

관통형 속빈 음극관 글로우 방전 원자 방출 분광법을 이용한 농산물의 중금속 분석

강미라 · 이승철* · 이상천

경남대학교 화학과, *경남대학교 식품공학과

Detection of Heavy Metals in Agricultural Products with See-through Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectroscopy

Mi Ra Kang, Seung-Cheol Lee* and Sang Chun Lee

Department of Chemistry, Kyungnam University

*Department of Food Engineering, Kyungnam University

Abstract

The new plasma source known as "glow discharge" was applied for the trace analysis of food samples. Kiwi fruits and baby tomatos were chosen for this work. See-through hollow cathode glow discharge-atomic emission spectrometer (St-HCGD-AES) was developed for the trace analysis. Mercury and lead were the major interesting elements during this work. We were able to detect mercury as well as lead in imported kiwi fruits and unwashed domestic baby tomatos by using St-HCGD-AES. Particularly, mercury was detected in all samples. This work shows that St-HCGD-AES can be useful for the mercury and lead analysis of food samples without sample preparation procedure. Also, St-HCGD-AES will be a powerful technique for in-situ analysis due to its compactness compared to ICP-AES.

Key words: hollow cathode glow discharge, atomic emission spectrometry, mercury, lead, kiwi fruit, baby-tomato

서 론

중금속은 인체에 축적되어 여러 유해 현상을 나타내며, 때로는 심각한 사회문제를 유발하기도 한다. 일반인의 중금속 오염은 주로 식품을 통하여 이루어지며, 식품의 중금속을 분석하여 중금속 오염을 예방하는 것은 식품 위생의 중요한 한 부분을 차지한다(조성인 등, 1997). 따라서 식품의 원료, 가공, 유통과정에서 중금속을 현장에서 쉽게 측정할 수 있는 방법이 개발된다면 식품으로 기인되는 중금속 오염의 많은 부분을 방지할 수 있다.

식품의 중금속 분석을 위해서 시료는 주위로부터의 오염이나 손실이 없어야 하며, 이를 위하여 각 나라에서는 중금속 분석을 위한 공전을 발간하고 있다. 공인된 시료의 전처리와 검출법은 여기에 기인하며, 대부분의 시료 전처리는 무기불이나 유기불 분해로부터

시작해서 복잡한 과정을 거치거나 위험한 시약을 사용한다. 예를 들어 우리나라에서는 농산물의 납과 수은을 분석하기 위해서(한국식품공업협회, 1997) 우선 중금속류를 분리해 내는 것이 시료 전처리의 첫 단계인데, 중금속류는 물에 완전히 용해되는 성질의 원소가 아니므로 산 또는 알칼리 분해를 한다. 주로 쓰는 산류로는 염산, 질산, 플루오르화수소산, 황산, 과염소산, 인산, 과산화수소 등이며 이들 시약은 후드를 비롯해서 여러 주변기기를 부식시킬만큼 산화성이 강하며, 실험자는 계속 가까이에서 지켜야하므로 위험성이 있다. 또한 이러한 시료 전처리는 분해시간이 길며, 산이 증발되면서 불순물이 농축되고, 휘발성 원소들의 손실을 유발함은 물론, 용기 등의 표면 성분이 용출될 수 있어 시료가 쉽게 오염된다. 그러므로 무엇보다 적당한 실험 장치를 갖춘 실험실에서만 가능하므로 식품공전에서 제시한 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES)나 불꽃 원자 흡수 분광법으로 검출을 시도하고자 할 때는 시료 전처리만으로도 현장 분석이 불가능

한 실정이다. 현대와 같이 날로 극심해지는 환경 오염의 수치를 현장에서 검정할 수 있는 분석 기기가 요구되는 시점에서 장비의 부피나 경제성, 시료의 전처리 등을 충분히 고려해 보지 않을 수 없게 되었다. 이러한 이유로 인해 글로우 방전(glow discharge, GD)을 이용한 Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectroscopy (HCGD-AES) (Lee와 Edelson, 1992)라는 새로운 원자 방출 분광계가 휴대용 중금속 분석기로서의 가능성을 주목받았다.

이에 본 실험에서는 현장용 분석 기기로서 개발단계에 있는 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 원자 방출 분광 분석기(See-through Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectroscopy, St-HCGD-AES)를 이용하여 실제 시료인 참다래와 방울 토마토를 대상으로 유해 중금속을 검출하고자 한다. 원자 방출 분광법은 스펙트럼으로부터 원소의 존재를 정성적으로 확인하고 선의 세기로부터 함량을 정량 분석하는 방법으로 시료에 존재하는 원소를 극미량까지 신속하게 동시에 검출할 수 있다(Pavski와 Chakrabarti, 1995). 원자 방출을 일으키는 광원으로는 글로우 방전을 이용하여 abnormal 영역에서 수행하였다(Marcus, 1993; Serxner *et al.*, 1991). 이 영역에서는 방전 전류의 증가에 따라 방전 전압이 증가하고 전류 밀도 또한 증가하게 된다. 따라서 적은 에너지로도 원자 방출을 용이하게 관찰할 수 있음은 물론 방전 전류량을 조절함으로써 방전관내 플라즈마의 들뜸 온도 조절이 가능하다는 이점이 있다(김은수, 1995). 또한 구조적으로 볼 때 관통형으로 되어 있어, 방출과 흡수를 동시에 관찰할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 참다래와 방울 토마토에 함유된 납과 수은을 St-HCGD-AES를 사용하여 전처리 과정없이 분석을 수행하였으며, 현장 분석용 기기 개발에 대한 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

실험 기자재의 설치

본 실험의 전체적인 구상도는 Fig. 1에 도시되어 있으며 실험에 사용한 주요 기자재는 Table 1에 나타내었다. 흐름 기체로는 아르곤(유니온사, 99.999%)을 이용하였고, 광원은 GD cell로서 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 전극이 음극관을 감싸고 세라믹 소재인 Macor를 사용하여 양극과 절연시켜 각각에 ground와 고전압을 걸었다. 주사한 시료의 검출은 단색화 장치 Jobin-Yvon Spex 270 Monochromator로 들어간 빛이 PMT

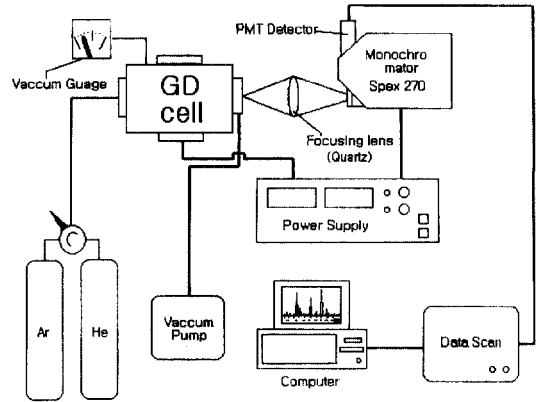


Fig. 1. Overall experimental setup of St-HCGD-AES.

Table 1. Experimental conditions of St-HCGD-AES

A. Emission Line Detection System	
Software	: Gem/3 Desktop Software
Monochromator	: Jobin-Yvon Spex
Detector	: 270 Monochromator Hamamatsu R636 PMT
B. Glow Discharge System	
Flow gas	: Ultra high purity Ar gas
Power supply	: KSC D.C. Power Supply
Vacuum Pump	: 0-200 mA, 2KV
Flow Meter	: Rotary Vane Vacuum Pump
Anode	: (MODEL WSUP 9030, 180 L/min)
Cathode	: KEY INSTRUMENTS Digital 50 cc/min Flow Meter Stainless steel Tantalum(Ta) tube Purity-99.9 % Inside Diameter - 4.4mm Length-35 mm
C. Pressure Measurement	
	: Granville-Philips 275 Mini-convectron model No. B7

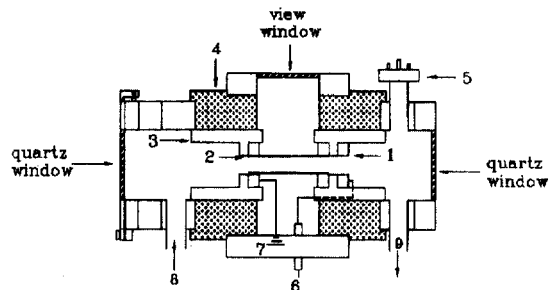


Fig. 2. Detailed inside structure of a glow discharge cell.
1. anode, 2. cathode, 3. macor, 4. chamber, 5. thermocouple vacuum gauge, 6. high current (+), 7. ground, 8. flow in, 9. to vacuum pump

(Hamamatsu R636)검출기에 도달하게 되고 검출된 신호의 자료가 Data scan을 거쳐 PC상에서 Gem/3 Desktop Software로 우리가 볼 수 있는 스펙트럼을 만들었다. GD 블록과 초점 렌즈 그리고 단색화 장치인 Spex 270과의 거리를 최적 조건에 맞추어 고정시켜주는 틀을 만들었고, 단색화 장치의 입구와 출구 슬릿은 0.05 nm로 관찰하였다. 실제로 새로 본 연구에서 제작한 GD 셀의 크기는 5 cm×5 cm×15 cm정도로 전체의 시스템도 대략 ICP-OES보다 10배 이상 작다고 볼 수 있다.

시료 및 실험 방법

시료는 1996년도 5월에 경남지역의 한 백화점에서 판매한 뉴질랜드산 수입 참다래와 경남 고성군에서 생산된 국산 참다래를 분쇄기로 분쇄하여 걸른 즙으로 하였다. 참다래는 껍질을 제거한 것과 제거하지 않은 것을 각각 분쇄기로 갈아 즙을 내었으며, 방울 토마토는 수세한 것과 수세하지 않은 것을 각각 분쇄기로 갈았다. 시료의 오염이나 손실을 최대한 줄이기 위해 낮은 온도에서 전처리 작업을 하였으며, 즙은 -4°C에서 냉장 보존하여 사용하였다. 최대한의 재현성있는 실험을 하기 위해 실험의 전 과정에서 전원의 전압과 전류를 고정시킴은 물론 흐름 기체의 주입과 내부 압력 조절기는 quick valve로만 개폐를 하였다. 납과 수은의 분석선을 확인하기 위하여 사용한 시약은 Aldrich사에서 시판하는 납 1,010 µg/mL와 수은 1,010 µg/mL의 Atomic Absorption Standard Solution(AASS)을 증류수로 희석하여 사용하였으며 이때 사용한 100 mL 용량 플라스크의 무게 오차 범위는 ±0.05이다. 희석한 액체 시료 속에는 산성을 함유하는 경우가 많으므로 시료를 떨어뜨린 탄탈륨 관의 부위는 산화가 일어나고 기억 피크(memory peak)를 제공할 가능성이 높아 대체 방안으로 탄탈륨 박을 말아서 주사되는 부위에 넣

었다. 주사한 시료는 25 µL씩 이었고, 앞서 주사한 시료의 농도 피크가 사라졌을 때를 확인한 뒤 주사하였다. 그리고 플라즈마를 일으키는 횟수와 관찰하는 시간이 길어질수록 탄탈륨 음극관과 GD 블록까지 가열되므로, 충분히 식힌 후 다음 시료를 주사하였다. 수은과 같이 휘발성이 있는 시료는 흐름 기체의 유속을 32 cc/min으로 하고 전류를 30 mA정도로 하여 플라즈마의 온도를 낮추어 실험할 수 있게 하였고, 납은 흐름 기체의 유속을 35 cc/min으로 하고 전류는 60 mA가 되게 하여 실험하였다. 관통형 속빈 음극관 글로우 원자 방출법으로 플라즈마를 관찰하기 위한 실험의 작업 조건, 그리고 단색화장치와 검출기의 작동 조건은 Table 2에 정리하였다.

결과 및 고찰

흐름 기체 아르곤의 바탕 선

흐름 기체로는 99.999%의 고순도 아르곤을 사용하였다. 실제 시료의 바탕선이 되는 흐름 기체 아르곤 플라즈마는 음극관의 부분압과 작동 전압과 전류의 세기에 따라 스펙트럼의 모양이 달라짐을 볼 수 있었는데, 이는 조건에 따라 아르곤 플라즈마의 들뜸 온도와 같은 물리적 성질이 변화를 일으키기 때문이다. 아르곤 플라즈마의 200~500 nm 영역은 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 아르곤 스펙트럼의 해석은 NTIS의 'Table of spectral-line intensities, part 1'(1975)과 이상천 등(1995)의 논문을 참고하였다. 보통 200~500 nm영역에서 고정적으로 분자 스펙트럼이 관찰되는데 이는 공기의 주 성분(약98%)인 질소 스펙트럼의 영향인 것으로 판명되며 가장 눈에 띄는 부분은 280 nm와 306~320 nm, 337 nm영역이다. 이러한 공기 또는 수분 스펙트럼은 아르곤 기체의 순수도를 측정하거나 방전관내 진공 상태를 확인함으로써 최대한 줄일 수 있었다. 지속적으로 글로우 방전을 일으킨 상태에서 아르곤 플라즈마를 관찰해 보면 공기 플라즈마가 서서히 사라짐을 볼 수 있다. 이는 방전관 내부에서 외부로부터 유입된 수분의 건조화와 함께, 순수한 아르곤 충전도가 더 높아졌기 때문으로 추정된다. 공기 피크가 없는 순수한 아르곤 플라즈마에서는 식품 속의 극미량 원소 분석이 용이하다.

납과 수은의 분석선

St-HCGD-AES를 이용한 금속의 검출에서 분석선은 NTIS (1975)의 원자표를 참고하여 주요한 분석선을 선택하고, Atomic Absorption Spectrometry (AAS)용

Table 2. Operating conditions of St-HCGD-AES for lead and mercury analysis

	Lead	Mercury
Flow gas	Argon	Argon
Voltage (Volt)	295	323
Crrunt (mA)	30	63
Gas flow rate (cc/min)	32	35
Local pressure (Torr)	2	1.8
PMT H.V.	700 V	700 V
Spectral Line(nm)	253.7	405.1
Scan Area(nm)	253.2~254.0	405.2~405.8
Slit Width		
Entrance Slit	0.05	0.05
(mm)		
Exit Slit	0.05	0.05

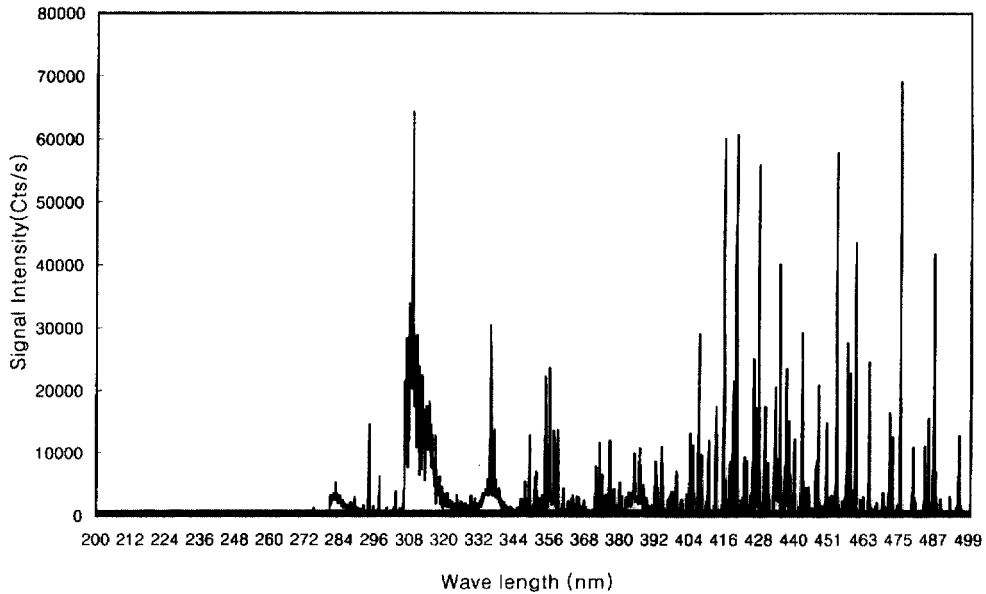


Fig. 3. Background emission spectrum of argon plasma with the presence of air.

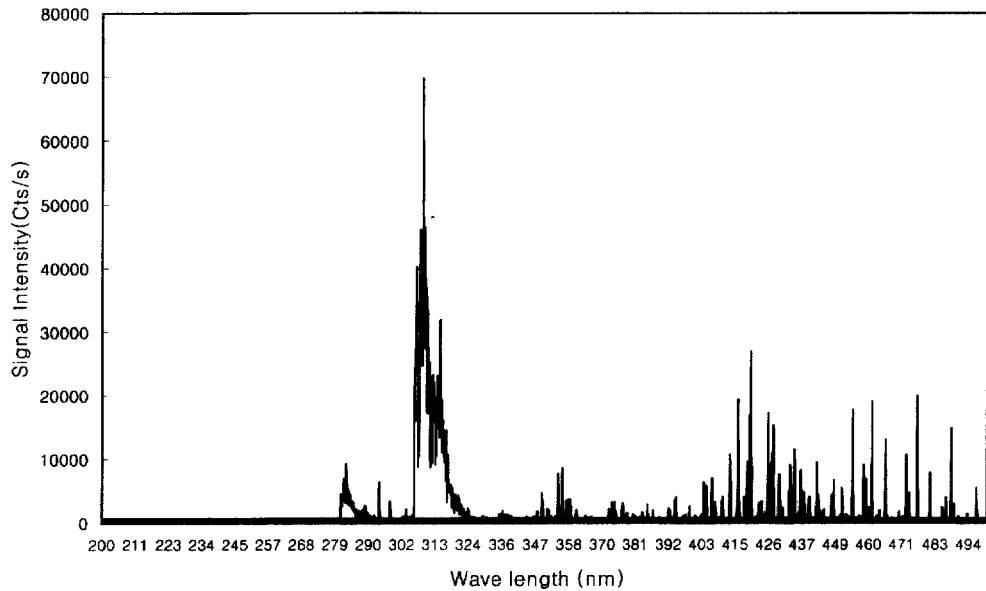


Fig. 4. Background emission spectrum of argon plasma without the presence of air.

속빈 음극등으로 먼저 분석선을 확인한 다음 각 시료의 표준 시료를 주사하여 속빈 음극관 글로우 방전 원자 방출 스펙트럼을 관찰, 확인하였다. 납의 경우, 280 nm와 368 nm에서도 납의 peak를 관찰할 수 있었으나 아르곤과 공기 스펙트라의 영향을 많이 받아 미량 원소 분석에 부적합하였고, 주요한 분석선으로는 405.8 nm를 선택하여 미량의 납을 관찰하였다. 수온은 25.3.

7 nm에서 가장 좋은 신호의 세기를 보여주었다. 분석선을 관찰하기 위해 살펴본 구간은 0.8 nm였으며, 이는 Scan을 하는 시간에 시료 속의 휘발성 성분이 손실될 우려가 높으므로 분석하고자 하는 시료의 검출이 가능한 범위에서 관찰 영역을 최대한 짧게 주도록 하였다. 분석선의 파장 오차는 약 ± 0.1 nm였으며 이러한 결과로 ICP-OES에서 사용되어지는 방출선을 글로

우 방전 원자 방출법에서도 사용할 수 있음을 알았다.

플라즈마 관찰과 시료 주입

시료는 개폐식 window 쪽에서 1 cm 정도 떨어진 지점의 탄탈룸 박 위에 시료를 떨어뜨리고 서서히 진공 시키면서 흐름 기체를 흘려주면 우리가 원하는 부분 압력에 도달할 때까지 액체 시료는 서서히 증기화되고, 전압을 걸어 주면 플라즈마는 안정적으로 일어난다. 방전을 일으킨 후 계속적으로 실험을 하게 되면 음극관 및 주변 기기에 열이 올라 시료를 주사하자마자 증기화됨을 보았다. 이런 경우 주사 시료의 농도에 대한 신호의 세기는 기대치보다 작게 나타난다. 따라서 새로운 농도의 시료를 주사하기 전에 충분히 음극관을 식혀 줌으로써 문제를 해결할 수 있었다.

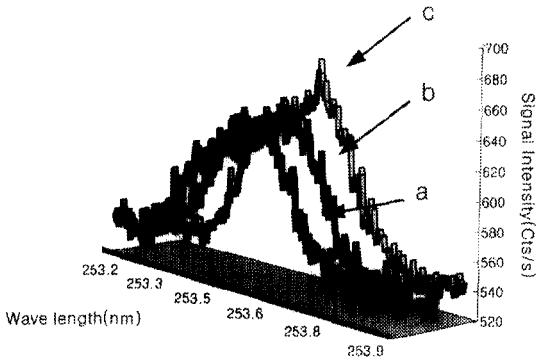


Fig. 5. Measurement of mercury emission spectra with domestic and imported kiwi fruits. Kiwi fruit was peeled and grinded before injected into a GD cell. a. Argon background emission spectrum, b. Emission spectrum obtained from the injection of domestic kiwi extract. Mercury peak was not observed, c. Emission spectrum obtained from the injection of imported kiwi extract. Mercury peak was detected.

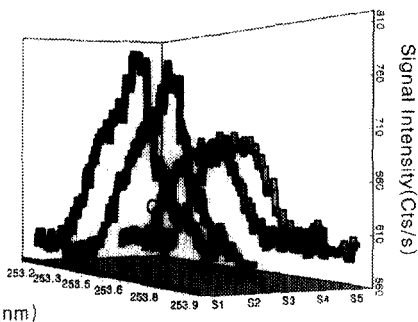


Fig. 6. Time resolved emission spectra of mercury detected from the imported un-peeled kiwi extract. Each spectrum was measured at a few seconds intervals. Mercury emission line was decreased its emission intensity within a few seconds in the GD plasma.

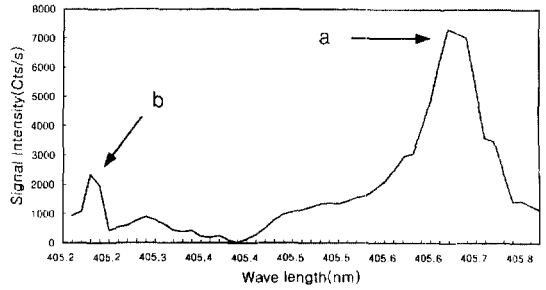


Fig. 7. Emission spectrum of imported kiwi extracts. Two emission lines of lead were detected at a and b. 25 μ L sample was injected.

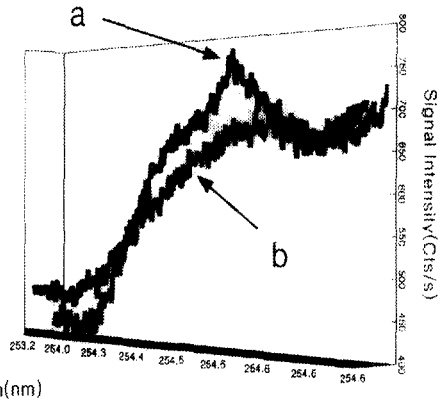


Fig. 8. Emission spectra of domestic baby tomato. Baby tomato was used without washed for mercury detection. Spectrum a shows mercury emission line after 25 μ L sample being injected. The spectrum b is a background spectrum.

참다래와 방울 토마토에서 납과 수은의 검출

참다래는 국산과 수입으로 나누고 껍질을 제거한 것과 제거하지 않은 것을 따로 줌을 내어 실험해 보았다. 참다래의 경우 국산에서는 껍질을 벗기거나 벗기지 않았거나 관계없이 금속 원소의 검출은 되지 않았으며 수입한 경우는 껍질을 제거한 것(Fig. 5)과 벗기지 않은 것에서 수은이 검출되었으며(Fig. 6), 껍질을 벗기지 않은 수입 참다래에서는 납도 검출할 수 있었다(Fig. 7). 국산 방울 토마토는 수세하지 않은 토마토에서 수은을 검출할 수 있었다(Fig. 8).

요 약

식품공전에는 식품의 중금속 허용 기준치, 검출방법, 검출기 등이 명시되어 있으나, 각 나라마다 전처리 과정은 각기 달라지고 있다. 이는 전처리 과정에서 오는 각종 유기물 및 무기물의 손실 정도가 다르기 때문

이다. 식품공전에서 인정하는 검출기로는 ICP-OES와 AAS 등이 있는데 이들 검출기에 시료를 주사하기 위해서는 실제 시료를 충분히 가공해 줄 필요가 있다. 이는 ICP-OES나 AAS가 가지는 기기적 문제점이기도 하다.

본 실험에서는 관통형 속빈 음극관 글로우 방전 원자 방출 분광법을 이용하여 농산물 시료인 참다래와 방울 토마토를 직접 주사하여 각각 납과 수은을 검출할 수 있음을 알았다. 상온에서 액체인데서 휘발성 또한 강한 수은은 플라즈마의 온도를 낮추기 위해 전류를 최대한 낮출 수 있는 조건을 주어 실험한 결과 높은 전류에서 보다 낮은 농도의 수은을 검출할 수 있게 하였다. 납의 경우 실험한 조건이 글로우 방전에 필요한 전류를 63 mA로 하였고 이는 납의 비등점이 2023 °K이므로 이론적으로 적정 환경이 이루어졌다고 본다. 초기 Lee (1994) 등에 의해 개발된 St-HCGD의 형태에서 GD cell을 기본으로 하여 현재까지 내부적으로는 플라즈마의 온도를 높이고 외부적으로는 장치의 간소화를 지양해 왔다. 그리하여 신호의 감도가 꾸준히 향상되었으며 경제성과 보편성까지도 갖춘 분광계로서 발전되어 가고 있다. 이는 ICP-OES가 할 수 있는 거의 모든 분석 기능을 보유하며 시료가 적게 필요하고 유지비가 10배 이상 저렴하며 장치가 단순하고 경제 적이며 크기에서도 휴대가 가능한 크기로 제작할 수 있는 장점을 보유한 기기로 평가할 수 있으며 향후 효율적인 시료 주입법의 개발과 본 기기를 이용한 분석의 표준화하는 과제가 남아 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 농림수산특정연구과제 "농산물

에 함유된 미량유해중금속의 현장 분석기기 연구개발"에 관한 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

문 헌

김은수. 1995. 관통형 속빈 음극의 글로우 방전 분광법에서 아르곤 플라즈마의 들뜸온도측정. 경남대학교대학원. 석사논문.

이상천, 신정숙, 강미라. 1995. Electrothermal-hollow cathode glow discharge spectrometry (Et-HCGDS)를 이용하여 살펴본 air emission에 관한 연구. 대한화학회지 39: 399-407

조성인, 강은, 정창호, 최낙진. 1997. 식품 금속검출기 개발에 관한 기초연구. 산업식품공학 1(2): 128-132

한국식품공업협회. 1997. 식품공전. 문영사, 서울, 대한민국.

Giglio, J.J. and J.A. Caruso. 1995. Evaluation of alternative plasma gases for radio-frequency glow discharge mass spectrometry(rf GD-MS). *Appl. Spec.*, 49(7): 900-906

Glick, R.M. and G.M. Hieftje. 1991. Classification of alloys with an artificial neural network and multivariate calibration of glow discharge emission spectra. *Appl. Spec.*, 45(10): 1706-1716

Lee, S.C. and M.C. Edelson. 1992. In-situ monitoring of actinides and rare earth elements by electrothermal hollow cathode discharge spectrometry. U.S. Department of Energy, Ames Lab. Press: Iowa, U. S. A.

Marcus, R.K. 1993. *Glow Discharge Spectroscopies*, Plenum Press, New York, USA

National Technical Information Service. 1975. Table of spectral-line intensities part I, II. U. S. Department of Commerce.

Pavski, V. and C.L. Chakrabarti. 1995. Atomic line profiles in hollow cathode lamps and a glow discharge atomizer determined by fourier transform spectroscopy. *Appl. Spec.*, 49(7): 927-938

Serxner, D., R.L. Smith and K.R. Hess. 1991. Investigations of a metastable dependence on the ionization of sputtered in neon glow discharge. *Appl. Spec.*, 45(10): 1656-1664