

한강수계 시료의 인산성 인의 측정에서 방법에 따른 결과의 비교연구

이재성 · 이 원* · 장성근[†] · 정지형

한국과학기술연구원 수질환경연구센터, *경희대학교 문리과대학 화학과
[†]한국원사직물시험연구원 환경자원분석센터

A Comparison among different Detection Process for the Measurement of Phosphate-phosphorous on the Water Samples in the Han River

Jae Seong Rhee, Won Lee*, Seong Keun Jang and Ji Hyung Jung

Water Environmental Research Center, KIST
Sungbuk-gu Hawulgok-dong, Seoul 136-791, Korea
*Department of Chemistry, Kyung Hee University
Dongdaemun-gu Hoegi-dong 1, Seoul 130-701, Korea
[†]Eco-Testing Lab., FITI Testing & Research Institute
892-64, Tongdaemun-gu Chegi-dong, Seoul 130-062, Korea

The home made on site detection kit (Ecokit) was utilized on the measurement of phosphate-phosphorous in conjunction with reflection UV/VIS method or noble ion chromatographic process. Under the close examination among these methods the correlation coefficient between the concentration and response signal were 0.995 and 1.000 for reflection UV/VIS and ion chromatographic assay respectively. The Ecokit has been shown remarkable performance in rapaid determination toward environmental samples collected around the Han River near Seoul urban or rural area generating similar data output collected by expensive UV/VIS or ion chromatograph. The ratio of final data determined by these three methods were ranged between 0.69 and 1.38, which is reasonably good match with rapid and inexpensive handy process. For better precision, portable optic instrument may be suggested in order to avoid manual prejudice.

Key words: Precision of Ecokit, On-site detection kit, Phosphomolybdc acid

1. 서 론

인(P)은 자연수와 폐수내에 대부분 인산염(PO_4^{3-})의 형태로 존재하며 살아있는 생명체에서도 중요한 성분 중의 하나이다. 인산염은 RNA, DNA 및 효소활성화의 중요 부분이며 세포막에서 phospholipid(인지질)형태로 존재한다. 나트륨염($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)같은 축합삼인산염은 세척세제로 많이 활용하고 있다. 하천, 호수로 유입된 인은 조류서생에 주요한 영양인자로 작용하여 녹조, 남조류가 범람하게 되고 부영양화 현상을 일으켜 생태계의 교란에 주요한 역할을 담당하고 있다. 이는 인은 생명체의 성장에 필수적인 생명체의 1차 생산력을 제

한하는 영양소로 작용하기 때문이며 인을 포함한 생활 오폐수는 광합성을 하는 수생미생물의 성장을 촉진시킨다. 침전물에 포함된 인은 여러 수생지역에서 이용성에 중요역할을 한다. 인은 탄소순환(광합성과 호흡)과 질소순환과 같이 자연계에서 순환을 한다. 인산염은 강우로 인하여 암석으로부터 서서히 용해되어 하천 및 수로로 운반된다. 용해된 인산염은 식물과 연관되고 먹이사슬에 의해 동물체내로 들어오고 동물배설물과 사체로서 직접 환경으로 재유입된다. 매년 상당량의 인산염이 해양으로 유출되어 많은 양의 인산염이 바다에 침전되고 해양저질을 형성하고 있다.

이렇게 환경생태계에 주요한 역할을 하는 인의 평가

를 위하여 본 실험에서는 현장에서 신속히 편리하게 측정할 수 있는 현장발색시약을 ascorbic acid 환원제 및 molybdenum blue 방법을 이용하여 조제하고 성능평가를 수행하기 위한 환경시료측정의 정확도를 색도계 및 이온 크로마토그래피를 활용하여 재현성 및 정확도를 실험하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취 및 보관

인성분 분석을 위한 수질시료는 2000년 8월 중순에 한강수계를 따라 모터보트를 이용하여 이동하며 채취하였다. 채취지점 11곳에서 시료를 2L 무균 폴리 에틸렌 채수병에 채취하였으며 채취 후 4°C 냉장보관 후 분석하였다.

2.2. 인성분의 측정방법

2.2.1. Ecokit(Ecotest Kit)을 이용한 방법

자체 제작한 현장측정 키트를 이용하여 인성분을 측정하였다. 이를 Ecotest Kit 또는 Ecokit으로 이칭하였다. 인산성 인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)은 정인산 이온(PO_4^{3-})이 산성용액하에서 ammonium molybdate와 potassium antimonyl tartate와 반응하여 heteropoly acid (phosphomolybdic acid)가 형성된다. phosphomolybdic acid는 ascorbic acid에 의해 환원되어 청색의 molybdenum blue를 생성하여 이를 표준용액의 색과 비교하였다. 인산성인 표준용액은 0.08~10 ppm를 제조하였으며 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (1), $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (2) 측정시약의 최적농도를 결정하였다. 다음 표준용액 5 mL를 시험용기에 각각 취하고 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (1) 6방울(0.3 mL), $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (2) 5방울(0.25 mL)를 가하여 발색시킨 후 약 10분간 상온(20°C)에서 방치한 다음, 디지털 카메라를 이용해 발색사진을 찍었

다. 한강수계에서 채취한 시료도 표준용액 측정법과 같은 방법으로 발색시켜 사진을 찍은 후 표준용액의 발색사진과 비교하여 분석하였다.

2.2.2. Reflection UV/VIS을 이용한 인성분의 측정방법

Ecokit을 이용하여 표준용액과 시료를 발색시킨 사진을 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 380~780 nm 파장범위에서 각각 흡광도를 측정하여 측정가능한 파장을 정하였다.

2.2.3 이온 크로마토그래피를 이용한 인성분의 측정방법

이온 크로마토그래피는 Shimadzu Ion Chromatograph Model명 HIC 6A으로 Alltech ERISTM 1000H Autosuppressor를 장착하여 이동상의 전도도를 낮추었다. 시료주입기로 Shimadzu Auto injector Model SIL-6B를 사용하였으며 감지기로써 Alltech Anion Suppressor Cell의 Normal Capacity를 사용하였다. 시료는 Acrodisc LC13PVDF filter(0.45 μm)로 전처리를 하였다. 이동상으로 0.85 mM NaHCO_3 /0.9 mM Na_2CO_3 를 유속 1.0 mL/min로 주입하여 분석을 수행하였다. 전도도측정기는 40°C로 가열하여 반응을 보였고 이때 주입한 시료량은 15 μL 를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Ecokit을 이용한 표준시약과 수계 11곳 발색 사진 제작

인산성 인의 표준용액 0.08, 0.15, 0.3, 0.6, 1.25, 2.5, 5, 10 ppm의 농도와 한강수계 11곳의 표층수를 발색시켰다. 발색사진을 Fig. 1, Fig 2에 나타내었다.

3.2. Reflection UV/VIS을 이용한 인성분 측정

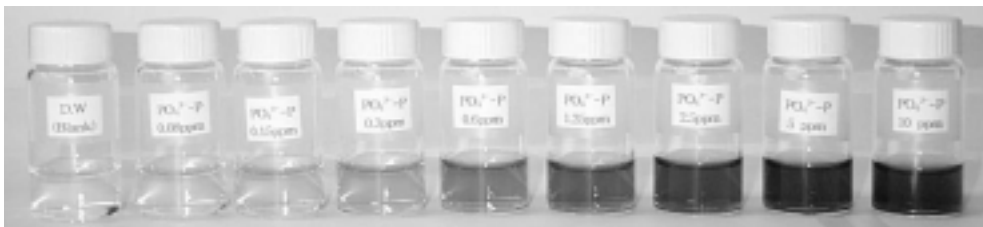


Fig. 1. A color display of standard analytes at various concentration[phosphate -phosphorous at blank, 0.08, 0.15, 0.3, 0.6, 1.25, 5, 10 ppm].



Fig. 2. A color display of the water samples in the Han River: (Gang dong, Cheon ho, Jam sil, Tan cheon, Young-dong, Seong-su, Choong-rang, Han-nam, Lee-su).

Ecokit을 이용하여 발색시킨 표준용액과 시료를 디지털 카메라에 담고 인쇄하여, 그 발현된 색상을 UV/VIS로 측정하여 스펙트럼을 측정한 결과 380~780 nm 파장범위에서 재현성과 안정성을 고려할 때 570 nm에서 직선범위가 가장 잘 나타내었다. 570 nm 파장에서 UV/VIS의 흡광도 값을 바탕으로 검정곡선을 작성한 결과 저농도에서는 직선관계가 잘 성립된 반면 고농도에서는 직선범위에서 벗어났다. 따라서 검정곡선의 허용범위를 직선관계가 잘 성립되는 0.08~1.25 ppm으로 설정하였다. 이에따라 인산성인에 대한 R(상관계수)값이 0.995의 값으로 상호직선관계가 잘 성립되었다(Fig. 3).

3.3. 이온 크로마토그래피를 이용한 수질시료에서 인 성분 측정

이온 크로마토그래피법을 이용하여 0.5, 1.0, 5.0,

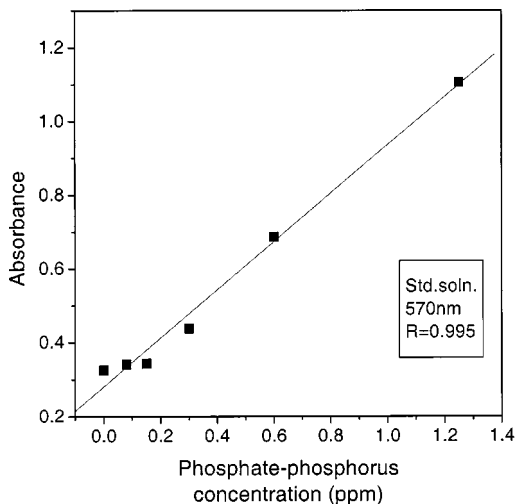


Fig. 3. The standard curve for phosphate-phosphorus by means of Reflection UV/VIS with color print on standard sample.

10 ppm의 표준용액을 측정한 결과 인산성인의 농도와 이온 크로마토그램의 봉우리의 면적으로 검정곡선을 작성하여 R(상관계수) 값이 1.000의 값을 얻었다. 이것으로 보아 직선상관계수가 잘 성립되었다. 이 검정곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

이를 바탕으로 수계 11곳의 시료를 이온 크로마토그래피법으로 측정하였으며 미리 검량해 놓은 표준용액 검정곡선에 적용하여 시료의 농도를 측정하였다.

3.4. 시료에 대한 Ecokit, Reflection UV/VIS과 이온 크로마토그래피의 측정값 비교

Ecokit, Reflection UV/VIS과 이온 크로마토그래피를 통해 얻은 시료의 측정값을 Table 1에 나타내었다. Ecokit와 Reflection UV/VIS의 측정값을 비교한 결과를 보면(Table 2) 상호 비율이 0.882~0.943으로써 상호 측정값이 근접하였다.

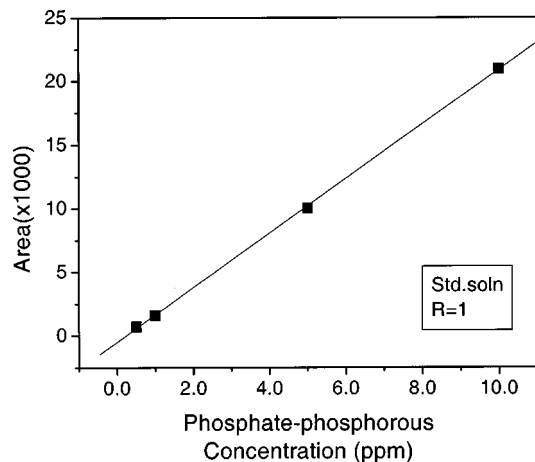


Fig. 4. The standard curve for Phosphate-phosphorus with Ion chromatograph. The specific condition is indicated on text.

Table 1. Analytical results of Ecokit, Reflection UV/VIS and Ion chromatograph

Conc. of PO ₄ ³⁻ -P (ppm)				
	Place (Bridge)	Ecokit	R.UV/VIS	IC
1	Gang dong	0	0	0.077
2	Cheon ho	0	0	0.077
3	Jam sil	0	0	0.077
4	Tan cheon	0.60	0.68	0.576
5	Young-dong	0	0	0.077
6	Seong-su	0.10	0	0.146
7	Choong-rang	1.00	1.06	0.724
8	Han-nam	0.30	0.32	0.267
9	Lee-su	0.10	0	0.132
10	Wonho	0.10	0	0.146
11	Seong-san	0.10	0	0.122

Table 2. The comparison of results among Ecokit(A), Reflection UV/VIS(B) and IC(C)

Conc. of PO ₄ ³⁻ -P (ppm)			
	Place (Bridge)	Ratio (A)/(B)	Ratio (A)/(C)
1	Gang dong	-	0
2	Cheon ho	-	0
3	Jam sil	-	0
4	Tan cheon	0.882	1.042
5	Young-dong	-	0
6	Seong-su	-	0.685
7	Choong-rang	0.943	1.381
8	Han-nam	0.938	1.124
9	Lee-su	-	0.758
10	Wonho	-	0.685
11	Seong-san	-	0.820

또한 Ecokit와 IC의 측정값을 비교한 결과를 보면 상호 비율이 0.687~1.381로써 이것 역시 상호 측정값이 근접하였다. Table 2을 Fig. 5에 나타내었다.

4. 결 론

한강수계 11곳의 시료를 채취하여 자체 제작한 Ecokit와 Reflection UV/VIS, 이온 크로마토그래피로 측정하였다. Ecokit를 이용하여 발색시킨 표준용액 사 진을 UV/VIS로 측정 한 결과 상관계수(R)값이 0.995(570 nm)으로 직선성을 나타내었다. 한강에서 채

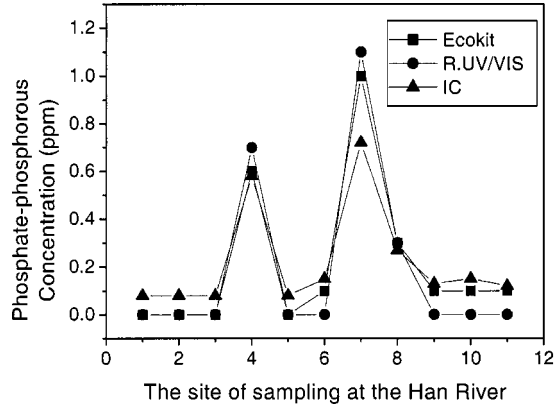


Fig. 5. The comparison curve of result among Ecokit, Reflection UV/VIS and IC for the determination of phosphate-phosphorous at Gang dong(1), Cheon ho(2), Jam sil(3), Tan cheon(4), Young-dong(5), Seong-su(6), Choong-rang(7), Han-nam(8), Lee-su(9), Wonho(10), Seong-san(11).

취한 시료를 Ecokit와 Reflection UV/VIS로 측정 한 결과 상호비율은 0.882~0.943이었고, Ecokit와 이온 크로마토그래피의 측정값을 비교한 상호비율은 0.687~1.381로써 상대오차가 ±35% 내외였다. 앞으로 현 장측정 기기를 사용하면 일치도가 증가될 수 있을 것 이며 이들의 개발이 필요하다고 결론지어진다.

참고문헌

- 1) American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, **1992**, *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., pp. 4(108-117), A. E. Greeberg, L. S. Clesceri and A. D. Eaton, American Public Health Association, Washington, D. C., USA.
- 2) Willem D. Basson, Jacobus F. van Staden and Peter M. Cattin, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1981**, 307, 373-377.
- 3) R. B. Lew, and F. Jakob, *Talanta*, **1963**, 10, 322.
- 4) C. W. Gehrke, J. P. Ussary, and J. H. Baumgartner, *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **1966**, 49, 1213.
- 5) Richard, L. Benson, Ian D. McKelvie, Barry T. Hart, Yen B. Truong, Ian C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 326, 29-39.
- 6) Anders Sjösten and Sven Blomqvist, *Wat. Res.*, **1997**, 31(7), 1818-1823.

- 7) J. D. Burton, *Wat. Res.*, **1973**, 7, 291-307.
- 8) L. Drummond, and Maher, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 302, 69-74.
- 9) J. E. Going, and S. J. Eisenreich, *Anal. Chim. Acta*, **1974**, 70, 95-106.
- 10) J. E. Harwood, R. A. van Steenderen, and A. L. Kühn, *Wat. Res.*, **1969**, 3, 417-423.
- 11) M. K. John, *Soil Sci.*, **1970**, 109, 214-220.
- 12) D. L. Johnson, and M. E. Q. Pilson, *Anal. Chim. Acta*, **1972**, 58, 289-299.
- 13) S. C. Pai, C. C. Yang, and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **1990**, 229, 115-120.
- 14) T. G. Towns, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 223-229.
- 15) L. J. Lennox, *Wat. Res.*, **1979**, 13, 1329-1333.
- 16) David, J. Malcolme-Lawes and Koon Hung Wong, *Analyst*, **1990**, 115, 65-67.
- 17) J. D. H. Strickland, and T. R. Parsons, **1972**, *Practical Handbook of Seawater Analysis*, pp.49-52, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.
- 18) T. R. Parsons, M. Yoshiaki, and C. M. Lalli, **1984**, *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, pp.22-25, Pergamon, Oxford.
- 19) T. A. H. M. Janse, P. F. A. van der Wiel and G. Kateman, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, 155, 89.
- 20) Claudio Ciavatta, Livia Vittori Antisari and Paolo Sequi, *J. Environ. Qual.*, **1990**, 19, 761-764.
- 21) 이재성, 김영승, 한국환경분석학회지, **1999**, 2-4, 297-302.