

해수 및 퇴적물 중금속분석의 QA/QC에 관한 연구

이 우 범 · 김 중 오*

여수대학교 환경공학과

*목포대학교 환경공업교육과

A Study on the QA/QC in the Analysis of Heavy Metals in Seawater and Sediments

Woo Bum Lee, Jong O Kim*

Department of Environmental Engineering, Yosu National University

** Department of Environmental Engineering Education, Mokpo National University*

ABSTRACT

Many results of seawater and sediment metals in the coastal area were reported from various research institutes, but the results were quite different. In order to improve the analysis results, the accurate analysis of heavy metals in seawater and sediments were accomplished by the QA/QC(Quality Assurance/Quality Control) program. The QA/QC programs included sampling, delivery and preservation, sample analysis, and results analysis. The 90 samples of seawater and the 54 samples of sediments were taken from kwangyang Bay in 1997. For the purpose of accuracy, standard reference materials(SRM 1643d) certified from National Institute of Standards and Technology were used in the determination of trace elements of standard samples. The chemicals used in the pretreatment of samples were double distilled PPB/Teflon[®] grade and ACS grade. The heavy metals in seawater and sediments were analyzed using ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) or AFS(Atomic Florescence Spectroscopy).

Key Words : Metals: Quality Assurance: Quality Control: Seawater: Sediment: Heavy metals, Analysis.

1. 서 론

한국의 연안해역은 대규모 매립공사로 인하여 해수의 유동이 변화됨에 따라 해양환경 역시 크게 변화하였으며, 공업단지와 각종산업체에서 배출되는 산업폐수는 수질과 저질의 오염을 계속 심화시키고 있으며, 해양 생태계의 변화가 우려되고 있다. 따라서 오염물질의 저감방안 및 종합대책수립을 위한 해양환경에 대한 정밀조사의 필요성이 제기되고 있다^{1,2)}.

지금까지 여러 연구기관에서 연안해역의 해수 및 퇴적물의 중금속특성을 조사하였으나 연구기관과 조사시기에 따라 서로 상이한 결과가 발표되었다^{3,4,5)}. 본 연구에서는 중금속분석 실험결과의 정밀도를 향상시키기위하여 QA/QC(Quality Assurance/Quality Control)를 적용하여 조사하였다.

1997년에 광양만에서 90개의 해수시료와 54개의 퇴적토시료를 채취하여 13개 중금속항목을 선정하여 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)와 AA(Atomic Absorption)으로 분석하였으며 QA/QC를 실시하여 실험결과의 정확성을 검증하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 QIPs(Quality Improvement Programs)로서 Quality Assurance/Quality Control(QA/QC)을 중금속분석에 적용하였다. QA/QC의 근본적인 목적은 시료채취준비, 시료채취, 시료의 운반 및 보관, 시료의 분석, 실험결과의 해석 등에 포괄적으로 적용하여서 기존의 조사와 비교하여 분석자료의 정확성과 정밀성을 한단계 높이는 데 있다. QA/QC는 분석자료의 정확성과 신뢰성 확보를위해 특정한 표준물질(Standard Reference Materials; SRM)의 분석을 실시하며, 오차한계의 기준(Control limits)을 설정하여야 한다. 본 연구

에서는 직접 시료를 채취하기 전부터 충분한 토의를 거쳐 QA/QC프로그램을 여러절차에 어떻게 포함시킬것인지 계획을 세우고 본 조사를 진행하였다. 몇가지 추천되는 QA/QC절차는 기기의 보정 및 검토편, 검출방법과 정량범위의 평가, 분석방법의 정밀도와 정확도의 평가, 분석중 오염과 간섭의 감시, 독립된 실험실간의 비교프로그램으로서, 분석수행의 외부 QA평가와 자료의 해석을 포함하였다.

시료분석결과의 신뢰성을 확보하기 위하여 상호 비교 프로그램(Cross-Check)을 도입하였는데, 중금속 분석은 미국의 University of Wisconsin-Madison의 Soil & Plant Analysis Lab.에서 ICP-MS로 수행하였다.

QA/QC의 세부적인 절차와 내용은 다음과 같다.

2.1. QA/QC

2.1.1. 사전계획

본 연구에서는 시료를 채취하기전에 조사지점의 대표성이 있는 곳을 선정하고자 하였으며 해양물리적 특성과 기존의 조사경험을 근거로 광양만해수는 15개지점(6회), 퇴적층은 54개 지점을 선정하였다^{1,2,3,4,5)}. 중금속의 분석은 전처리 시약에 의한 영향이 크므로 사용시약으로는 double distilled, PPB/Teflon[®]등급(Aldrich, USA), 유해금속측정용(Junsei Chemical Co., Japan)으로 선택하였다. 또한, 해수중의 중금속은 미량 존재하므로 증류수도 3차처리하여 사용하였다.

2.1.2. 시료채취와 보관

현장시료 채취전에 각각의 보관용기는 환경오염 공정시험법에 따라 질산에 담근후 증류수로 세척하여 보관하였다⁶⁾. 시료채취과정에서는 시료고정, 시료보관 등을 공정시험법에따라 수행하여 이에 따른 오차를 최대한 줄일 수 있도록 노력하였다. 시료채취후 해수시료는 분석전까지 냉장보관 하였

으며 퇴적물은 폴리에틸렌백에 넣어 냉동 보관하였다.

2.1.3. 시료분석

가장 오차가 많이 발생할 수 있으므로 정확도를 측정하기 위해서 여러기관에서 제시하는 QA/QC 프로그램에 따라 시료를 분석하였다^{7,8)}. 시료 분석 시마다 농도가 다른 기지시료는 각각 2개씩, 공시료(Blank)는 2~3개씩, 중첩시료(Duplicate)는 총 시료의 10%이내 포함하여 분석하였다.

그리고 ICP-MS 분석중 기기의 분석상태를 점검하기 위하여 시료 측정전과 5개의 시료분석중간마다 미국 National Institute Of Standards & Technology(NIST)에서 보증하는 Standard Reference Material(SRM)을 표준시료(Standard)로 사용하여 분석하였다.

다음 Table 2.1에 SRM의 공인분석결과를 나타내었으며 Table 2.2에 ICP-MS의 검출한계를 나타내었다.

Table 2.1 Certified mass concentration from NIST

Elements	Concentration($\mu\text{g}/\text{l}$)	Elements	Concentration($\mu\text{g}/\text{l}$)
Aluminum	127.60 $\pm$ 3.5	Lead	18.15 $\pm$ 0.64
Antimony	54.10 $\pm$ 1.1	Lithium	16.50 $\pm$ 0.55
Arsenic	56.02 $\pm$ 0.73	Manganese	37.66 $\pm$ 0.83
Barium	506.50 $\pm$ 8.9	Molybdenum	112.90 $\pm$ 1.7
Beryllium	12.53 $\pm$ 0.28	Nickel	58.10 $\pm$ 2.7
Boron	144.80 $\pm$ 5.2	Selenium	11.43 $\pm$ 0.17
Cadmium	6.47 $\pm$ 0.37	Silver	1.27 $\pm$ 0.057
Chromium	18.53 $\pm$ 0.2	Strontium	294.8 $\pm$ 3.4
Cobalt	25.00 $\pm$ 0.59	Thallium	7.28 $\pm$ 0.25
Copper	20.50 $\pm$ 3.8	Vanadium	35.10 $\pm$ 1.4
Iron	91.20 $\pm$ 3.9	Zinc	72.48 $\pm$ 0.65

Table 2.2 Detection limits of ICP-MS

Elements	Concentration($\mu\text{g}/\text{l}$)	Elements	Concentration($\mu\text{g}/\text{l}$)
Aluminum	40	Lead	40
Antimony	30	Lithium	4
Arsenic	50	Manganese	2
Barium	2	Molybdenum	8
Beryllium	0.3	Nickel	15
Boron	5	Selenium	75
Cadmium	4	Silver	7
Chromium	7	Strontium	0.5
Cobalt	7	Thallium	40
Copper	6	Vanadium	8
Iron	7	Zinc	2

2.1.4. 결과해석

회수율이 85~115% 범위를 벗어났을 때는 결과에서 제외시켰다. 공시험(Blank)의 분석결과가 분석법 검출한계보다 높을 때는 표준시험(Standard)을 측정중간마다 측정하였고, 동일시험을 두 번 반복하여 측정하여서 분석항목의 결과의 정확성을 검토하였다. 시험측정 중간이나 마지막 시험 측정 후에 표준시험(Standard)을 측정하였을 때 이전의 측정치와 25% 이상 차이가 나면 분석결과에서 제외시켰다. 반복측정의 상대오차가 20% 이상 일때도 시험분석결과를 무효처리하였다.

종합적인 QA/QC 절차를 도식하면 다음 Fig. 2.1 과 같이 나타낼 수 있다⁹⁾.

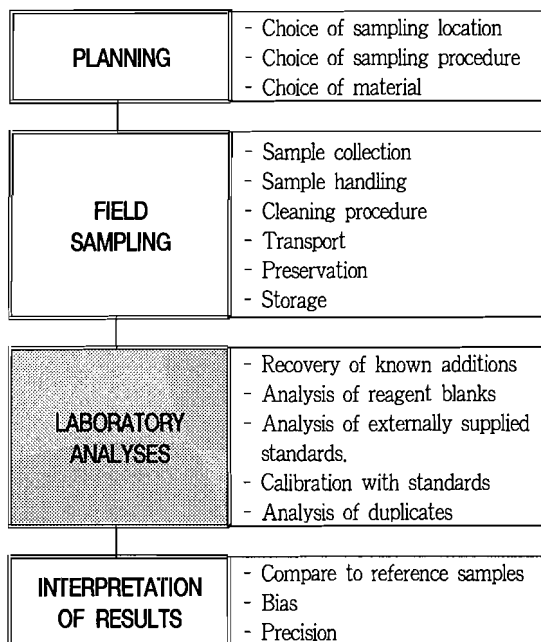


Fig. 2.1 Flow diagram of QA/QC program

2.2. 해수

2.2.1. 조사지점

해역의 지역적 특성, 간만의 차에 따른 해수유동 및 오염물질의 부하량과 해수 수질을 고려하여

광양만과 인근해역의 해양수질의 대표성을 나타내기 위하여 묘도를 중심으로 총 15개 지점을 택하여 조사하였으며, 측정지점을 Fig. 2.2에 도시하였다. 시험채취는 광양만 해역의 대조기를 고려하여 창조와 낙조 때로 조사시간을 선택하였다. 해수의 시험채취는 총 6회를 시행하였다.

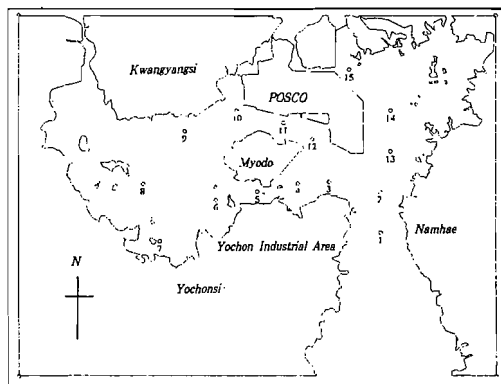


Fig. 2.2 Location of seawater sampling stations in Kwangyang Bay

2.2.2. 중금속분석

중금속을 측정하는데 있어서 정량을 방해하는 성분을 분해 혹은 분해 제거하기 위한 조작으로, 중금속 성분의 분석 및 공존 유기혼탁물의 분해제거를 위하여 시험의 전처리를 하였다. 수은(Hg)을 제외한 중금속 분석을 위하여 용매 추출법중 암모늄 피로리딘 디티오 카바메이트 추출법(APDC-MIBK)을 사용하였다. 시험 200ml(또는 산분해한 시험 일정량)를 분액깔때기에 옮긴후 암모늄 피로리딘 디티오 카바메이트(2W/V%) 5ml를 넣고 흔들어 정치한다. 그리고 메틸이소부틸케톤(MIBK)을 10ml를 넣고 약 30초동안 격렬하게 흔든후 정치하여 유기용매층(윗층)을 분리한다. 분리한 유기용매층을 100ml 비이커에 옮겨 낮은온도의 열판에서 휘산시키고, 염산(0.1N) 25ml에 녹여 검액으로 한다. 표준에 맞추어 보관한후, ICP-MS를 이용하여 각 금속의 최대 흡수파장에서 흡광도를

측정하여 각 금속의 표준액으로 작성된 검량선에 의해서 중금속 농도를 계산한다.

Hg의 경우는 ICP-MS로 측정하였을 때 공시료(Blank)의 분석, 표준시료(Standard)의 분석에서 상당한 오차가 발견되었으므로 Atomic Fluorescence Spectroscopy방법에 의하여 분석하였다.

2.3. 퇴적물

2.3.1. 조사지점

광양만 해역의 퇴적물 오염도 정밀조사를 위하여 약 54개 지점을 택하여 조사하였으며, 조사지점은 Fig. 2.3에 나타내었다. 소형 중력식 Core 채취기를 이용하여 퇴적물의 상층(퇴적물 표면으로부터 5cm 이내)을 분리하여 질산으로 세척된 세척 폴리에틸렌봉지에 넣어 냉동보관하였다.

2.3.2. 중금속분석

채취한 퇴적물을 풍건한후 분마한 퇴적물 시료 약 1.0g을 정량하여 테플론 비이커에 넣고, 진한 질산(HNO_3), 과염소산(HClO_4)과 불산(HF)을 각각 12.6, 8ml를 가한 후 밀봉한 후, 열판위에서 온도를 약 175°C 로 유지하면서 시료가 투명할때까지 반응을 시킨다음, 뚜껑을 개봉하여 산을 증발

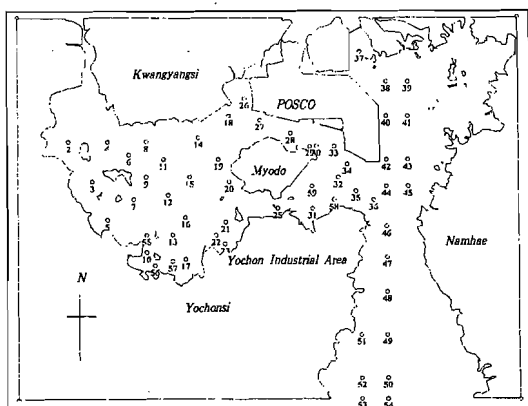


Fig. 2.3 Location of sediments sampling stations in Kwangyang Bay

시켰다. 반응이 끝난 시료에 1N-HNO_3 50ml를 넣어 금속원소를 용출 희석시켰다. 중금속의 분석은 ICP-MS로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해수

해수시료분석의 QA/QC로서 회수율(Recovery), 공시료(Blank)분석, 표준시료(Standard)분석, 중첩시료(Duplicate)에 관한 결과를 정리하면 다음과 같다. Table 3.1과 같이 3개의 기지시료를 시료와 같이 분석하여 회수율을 요약하여 나타내었다. 10종류의 중금속 회수율이 $85.4 \sim 118.3\%$ 로 나타났다. 일반적으로 회수율이 $100 \pm 15\%$ 이내의 오차로 조사되었으며, 본 조사의 정밀성을보여주는 결과이다. Fig. 3.1은 각각의 중금속의 기지시료에서 증가와 손실 변화율을 나타내고 있다. Table 3.2는 공시료(Blank)의 분석결과이며, 공시료(Blank)의 평균(AVG)과 표준편차(SD)를 요약하여 나타내었다. 시료분석과 함께 표준시료(Standard)를 시료분석전, 시료분석중간, 시료분석 후 점검하여 기기의 재현성을 검토한 결과를 Table 3.3에 나타내었다. 처음과 마지막의 상대오차(RE)는 수은을 제

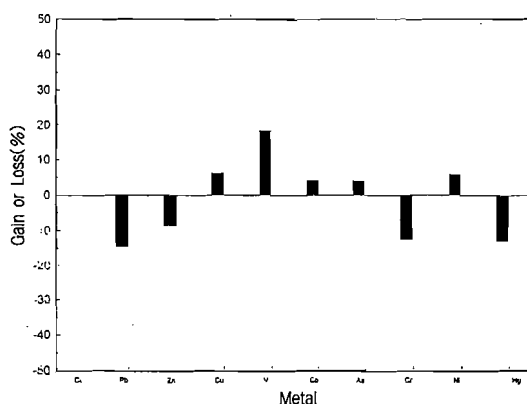


Fig. 3.1 Control chart for recovery ratio of heavy metals in seawater.

외하고 2.8~13.9%로 높은 정밀성을 보여주고 있다. 수은은 기지시료의 회수율과 같은 문제가 발견되어서 본 정밀조사에서는 Atomic Fluorescence Spectroscopy(AFS)법으로 재분석하여 분석결과의 신뢰성을 높였다. 해수의 QA/QC의 하나로 동일시료를 중첩하여 조사하였다.

Table 3.4는 각 중금속의 평균, 표준편차와 상대오차(RE)를 보여주고 있다. 상대오차는 Hg를 제외한 다른 모든 중금속이 Sample-15의 경우 0~19.8%, Sample-7시료는 0.2~13.6%로 조사되었다. 수은의 경우 정밀도가 우수한 AFS방법에 의해 재분석하여 결과에 적용하였다.

Table 3.1 Known addition recovery for seawater QA/QC

(Unit: %)

	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni	Hg
Recovery	100	85.4	91.4	106.3	118.3	104.3	104.1	87.5	105.9	86.9

Table 3.2 Blank result for seawater QA/QC

(Unit: $\mu\text{g/l}$)

	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni	Hg
Blank-1	<0.2	0.03	0.01	0.3	<0.1	0.01	0.1	0.6	0.0	0.3
Blank-2	<0.2	0.03	0.01	0.3	<0.1	0.01	0.1	0.5	0.0	0.4
AVG	<0.2	0.03	0.01	0.3	<0.1	0.01	0.1	0.55	0.0	0.5
SD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05	0.0	0.1

Table 3.3 Standard calibration for seawater QA/QC

(Unit: $\mu\text{g/l}$)

	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni	Hg
STD-1	5.86	17.10	67.7	21.0	44.2	29.54	58.5	21.4	68.0	1.1
STD-2	6.27	16.98	69.2	21.0	41.8	26.85	57.5	21.2	60.6	<1
STD-2	6.32	16.92	70.8	20.7	44.9	26.60	59.9	26.8	64.6	<1
STD-3	6.61	17.77	72.4	20.5	41.7	26.25	52.6	20.5	62.6	0.2
STD-4	6.65	18.95	69.6	20.4	42.4	25.94	55.8	23.6	62.3	6.4
RE(%)	11.9	9.9	2.8	2.8	4.5	13.9	4.8	9.1	9.0	83.2

* RE: Relative error

Table 3.4 Duplicate result for seawater QA/QC

(Unit: $\mu\text{g/l}$)

Site	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni	Hg
Sample-15	<0.8	0.54	18.1	1.00	8.4	0.02	1.6	2.90	0.91	0.50
Sample-15	<0.8	0.49	15.5	0.98	7.3	0.02	1.3	2.30	0.73	0.10
AVG	<0.8	0.51	16.8	0.99	7.9	0.02	1.4	2.60	0.73	0.30
SD	0.0	0.0	1.8	0.0	0.8	0.0	0.2	0.4	0.1	0.3
RE(%)	0.0	8.7	14.4	1.9	13.2	18.2	19.8	20.7	19.8	80.1
Sample-7	0.25	11.92	55.1	25.0	20.8	1.22	1.3	18.6	15.9	< 0.1
Sample-7	0.22	11.38	52.1	23.9	18.3	1.22	1.1	16.3	14.2	6.9
AVG	0.24	11.65	53.6	24.47	19.6	1.22	1.2	17.47	15.06	6.95
SD	0.0	0.4	2.1	0.8	1.7	0.0	0.1	1.7	1.2	-
RE(%)	13.6	4.5	5.4	4.5	11.9	0.2	15.7	12.5	10.7	-

* -: failure

3.2. 퇴적물

Table 3.5에서와같이 퇴적물시료를 분석시 기지시료를 분석한 결과 수은을 제외한 9개의 중금속 회수율이 92~117%로 나타났다. 대체적으로 회수율이 100%이상으로 나타나는 경우가 많은데, 이것은 사용한 시약에 의한 것으로 추측된다.

시료와 동일하게, ACS등급의 HF, HClO₄, HNO₃ 시약으로 전처리한후 Blank-1과 Blank-2의 분석결과와, 평균값(AVG)과 표준편차(SD)분석결과를 Table 3.6에 나타내었다. ACS등급이 많은 불순물을 함유하였으므로 시약을 double distilled PPB/Teflon등급으로 교환한후 실험결과는 Blank-3과 Blank-4이다.

시료측정전과 마지막 시료측정후 동일표준시료(Standard)를 분석하였으며, 시료 10~15개 마다 표준시료(Standard)를 또한 분석한 결과를 Table 3.7에 나타냈다. 시료측정과 마지막 시료측정후의

QA/QC를 적용한 결과 상대오차가 1.7~12.1%로 매우 높은 정확성을 보여주고 있다. 총 54개 퇴적물 시료중 6개의 시료에 대해 2번씩 분석하였다.

Table 3.8에 나타난바와같이, Pb, Zn, Cu, V, Co, Cr, Ni,은 상대오차가 10% 이내로 매우 높은 재현성을 보였으며, Cd 와 As는 대체적으로 약 20%이내로서 유효한 한계를 보이고 있다.

해수, 퇴적물, 다른시료 분석때의 중금속 표준시료(Standard)의 분석결과를 Table 3.9에 전체적으로 나타내었다. 모든 중금속 표준시료(Standard)의 표준편차는 평균값의 10% 이내로 분석에 사용한 ICP-MS의 정밀성을 입증하고있다. Fig. 3.3은 각각의 중금속 표준시료(Standard)의 편차(High-low)를 나타낸 것으로 분석작동중 특히 Cd의 결과가 높은 정밀성을 보여주는 것으로 조사되었으며, Zn, V, As, Ni은 상대적으로 약간의 편차가 있는 것으로 보여지고있으나, 모두 오차 한계이내였다. 한편 Table 3.9와 같이 Hg 표준시료

Table 3.5 Known addition recovery for sediment QA/QC (Unit: %)

Metal	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni
Recovery	104.2	102.4	108.7	117.1	92.0	100.2	113.6	115.4	108.4

Table 3.6 Blank result for sediment QA/QC (Unit: $\mu\text{g/l}$)

	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni
Blank-1	1.80	2.50	21.20	10.10	88.00	0.11	1.10	54.60	1.10
Blank-2	2.00	3.00	22.40	11.20	35.00	0.11	1.10	57.20	1.20
Blank-3	<0.2	0.03	0.10	0.30	<0.1	0.01	0.10	0.60	0.00
Blank-4	<0.2	0.03	0.10	0.30	<0.1	0.01	0.10	0.55	0.00

Table 3.7 Standard calibration for sediment QA/QC (Unit: $\mu\text{g/l}$)

	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni
STD-1	6.9	18.5	83.9	25.1	51	29.7	66.9	23.5	70.6
STD-2	6.7	19.5	73.9	21.2	47	26.4	66.9	23.9	59.7
STD-3	7.0	19.3	76.0	22.5	45	28.1	63.9	21.7	64.3
STD-4	7.0	19.3	76.0	22.5	45	28.1	63.9	21.7	64.3
STD-5	7.4	19.3	73.7	26.0	46	29.1	61.5	22.2	66.7
RE(%)	-6.2	-6.0	12.1	-3.6	10.9	1.7	8.0	5.7	2.3

(Standard)의 오차가 발견되었으므로, 본 조사에
서는 정밀도가 높은 AFS법으로 수은을 분석하여

해수, 퇴적물시료의 분석결과에 이용하였다.

Table 3.8 Duplicate result for sediment QA/QC

(Unit: mg/kg)

Site	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni
Sample-9	0.37	27.53	113.75	24.49	92.17	13.84	14.53	51.37	30.93
Sample-9	0.34	28.74	119.02	26.61	94.49	12.93	16.01	50.66	31.11
AVG	0.36	28.14	116.28	25.65	93.33	13.39	15.27	51.03	31.02
SD	0.02	0.88	3.73	1.64	1.64	0.64	1.05	0.49	0.13
RE(%)	8.0	-4.4	-4.6	-9.4	-2.5	6.5	-10.1	1.3	-0.5
Sample-10	0.5	31.00	125.02	26.49	80.93	12.70	9.67	64.03	28.91
Sample-10	0.4	30.83	118.10	25.10	79.94	13.03	8.38	63.98	18.19
AVG	0.45	30.92	121.56	25.80	80.43	12.86	9.06	64.01	28.55
SD	0.13	0.12	4.90	0.98	0.70	0.23	0.99	0.03	0.50
RE(%)	19.8	0.5	5.5	5.2	1.2	-2.5	14.4	0.07	23.4
Sample-19	0.31	30.73	95.30	22.68	73.67	11.45	9.56	48.66	25.76
Sample-19	0.35	29.97	93.13	20.42	76.43	10.60	9.98	44.62	23.21
AVG	0.33	30.35	94.22	21.54	75.05	11.02	9.77	46.64	24.48
SD	0.10	0.54	1.53	1.58	1.95	0.60	0.30	2.86	1.81
RE(%)	-12.7	2.4	2.37	9.9	-3.8	7.4	-4.4	8.3	9.9
Sample-30	0.47	28.41	122.50	26.08	107.37	13.33	6.46	53.96	33.18
Sample-30	0.31	30.44	129.27	24.32	92.02	13.13	7.05	50.66	34.01
AVG	0.39	29.43	125.88	25.19	99.70	13.23	6.75	52.31	33.59
SD	0.11	1.44	4.79	1.24	10.86	0.14	0.41	2.33	0.59
RE(%)	33.5	-7.1	-5.5	6.7	14.3	1.5	-9.0	6.1	-2.5
Sample-40	0.22	21.76	43.55	9.71	30.16	4.51	3.52	24.74	8.82
Sample-40	0.26	22.64	43.57	9.02	32.15	4.45	4.77	24.90	8.58
AVG	0.28	22.20	43.56	9.36	31.16	4.48	4.15	24.82	8.70
SD	0.09	0.62	0.02	0.49	1.41	0.04	0.88	0.12	0.17
RE(%)	-19.3	-4.0	-0.06	7.1	-6.6	1.2	-35.5	-0.66	2.8
Sample-54	0.60	34.41	122.37	31.17	70.69	12.02	10.82	53.56	29.97
Sample-54	0.48	34.83	125.00	31.47	67.78	12.04	8.93	51.53	31.21
AVG	0.54	34.62	123.69	31.32	69.23	12.03	9.88	52.55	30.59
SD	0.08	0.29	1.85	0.21	2.06	0.02	1.33	1.43	0.88
RE(%)	20.1	-1.2	-2.1	-0.97	4.1	-0.23	17.4	3.8	-4.1

Table 3.9 QA/QC for precision of standard

(Unit: $\mu\text{g/l}$)

항목	Cd	Pb	Zn	Cu	V	Co	As	Cr	Ni	Hg
STD-1	5.9	17.1	67.7	21.0	44.2	29.5	58.5	21.4	68.0	1.1
STD-2	6.3	17.0	69.2	21.0	41.8	26.9	57.5	21.2	60.6	< .1
STD-3	6.3	17.0	70.8	20.7	44.9	26.6	59.5	26.8	64.6	< .1
STD-4	6.6	17.8	72.4	20.5	41.7	26.3	52.6	20.5	62.6	0.2
STD-5	6.7	19.0	69.6	20.4	42.4	25.9	55.8	23.6	62.3	6.4
STD-6	6.4	17.5	72.8	18.0	44.2	26.5	61.0	20.8	64.0	1.6
STD-7	6.7	17.9	67.9	18.1	36.9	23.9	61.5	23.7	57.0	< .1
STD-8	6.1	16.0	73.8	20.6	46.5	30.2	59.2	24.8	70.0	< .1
STD-9	6.9	18.5	83.9	25.1	51.0	29.7	66.8	23.5	70.6	0.3
STD-10	6.7	19.5	73.9	21.2	47.0	26.4	66.8	23.9	59.7	0.1
STD-11	6.7	18.1	75.4	22.1	48.0	26.9	64.7	22.6	60.8	0.1
STD-12	7.0	19.3	76.0	22.5	45.0	28.1	63.9	21.7	64.3	< .1
STD-13	7.4	19.6	73.7	26.0	46.0	29.1	61.5	22.2	68.7	< .1
SD	0.9	1.1	7.6	2.4	3.4	1.8	4.0	8.4	4.4	2.2
AVG	6.5	18.2	72.5	20.5	35.1	25.0	56.0	18.5	58.1	-
DL	0.37	0.64	0.65	3.8	1.4	0.59	0.73	0.2	2.7	-

4. 결 론

광양만 해수와 퇴적물 중금속분석의 QA/QC로서 시료채취준비, 시료채취, 시료의 운반 및 보관, 시료의 분석, 실험결과와 해석에 전체적으로 적용하였다. 해수시료 분석결과, 10종류의 중금속 회수율이 85.4~118.3%로 나타났다. 일반적으로 회수율이 $100 \pm 15\%$ 이내의 오차로 조사되었으며 정밀한 분석결과로 판단된다. 저질시료를 분석시 기지시료를 분석한 결과 수은을 제외한 9개의 중금속 회수율이 92~117%로 나타났다. 대체적으로 회수율이 100%이상으로 나타나는 경우가 많은데, 이것은 사용한 시약에 의한 것이다. double distilled, PPB/Teflon[®]등급(Aldrich, USA)의 시약을 전처리에서 사용할 경우 그 정밀성을 보증할 수 있다. 중금속 표준시료(standard)의 표준편차는 평균값

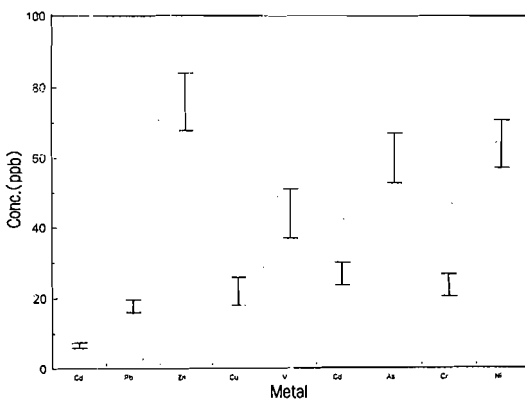


Fig. 3.2 Control chart for standard deviations of heavy metals in standard reference materials(SRM).

의 10% 이내로 분석에 사용한 ICP-MS의 정밀성을 입증하고있었다.

해수중금속의 상대오차는 Hg를 제외한 다른 모든 중금속이 0~19.8% 또는 0.2~13.6%로 조사되었다. 퇴적물 중금속분석결과 Pb, Zn, Cu, V, Co, Cr, Ni의 상대오차가 10% 이내로 매우 높은 재현성을 보였으며, Cd 와 As는 대체적으로 약 20% 이내로서 유효한 한계를 보이고 있다.

참 고 문 헌

1. 국립환경연구원, 여천공단주변 환경오염실태 현지조사 결과보고서(1단계), 1-10 (1996).
2. 여수수산대학교 수산과학연구소, 여천공단 환경오염대책을위한 정밀조사사업(해양분야), 1-2 (1997).
3. 포항종합제철주식회사 광양제철소, 광양제철소 인근지역 종합 환경오염도 조사결과보고서, (1996).
4. 서울대학교 해양연구소, 여수수산대학교 수산과학연구소, 울촌제일공업단지조성매립에 따른 어업(권)피해조사 및 보상액산정, (1994).
5. 부산수산해양대학교 해양과학연구소, 광양만내 어업피해 원인 규명(1). 4. 한국과학기술연구원 (1996), 여천공단주변마을 환경영양 및 대책에 관한 연구, (1991).
6. 환경오염 공정시험법(수질, 해수) (1995).
7. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19, 4-13(1995).
8. Mudroch, A. and Azcue, J.M., Manual of Aquatic Sediment Sampling, Lewis Publishers, 181-201(1995).