

양극벚김전위법 비스무스막 유리탄소전극을 이용한 표준 쌀 분말 내 카드뮴과 납 측정

김학진 손동욱 모창연 한재웅 김기영 박상원 엄애선

Using a Bismuth-film Glassy Carbon Electrode Based on Anodic Stripping Voltammetry to Determine Cadmium and Lead in a Standard Rice Flour

H. J. Kim D. W. Son C. Y. Mo J. W. Han G. Y. Kim S. W. Park A. S. Om

Abstract

Excessive presence of heavy metals in environment may contaminate plants and fruits grown in that area. Rapid on-site monitoring of heavy metals can provide useful information to efficiently characterize heavy metal-contaminated sites and minimize the exposure of the contaminated food crops to humans. This study reports on the evaluation of a bismuth-coated glassy carbon electrode for simultaneous determination of cadmium (Cd) and lead (Pb) in a NIST-SRM 1568a rice flour by anodic stripping voltammetry (ASV). The use of a supporting electrolyte 0.1 M HNO₃ at a dilution ratio (sample pretreated with acid digestion in a microwave oven: supporting electrolyte) of 1:1 provided well-defined, sharp and separate peaks for Cd and Pb ions, thereby resulting in strongly linear relationships between Cd and Pb concentrations and peak currents measured with the electrode ($R^2 = 0.97, 0.99$ for Cd and Pb, respectively). The validation test results for spiked standard solutions with different concentrations of Cd and Pb gave acceptable predictability for both spiked Cd and Pb ions with mean prediction errors of 6 to 30%. However, the applicability of the electrode to the real rice flour sample was limited by the fact that Cd concentrations spiked in the rice flour sample were overly estimated with relatively high variations even though Pb ion could be quantitatively measured with the electrode.

Keywords : Cadmium, Lead, Anodic Stripping Voltammetry (ASV), Bismuth, Glassy carbon electrode, Supporting electrolyte, NIST-SRM 1568a, Rice flour

1. 서론

토양, 물 등 환경에 존재하는 카드뮴, 납 등의 중금속은 높은 독성으로 인하여 인체의 생물화학적 반응에 유해한 영향을 미친다. 국내의 경우 폐광산 지역의 부주의한 관리로 인하여 인근 지역의 토양, 유출수 등에서 유해 중금속이 기준치 이상으로 검출되는 문제와 재배되고 있는 농작물에도 중금속

이 축적될 수 있는 문제가 있음을 보고하였다(Jung, 2001). 최근의 식품안전에 대한 소비자의 요구도의 급격한 증가에 따라 농산물 생산단계에서 중금속을 현지에서 신속하게 측정하여 오염된 농산물이 시장에서 유통되는 것을 근본적으로 차단하여 국민들에게 안전한 식품을 공급하는 것이 시급한 실정이다.

현재의 농산물 표준 중금속분석은 크게 현지에서 샘플링하

This research was supported by the Pusan National University Research Grant of 2009. The article was submitted for publication on 2009-08-05, reviewed on 2009-09-10, and approved for publication by editorial board of KSAM on 2009-09-29. The authors are Hak Jin Kim, Assistant Professor, KSAM member, Dong Wook Son, Graduate Student, KSAM member, Department of Bio-Industrial Machinery Engineering, Pusan National University, Chang Yeon Mo, Junior Researcher, KSAM member, National Academy of Agricultural Science, Jae Woong Han, Junior Researcher, KSAM member, Sungkyunkwan University, Giyoung Kim, Senior Researcher, KSAM member, National Academy of Agricultural Science, Sang Won Park, Junior Researcher, Rural Development Administration, and Ae Son Om, Professor, Department of Food and Nutrition, Hanyang University. Corresponding author: H. J. Kim, Assistant Professor, Department of Bio-Industrial Machinery Engineering, Pusan National University, Miryang, 627-706, Korea; Fax: +82-55-350-5429; E-mail: <kimhj69@pusan.ac.kr>.

고 실험실에서 분석하는 과정으로 이루어지는데 농산물에 존재하는 유기물을 분해하는 복잡한 전처리과정과 고가의 분석장비 사용이 요구되기 때문에 비용과 시간이 많이 소요되는 문제가 존재한다. 이로 인하여 현장에서 측정할 시료의 수가 제한적이고 결국 측정하고자 하는 지역의 중금속 오염정도를 정확하게 모니터링 하는데 어려움이 있어 현장에서 신속하게 측정할 수 있는 센서기술의 도입이 필요하다(Hanrahan et al., 2004; Cooper et al, 2007). 이러한 측면에서 전기화학적 벚김 기술은 분해된 샘플 용액 내에 존재하는 중금속을 선택적으로 분리하고 농축할 수 있기 때문에 미량의 중금속 정량에 사용할 수 있다(Wang et al., 2000). 하지만 일반적으로 사용되는 수은막 또는 수은방울 감지물질은 수은 자체의 독소성질 때문에 그 사용이 제한되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 화장품 안료에 사용될 만큼 안전한 비스무스(bismuth, Bi)를 수은 대신 이용하여 중금속을 검출하려는 연구가 활발히 시도되고 있다(Wang et al., 2000; Kurgoz et al., 2005; Kachosangi et al, 2007). 최근에 본 연구진은 비스무스 물질이 도포된 유리탄소 전극을 이용하였을 때 중금속 속에 반응하는 전류값이 표준 산용액 내에 존재하는 1~200 ppb 농도대역의 카드뮴과 납에 대해 선형적인 비례관계를 나타내어 센서로서 사용이 가능함을 보고하였다 (Kim et al, 2008).

본 연구에서는 현장적용형 중금속 분석기 개발을 위한 중요한 과정으로서 선행연구에서 선발된 비스무스 유리탄소 전극과 시험방법을 이용하여 표준 쌀 분말시료(NIST-SRM 1568a)에 대한 카드뮴과 납 이온의 정량측정 성능을 실험적으로 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 실험장치 및 시약

선행 연구(Kim et al., 2008)와 같이 지름 3 mm의 유리탄소가 장착된 작동전극(MF-2066/2068, Bioanalytical Systems (BAS), West Lafayette, IN, USA), 은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극(MF-2052, BAS, West Lafayette, IN, USA), 코일형 플라티늄 와이어보조전극(MF-2014, BAS, West Lafayette, IN, USA)의 전극조합을 회전전극형 시료처리기(RDE-2, BAS, West Lafayette, IN, USA)에 장착한 다음, 전압전류측정 분석기(Epsilon, BAS, USA)를 이용하여 전압을 인가시키고 발생 전류량을 측정하였다(Fig. 1). 실험에 사용한 카드뮴, 납, 비스무스 용액은 Merck사의 ICP/MS용 1000 ppm 농도의 표준용액과 초순수를 이용하여 제조하였으며 질산 전해질용액은 1 M 질산(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO, USA)을 필요농도에 맞게 희석하여 제조하였다.



Fig. 1 RDE cell stand consisting of three electrodes (left) and voltammetric analyzer system (right, reproduced from ref. Kim et al. (2008)).

나. 실험방법

전극의 전처리와 감지물질 코팅은 Wang 등(2000)의 연구에서 사용한 방법과 유사한 방법을 사용하여 수행하였다. 즉, 순수 물(pure water)과 알루미늄 분말이 도포된 부드러운 천 위에 탄소전극 표면을 수직으로 향하게 하고 1분간 시계방향으로 회전시켰으며 마지막으로 초음파세척기에 1분간 처리하여 전극표면을 깨끗하게 유지하였다. 400 ppb 농도의 비스무스 물질을 전극표면에 도포시키는 작업은 시험 용액에 감지물질이 용해된 상태에서 매 측정 시 감지물질을 고정화하고 떨어뜨리는 in-situ 방법을 적용하기 위하여 1,000 rpm으로 회전하는 작동전극에 -1.2 V의 일정전위를 2분간 인가시켰다. 2분후 작동전극의 회전을 10초간 멈추고 안정화를 시킨 후 진폭 25 mV와 주파수 20 Hz를 가지면서 5 mV 전위 증가 값의 구형파(square wave) 전위파형을 -1.1 V에서 0.1 V로 양극(+)방향으로 진행시키면서 인가하였다. 최종적으로 이러한 과정을 통해서 부착된 중금속이 일정대역에서 산화하면서 발생하는 전류값을 측정하였다.

쌀 시료에 대한 전극이용 중금속 측정시험은 원산지가 미국 알칸사주인 장립종 품종의 표준 쌀분말시료(NIST-SRM 1568a, Table 1)를 이용하여 쌀분말 0.25 g을 각각의 마이크로웨이브(MARS5, CEM, USA) 분해용기(XP1500, CEM, Indian Tail, NC, USA)에 넣고 농축 질산 9 mL 과산화수소 1 mL를 첨가한 뒤 분해용기를 후드 안에서 1일간 정치시켜

발생하는 가스를 제거하였다. 가스제거 후 분해용기의 마개와 밸브를 조인 후 마이크로웨이브 회전판에 장착시키고 온도와 압력을 설정한 뒤 분해를 시작하였다. 분해 후 분해용기를 바로 열지 않고 냉동상태로 얼리면 밸브 개방 시 녹스(NOx) 가스의 발생이 현저하게 감소하고 회수율이 높아진다는 선행연구(Park et al., 2008) 방법에 따라 분해가 끝난 분해용기를 -20°C 조건에서 1시간 열려 녹스(NOx) 가스 속에 있는 중금속 성분을 분해액 속으로 침강시켰다. 강산에 의한 기기보호 차원에서 산농도를 낮추기 위하여 농축장치(MICROVAP, CEM, Indian Tail, NC, USA)를 이용하여 분해액을 1 mL이하로 농축하였다. 농축시료에 탈이온수를 가하여 50 mL로 희석(1 : 200)하여 1.5 mL의 쌀 분해 시료용액을 얻었다.

유기물이 분해된 쌀시료에 대한 매트릭스 영향성을 구명하고자 일정 농도의 표준용액을 시료에 첨가하면서 그 반응의 변화를 관찰하는 표준첨가법(Standard Addition Method, Harris, 2007)을 이용하여 카드뮴과 납에 대한 전극반응성을 시험하였다. 또한, 표준 산용액과 쌀시료에 대한 미지의 카드뮴과 납 동시 정량측정 가능성을 시험하고자 카드뮴과 납 표준용액을 이용 스파이킹(spiking)하여 표준 산용액에 대해서는 12.5~100 ppb, 분해시료에 대해서는 12.5~50 ppb 대역의 카드뮴과 납 농도를 갖도록 조성하였다. 스파이킹 된 미지 시료에 10 ppm(즉, 10,000 ppb) 카드뮴, 납을 마이크로 파이펫을 이용하여 2 또는 20 μ l 양으로 농도를 순차적으로 증가시켜서 검량선을 구하여 미지의 농도값을 예측하였다.

Table 1 Certified mass fractions of standard rice flour (SRM 1568a)

Trace metals	mass fractions (in mg/kg)
Cadmium	0.022±0.002
Lead	<0.010
Copper	2.4±0.3
Mercury	0.0058±0.0005

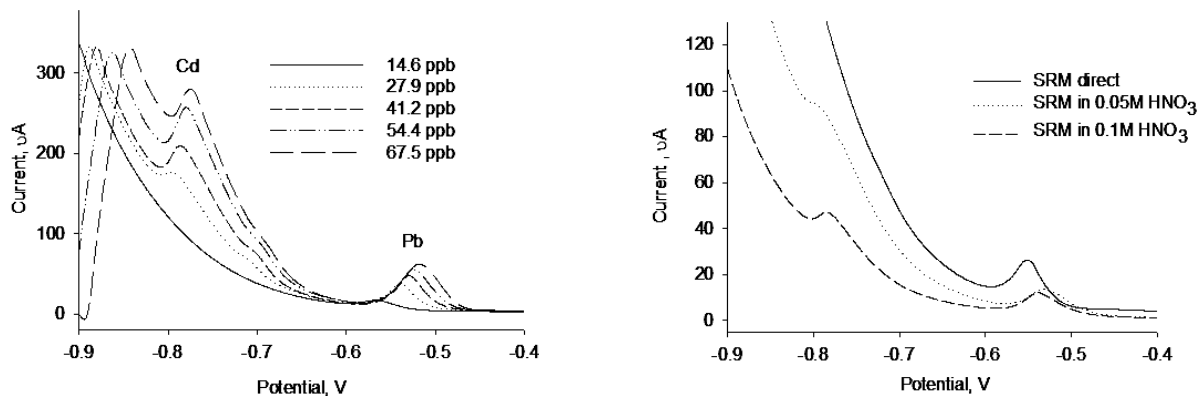


Fig. 2 Square-wave stripping voltammograms at the bismuth-film glassy carbon electrode for increasing concentrations of Cd and Pb from 14.6 to 67.5 μ g/L in the SRM 1568a rice solution digested with concentrated nitric acid (left) and effect of supporting electrolytes with different concentrations on cadmium and lead responses (right).

3. 결과 및 고찰

가. 쌀 매트릭스 영향성과 전해질 효과

그림 2는 쌀분해 시료에 전해질 첨가 없이 카드뮴과 납의 농도를 14.6 ppb에서 67.5 ppb까지 증가시켰을 때의 전극반응변화(left)와 시료에 전해질을 추가하였을 때 변하는 전극의 반응성(right)을 보여준다. 쌀분해시료의 납에 대한 전극반응은 인가전압 -0.55~-0.5 V 대역에서 농도증가에 따라 전류피크 값은 비례적으로 증가하였으나, -0.9~-0.8 V 대역에서 반응하는 카드뮴의 경우에는 농도 14.6 ppb 농도에서 피크값이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 -0.9~-0.8 V 대역에서 상대적으로 매우 높은 피크반응으로 인하여 바로 인접한 카드뮴 반응대역이 영향을 받은 것으로 판단되었다. 그림에 나타난 바와 같이 이러한 문제점을 해결하기 위하여 0.1 M 질산용액을 전해질로 첨가하였을 경우 농도 27.9 ppb인 카드뮴에 대해서 피크값이 존재하여 이웃하는 피크값의 간섭문제를 해결할 수 있었다. 이러한 결과로부터 시료측정을 위해서 전해질과 분해시료의 배합 배율을 각각 1:1로 하고 전해질의 농도를 0.1 M로 하는 시료측정 조건을 선정하였다. 또한, 비스무스를 in-situ 방법으로 도포시키기 위해 전해질용액에 800 ppb 농도를 갖는 비스무스를 조성하여 배합비율 1:1로 인한 2배 희석으로 하여 400 ppb 농도의 비스무스가 시료에 존재하도록 하였다.

그림 3에서는 쌀분해시료와 0.1 M 질산 전해질 용액을 각각 1 : 1로 혼합한 용액에 대해 카드뮴과 납의 농도를 증가시키면서 비스무스막 전극을 이용하여 양극벡검법으로 구한 전류반응곡선(Fig. 3, left)과 그에 따른 피크전류값과 농도와의 관계를 보여주는 검량선(Fig. 3, right)을 보여주고 있다. 상대적으로 저농도대역에서 농도가 증가될 때 환원전위 값이 카드뮴과 납에 대해 각각 -0.8 V, -0.5 V에서 -0.75 V, -0.5 V

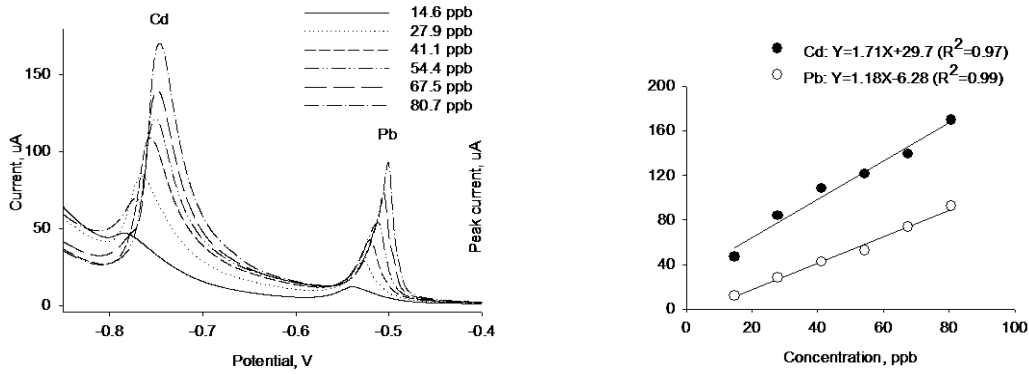


Fig. 3 Square-wave stripping voltammograms at the bismuth-film glassy carbon electrode for increasing concentrations of Cd and Pb in a mixture of acid digestion rice solution and 0.2M HNO₃ solution with a dilution ratio of 1:1 (left) and relationships between concentrations of Cd and Pb and peak currents measured with the electrode (right).

로 변화하는 특성을 보였다. 검량선 결과는 두 이온에 대해서 모두 결정계수가 0.97이상으로 나타나 전해질을 첨가할 경우 두 가지 중금속에 대해 전극의 전류피크값은 직선적으로 비례하는 경향을 나타내었다.

나. 시료 측정

비스무스 유리탄소 전극의 카드뮴과 납에 대한 측정성능 검증을 위하여 표 2와 같이 0.1 M 질산 표준용액을 12.5~100 ppb 범위의 카드뮴, 납 용액이 되도록 스파이킹 한 후 전극을 이용 시료농도를 예측한 결과, 비스무스 전극은 15 ppb 농도차이를 갖는 용액에 대해 일치하는 농도변화 예측을 하였다. 또한, 평균 측정오차측면에서도 100 ppb 이내의 극미량의 농도대역임에도 불구하고 카드뮴, 납 이온에 대해 절대값 기준으로 각각 약 6~25%, 10~30%의 범위로 만족스러운 결과를 나타내었다.

카드뮴과 납이 12.5~50 ppb 농도대역으로 함유된 쌀분해 시료 적용시험에서는 납의 경우 평균 오차율 -8.0~19.9%를 가지면서 다른 농도대역에서 일치된 측정성능을 나타낸 반면 카드뮴의 경우는 오차율이 280~900%를 나타내면서 기대했던 12.5~50 ppb 대역보다 매우 높은 값을 예측하는 문제가 발생하였다. 이러한 결과로부터 비스무스전극은 쌀분해시료에 함유된 납은 정량 측정을 할 수 있지만 카드뮴은 가능하지 않은 것으로 나타났다. 이는 앞서서 얻어진 쌀분해 시료내에서 얻어진 카드뮴 검량선이 실제로는 이웃하는 환원전위에서 발생하는 피크값에 의해 카드뮴 외에 다른 인자들에 의한 간섭효과가 포함된 것으로 생각되었다. 이러한 문제점의 원인 중의 하나로서 농축 질산의 사용으로 인한 시료의 낮은 pH 값 (pH <<1)을 들 수 있다. 시료의 pH를 수산화나트륨을 이용하여 pH를 1로 조정 한 예비시험 결과로부터 카드뮴이 반응하는 환원전위에서 발생하는 과도한 전류값이 사라지고

Table 2 Comparison of spiked and found concentrations for five validation samples (0.1 M HNO₃ solution)

	ppb Spiked concentration	ppb Found concentration	% Error*
Cd	12.5	13.3±5.3	6.0±42.4
	25	26.2±8.0	4.8±32.2
	37.5	31.1±10.4	-17.1±27.6
	50	39.7±15.1	-25.0±17.0
	100	111.2±19.8	11.2±19.8
	Pb	12.5	16.2±2.7
25		28.3±5.4	13.2±21.6
37.5		45.7±5.8	21.8±15.4
50		63.1±6.9	12.9±15.0
100		89.2±6.9	10.8±6.9

*Error : (Found-spiked value)/spiked value×100

Table 3 Comparison of spiked and found concentrations of cadmium and lead ions for six rice samples

	ppb Spiked concentration	ppb Found concentration	% Error*
Cd	12.5	OE**	OE*
	20	OE	OE
	25	OE	OE
	27.5	OE	OE
	45	OE	OE
	50	OE	OE
Pb	12.5	15.0±3.1	19.9±24.6
	20	19.0±0.5	5.1±2.7
	25	29.0±4.5	16.0±17.8
	27.5	29.8±6.0	8.2±21.7
	45	41.4±2.4	-8.0±5.4
	50	45.9±5.4	-8.2±10.8

*Error : (Found-spiked value)/spiked value ×100

**OE : Overly Estimated with high variations

안정된 신호가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 추후 연구에서 이러한 문제를 개선하는 것이 요구되었다.

4. 요약 및 결론

농산물에 함유된 유해 중금속을 현장에서 신속하게 측정할 수 있다면 오염된 농산물의 유통을 사전에 차단할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 선행 연구결과에서 선발된 비스무스 전극이 표준 쌀분말 내에 함유된 카드뮴과 납에 대해 정량적으로 동시 측정할 수 있는 지를 실험적으로 구명하고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 쌀을 산으로 분해한 시료의 경우 직접 전극을 담그고 표준침가법으로 카드뮴과 납의 농도를 증가시켰을 때 카드뮴은 27 ppb이하의 저농도 대역에서는 피크값이 존재하지 않았으나 쌀 분해시료와 질산 전해질 용액을 각각 1:1의 비율로 배합하였을 때 납은 물론 카드뮴 모두 저농도에서 피크값을 나타내어 동시 정량분석이 가능한 검량선을 얻을 수 있었다.
- (2) 표준용액에 임의로 조성한 12.5~100 ppb의 카드뮴과 납에 대해 비스무스 코팅전극은 평균 측정오차율 6~30%를 나타내면서 농도변화에 일치하는 예측성능을 보였다. 실제 쌀분말 시료적용시험에서는 12.5~50 ppb 대역의 납에 대해서는 만족스러운 예측성능을 보인 반면 카드뮴은 200% 이상의 매우 높은 오차율을 보이면서 신뢰할 수 없는 예측값이 얻어졌다. 이러한 원인은 쌀 산분해용액의 낮은 pH 문제로 추후 연구에서 개선이 필요한 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. Cooper, J., J. A. Bolbot, S. Saini and S. J. Setford. 2007. Electrochemical method for the rapid on site screening of cadmium and lead in soil and water samples. *Water Air Pollution* 179:183-195.
2. Hanrahan, G., D. G. Patil and J. Wang. 2004. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. *Journal of Environmental Monitoring* 6(8): 657-664.
3. Harris, D. C. 2007. *Quantitative Chemical Analysis*. 7th ed. pp. 89-90. W. H. Freeman and Company, NY, USA.
4. Jung, M. C. 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry* 16(11-12):1369-1375.
5. Kachoosangi, R. T., C. E. Banks, X. Ji and R. G. Compton. 2007. Electroanalytical determination of cadmium (II) and lead (II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. *Analytical Sciences* 23:283-289.
6. Kim, H. J., K. Y. Kim, C. Y. Moh and H. K. Cho. 2008. Study on electrode selection for electrochemical detection of cadmium and lead. *Journal of Biosystems Engineering* 33: 404-409. (In Korean)
7. Kurgöz, Ü. A., S. Marın, M. Pumer, A. Merkoçi and S. Alegret. 2005. Stripping voltammetry with bismuth modified graphite-epoxy composite electrodes. *Electroanalysis* 17(10): 881-886.
8. Park, S. W., M. Y. Yoon, J. K. Kim, B. J. Park, W. I. Kim, J. D. Shin, O. K. Kwon, and D. H. Chung. 2008. Rice safety and heavy metal contents in the soil on "Top-Rice" cultivation area. *Journal of Food Hygiene and Safety* 23(3):239-247.
9. Wang, J., J. Lu, S. B. Hocevar and P. A. M. Farias. 2000. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry* 72:3218-3222.