

## 양극 벗김 전류 전압법을 이용한 식물체내의 금속성분 정량

유 광 식 · 류 석 환

화 학 과

(1984. 9. 30 접수)

### 〈요 약〉

나뭇잎이나 가지에 포함된 중금속 성분들(카드뮴, 아연, 납)을 원자흡수 분광법과 매달린 수은방울 전극(Hanging Mercury Drop Electrode)을 이용한 양극 벗김 전류전압법을 써서 측정하였다. 시료는 600°C의 온도로 유지된 전기로에서 재로 만든후 질산용액에 녹여서 만들었다. 시험결과, 지역에 따른 금속성분 함량은 수목의 환경조건과 관련이 깊은 것으로 보인다.

## Anodic Stripping Voltammetric Determination of Some Metal Contents in Several Kinds of Plant Tissue

Kwang Sik Yoo · Sok Hwan Rhyu

Dept. of Chemistry

(Received September 30, 1984)

### 〈Abstract〉

Heavy metals such as cadmium, lead and zinc were determined by atomic absorption spectrometry and anodic stripping voltammetry using hanging mercury drop electrode (HMDE). Leaves and fine stems of the trees were ashed at 600°C and dissolved in nitric acid. The variation of some metal content in a tree in different localities could be related with environmental condition.

### I. 서 론

급속한 산업의 발달로 인하여 사회가 근대화되어 감에 따라 자연환경이 악화됨은 피할수 없는 현상인것 같다. 차<sup>1)</sup>는 1970년 중반까지 국내의에서 발표된 논문들을 중심으로 환경오염이 식물에 미치는 영향을 논한바 있다. 한편 Arafat와 Glooschenko<sup>2)</sup> 등은 식물체내의 비소, 알루미늄, 철, 아연, 크롬 및 구리의 동시정량에 관하여 보고 하였다. 또한 Spittler와 Feder<sup>3)</sup>는 정원식물의 납오염에 관한 연구에서 일반적으로 납은 잎에서 가장 많이 흡수되고 다음은 줄기 그리고 열매의 순으로, 흡수되는 양이 약간씩 다른것 같다고 보고 하였다. Rowan, Zajicek 및 Calabrese<sup>4)</sup> 등은 채소중의 나트륨과 칼

륨을 원자흡수분광법으로 분석하고 시료의 처리 과정에 따른 수율의 변화등을 논한바 있다.

한편 본 연구에서는 공업단지의 국지적 환경에 따른 중금속 오염의 상황을 조사하기 위하여 시료로서 우리의 거주환경에서 흔히 볼 수 있는 소나무를 선택하여 솔잎과 가지에 포함된 납, 아연, 카드뮴과 같은 중금속성분의 양을 측정하였다. 검출 방법은 양극 벗김 전류전압법과 원자흡수분광법을 더불어 사용하였으며 두방법에 의한 측정결과를 비교하였다. 또한 동일지역에서 여러가지 나뭇잎들의 중금속성분 함량도 측정하였으며 이결과를 토대로 환경오염의 연구를 위한 기초 자료로 삼고자 하였다. 벗김법은 종래의 폴라로그래피 장치를 그대로 사용할 수 있으므로 경제성 있는 분석방법이 되며 납, 구리, 아연, 카드뮴 등에 대하여 흔적량의 성분까

지 별다른 농축방법을 쓰지않고 직접 검출할 수 있으므로 매우 유용한 분석 방법이다.

## II. 실험방법

### 1. 시료용액의 제조

지역적 환경에 따른 수목의 오염도를 조사하기 위하여 Fig.1에 표시된 장소(1에서 11까지의 장소)에서 채취된 소나무의 잎과 가지를 채취하였다(1983. 6. 14). 채취된 시료는 증류수를 사용하여 시료의 표면에 묻어 있을지도 모를 먼지등의 이물질을 제거하고 80°C로 유지된 건조기 안에서 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 5gr 정도 취하여 그 무게를 정확하게 칭량한후—측정결과는 건조시료 기준으로 계산된다—약 600°C로 가열된 전기로에서 3시간 동안 태워 재로 만들었다. 재료된 시료에 1:1 질산 50ml를 가하고 가열판 위에서 1시간 정도 가열한다. 가열을 끝낸시료는 실온으로 냉각하여 25ml 들이용량 플라스크를 이용하여 눈금까지 희석시킨다.

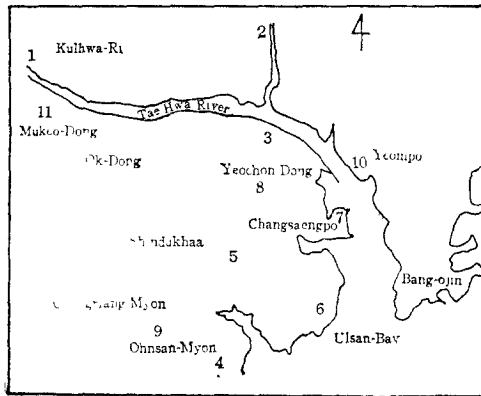


Fig. 1. Sampling position(Ulsan).

또한 수목의 종류에 따른 중금속 성분의 함량을 조사하기 위하여 은행나무, 플라타너스, 벚나무등 10종의 수목에 대하여 나뭇잎은 한지역에서만(11번 지역) 채취하였으며 이들 시료들도 앞에서 밝힌 방법에 따라서 시료용액을 만들었다.

### 2. 표준용액의 제조

납, 아연, 카드뮴의 질산염을 이용하여 1000ppm이 되도록 저장용액을 만들었으며 필요에 따라 적절한 농도가 되도록 희석하여 사용하였다.

### 3. 양극 벚길 전류전압법

사용된 분석장치는 Princeton Applied Research사의 제품인 Model 174-A, Polarographic analyzer 이었고 전극은 Model 303, Static Mercury Drop Electrode를 이용한 매달린 수은방울 전극이었다. 수은방울의 크기는 Medium Size로 유지하여 분석이 이루어졌다.

전해용기에는 미리 만들어진 Walepole acetate buffer 용액(pH 4.5)을 5ml 넣은후 앞에서 만든 시료용액을 Hamilton 사제품 microsyringe를 이용하여 100 $\mu$ l 주입하였으며 질소기체를 약 10분간 통과시켜 수용액에 녹아있는 산소를 제거한후 시차 펄스플라로그래프에 나타난 각 성분의 반파전위 보다 300mV 더음극으로 조절된 전위로 5분동안 전기분해시켜 금속성분을 매달린 수은방울 전극에 석출시켰다. 전기분해가 일어나는 동안 진극주위의 농도 편극을 방지하기 위하여 전해용액은 자석것개로 잘저어 주었다.

전기분해가 끝해진 시간동안 일어나면 저어주기를 멈추고 약 30초 가당 그대로 놓아두어 용액의 소용돌이가 멈추게 하였다. 그리고 곧 매달린 수은방울의 전극전위를 음극에서 양극의 방향으로 놓고 선형주사(linear scan)하여 플라로그래프를 얻었다. 이와 같은 조작은 시료용액에 대하여 행해진것과 마찬가지로 표준용액에 대하여 똑같이 되풀이 되며 농도가 서로 다른 표준용액을 사용하여 얻어진 플라로그래프의 봉우리 높이로부터 검량선을 얻어냈다.

### 4. 원자흡수 분광법

양극 벚길 전류전압법과 더불어 원자흡수분광법을 이용하여 시료용액의 금속성분들을 검출하였다.

원자흡수분광기는 Hilger & Watts사의 제품 Model 1170을 사용하였고 각성분에 대한 분석은 다음의 파장에서 이루어졌다.

성 분	Cd	Pb	Zn
파장(nm)	228.8	217.0	213.9

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 표준용액의 시차펄스 플리로그래프

Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>의 농도가 각각 10<sup>-4</sup>M/l가 되

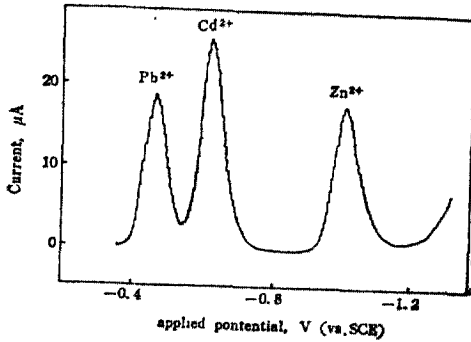


Fig. 2. Differential pulse polarograms of the solution containing Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> (1.0×10<sup>-4</sup>M). scan rate: 25mV/sec, mod. amp.; 50mV.

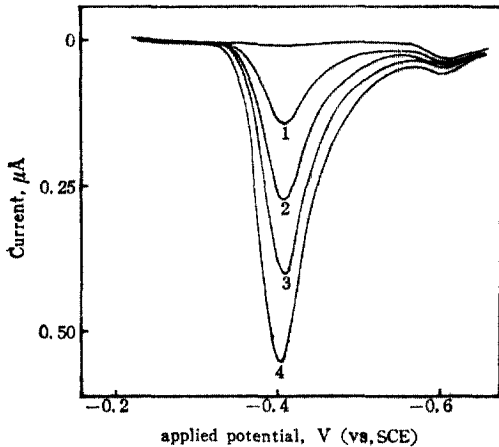


Fig. 3. Anodic stripping voltammogram of Cd<sup>2+</sup> solution: ① 0.6×10<sup>-7</sup>, ② 1.2×10<sup>-7</sup>, ③ 1.8×10<sup>-7</sup>, ④ 2.4×10<sup>-7</sup>. Scanning rate was 5mV/sec.

도록 표준혼합용액을 제조하여 시차펄스 폴라로그래램을 얻었으며 이로부터 반과전위, E<sub>1/2</sub>을 얻었다. Fig. 2에서 E<sub>1/2</sub>는 포타 칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode; SCE)에 대하여 Pb가 -0.43V, Cd가 -0.61V Zn이 -1.02V의 값을 보였다.

### 2. 검량선

농도가 다른 표준용액들을 이용하여 검량선을 얻었다. 한가지 예를들면 Cd<sup>2+</sup>의 농도가 0.60×10<sup>-7</sup>M, 1.2×10<sup>-7</sup>M, 1.8×10<sup>-7</sup>M, 2.4×10<sup>-7</sup>M인 4개의 표준용액을 만들어 양극 벗김 폴라로그래램을 얻었으며 이것은 Fig. 3에 나타나 있다. 이때 전위의 변화속

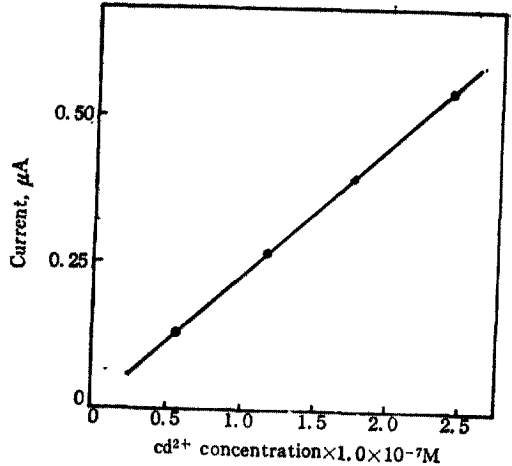


Fig. 4. Calibration curve for Cd<sup>2+</sup>.

도는 5mV/sec이었으며 Fig. 3에 나타난 농도에 따른 벗김 전류의 봉우리 높이를 측정하여 Fig. 4와 같은 농도 검량곡선을 얻었다. Fig. 4를 보면 농도와 벗김 전류사이 좋은 직선도를 나타내는 것을 알 수 있으며 시료용액에 대한 양극 벗김 전류의 크기로 부터 성분농도가 계산된다.

### 3. 지역에 따른 소나무잎과 가지의 성분분석

울산공업단지 주변의 10곳에 대하여 채취한 소나무잎과 가지는 30°C에서 48시간 건조시킨 다음에 일정량을 칭량하여 분석하였으며 그 결과를 Table. 1과 Table 2에 정리하였다. 분석방법은 양극 벗김 전류전압법과 원자흡수분광법을 병용하였으며 두 방법에 의한 측정치들은 대략적으로 비슷한 값을 나타내고 있다.

Table. 1과 Table. 2를 보면 3지역의 시료(가지와 잎)에서 아연, 카드뮴, 납의 성분이 특히 많이 검출되었으며 4지역의 시료는 아연이 가지와 잎에서 카드뮴이 가지에서 특히 많이 검출된다. Fig. 1에서 보듯이 3과 4지역은 아연 및 구리의 채련공장이 위치한 곳의 인접지역이다. 또한 납성분이 6지역의 잎과 가지 5, 7 지역의 잎, 8지역의 가지에서 많이 검출되었는데 이들 지역은 교통량이 많은 도로 근처이든지 화력발전소 근처였다. 이상의 지역들과는 대조적으로 지역 1은 공업단지로부터 상당히 떨어진 외곽 농촌지역이며 Zn, Pb, Cd 등이 타지역보다 월등히 낮은 수준으로 검출되었다.

Table 1. Analysis of pine tree leaves.

sample	metal		Zn(ppm)		Cd(ppm)		Pb(ppm)	
	AA*	ASV**	AA	ASV	AA	ASV	AA	ASV
1	29.9	30.5	0.20	0.29	3.4	3.5		
2	69.8	70.5	0.26	0.29	16.0	16.8		
3	159.8	162.0	0.75	0.72	23.1	22.3		
4	112.7	113.6	0.39	—	11.2	11.8		
5	41.9	42.8	0.37	—	23.8	23.9		
6	54.1	54.2	0.67	—	21.3	22.1		
7	89.2	89.2	0.58	—	19.5	20.1		
8	41.9	41.0	0.46	—	11.6	12.2		
9	43.1	43.8	0.47	—	12.1	13.1		
10	85.2	—	0.47	—	16.4	15.3		

\*AA: Atomic Absorption Spectrophotometry  
\*\*ASV: Anodic Stripping Voltammetry

Table 2. Analysis of fine stems of pine tree.

sample	metal		Zn(ppm)		Cd(ppm)		Pb(ppm)	
	AA	ASV	AA	ASV	AA	ASV	AA	ASV
1	20.5	—	0.29	0.31	4.5	3.9		
2	43.1	—	0.46	0.47	13.9	13.5		
3	185.5	—	1.34	1.30	37.3	39.6		
4	112.3	112.0	1.10	1.10	7.4	7.8		
5	23.0	23.6	0.58	—	11.7	12.3		
6	60.8	—	1.55	—	17.8	18.3		
7	70.2	72.3	0.79	—	13.2	12.4		
8	56.8	—	0.89	0.93	24.6	25.7		
9	58.2	—	0.74	—	12.0	11.4		
10	94.6	—	0.64	0.67	24.8	—		

#### 4. 동일지역에서 수종에 따른 금속성분 함량의 측정

비교기 공업단지에서 멀리 위치한 지역(11지역)에서 정위수로 쓰이는 수목들에 대하여 Zn, Pb, Cd 등의 함량을 조사하였다. 시료는 80°C에서 48시간 건조시킨 다음에 일정량을 칭량하여 분석하였으며 분석방법은 양극 벗김 전류전압법만을 사용하였고 Table. 3에 그 결과가 정리되었다. Table. 3을 보면 수목에 따라서 각 금속성분의 최고검출치가 최저 검출치의 7-8배 정도 되는 것을 알 수 있으며 이런 결과로부터, 지역의 오염도가 비슷함을 가정할 때 특정 금속성분이 특징한 수목에 대한 신호도를 갖는 것을 추측하게 하며 이러한 결과는 환경오염 연

Table 3. Analysis of some fallen leaves by anodic stripping voltammetry.

sample	metal	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
Gingko		18.5	0.03	6.8
Plane tree		41.8	0.04	3.9
Cherry		22.1	0.03	2.1
Chestnut 1		57.3	0.19	5.4
Chestnut 2		26.5	0.18	7.4
Chinese quince		48.1	0.05	4.6
Pine tree 1		48.4	0.18	8.6
Pine tree 2		64.3	0.12	7.8
Magnolia		143.7	0.11	14.0
Maple		95.2	0.25	12.7
Zelkova		32.7	0.17	14.9
Wisteria		135.8	0.12	12.8

구를 위한 검고자료로 사용될 수 있다고 생각된다.

#### IV. 결 론

양극 벗김 전류전압법(Anodic Stripping Voltammetry)은 나뭇잎이나 가지에 포함된 금속성분 등 미량금속에 적합한 방법인 것이 알려져 있으며 이러한 방법에 의한 소나무의 성분 분석결과는 대체로 원자흡수분광법에 의한 분석결과보다 약간 높게 나타난다.

또한 지역에 따라서 각성분의 함량은 현저하게 차이나는 것을 나타냈다. 즉 최저 함량을 보인 지역의 시료와 비교할 때 공업단지 주변의 시료에서는 아연이 최고 10배, 카드뮴은 최고 5배, 또 납은 최고 8배가 포함된 것으로 나타났다. 이러한 연구를 통하여 식물체내의 금속성분의 함량은 주변환경의 영향을 크게 받는다고 판단할 수 있다.

#### References

1. 차종환, 환경오염과 식물(현대과학신서), 38, 진과과학사, 서울(1981).
2. N. M. Arafat and W. A. Glooschenko, Analyst, 106, 1174-1178(1981).
3. T. M. Spittler and W. A. Feder, Commun. in Soil Science and Plant Analysis, 10(9), 1195-1210(1979)
4. C. A. Rowan, O. T. Zajicek and E. J. Calabrese, Anal. Chem., 54, 149-151(1982)