범위에 합천고성, 경주, 사천, 김해, 함양이 나타났다.

토양에서 중금속의 높은 함량은 쌀 중에 축적량이 많아진다는 보고는 Matt⁸⁾에 의하여 귀리 카드뮴을 토양에 40 mg 주었더니 뿌리에서는 곡류보다 7 배 많이 나타났고, 200 mg 투여구에서는 20 배나 더 뿌리에 많았다. 그 이상의 투여량 증가는 생육 저해가 뚜렷이 나타났다.

카드뮴은 지역적으로 창원, 함양, 사천, 의령에서만 검출되었는데 0.004 ppm 이하이며 생육 저해 한계에는 훨씬 미달되었다.

孫²⁾에 의하면 카드뮴은 한국산 현미에서 0.07 ppm(0.039~0.103), 일본산 현미는 0.14 ppm(0.057~

0.67)이어서 일본산이 우리 나라산보다 약 2배 가량 있다고 보고되었다. 이에 비하면 우리나라 쌀은 아직 카드뮴 오염이 일본쌀보다는 적게 되었다고 볼 수 있었다. 카드뮴의 함량은 경남 일원에는 0.004 ppm 이하로써 안전 기준에 훨씬 미달되었다.

5) 수 은

동식물체에 존재하여서는 안될 금속이며 인체에 수은이 축적되면 무서운 '미나마타' 병을 일으킨다.

Table 1, Fig. 2에서 보면 대체적으로 논흙에서 구리나 아연보다 1/1000 정도의 함량을 가지며 함안이 0.0081 ppm 으로 가장 낮았으며, 양산이 0.0051로서 중앙값을 표시하였다. Fig. 2에서 분포 정도를

보면 0.002 ppm 의 균처에 산청, 진양, 울주, 사천이었고 0.007~0.008 ppm 의 범위에서 김해, 경주, 의령, 함안이 비슷한 함량을 보였다. Table 2에서 수은은 창원, 거창, 경주, 밀양, 사천, 산천의 6개소만 0.008 ppm 이하로 나타났다.

孫等²⁾에 의하면 한국산 현미 중의 평균 수은 함량은 0.014 ppm(0~0.025)으로 보고하였으며, 또 金³⁾에 의하면 수은이 한국산 왕겨에서 0.24 ppm 또 벼에서는 납, 카드뮴, 수은 함량이 쌀보다 높게 검출된다고 보고하였다.

본 실험에서는 백미 15개소 중 6개소만 0.008 ppm 이하로 나타났으며 현미는 孫²⁾의 보고에서 0.0174

Table 3. Comparative observation of average and median value of heavy metals in soil and rice

	Cu			Pb			Zn			Cd			Hg		
	soil	rice	ratio	soil	rice	ratio	soil	rice	ratio	soil	rice	ratio	soil	rice	ratio
median	11.28	1.80	6 : 1	1.32	0.09	14 : 1	10.21	0.18	56 : 1	0.12	ND	—	0.0051	ND	—
average	11.54	1.76	7 : 1	1.52	0.10	14 : 1	11.32	0.22	50 : 1	0.02	0.0005	15 : 1	0.00049	0.0013	4 : 1

Table 4. Ratio of heavy metals transmitted from soil to rice

sample No.	metal	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
1		8	7	78	0	4
2		6	10	55	0	3
3		5	9	52	0	0
4		5	14	68	0	0
5		4	15	85	37	2
6		7	24	48	0	0
7		6	11	14	0	0
8		8	9	48	0	1
9		4	14	57	11	0
10		9	14	59	0	0
11		6	8	72	0	3
12		7	20	88	24	1
13		17	10	101	0	0
14		17	27	75	77	0
15		6	17	60	0	0
range		4~17	7~27	14~101	0~77	0~4
average		7.66	12.33	79.26	10	1
median		6	10	59	0	0

ppm 보다 적게 나타났다.

2. 쌀에서의 중금속 분포

1) 구 리

함량은 함안산이 0.62 ppm 으로 가장 낮고 최고치는 울주산으로써 2.59 ppm 으로 약 17 배의 함량 차이를 보였다. 중앙값은 김해산에서 1.80 ppm 을 보였다.

2) 납

함안의 시료에서는 검출되지 않고 거창산에서 0.06 ppm, 0.2 ppm 의 진양산이 제일 높은 범위를 보였으며, 밀양산에서 0.09 ppm 으로 중앙치를 보였다.

3) 아 연

청원, 사천 지방의 0.11 ppm 으로 최저치를 나타내고 0.61 ppm 의 진양산에서 최고치가 검출되었다.

Table 3에서 보면 토양과 쌀의 중금속 함량 비율은 구리에서 6:1, 납 14:1, 아연은 50:1이며 ppb 로 나타내는 카드뮴, 수은의 함량은 분석 방법에 따른 오차 범위로 간주할 수 있었다.

3. 토양과 쌀의 중금속 함량

Table 4와 같이 구리에서는 토양에서 쌀의 흡수율의 범위가 1/4~1/7로써 중앙값이 1/6로 나타났다. 쌀 중의 납 흡수율이 1/7~1/27의 범위를 나타내며 중앙값이 1/10으로 나타났다. 카드뮴은 지역적으로 고른 분포가 아니고 시료 4 개소만 검출되었으며, 식품 위생법 허용량³⁾에 훨씬 미달하는 양이었다. 수은은 지역적으로 공장 폐수의 영향을 받기 쉽고 농약 같이 벼 생육기에 투여되지만 실험치로 나타난 5 개소의 1/4 정도 차이는 Yuichi¹¹⁾ 의 보고와 거의 비슷했다.

논흙 중의 중금속 종류와 함량이 쌀에 옮겨오는 과정은 뚜렷한 관련성을 찾아볼 수 없었다. 논흙의 중금속 함량 정도와 쌀의 함유량을 비교해 볼 때 토양 이외의 농약과 같은 다른 요인도 관계되는 것으로 볼 수 있다.

요 약

- 쌀 중의 구리 함량은 0.62~2.59 ppm 으로써 울주산에서 최고 함량이 검출되었다.
- 납은 0.06~0.2 ppm 의 범위이며, 최고치는 진양산이었다.
- 아연은 0.11~0.61 ppm 으로 진양산이 가장 높은 함량을 나타내었다.

4. 카드뮴은 시료 중 4 개소만 검출되었고 0.004 ppm 이하로 나타났었다.

5. 수은은 시료 중 6 개가 검출되었으며 0.008 ppm 이하이었다.

6. 논흙과 쌀의 중금속 함량비는 구리에서 6:1, 납 14:1, 아연 56:1 이고 카드뮴과 수은은 미량으로 나타났었다.

References

- V. Bencko and K. Symon : The Cumulation Dynamics in Some tissue of hairless mice inhaling Arsenic. Atmospheric Environment, Pergamon press, Vol. 4, 157~161, 1970
- 孫東憲, 許仁會 : 穀物中의 重金屬 含有量에 관한 研究 (1), 中央大學校 論文集 第 19 輯 75~83, 1974
- 保社部 : 食品 등 규격 및 기준에 관한 규칙. 保健社會部令 第 540 號 p. 254, 338, 364, 368, 369
- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry Perkin-Elmer, 1973
- 日本神奈川縣公害對策局編 : 公害關係の分析法と解說 第 3 版, p. 235, 1974
- 日本化學會 : 化學と工業, Vol 23, No 4, p. 476, 601, 1970
- Instrumentation Lab. Inc. (1972) : Clinical applications of atomic absorption, pp. 32~64
- T. Watanabe and S. Goto : Absorption and Trans-location of Arsenic and Lead in Soil by Cucumber. Bull., Agr., Chem., Inspect., St'n. No. 10, 57~61, 1970
- M. K. John : Cadmium uptake by light food crops as influenced by various soil levels of cadmium. Environ., Pollut., Vol. 4, 7~15, 1973
- 金大恩 : 韓國 왕겨를 飼料로 하기 위한 研究 (水銀과 모리브덴의 拮抗作用), 서울특별시 보건연구소報 Vol. 11, p. 149, 1975
- Y. Fujimoto, T. Watanabe and Kashiwa : Arsenic Residues in Vegetables and Fruits. Bull., Agr., Chem., Inspect., St'n. No. 10, 84, 1970
- 山本勇麗, 慶丸尚宏, 林康久, 菅家惇 : 溶媒抽出 1971 原子吸光法 しこよる 水中の微量カド: ウム亞鉛鉛銅의 分析, 分析化學 20, 347~354