

수소화물 발생-유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법을 이용한 죽염중의 비소 종분리 분석

유병규[†] · 유무상 · 선일식 · 조기성
한국화학융합시험연구원 화학환경본부

Arsenic Speciation Analysis in Bamboo Salts by Hydride Generation-ICP-AES

Byung Kyu Yu[†], Mu Sang Lyu, Yle Shik Sun, and Ki Sung Cho

Chemical Environmental Head Quarter, Korea Testing & Research Institute (KTR), Seoul 150-038, Korea

Abstract

As(III) and As(V) were analyzed in bamboo salts by hydride generation ICP-AES. In order to quantify the total amount of As in bamboo salts, AsH₃ was produced by reacting with 6 mol/L hydrochloric acid and NaBH₄, which was then analyzed by hydride generation ICP-AES. As(V) was quantified simultaneously after selectively quantifying As(III). As(III) was quantified by determining the total amount of As and then correcting for the amount of As(III). To improve the reliability of the analysis we repeated the experiment several times to check the detection limit, quantification limit, and measurements of our testing methods. According to the result of our quantification analysis of As existing in bamboo salt, the range of total As content was 0.05 mg/kg~0.2 mg/kg and As(V) was over 90% of the total As.

Key words: ICP, hydride generation, bamboo salt, arsenic speciation

서 론

천일염 등의 식용 소금을 이용하여 만들어지는 죽염은 여러 가지 같은 방법으로 제조되고 있는데 대표적인 방법으로 서 한쪽이 막힌 상태로 자른 대나무 통 안에 천일염을 다져 넣고 그 입구를 황토반죽으로 봉한 다음 아홉 번을 구워내는데, 매번 구울 때마다 구워진 소금덩어리만 골라서 절구에 찧어 다시 다져 넣고 굽기를 여덟 번 반복한 다음 마지막 아홉 번째에는 고열처리용 전기로에 넣고 온도를 높여 용융한 것을 죽염으로 시판하고 있다(1,2). 염 중에는 천일염에서 유래하는 미네랄 성분과 대나무 및 황토 등을 이용하여 죽염을 만드는 과정에서 유입되는 미네랄이 다량 포함되어 있다. 이러한 무기 성분 중 비소는 일부 천일염 및 가공 소금에도 미량이 포함되어 있는데, 자연계에 미량으로 널리 존재하고, 고농도에서는 독성이 강해 유해 원소이지만 인체 필수 원소이기도 하며, 혈액형성제, 뼈 성장제, 피부병 치료제 및 가축의 성장 촉진제와 같은 유용한 의약품으로도 사용된다. 또한 농업에서 과일 재배시의 농약(살충제)으로도 많이 사용되어 왔으며 목재나 솜의 보존제로 사용되고 있다(3).

한편 비상(砒霜)은 삼산화비소(As₂O₃)를 일컫는 말로 비석에서 나온 광물질을 가열·승화시켜 얻는 결정체로서 고온에서 건조하면 높은 순도의 냄새 없는 백색 분말을 얻을 수

있다. 소금의 간수 속에는 비상을 이룰 수 있는 성분을 핵비소라고 불리기도 하는데 일부 죽염제품에서는 이 핵비소가 체내에서 암 등을 유발하는 독성을 소멸할 수 있다고 하기도 하나, 양을 지나치게 섭취하면 독성물질이며 약리작용을 목적으로 적당량을 섭취하기도 한다.

최근 식품 중에 포함되어 있는 유해 중금속이 사회적으로 문제가 되고 있는데 그 대표적인 예가 수은과 납, 카드뮴 및 비소이다. 이들의 인체 유해성에 대해서는 기존의 보고 등에서 많이 알려져 있고 분석방법에 대해서도 많이 수행되어 일반적인 분석방법으로 확립되어 있다. 그러나 비소 화합물 중에서 인체에 유해하다고 알려진 As(III)와 As(V)와 같은 무기비소 화합물, MMA(monomethylarsonic acid)나 DMA(dimethylarsenic acid)와 같은 유기비소 화합물이 식품 중에 얼마나 함유하고 있는가에 대한 분석 방법 등에 대한 연구결과는 있으나, 죽염 속에 존재하는 비소에 관한 연구는 보고된바 없다(4-11).

본 연구에서는 수소화물 발생-유도결합 플라즈마 원자방출분광기(hydride generation-ICP-AES)를 이용한 죽염 시료 중에 As(III)와 As(V)를 분석하였다.

As(V)를 As(III)로 환원시키기 위한 환원제로서 KI를 사용하여 예비 환원 후 hydride generation 방법으로 비소를 AsH₃로 변환시킨 후 ICP-AES를 이용하여 전체 비소를 분

[†]Corresponding author. E-mail: ybkyu@ktr.or.kr
Phone: 82-31-999-3123, Fax: 82-31-999-3001

Table 1. Instrumental operating conditions for the HG-ICP-AES

Description	Conditions
R.F. generator	40.68 MHz
R.F. power	1,000 W
Coolant gas flow rate	12 L/min
Auxiliary gas flow rate	1.0 L/min
Nebulizer gas flow rate	1.4 L/min
Sample uptake flow	1.00 mg/min
Nebulizer	Concentric type
Spray chamber	Cyclonic type
Torch	Demountable
Plasma viewing	Radial type
Wavelength	189.042 nm

석하였고, As(III)와 As(V)를 동시 정량하기 위해서는 6 mol/L 염산 대신 citrate/citric acid 완충 용액을 이용하여 As(III)를 선택적으로 분리 정량한 후 전체 비소의 양에서 As(III)의 양을 보정하여 As(V)를 동시 정량하였다.

재료 및 방법

기기

비소분석을 위해 ICP-AES(ULTIMA2, HORIBA Jobin Yvon, Longjumeau, France)를 사용하였으며, 측정조건은 Table 1에 나타내었다. 수소화물을 발생시키기 위한 장치로서는 Fig. 1과 같이 Three channel peristaltic pump에 3개의 관을 사용하여 6 mol/L 염산과 시료를 Y자 연결 부분을 달아 서로 혼합되게 하여 1.5% NaBH₄가 도달되어 있는 챔버의 컵 속으로 주입시켜 수소화물이 생성된 후 플라즈마에 도입되도록 하였다. 시료를 전처리하기 위하여 실험은 class 1 000의 clean room에서 실시하였으며, fume hood 안에서 테프론 코팅된 흑연블럭 장치(DigiPREP MD, SCP science, Quebec, Canada)를 사용하여 분해하였다.

시약 및 시료

시약은 모두 분석급(AR급) 이상을 사용하였으며 사용한 물은 증류한 후 이온수지를 통과시켜 정제한 것을 사용하였다. 무기비소 분석을 위해 사용한 As(III) 화합물은 NaAsO₂

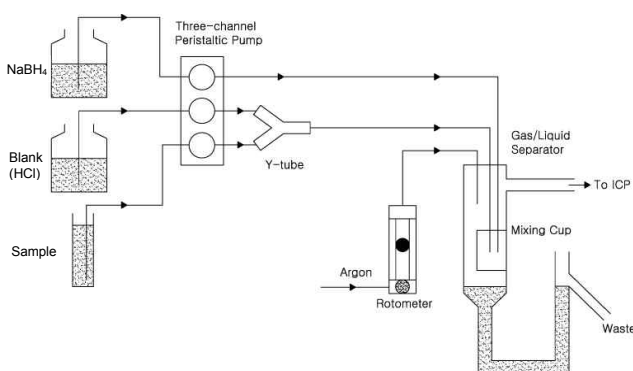


Fig. 1. Schematic diagram of hydride generator system.

(Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)이었으며, As(V) 화합물은 Na₂HAsO₄·7H₂O(Sigma Aldrich Co.)로 일정량을 취해 물로 녹인 후 1000 mg/L의 stock solution을 조제하여 사용하였다.

예비 환원을 위한 시약으로서 KI(Kanto Co., Tokyo, Japan), 환원제인 NaBH₄(Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan), 그리고 As(III)의 분리 정량을 위해 사용된 citric acid(Junsei Chemical Co.), trisodium citrate(Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 또한 전처리에 사용한 HCl, HNO₃, HF와 H₂SO₄는 반도체 가공용 시약 생산업체인 동우화인켐(주)(익산, Korea)의 EP-S급 시약이다. 시료는 1회, 3회, 6회, 9회까지 구워진 I사와 A, B, C사의 죽염시료 및 9회 죽염제품과 죽염 제조에 사용되는 천일염, 대나무 및 황토를 분석하였다. 무기비소의 중분리 분석의 확인을 위해 인증표준물질 7405-a, seaweed(NMIJ, Tsukuba, Japan)를 표준시료로 사용하였으며, 바탕값 및 매질첨가용 시료로서 NaCl(Wako Co., Osaka, Japan) 표준시료를 사용하였다.

총 무기비소 분석을 위한 시료의 전처리

분석에 사용되는 polypropylene tube, 테프론 비커와 모든 유리제품들은 1 mol/L 염산이 담겨있는 HDPE 통에 48시간 동안 담가놓은 후 class 1 000의 clean room 안에서 증류수로 씻고 clean bench 안에서 건조시켜 사용할 때까지 이중 PE 지퍼 백에 담아 사용하였다.

천일염과 죽염의 총비소를 분석하기 위해 마개가 있는 50 mL polypropylene tube에 시료 5 g을 넣고 1 mol/L 염산 50 mL를 가해 마개를 닫고 테프론 코팅된 흑연블럭의 holder에 넣어 16시간 동안 80°C로 가열분해하였다.

대나무를 분석하기 위해서 시료 50 g에 자제도가니에 담아 전기로에서 500°C까지 온도를 서서히 올려 회화시킨 후 냉각시켰으며, HNO₃ 10 mL와 H₂SO₄ 5 mL를 첨가하였고 clean bench 안의 가열판으로 가열분해하여 분해가 완료되면 가열판의 온도를 올려 액량이 2 mL 정도 될 때까지 백연을 발생한 후 물을 첨가하여 흔들어 섞은 다음 5B 거름종이로 거른 후 다시 물을 첨가하여 50 mL까지 희석시킨 것을 분석 시료로 하였다.

황토 시료에 대해서는 100 mL 테프론 비커에 시료 5 g을 샘플링 하여 HNO₃ 10 mL, HF 5 mL 그리고 H₂SO₄ 2 mL 가하고, clean bench 안의 가열판으로 가열분해하고 증발건고 시킨다. 증발 건고된 테프론 비커에 소량의 질산과 물을 가해 조용히 끓이고, 50 mL 부피 플라스크에 거름종이 5B로 걸러서 물을 가해 눈금까지 채운 것을 분석시료로 하였다.

예비환원과 수소화물 발생

As(III)와 As(V)를 정량하기에 앞서 As(V)를 As(III)로의 예비환원을 위하여 5% KI-5% ascorbic acid 2 mL를 전처리한 시료에 넣고 방치한 후 수소화물발생장치를 이용하여 1.5% NaBH₄와 6 mol/L 염산과 반응하여 생성된 AsH₃를

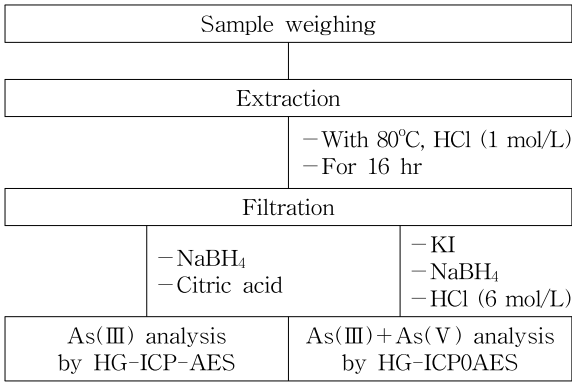


Fig. 2. Pre-treatment for As speciation by HG-ICP-AES.

ICP-AES로 분석하여 총 무기비소의 함량을 구하고, As(III)의 분석을 위해 6 mol/L 염산 대신 10% citric acid 50 mL, 1 mol/L trisodium citrate 200 mL를 혼합하여 pH 5~6의 citrate/citric acid 완충용액으로 As(III)를 정량한 후 총 무기비소의 함량에서 As(III)의 함량을 빼어 As(V)의 양을 결정하였다. 0.1 mol/L NaOH에 녹인 1.5% NaBH₄용액은 분석하기 직전에 만들어 0.45 μm의 여과막을 통과시켜 거른 후 사용하였다(Fig. 2).

정도관리(quality control) 절차

수소화물발생-ICP를 이용한 죽염중의 비소 중분리 분석 방법에 대한 정밀 · 정확도를 관리하고 보증하여 시험결과의 정확한 해석을 수행하기 위한 절차를 Table 2에 나타내었다. 정도관리 요소로는 검정곡선의 작성과 검증, 방법검출한계 및 정량의 최소수준 농도산출에 따른 초기능력검증, 매질 첨가시료와 정도관리시료에 대한 회수율 측정을 실시하였다.

결과 및 고찰

As(III)와 As(V)의 신호세기에 대한 citric acid와 HCl 농도의 영향

수소화물발생-ICP를 이용한 As(III)와 As(V)의 신호세기에 대한 citric acid와 HCl 농도의 영향을 알아보기 위하여 citric acid와 HCl 농도를 변화시키면서 응답신호의 세기를

Table 2. Quality control procedure

Division	
Calibration and standardization	mean calibration factor (CF _m) calibration verification
Initial demonstration of laboratory capability	method detection limit (MDL) minimum level (ML) initial precision and recovery (IPR) quality control sample (QCS)
Analysis of blanks	method blanks
Method accuracy	matrix spike (MS) matrix spike duplicate (MSD)
Ongoing precision and recovery	ongoing precision and recovery (OPR)

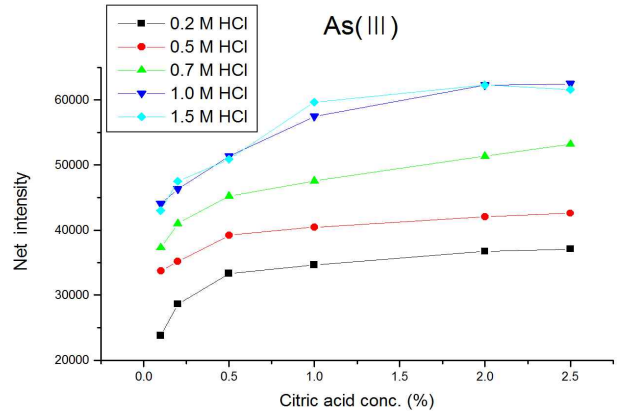


Fig. 3. Effect of citric acid and HCl concentration on intensity of 0.01 mg/L As(III).

측정하였다. 사용된 NaBH₄의 농도는 1.5%이다. 이때 사용된 As(III)의 농도는 0.01 mg/L이며, HCl 농도는 0.2 mol/L, 0.5 mol/L, 0.7 mol/L, 1.0 mol/L 그리고 1.5 mol/L이며, 각각의 농도에서 citric acid 농도를 0.10%에서 2.5%까지 변화시키면서 각각에 대한 As(III)의 신호세기를 세 번씩 측정하여 평균값을 구하였다(Fig. 3). 일반적으로 citric acid와 HCl 농도를 증가시켰을 때 As(III)의 신호세기는 증가하는 경향을 보였으며, 최고의 신호세기는 HCl 농도 1.0 mol/L에서 그리고 citric acid의 농도 2.0%를 사용하였을 때 얻어졌다. 또한 As(V)의 신호세기에 대한 citric acid와 HCl 농도의 영향을 조사하였다. 사용된 As(V)의 농도는 0.01 mg/L이며 이때 사용된 HCl 농도와 citric acid 농도는 As(III)의 신호세기의 영향을 조사했을 때와 같았다(Fig. 4).

As(V)의 신호세기는 citric acid와 HCl 농도를 증가시켰을 때 심한 변화가 나타나지 않았으며, HCl 농도 1.5 mol/L에서 그리고 citric acid의 농도 2.5%를 사용하였을 때 약간 증가하는 경향을 보였다. 수소화물발생-ICP를 이용한 As(III), As(V)의 화학종분리에 대하여 1.5% NaBH₄의 농도에서 HCl 농도 1.0 mol/L, citric acid의 농도 2.0%를 사용하였을 때 As(III)만을 선택 분리할 수 있다.

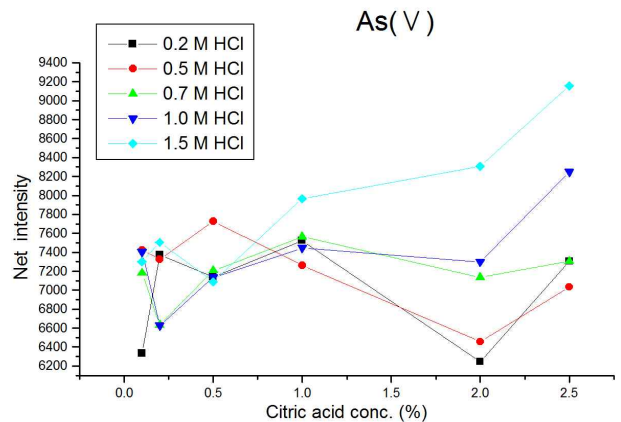


Fig. 4. Effect of citric acid and HCl concentration on intensity of 0.01 mg/L As(V).

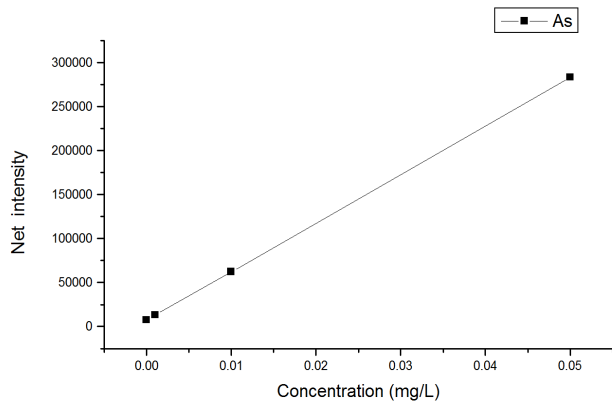


Fig. 5. Calibration curve for total inorganic arsenic by HG-ICP-AES.

검정곡선과 감응계수

수소화물발생-ICP로 무기비소를 분석하기 위해서 사용한 검정곡선은 바탕시료와 표준물질 3개 단계별 농도로 작성하였으며 그중 하나는 정량의 최소수준(ML, minimum level)의 농도를 포함하였고, Fig. 5와 같으며 감응계수(CF, calibration factor)는 검정곡선 작성용 표준용액의 농도(C)에 대한 반응값(R, response)으로 다음과 같이 구하였으며, 상대표준편차는 1.6%로 나타났다(Table 3).

$$CF = \frac{R_X}{C_X}$$

CF: calibration factor

R_X : height of the signal for As

C_X : concentration of As standard injected

초기능력검증

방법검출한계(MDL, method detection limit)는 바탕값 시료 약 5 g에 기기측정치가 1.0 µg/L의 농도가 되도록 표준용액을 첨가한 7개의 matrix spike sample를 준비하여 분석방법에 따라 반복하여 측정하고 반복측정 사이의 표준편차와 98% 신뢰도에서의 자유도 n-1의 t-분포값을 곱하여 구하였으며, 정량의 최소수준(ML)은 표준편차에 10배한 값을 산출하였다(Table 4). 수소화물발생-ICP를 이용하여 죽염 중에 포함된 As(III)와 As(V)의 분석을 위한 MDL은 0.003 mg/kg, ML은 0.01 mg/kg이었다.

초기능력검증(IPR, initial precision and recovery)은 방법

Table 3. Calibration factor for total inorganic arsenic by HG-ICP-AES

As standard (mg/L)	Net intensity	Mean calibration factor (CF_m)
0	7,432	
0.001	13,073	5,641
0.01	62,095	5,466
0.05	283,173	5,515
SD		90.2
RSD (%)		1.6

Table 4. Method detection limit and minimum level of As by HG-ICP-AES

Matrix spike sample	Net intensity	Concentration (µg/L)
1	12,211	0.89
2	12,637	0.97
3	13,144	1.07
4	13,405	1.12
5	12,084	0.87
6	12,462	0.94
7	13,104	1.06
Standard deviation		0.095
Detection limit		0.30
Method detection limit ¹⁾		0.003 mg/kg
Minimum level ¹⁾		0.01 mg/kg

¹⁾Detection limit: dilution factor (10).

검출한계, 표준물질의 직선성 등으로 유효성이 입증되었으며, 바탕값 시료에 비소화합물의 표준용액을 첨가하여 평균 회수율과 변동계수를 구한 결과를 Table 5에 나타내었다.

매질첨가시료

시료의 매질간섭을 확인하기 위해 분석시료보다 10% 정도 많게 채취한 시료 1에 비소화합물을 첨가한 매질첨가시료(MS, matrix spike)와 매질첨가 이중시료(MSD, matrix spike duplicate)의 평균회수율과 상대편차백분율(RPD, relative percent difference)을 다음과 같이 구하며 Table 6에 나타내었다.

$$RPD = 100 \times \frac{|D_1 - D_2|}{\frac{1}{2}(D_1 + D_2)}$$

RPD: relative percent difference

D_1 : concentration of analyte in the MS sample

D_2 : concentration of analyte in the MSD sample

정도관리시료

정도관리시료(QCS, quality control sample)로 NMIJ의 CRM 7405-a, seaweed를 0.2 g 취해 확립된 분석방법에 따라 총 무기비소를 분리하고 비소화합물을 분석한 결과, As(V)의 함량이 9.6±0.6 mg/kg으로 95.0%의 평균회수율을 나타내었다(Table 7).

유효화 통계

정도관리시료로 분석한 결과값과 반복성에 의한 측정불확도를 산출하여 인증표준물질의 인증값과 불확도를 비교

Table 5. Initial precision and recovery with HG-ICP-AES

Metal ions	Amount added ¹⁾ (µg)	Average found (mg/kg)	Recovery ²⁾ (%)	C.V. ³⁾ (%)
As(III)	1	0.18	92	3.8
As(V)	1	0.21	104	2.7

¹⁾Amount of standard solution spiked in sample: 1 µg (1 mg/L × 1 mL).

²⁾Mean values obtained from five measurements.

³⁾Coefficient of variation: (standard deviation/ mean)×100 (n=5).

Table 6. Relative percent difference in MS/MSD with HG-ICP-AES

Metal ions	Sample 1 (mg/kg)	Amount added ¹⁾ (μg)	MS (mg/kg)	MSD (mg/kg)	Average recovery (%)	RPD (%)
As(III)	0.02	1	0.19	0.17	82	11
As(V)	0.16	1	0.37	0.40	107	8

¹⁾Amount of standard solution spiked in sample: 1 μg (1 mg/L * 1 mL).

Table 7. Recovery in quality control sample with HG-ICP-AES

Metal ions	Certified value (mg/kg)	Measured value ¹⁾ (mg/kg)	Average recovery (R) (%)	SR ²⁾ of the recovery (%)	Recovery interval ³⁾ (%)
As(V)	10.1±0.5	9.6±0.6	95.0	6.2	82~107

¹⁾n=7. ²⁾SR=standard deviation of the recovery. ³⁾Recovery interval=R-2SR to R+2SR.

통계 처리함으로써 분석방법에 대한 유의성이 없음을 확인하였다(Table 8).

$$u_{mon} = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mess}^2}$$

$$|x_{CRM} - x_{mess}| \leq k \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mess}^2}$$

x_{CRM} : 인증표준물질의 특성값

x_{mess} : 측정에 의한 관측값

u_{CRM} : 인증표준물질의 합성 표준 불확도

u_{mess} : 측정의 불확도

k: 95%의 신뢰수준에 해당하는 포함인자

$$\text{반복 측정에 의한 불확도}(u_{mess}) = \frac{0.6}{\sqrt{7}} = 0.23$$

$$\text{인증표준물질의 불확도}(u_{CRM}) = \frac{0.5}{2} = 0.25$$

측정 불확도

측정 절차로는 작업용 표준용액제조, 시료 전처리, 검정곡선 작성, 시료 농도측정 등의 절차에 따라 측정이 이루어졌으며, 각 단계별로 불확도 요인을 Fig. 6에 나타내었다. 측정 중의 비소의 함유량(C_{As})은 다음에 따라 계산하였다.

$$C_{As} = \frac{C_{xo} \times V \times F}{W}$$

W: 시료량(g)

C_{xo} : ICP 측정에 의한 비소의 농도(mg/L)

V: 최종적으로 뭉혀진 시료용액의 부피(mL)

F: 희석 배수

여기서 W에 대한 불확도는 저울의 교정성적서와 저울의 안정성으로부터 산출하여 합성표준 불확도를 구하였으며

Table 8. Assessment of bias using CRM with HG-ICP-AES

NMIJ의 CRM 7405-a, seaweed As(V) (mg/kg) 10.1±0.5 (k=2)	
u_{mess}	0.23
u_{CRM}	0.25
u_{mon}	0.34
k	2
Decision	0.5 ≤ 0.68
No evidence of significant bias	

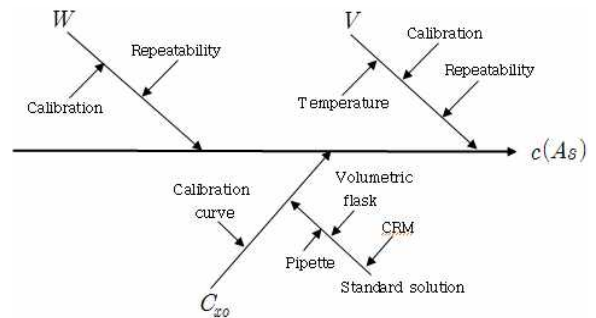


Fig. 6. Uncertainty sources in arsenic determination.

교정성적서의 불확도는 B형 불확도로 포함인자로 나누었으므로 정하고, 안정성에 대한 불확도는 표준분동을 사용하여 10회 반복측정에 의한 불확도를 산출하였다.

V에 대한 불확도는 부피 플라스크의 교정성적서, 온도변화에 의한 부피팽창계수의 불확도, 눈금표선 맞추기에 따른 반복측정에 의한 불확도를 구하여 합성표준불확도를 산출하였으며, C_{xo} 불확도는 표준용액 제조에 의한 불확도와 검정곡선의 불확도로부터 구하였고 표준용액 제조에 대한 불확도는 표준물질, 피펫, 부피 플라스크의 불확도를 구하여 합성표준불확도를 산출하였다.

이로부터 나타난 ICP측정에 의한 비소의 검정곡선식은 다음과 같다.

$$A_i = C_i \times B_1 + B_0$$

A_i : i번째 표준용액을 분석한 측정세기(cont.)

C_i : i번째 표준용액의 분석 농도(mg/L)

B_1 : 검정곡선의 기울기(count/(mg/L))

B_0 : 검정곡선의 절편(count)

작성된 검정곡선의 기울기(B_1)는 5,583,111(count/(mg/L))이고, y축 절편(B_0)은 7,241(count)로 계산되었다. 검정곡선에 대한 불확도(u_{cal})는 다음 식으로부터 구하였다.

$$u_{(cal)} = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_{xo} - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}$$

S: 오차의 표준편차

P: 시료용액의 측정횟수

Table 9. Summary of values, uncertainties and degrees of freedom associated for As measured by HG-ICP-AES

Quantity	Value	Standard uncertainty	Relative Standard uncertainty	Degrees of freedom
<i>W</i>	5.0026	0.0002	0.00004	208
<i>V</i>	50.04	0.0359	0.00072	285
<i>C₂₀</i>	0.014	0.0015	0.10714	64

n: 표준용액을 반복 측정된 전체 측정횟수

\bar{C} : 표준용액들의 평균농도

$$u_{cal.} = \frac{9\ 993}{5\ 583\ 111} \times \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12} + \frac{(0.014 - 0.02)^2}{0.005\ 012}}$$

$$= 0.001\ 156\ \text{mg/L}$$

HG-ICP를 이용한 죽염 중의 비소분석 방법에 따른 불확도 요인들의 상대표준불확도는 Table 9와 같다.

$$u_{C_{As}} = \sqrt{0.00004^2 + 0.00072^2 + 0.10714^2} \times 0.14 = 0.015\ \text{mg/kg}$$

$$v_{C_{As}} = \infty$$

95% 신뢰구간에서 유효자유도($v_{C_{As}}$)가 ∞ 이면 t-분포표에서 *k*는 1.96이므로 확장불확도(*U*)는 $1.96 \times 0.015 = 0.029\ \text{mg/kg}$ 이다.

따라서 HG-ICP를 이용한 죽염 중의 As의 측정 결과와 불확도는 $0.14\ \text{mg/kg} \pm 0.03\ \text{mg/kg}$ (95% 신뢰수준, *k*=1.96)으로 나타났다.

죽염시료 중의 비소 중분리 분석

죽염의 제조에 사용되는 원료천일염과 1회, 3회, 6회, 9회까지 가공 처리된 죽염과 자색빛을 띠는 자죽염을 I사로부터 제공받아 비소 중분리 분석을 위한 시료로 사용하였으며, A사의 분말형태와 알갱이형태, B사, C사의 분말형태의 죽염에 대해서도 분석을 실시하였다.

죽염의 제조에 매회 사용되는 대나무의 총 무기비소 함량은 $0.003\ \text{mg/kg}$ 으로 극히 미량 검출되었으며, 황토는 $1.23\ \text{mg/kg}$ 으로 매우 높은 함량을 나타내었다. 또한 전반적으로 원료 천일염으로부터 9회 죽염까지 제조공정이 늘수록 총 무기비소의 함량도 $0.03\ \text{mg/kg}$ 에서 $0.10\ \text{mg/kg}$ 으로 늘어났으며, 죽염의 형태와 상관없이 총 무기비소의 함량은 $0.05\ \text{mg/kg}$ 에서 $0.21\ \text{mg/kg}$ 정도로 나타났다.

분석방법에 따른 여러 불확도 요인들의 표준불확도를 산출하여 죽염 중에 존재하는 As의 불확도를 구한 결과 As의 함량이 $0.14\ \text{mg/kg}$ 에 대하여 확장불확도가 $0.03\ \text{mg/kg}$ (95% 신뢰수준, *k*=1.96)으로 최종 결과값의 21%를 나타내었다. As(III)와 As(V)의 중분리 분석을 한 결과는 대부분 As(V)의 형태로 존재하는 것으로 나타났으며, 분말형태의 B사와 C사의 죽염은 As(III)의 함량이 각각 $0.02\ \text{mg/kg}$ 으로 총 무기비소 함량의 14.3%와 9.5%를 차지하였다(Table 10).

죽염 중의 비소를 분석할 때 일반적으로 감도가 가장 좋은 분석법으로 알려진 유도결합 플라즈마-질량분석법(ICP-

Table 10. Analytical results for As speciation in bamboo salt by HG-ICP-AES

Sample	Amount (mg/kg)		
	Total inorganic As	As(III)	As(V)
Bamboo	0.003	—	—
Red clay	1.23	—	—
Solar salt	0.03	<0.01	0.02~0.03
Precess 1st salt	0.03	<0.01	0.02~0.03
3th salt	0.05	<0.01	0.04~0.05
6th salt	0.07	<0.01	0.06~0.07
9th salt	0.10	<0.01	0.09~0.10
Violet	0.05	<0.01	0.04~0.05
Product Powder A	0.09	<0.01	0.08~0.09
(bamboo Powder B	0.14	0.02	0.12
salt) Powder C	0.21	0.02	0.19
Granule	0.07	<0.01	0.06~0.07

MS)은 ArCl^+ (*m/z*=75)과 같이 다원자 이온에 의한 스펙트럼 방해영향 및 Na와 같이 이온화 에너지가 낮은 공존금속이온에 의한 비스펙트럼 방해영향을 받게 된다. 이러한 방해영향을 제거하기 위한 방법들이 여러 제시되었지만 죽염 중의 존재하는 비소를 분석하기에는 한계가 있고, 비소의 중분리를 위해 HPLC를 coupling하면 시료의 주입량이 소량으로 제한되므로 비소의 검출한계가 높아져 비소의 형태를 확인할 수가 없다.

이 연구에서는 수소화물발생-ICP-AES를 이용하여 죽염 중에 존재하는 무기비소의 중분리를 실시한 결과 방법검출한계는 $0.003\ \text{mg/kg}$, 정량한계는 $0.01\ \text{mg/kg}$ 으로 식품위생법의 천일염, 재제소금, 태움·용융소금, 정제소금, 가공소금 및 기타소금 등의 식염에서 적용하는 허용한계치인 $0.5\ \text{mg/kg}$ 을 확인하기 위한 분석방법을 만족하는 것으로 나타났다.

요 약

이 연구에서는 비소의 중분리 분석을 위하여 수소화물발생-ICP-AES를 이용하여 무기비소의 As(III)와 As(V)의 신호세기에 대한 citric acid와 HCl 농도의 영향을 조사하였다. 1.5% NaBH_4 의 농도에서 HCl 농도 $1.0\ \text{mol/L}$, citric acid의 농도 2.0%를 사용하였을 때 As(III)만을 선택 분리할 수 있었고, 정도관리 절차에 따라 분석방법을 수행했을 때 방법검출한계는 $0.003\ \text{mg/kg}$, 정량한계는 $0.01\ \text{mg/kg}$ 으로 산출되었으며, 시료의 매질간섭을 확인하기 위한 매질첨가시료 분석과 정도관리시료 분석의 회수율은 80%~110%, 표준편차는 6.2%로 정밀도와 정확도에서도 만족할 만한 수준을 나타내었다. 이에 따라 정도관리시료로 분석한 결과값과 반복성에 의한 측정불확도를 산출하여 인증표준물질의 인증값과 불확도를 비교 통계 처리함으로써 분석방법에 대한 유의성이 없음을 확인하였다. 또한 이 연구에서 제안된 분석방법에 따라 죽염 중에 존재하는 총 무기비소 분석과 비소 중

분리 분석을 실시한 결과 총 무기비소의 함량은 0.05 mg/kg에서 0.21 mg/kg 정도로 나타났으며, 분석방법에 따른 여러 불확도 요인들의 표준불확도를 산출하여 죽염 중에 존재하는 As의 불확도를 구한 결과, As의 함량이 0.14 mg/kg에 대하여 확장불확도가 0.03 mg/kg(95% 신뢰수준, $k=1.96$)으로 최종 결과값의 21%를 나타내었다. 위의 결과로 보아 대부분 As(V)의 형태로 존재하며 일부 시료에 대해 As(III)의 함량이 각각 0.02 mg/kg으로 총 무기비소함량의 14.3%와 9.5%를 차지하는 것으로 나타났다.

문 헌

1. Kim SH, Kang SY, Jung KK, Kim TG, Han HM, Rhee HM, Moon AR. 1998. Characterization and anti-gastric ulcer activity of bamboo. *J Fd Hyg safety* 13: 252-257.
2. Kim JG, Seo KW, Lee BH, Park MK, Park CW, Shin DW, Hong CM, Han BS, Kim YJ, Cho DH. 2002. 3 months repeated dose toxicity studies of the bamboo salt in rats. *J Toxicol Pub Health* 18: 149-157.
3. Kim ST. 2002. Research of inorganic arsenic in food. National Institute of Toxicological Research Report. p 8-9.
4. Ryu KY, Shim SL, Hwang IM, Jung MS, Jun SN, Seo HY, Park JS, Kim HY, Om AS, Park KS, Kim KS. 2009. Arsenic speciation and risk assesment of hijiki by HPLC-ICP-MS. *Korean J Food Sci Technol* 41: 1-6.
5. Nam SH, Han SS. 2002. Effect of NaBH₄ and HCl on signal intensity of As, Se, Ge with on-line hydride generation system and E-O-V ICP-AES. *Anal Sci Technol* 15: 439-444.
6. Lee JW, Lee US, Hong SC, Jang BK. 2009. A study on the optimal analytical method for the determination of urinary arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *J Env Hlth Sci* 35: 402-410.
7. Kim ST, Park KS. 2003. Study on the pretreatment of seafood for the determination of total arsenic using wet ashing method. *Anal Sci Technol* 16: 509-512.
8. Kim KS. 2007. Development of analysis method on arsenic chemicals in sea food. Korea Food & Drug Administration Research Paper.
9. Yoon CH, Park YC, Hong JK. 2003. A comparison of sonication and microwave assisted extraction method for speciation of arsenic in fish tissue, DORM-2. *Anal Sci Technol* 16: 134-142.
10. Lee KB, Park KS. 2004. Risk assessment of inorganic arsenic in food. Korea Food & Drug Administration Research Paper.
11. Kim DS. 2009. A study on the organic and inorganic arsenic in agricultural products. Korea Food & Drug Administration Research Paper.

(2011년 12월 26일 접수; 2012년 4월 20일 채택)