



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년02월02일  
 (11) 등록번호 10-1824869  
 (24) 등록일자 2018년01월29일

- |  |  |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>G01N 1/40 (2006.01) G01N 15/04 (2006.01)<br>G01N 30/88 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)<br>G01N 33/20 (2006.01) G01N 33/24 (2006.01)<br>(52) CPC특허분류<br>G01N 1/4055 (2013.01)<br>G01N 15/042 (2013.01)<br>(21) 출원번호 10-2017-0097783<br>(22) 출원일자 2017년08월01일<br>심사청구일자 2017년08월01일<br>(56) 선행기술조사문헌<br>JP2008180594 A<br>KR101349306 B1<br>KR101511292 B1 | (73) 특허권자<br>한국지질자원연구원<br>대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)<br>(72) 발명자<br>이평구<br>대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포아파트)<br>(74) 대리인<br>특허법인 대아 |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 4 항

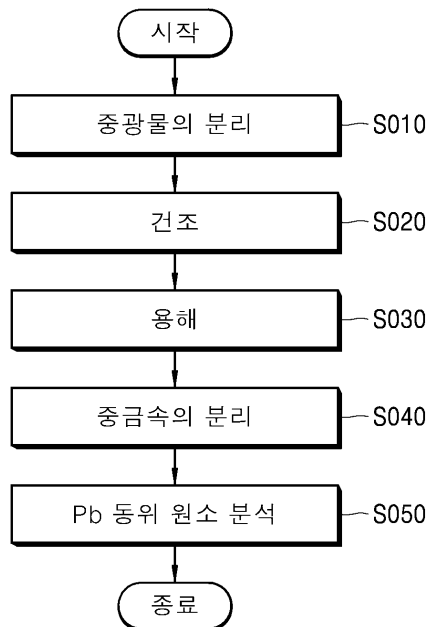
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 **중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법**

**(57) 요약**

본 발명에 의한 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법은, (a) 중금속이 포함된 시료에서 중광물을 분리하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 중광물을 테프론 바이알에 투입한 후, 산성 용액을 가하고 가열하여 용해한 후 건조하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 건조된 중광물에 염산을 투입한 후 가열 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



하고 다시 건조시킨 후 브롬화수소에 녹이는 단계; (d) 상기 (c) 단계의 브롬화수소에 녹인 중광물을 원심분리한 후 음이온교환수지와 브롬화수소를 이용하여 중금속을 분리하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 분리된 중금속을 분석하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법은, 오염토양과 하천퇴적물 내의 중광물에 분리, 수득하여 동위 원소 분석을 통해, 중금속, 구체적으로는 Pb의 오염원의 인위적 기원과 자연적 기원을 보다 더 정확하게 분석할 수 있는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

*G01N 33/1813* (2013.01)

*G01N 33/20* (2013.01)

*G01N 33/24* (2013.01)

*G01N 2030/8868* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20170131

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 주요사업-공공/인프라형

연구과제명 기후변화 적응 산사태 조기경보기술 및 지질환경재해 리스크 제어기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 중금속이 포함된 시료에서 중광물을 분리하는 단계;
  - (b) 상기 (a) 단계의 중광물을 테프론 바이알에 투입한 후, 산성용액을 가하고 가열하여 용해한 후 건조하는 단계;
  - (c) 상기 (b) 단계의 건조된 중광물에 염산을 투입한 후 가열하고 다시 건조시킨 후 브롬화수소에 녹이는 단계;
  - (d) 상기 (c) 단계의 브롬화수소에 녹인 중광물을 원심분리한 후 음이온교환수지와 브롬화수소를 이용하여 중금속을 분리하는 단계; 및
  - (e) 상기 (d) 단계에서 분리된 중금속인 납(Pb)을 분석하는 단계;를 포함하고,
- 상기 (a) 단계는,

중금속이 포함된 시료를 비중차를 이용하여 고비중 광물과 저비중 광물로 분리하는 과정과, 상기 고비중 광물을 중광물과 잔여물로 분리하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 고비중 광물을 중광물과 잔여물로 분리하는 과정은,

자력을 이용하여 분리하는 것을 특징으로 하는 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

100 내지 180 ℃ 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산성용액은 불산, 질산 및 과염소산으로 이루어진 그룹 중에 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법.

### 발명의 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은 중금속 오염원 분석방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 오염토양 및 하천퇴적물의 중금속 오염원의 출처를 정확하게 분석하여 파악하기 위해서, 오염토양과 하천퇴적물 내의 중광물을 분리, 수득하여 동위 원소 분석법으로 중금속의 오염원을 분석하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 18 세기 이후 산업 혁명이 진행되었으며, 이 산업 혁명의 결과로 막대한 양의 중금속이 자연 환경으로 배출되고 있다.

[0004] 또한, 산업 혁명을 뒷받침하기 위해서 중금속을 포함하는 다량의 금속 자원이 채굴되어 산업적으로 이용된 다음 폐기되기도 하고 있다.

[0005] 이때, 폐기된 산업 활동의 결과물들은 여러 가지 경로를 통해서 자연 환경을 오염시키고 있으며, 폐광되는 경우에도 지속적으로 유해한 중금속을 배출하고 있어, 환경 문제를 초래하고 있다.

[0006] 따라서, 자연 상태의 중금속의 확산 또는 유동에서의 이들 중금속의 출처 파악, 또는 폐광 등으로부터 유출되는 중금속의 출처를 정확하게 파악하여, 추가적인 환경 오염을 방지할 필요가 있었다.

[0007] 한편, 대한민국은 중국발 황사(Asian dust)의 영향을 겨울과 봄에 걸쳐서 계절적으로 받고 있는데, 이 중국발 황사는, 중국에서의 산업 활동의 결과물로서 발생하는 기타 오염원과 혼합되어 대한민국과 일본 등으로 이동하고 있다.

[0008] 이와 같은 산업 활동의 결과로 발생되는 중금속 등의 오염 물질 및 황사 등은 대개 국경을 넘어가서 장거리 이동하는 경향이 있고, 따라서, 관련 국가간의 광역적인 오염원으로서 분쟁을 유발할 가능성이 높기 때문에 이해 당사자에 속하는 각 국가는 이들 중금속 오염원의 정확한 출처를 파악하려고 노력하고 있다.

[0009] 이와 같은 중금속 오염원의 출처를 파악하려는 시도 중에서, 납(Pb; 鉛, lead) 동위 원소를 이용한 중금속 오염원 규명 기술이 최근에 널리 연구되고 있다.

[0010] 여기에서, Pb는 자연 상태에서  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  등의 동위 원소로 존재하고 있으며, 이 중에서  $^{204}\text{Pb}$ 만이 지구 생성시부터 안정한 Pb이며, 나머지 동위 원소들은 각각  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  및  $^{232}\text{Th}$  등의 원소가 방사성 붕괴되어 생성된 방사 기원(radiogenic)의 동위 원소로 알려져 있다.

[0011] 일반적으로 Pb에는 U(우라늄)이나 Th(토륨)이 거의 함유되어 있지 않으므로 Pb 오염원이 생성되었을 때의 이들의 함량(초기치)은 사실상 거의 변함없이 유지된다고 가정하여도 무방하다.

[0012] 따라서 Pb 오염원 내의 Pb 동위 원소의 비를 추적하면, 이들 Pb 오염원의 기원을 규명할 수 있을 것으로 기대되었다.

[0013] 구체적으로, 토양(퇴적층 포함)의 형성 과정에서 동일한 기원의 모암이 풍화되어 형성된 토양이 아니라, 여러 가지의 모암이 풍화 과정을 거쳐 혼합된 토양이라고 하더라도 서로 다른 모암으로부터 유래하는 Pb 동위 원소는 혼합된 비율에 따라 서로 값을 보일 것으로 추정되었다.

[0014] 마찬가지로, 순수한 단일 모암의 풍화에 의해 형성된 토양에 대해서 인간의 활동에 의해 발생된, 즉 산업 활동의 결과물로서 발생하는 Pb 동위 원소가 추가된 토양의 경우에도, 최종 분석된 Pb 동위 원소의 함량은 순수한 단일 모암으로부터 유래되는 Pb 동위 원소의 함량과 인위적인 오염원에 의한 Pb 동위 원소의 함량이 각각의 비율에 따라 혼합된 값을 보일 것으로 예상되었다.

[0015] 즉, 이들 유래가 다양한 Pb 동위 원소들은 각각의 혼합 비율에 따라 순수한 단일 모암으로부터 형성된 토양의 Pb 동위 원소의 함량과 대비하였을 때 서로 다른 Pb 동위 원소의 함량의 차이를 나타내게 될 것으로 기대되었다.

[0016] 한편, 현재까지, 환경 오염 분석 분야에서 사용되고 있는 납 동위 원소의 분석 방법으로는, 완전 분해 분석 방법으로도 알려진 전함량 분석 방법이 사용되고 있다.

[0017] 이 전함량 분석 방법은, 중금속으로 오염된 토양, 퇴적물, 먼지, 대기 부유물 등을 포함한 시료를 전체 대상으로 하여 분석하는 기법이다.

- [0018] 즉, 시료의 전처리시 분석 대상이 되는 시료 전체에 대해 화학 분석을 행하는 방법이라고 이해할 수 있다.
- [0019] 그러나, 상기 전함량 분석 방법은, 분석에 사용된 시료 내의 Pb의 함량과 관련하여 광물학적 특성, 유기물 함량, 및 물리 화학적 특성 등 시료에 존재하는 특정 Pb 동위 원소의 특성을 반영하지 못하였다.
- [0020] 특히, 1 차 광물, 2 차 광물 혹은 3 차 광물 등과 같은 쇄설성 광물부터 유래되는지 혹은 인간 활동의 결과물로서 생성된 인위적인 Pb 동위 원소 오염원으로서 형성된 2 차 혹은 3 차 광물인지를 구분하지 않고 시료 내의 전체 Pb 함량을 분석하고, 그 결과를 이용하여 Pb 동위 원소의 특성을 파악하고 있었다.
- [0021] 이와 같이, 전함량 분석 방법으로 처리된 시료를 대상으로 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 경우, 1 차, 2 차, 및 3 차 광물 등과 이들 광물에 수반되는 Pb 동위 원소가 혼합되는 문제가 발생하게 되고, 따라서 각 단계에서의 오염 광물들이 효과적으로 분리되지 않고 혼합된 재료 Pb 동위 원소의 분석을 수행한 결과, 혼합물 상태에서의 Pb 동위 원소의 유래에 대한 명확한 해석이 곤란하였다.
- [0022] 선행기술문헌 중의 비특허문헌 1은 토양 내 중금속의 존재 형태와 오염도를 파악하기 위해서 연속 추출방법을 사용하고 있으나, 토양 내 유해 중금속의 함량을 파악하는 수준에 그치고 있다.
- [0023] 또한, 비특허문헌 2는 퇴적물 내의 Pb의 기원을 규명하기 위해서 Pb 동위 원소를 이용하고 있기는 하나, HCl 및 HNO<sub>3</sub> 용액에 시료를 투입하여 용출하는 전함량 분석의 구성에 대해서 개시하고 있다.
- [0024] 한편, 특허문헌 1은 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법을 개시하여 각 단계별로 양이온 교환 수반형, 탄산염 광물 수반형, 산화철-망간 수산화 광물 수반형, 유기물 및 황화 광물 수반형, 및 그 밖의 나머지 형태로 존재하는 (주로규산염 광물 형태로서의) 잔류형 등 5 가지 형태의 Pb 동위 원소를 각 단계에서 용출하여 분리하고, 이들 각각의 단계에서 얻어진 시료 내의 Pb 동위 원소를 분석하고 그 함량비로부터, 각 단계에서의 Pb 동위 원소의 유래 또는기원을 분석하고 있으나, 이는 황사 또는 대기유해물질에 한정된 분석만이 가능하며 그 과정이 복잡하고, 정확성에 있어 문제점이 있어 간단하고 더 정확한 측정방법이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0026] (특허문헌 0001) (비특허문헌 0001)서지원, 윤희은, 정찬호, 달천 광산 토양 내 중금속의 존재 형태 및 오염도, 한국 광물 학회지, 제 21 권, 제 1 호, 2008 년 3 월.  
 (특허문헌 0002) (비특허문헌 0002)최만식, 정창식, 한정희, 박계현, 동해 남부 해역 퇴적물에서 Pb 동위 원소를 이용한 Pb의 기원 추적 연구, 자원 환경 지질, 제 39 권, 제 1 호, p. 63 - 74, 2006.  
 (특허문헌 0003) KR 10-1349306 B1

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0027] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 오염토양과 하천퇴적물의 오염원을 보다 더 정확하게 특정할 수 있도록 오염토양과 하천퇴적물 내의 중광물을 분리, 수득하여 동위 원소 분석을 통해 오염 토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법을 제공하는데 목적이 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 다른 목적은, 자연적인 Pb 동위 원소 오염원과 인간의 산업 활동 등으로 인해 생성되는 인위적인 Pb 동위 원소 오염원에 대해서도 정확하게 분석하는 것이다.
- [0030] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0032] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법은, (a) 중금속이 포함된 시료에서 중광물을 분리하는 단계; (b) 상기

(a) 단계의 중광물을 테프론 바이알에 투입한 후, 산성용액을 가하고 가열하여 용해한 후 건조하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 건조된 중광물에 염산을 투입한 후 가열하고 다시 건조시킨 후 브롬화수소에 녹이는 단계; (d) 상기 (c) 단계의 브롬화수소에 녹인 중광물을 원심분리한 후 음이온교환수지와 브롬화수소를 이용하여 중금속을 분리하는 단계; 및 (e) 상기 (d) 단계에서 분리된 중금속을 분석하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계는, 중금속이 포함된 시료를 비중차를 이용하여 고비중 광물과 저비중 광물로 분리하는 과정과, 상기 고비중 광물을 중광물과 잔여물로 분리하는 과정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0034] 일 실시예에 있어서, 상기 고비중 광물을 중광물과 잔여물로 분리하는 과정은, 자력을 이용하여 분리하는 것이 바람직하다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는, 100 내지 180 °C 온도에서 실행되는 것이 바람직하다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 산성용액은 불산, 질산 및 과염소산으로 이루어진 그룹 중에 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0038] 본 발명에 의한 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법은, 오염토양과 하천퇴적물 내의 중광물에 분리, 수득하여 동위 원소 분석을 통해, 중금속, 구체적으로는 Pb의 오염원의 인위적 기원과 자연적 기원을 보다 더 정확하게 분석할 수 있는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법의 개략적인 순서를 나타내는 것이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 오염토양과 하천퇴적물을 PAN을 이용해 중광물 분리방법을 나타낸 것이다.

도 3는 본 발명의 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 따른 실시예 3 및 비교예 2의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 따른 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 3의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 오염토양과 하천퇴적물의 채취지역을 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0042] 일반적으로 중금속 오염토양 및 하천퇴적물 내의 중금속의 기원을 규명하기 위해 Pb 동위 원소를 이용하고 있기는 하나, HF, HClO<sub>4</sub>, 및 HNO<sub>3</sub> 등 혼합산용액에 토양과 하천퇴적물 시료를 투입하여 용출된 용액의 전체함량을 분석하는 전함량 분석방법을 사용하고 있어 오염원의 원인자 규명에 대한 정확도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0043] 이와 같은, 문제점을 염두에 두고, 본 발명의 발명자들은 오염토양과 하천퇴적물의 전체함량을 분석하는 방식이 아닌 오염토양과 하천퇴적물의 중요인자만 전처리하여 분석함으로써, 오염원의 유래를 보다 정확하게 분석하는 방법을 찾아냈다.

[0044] 본 발명에 따른 중금속의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법은, (a) 중금속이 포함된 시료에서 중광물을 분리하는 단계(S010); (b) 상기 (a) 단계의 중광물을 테프론 바이알에 투입한 후, 산성용액을 가하고 가열하여 용해시킨 후 건조시키는 단계(S020); (c) 상기 (b) 단계의 건조된 중광물에 염산을 투입한 후 가열하고 다시 건조시킨 후 브롬화수소에 녹이는 단계(S030); (d) 상기 (c) 단계의 브롬화수소에 녹인 중광물을 원심분리한 후 음이온교환수지와 브롬화수소를 이용하여 중금속을 분리하는 단계(S040); 및 (e) 상기 (d) 단계에서 분리된 중금속을 분석하는 단계(S050);를 포함한다.

[0046] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법을 단계별로 상세히 설명한다.

- [0048] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 있어서, 상기 (a) 단계는, 중금속이 포함된 시료에서 중광물을 분리하는 단계(S10)이다.
- [0049] 즉, 중광물을 준비하는 단계이다.
- [0050] 도 6은 오염토양과 하천퇴적물의 채취지역을 나타낸 것이다.
- [0051] 상기 (a) 단계(S010)는, 중금속이 포함된 시료를 비중차를 이용하여 고비중 광물과 저비중 광물로 분리하는 과정과, 상기 고비중 광물을 중광물과 잔여물로 분리하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 고비중 광물과 상기 저비중 광물은 도 2에 도시된 펜(PAN)으로 분리할 수 있다.
- [0053] 상기 고비중 광물은 자석을 통해 자성광물인 중광물과 비자성 광물인 잔여물로 분리가 가능하며, 상기 자석에 대해서는 제한하지 않는다.
- [0055] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 있어서, 상기 (b) 단계(S020)는, 상기 중광물을 테프론 바이알에 투입한 후, 산성용액을 가하고 가열하여 용해시킨 후 건조시키는 단계이다.
- [0056] 상기 (b) 단계(S020)의 상기 산성용액은 불산, 질산 및 과염소산으로 이루어진 그룹 중에 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 상기 불산, 질산 및 과염소산의 혼합용액일 수 있다.
- [0057] 상기 불산, 질산, 및 과염소산의 혼합비율 및 그 농도는 제한하지 않으며, 상기 (b) 단계(S020)의 중광물 0.3mg에 대해서, 상기 산성용액은 1 내지 5ml를 투입할 수 있다.
- [0058] 상기 (b) 단계(S020)는 상기 중광물이 완전히 용해될때까지 실행될 수 있으며, 상기 중광물이 완전히 용해되지 않을 경우, 이하에서 설명될 분석단계에서 오류가 발생할 수 있어 완전히 용해시킨다.
- [0059] 상기 (b) 단계(S020)는, 100 내지 180 °C 온도에서 실행될 수 있으며, 바람직하게는 140 내지 160 °C일 수 있다.
- [0060] 상기 (b) 단계(S020)의 가열온도가 100 °C 미만이면 상기 중광물이 완전히 용해되지 않을 수 있으며, 180 °C를 초과하면 가열시 위험할 수 있어 상기 범위가 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 있어서, 상기 (c) 단계(S030)는, 상기 (b) 단계(S020)의 건조된 중광물에 염산을 투입한 후 가열하고 다시 건조시킨 후 브롬화수소에 녹이는 단계이다.
- [0062] 상기 (c)단계(S030)는, 상기 (b) 단계(S020)의 건조된 중광물을 기준으로, 상기 염산은 3 내지 9 노르말농도이며, 1 내지 5ml를 투입할 수 있고, 상기 브롬화수소는 0.5 내지 3 노르말농도이며, 1 내지 5ml를 투입할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 있어서, 상기 (d) 단계(S040)는, 상기 (c) 단계(S030)의 브롬화수소에 녹인 중광물을 원심분리한 후 음이온교환수지와 브롬화수소를 이용하여 중금속을 분리하는 단계이다.
- [0065] 삭제
- [0067] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 있어서, 상기 (e) 단계(S050)는, 상기 (d) 단계(S040)에서 분리된 중금속을 분석하는 단계이다.
- [0068] 상기 (e) 단계(S050)는, 상기 (d) 단계(S040)에서 분리된 중금속을 열이온화질량분석기를 사용하여 중금속 동위 원소비를 분석한다.
- [0069] 상기 중금속 동위 원소의 함량 분석에 대한 기술적 설명은 본 발명의 범위를 넘어가므로 생략하기로 한다.
- [0071] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 실시예 1

- [0074] 본 발명에 사용한 시료는 비소로 오염된 토양에서 채취한 것을 대상으로 한 시료이다.
- [0075] 상기 시료는 3개의 조사구역에서 각 1개씩의 시료를 수집하였다.
- [0076] 이때, 준비한 비소로 오염된 토양 시료는 팬(PAN)을 이용하여 물속에서 가볍게 흔들어 고비중 광물과 저비중 광물로 분리하는 하는 과정을 거쳐 고비중 광물만을 선별하여 준비하였다.
- [0077] 또한, 상기 고비중 광물을 자력을 이용하여 자성광물인 중광물과 비자성광물인 잔여물로 분리하여 각각 준비하였다.
- [0078] 상기 비소오염토양에서 분리한 중광물과 잔여물에서의 비소함량을 하기의 표 1에 나타내었다.
- [0079] 중광물 0.3mg을 테프론 바이알(Teflon vial)에 투입한 후, 불산, 질산, 과염소산 혼합용액(HF+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>) 5ml을 가하고 150 °C 에서 가열하여 완전 용해시킨다.
- [0080] 다음으로, 테프론 바이알 뚜껑을 열고 1시간 가열한 후 건조시켰으며, 6 노르말농도의 염산(HCl) 2mL를 투입한 후 가열하고 다시 건조시킨 후 1 노르말농도의 브롬화수소(HBr) 1mL에 녹여 준비하였다.
- [0081] 마지막으로, 원심분리한 후 음이온교환수지(AG1-X8, chloride form, 100-200#)와 1 노르말농도 브롬화수소(HBr)를 사용하여 Pb를 분리하였다.
- [0082] 분리된 Pb는 한국 기초 과학 연구원에 의뢰하여 중금속 동위 원소의 함량비를 분석하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0084] 실시예 2
- [0085] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 중광물 대신에 비자성 광물인 잔여물을 선택하여 실시하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0087] 실시예 3
- [0088] 실시예 1과 동일하게 실시하되, I 구역이 아닌 도 6의 K 구역에서 시료 1kg을 준비하였다.
- [0090] 실시예 4
- [0091] 실시예 1과 동일하게 실시하되, I 구역이 아닌 도 6의 R 구역에서 시료 1kg을 준비하였다.
- [0093] 실시예 5
- [0094] 실시예 4과 동일하게 실시하되, 중광물 대신에 비자성 광물인 잔여물을 선택하여 실시하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0096] 비교예 1
- [0097] 도 6의 I조사구역에서 채취한 시료 1kg을 연속추출방법으로 분류하여 동위 원소비를 측정하였다.
- [0099] 비교예 2
- [0100] 도 6의 K조사구역에서 채취한 시료 1kg을 연속추출방법으로 분류하여 동위 원소비를 측정하였다.
- [0102] 비교예 3
- [0103] 도 6의 R조사구역에서 채취한 시료 1kg을 연속추출방법으로 분류하여 동위 원소비를 측정하였다.
- [0105] 시험예 1 : 비소오염토양에서 추출한 중광물과 잔여물의 비소 및 납 함량분석

**표 1**

시료번호	시료 구분	비소 함량 (mg/kg)	납 함량 (mg/kg)	기반암의 평균 비소함량 (mg/kg)	기반암 내 금속 광물의 평균비소함량(mg/kg)
JH-K-(255-10A전)-1	중광물	946.9	68.0	10.9	2,145
JH-K-(250-10A전)-1	잔여물	81.4	9.5		
JH-I-(87-1J입)-1	중광물	188.9	47.3	13.7	1,800
JH-I-(87-1J입)-1	잔여물	87.1	496.8		



JH-R-(159-2전)-1	중광물	163.4	110.7	2.8	385
JH-R-(159-2전)-1	잔여물	22.6	18.1		

[0107] 이때, 상기 표 1의 준비된 중광물 시료와 잔여물의 Pb 동위 원소 함량을 구하고, 이들을 비교하여 시료 내의 비소의 오염원을 보다 더 정확하게 특정할 수 있다.

[0108] 각 조사구역의 중광물에서 검출된 비소함량을 기반암과 기반암 내 금속광물에서 검출된 비소함량을 비교한 결과, 비소오염토양에서 추출한 중광물의 비소함량은 기반암에 비해 K구역의 경우 86배 높았으며, I 구역은 13배 그리고 R 구역은 58배 높은 것으로 파악되었다. 그러나, 기반암 내에 함유되어 있는 금속광물에서 검출된 비소함량에 비교하면 낮은 함량을 나타내었다.

**표 2**

시료번호	시료구분	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb
JH-I-(87-1J입)-1	중광물	18.144	15.584	38.862	1.1643
JH-I-(87-1J입)-1	잔여광물	18.218	15.590	38.864	1.1686
JH-K-(255-10A전)-1	중광물	18.336	15.518	38.469	1.1816
JH-R-(159-2전)-1	중광물	18.352	15.596	38.796	1.1766
JH-R-(159-2전)-1	잔여물	18.206	15.550	38.764	1.1706

[0112] 시험예 2: Pb 동위 원소의 함량 분석결과

[0113] 도 3 내지 5는, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0114] 분석 결과에 대해서, 도 3 내지 5의 내용을 참조하여 설명한다.

[0115] 도 3는 본 발명의 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[0116] 먼저, 도 3에 도시된 바와 같이 I구역 비소오염토양에서 분리한 실시예 1, 실시예2 및 비교예 1의 Pb 동위 원소 성분비 값을 비교해 보면, 실시예 1 및 실시예 2의 비소오염토양의 Pb 동위 원소 성분비 값에서 함금속 석영맥에 기반한 자연적 기원의 납 동위 원소 성분비 값 방향으로 이동하였다. 이는 I구역 비소오염토양의 주요 비소오염원 중의 하나가 함금속 석영맥임을 알 수 있다.

[0117] 또한, 실시예1의 납 동위 원소 성분비 값은 인위적인 기원인 장항제련소 분진의 Pb 동위 원소 성분비 값에서 더 멀리 이동되어 나타났다.

[0118] 이와 같은 결과는 비소오염토양에서 주요 비소오염원인 비소오염은 장항제련소 (구)연돌의 분진에 기인한 것이 아니라는 것 더 명확하게 나타낸다.

[0119] 또한, 연속추출방법으로 분석한 비교예 1보다 자연적 기원의 납 동위 원소 성분비 값 방향으로 이동함으로써 더욱 정확한 오염원의 기원을 확인할 수 있었다.

[0120] 도 4는 본 발명의 따른 실시예 3 및 비교예 2의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[0121] 도 4에 도시한 바와 같이 K구역 비소오염토양의 비소오염토양과 실시예 3의 Pb 동위 원소 성분비 값은 서로 유사한 값을 나타낸다.

[0123] 도 5는 본 발명의 따른 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 3의 분석결과를 나타내는 그래프이다.

[0124] 도 5에 도시한 바와 같이 R구역 비소오염토양에서 실시예 4 Pb 동위 원소 성분비 값은 R구역 기반암의 Pb 동위 원소 성분비 값과 유사한 값을 보이며, 배경토양의 Pb 동위 원소 성분비 값 방향으로 이동되어 나타났다.

[0125] 이러한 결과는 R구역 비소오염토양의 비소오염 주요 원인자가 기반암과 배경토양의 자연적 기원임을 나타낸다.

[0127] 결과적으로, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 분석방법이 연속추출방법으로 분석한 비교예 1 내지 3보다 더 간단하고, 명확하게 중금속 오염원의 기원을 분석할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0129] 이상, 일부 예를 들어서 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 중광물의 동위 원소 분석에 의한 오염토양과 하천 퇴적물의 중금속 오염원 분석방법에 대해서 설명하였지만, 이와 같은 설명은 예시적인 것에 불과한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이상의 설명으로부터 본 발명을 다양하게 변형하여 실

시하거나 본 발명과 균등한 실시를 행할 수 있다는 점을 잘 이해하고 있을 것이다.

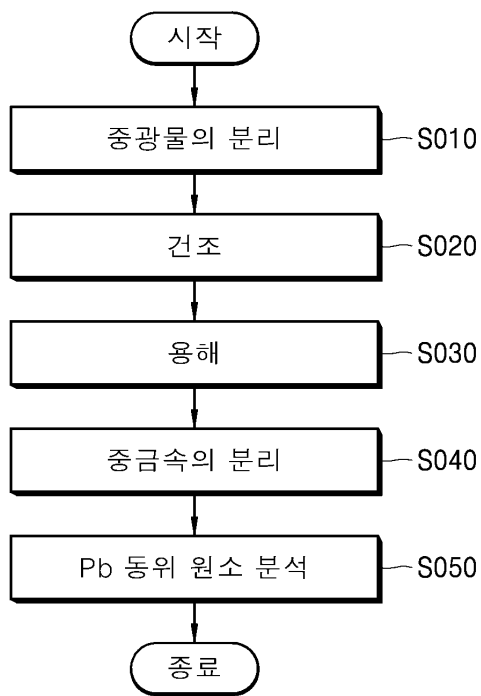
**부호의 설명**

[0131]

- S010 : 중광물의 분리
- S020 : 건조
- S030 : 용해
- S040 : 중금속의 분리
- S050 : Pb 동위 원소 분석

**도면**

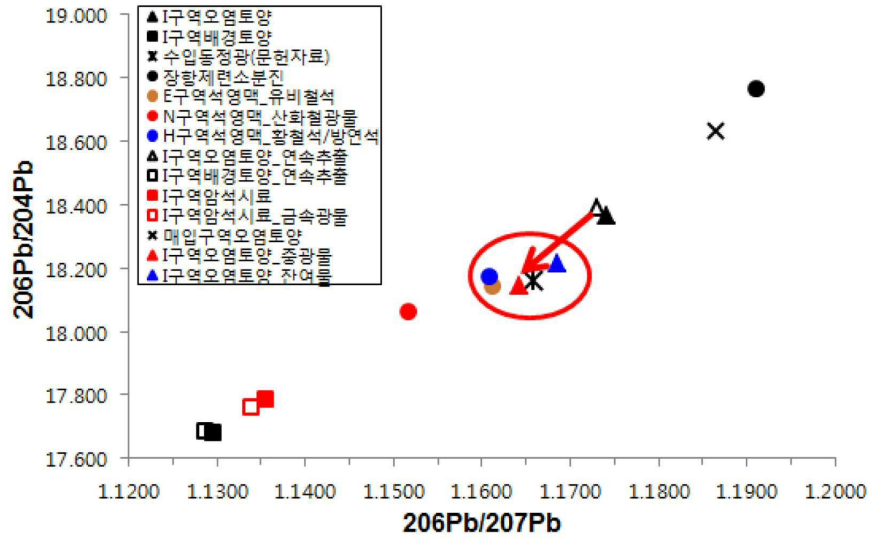
**도면1**



도면2

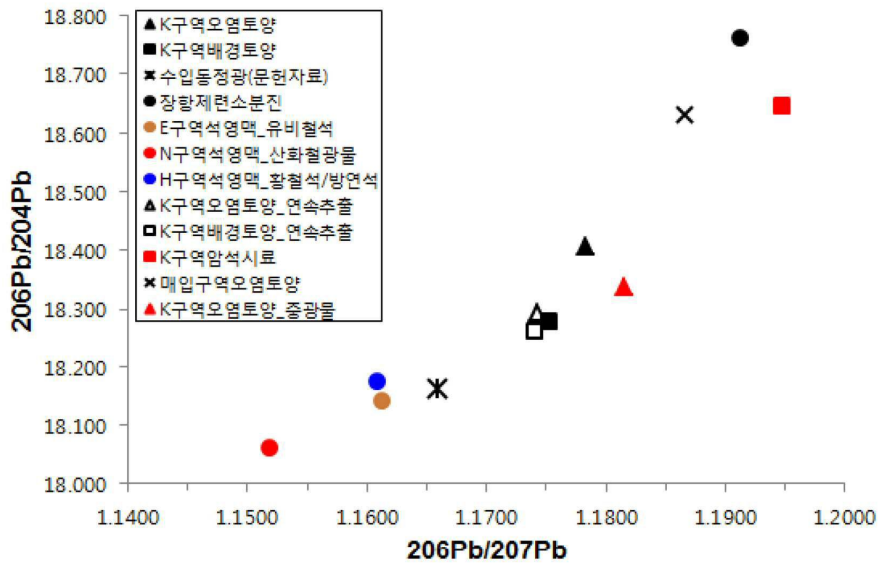


도면3

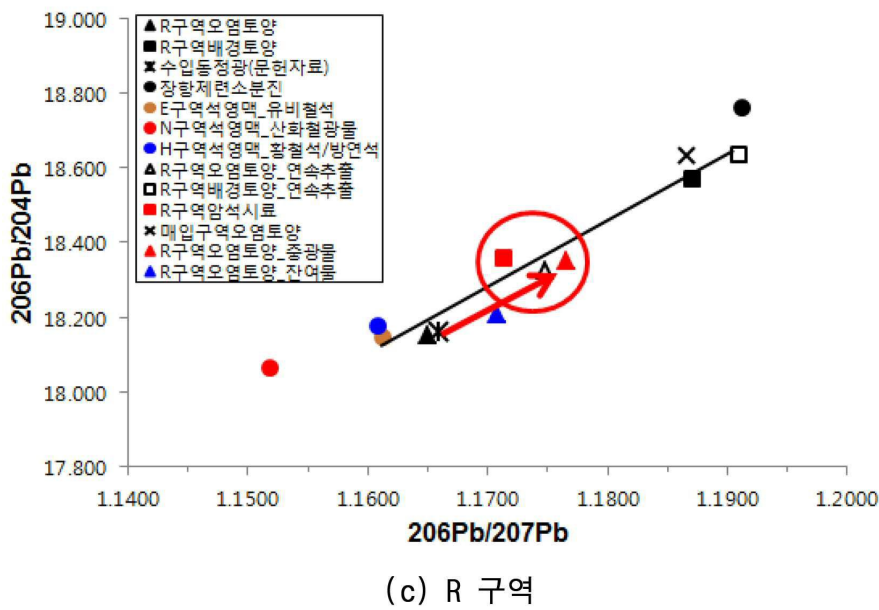


(a) I 구역

도면4



도면5



도면6

