

## 해수내 미량중금속 분석을 위한 전처리 개발

윤병석<sup>†</sup> · 김학철 · 김용연 · 이상태

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

### Development of the Pretreatment Methods for Analysis of Trace Heavy Metals in Seawater

Byung-Seok Yoon<sup>†</sup>, Hak-chul Kim, Yong-yeon Kim, Sang-tae Lee

Water Analysis & Research Center, Korea Water Resources Corporation, Daejeon, Korea

Received June 4, 2009, accepted September 29, 2009

In this study, two pretreatments method, i.e. freon extraction method and SPE(Solid Phase Extraction) method using a chelate disc were applied to the analysis of trace heavy metals in seawater. The recoveries of two pretreatment methods were compared and the concentrations of trace heavy metals seawater sample collected in Gosung were determined. To verify if the pretreatment methods under study could be used for seawater samples, CASS-4 SRM(Standard Reference Material) was analyzed and then the measured values and the certified values of SRM were compared to calculate recoveries. For chelate disc pretreatment method the recoveries of 9 elements except Cr and Zn were 80-120% while for freon extraction method the recoveries of 9 elements except Cu and Zn were 70-80%.

**Key words:** Heavy metal, Chelate disk, Freon extraction, Recovery, Reverse osmosis system

#### 1. 서 론

해수와 담수 등의 자연수 중에는 원소 주기율표상의 대부분 원소들이 존재하고 있으며, 특히 해수중의 중금속은 극미량으로 존재하기 때문에 미량중금속이라고 불리기도 한다<sup>1)</sup>. 생물학적으로 유용한 미량 금속 역시 nM 또는 이보다 1000배 낮은 pM 농도수준으로 존재하고 있다. 해수는 96.5%가 순수한 물이고 그 나머지는 약 30종류의 주요 원소로 구성되어 있다. 1884년 Dittmar는 세계 각 해역의 수심별로 77지점 해수의 이온성분을 분석한 결과, 염분량은 다르지만 모든 해수는 같은 종류의 성분을 함유하고 있으며, 각각의 성분들은 동일한 비율로 존재한다는 Dittmar의 법칙을 발표하였다. 그리고, 해수에는 미량 중금속 농도가 매우 낮기 때문에 농축방법과 같은 전처리 분석 기술이 필요하며, 특히, 해수에 포함되어 있는 높은 농도의 염 성분은 해

수 분석에 있어 큰 장애로 작용되고 있다. 예를 들어, ICP-OES를 분석장비로 사용할 때 이러한 염성분들은 High background signal의 원인이 되며<sup>2)</sup>, 또한 Matrix interference를 유발하고<sup>3-5)</sup>, 염 스케일을 통한 오염을 발생하게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위해 액액추출, 침전, 고체상 추출, 이온교환수지 사용 등의 전처리 기법이 개발되고 있다. 이들 전처리 과정 중에서 고체상 추출 기술은 다른 농축 방법 보다 많은 장점을 가지고 있기 때문에 현재 널리 보급되고 있다. 그 장점 중 하나는 흡착제의 종류를 달리하여 여러 가지 분석에 적용을 위한 충분히 교환된 흡착용량을 제공하는 흡착제를 Mini-column이나 cartridge 안에 충전할 수 있다는 것이다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 해수내 미량 중금속 분석을 위한 방법으로 Danielsson *et al.*(1978)<sup>8)</sup>의 DDDC-APDC-Freon 용매추출법을 변형한 이 등(1989)의 방법<sup>9)</sup>과 길

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-2019, Fax: 82-42-629-2079, E-mail: seok0208@kwater.or.kr

레이트 고상 추출 디스크를 이용한 방법<sup>10)</sup>의 두 시험법의 효율 등을 비교 검토하여 해수 시료에 대한 전처리 방법 개선 및 표준화를 통해 비용, 인력, 전처리 효율 등을 극대화하기 위한 표준 방법을 정립하는데 목적을 두고 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상물질의 선정

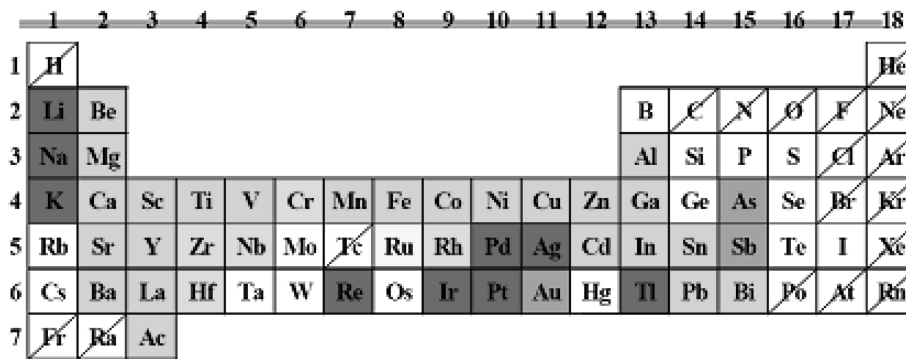
본 연구에서는 해수내 미량 중금속 전처리를 위한 시료로 강원도 고성에 있는 해양심층수공동연구센터에서 4개 샘플(표층수, 심층수, RO 농축수, NF 농축수)을 이용하였다. 4개의 샘플 중에서 표층수는 채수기를 이용하여 산 세척된 1L 폴리에틸렌 병을 채수기에 매달아 풍향과 파도의 방향을 고려한 후 표층수로 2~3회 세척후 채취했으며, 심층수는 수심 500 m 이하에서 해

양심층연구센터 산업동까지의 라인을 통해 공급수 탱크에 저장된 시료를 채취하였다. 또한 RO(역삼투 : Reverse Osmosis)농축수와 NF(나노여과 : Nanofiltration)농축수는 해양심층연구센터 산업동에 설치된 수질 조정 장치에서 NF 및 RO 모듈(각 3단)을 이용해 얻어진 농축수를 채취했다. 해양연구원에서 실시한 강원도 동해 고성해역의 심층수 미네랄 성분에 대한 조사 결과는 아래 Table 1과 같다. 포함된 중금속으로는 일반해수 성분인 Mg, Ca, Na, K와 미량으로 존재하는 Fe, Cu, Zn, Ni, Se, Li과 같은 중금속이 다양하게 포함되어있는 것으로 확인됐다. 그러나 본 연구에서는 이렇게 조사된 중금속 중에서 미량으로 존재하는 Fe, Cu, Zn, Ni 외에 Al, Cd, Co, Mn, Pb, V의 총 10개 미량 중금속에 대해 전처리 및 분석을 실시하였다. 그리고 고성해수 중에 포함되어 있는 미량 중금속 중 Se과 Li에 대해서는 대상 중금속에 포함하지 않았는데,

**Table 1.** Distribution of dissolved trace metals in the ocean water of the east sea

classification	Mg	Ca	Na	K	Fe	Cu	Zn	Ni	Se	Li
surface sea water (mg/L)	1,140 ~1,275	356 ~428.2	10,260 ~15,120	410	0.002 ~0.02	0.001 ~0.009	0.005 ~0.014	0.0001 ~0.0005	0.004	0.1
deep sea water (mg/L)	1,170 ~1,340	373 ~470	11,560 ~15,420	380 ~384	0.015	ND ~0.011	0.072	0.05	0.293	0.212

자료: 국토해양부 <해양해양심층수의 다목적 개발>



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

### Recovery rate



**Fig. 1.** Recovery rate of trace metals in sea water using the chelate disk.

이유는 아래 Fig. 1에 나타난 바와 같이 ICP/MS를 이용한 고상 추출 디스크 회수율의 Scan 실험 결과 Se 과 Li에 대한 회수율이 10% 이하로 매우 저조했기 때문에 본 실험의 대상항목으로는 선정하지 않았다.

**2.2. 기기 및 시약**

전처리시 사용된 시약은 시약에 의한 중금속 오염을 배제하기 위해 산은 중금속 함유량이 매우 낮은 고순도를 구입하여 사용했다. 두 전처리 방법 중에서 먼저

Freon 용매추출법에 사용된 APDC-DDDC, NH<sub>4</sub>OH와 같은 시약은 실험실에서 분석급 시약을 정제하여 사용했으며, 사용된 용매는 CFC-113대신 대체물질로 개발되어 활용되는 HCFC-141b(CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>)를 가열·응축법으로 정제하여 사용하였다. 그리고 실험에 이용된 모든 기구는 10% HCl 및 0.1 M HNO<sub>3</sub>로 세척하여 사용하고 최종적으로 1% HNO<sub>3</sub>으로 농축하여 S10 Autosampler(Perkin-Elmer)가 장착된 Elan DRC-e (Perkin-Elmer, Norwalk, USA)를 이용하여 미량중금속을 분석했다.

또한, 고상추출 디스크를 이용한 전처리에 사용된 장치는 디스크 홀더 및 추출 매니폴드로 구성되어 있으며, 전체적인 장치의 구성은 아래 Fig. 2와 같다. 장치는 사용전에 10% 질산으로 세척하고 실리콘 튜빙을 이용하여 진공펌프(GAST, Max pressure: 60 psi)와 연결한 후 실험시 250 ml 리저버에 시료를 약 100 ml/min의 유속으로 추출과정을 진행한다. 추출에 사용된 고상추출 디스크는 엠포어™ 디스크로 Fig. 3과 같으며, 화학적인 조성은 90% 킬레이트 수지입자와 10%의 PTFE로 구성되어 있는 아미노2 초산 킬레이트 수지로 되어 있다. 또한, 임의의 미량 중금속 농도를 제조하기 위해 Fe, Cu, Zn, Al, Cd, Co 외에 다량의 항목이 포함된 Multi-Element 표준용액 100 µg/ml(AccuTrace™ Reference standard)을 이용하였다. 그리고, 해수 중에 포함된 미량중금속 분석의 정확도를 확인하기 위해 표준물질(SRM)인 CASS-4를 분석함으로써 제품의 보증농도(Certified Value)와 비교 검토하였다.

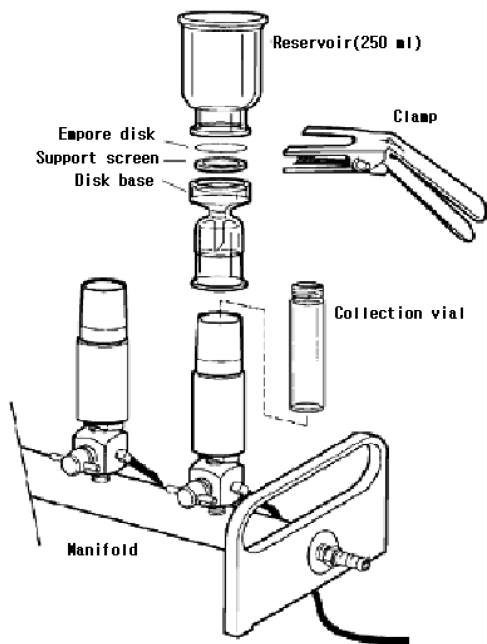


Fig. 2. Pretreatment instrument of solid extraction disk.

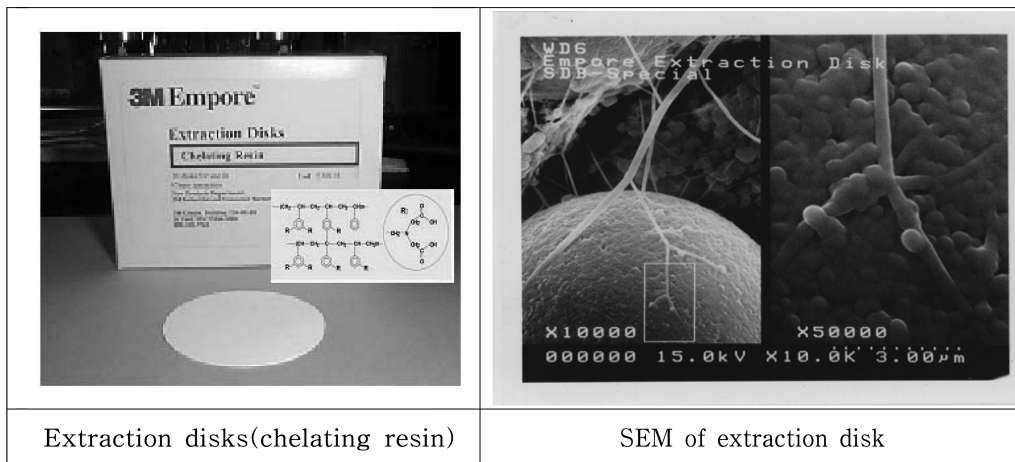


Fig. 3. Solid extraction disks (Empore™ disk).

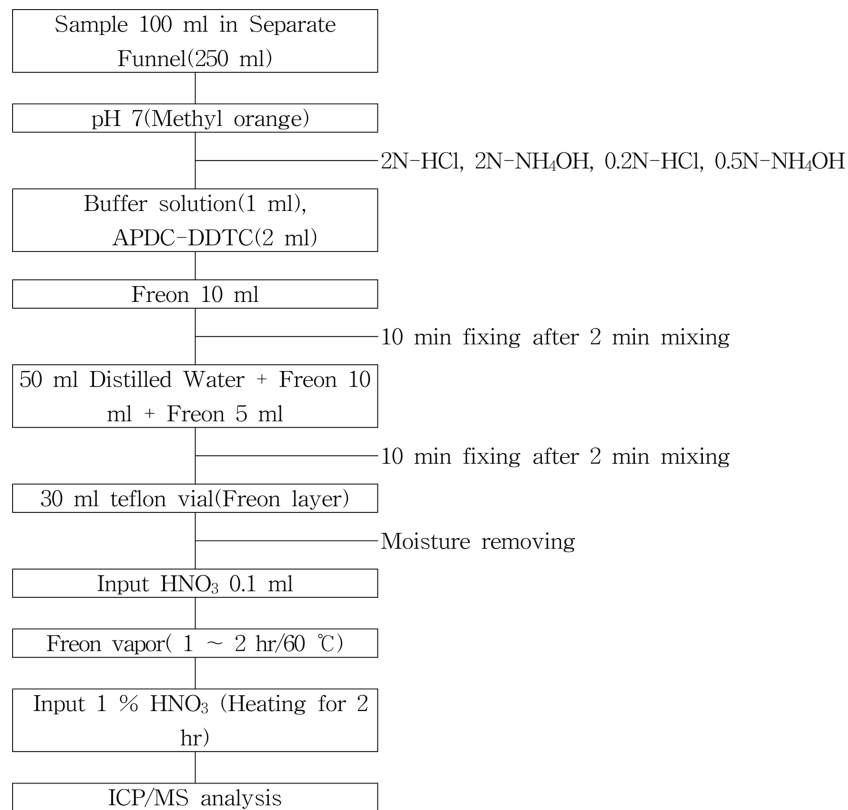


Fig. 4. Extraction procedures for Freon extraction.

### 2.3. 전처리 및 분석 방법

실험에 이용된 두 전처리 방법 중 먼저 Freon 용매 추출법의 전처리는 Fig. 4와 같은 순서에 따른다. 사용되는 분액여두는 먼저 이온교환수로 세척하고, 다시 분석 시료로 3~5회 세척하여 사용한다. 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 Filtering을 실시한 후 6N 염산 2 ml로 산처리 한다. 세척된 분액여두에 시료를 100 ml 분취한 후 메틸오렌지 한 방울을 넣고 2N-HCl, 2N-NH<sub>4</sub>OH, 0.2N-HCl, 0.5N-NH<sub>4</sub>OH의 용액을 이용하여 pH 7을 맞춘다. 이렇게 맞춘 pH 7을 유지하기 위해 Buffer 용액 1 ml을 첨가하고, APDC-DDTC 2 ml을 넣는다. 각 분액여두에 Freon 10 ml을 넣고 2분간 흔들고, 10분간 정치한다. 이후, 50 ml 증류수가 들어있는 125 ml 여두에 Freon 층을 내린 후 다시 5 ml의 Freon을 250 ml 분액여두에 더 넣고 2분간 흔들고 10분간 정치 후 다시 내린다. 분액여두에 Freon이 15 ml이 모이면 다시 10초간 흔들어 주고 10분간 정치하고 30 ml teflon vial에 프레온 층만 받아낸다. 스포이드를 이용하여 30 ml Teflon vial에 Freon과 같이 떨어진

수분을 제거하고 질산원액 0.1 ml를 첨가하여 잘 섞어 준 뒤 Hot plate에 vial을 올려놓고 약 60°C에서 Freon 층을 증발시킨다. Freon 층이 증발되어 갈색이 되면 1% 질산을 넣어 뚜껑을 닫고 가열 후 30 ml vial을 잘 흔들어 주어 bottle에 담아 ICP-MS로 최종 분석을 실시한다.

다음으로 Chelate 고상 추출 디스크를 이용한 전처리 순서는 Fig. 5와 같다. 먼저 디스크를 메탄올 1 ml을 이용하여 팽윤시킴으로써 디스크의 활성 밀도를 향상시켜주고, 증류수와 1 M 질산 20 mL로 세척을 시행한 후 다시 충분한 증류수로 세정을 시행한다. 다음 해수 중의 염 성분은 통과시키고, 2가 이상의 금속류를 디스크에 농축시키기 위해 0.5 M 암모늄 아세테이트 (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) 50 ml을 통수시킨다. 이때, 디스크 활성을 유지하기 위해 디스크를 축축한 상태로 유지하는 것이 매우 중요하다. 이후 원하는 해수 시료를 약 100 mL/min의 속도로 통수 시킨 다음 디스크에서 염 성분을 완전히 제거하기 위해 0.5 M 암모늄 아세테이트 (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) 50 ml을 사용한다.

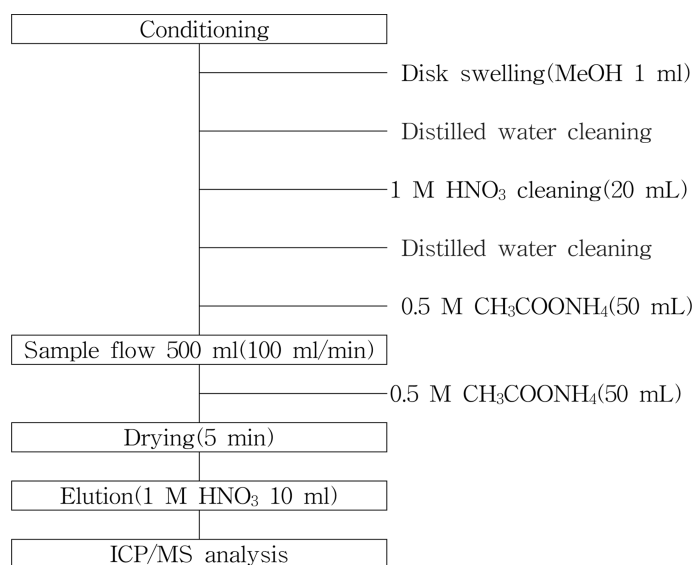


Fig. 5. Extraction procedures for chelate disk.

마지막으로 약 5분정도 디스크를 건조시킨 후 질산으로 세척 건조된 바이엘에 1 M 질산을 이용하여 1 방울씩 떨어뜨려 10 ml로 정용한 뒤 ICP-MS로 분석한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표준물질 분석 신뢰성

본 연구에서는 해수중에 포함된 미량금속 분석의 정확도를 확인하기 위해 표준물질 CASS-4를 사용하였으며 각 용존 미량금속의 보증농도를 확인하고, ICP-MS의 정량한계를 고려하여 20배 농축을 실시하였다. 200

ml CASS-4에 대해 Chelate 디스크와 Freon 용매 추출법을 이용하여 최종 질산으로 농축 한 후 기기 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Chelate 디스크와 Freon 용매추출의 두 전처리 시험법에 대한 미량금속 (11개 항목)은 보증농도에 대해 평균회수율이 각각 84.9~163.7%, 55.7~93.2%의 넓은 범위였지만 Chelate Disk 전처리의 경우 Cr과 Ni을 제외한 9개 항목에 대해서는 약 80~120%의 양호한 회수율을 나타내었다. 그러나 Freon 용매추출법의 경우는 Cu와 Zn의 경우만 90%대의 회수율을 보일뿐 나머지 항목에 대해서는 70~80%의 다소 저조한 회수율을 나타냈다. 또한, 보증농도에 대해 분석 농도의 표준 편차 비율은

Table 2. Analytical results of metal concentration(ppb) in the SRM(CASS-4)

Elements	Certified value	Measured value (Mean±SD)		Recovery (%)		N
		Chelate Disk	Freon extraction	Chelate Disk	Freon extraction	
Cd	0.026±0.003	0.028±0.009	0.020±0.014	107.7	76.9	5
Cr	0.144±0.029	0.214±0.042	0.104±0.049	148.6	72.2	5
Co	0.026±0.003	0.031±0.005	0.020±0.013	119.2	76.9	5
Cu	0.592±0.055	0.601±0.068	0.552±0.112	101.7	93.2	5
Fe	0.713±0.058	0.749±0.078	0.604±0.131	105.0	84.7	5
Pb	0.0098±0.0036	0.0111±0.0026	0.0072±0.0047	113.3	73.5	5
Mn	2.78±0.19	2.359±0.29	2.164±0.51	<b>84.9</b>	77.8	5
Ni	0.314±0.030	0.514±0.064	0.175±0.093	<b>163.7</b>	<b>55.7</b>	5
U	3	2.739±0.44	2.63±0.72	91.3	87.7	5
V	1.18±0.16	1.024±0.06	1.001±0.25	86.8	84.8	5
Zn	0.381±0.057	0.402±0.105	0.347±0.135	105.5	91.1	5

Chelate Disk의 경우 V이 5.9%로 가장 낮게 나타났으며, Cd이 32.1%로 가장 높은 편차를 보였지만 전체적으로 10% 내외의 양호한 편차를 나타냈다. 그러나 Freon 용매추출의 경우는 전반적으로 20~70%의 높은 편차 폭을 나타냈다. 이와 같은 결론은 Freon 용매추출법이 전처리 과정에 있어서 Chelate 디스크보다 전처리 단계가 복잡하며, 또한 전처리 과정중 사용한 시약의 오염 및 농축과정에서 주위 공기 청정도가 떨어지는 등 여러 오차요인 때문으로 판단된다.

### 3.2. 증류수 회수율 실험

RM급 Accustandard 10 ppm Multi 중금속 standard를 이용하여 대부분 해수에서 미량으로 존재하는 19종류의 중금속에 대해 해수가 아닌 순수한 3차 증류수를 이용하여 Chelate Disk와 Freon 추출의 전처리 과정 거쳤을 때의 회수율을 조사하였다. 최초 증류수 1L에 대해 19개 항목의 중금속 농도 2 ppb를 제조하였으며, 제조된 중금속은 농축과정의 두 시험법에 따라 전처리를 시행한 후 질산으로 50배 농축과정을 거쳐 ICP-MS로 분석하였다. 이때, 두 전처리 시험법을 거친 뒤 예상되는 농도는 100 ppb로 3회 분석한 평균값과 회수율은 Table 3과 같다.

결과적으로, Disk 전처리를 통한 19개 중금속 항목

의 회수율은 Cr, Mn, Ni, Mg, Ca을 제외한 14개 항목에서 약 90~110%의 양호한 회수율을 나타냈는데, 이들 14개 항목은 대부분 주기율표에서 4주기 금속에 포함되는 공통점을 나타냈다. 또한, Freon 추출과정을 통한 전처리 후의 회수율에 있어서는 Cu와 Zn을 제외한 나머지 17개 항목에 대해서 대부분 80% 이하의 저조한 회수율을 보였다.

### 3.3. 해수 특성별 중금속의 농도분포

본 연구에서는 Chelate 디스크와 Freon 용매추출을 이용하여 실질적인 해수 내 중금속의 농도분포를 확인했다. 시료는 강원도 고성 해양심층수 개발에 관련된 연구가 진행되고 있는 현장인 해양심층수 공동연구센터에서 샘플을 채취했다. 해수의 구분은 해수 표면에서 채수한 표층수와 해심 500 m 이하의 심층수, 그리고 심층수에서 채수한 시료에 대해 역삼투막(Reverse Osmosis Membrane) 농축과 나노 여과막(Nano Filtration Membrane) 농축 처리한 시료로 총 4개 시료를 준비했다. 이때, RO농축수와 NF 농축수는 해양심층수연구센터 산업동에 설치된 수질 조정장치에서 NF 및 RO 모듈(각각 3단)을 이용해 얻어진 농축수로 RO 모듈은 1가와 2가의 중금속에 대해 농축이 되고, NF 모듈은 2가의 중금속에 대해 농축이 되는 특성이 있

Table 3. Analytical results of distilled water recovery

Elements	Expected value (ug/L)	Measured value (ug/L)		Recovery(%)	
		Chelate Disk	Freon 추출	Chelate Disk	Freon 추출
Al	100	108.9	75.3	108.9	75.3
Cd	100	90.5	81.6	90.5	81.6
Co	100	96.42	69.1	96.42	69.1
Cu	100	92.1	90.1	92.1	90.1
Fe	100	94.8	81.6	94.8	81.6
Pb	100	90.6	71.4	90.6	71.4
Zn	100	109.8	92.1	109.8	92.1
V	100	94.7	81.4	94.7	81.4
Be	100	91.03	70.5	91.03	70.5
Ga	100	102.4	68.1	102.4	68.1
Sr	100	102.1	67.1	102.1	67.1
In	100	89.7	70.2	89.7	70.2
Ba	100	102.5	80.4	102.5	80.4
U	100	93.8	84.7	93.8	84.7
Cr	100	197.7	66.4	197.7	66.4
Mn	100	121.4	78.4	121.4	78.4
Ni	100	141.5	44.6	141.5	44.6
Mg	100	182.1	60.1	182.1	60.1
Ca	100	167.4	44.1	167.4	44.1

**Table 4.** Comparison of the metal concentrations in sea waters measured by two different methods

Elements	Measured value(ug/L)							
	Surface sea water		Deep sea water		RO concentration water		NF concentration water	
	Chelate Disk	Freon Extraction	Chelate Disk	Freon Extraction	Chelate Disk	Freon Extraction	Chelate Disk	Freon Extraction
Al	11.435	11.324	16.172	16.341	31.614	31.235	23.479	23.549
Cd	0.016	0.011	0.018	0.024	0.043	0.046	0.031	0.034
Co	0.032	0.031	0.054	0.038	0.247	0.212	0.164	0.150
Cu	1.351	1.247	0.292	0.251	3.414	2.866	1.647	2.473
Fe	4.341	3.144	9.041	7.355	26.247	18.325	21.528	15.330
Mn	1.421	1.354	2.667	2.591	5.840	5.712	3.329	3.378
Ni	1.435	1.616	5.032	2.984	16.847	12.326	10.125	5.647
Pb	3.025	3.011	4.022	5.014	11.147	11.115	9.134	9.147
Zn	7.125	7.047	21.747	21.684	46.326	45.848	36.714	31.954
V	0.324	0.274	0.355	0.148	0.579	0.867	0.315	0.371

다. 해수내 미량중금속의 종류는 Al, Cd 등의 총 10개 항목에 대해 실험을 실시하였으며, 최초 4종류의 해수에 대해 시료별로 각 500 ml를 Chelate disk와 Freon 용매추출을 거친 후 최종 질산 10 mL로 농축하여 농축배율을 50으로 하였다. 3회 반복 실험에 대한 평균값의 결과는 Table 4와 같다. 10개 중금속에 대해 중금속 농도는 RO 농축수가 가장 높았으며, 다음으로 NF 농축수가 높았다. 이는 농축 비율에 있어서 역삼투막 농축인 RO system이 1가 및 2가 중금속까지 농축이 되어 2가 중금속만 농축이 되는 NF system보다 농도가 높은 것으로 판단된다. 그리고 심층수와 표층수의 중금속 농도는 항목별로 다소 차이를 나타냈으며 Chelate Disk 전처리 후의 농도가 Freon 용매 추출보다 다소 높은 농도를 나타냈다. 앞서 Table 1의 국토해양부에서 제공한 동해 표층수와 해양심층수의 미량중금속 농도 결과와 매우 유사한 결과를 나타내어 두 전처리 실험의 신뢰도를 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 해수내 미량 중금속 분석을 위한 방법으로 Freon 용매 추출법과 Chelate 디스크를 이용한 고상추출 방법의 두 전처리 방법을 이용하여 해수내 미량 중금속의 회수율을 비교 검토하였다. 또한, 강원도 고성 동해 해수를 이용하여 실질적인 해수 내 중금속의 농도분포를 조사하였으며 그 결과는 아래와 같다.

1. 해수중에 포함된 미량중금속 분석의 정확도를 확인하

기 위해 표준물질 CASS-4를 사용하여 표준물질의 보증농도와 회수율을 검토한 결과, Chelate Disk 전처리의 경우 Cr과 Ni를 제외한 9개 항목에 대해서는 약 80~120%의 양호한 회수율을 나타내었다. 그러나 Freon 용매추출법의 경우는 Cu와 Zn을 제외한 9개 항목에 있어서는 70~80%의 다소 저조한 회수율을 나타냈다.

2. 대부분 해수에서 미량으로 존재하는 19 종류의 중금속에 대해 해수가 아닌 순수한 증류수를 이용하여 Chelate Disk와 Freon 추출의 전처리 과정 후 회수율을 조사한 결과, Disk 전처리를 통한 회수율은 Cr, Mn, Ni, Mg, Ca를 제외한 14개 항목에서 약 90~110%의 양호한 회수율을 나타냈는데, 이들 14개 항목은 대부분 주기율표에서 4주기 금속에 포함되는 공통점을 나타냈다. 또한, Freon 추출과정 후의 회수율은 Cu와 Zn을 제외한 나머지 17개 항목에 대해서 대부분 80% 이하의 낮은 회수율을 나타냈다.
3. 두 전처리 방법에 있어 강원도 고성의 실질적인 해수 내 중금속의 농도분포를 확인한 결과 이론적으로 1가 및 2가 중금속까지 농축할 수 있는 RO system의 중금속 농도가 가장 높았으며 심층수와 표층수의 중금속 농도는 항목별로 다소 차이를 나타냈지만, 국토해양부에서 제공한 동해 표층수와 해양심층수의 미량 중금속 농도 결과와 매우 유사한 결과를 나타내어 두 전처리 실험의 신뢰도를 확인할 수 있다.

## 참고문헌

1. F.J. Millero, M.L. Sohn, **1992**, “*Chemical Oceanography*”, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
2. P. Bermejo-barrera, J. Moreda-Pineiro, A. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 777-786.
3. L.G. Danielson, B. Magnusson, S. Westerlund, K. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 114, 183-188.
4. M. Wells, K.W. Bruland, *Mar. Chem.*, **1998**, 63, 145-153.
5. S. Hirata, Y. Ishida, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 438, 205-214.
6. R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, *Anal. Proc.*, **1995**, 32, 387-395.
7. G. Abbasse, B. Ouddane, J.C. Fischer, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 374, 873-878.
8. Danielsson, L., Magnusson, B. and Westerlund, S., An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. chim. Acta.*, **1978**, Vol. 98, pp.47-57.
9. 이동수, 김경태, 홍기훈, 이수형, 한강 본류와 지류의 중금속 농도분포, 한국수질보전학회지, **1989**, 제5권, 제1호, 47-56.
10. 구양통, 왕녕, 이와시마 키요시, 쿠리야마 세이지, 후루쇼 요시아키, *J. Environmental Chemistry*, **1999**, Vol 9, No. 2, 347-357.