

## 공침 선농축법에 의한 강수속의 Pb와 Cd의 정량분석

### Determination of Pb and Cd in Rain Waters by the Coprecipitation Pre-concentration technique

노세원 · 송기형 · 박용남

한국 교원대학교 환경과학 연구소

(원고접수 : 1993. 9.8)

Se-Won Noh · Ki-Hyung Song · Yong-Nam Pak

The Institute for Environmental Science, Korea National Univ. of  
Education, Choongbook, Korda 363-791

(Received : September 1993)

#### Abstract

Trace amount of heavy metals in rain waters were determined after preconcentration by coprecipitation technique. Indium was selected as a coprecipitating reagent and concentrated heavy metals were analyzed by a conventional AA spectrometer. Two areas, Cheong-Won and Tae-Ahn, were selected and compared only when it was precipitating at the same time for more meaningful comparison. The concentrations of Pb and Cd in Cheong-Won (rural) area were  $14.3 \pm 8.0$  ppb and  $2.77 \pm 5.37$  ppb, respectively. These values are higher than those of Tae-Ahn, which indicates that even a rural area is polluted by a nearby industrial area (Cheong-Ju). The isotope ratios of lead in rainwaters were very similar to those of aerosol particles.

#### 1. 서 론

1970년대 이후 가속화되는 공업화로 인하여 환경의 오염은 도시뿐 아니라 국토의 전 부분으로 확산되고 있다. 특히 대도시화 및 공업화로 인한  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_x$ 의 방출은 산성비의 원인이 되고 있으며 이 분야의 연구는 많은 연구진들에<sup>1)~4)</sup> 의해 활발히 진행되고 있다. 그러나 강수에 포함되어 있는 중금속에 대한 연구는 비교적 적은데 그것은 심각한 우려의 수준이 아니거나 극미량의 중금속을 분석하기가 쉽지 않기 때문이다. 그렇지만 중금속은 매우 작은 흔적량이라 할지라도 건강에 치명적인 영향을 줄 수 있으므로 강수의 중금속에 대한 연구가 많이 진행되어야 한다고 믿는다. 본 연구에서는 극미량의 중금속을 쉽게 정량분석해 낼 수 있는 공침 선농축법

을 소개 하고자 한다.

기존의 무기물의 환경시료분석에는 ICP(Inductively Coupled Plasma)나 AA(Atomic Absorption) 방법들이<sup>5)~8)</sup> 쓰여 왔으나 혼적량의 중금속 직접분석하기에는 감도가 부족한 경우가 많다. ICP-MS<sup>9)</sup>(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)를 쓰면 ppb이하로 이런 중금속 원소들을 검출해 낼 수 있으나 이것은 고가의 장비이며 일반 실험실에서 쉽게 쓸 수 없는 기기이다. 따라서 이러한 경우에 전처리 과정에서 하나로서 시료를 농축한 뒤 분석하는 선 농축법이 쓰여 왔다. 선농축법에 현재 가장 많이 쓰이는 방법들은 용매를 단순증발시키는 증발법, 용매추출법<sup>10)</sup> 및 이온교환 칼럼<sup>11)</sup>을 이용하는 것들이다. 또 하나의 방법은 공침에 의한 선농축법<sup>10,11)</sup>인데 이방법은 위에 기술한 방법보다 매우 쉽

고 간편한 기술이다. 수 시간이면 공침농축법을 익힐 수 있으며 조작이 간단하다. 농축배율도 쉽게 수십배이상 도달할 수 있는 방법이다. 이러한 선농축 방법을 이용하여 92년 5월에서 93년 6월까지 우리나라의 청주 근교에 위치한 청원군 지역의 강수를 조사하였다. 현재까지의 연구가 주로 대도시에 집중된것을 고려해 볼때 도시근교의 농촌지역의 오염상태를 잘 파악하는 것이 더욱 필요하며 중요한 의의를 갖는 것으로 볼 수 있다. 비교지역으로 태안의 강수를 채집조사 하였는데 이것은 태안의 주위에는 공단이 없으며 주로 편서풍에 의한 중국으로부터 영향을 많이 받는 곳이기 때문이다. 두 지역의 강수성분의 비교는 일반적으로 각각의 평균값들을 비교하는 것이 널리 쓰이나 이것은 강수와 같이 여러요인들에 의해 성분의 변화가 심한 시료의 경우에는 직접비교가 쉽지 않다. 특히 시료의 수가 많지 않고 제한된 경우에는 더욱 그러하다. 통계적으로 좀더 의미있는 비교를 하기 위해서는 짝진 데이터 방법이다. 이 경우 전체적인 바탕값들은 같다고 가정되고 두 지역의 특성들만이 잘 나타나리라고 생각된다. 따라서 청원지역과 태안지역의 강수성분을 비교 분석함으로써 도시근교에 위치한 농촌(청원)지역이 얼마나 영향을 받고 있나를 알 수 있으며 또한 중국으로부터의 중금속 오염에 대한 정도를 알아 볼 수 있을 것으로 믿어진다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료의 채집 및 보관

연구기간동안 시료채집은 충북 청원군에 위치한 전형적 농촌지역으로 주위가 60m이하의 작은 능선과 논으로 이루어진 평야지대이다. 관측지점(한국교원대 옥상)에서 10Km 동쪽으로는 청주의 공단지역이 있고 동-동북동 기류의 영향도 33% 정도 받고 있다. 서쪽의 조치원에서 불어오는 기류도 관측지점에 영향을 미치고 있다. 채집된강수는 직경 50cm 가량의 플라스틱용기에 포집된다. 이 용기는 먼저 0.1N 염산으로 세척된 뒤 증류수로 수회 반복하여 씻은뒤 말려서 사용하였다. 시료를 모은 후에는 0.5 $\mu$ m HA Filter를 사용해 부유물질을 거른후 성분분석을 한다. 나중에 분석할 경우, 미생물의 번식을 억제하기위해 일정한 산을 가한후 고밀도 폴리에틸렌병에 넣어 냉장고에서 보관하였다가 사용하였다.

### 2.2 Pb와 Cd의 농축법

Pb와 Cd등의 흔적량의 중금속을 농축시키기위해

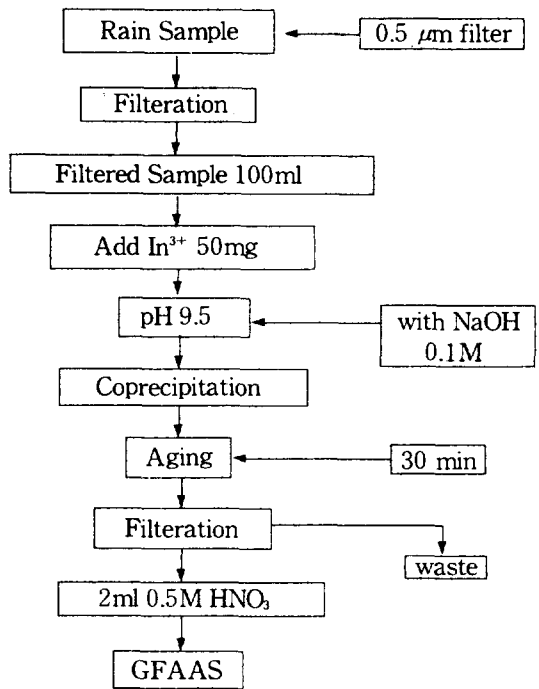


Fig. 1. Experimental procedures for pre-concentration by coprecipitation of rain water.

공침농축법을 사용하였다. 먼저 고순도(99.9999%)의 In을 공침제로 선택한 뒤 일정농도의 표준용액을 만들었다. 빗물시료 100mL에 대해 In을 50mg되게 넣은 후 NaOH용액을 이용하여 pH를 9.5 근처로 맞춘뒤 침전이 생기고 숙성이 되기까지 약 30분 기다린다. Millipore사의 용매거름 장치를 이용하여 0.45 $\mu$ m HA Filter(직경 47mm)로 침전을 거른후 이 침전을 2mL의 0.1N HNO<sub>3</sub> 용액에 녹여 50배의 농축효과를 가져왔다. 이때 실험은 대기분진에 의한 오염을 줄이기 위해 CLASS 100이하의 clean bench에서 행하였다. 전체적인 실험과정을 그림 1에 요약시켜 놓았다. 농축된 시료는 Graphite Furnance AA로서 농도를 측정하였고 Zeeman Background 보정을 해 주었다. 또한 강수에 존재하는 납들의 동위원소비는 ICP-MS(Seiko Instr., SPQ 6100)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 공침 농축법에 의한 중금속 분석

공침농축법에 의한 청원농촌지역의 빗물의 농축

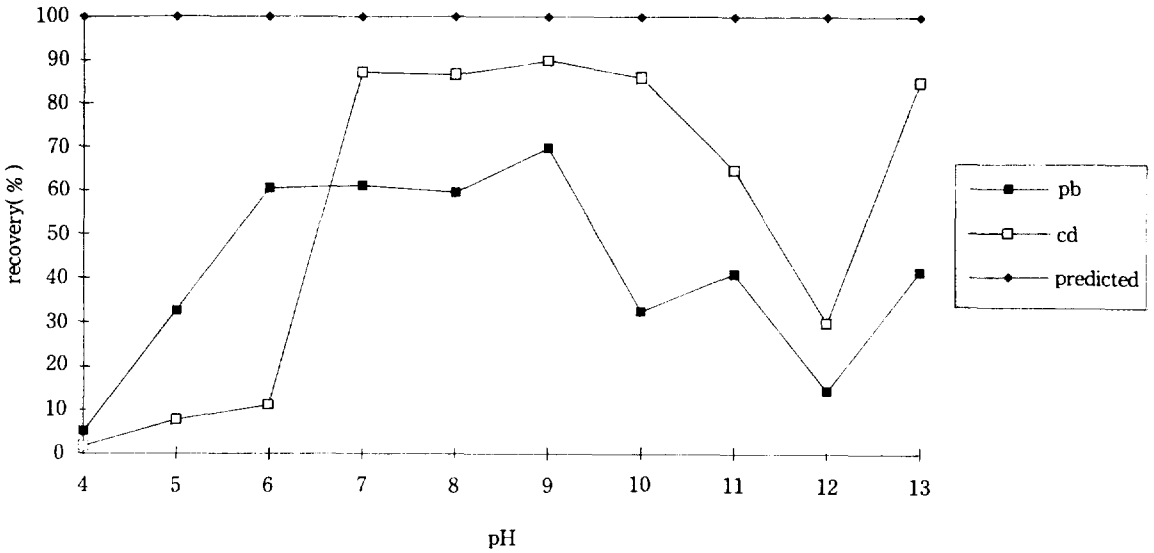


Fig. 2. pH dependence of recovery of Pb & Cd.

Table 1. Pb & Cd Concentration in the Rain Water of Cheong-won Area.

Date	Cd	Pb
92. 5.25	6.88	18.0
92. 6. 4	ND	7.86
92. 6.10	1.19	10.0
92. 7.10	2.18	21.1
92. 8.26	ND	18.0
92. 9.23	ND	262.
92.11.19	0.02	16.6
92.12. 6	23.9	15.5
93. 2.16	5.00	8.50
93. 2.18	1.10	32.2
93. 2.20	0.56	7.85
93. 3.14	5.46	13.1
93. 3.24	3.86	14.3
93. 4. 1	0.50	7.50
93. 4.22	0.50	8.00
93. 4.27	0.76	7.85
93. 5.12	1.20	30.0
93. 5.16	0.70	13.0
93. 6. 1	0.60	5.20
93. 6.12	0.90	6.30
Average	2.77±5.37	14.3±8.0

ND : Not Detected

을 한 뒤 pH에 따른 Pb 및 Cd의 회수율을 조사하고 그 결과를 그림 2에 도시하였다. 여기에서 실제 농도(넣어준농도) Pb와 Cd가 각각 1.25ppm씩이므로 회수율은 pH9.5 근처에서 Pb는 70%이며 Cd는 92%이다. 그러나 이것은 다른 이온들이 존재하지 않는 증류수에서의 실험이므로 실제강수시료에 대하여는 표준물 첨가법으로 다시 실험하였다. 실험을 3회 반복한 결과, Pb와 Cd 모두 표준물을 첨가하지 않았을 때의 경우는 실제농도(표준물 첨가법으로 결정된 농도)의 57.8%와 57.0%가 되었다. 따라서 최종결과는 회수율(57.8 및 57.0%)로 보정해 준 것이다. 표1에 청원지역의 강수시료를 분석한 결과를 실어 놓았다.

### 3.2 강수중 납의 동위원소 분석

ICP-MS에 의한 강수의 Pb동위원소 분석의 결과는 표 2에 수록하였다. 91.11-92.2월의비와 눈에 포함된 Pb의 농도는 평균 23.9ppb로서 농축법으로 분석한 평균치 14.3ppb보다는 높은 값을 보여주며 Pb208/Pb207의 비는  $1.1436 \pm 0.0095$ 로서 일본것의 값인  $1.157 \pm 0.019^{12)}$  보다 95% 신뢰도로 다르다.

## 4. 토 론

### 4.1. 공침농축법에 의한 중금속의 분석

#### 1. 최적조건 구하기

공침법에 의한 농축법은 비교적 오래 되었으나

**Table 2.** Concentration and Isotope Ratio in Rain water of Cheong-won(91.11-92.2) Determined by ICP-MS.

Date	type	pH	Pb(ppb)	Pb 206/207
91.11.10	Rain	5.73	9.6	1.1427
91.11.23	Rain	4.03	41.5	1.155
91.12.11	Snow	6.49	30.0	1.1263
91.12.27	Snow	5.24	3.49	1.1428
92. 1. 6	Snow	4.4	5.86	1.1484
92. 1.16	Snow	6.83	20.0	1.1493
92. 2.22	Snow	8.18	35.0	1.1336
92. 2.28	Rain	3.72	45.5	1.1504
Average			23.9 ± 16.5	1.1436 ± 0.0095

**Table 3.** Comparison of Direct Measurement with Standard Addition Method for Cheong-Won Area.

Date	Unit : ppb			
	Cd		Pb	
	STD add	Direct*	STD add	Direct*
93.2.18	1.10	1.00	32.2	24.8
93.4. 1	0.50	0.50	7.50	7.7
93.4.22	0.50	0.79	8.00	8.1
93.5.12	1.20	0.86	30.0	19.9
93.5.16	0.70	0.62	13.0	13.6
93.6. 1	0.60	0.53	5.20	6.09
93.6.12	0.90	0.73	6.30	7.11

\* : corrected with the recovery rate

환경시료에는 많이 쓰이지 않았다. 그러나 이 방법은 매우 간단하며 조작이 쉬워서 누구나 짧은 시간 내에 조작할 수 있게된다. 공침제로서는 Fe, In, Ga 등이 쓰일 수 있으나 In이 선택되었는데 그 이유는 고순도의 In을 구하기가 쉽고, In의 분광학적 성질이 우수하여 분석시료의 선에 방해하는 것이 다른 회수제에 비해 적기 때문이며, 마지막으로 여러 pH 영역에 따른 회수를 살펴보면 증류수에 Pb와 Cd를 1.25ppm되게 가하여 만든 시료를 사용하였더니 Cd와Pb 모두 pH9.5근처까지 일정한 회수율을 보여 주었기 때문이다. 여기에 첨가된 In의 양은 다른 문헌에서 추천된 양을 사용하였다. 현재의 100mL 시료에 대한 50mg의 첨가에서 Cd는 비교적 만족한 결과를 보여주나 Pb는 회수율이 아직 낮음(60%)을 보여주는데, 차기의 실험에서는 문헌에서 언급한 이상의 높은 In농도를 만들어야 Pb의 회수율이 더 증가하지 않을까 고려된다. 물론 회수율에 관계없이

**Table 4.** Concentration of Pb & Cd in Cheong-Won and Tae-Ahn Area(92.5-92.12).

unit : ppb			
Place	Date	Cd	Pb
Cheong-Won	92. 5.25	6.88	18.0
Tae-Ahn	92. 5.25	2.42	25.0
Cheong-Won	92. 6. 4	ND	7.86
Tae-Ahn	92. 6. 4	0.066	8.31
Cheong-Won	92. 7.10	2.18	21.1
Tae-Ahn	92. 7.10	0.596	11.6
Cheong-Won	92. 8.26	ND	18.0
Tae-Ahn	92. 8.26	ND	9.34
Cheong-Won	92. 9.23	ND	26.2
Tae-Ahn	92. 9.24	ND	6.90
Cheong-Won	92.11.19	0.023	16.6
Tae-Ahn	92.11.19	ND	ND
Cheong-Won	92.12. 6	23.9	15.5
Tae-Ahn	92.12. 6	0.09	6.72
Cheong-Won	Average	4.71 ± 8.83	17.6 ± 5.6
Tae-Ahn	Average	0.45 ± 0.89	9.69 ± 7.64

ND : Not Detected

그 회수율만 정확히 안다면 다시 원래 시료의 농도를 보정하여 알아낼수 있다. 표 3에는 Pb과 Cd을 각각 회수율에 대해 설정한 후의 값을 표준물 첨가법으로 구한것과 비교해 놓았는데 대개 좋은 일치값들을 보여준다. 결국 정확한 농도의 결정을 위해서는 표준물 첨가법이 추천되지만 시간의 절약을 위해서 회수율로 보정해 준다 할지라도 높은 농도를 제외하고는 대개 값이 잘 맞는다고 결론지을 수 있다. Pb의 경우 농도가 높을때 표준물 첨가법으로 한 결과보다 낮음을 볼 수 있는데 이것은 공침제의 양이 충분하지 않는 것으로 생각된다.

## 2. 청원과 태안지역의 Pb와 Cd의 비교

일반적으로 두개의 집단을 비교하는데는 주로 평균값을 쓰고 있으나 강수의 경우와 같이 표준편차가 클 경우에는 적합하지 못하다. 이는 지역간의 변화보다 강수일자에 따른 변화가 훨씬 더 심하기 때문이다. 따라서 표준편차가 평균치의 차이보다 훨씬 더 커져서 올바른 비교를 할 수 없게된다. 물론 오랫동안 많은 시료들을 관찰하면 시료에 의한 변화는 평균화가 되므로 감소하게 되나 많은 시간과 오랜 관찰이 요구된다. 다른 방법은 짝진 data를 사용하는 방법으로서 두지역에서 동시에 비가 온날을 선택하면 바탕값은 같거나 비슷하다고 가정할 수

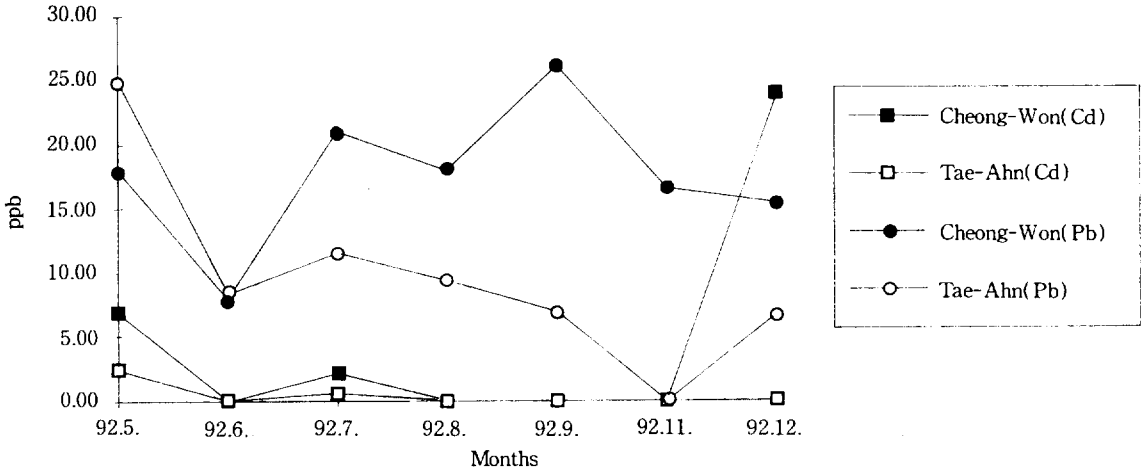


Fig. 3. Comparison of the Pb & Cd in Rain Waters of Cheong-won & Tae-Ahn.

있으므로 두 지역의 특성만이 나타나게 될것이다. 따라서, 92년 5월부터 12월까지 중, 전국적으로 동시에 비가온 날의 강수를 청원지역과 태안지역에서 채집하여 중금속을 분석하였다(표 4). 두 지역의 평균치들의 차이는 크지않으나 그림 3에서 보인 바와같이 같은 날에 채집된 시료들 사이에는 두 지역간의 차이가 확실히 나타나게 된다. 한편 청원지역의 1년간의 평균 Pb농도와 Cd농도는 각각  $14.3 \pm 8.0$  ppb와  $2.77 \pm 5.37$  ppb이다. 청원지역은 주위에 청주도시를 끼고 있으므로 비록 농촌지역이라 할지라도 이미 우려할만한 수준의 중금속이 강우에 습윤 침전되어 나타나고 있다고 보인다.

한편, 태안지역은 우려할 만큼의 농도는 아니며 중국으로 부터의 직접적인 영향이 적은것으로 보인다. 이것은 중금속 입자들이 대기와는 달리 특별한 경우가 아니면 장거리 이동이 쉽지 않으므로 중금속 오염은 국지적 영향을 더 크게 받는 것으로 보인다. 이 결과로 보아 대도시 근교의 농촌지역은 대도시의 분진등에 의한 영향을 받고 있는 것으로 추측된다. 태안과 청원지역 뿐 아니라 제주도의 강수도 조사하여 보았다(표 5). 평해는 태안과 같은 위도상에 있으나 동해에 연하여 있고 제주도는 주로 한라산의 눈을 분석하였다. 먼저 전국적으로 동시에 비가 올 날은 11월과 12월 두번 뿐 이어서 태안처럼의 비교분석은 불가능하였고 다만 평균치로 비교하였다. 한라산의 납의 농도는 타지역에 비해 결코 낮지 않으나 Cd는 상당히 낮은값을 보여준다. 따라서 한라산은 주로 자동차들의 운행에 의해 오염이 되어 있음을 짐작 할 수 있다. 한편 평해는 Pb과 Cd이 모두 높은 수치가 나타나고 있어 주위

Table 5. Average concentrations of Pb & Cd in rainwaters of Cheong-Won, Tae-Ahn, Jae-Ju, and Pyoung-Hae

Place	Times(N)	unit : ppb	
		Pb	Cd
Cheong-Won	8	$16.6 \pm 5.8$	$4.27 \pm 8.27$
Tae-Ahn	8	$11.4 \pm 8.5$	$0.65 \pm 0.99$
Jae-Ju	8	$15.9 \pm 6.7$	$0.42 \pm 0.74$
Pyoung-Hae	4	$16.7 \pm 4.5$	$2.15 \pm 2.35$

의 anthropogenic source에 의해 많이 오염되고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 2 ICP-MS에 의한 강수속의 Pb의 분석

납등의 중금속들은 주로 분진에 다량 포함되어 있으므로 분진에서의 분석이 우선적으로 타당하며 또 많은 연구가 되어왔다. 그러나 일부 중금속 이온들은 강수속에 용존하므로 납을 대상으로 하여 강수속의 납의 정량분석과 동위원소 분석을 행하였다. 이 경우 분진처럼 녹이거나 하는 화학적 전 처리과정이 없으므로 오염의 걱정 없이 빠르고 정확하게 납의 농도를 측정할 수 있다. 또한 ICP-MS는 감도가 높으므로 앞서의 AA의 경우같은 농측법을 쓸 필요가 없게 된다. 91년 11월부터 92년 2월까지의 청원지역의 비와 눈을 조사해 본 결과 평균농도는  $23.87 \pm 16.47$ ppb로서 AA로 측정된 경우보다 다소 높았다. 이것은 시료자체가 대부분 눈이기 때문이거나 강수량이 적은 겨울철이기 때문이라고 추측된다.  $Pb^{206}$ 과  $Pb^{207}$ 의 비,  $Pb^{206}/Pb^{207}$ 은  $1.1436 \pm 0.0095$ 로서 대기분진의 분석에 의한 평균치<sup>13)</sup>인 1.135 ±

0.01과 같다고 말할 수 있겠다. 물론 더 정밀한 결과를 얻기 위해서는 특히 낮은 농도의 강수인 경우 농축이 필요하겠다. 다만 현재 단계에서는 ICP-MS가 3-45ppb의 강수에 대해서도 Pb의 정량분석 및 동위원소 측정이 가능함을 보여주고 있으며 분진의 분석의 결과와 비슷한 것은 흥미로운 점이라 하겠다.

5. 결 론

In을 공침제로 사용하여 강수속의 극미량의 중금속 이온들을 공침농축시킨 뒤 AA로 분석하는 것이 가능함을 보여 주었다. 또한, 이 방법을 사용하여 청원과 태안 지역의 강수를 비교조사해 볼때 청원 지역이 태안에서 보다 거의 모든 경우에 대해 높은 값을 보여 주었다. 도시근교의 농촌지역(청원)은 주위의 공단으로부터의 중금속이 강수에 의한 습윤침전이 되고 있음을 알 수 있었다. 특히 Cd의 경우, 청원지역은 태안에 비해 10배 이상이 높았다. 청원 지역의 Pb 및 Cd의 농도(92.5-93.6)는 각각  $14.3 \pm 8.0$  ppb와  $2.77 \pm 5.37$  ppb 이었다. 강수속의 중금속의 농도는 결코 낮지 않으므로 지속적인 연구가 필요한 것으로 보인다. ICP-MS를 사용하여 강수속의 납의 동위원소비를 추적할 수 있었고 그 결과는 대기 분진의 분석결과와 매우 유사한 값을 가진다.

〈감 사〉

본 연구는 한국 과학 재단의 목적기초연구(90-07-00-57)지원에 의하여 수행된 논문으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) Pierson, W.R. and T.Y. Chang(1986) Acid rain in western Europe and northeastern United States-a technical appraisal. CRC Crit. Rev.

Envir. Control, 16, 167-192.  
 2) Belilke, S.(1983) Acid Deposition The present situation in Europe. Technical Report Eur 8307, Comn. Eur. Communities, pp. 3-30.  
 3) 박성배 (1989), 서울지역의 산성강우현상에 관한 연구, 한국대기과학회지, 5(2), 42-54.  
 4) 정용승 외(1993), 대기질 종합관리기술, 한국과학재단, 90-07-00-57.  
 5) Slavin, W.(1968) Atomic Absorption Spectroscopy, Wiley-Interscienc, New York.  
 6) Fassel, V.(1972) Electrical Flame Spectroscopy, Colloq. Spectrosc. Int., Plenary Lect. Rep. 16th, Adam Hilger, London, p.63.  
 7) Henshaw, J.M E.M. Heithmar and T.A Hinners (1989) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Trace Elements in Surface Waters Subject to Acidic Deposition, Anal. Chem., 61, 355-342.  
 8) Morrison, R.H.and H. Freiser (1957) Solvent Extraction in Analytical Chemistry John Wiley Sons, New york.  
 9) Hirata, H.Y. Unezaki and M. Ikeda(1986) Determation of Cr(III),Ti,Vi, Fe(III),and Al by ICP-AES with an On-line Preconcentrating Ion-Exchange, Column.Anal.Chem., 58,2602-2606.  
 10) Muzuike, A.,M. Hiraide, and K, Mizuno(1983) Preconcentration of trace heavy metals in large aqueous samples by coprecipitation. Analytica Chim,Acta, 148, 305-309.  
 11) 성우식, 최희선, 김영상(1993), Ce(OH)<sub>3</sub>의 공침부선에 의한 해수중 몇가지 미량원소의 동시 농축및 정량. 대한 화학회지, 37(3), 327-333.  
 12) 박용남, 미발표 결과.  
 13) 이용근(1992), "대기질 종합관리기술, 목적기초연구과제" 제 1.2차 중간보고서, 한국과학재단.