



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월09일
 (11) 등록번호 10-1349306
 (24) 등록일자 2014년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G01N 27/26 (2006.01) G01N 33/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0110098
 (22) 출원일자 2013년09월13일
 심사청구일자 2013년09월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070027154 A
 KR100792694 B1
 논문 2011.03
 JP2003194779 A

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 이평구
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스
 포아파트 402동 604호)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법

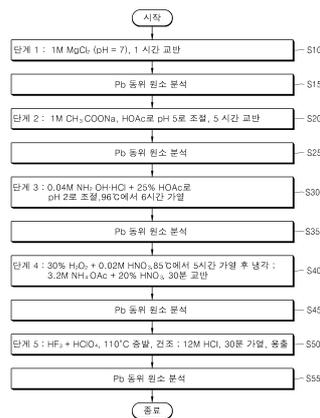
(57) 요약

연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법에 대해서 개시한다.

상기 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법은, 양이온 교환 수반형, 탄산염 광물 수반형, 산화철-망간 수산화 광물 수반형, 유기물 및 황화 광물 수반형, 및 그 밖의 나머지 형태로 존재하는 (주로 규산염 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 또는 기원을 특정하는 것을 특징으로 한다.

이때, Pb 동위 원소 중에서의 ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁴Pb의 함량으로부터의 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb의 비와, ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁷Pb의 함량으로부터의 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb의 비의 상관 관계로부터 Pb 동위 원소의 오염원이 특정될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 JP2011-006
 부처명 한국지질자원연구원
 연구사업명 자체사업
 연구과제명 미세지질입자의 지화학적 특성평가기법 개발
 기여율 1/2
 주관기관 한국지질자원연구원
 연구기간 2011.04.01 ~ 2012.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 GP2012-022
 부처명 지식경제부
 연구사업명 주요사업-기관고유임무형-기본
 연구과제명 광산개발에 따른 지질환경재해 확산제어 기술 개발
 기여율 2/2
 주관기관 한국지질자원연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) Pb 동위 원소가 포함된 시료 1을 준비하는 단계;
- (B) 1M MgCl₂(pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 상기 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 제 2 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 2를 회수하는 단계;
- (C) 1M CH₃COONa의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 제 4 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 3을 회수하는 단계;
- (D) 0.04M NH₂OH · HCl + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 제 6 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 4를 회수하는 단계;
- (E) 30 % H₂O₂ + 0.02M HNO₃의 제 7 용액을 준비하고, 상기 시료 4를 투입한 다음 85 °C에서 5 시간 가열한 다음 냉각시킨 후, 3.2M NH₄OAc + 20 % HNO₃의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 제 9 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 5를 회수하는 단계;
- (F) HF + HClO₄의 제 10 용액에 상기 시료 5를 투입하고 110 °C에서 증발시켜 완전히 건조시킨 다음, 12M HCl 용액을 투입하여 30 분간 가열하여 상기 시료 5를 완전 용해시킴으로써 제 11 용액을 얻는 단계; 및
- (G) 상기 단계 (B) 내지 (F)에서 각각 얻은 제 2 용액, 제 4 용액, 제 6 용액, 제 9 용액, 및 제 11 용액의 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb 및 ²⁰⁸Pb인 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 (G) 단계에서 Pb 동위 원소 함량 분석에 사용되는 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, 및 ²⁰⁷Pb인 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
 상기 Pb 동위 원소 중에서의 ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁴Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb의 비와, ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁷Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb의 비의 상관 관계로부터 상기 ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, 및 ²⁰⁷Pb를 포함하는 Pb 동위 원소의 오염원이 특정되는 것을 특징으로 하는,

연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 시료는 80 ~ 100 메쉬의 입도로 분쇄되는 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 6

(A) Pb 동위 원소가 포함된 시료 1을 준비하는 단계;
 (B) 1M $MgCl_2$ (pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 상기 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 제 2 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 2를 회수하는 단계;
 (C) 1M CH_3COONa 의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 제 4 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 3을 회수하는 단계;
 (D) 0.04M $NH_2OH \cdot HCl$ + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 제 6 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 4를 회수하는 단계;
 (E) 30 % H_2O_2 + 0.02M HNO_3 의 제 7 용액을 준비하고, 상기 시료 4를 투입한 다음 85 °C에서 5 시간 가열한 다음 냉각시킨 후, 3.2M NH_4OAc + 20 % HNO_3 의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 제 9 용액을 얻는 단계; 및
 (F) 상기 (D) 단계에서 얻은 제 6 용액 또는 상기 (E) 단계에서 얻은 제 9 용액의 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계를 포함하며,
 상기 (F) 단계에서, 산업 활동의 결과물로서 발생하는 Pb 동위 원소 오염원이 특정되는 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
 상기 Pb 동위 원소는, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb 및 ^{208}Pb 인 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
 상기 (F) 단계에서 Pb 동위 원소 함량 분석에 사용되는 Pb 동위 원소는, ^{204}Pb , ^{206}Pb , 및 ^{207}Pb 인 것을 특징으로 하는,
 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 Pb 동위 원소 중에서의 ^{206}Pb 의 함량과 ^{204}Pb 의 함량으로부터 얻어지는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 비와, ^{206}Pb 의 함량과 ^{207}Pb 의 함량으로부터 얻어지는 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 비의 상관 관계로부터 상기 ^{204}Pb , ^{206}Pb , 및 ^{207}Pb 를 포함하는 Pb 동위 원소의 오염원이 특정되는 것을 특징으로 하는,

연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 시료는 80 ~ 100 메쉬의 입도로 분쇄되는 것을 특징으로 하는,

연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중금속 오염원의 분석 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 인체에 유해한 중금속 오염원의 출처를 정확하게 분석하여 파악하기 위해서, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석법을 사용하여 해당 중금속의 오염원을 분석하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 18 세기 이후 산업 혁명이 진행되었으며, 이 산업 혁명의 결과로 막대한 양의 중금속이 자연 환경으로 배출되고 있다.

[0003] 또한, 산업 혁명을 뒷받침하기 위해서 중금속을 포함하는 다량의 금속 자원이 채굴되어 산업적으로 이용된 다음 폐기되기도 하고 있다.

[0004] 이때, 폐기된 산업 활동의 결과물들은 여러 가지 경로를 통해서 자연 환경을 오염시키고 있으며, 폐광되는 경우에도 지속적으로 유해한 중금속을 배출하고 있어, 환경 문제를 초래하고 있다.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 이와 같은 중금속 오염원의 출처를 파악하려는 시도 중에서, 납(Pb; 鉛, lead) 동위 원소를 이용한 중금속 오염원 규명 기술이 최근에 널리 연구되고 있다.

[0009] 여기에서, Pb는 자연 상태에서 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb 등의 동위 원소로 존재하고 있으며, 이 중에서 ^{204}Pb 만이 지구 생성시부터 안정한 Pb이며, 나머지 동위 원소들은 각각 ^{238}U , ^{235}U 및 ^{232}Th 등의 원소가 방사성 붕괴되어 생

성된 방사 기원(radiogenic)의 동위 원소로 알려져 있다.

- [0010] 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.
- [0011] 따라서 Pb 오염원 내의 Pb 동위 원소의 비를 추적하면, 이들 Pb 오염원의 기원을 규명할 수 있을 것으로 기대되었다.
- [0012] 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.
- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 한편, 현재까지, 환경 오염 분석 분야에서 사용되고 있는 납 동위 원소의 분석 방법으로는, 완전 분해 분석 방법으로도 알려진 전함량 분석 방법이 사용되고 있다.
- [0016] 이 전함량 분석 방법은, 중금속으로 오염된 토양, 퇴적물, 먼지, 대기 부유물 등을 포함한 시료를 전체 대상으로 하여 분석하는 기법이다.
- [0017] 즉, 시료의 전체리시 분석 대상이 되는 시료 전체에 대해 화학 분석을 행하는 방법이라고 이해할 수 있다.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 선행기술문헌 중의 비특허문헌 1은 토양 내 중금속의 존재 형태와 오염도를 파악하기 위해서 연속 추출 방법을 사용하고 있으나, 토양 내 유해 중금속의 함량을 파악하는 수준에 그치고 있다.
- [0022] 또한, 비특허문헌 2는 퇴적물 내의 Pb의 기원을 규명하기 위해서 Pb 동위 원소를 이용하고 있기는 하나, HCl 및 HNO₃ 용액에 시료를 투입하여 용출하는 전함량 분석의 구성에 대해서 개시하고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0023] (비특허문헌 0001) 서지원, 윤혜은, 정찬호, 달천 광산 토양 내 중금속의 존재 형태 및 오염도, 한국 광물 학회지, 제 21 권, 제 1 호, 2008 년 3 월.
- (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.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 따라서, 본 발명은, 인체에 유해한 중금속 오염원을 정확하게 특정하는 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다.
- [0025] 또한, 본 발명은, 인간의 산업 활동 등으로 인해 생성되는 인위적인 Pb 동위 원소 오염원에 대해서도 정확하게 특정하는 것을 다른 목적으로 하고 있다.
- [0026] 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

- [0027] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법은, (A) Pb 동위 원소가 포함된 시료 1을 준비하는 단계; (B) 1M MgCl₂(pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 상기 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 제 2 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 2를 회수하는 단계; (C) 1M CH₃COONa의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 제 4 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 3을 회수하는 단계; (D) 0.04M NH₂OH · HCl + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 제 6 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 4를 회수하는 단계; (E) 30 % H₂O₂ + 0.02M HNO₃의 제 7 용액을 준비하고, 상기 시료 4를 투입한 다음 85 °C에서 5 시간 가열한 다음 냉각시킨 후, 3.2M NH₄OAc + 20 % HNO₃의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 제 9 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 5를 회수하는 단계; (F) HF + HClO₄의 제 10 용액에 상기 시료 5를 투입하고 110 °C에서 증발시켜 완전히 건조시킨 다음, 12M HCl 용액을 투입하여 30 분간 가열하여 상기 시료 5를 완전 용해시킴으로써 제 11 용액을 얻는 단계; 및 (G) 상기 단계 (B) 내지 (F)에서 각각 얻은 제 2 용액, 제 4 용액, 제 6 용액, 제 9 용액, 및 제 11 용액의 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 여기에서, 상기 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb 및 ²⁰⁸Pb이며, 그 중에서도 상기 (G) 단계에서 Pb 동위 원소 함량 분석에 사용되는 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, 및 ²⁰⁷Pb인 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기 Pb 동위 원소 용출액 중에서의 ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁴Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb의 비와, ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁷Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb의 비의 상관 관계로부터, Pb 동위 원소의 오염원이 특정되는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 시료는 80 ~ 100 메쉬의 입도로 분쇄되는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법은, (A) Pb 동위 원소가 포함된 시료 1을 준비하는 단계; (B) 1M MgCl₂(pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 상기 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 제 2 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 2를 회수하는 단계; (C) 1M CH₃COONa의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 제 4 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 3을 회수하는 단계; (D) 0.04M NH₂OH · HCl + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 제 6 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 4를 회수하

는 단계; (E) 30 % H₂O₂ + 0.02M HNO₃의 제 7 용액을 준비하고, 상기 시료 4를 투입한 다음 85 °C에서 5 시간 가열한 다음 냉각시킨 후, 3.2M NH₄OAc + 20 % HNO₃의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 제 9 용액을 얻고 나머지 용해되지 않은 시료 5를 회수하는 단계; 및 (F) 상기 (D) 단계에서 얻은 제 6 용액 또는 상기 (E) 단계에서 얻은 제 9 용액의 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계를 포함하며, 상기 (F) 단계에서, 산업 활동의 결과물로서 발생하는 Pb 동위 원소 오염원이 특정되는 것을 특징으로 한다.

[0032] 여기에서, 상기 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb 및 ²⁰⁸Pb이며, 그 중에서도 상기 (G) 단계에서 Pb 동위 원소 함량 분석에 사용되는 Pb 동위 원소는, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, 및 ²⁰⁷Pb인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 상기 Pb 동위 원소 용출액 중에서의 ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁴Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb의 비와, ²⁰⁶Pb의 함량과 ²⁰⁷Pb의 함량으로부터 얻어지는 ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb의 비의 상관 관계로부터, Pb 동위 원소의 오염원이 특정되는 것이 바람직하다.

[0034] 상기 시료는 80 ~ 100 메쉬의 입도로 분쇄되는 것이 바람직하다.

[0035] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

[0036] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0037] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 본 발명의 사상을 충분히 명확하게 전달할 수 있도록 하기 위해서 일부 과장되어 기술되어 있을 수도 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따르면, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석을 동시에 수행함으로써, 중금속, 구체적으로는 Pb의 오염원의 출처를 정확하게 분석할 수 있으며, 따라서 Pb의 오염원을 정확하게 특정할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에 따르면, 인간의 산업 활동의 결과 생성되는 인위적인 Pb 동위 원소의 오염원을 특정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법의 개략적인 순서를 나타내는 순서도이다.

도 2a 및 2b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법에 따라서 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3a 및 3b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 1 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4a 및 4b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 2 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5a 및 5b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 3 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6a 및 6b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 4 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7a 및 7b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 5 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8a 및 8b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 연속 추출 방법의 각 단계에서의 황사와 대기 부유물 및 사막 토양 중의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0042] 먼저, 본 발명의 발명자들이 본 발명을 도출하게 된 배경에 대해서 설명하기로 한다.

[0043] 단일 모암이 풍화 작용에 의해 풍화되어 형성된 토양이나 퇴적층의 경우, 다른 오염원이 혼입되지 않은 상태라면, 내부에 존재하는 Pb는 그 물리 화학적 존재 형태가 상이하다고 할지라도 Pb의 기원은 실제 동일할 것이다.

[0044] 그러나, 유래가 서로 다른 다양한 오염원으로부터의 Pb 동위 원소가 전부 혼합되어 얻어진 시료 내의 Pb 동위 원소의 함량에 대해서는, 상술한 바와 같이, Pb 동위 원소의 유래를 정확하게 파악하기 곤란하였다.

[0045] 따라서, 다수의 화학적 처리 과정을 거쳐서 매 단계마다 Pb 동위 원소의 함량을 분석하고, 이 분석된 Pb 동위 원소의 함량으로부터, 순수한 단일 모암으로부터 형성된 토양의 Pb 동위 원소의 함량과, 기원 또는 유래가 상이한 오염원의 Pb 동위 원소의 함량의 차이를 구분할 수 있을 것으로 기대하였다.

[0046] 즉, 동일한 암석학적 분화 과정을 거친 모암만 풍화된 토양이라면 Pb의 존재 형태와는 상관없이 화학적 처리를 반복하더라도 각각의 시료에 존재하는 Pb 동위 원소의 존재 형태별 Pb 동위 원소의 비율은 동일할 것이다.

[0047] 따라서, 암석학적 분화 과정이 다른 여러 모암이 풍화되어 형성된 토양이거나 산업 활동의 결과물로서 발생하는 인위적인 Pb 오염이 추가된 토양이라면 Pb 동위 원소의 존재 형태별 비율에 차이가 발생할 것으로 기대하였다.

[0048] 이와 같은, 배경을 염두에 두고, 본 발명의 발명자들은 순수한 단일 모암으로부터 형성된 Pb 동위 원소의 함량을 분석하고, 유래가 다양한 오염원으로부터 얻을 수 있는 Pb 동위 원소의 함량을 분석하여, 오염원의 유래를 분석하는 방법을 찾아냈다.

[0049] 1. 시료 준비

[0050] 본 발명에서 사용한 시료는, 황사(Asian Dust, 표 1 참조)와 대기 부유물(Non Asian Dust, 표 1 참조)을 대상으로 한 시료이다.

[0051] 상기 시료는, 황사와 대기 부유물을 포함하고 있는 것으로, 한국 지질 자원 연구원 내의 제 2 연구동 옥상에 스테인리스 스틸로 형성한 시료 수집 쟁반을 설치하여 수집하였다.

[0052] 황사 시료로는 6 개 시료가 수집되었으며, 대기 부유물 시료로는 2 개 시료를 수집하였다.

[0053] 이와 동시에, 상기 황사 시료 및 대기 부유물 시료의 Pb 동위 원소 분석에 대비되는 시료로서, 사막 토양 시료 7 개(각각, 타클라마칸, 황토 고원, 오르도스 사막 및 알라산 사막 등 4 개 사막 지역의 대표 시료)를 준비하였다.

[0054] 이때, 준비한 사막 토양 시료는 외부로부터 오염되지 않은 중국 내의 사막 토양 시료이며, 이들 시료의 Pb 동위 원소 함량을 구하여 이를 표준으로 설정해 둔다면, 국내에서 수집된 황사와 대기 부유물과 같이 다른 오염원에

오염되었을 가능성이 높은 시료 내의 Pb 동위 원소의 함량을 측정하여 이들을 비교하는 것에 의해서 시료 내의 중금속의 오염원을 특정할 수 있다.

[0055] **2. 연속 추출 방법에 의한 Pb 동위 원소의 추출**

[0056] 상술한 바와 같이 준비한 시료에 대해서, 연속 추출 방법을 이용하여 화학적인 전처리 방법으로서 연속 추출 방법을 사용하여 각 단계별로 Pb 동위 원소를 추출하였다.

[0057] 구체적인 각 단계별 Pb 동위 원소의 연속 추출 방법에 대해서는 후술한다.

[0058] **3. 연속 추출 방법에 의해 추출된 Pb 동위 원소의 함량 분석**

[0059] 상기 연속 추출 방법에 의해 추출된 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 측정하였다.

[0060] Pb 동위 원소의 함량 분석은, 한국 기초 과학 연구원에 의뢰하여 분석하였으며, Pb 동위 원소의 함량 분석에 대한 기술적 설명은 본 발명의 범위를 넘어 가므로 생략하기로 한다.

[0061] **4. 연속 추출 방법**

[0062] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 연속 추출 방법에 대해서는, 도 1을 참조하여 설명한다.

[0063] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법의 개략적인 순서를 나타내는 순서도이다.

[0064] 도 1에 따르면, 연속 추출 방법은, Pb 동위 원소가 포함되어 있는 시료 1을 사용하되, 1M MgCl₂(pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 상기 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 제 2 용액을 얻는 단계(S10), 1M CH₃COONa의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 단계(S10)에서 회수한 용해되지 않은 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 제 4 용액을 얻는 단계(S20), 0.04M NH₂OH · HCl + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 단계(S20)에서 회수한 용해되지 않은 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 제 6 용액을 얻는 단계(S30), 30 % H₂O₂ + 0.02M HNO₃의 제 7 용액을 준비하고, 상기 단계(S30)에서 회수한 용해되지 않은 시료 4를 투입한 후, 85 °C에서 5 시간 가열한 후 냉각시키고, 3.2M NH₄OAc + 20 % HNO₃의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 제 9 용액을 얻는 단계(S40), HF + HClO₄의 제 10 용액에 상기 단계(S40)에서 회수한 용해되지 않은 시료 5를 투입한 후, 110 °C에서 증발시켜 완전히 건조시킨 다음, 12M HCl 용액을 투입하여 30 분간 가열하여 상기 시료 5를 완전 용해시킴으로써 제 11 용액을 얻는 단계(S50)를 포함한다.

[0065] 또한, 상기 각 단계(S10, S20, S30, S40, 및 S50)에 대해서 이들 각 단계에서 얻은 제 2 용액, 제 4 용액, 제 6 용액, 제 9 용액, 및 제 11 용액의 Pb 동위 원소 용출액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계(S15, S25, S35, S45, 및 S55)를 더 포함하고 있다.

[0066] 여기에서, 단계 5(S50)(및, 분석 단계(S55))는 필요에 따라서 생략될 수도 있다. 상기 단계 5(S50)를 생략하는 경우, 인간에 의한 산업 활동의 결과로 발생하는 인위적인 오염원을 특정하는데 매우 유리하다. 이에 대해서는, 후술하기로 한다.

[0067] 상기 단계 1 내지 5(S10 ~ S50)는, 각각, "양이온 교환 수반형", "탄산염 광물 수반형", "산화철-망간 수산화 광물 수반형", "유기물 및 황화 광물 수반형", 및 그 밖의 나머지 형태로 존재하는 (주로 규산염 광물 형태로서의) "잔류형" 등 5 가지 형태의 Pb 동위 원소를 용출하게 되며, 시료는 각 단계에서 연속하여 부분 용출되어, 상술한 각각의 수반형을 이루는 것을 특징으로 한다.

[0068] 참고로, 상기 단계 1 내지 단계 5는, 1 단계 내지 5 단계, 또는 FI, FII, FIII, FIV, FV로도 지칭될 수 있으며, 이하에서는, 필요에 따라서 상기 단계 1 내지 단계 5(또는 1 단계 내지 5 단계)를 FI 내지 FV로도 기술

할 수 있음을 알아야 한다.

[0069] 4-1. 단계 1(S10)

[0070] 단계 1(S10)은, 1M MgCl₂(pH = 7)의 제 1 용액을 준비한 다음, 미리 준비한 시료 1을 상기 제 1 용액에 투입하여 1 시간 동안 상온에서 교반하여 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 2 용액을 얻는 단계(S10)이다. 상기 제 1 용액은 8 mL 준비하였으며, 시료 1의 양에 따라서 준비되는 양은 다를 수 있다. 상기 제 2 용액은 Pb 동위 원소를 분석할 첫 번째 용액이다.

[0071] 이때, 상기 시료 1 중에서 상기 제 1 용액 내에서 용해되지 않고 남은 시료는 후속 단계에서 사용하기 위해서 따로 시료 2로 회수하여 둔다.

[0072] 이때, 상기 시료 1을 80 ~ 100 메쉬의 입도로 미리 분쇄하여 두면, 시료 1의 용해가 더욱 용이하다.

[0073] 4-2. 단계 2(S20)

[0074] 단계 2(S20)는, 1M CH₃COONa의 제 3 용액을 준비하고 HOAc를 이용하여 상기 제 3 용액의 pH를 5로 조절하고, 상기 단계(S10)에서 회수한 용해되지 않은 시료 2를 투입한 후, 5 시간 동안 상온에서 교반하여 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 4 용액을 얻는 단계(S20)이다. 상기 제 3 용액은 8 mL 준비하였으며, 시료 2의 양에 따라서 준비되는 양은 다를 수 있다. 상기 제 4 용액은 Pb 동위 원소를 분석할 두 번째 용액이다.

[0075] 이때, 상기 시료 2 중에서 상기 제 3 용액 내에서 용해되지 않고 남은 시료는 후속 단계에서 사용하기 위해서 따로 시료 3으로 회수하여 둔다.

[0076] 4-3. 단계 3(S30)

[0077] 단계 3(S30)는, 0.04M NH₂OH · HCl + 25 % HOAc의 제 5 용액을 준비하고, pH를 2로 조절한 다음, 상기 단계(S20)에서 회수한 용해되지 않은 시료 3을 투입한 후, 96 °C에서 6 시간 가열하여 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 6 용액을 얻는 단계(S30)이다. 상기 제 5 용액은 20 mL 준비하였으며, 시료 3의 양에 따라서 준비되는 양은 다를 수 있다. 상기 제 6 용액은 Pb 동위 원소를 분석할 세 번째 용액이다.

[0078] 이때, 상기 시료 3 중에서 상기 제 5 용액 내에서 용해되지 않고 남은 시료는 후속 단계에서 사용하기 위해서 따로 시료 4로 회수하여 둔다.

[0079] 4-4. 단계 4(S40)

[0080] 단계 4(S40)는, 30 % H₂O₂ + 0.02M HNO₃의 제 7 용액을 준비하고, 상기 단계(S30)에서 회수한 용해되지 않은 시료 4를 투입한 후, 85 °C에서 5 시간 가열한 후 냉각시키고, 3.2M NH₄OAc + 20 % HNO₃의 제 8 용액을 추가로 투입한 다음 30 분간 상온에서 교반하여 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 9 용액을 얻는 단계(S40)이다. 상기 제 7 용액은 20 mL 준비하였으며, 시료 1의 양에 따라서 준비되는 양은 다를 수 있다. 상기 제 9 용액은 Pb 동위 원소를 분석할 네 번째 용액이다.

[0081] 이때, 상기 시료 4 중에서 상기 제 8 용액 내에서 용해되지 않고 남은 시료는 후속 단계에서 사용하기 위해서 따로 시료 5로 회수하여 둔다.

[0082] 4-5. 단계 5(S50)

[0083] 단계 5(S50)는, HF + HClO₄의 제 10 용액에 상기 단계(S40)에서 회수한 용해되지 않은 시료 5를 투입한 후, 110 °C에서 증발시켜 완전히 건조시킨 다음, 12M HCl 용액을 투입하여 30 분간 가열하여 상기 시료 5를 완전 용해시킴으로써 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 11 용액을 얻는 단계(S50)이다. 상기 제 10 용액은 25 mL 준비하였으며, 시료 5의 양에 따라서 준비되는 양은 다를 수 있다. 상기 제 11 용액은 Pb 동위 원소를 분석할 다섯 번째 용액이다.

[0084] 상술한 단계(S10) 내지 단계(S50)는, Pb 동위 원소 용출액으로서 얻은 제 2 용액, 제 4 용액, 제 6 용액, 제 9 용액, 및 제 11 용액 내의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계(S15, S25, S35, S45, 및 S55)를 각각 더 포함

할 수 있다.

[0085] 4-6. 단계(S15) 내지 단계(S55)

[0086] 단계(S15) 내지 단계(S55)는, 상기 단계 1(S10) 내지 단계 5(S50)의 각 단계에서 얻은 Pb 동위 원소 용출액으로서의 제 2 용액, 제 4 용액, 제 6 용액, 제 9 용액, 및 제 11 용액에 대해서 Pb 동위 원소의 함량을 분석하는 단계이다.

[0087] 상기 제 2 용액 내지 제 11 용액의 Pb 동위 원소의 함량 분석 결과에 대해서 다음 표 1 및 표 2와 같이 정리하였다.

[0088] 표 1에서, Non Asian dust는 대기 부유물 시료를 나타내고, Asian dust는 중국발 황사 시료를, Chinese desert soil은 사막 토양 시료를, FI-3 내지 FV-19는 각각의 시료(sample) 번호를 나타낸다. 또한, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 등은 각 Pb 동위 원소의 함량의 비를 나타낸다.

표 1

	Sample	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
Non Asian dust	FI-3	18.0050	15.6240	38.1400	2.1183	1.1524
	FI-4	17.9053	15.6147	37.9785	2.1181	1.1475
Asian dust	FI-6	17.8099	15.6237	37.8062	2.1227	1.1400
	FI-7	18.0598	15.6906	38.1594	2.1127	1.1511
	FI-8	18.1813	15.6108	38.2387	2.1031	1.1647
	FI-9	17.9440	15.5920	37.9326	2.1139	1.1508
	FI-10	18.3737	15.8191	38.4711	2.0942	1.1617
Non Asian dust	FII-3	17.9922	15.6096	38.1290	2.1191	1.1526
	FII-4	17.9123	15.5927	37.9551	2.1188	1.1488
Asian dust	FII-5	18.1406	15.5942	38.2717	2.1097	1.1633
	FII-6	17.7331	15.5749	37.6753	2.1247	1.1386
	FII-7	17.8952	15.5940	37.9049	2.1181	1.1476
	FII-8	18.1819	15.6084	38.2446	2.1035	1.1648
	FII-9	17.9708	15.5916	37.9851	2.1137	1.1526
	FII-10	18.1040	15.6083	38.1418	2.1068	1.1599
Chinese desert soil	FII-13	18.7521	15.6598	38.7409	2.0658	1.1975
	FII-14	18.8589	15.6896	38.8071	2.0579	1.2019
	FII-15	18.7139	15.6666	38.7873	2.0725	1.1944
	FII-16	18.3951	15.6635	38.4299	2.0899	1.1744
	FII-17	18.6667	15.6643	38.7840	2.0777	1.1918
	FII-18	18.6784	15.6744	38.8414	2.0795	1.1916
	FII-19	18.6820	15.6669	38.8053	2.0772	1.1924
Non Asian dust	FIII-3	18.1144	15.6277	38.2802	2.1132	1.1589
	FIII-4	18.0006	15.6161	38.1044	2.1169	1.1526
Asian dust	FIII-5	18.2125	15.6069	38.3477	2.1056	1.1669
	FIII-6	17.8385	15.5962	37.8586	2.1223	1.1437
	FIII-7	17.9370	15.5977	37.9703	2.1166	1.1500
	FIII-8	18.2003	15.6114	38.2649	2.1032	1.1659
	FIII-9	18.0253	15.6145	38.0900	2.1132	1.1544
	FIII-10	18.1332	15.6176	38.2168	2.1077	1.1611
Chinese desert soil	FIII-13	18.7018	15.6641	38.7872	2.0740	1.1939
	FIII-14	18.7953	15.6709	38.7953	2.0640	1.1994
	FIII-15	18.7405	15.6783	38.8781	2.0745	1.1953
	FIII-16	18.5595	15.6489	38.6383	2.0819	1.1860
	FIII-17	18.6825	15.6591	38.8036	2.0771	1.1931
	FIII-18	18.6722	15.6561	38.8068	2.0789	1.1923
	FIII-19	18.6636	15.6476	38.7767	2.0777	1.1927

[0089]

표 2

	Sample	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
Non Asian dust	FIV-3	18.1035	15.6670	38.3937	2.1210	1.1554
	FIV-4	18.0558	15.6439	38.2167	2.1166	1.1542
Asian dust	FIV-5	18.2776	15.6530	38.4691	2.1048	1.1677
	FIV-6	17.8995	15.6156	37.9762	2.1215	1.1463
	FIV-7	18.0026	15.6355	38.0900	2.1154	1.1516
	FIV-8	18.1876	15.6094	38.2573	2.1033	1.1652
	FIV-9	18.0216	15.6081	38.0736	2.1127	1.1546
	FIV-10	18.1251	15.6039	38.1902	2.1075	1.1613
Chinese desert soil	FIV-13	18.8098	15.6843	38.8092	2.0631	1.1992
	FIV-14	18.9519	15.6996	38.9793	2.0566	1.2072
	FIV-15	18.9805	15.7180	39.0789	2.0589	1.2076
	FIV-16	18.7318	15.6999	38.7755	2.0700	1.1931
	FIV-17	18.8619	15.6788	38.9263	2.0637	1.2030
	FIV-18	18.7240	15.6637	38.8666	2.0757	1.1954
	FIV-19	18.7499	15.6639	38.8509	2.0721	1.1970
Non Asian dust	FV-3	18.4744	15.8364	39.0675	2.1142	1.1665
	FV-4	18.3559	15.7595	38.8148	2.1145	1.1648
Asian dust	FV-6	18.4347	15.7268	38.7280	2.1004	1.1722
	FV-7	18.4987	15.7766	38.8642	2.1013	1.1726
	FV-8	18.5974	15.7865	38.9217	2.0929	1.1781
	FV-9	18.5234	15.8115	38.8924	2.0996	1.1714
	FV-10	18.5050	15.7020	38.7972	2.0967	1.1785
Chinese desert soil	FV-13	17.9873	15.5526	38.0692	2.1163	1.1562
	FV-14	18.8506	15.6939	38.9836	2.0680	1.2011
	FV-15	18.6755	15.6907	38.9539	2.0855	1.1904
	FV-16	18.6629	15.6948	38.8403	2.0808	1.1892
	FV-17	18.9352	15.7473	39.3249	2.0763	1.2028
	FV-18	18.9650	15.7742	39.3481	2.0748	1.2022
	FV-19	18.7788	15.7211	39.1685	2.0857	1.1945

[0090]

[0091]

다음으로, 상기 표 1 및 표 2에 나타난 각각의 값을 통계적으로 처리하여 표 3에 나타내었다. 표 3에 나타난 각각의 값은, 표 1 및 2의 각 수치의 범위(range)와 이들 범위의 평균값(average)과 표준 편차(s.d.)를 표시하고 있다.

표 3

Sample	²¹⁰ Pb/ ²¹⁴ Pb	²¹¹ Pb/ ²¹⁴ Pb	²¹⁰ Pb/ ²¹⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²¹⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²¹⁴ Pb
Non-Asian dust FI	range 17.9053 ~ 18.0050	15.6147 ~ 15.6240	37.9755 ~ 38.1400	2.1181 ~ 2.1183	1.1475 ~ 1.1524
average±s.d	17.9552±0.0705	15.6194±0.0066	38.0593±0.1142	2.1182±0.00001	1.1500±0.00035
Asian dust FI	range 17.8069 ~ 18.3737	15.5920 ~ 15.8191	37.8062 ~ 38.4711	2.0942 ~ 2.1227	1.1400 ~ 1.1647
average±s.d	18.0737±0.2169	15.6972±0.0927	38.1216±0.2610	2.1093±0.0109	1.1537±0.0098
Non-Asian dust FII	range 17.9123 ~ 17.9922	15.5927 ~ 15.6096	37.9551 ~ 38.1290	2.1188 ~ 2.1191	1.1488 ~ 1.1526
average±s.d	17.9523±0.0565	15.6012±0.0120	38.0421±0.1290	2.1190±0.0002	1.1507±0.00027
Asian dust FII	range 17.7831 ~ 18.1819	15.5749 ~ 15.6084	37.9753 ~ 38.2717	2.1085 ~ 2.1247	1.1386 ~ 1.1648
average±s.d	18.0043±0.1713	15.5952±0.0124	38.0372±0.2281	2.1128±0.0078	1.1545±0.0102
Chinese desert soil FII	range 18.3651 ~ 18.8589	15.6598 ~ 15.6896	38.4299 ~ 38.8414	2.0579 ~ 2.0899	1.1744 ~ 1.2019
average±s.d	18.6782±0.1412	15.6694±0.0100	38.7423±0.1410	2.0744±0.0103	1.1920±0.0086
Non-Asian dust FIII	range 18.0006 ~ 18.1144	15.6181 ~ 15.6277	38.1044 ~ 38.2802	2.1132 ~ 2.1169	1.1526 ~ 1.1589
average±s.d	18.0575±0.0905	15.6214±0.0082	38.1923±0.1243	2.1151±0.0026	1.1538±0.0045
Asian dust FIII	range 17.8385 ~ 18.2125	15.5982 ~ 15.6176	37.8586 ~ 38.3477	2.1082 ~ 2.1223	1.1437 ~ 1.1689
average±s.d	18.0578±0.1508	15.6074±0.0088	38.1247±0.1864	2.1114±0.0073	1.1570±0.0092
Chinese desert soil FIII	range 18.5536 ~ 18.7953	15.6476 ~ 15.6782	38.5283 ~ 38.8781	2.0640 ~ 2.0819	1.1860 ~ 1.1994
average±s.d	18.6879±0.0729	15.6607±0.0113	38.7837±0.0721	2.0754±0.0057	1.1832±0.0040
Non-Asian dust FIV	range 18.0538 ~ 18.1035	15.6439 ~ 15.6670	38.2167 ~ 38.3937	2.1105 ~ 2.1210	1.1542 ~ 1.1534
average±s.d	18.0797±0.0337	15.6555±0.0163	38.3052±0.1252	2.1188±0.0091	1.1548±0.0008
Asian dust FIV	range 17.8995 ~ 18.2776	15.6039 ~ 15.6269	37.9762 ~ 38.4691	2.1033 ~ 2.1215	1.1463 ~ 1.1677
average±s.d	18.0857±0.1374	15.6208±0.0193	38.1761±0.1795	2.1109±0.0070	1.1578±0.0083
Chinese desert soil FIV	range 18.7240 ~ 18.9805	15.6637 ~ 15.7180	38.7755 ~ 39.0789	2.0566 ~ 2.0757	1.1931 ~ 1.2076
average±s.d	18.8300±0.1051	15.6868±0.0202	38.8881±0.1051	2.0657±0.0071	1.2004±0.0057
Non-Asian dust FV	range 18.3559 ~ 18.4744	15.7595 ~ 15.8364	38.8118 ~ 39.0675	2.1142 ~ 2.1145	1.1648 ~ 1.1665
average±s.d	18.4152±0.0838	15.7980±0.0544	38.9412±0.1787	2.1144±0.0002	1.1657±0.0012
Asian dust FV	range 18.4347 ~ 18.5974	15.7020 ~ 15.8115	38.7280 ~ 38.9217	2.0929 ~ 2.1013	1.1714 ~ 1.1785
average±s.d	18.5118±0.0584	15.7607±0.0450	38.8407±0.0781	2.0982±0.0034	1.1746±0.0034
Chinese desert soil FV	range 17.9873 ~ 18.9650	15.5526 ~ 15.7742	38.0692 ~ 38.3481	2.0680 ~ 2.1163	1.1562 ~ 1.2028
average±s.d	18.6936±0.3327	15.6364±0.0707	38.9655±0.4330	2.0839±0.0156	1.1909±0.0163

[0092]

[0093] 실시예

[0094] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이와 같은 설명은 본 발명의 바람직한 예시로 제시되는 것일 뿐, 어떠한 의미로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0095] 본 명세서에 기재되지 않은 내용은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 기술적으로 충분히 유추할 수 있는 내용이므로 그 설명이 생략될 수 있음을 알아야 한다.

[0096] 1. 시료 준비

- [0097] 상술한 바와 같이, 본 발명의 발명자는 국가간을 이동하는 대표적인 시료로서 황사(Asian Dust)를 선택하였다.
- [0098] 그 이유는 황사의 경우 중국 대륙의 내륙 지방에서 발생한 다음, 중국 내륙을 통과하여, 대한민국 또는 그 이상 까지도 유동하기 때문에, 황사에 포함된 Pb 오염원이 황사의 발생 지점을 의미하는지, 나아가서는 황사의 유동 중에 중국 내륙에서의 산업 활동으로 인한 인위적인 오염원이 추가되었는지, 더 나아가서는 대한민국까지 유동된 이후에 대한민국 내의 인위적인 Pb 오염원에도 노출되었는지에 대해 그 원인을 규명하기 적합한 시료이기 때문이다.
- [0099] 비교를 위해서, 표 1에 나타난 바와 같이, 대기 부유물 시료도 동시에 수집하였다.
- [0100] 상기 황사 시료는 0.6 g, 대기 부유물 시료는 0.4 g 수집하였다.
- [0101] 상기 황사 시료와 대기 부유물 시료의 경우는 그 자체로서 미세하기 때문에 별도로 분쇄할 필요가 없지만, 기타 퇴적물 형태로서의 시료를 이용하는 경우라면, 미리 80 ~ 100 메쉬의 입도로 분쇄되어 있는 것이 바람직하다.
- [0102] 2. 연속 추출 방법
- [0103] 연속 추출 방법에 의해서, 상기 시료를 단계 1(S10) 내지 단계 5(S50)에 걸쳐서 Pb 동위 원소를 용출하여 분석한 결과에 대해서는 표 1 및 2에, 또한 표 3에는 상기 표 1 및 2의 자료를 정리하여 나타내었다.
- [0104] 3. Pb 동위 원소의 함량 분석 결과
- [0105] 도 2a 및 2b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법에 따라서 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0106] 분석 결과에 대해서, 표 1 및 표 2와 표 3의 내용과 함께, 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한다.
- [0107] 먼저, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비에 대해서 살펴보면, 황사와 대기 부유물의 경우 "양이온 교환 수반형(FI에서 얻어짐)"으로부터 "유기물 및 황화 광물 수반형(FIV에서 얻어짐)"까지의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비가 유사함을 알 수 있다.
- [0108] 구체적으로, 황사의 "양이온 교환 수반형"(FI에서 얻어짐)에서의 평균값은 1.1537 ± 0.0098 (1.1400 ~ 1.1647) 이었고, "탄산염 광물 수반형"(FII에서 얻어짐)에서의 평균값은 1.1545 ± 0.0102 (1.1386 ~ 1.1648), "산화철-망간 수산화 광물 수반형"(FIII에서 얻어짐)에서의 평균값은 1.1570 ± 0.0092 (1.1437 ~ 1.1669), "유기물 및 황화 광물 수반형"(FIV에서 얻어짐)에서의 평균값은 1.1578 ± 0.0083 (1.1463 ~ 1.1677)으로 매우 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0109] 다만, "잔류형"(FV에서 얻어짐)의 경우 평균값은 1.1746 ± 0.0034 (1.1714 ~ 1.1785)를 나타내고 있어, 다른 값들과는 현저한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0110] 이상과 같은 결과는, 연속 추출 방법의 각 단계를 이루는 FI 내지 FIV에서의 Pb 동위 원소의 기원 또는 유래는 동일하다는 것을 의미하고 있는 반면, FV에서의 Pb 동위 원소의 기원은 이들과는 다른 것임을 의미함을 알아야 한다.
- [0111] 한편, 대기 부유물의 경우, 황사의 경우에서와 유사한 결과를 보여주고 있음을 알아야 한다.
- [0112] 구체적으로, 대기 부유물의 FI에서의 평균값은 1.1500 ± 0.0035 (1.1475 ~ 1.1524), FII에서의 평균값은 1.1507 ± 0.0027 (1.1488 ~ 1.1526), FIII에서의 평균값은 1.1558 ± 0.0045 (1.1526 ~ 1.1589), FIV에서의 평균값은 1.1548 ± 0.0008 (1.1542 ~ 1.1554)을 나타내고 있어, 각 단계별로 상당히 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0113] 이상의 값은 황사의 경우에서 얻은 값과도 상당히 유사한 패턴을 나타내고 있으나, FV에서의 평균값은 1.1657 ± 0.0012 (1.1648 ~ 1.1665)을 나타내고 있어 다른 단계에서의 값과 상당한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다.

- [0114] 이와 같은 차이점을 나타내는 것은, 황사와 대기 부유물에 존재하는 Pb 동위 원소들이 양이온 교환 수반형(FI에서 얻어짐), 탄산염 광물 수반형(FII에서 얻어짐), 철-망간 수산화 광물 수반형(FIII에서 얻어짐), 유기물 및 황화 광물 수반형(FIV에서 얻어짐) 등으로 존재하는 Pb 동위 원소들은 모두 Pb의 기원이 동일하다는 것을 의미하고, 반면에 그 외 규산염 광물 등 잔류형(FV에서 얻어짐)에 존재하는 Pb 동위 원소와는 Pb의 기원이 다르다는 것을 의미한다.
- [0115]
- [0116] 한편, 사막 토양(Chinese desert soil)의 경우 FII에서의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값이 $1.1920 \pm 0.0086(1.1744 \sim 1.2019)$, FIII에서의 평균값이 $1.1932 \pm 0.0040(1.1860 \sim 1.1994)$, FIV에서의 평균값이 $1.2004 \pm 0.0057(1.1931 \sim 1.2076)$, FV에서의 평균값이 $1.909 \pm 0.0163(1.1562 \sim 1.2028)$ 을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0117] 즉, 사막 토양의 경우, FII에서부터 마지막 단계인 FV까지의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비는 연속 추출 단계와 상관없이 거의 유사한 값을 나타내고 있음을 알아야 한다.
- [0118] 이와 같은 결과는, 사막 토양에 함유된 Pb 동위 원소의 존재 형태와 상관없이 즉, 탄산염 광물, 철-망간 수산화 광물, 유기물 및 황화 광물, 규산염 광물 등 어떠한 광물 형태로 존재하는 것과는 무관하게 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비가 유사하다는 의미하며, 이는 Pb 동위 원소의 물리 화학적 존재 형태와 상관없이 이들 Pb 동위 원소의 기원이 모두 동일하다는 것을 의미한다.
- [0119] 즉, 사막 토양의 경우에는 사막 토양에 존재하는 Pb 등 중금속 원소의 기원이 모두 동일하다는 것을 알 수 있는 반면에, 황사와 대기 부유물의 경우에는 양이온 교환 수반형, 탄산염 광물 수반형, 철-망간 수산화 광물 수반형, 유기물 및 황화 광물 수반형 등에 함유된 Pb 중금속의 기원은 동일하나 규산염 광물 등 잔류 형태로 존재하는 Pb 동위 원소는 Pb의 기원이 다르다는 것을 알 수 있다.
- [0120] 따라서, 황사와 대기 부유물에는 Pb 동위 원소를 포함하는 중금속 오염원이 적어도 2 가지임을 확인할 수 있다.
- [0121] 그러나, FV 단계에서 황사, 대기 부유물 및 사막 토양에서의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비는 동일한 값을 보여야 하지만, 실제 측정된 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비는 차이를 나타내고 있으며, 특히 사막 토양에서의 값보다 현저하게 낮은 값을 보이고 있다.
- [0122] 이는, 황사와 대기 부유물에서의 Pb 등 중금속 원소들이 외적인 오염의 영향을 받아 그 값이 낮아진 것으로 추정된다.
- [0123] 이는, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비에서도 정확하게 동일한 결과를 보이고 있어 이와 같은 해석이 옳바르다는 것을 뒷받침해 주고 있다.
- [0124] 구체적으로, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비를 비교하면 FI에서 FIV 단계까지는 황사와 대기 부유물에서의 값이 매우 유사한 값을 보이고 있으나, FV에서의 동위 원소의 함량비와는 현저한 차이를 보이고 있다.
- [0125] 반면, 사막 토양에서의 경우에는 FII에서부터 FV까지의 동위 원소의 함량비가 매우 유사하게 나타내고 있다.
- [0126] 이와 같은 결과는, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비에서와 동일한 결과를 보여주고 있다.
- [0127] 그러나, FV 단계에서 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비는, 황사에서의 평균값 $18.5118 \pm 0.0584(18.4347 \sim 18.5974)$, 대기 부유물에서의 평균값 $18.4152 \pm 0.0838(18.3559 \sim 18.4744)$, 및 사막 토양에서의 평균값 $18.6936 \pm 0.3327(17.9873 \sim 18.9650)$ 등과 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0128] 따라서, FV 단계에서 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비를 비교하였을 때, 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 기원이 모두 동일한 것임을 알 수 있다.
- [0129] 그러나, 이상과 같은 FV 단계의 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값의 결과는 FV 단계에서의 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값의 결과와는 다른 결과를 보여주고 있다.

- [0130] 그러므로 FV 단계에서 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 기원을 규명하는 것은 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값을 이용하는 것보다, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값을 이용하는 것이 더 정확한 방법임을 알 수 있다.
- [0131] 한편, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값에 대해서 살펴보면, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값과 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값에서의 결과와 다르다는 것을 알 수 있다.
- [0132] 구체적으로, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값을 비교하면, FI에서 FIV 단계까지는 황사와 대기 부유물에서의 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값이 매우 유사한 값을 나타내고 있으나, FV에서는 약간 낮아지는 경향이 있으며 황사의 경우에서 그런 경향이 더욱 뚜렷함을 알 수 있다.
- [0133] 그러나, 사막 토양의 경우에는 FII에서 FIV 단계까지는 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값이 매우 유사한 값을 나타내고 있으며, FV에서의 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값은 약간 증가하였음을 알 수 있다.
- [0134] 이는, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값에서의 결과와 반대 경향을 보이는 결과를 의미하며, Pb 중금속 원소의 외적인 오염에 기인하는 것으로 해석하는 것이 바람직하다고 하겠다.
- [0135] 한편, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값에 대해서 살펴보면, 모든 대상 시료, 즉 황사, 대기 부유물, 및 사막 토양에서의 FI에서부터 FV 단계까지의 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값이 모두 상이한 값을 나타내고 있으며, 약간씩 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0136] 그러나, 한편으로는 FV 단계에서의 황사, 대기 부유물, 및 사막 토양에서의 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값은 매우 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.
- [0137] 따라서, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값은 연속 추출 방법의 마지막 단계인 FV에서의 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소 평균값을 비교하면 Pb 오염원의 기원이 동일한 지를 판단할 수 있을 것으로 추정된다.
- [0138] 이를 위해서는, 모든 시료의 FI ~ FIV 단계에서 필요한 물리 화학적 전처리를 수행하여 외적 오염을 초래하는 중금속 원소들을 제거한 후에, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값을 측정하여야만 가능하다는 것을 의미한다.
- [0139] 한편, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값에 대해서 살펴보면, 황사, 대기 부유물, 및 사막 토양에서의 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값은 FI ~ FV의 모든 연속 추출 단계에서 일정한 경향성을 나타내지 않고 있으므로 이들 동위 원소의 함량비를 사용하는 경우에는 오염원의 기원을 규명하기에 적합하지 않다는 것을 알 수 있다.
- [0140] 특히, 오염되었을 가능성이 매우 높은 시료인 황사와 대기 부유물에서는 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값을 사용하는 것이 바람직하지 않음을 알 수 있다.
- [0141] 그러나, 사막 토양의 경우 FII, FIII, FIV 및 FV 단계까지 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비의 평균값이 동일하다는 것을 알 수 있다.
- [0142] 결론적으로, Pb 등 중금속 원소들의 오염원을 규명하기 위해서는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 동위 원소의 함량비를 이용하는 것이 가장 적합한 방법이라고 정리할 수 있다.
- [0143] 각각의 동위 원소의 함량비의 평균값의 상관 관계에 대해서, 도 2a 및 도 2b에 그래프로 정리하여 나타내었다.

- [0144] 도 2a 및 도 2b로부터, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 상관 관계(도 2a의 좌측 최상단의 그래프)가 양의 선형 관계를 이루고 있어, 분석하기 좋은 상관 관계를 나타내고 있으며, 이외에도 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 와 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 상관 관계가 비교적 양의 선형 관계를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0145] 양의 선형 관계를 나타내는 상관 관계 이외에도, 음의 선형 관계를 나타내는 상관 관계의 그래프로는 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 와 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 그래프가 있음을 알 수 있다.
- [0146] 이와 같은 상관 관계는 모두 Pb 동위 원소를 포함하여 중금속의 기원 규명에 이용할 수 있지만, 이들 중에서 가장 뚜렷한 선형 관계를 나타내는 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 상관 관계를 이용하는 것이 가장 적합하다.
- [0147] 반면, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 등의 경우에는 뚜렷한 상관 관계를 나타내고 있지 않아, Pb 오염원의 기원을 규명하는 데 적합하지 않음을 알 수 있으며, 따라서 Pb 오염원의 기원을 규명에는 사용하지 않는 것이 바람직하다고 하겠다.
- [0148] 다음으로, 연속 추출 방법을 사용하여 얻은 Pb 동위 원소의 함량의 비(비율)과 관련하여, 각 단계(FI ~ FV)에서의 Pb 동위 원소의 추출 특성에 대해서 도 3a 및 도 3b 내지 도 8a 및 도 8b를 참조하여 설명하기로 한다.
- [0149] 도 3a 및 3b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 1 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0150] 도 4a 및 4b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 2 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0151] 도 5a 및 5b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 3 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0152] 도 6a 및 6b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 4 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0153] 도 7a 및 7b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 제 5 단계의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0154] 연속 추출 방법을 이용하여 5 단계(FI ~ FV)에 따라서 물리 화학적 처리를 행한 시료에 대해서, Pb 동위 원소 함량 분석을 수행한 다음, 연속 추출 1 단계(FI)에서 5 단계(FV)까지의 각 단계별로 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 등의 10 가지의 경우에 대해 상관 관계를 도시하였다(도 3a 및 도 3b 내지 도 8a 및 도 8b 참조).
- [0155] 먼저, 1 단계인 "양이온 교환형"(FI)의 경우, 사막 토양에서의 Pb 함량이 워낙 낮아 Pb 동위 원소 분석이 이루어지지 않았으며, 따라서 사막 토양만 제외하고 황사와 대기 부유물에 대한 Pb 동위 원소의 함량에 대한 10 개의 상관 관계를 검토하였다(도 3a 및 도 3b 참조).
- [0156] 그 결과, 황사와 대기 부유물의 FI에서의 기원은 황사(Asian dust)('○'로 표시)와 대기 부유물(Non Asian dust)('▲'로 표시)이 일치하는 것으로 나타났다(도 3a의 최상단 좌측의 그래프 참조).

- [0157] 다음으로, 2 단계인 "탄산염 광물 수반형"(FII)의 경우, 10 개 상관 관계를 검토한 결과 모든 상관 관계에서 황사와 대기 부유물 시료의 Pb 오염원이 같은 기원임을 의미하고 있으며, 사막 토양(China desert soil)에 함유된 Pb('×'로 표시)의 기원과는 뚜렷하게 다르다는 것을 나타내고 있다(도 4a 및 도 4b 참조).
- [0158] 따라서, 황사와 대기 부유물 내에서 "탄산염 광물 수반형"으로 존재하는 Pb를 포함한 중금속의 오염은 사막 토양의 기원이 아니라 인위적인 다른 오염원에 기인하여 오염된 것임을 알 수 있다.
- [0159] 이때, 여러 가지 상관 관계 중에서도 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 상관 관계가 가장 명확한 선형 관계를 이루고 있음을 알 수 있으며, 이들 상관 관계는 오염원 규명에 사용하는 데 가장 적합한 상관 관계라는 것을 알 수 있다.
- [0160] 다음으로, 3 단계인 "철-망간 수산화 광물 수반형"(FIII)의 경우에도 "탄산염 광물 수반형"의 결과에서와 동일한 결과를 확인할 수 있다(도 5a 및 도 5b 참조).
- [0161] 구체적으로, 황사와 대기 부유물 시료로부터 "철-망간 수산화 광물 수반형"으로 존재하는 Pb 등 중금속 원소들의 오염은 사막 토양에 의한 오염이 아니었음을 확인할 수 있으며, 반면 황사와 대기 부유물의 중금속 오염은 동일한 기원임을 알 수 있다.
- [0162] 이와 같은 결과는, "유기물 및 황화 광물 수반형"(FIV)에서의 Pb 동위 원소의 함량 분석에서도 동일하게 나타났다(도 6a 및 도 6b 참조).
- [0163] 다만, 주목할 만한 점은 FII 결과와 비교하였을 때 FIII과 FIV에서의 분석 결과로부터 사막 토양과 황사 혹은 대기 부유물의 Pb 동위 원소의 함량비의 차이가 더 뚜렷하게 나타났으며, 이는 연속 추출 방법으로 전처리한 다음 Pb 동위 원소의 함량비를 측정하여 중금속 오염원을 규명하는 경우, FII 단계를 이용하기 보다는 FIII 혹은 FIV 단계를 이용하는 것이 오염원을 더 명확하게 규명할 수 있음을 의미한다(도 5a 및 도 5b, 및 도 6a 및 도 6b 참조).
- [0164] 즉, 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비를 측정하여 검토한 결과, 연속 추출 방법을 이용하여 FIII 혹은 FIV 단계에서의 Pb 동위 원소의 함량을 분석하여 함량비를 비교하는 경우, 인간의 산업 활동의 결과 생성되는 인위적인 Pb 동위 원소의 오염원을 명확하게 특정해 낼 수 있는 가장 좋은 방법임을 알 수 있다.
- [0165] 한편, FII 단계를 이용하여 Pb 동위 원소의 함량비를 측정하여 분석하는 경우에도, 종래와 같이 완전 분해하여 동위 원소의 함량비를 측정하여 분석한 경우와 대비하여 훨씬 더 명확하게 Pb 동위 원소의 오염원을 특정할 수 있음에 주목하여야 한다.
- [0166] 마지막으로, "잔류형"(FV)을 이용하여 Pb 동위 원소의 함량비를 분석한 결과, 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비는 모두 거의 차이가 없는 유사한 값을 가지고 있음을 알 수 있다(도 7a 및 도 7b 참조).
- [0167] 더욱이, 상관 관계 분석에서도 10 개 모두 유사한 영역에 분포하여 FV 단계에서 용출된 용액에 함유된 Pb 동위 원소의 기원은 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 경우 모두 상당히 유사하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0168] 그러므로 황사, 대기 부유물 및 사막 토양에 대한 5 단계에서의 Pb 동위 원소의 분석 결과에 따르면, 이들을 구성하고 있는 물질의 기원은 매우 유사하다는 것을 알 수 있다.
- [0169] FV 단계에서의 Pb 동위 원소의 함량비는 FII, FIII 및 FIV에서의 Pb 동위 원소의 함량비와는 완전하게 다르므로, 황사와 대기 부유물에서 분석되는 오염된 중금속을 함유한 Pb 동위 원소는 사막 토양에서 기원한 것이 아니라, 대기 오염, 구체적으로는 대기 부유물에서 기원한 것임을 알 수 있다.
- [0170] 따라서, 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 기원이 동일한지 여부를 규명하기 위해서는 연속 추출 방법을 이용하여 FII, FIII 및 FIV 단계의 전처리를 수행하고 난 뒤 나머지 시료를 완전 분해, 즉 FV 단계의 용해를 한 뒤 그 용출된 용액을 이용하여 Pb 동위 원소의 함량비를 측정하는 방법에 따르면, 황사, 대기 부유물 및 사막 토양에 대한 기원이 동일한지의 여부를 용이하게 판단할 수 있다.

- [0171] 이와는 달리, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 연속 추출 방법을 이용하지 않고 종래와 같이 시료를 완전 분해하여 Pb 동위 원소를 분석한다면, Pb 동위 원소의 원래 기원과 Pb 동위 원소의 함량비의 차이가 있는 인간의 산업 활동 등으로 인해 생성되는 대기 오염 등에 의한 Pb 동위 원소 오염원이 혼합되어 Pb 동위 원소의 함량비의 변화를 초래하기 때문에 각 오염원에 따른 Pb 동위 원소의 기원이 동일한지의 여부를 쉽게 판단할 수 없게 된다.
- [0172] 마지막으로, 연속 추출의 각 단계별로 측정된 황사, 대기 부유물 및 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값을 도 8a 및 8b에 도시하였다.
- [0173] 도 8a 및 8b는, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법 중 연속 추출 방법의 각 단계에서의 황사와 대기 부유물 및 사막 토양 중의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값을 나타내는 그래프이다.
- [0174] 도 8a 및 8b의 그래프에서, F1 내지 FV까지의 Non Asian dust는 대기 부유물을 나타내고, Asian dust는 황사를 나타낸다. 또한, 오른쪽의 그래프는 각 시료별 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값을 나타낸다.
- [0175] Loess는 중국 황토 고원 시료의 평균값, Taklamakan은 중국 북서부 지역 타클라마칸 사막 시료의 평균값, Alashan은 중국 내몽고 지역 알라산 사막 시료의 평균값, Ordos는 중국 내몽고 지역 오르도스 사막의 시료의 평균값을 나타내며, 이들 시료는 대한민국에 영향을 미치는 황사 발원지 중 대표적인 지역이다.
- [0176] 다음으로, Regional soil, Daejeon은 대한민국 대전 지역에서 채취한 토양 시료의 평균값, Airborne particles, Seoul은 대한민국 서울 지역의 대기 부유물의 평균값, Airborne particles, China는 중국의 대표적인 산업 도시 및 대도시 지역 20 개 도시에 대한 대기 부유물 시료의 평균값을 나타낸다. 여기에서, Airborne particles, China 관련 자료는 각종 문헌에 공개된 자료를 분석한 평균값이다.
- [0177] 한편, 도 8a 및 8b로부터 알 수 있는 바와 같이, FI 단계에서 측정된 황사와 대기 부유물의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 모두 중국의 대도시 및 산업 지역에서 측정된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값에 인접한 유사한 값을 보이고 있다.
- [0178] 또한, FII 단계에서 측정된 황사와 대기 부유물의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 중국의 대도시 및 산업 지역에서 측정된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 일치하지 않지만, FI 단계에서의 결과와 비교하였을 때 중국의 대도시 및 산업 지역에서 측정된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값에 더 근접한 값을 보이고 있다.
- [0179] 또한, FII 단계에서 측정된 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 타클라마칸 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 유사한 값을 나타내고 있다.
- [0180] 또한, FIII 단계에서 측정된 황사와 대기 부유물의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 중국의 대도시 및 산업 지역에서 측정된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 거의 일치하는 값을 보이고 있다.
- [0181] 이와 같은 경향에 따르면, FIV 단계에서 측정된 황사와 대기 부유물의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 중국의 대도시 및 산업 지역에서 측정된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 완전하게 일치하는 것을 알 수 있다.
- [0182] 또한, 이와 같은 결과는 FIII 및 FIV 단계에서 용해된 Pb 등 중금속 원소들, 즉 철-망간 수산화 광물 및 유기물 및 황화 광물 수반형으로 오염된 오염원은 중국의 대도시 및 산업 지역에서 발생한 대기 오염에 기원한다는 것을 알 수 있다.
- [0183] 이외에도 이온 교환형 및 탄산염 광물 수반형 등으로 존재하는 Pb 등 중금속 동위 원소들의 오염원도 중국의 대도시 및 산업 지역에서 발생한 대기 오염에 기인한 것임을 알 수 있다.
- [0184] 한편, FIII 및 FIV 단계에서 용해된 사막 토양에 포함된 Pb 동위 원소의 기원은 타클라마칸(Taklamakan) 및 황토 고원(Loess)일 가능성이 높다는 것을 의미하고 있다.
- [0185] 마지막으로, FV 단계에서 용해되어 용출된 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값에 대해서 살펴보면, 황사와 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 알라산 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 유사하였으며, 사막 토양의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값은 타클라마칸에서의 Pb 동위 원소의 함량비의 평균값과 유사함을 알 수 있다.

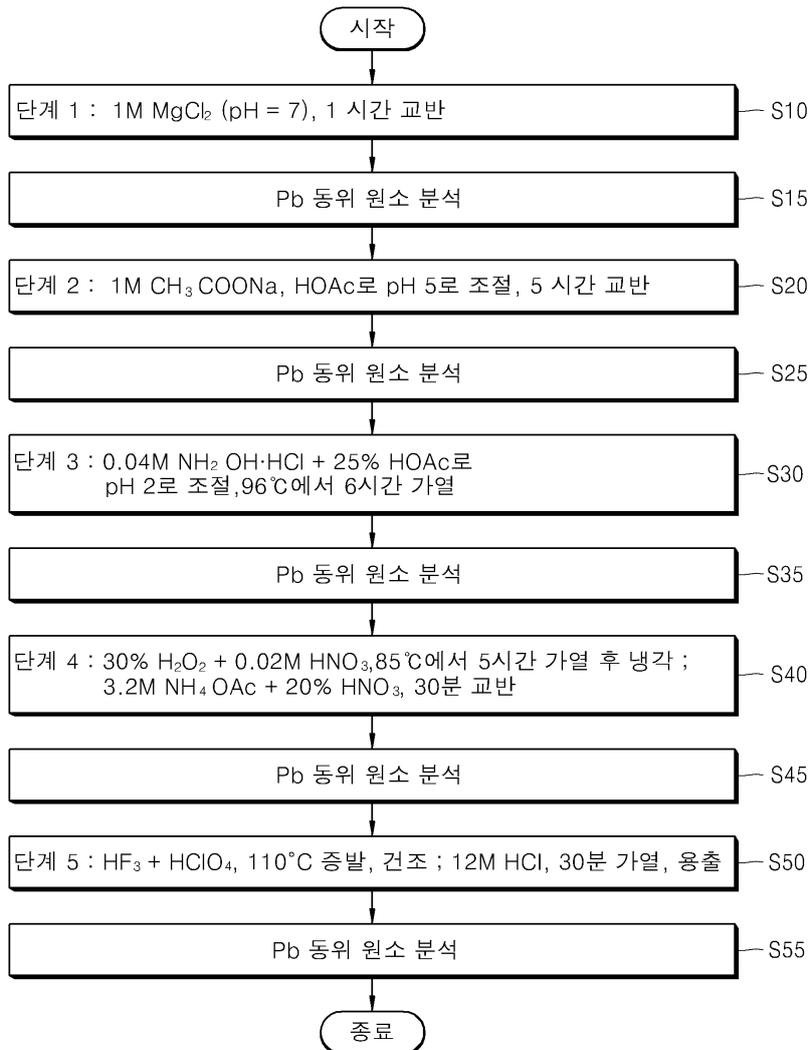
[0186] 이상, 일부 예를 들어서 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 연속 추출 방법과 동위 원소 분석에 의한 중금속 오염원 분석 방법에 대해서 설명하였지만, 이와 같은 설명은 예시적인 것에 불과한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이상의 설명으로부터 본 발명을 다양하게 변형하여 실시하거나 본 발명과 균등한 실시를 행할 수 있다는 점을 잘 이해하고 있을 것이다.

부호의 설명

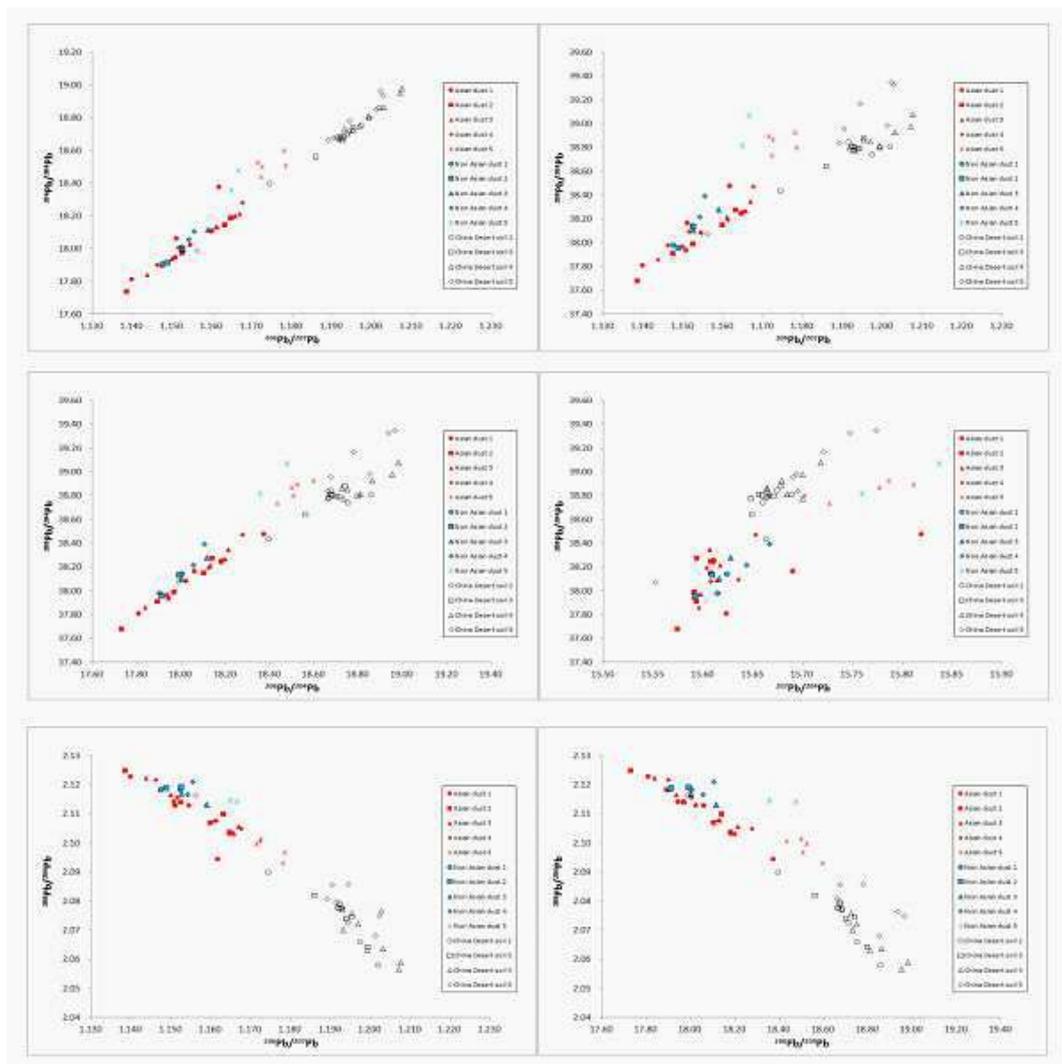
[0187] S10 : 단계 1(FI)
 S15 : 단계 1(FI)에서 얻은 시료의 Pb 동위 원소 분석 단계
 S20 : 단계 2(FII)
 S25 : 단계 2(FII)에서 얻은 시료의 Pb 동위 원소 분석 단계
 S30 : 단계 3(FIII)
 S35 : 단계 3(FIII)에서 얻은 시료의 Pb 동위 원소 분석 단계
 S40 : 단계 4(FIV)
 S45 : 단계 4(FIV)에서 얻은 시료의 Pb 동위 원소 분석 단계
 S50 : 단계 5(FV)
 S55 : 단계 5(FV)에서 얻은 시료의 Pb 동위 원소 분석 단계

도면

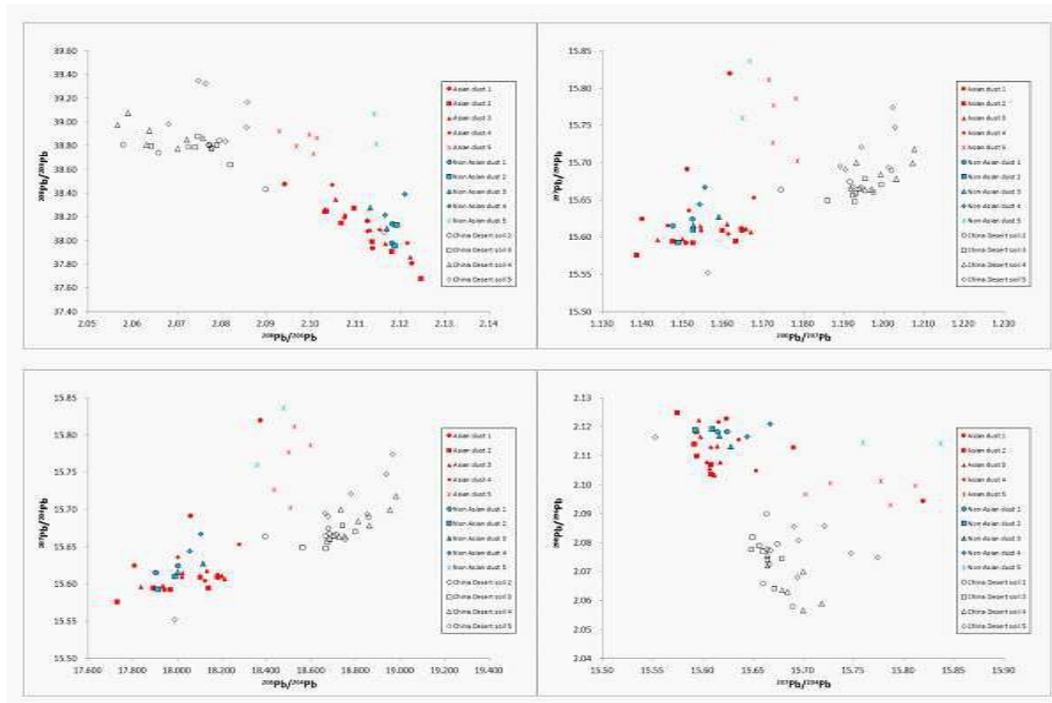
도면1



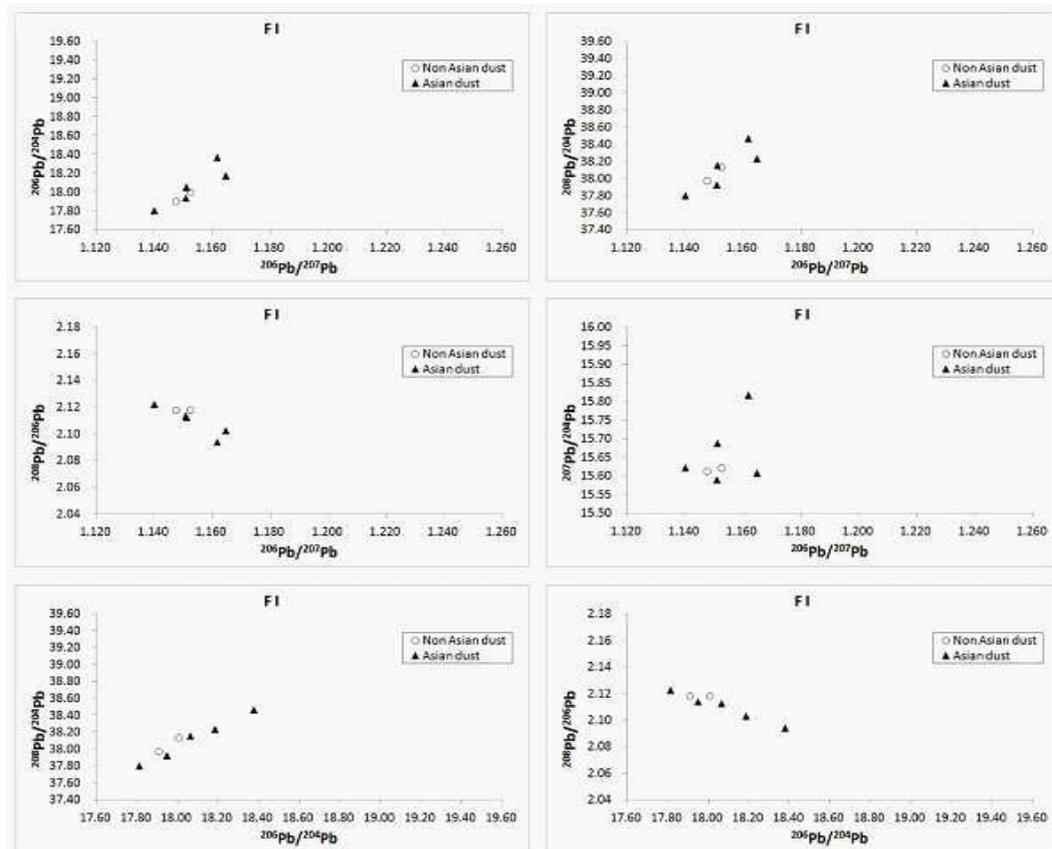
도면2a



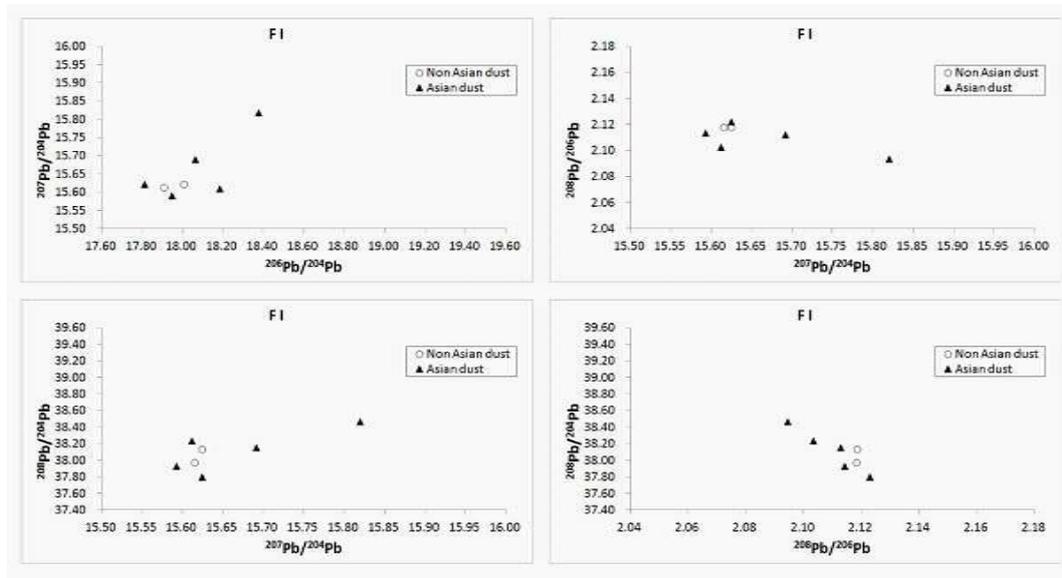
도면2b



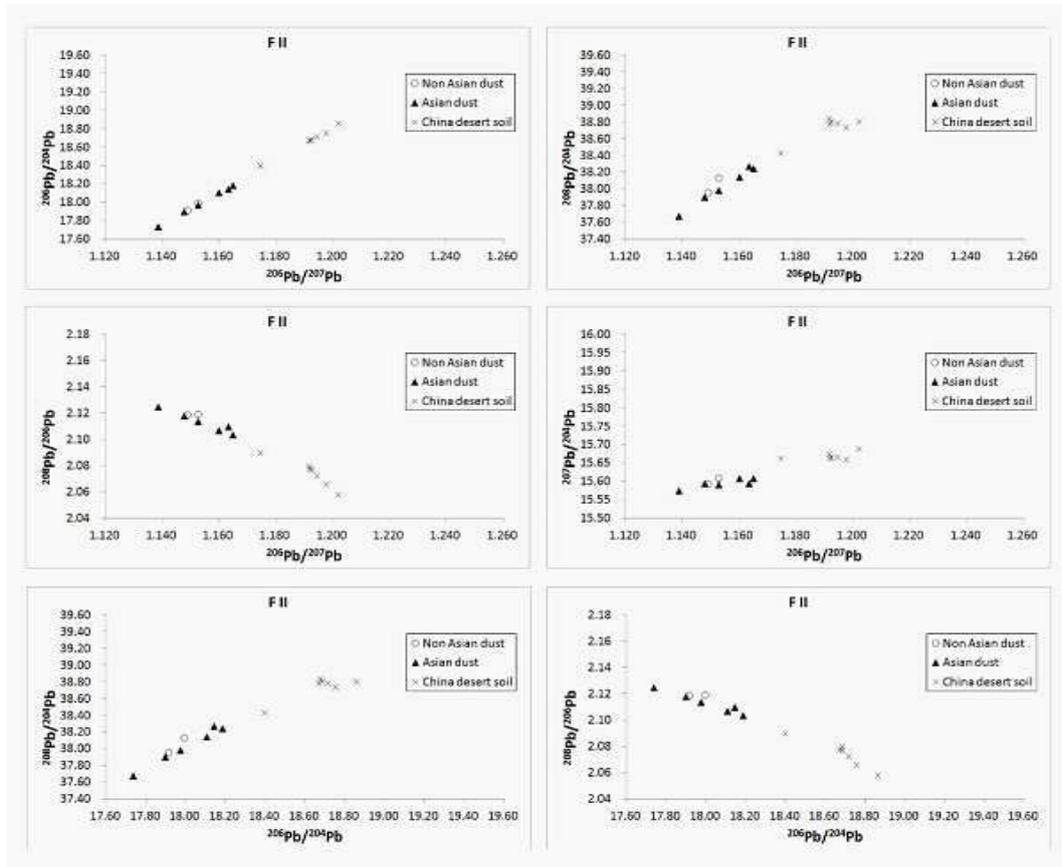
도면3a



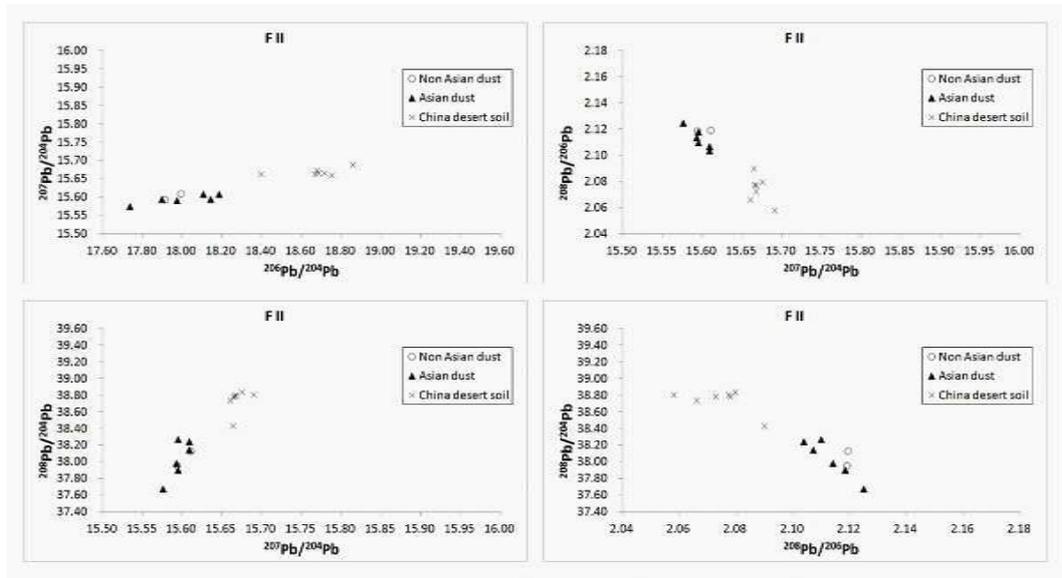
도면3b



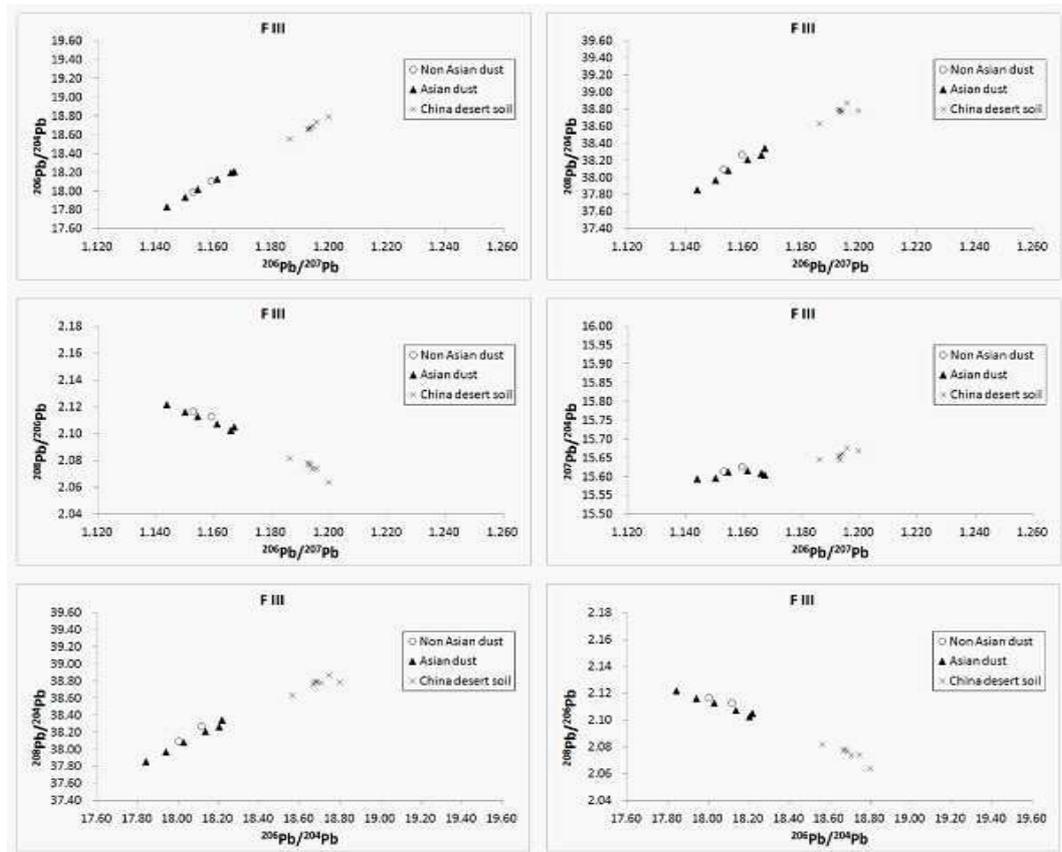
도면4a



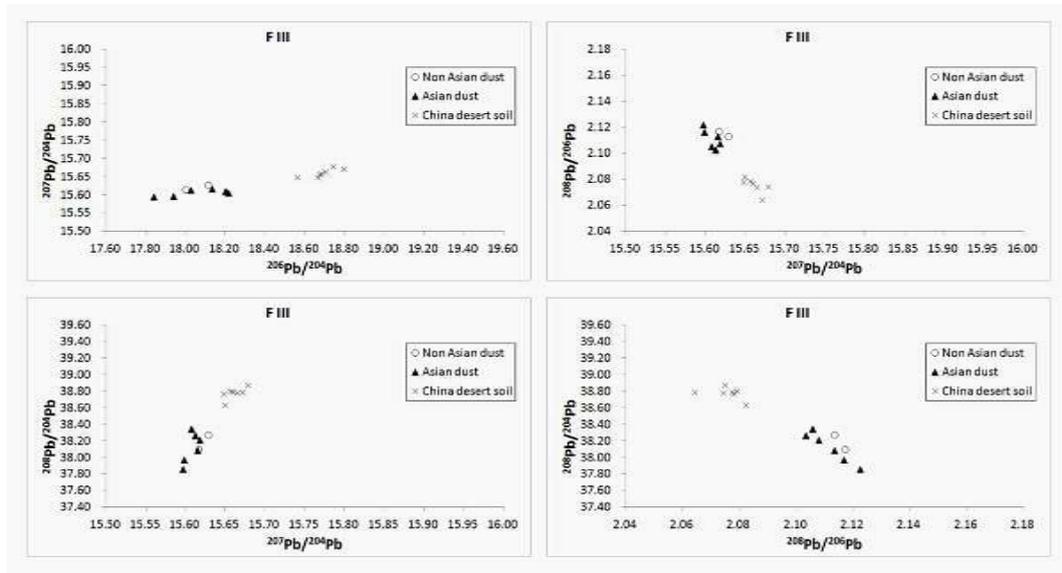
도면4b



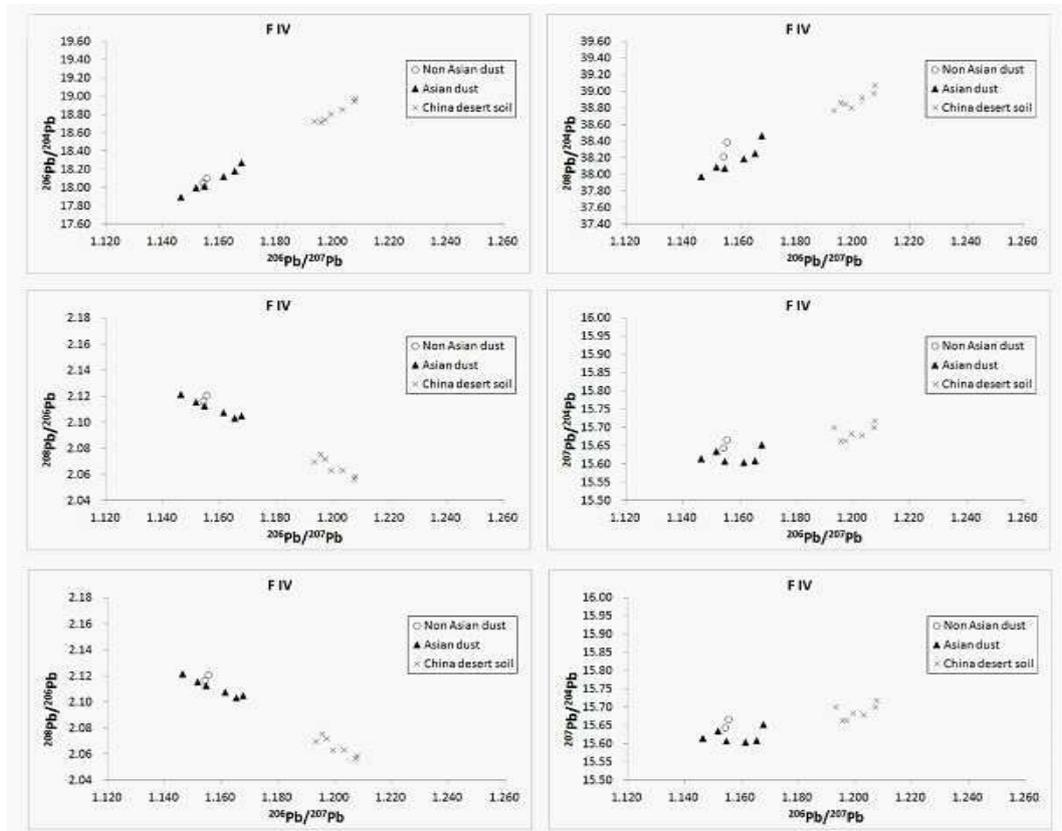
도면5a



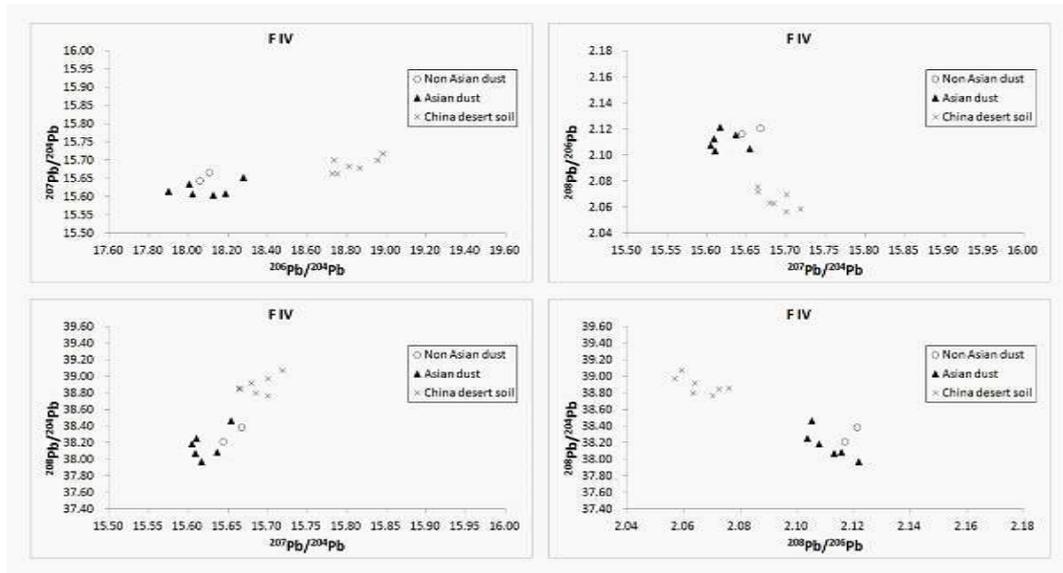
도면5b



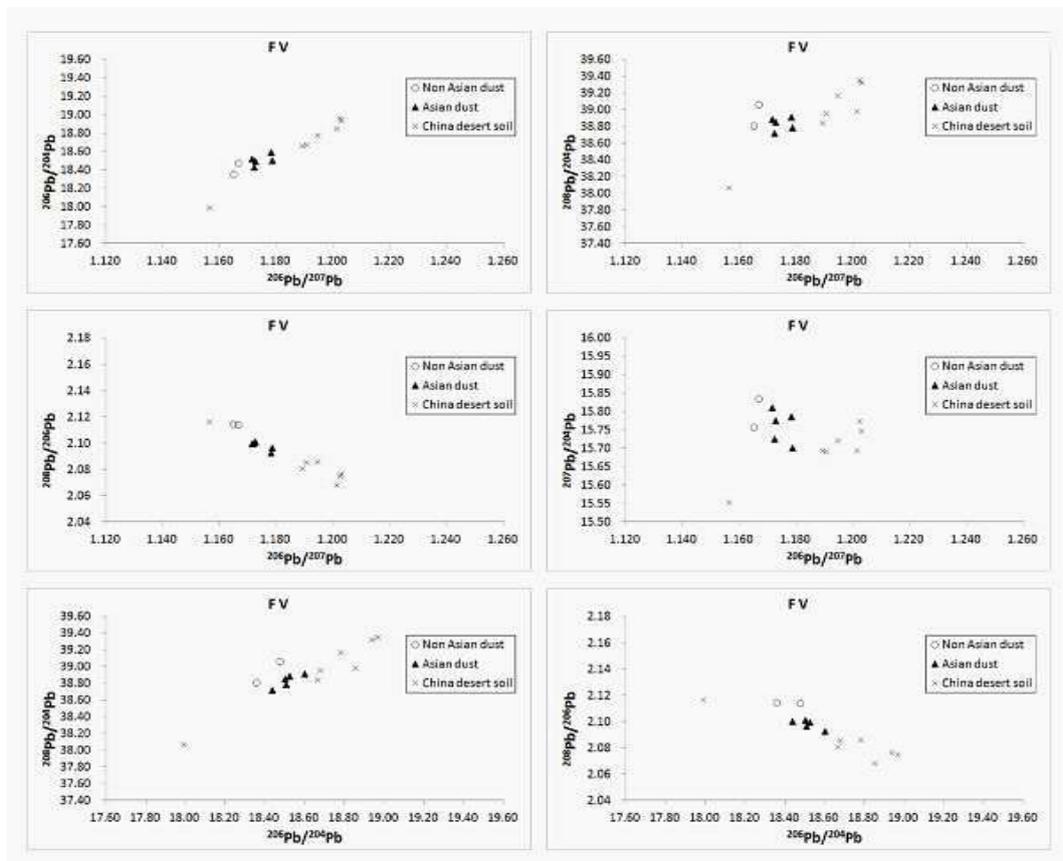
도면6a



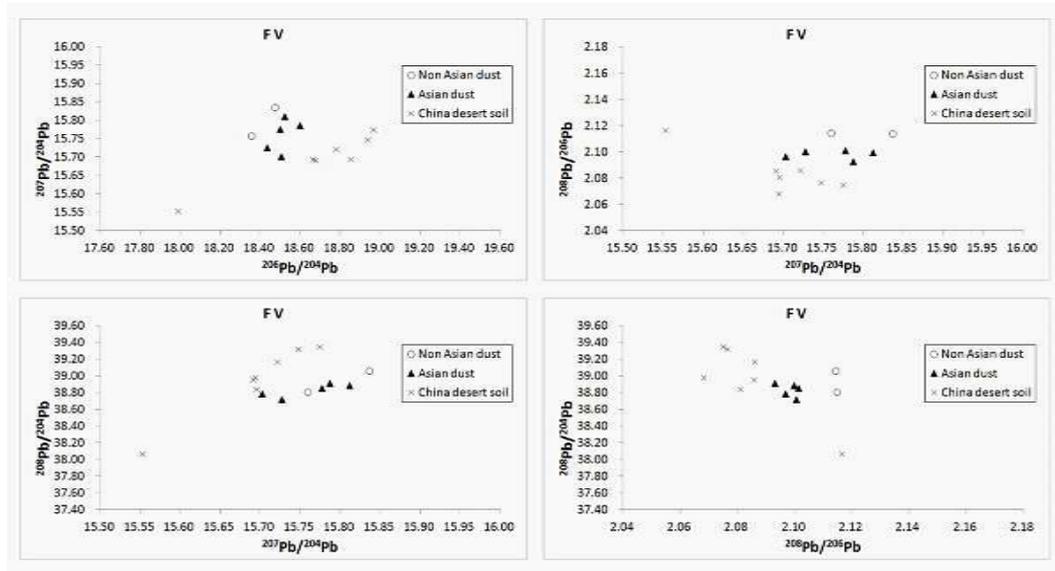
도면6b



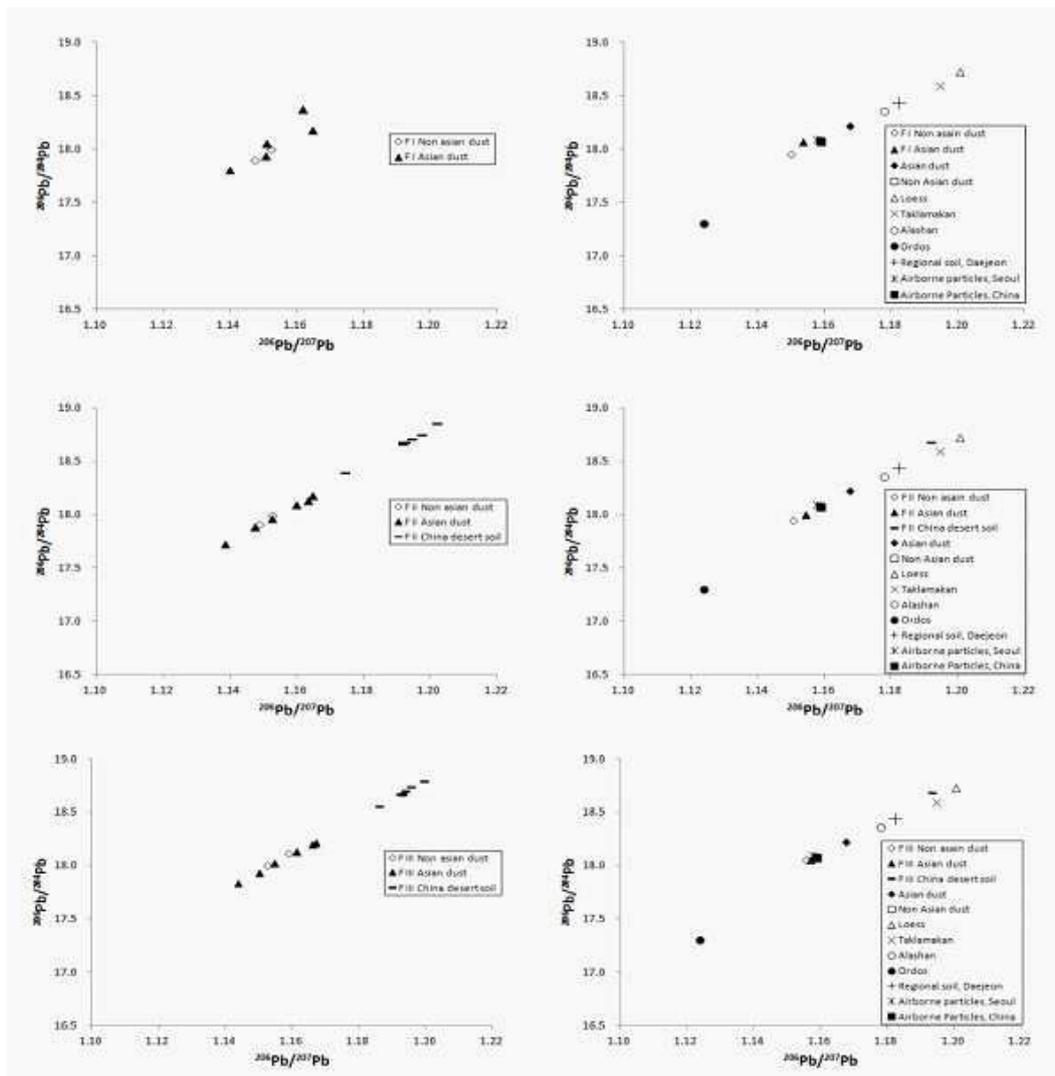
도면7a



도면7b



도면8a



도면8b

