

흐름주입분석법에 의한 주방용기로부터 용출된 알루미늄의 정량

최 용 옥*

전주대학교 과학기술학부

Determination of Aluminum Leached from Cooking Utensils by using Flow Injection Analysis

Yong Wook Choi*

The School of Science and Technology, Jeonju University

(Received 27 April 2004, Accepted 6 May 2004)

Abstract : Optimal analytical conditions have been established for mixing and reaction coil length, concentrations of ECR, CTAB, and acetate, reaction temperature and pH in the determination of aluminum by using flow injection analysis(FIA). Detection limit and repeatability for this system were $3\mu\text{g/L}$ and better than 1% of relative standard deviation, respectively. The interference from iron(III) was suppressed up to 6mg/L of iron(III) by $0.1\mu\text{M}$ ascorbic acid, and the interference from fluoride could be tolerated in absorption of Al/ECR/CTAB derivative by 10mM boric acid at pH 3.5 adjusted with nitric acid. This FIA system was applied to the determination of aluminum leached from cooking utensils by distilled and tap water containing fluoride ranged from 0.5 to 2mg/L by measurement of absorbance for Al/ECR/CTAB at 585nm. The leached aluminum content was increased with increasing concentration of fluoride. The aluminum contents leached from aluminum utensils by tap water were about 9 fold higher than those leached by distilled water, whereas aluminum contents leached by distilled water containing fluoride were about 2 fold higher compared to those leached by distilled water. That represented that other dissolved substances as well as fluoride in tap water contributed to liberation of aluminum from aluminum utensils. A comparison between FIA data and ICP-AES data by correlation and paired t test showed that the FIA system could be accepted as a good alternative method for the determination of aluminum in tap water.

keywords : FIA, ECR, CTAB, Aluminum, Cooking utensils, Tap water

1. 서 론

일반적으로 천연수 중에 존재하는 알루미늄은 다음과 같은 세 가지 부류로 분류할 수 있다. 첫 번째는 유기화합물과 착 화합물을 형성하여 극히 안정한 형태로 존재하여 분석하기 위해 산 처리를 해 주어야 하는 산용해성 알루미늄, 두 번째는 유기 킬레이트 알루미늄 및 알루미늄 하이드레이트, 수산화알루미늄, 플루오르화 알루미늄(AlF_2^+ , AlF_4^-)과 같은 무기 착이온의 형태이다(Randic, 1995). $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 이온은 pH 3 이하에서도 산으로 작용하며, 폴리알루미늄 형태로 존재하게 되는데 구체적인 형태는 학자에 따라 많은 견해 차이가 있다. 알루미늄이 환경 생태계 내에서 어떠한 형태를 취하고 있는가를 규명하는 것은 매우 중요하다. 그 이유는 알루미늄의 활동도가 식물 뿌리의 생장에 관련이 깊은 것으로 알려져 있고, 알루미늄이 어떠한 리간드와 결합되어 있는가에 따라 독성이나 환경 중에서 용해도와 유동성에 차이가 나기 때문이다(Borrmann, 1999). 수용액 중에 존재하는 알루미늄 화학종의 형태를 규

명하기 위해 Al-NMR(Lu, 1999), IC(Borrmann), CE(Zhu, 1998)등을 이용한다. 일반적으로 pH<4에서는 양이온 Al^{3+} 형태로, 중성이상에서는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Cathalifaud, 1997). 알루미늄은 어류 독성뿐만 아니라 인체의 뇌에 알루미늄이 농축되면서 노인성 치매를 유발시킨다는 결과가 보고 되어 있다(Exley, 1997; Flaten, 2001). Takatsu(2000)등은 산도와 알루미늄의 농도가 서로 다른 호소에 서식하는 동일 어종의 아가미와 간 등에서 알루미늄의 농도가 거의 같게 측정되었는데, 그 이유는 알루미늄이 생체 내에서 농축이 되기 때문이라고 보고하였다. 따라서 매일 $50\mu\text{g/L}$ 이하의 농도로 알루미늄이 함유된 음용수를 마셔야 하며, 우리나라와 미국 음용수 수질 기준에는 알루미늄 0.2mg/L 이하로 농도 기준을 정하고 있다. 그러나 여러 가지 경로로 알루미늄이 우리 체내로 들어오고 있는데, 우리가 즐겨 마시는 차(Wang, 1996; Wong, 2003)나 음식을 할 때 주방용기(김, 1997; 김, 2000; Neelam, 2000; Scancar, 2004)로부터 알루미늄이 용출되고 있다. Bi(1996)는 주방용기로부터 알루미늄의 용출 현상에 pH, 옥살산염, 시트르산염 및 아세트산염과 같은 유기산염, 플루오르화 이온이 공존할 때 어떻게 영향을 미치는지를 열역학적 평형 계산을 통하여 연구하였다. 알루미늄은 안정화

* To whom correspondence should be addressed.
cyw411@jj.ac.kr

상수가 큰 리간드에 의해 더 많은 용출현상을 나타내었는데 알루미늄의 용출 농도 순서는 옥살산염 > 시트르산염 > 아세트산염 순으로 감소하였다. Haidouti는 토양으로부터 플루오르화 이온의 염 종류에 따른 알루미늄의 용출 특성을 조사한 결과 NaF > KF > Na₃AlF₆ 순으로 알루미늄의 용출량이 감소되었음을 보고 하였다(Haidouti, 1995). 일반적으로 천연수 중 플루오르화 이온의 농도는 0.1mg/L이하, 지하수인 경우 1mg/L이상인 경우도 있다(Nishimoto, 2001). 우리나라에서 시판 중인 9종의 생수 중 플루오르화 이온 농도는 0.07-0.96mg/L범위였고(김, 1995), 전주지역 약수 중 플루오르화 이온 농도는 0.1-0.52mg/L의 농도 분포를 나타내었다(김, 1996). 현재 우리나라 정수장 중 40여 곳에서 불소화를 추진 중에 있어 플루오르화 이온 농도가 음용수 수질기준인 1.5mg/L보다 낮은 농도일 것으로 예상되지만, 천연수보다 더 높은 농도로 플루오르화 이온에 노출되고 있다. 따라서 이렇게 증가된 플루오르화 이온을 함유한 상수로 음식을 조리할 경우 알루미늄 주방용기로부터 더 많은 농도의 알루미늄이 용해되어 나올 것으로 예상된다.

상수 중 알루미늄의 분석법은 우리나라 먹는 물 수질공정시험법(환경부, 2000)으로 옥신법과 원자흡광광도법이 알려져 있다. 전자는 클로로포름으로 추출과정이 포함되어 분석자의 건강 위해성이 우려되고, 후자는 아산화질소를 사용함으로써 폭발의 위험성이 내재되어 있다. 유도결합플라즈마-원자방출분광광도법(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry, ICP-AES)법은 분석단가가 고가이고, 모세관 전기이동법(Capillary electrophoresis, CE)법은 검출한계가 높다. Røyset(1985)은 네 가지 유기 킬레이트제를 이용하여 흐름주입분석법(FIA)으로 알루미늄을 정량하는 방법을 제안하였다. 이 중 Eriochrome Cyanine R(ECR)을 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)의 계면활성제를 첨가하여 검출 한계가 1 μ g/L까지의 알루미늄을 정량할 수 있었고, 공존하는 철 이온도 아스코르빈산이나 1,10-phenanthroline을 첨가하여 방해물을 제거하였으나 F⁻의 공존이온 제거법을 제안하지 못하였다. 그러나 Zhang등(2000)은 알루미늄을 lumogallion으로 착화합물을 형성시켜 n-hexanol을 추출하면서 Al-F간의 결합을 Be²⁺이온을 첨가함으로써 F⁻이온의 방해 없이 정량할 수 있음을 보여주었다. 본 연구실에서도 FIA법으로 전주시 상수 중 알루미늄의 농도를 측정하여 발표하였으나, CTAB를 사용하지 않았고, 검출한계도 비교적 높았다(최, 2000). 이번 연구를 통하여 수도수 중 플루오르화 이온의 증가에 따른 주방용기로부터 알루미늄의 용출 특성에 대해서 알아보았고, 용출되는 알루미늄을 정량하기 위해 FIA/ECR/CTAB/UV 시스템을 이용하였다. Al-F 간의 결합을 억제하여 알루미늄 검출 감도를 높이는 방법을 제안하였고, 이를 검증하기 위해 ICP-AES 데이터와 상호 비교하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 알루미늄을 정량하는 분광학적 기기분석법으

로서 자외선-가시선 분광광도법, 분광형광법, 원자흡수분광광도법(Atomic absorption spectrophotometry, AAS), 유도결합플라즈마-원자방출분광광도법(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry, ICP-AES)등이 이용된다. 흐름주입분석법(Flow injection analysis, FIA)은 Ruzicka와 Hansen(1975)에 의해 제안된 이후 분석자동화가 가능하고 배치법(batch) 측정에 비하여 재현성이 좋고, 신속, 간편하며, 흔적량(trace level)을 연속적으로 분석할 수 있기 때문에 분석화학 분야 뿐만 아니라 임상, 약품, 환경 및 식품 분석 분야에서 널리 사용되어 왔다. FIA법의 단점은 분석물질이 방해물질과 공존할 경우 양의 오차 또는 음의 오차를 유발한다는 것이다. 이것을 극복하기 위해 방해물질을 적당한 시약으로 가리움(masking)하든지, 반응속도 차이를 이용하든지, 분석물질과 선택적으로 반응하는 시약을 사용하여 분광학적 또는 전기화학적 방법으로 측정한다. 본 연구에서는 FIA법에서 알루미늄의 정량을 방해하는 플루오르화 이온과 철(III) 이온을 가리움하기 위한 가리움제(masking reagent)를 이용하여 방해를 제거하는 방법을 제안하였고, 이를 확인하기 위해 ICP-AES를 함께 사용하였다. ICP-AES는 플라즈마 불꽃으로 알루미늄 원자를 들뜨게 하였다가 바닥상태로 돌아가면서 방출하는 방출선의 세기로 알루미늄을 정량하는 방법으로서 미량에서 고농도까지 하나의 검정곡선으로 방해물질의 거의 방해 없이 원소를 정량하는 검증된 분석법이다. Umemura등(2003)은 토양 중 알루미늄 농도의 계절적 변화를 관찰하거나, 수국의 꽃받침 중 알루미늄의 함량을 측정하거나, 약초 추출물 중 알루미늄을 측정하거나, 김 등(2000)이 알루미늄 용기에서 용출되는 알루미늄을 정량할 때 모두 ICP-AES를 이용하였다. 또한 Coscione등(2000)은 알루미늄을 xylenol orange와 착화합물을 만들어 분광광도법으로 정량하는 방법을 검증하기 위해 ICP-AES법을 이용하였다. 한편 분광광도법 또는 분광형광법에서 금속-킬레이트간의 최대흡수파장의 장파장 이동과 흡광계수를 증가시키는데, 그 이유는 유기금속 킬레이트를 계면활성제가 마이셀(micelle)을 형성하면서 발색단의 들뜸 에너지를 감소시켜 양자효율을 증가시키고 동시에 발색단의 구조적 강도도 증가시켰기 때문인 것으로 사료된다(Skoog 등, 1998). 계면활성제를 알루미늄 분석에 적용한 실례는 다양하다. Rojas 등(1994)은 FIA를 이용하여 알루미늄을 Triton X-100 계면활성제 하에서 salicylaldehyde carbohydrazone(SACH)과 킬레이트화합물로 만들어 형광검출기로 검출하였고, Røyset(1985)도 FIA로 알루미늄을 정량하기 위해 양이온 계면활성제인 CTAB를 사용하였다. 그러나 위에 열거된 분석법들은 알루미늄이 어떠한 리간드와 결합되어 있으면서 환경 생태계 내에서 활동하는지를 간파해 낼 수 없다. 따라서 다양한 형태의 리간드에 따른 착이온 형태의 알루미늄을 이온 크로마토그래피(IC)나 모세관 전기이동(CE)등으로 분리하여 정량분석을 한다. 위에 열거된 방법을 Table 1에 정리하여 요약하였다.

Table 1. Summary of analytical methods for determining aluminum

Method	Reaction mechanism	Detection	Reference
Extraction (Oxine method)	Al/8-HQ complex and extraction with CCl ₄	absorption at 390nm	5)
Extraction	Al/lumogallion complex and extraction with n-hexanol	fluorescence, λ _{ex} =500nm, λ _{em} =580nm	32)
AAS	atomization of Al using C ₂ H ₂ -N ₂ O flame	absorption at 309.3nm	5), 20)
ICP-AES	atomization of Al using plasma flame	emission at 396.152nm	1), 17), 18), 26), 28), 29)
FIA	flow analysis of Al/ECR/CTAB	absorption at 585nm	24)
FIA	flow analysis of Al/SACH/Triton	fluorescence, λ _{ex} =368nm, λ _{em} =443nm	23)
IC	ion exchange	postcolumn complexation detection at 310nm	8)
CE	electrophoretic mobility	postcolumn complexation detection at 366.5nm interference filter and 500nm cut-off filter	33)

3. 재료 및 방법

3.1. 실험 장치 및 시약

본 연구에서는 FIA 장치를 실험실에서 직접 제작하였다. 본 실험에서 사용한 알루미늄 표준용액은 질산에 희석하여 사용하였으며, 완충용액으로는 아세트산나트륨과 아세트산을 혼합하여 제조하였고, 초음파 진동기로 10분간 진동시켜서 기포를 제거한 후 사용하였다. Eriochrome Cyanine R(ECR)의 pH를 6으로 조절하기 위하여 아세트산을 사용

하였다. 실험에 사용한 물은 1차 증류한 물로 이온교환 수지를 통과시킨 탈염수를 초순수 제조장치에 한번 더 통과시킨 초순수를 사용하였다. TISAB(Total Ionic Strength Adjustment Buffer)은 초순수 500mL에 65% 아세트산 28.5mL, NaCl 29g, 구연산나트륨 0.15g을 혼합하여 NaOH를 첨가하면서 용액의 pH를 5로 조절하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 분석기와 실험장치를 Table 2에 요약하였고, 사용된 시약을 Table 3에 요약하였다.

Table 2. Analytical instruments and equipments used for this study

Items	Specification	Company	Usage
FIA manifold			
· peristaltic pump	Minipuls 8-roller/4-channel	Gilson	transportation of reagents and sample
· Injection	6-port valve 7725i	Rheodyne	sample injection
· UV-VIS detector	M-720	Young-Lin	sample detection
· Integrator	D520B	Young-Lin	peak register and integration
· tubing	PTFE (0.5mmID×1/16in)	Supelco	reaction and mixing coil
pH/Ion meter	D-23, F-Ion selective electrode	Horiba	determination of fluoride ion
Chemical balance	Explorer	Ohaus	weighing of reagents
ICP-AES	Ultima	Jobin Yvon	determination of Al
Ultrasonic cleaner	120watt	Branson	removal of dissolved air bubble
Milli-Q	18.3MΩ · cm	Millipore	preparation of pure water

Table 3. Reagents used for this study

Reagents	Specification	Company	Usage
Al standard solution	995ppm/1w% HCl	Aldrich	calibration & determination of Al
Sodium acetate	A.C.S. reagent, 99+%	Aldrich	buffer salt
TISAB			
Acetic acid	A.C.S. reagent, 99.7%,	Aldrich	interference removal for determining fluoride
Sodium citrate	A.C.S. reagent, 99+%	Aldrich	
Sodium chloride	A.C.S. reagent, 99%	Aldrich	
Sodium hydroxide	A.C.S. reagent, 97+%	Aldrich	
ECR	GR	Fluka	chelating reagent for Al
CTAB	GR, 99%	Fluka	cationic surfactant
Ascorbic acid	GR, 99.5%	Fluka	masking reagent
Boric acid	A.C.S. reagent, 99.5%	Aldrich	masking reagent
Sodium fluoride	GR, 99%	Fluka	determination of fluoride
Nitric acid	A.C.S. reagent, 70%	Aldrich	pH adjust

3.2. 실험방법

ECR, 완충용액, 증류수는 연동펌프를 통해 펄스 없는 균 일한 흐름을 유지하였다. 표준용액 및 시료용액 일정량을 시료 주입구를 통해 주입하여, 완충용액과 CTAB의 혼합용 액을 T-union에서 혼합시켜, 테프론(PTFE관, 0.5mm I.D.× 1/16inch O.D.) 재질로 된 혼합코일에서 pH를 조절한다. 이 어서 ECR과 T-union에서 혼합되어 반응코일로 이동하면서 알루미늄 이온이 ECR과 반응한다. 발색된 알루미늄은 585nm 파장에서 UV-VIS 검출기로 검출되고 적분계로부터 봉우리 높이와 봉우리 면적을 계산하였다. 본 실험에서 사 용한 FIA 장치를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었고, Fig. 2 에는 알루미늄 표준용액에 의한 봉우리 반복성을 나타내었 다. 채수한 시료는 0.5µm 막막필터에 통과시켜 시료 고리에 충전하여 주입하였다. FIA 장치로 구한 알루미늄의 농도를 비교하기 위해 ICP-AES를 사용하였다. ICP-AES를 이용한 알루미늄의 분석파장은 396.152nm이었고, 냉각 및 이동 아 르곤 기체의 유속은 각각 12L/min, 1.5L/min이었으며, 토

치 상단 냉각 코일에 인가된 고주파는 46.8MHz이었다.

한편 알루미늄 주방용기로부터 알루미늄의 용출량을 알 아보기 위해 시판되는 알루미늄 주방용기에 플루오르화 이 온 농도가 0.5, 1.0, 및 2.0mg/L이 되도록 제조된 수도수를 300mL 가하여 용기마다 10분간 일정하게 가열하였다. 가 열을 마친 제조수를 냉각하여 질산 산성으로 pH 3.5로 조 절하고 아스코르빈산 0.1µM과 붕산 10mM이 되도록 첨가 한 다음 최종 부피를 100mL로 통일시켜 용출된 알루미늄 의 농도를 FIA와 ICP-AES로 정량하였다. 알루미늄 주방용 기로부터 알루미늄의 용출 정도를 비교하기 위한 대조군으 로서 스테인레스스틸(sus)과 유리 용기를 이용하여 동일한 조건의 실험으로 알루미늄 용출 농도를 정량하였다. 이때 알루미늄 용출 시험에 사용된 용기는 시중에 시판되고 있 는 알루미늄 용기 4종, 대조군으로는 스테인레스스틸 냄비 2종 및 유리용기 1종을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. FIA 장치 최적화

본 연구에서는 추출 및 농축 같은 특별한 전처리 과정 없이 물 시료 중 알루미늄을 신속하고 정밀하게 정량하는 FIA방법을 제시하였다. Chester 등(1970)은 알루미늄을 ca- techol violet과 유도체화시켜 유기용매층으로 추출하여 UV 분광광도법으로 분석하는 방법에서 CTAB를 도입함으로써 유도체 최대흡수파장을 약 50nm의 장파장 이동(batho- chromic shift)과 4배 정도의 흡광증가효과(hyperchromic effect)를 나타내었다. Røyset(1985)은 FIA 장치를 이용하여 알루미늄과 ECR간의 착화합물에 CTAB를 도입함으로써 약 45nm의 장파장 이동과 약 2배 정도의 흡광증가효과를 나타내었음을 보고하였다. 이와 같이 CTAB와 같은 계면활 성제는 발색단을 장파장으로 이동시키고 몰흡광계수를 증 가시키는 효과를 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서도 알 루미늄 정량을 위해 FIA 장치를 구성하여 CTAB의 유무에 따른 알루미늄-ECR의 유도체를 UV 검출기로 분석하기 위한 여러 가지 분석 파라미터의 최적분석조건을 구하고, 상호 파라미터의 변화를 비교 관찰하였다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 CTAB를 사용하지 않았을 때 최적 혼 합 및 반응 코일의 길이가 각각 2m와 4m이었고, 본 연구 에서는 CTAB를 사용하였으며 혼합 및 반응 코일 길이가 각각 3m이었다. Røyset(1985)은 혼합 및 반응 코일의 길이 가 각각 5m와 0.5m인 것을 사용하였다. ECR의 농도는 CTAB를 사용하지 않았을 경우보다 CTAB를 사용한 경우 2-3배 높게 나타났는데, 이것은 CTAB가 알루미늄 주위에 형성된 micell을 극복하고 Al-ECR간의 유도체화를 형성하 기 위해 ECR이 더 높은 농도이어야 알루미늄 이온과의 충 돌 기회가 많아지기 때문인 것으로 사료된다. Al-ECR간의 유도체의 최대흡수파장은 535nm이었으나, CTAB가 첨가됨 으으로써 Al/ECR/CTAB간의 최대흡수파장은 585nm로 장파 장 이동이 되었으며, 아울러 감도도 향상되었다. 감도의 향 상은 회귀 직선식에서 기울기, m을 비교해 보면 알

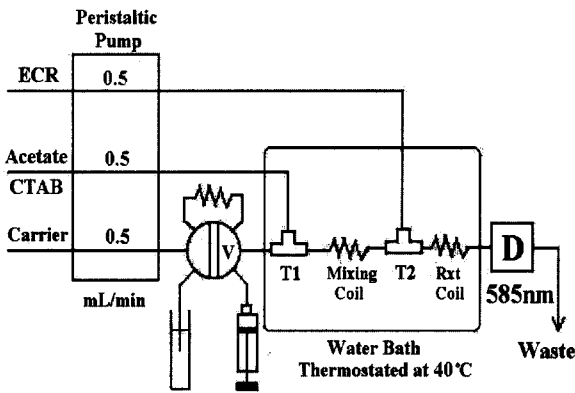


Fig. 1. FIA manifold for the determination of aluminium. V, 6-port injection valve(200µL sample loop); T1 and T2, mixing tee; D, UV-VIS spectrophotometer.

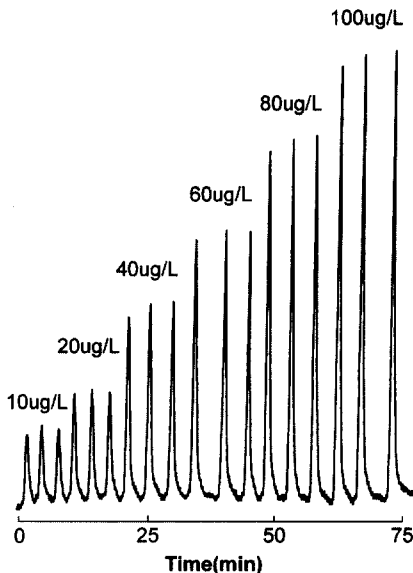


Fig. 2. Repeatability for Al/ECR/CTAB derivative peaks by using FIA.

Table 4. Comparison of analytical parameters between literature and this study for aluminum analysis by FIA

Parameters	Choi et. al. ⁶⁾	Røyset ²⁴⁾	this study
Mixing coil(m)	2	5	3
Reaction coil(m)	4	0.5	3
ECR conc.(mM)	0.56	1.0	1.68
Buffer conc.(M)	1M acetate	3M HMTA ^a	1M acetate
CTAB(mM)	-	5	10
Temperature(°C)	40	room temp.	40
pH	6.0	6.0	6.0
UV λ _{max} (nm)	535	585	585
Regression eq. ^b	m= 11039 b = 53990 R ² = 0.9999	-	m= 37473 b = 110211 R ² = 0.9982
Detection limit	50 μg/L	1 μg/L	3 μg/L
Repeatability(%)	<1%	1-2%	<1%
Masking reagent ^c	HNO ₃ (pH3.5)	HAC(0.2M) phen(0.01M)	AA(10-7M) BA(10mM) HNO ₃ (pH3.5)

^aHMTA: hexamethylenetetraamine

^bm: slope; b: intercept; R²: coefficient of determination

^cHAC: hydroxylammoniumchloride; phen: 1,10-phenanthroline;

AA: ascorbic acid; BA: boric acid

이다. 따라서 Al/ECR/CTAB 유도체의 흡광도에 이러한 양 이온들과 음이온들이 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 방해이온들의 영향을 조사하기 위해 알루미늄의 농도를 0.4mg/L에 고정시키고, 방해이온들의 농도를 0-1000mg/L까지 변화시키면서 알루미늄과 공존시켜 FIA로 측정하였다. 그 결과 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 양이온들은 1000mg/L까지 거의 방해를 일으키지 않는 것을 볼 수 있었다. 그러나 Fe³⁺이온의 경우 일반적이지는 않지만 천연수에 1000mg/L까지 존재할 경우 약 2배까지 유도체의 흡광도를 증가시켰다. 따라서 Fe³⁺이온의 가리움제(masking reagent)로서 아스코르빈산의 바탕흡수를 나타내지 않는 농도인 0.1μM을 Al³⁺와 Fe³⁺가 혼합된 시료용액에 공존시켜 측정하였다. 그 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Fe³⁺가 6mg/L까지는 유도체 흡광도에 아무런 방해로 보이지 않았다. 음이온의 경우도 1000mg/L까지는 거의 일정한 흡광도를 나타내었다. 다만 도식적으로 나타내지는 않았지만 플루오르화 이온이 존재할 경우 알루미늄 유도체의 흡광도에 지대한 영향을 미쳤다. 알루미늄의 농도를 0.4mg/L에 고정하고 플루오르화 이온 농도를 2mg/L까지 증가시켰을 때, 증류수에서는 플루오르화 이온 농도 증가에 따라 흡광도가 감소하였다. 그 이유는 Al-F 간의 착이온을 형성하여 Al/ECR 간의 유도체를 방해하기 때문이다. Al-F 간의 결합

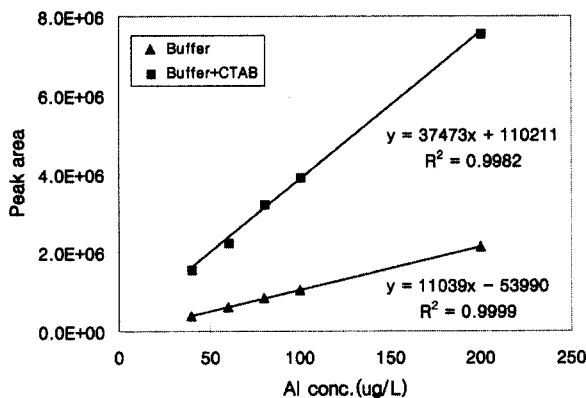


Fig. 3. Comparison of calibration curves between Al/ECR and Al/ECR/CTAB derivatives by using FIA system.

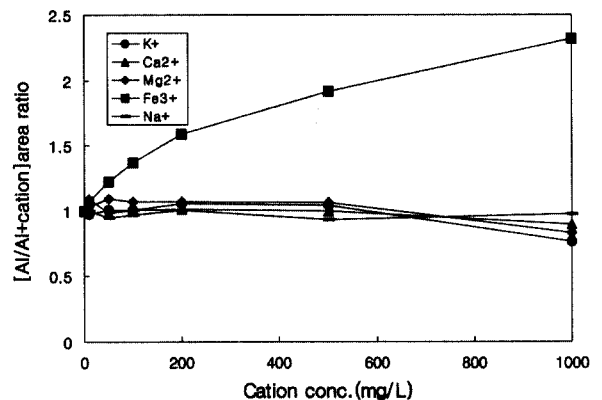


Fig. 4. Effect of cations interference on the absorbance of Al/ECR/CTAB derivative.

수 있었다. Al/ECR 유도체의 경우 m=11039인 반면, Al/ECR/CTAB 유도체에서는 m= 37473을 나타내었다. 알루미늄의 농도를 40 - 200 μg/L까지 변화시키면서 Al/ECR과 Al/ECR/CTAB 유도체의 흡광도 변화를 Fig. 3에 도식적으로 나타내었다. CTAB를 도입함으로써 약 3배 이상의 감도가 향상되었으며, 검출한계는 3 μg/L로서 15배 이상 더 낮게 되었다. Røyset(1985)은 본 연구에서보다 더 낮은 1 μg/L의 검출한계를 나타내었으나, 이것은 단지 검출한계를 구하는 방법간의 차이일 것으로 판단된다.

4.2. 방해이온 연구

천연 수계에 가장 많이 분포되어 있는 이온류들이 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 양이온들과 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 음이온류

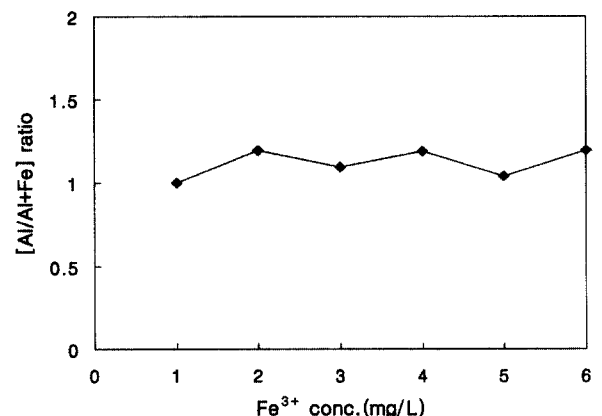


Fig. 5. Effect of ascorbic acid for masking of iron(III) on the absorbance of Al/ECR/CTAB derivative.

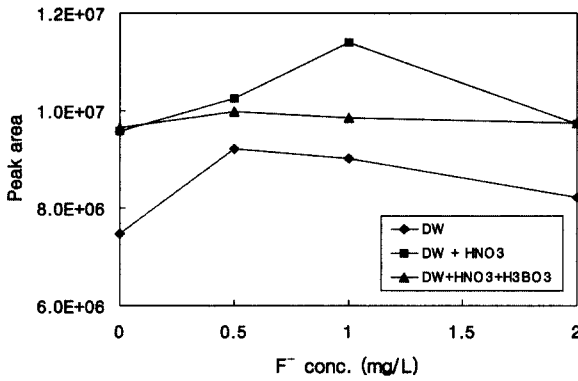


Fig. 6. Effect of nitric acid and boric acid for masking interference by fluoride ion on the absorbance of Al/ECR/CTAB derivative.

을 끊어주기 위해 pH를 HF의 pKa=3.1이하로 낮춰주면 F⁻보다는 HF로 존재함으로써 플루오르화 이온의 농도를 낮출 수 있을 것으로 사료되었다. 이때 pH를 낮추기 위해 염산, 황산 및 질산을 사용한 결과 질산의 바탕 흡수가 가장 낮았기 때문에 질산으로 시료의 산도(acidity) 조절용 산으로 선택하였다. 또한 pH를 3.5이하로 더 낮출 경우 바탕흡광도가 급증하였으므로 질산으로 pH 3.5까지만 조절하여 시료를 주입하였다. 한편 산도만 조절해서는 플루오르화 이온에 대한 방해물 완벽히 제거할 수 없었으므로, 다른 가리움제로서 Be²⁺과 붕산을 선택할 수 있는데, 베릴륨 염은 가격이 고가이어서, 붕산을 선택하였다. 산성용액에서 붕산은 HF와 반응하여 BF₄⁻ 착이온을 형성하는 것으로 알려져 있으나, HF의 영향을 완전히 제거하지는 못한다고 보고되었다(D'Ulivo, 1998). 그러나 본 연구에서 질산 산성 하에서 붕산과 함께 플루오르화 이온의 가리움제로 채택한 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 플루오르화 이온 2mg/L까지 Al/ECR/CTAB 유도체의 흡광도에 거의 영향을 미치지 않았다.

4.3. 시스템의 정량성

본 연구에서 실험적으로 얻은 최적조건 하에서 검정곡선을 두 가지 방법으로 작성하였다. 표준용액을 각각 증류수와 수도수에 희석하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 회귀 방정식에서의 절편은 수도수에서 다소 높지만 기울기에 해당되는 분석감도는 증류수에서나 수도수에서 거의 동일한 값을 나타내는 것으로 보아 수도수에 포함된 잔류 알루미늄 이외의 다른 이온류들은 Al/ECR/CTAB 유도체화에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 따라서 상수 중 알루미늄 이온을 정량하기 위한 검정곡선은 표준물첨가법(standard addition method)을 사용하지 않고 외부기준물법(external standard method)으로 하더라도 본 연구에서 제시된 분석 시스템에 의한 알루미늄 정량분석에 큰 오차를 유발하지 않을 것이라 사료된다.

4.4. 주방용기로부터 알루미늄의 용출 현상

알루미늄제 주방용기도 새 제품과 오랫동안 사용했던 제

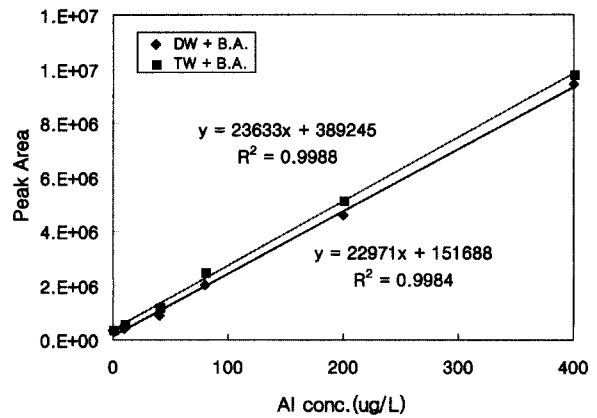


Fig. 7. Comparison of calibration curves for Al/ECR/CTAB derivative in distilled water(DW) and tap water(TW) at pH 3.5 adjusted with nitric acid. Boric acid(BA) and ascorbic acid were added as masking reagent for fluoride and iron(III), respectively.

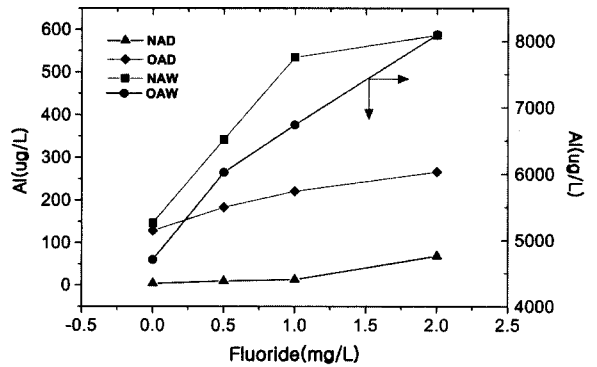


Fig. 8. Effect of fluoride ion on the amount of aluminium leached from new and used Al-utensils by distilled water(DW) and tap water(TW). NAD:new-Al-DW; OAD:used-Al-DW; NAW:new-Al-TW; OAW:used-Al-TW.

품에서 알루미늄의 용출량의 차이를 비교하였다. 새 알루미늄 용기 2종, 사용하던 알루미늄 용기 4종, 대조군으로 스테인레스스틸(sus) 용기 2종, 유리용기 1종을 사용하였다. 플루오르화 이온 농도 증가에 따른 알루미늄의 용출효과를 알아보기 위해 증류수와 수도수에 플루오르화 이온이 0, 0.5, 1 및 2mg/L까지 함유된 물 300mL을 용기에 넣고 10분간 끓인 후 최종 부피를 100mL로 조절하였다. 이때 부피를 일정하게 맞추기 전에 끓인 용액을 냉각하고 pH를 3.5로 조절하여 아스코르빈산과 붕산을 넣고 용출 알루미늄을 정량하였다. Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 사용한 모든 알루미늄 용기로부터 플루오르화 이온 농도가 증가함에 따라 알루미늄의 용출량이 증가하였다.

그 중에서도 증류수보다 수도수에서 훨씬 많은 양의 알루미늄이 용출되었고, 새 것보다는 몇 년 동안 사용했던 알루미늄 용기에서 더욱 많은 양의 알루미늄이 용출되었다. 플루오르화 이온을 첨가하지 않은 수도수에서도 사용하던 알루미늄 용기로부터 4.7mg/L 정도의 알루미늄이 용출되었는데, 이것은 이미 수도수에 0.16mg/L정도의 플루오르화

이온이 포함되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 농도는 이미 예비 실험에서 수도수 중 플루오르화 이온농도를 이온선택성 전극으로 정량한 결과이었다. 수도수에 플루오르화 이온을 2mg/L까지 증가시켰을 때 사용하던 알루미늄 용기에서 8mg/L까지 알루미늄 용출량이 증가되었고, 이것은 플루오르화 이온에 의해 약 70% 정도가 더 용출된 결과를 초래하였다. 그러나 증류수에서는 플루오르화 이온 증가에 따른 알루미늄 용출량이 수도수에 비해 상대적으로 적은 양이 용출되었는데, 이것은 알루미늄의 용출에 플루오르화 이온 뿐만 아니라 수도수에 공존하는 다른 이온이나 미량 함유된 부식질에 의해 시너지 효과에 의해 용출량이 가중된 결과라고 사료된다. 한편 대조군으로 사용하였던 sus 용기나 유리용기에서는 플루오르화 이온 농도에 무관하게 50µg/L이하의 알루미늄 농도를 보여 주었다. Table 5는 플루오르화 이온 농도 증가에 따른 알루미늄 용기 및 대조군 용기에 대한 용출실험을 3-5회 반복하여 수행하고 FIA법과 ICP-AES법으로 용출된 알루미늄을 정량한 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 플루오르화 이온을 첨가하거나 또는 첨가하지 않은 증류수와 수도수에서 알루미늄 용기나 대조군으로 사용된 sus 및 유리용기로부터 용출된 알루미늄의 농도 범위인 최소값과 최대값을 나타내었고, 괄호 안에는 이들의 평균 농도와 표준편차를 나타내었다. 우선 FIA 데이터만 관찰해 보면, sus나 유리용기에 비해 알루미늄 용기에서 평균 10배 정도의 알루미늄이 더 많이 용출되었고, 증류수에 비해 수도수에서 평균 약 9배 정도 더 많은 알루미늄이 용출되었다. 증류수에서 알루미늄 용기로부터 평균 65.86µg/L의 알루미늄이 용출된 반면, 플루오르화 이온을 0.5-2mg/L까지 첨가한 증류수에서 알루미늄 용출농도는 평균 126µg/L으로서 증류수에 의해서 용출된 농도에 비해 약 2배 증가되었다. 수도수에서 알루미늄 용기로부터 알루미늄의 용출농도는 평균 582.45µg/L이었는데, 플루오르화 이온을 0.5-2mg/L까지 첨가해 준 수도수에서의 알루미늄 용출농도는 평균 692.59µg/L으로 수도수에 의해서 용출된 농도에 비해 약 19%정도가 증가되었다. 증류수에서 알루미늄의 용출 현상이 플루오르화 이온에 의해 약 200% 증가된 반면, 수도수에서는 플루오르화 이온 첨가로 인해 알루미늄 용출농도가 19% 정도만 증가되었다는 것은 수도수에서 플루오르화 이온의 알루미늄 용출에 미치는 영

향이 증류수에서보다 상대적으로 감소되었다고 볼 수 있다. 그러나 증류수에서 알루미늄 용기로부터 65.86µg/L의 알루미늄이 용출되었으나 수도수에서는 증류수보다 9배 정도 더 높은 농도인 582.45µg/L의 알루미늄이 용출되었는데, 이것은 수도수에 포함된 플루오르화 이온 이외의 용존 물질에 의해서 더 많은 양의 알루미늄이 용출된다는 것을 말해 준다. 이런 정도의 알루미늄 용출 농도는 알루미늄의 음용수 수질기준농도인 0.2mg/L을 2-3배 이상 초과한 농도로서 알루미늄 용기를 장기간 사용한 가정에서의 알루미늄에 대한 이상 노출이 우려된다.

대조군으로 사용되었던 sus 용기와 유리용기에서의 알루미늄 용출 농도를 비교해 보면, sus 용기에 비해 유리용기에서 더 많은 알루미늄이 용출되었다. sus 용기에 비해 증류수에서는 2.3배, 수도수에서는 13배 정도 더 많은 알루미늄이 유리용기로부터 용출되었다. 이것은 아마도 내열유리 용기의 원료조성 중 알루미늄(Al₂O₃)가 포함된 것으로 알려져 있어, 알루미늄으로부터 미량의 알루미늄이 용출된 결과로 볼 수 있다. 그러나 대조군으로 사용되었던 용기에서는 알루미늄 음용수 수질기준 이하의 농도로 용출되었다. 이와 같은 경향은 ICP-AES에서도 동일한 경향을 보여 주었으며, FIA 데이터와 ICP-AES 데이터를 도식적으로 비교한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 알루미늄 농도가 2mg/L이하인 경

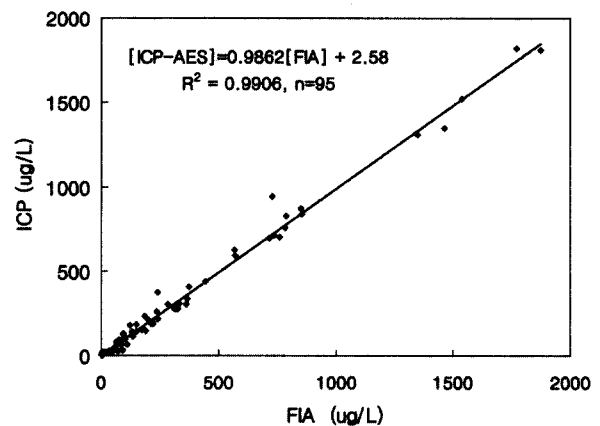


Fig. 9. Comparison of aluminium concentration leached from cooking utensils by using ICP-AES and FIA (n=95).

Table 5. Aluminum concentration leached from several cooking utensils by distilled and tap water with fluoride ion ranged of 0.5 to 2mg/L level. (unit : µg/L)

Cook ware	without fluoride				with fluoride			
	FIA		ICP		FIA		ICP	
	DW	TW	DW	TW	DW	TW	DW	TW
sus ^a	ND~1.76 (0.85±0.79)	3.16~5.53 (4.57±1.02)	3.37~5.57 (4.67±1.47)	ND~6.09 (4.88±1.47)	3.06~6.32 (4.25±1.79)	4.34~10.06 (7.12±2.86)	7.83~12.26 (9.89±2.23)	7.23~9.63 (8.42±1.20)
glass ^b	1.09~9.70 (4.05±3.62)	31.72~83.97 (61.40±18.8)	5.80~11.43 (8.22±2.21)	29.23~67.50 (55.51±15.12)	6.90~14.57 (10.66±3.83)	48.28~93.66 (71.34±22.69)	14.40~16.93 (16.01±1.40)	23.57~102.83 (50.49±45.33)
Al ^c	5.29~239.6 (65.86±68.49)	148~7537 (582.45±368.0)	8.87~374.69 (74.46±95.30)	141.94~7970 (575.3±61.3)	1.16~310.18 (126±108.9)	55.56~10810 (692.6±661.0)	6.43~278.51 (119.0±93.81)	38.51~11070 (683.5±664.1)

^atwo stainless steel pots; ^bone pot; ^ctwo new aluminum pots, four used aluminum pots

우 ICP-AES 대 FIA 데이터간의 상관관계로부터 기울기가 0.98로서 거의 1에 가깝고, 결정계수도 0.9906으로서 FIA 데이터로서 ICP-AES 데이터를 99%이상 설명할 수 있었다. 또한 FIA와 ICP-AES의 방법에 대한 짝이론 t-검정(paired t-test)을 95% 신뢰수준에서 시료수 95개에 대해 수행한 결과 계산된 t 값이 0.8437이었고, 자유도 94에서 표에 의한 t 값(Harris, 1995)은 1.98-2.00사이의 값을 갖는다. 따라서 계산된 t 값이 표에 의한 t 값에 비해 작으므로 두 방법 간에는 유의한 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 따라서 ICP-AES법 또는 원자흡수분광도법(AAS)에 의한 수도수 중 알루미늄의 정량이 FIA법으로 대체될 수 있음을 보여주었다.

5. 결론

FIA 및 ICP-AES에 의한 주방용기로부터 용출된 알루미늄의 정량에 관한 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

1. FIA를 이용하여 알루미늄을 정량하기 위한 최적조건을 제시하였다. 혼합 및 반응코일 길이는 각각 3m이었고, ECR의 농도는 1.68mM, 아세트산 완충용액의 농도는 1M, CTAB는 10mM, 반응온도 및 pH는 각각 40℃와 6.0이었다. 이러한 최적 조건하에서 작성된 회귀방정식은 $[\text{peak area}] = 37473[\text{Al}] + 110211$ 이었고, 결정계수, $R^2 = 0.9982$ 이었다. 검출한계와 정밀성은 각각 $3\mu\text{g/L}$ 와 RSD 1%이하를 나타내었다.
2. 플루오르화 이온의 방해물 가리움(masking)하기 위해 질산 산성으로 시료의 pH를 3.5로 맞추고 붕산 10mM을 첨가함으로써 플루오르화 이온 농도 2mg/L까지 공존하더라도 방해하지 않았고, 아스코르빈산을 첨가함으로써 Fe(III) 이온 6mg/L까지 공존하더라도 방해 없이 알루미늄 정량이 가능하였다.
3. 플루오르화 이온농도가 증가할수록 알루미늄의 용출량은 증가되었고, 증류수에 비해 수도수에서 9배 정도 더 많은 양의 알루미늄이 용출되었다. 플루오르화 이온이 알루미늄 용출에 기여한 정도는 증류수에서 200%, 수도수에서 19%이었다.
4. 수도수 중 알루미늄을 정량하는데 FIA법이나 ICP-AES법 간에 차이가 없음을 보여주었다.

참고문헌

1. 김명선, 한재숙, 南出降久, 알루미늄 조리기구에서 산성조미료와 조리조건이 알루미늄 용출에 미치는 영향, *대한가정학회지*, **38**(2), pp. 21-26 (2000).
2. 김종훈, 최용욱, 정택균, 단일 컬럼이온크로마토그래피에 의한 광천수중 음이온의 신속한 동시 정량, *대한화학학회지*, **39**(12), pp. 910-917 (1995).
3. 김종훈, 최용욱, 정택균, 삼중수소 측정에 의한 약수터 물의 수질특성 연구, *대한화학학회지*, **40**(6), pp. 436-444 (1996).
4. 김중만, 한성희, 백승화, 조리시 조리용기로부터의 알루미늄 용출량 비교, *한국식품과학회지*, **29**(4), pp. 613-617 (1997).
5. 먹는 물 수질공정시험방법, 환경부 (2000).
6. 최용욱, 진재영, 흐름주입분석법에 의한 음용수 중 알루미늄이온의 분광광도법 정량, *대한화학학회지*, **44**(5), pp. 422-428 (2000).
7. Bi, S., A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensil, *Environ. Pollut.*, **92**(1), pp. 85-89 (1996).
8. Borrmann, G., and Seubert, A., Aluminum speciation by means of anion chromatography and coupled anion/cation chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **386**, pp. 77-88 (1999).
9. Cathalifaud, G., and Mazet, J. A. M., Aluminium ions/organic molecules complexation: Formation constants and stoichiometry. Application to drinking water production, *Wat. Res.*, **31**(4), pp. 689-698 (1997).
10. Chester, J. E.; Dagnall, R. M., and West, T. S., An improved reagent system for the spectrophotometric determination of aluminium, *Talanta*, **17**, pp. 13-19 (1970).
11. Coscione, A. R., Andrade, J. C., Poppi, R. J., Mello, C., Raji, B., and Abreu, M. F., Multivariate calibration applied to a highly interfering chemical system-The simultaneous spectrophotometric determination of aluminium and iron in plants using xylenol orange and partial least-squares regression, *Anal. Chim. Acta*, **423**, pp. 31-40 (2000).
12. D'Ulivo, A.; Lampugnani, L.; Faraci, D.; Tsalev, D. L., and Zamoni, Z., Elimination of hydrofluoric acid interference in the determination of antimony by the hydride generation technique, *Talanta*, **45**, pp. 801-806 (1998).
13. Exley, C., Pinnegar, J. K., and Taylor, H., Hydroxy-aluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish, *J. theor. Biol.*, **189**, pp. 133-139 (1997).
14. Flaten, T. P., Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Res. Bull.*, **55**(2), pp. 187-196 (2001).
15. Haidouti, C., Effect of fluoride pollution on the mobilization and leaching of aluminum in soil, *Sci. Total Environ.*, **166**, pp.157-160 (1995).
16. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 4th. Ed., Freeman and Co., New York, Chap. 4 (1995).
17. Kato, Y. T., Yoshida, K., Fujimori, E., Haraguchi, H., Shimizu, Y., and Kondo Analysis of elements of hydrangea sepals at various growing stages by ICP-AES, *Biochem. Engineer. J.*, **14**, pp. 237-241 (2003).
18. Lemberkovic, E., Czinner, E., Szentmihalyi, K., Balazs, A., and Szoke, E., Comparative evaluation of Helichrysi flos herbal extracts as dietary sources of plant polyphenols, and macro- and microelements, *Food Chem.*, **78**, pp. 119-127 (2002).
19. Lu, X., Chen, Z., and Yang, X., Spectroscopic study of aluminum speciation in removing humic acid substance by Al coagulation, *Wat. Res.*, **33**(15), pp. 3271-3280 (1999).
20. Neelam, Bamji, M. S., and Kaladhar, M., Risk of increased aluminium burden in the Indian population: contribution from aluminium cookware, *Food Chem.*, **70**, pp. 57-61 (2000).
21. Nishimoto, J., Yamada, T., and Tabata, M., Solvent extraction and fluorometric determination of fluoride ion at

- ppb level in the presence of large excess aluminum(III) and iron(III) by using an expanded porphyrin, sapphyrin, *Anal. Chim. Acta*, **428**, pp. 201-208 (2001).
22. Radic, N., and Bralic, M., Aluminium fluoride complexation and its ecological importance in the aquatic environment, *Sci. Total Environ*, **172**, pp. 237-243 (1995).
 23. Rojas, F. S., Alcaraz, E. C., and Pavon, J. M., Determination of aluminum in water by flow injection with fluorimetric detection by using salicylaldehyde carbohydrazone as reagent in a micellar medium, *Analyst*, **119**, pp. 1221-1223 (1994).
 24. Røyset, O., Comparison of four chromogenic reagents for the flow injection determination of aluminium in water, *Anal. Chim. Acta*, **178**, pp. 223-230 (1985).
 25. Ruzicka, J. and Hansen, E. H., Flow injection analyses, Part I. A new concept of fast continuous flow analysis, *Anal. Chim. Acta*, **78**, pp. 145-157 (1975).
 26. Scancar, J., Stibilj, V., and Milacic, S. R., Determination of aluminium in Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware, *Food Chem.*, **85**, pp. 151-157 (2004).
 27. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Ed., Harcourt Brace College Publishers, Philadelphia, USA, Chap. 15 (1998).
 28. Takatsu, A., Ezoe, Y., Eyama, S., Uchiyama, A., Tsunoda, K., and Satake, K., Aluminum in lake water and organs of a fish *Tribolodon hakonensis* in strongly acidic water with a high aluminum concentration, *Limnology*, **1**, pp. 185-189 (2000).
 29. Umemura, T., Usami, Y., Aizawa, S., Tsunoda, K., and Satake, K., Seasonal change in the level and the chemical forms of aluminum in soil solution under a Japanese cedar forest, *Sci. Total Environ.*, **317**, pp. 149-157 (2003).
 30. Wang, H., Zhang, Z., Sun, A., Liu, D., and Liu, R., Stopped-flow kinetic determination of aluminum in Chinese tea leaves by fluoride ion-selective electrode potentiometry, *Talanta*, **43**, pp. 2067-2072 (1996).
 31. Wong, M. H., Fung, K. F., Carr, H. P., Aluminium and fluoride contents of tea, and their health implications, *Toxicology Letters*, **137**, pp. 111-120 (2003).
 32. Zhang, J., Xu, H., and Ren, J. L., Fluorimetric determination of dissolved aluminium in natural waters after liquid-liquid extraction into n-hexanol, *Anal. Chim. Acta*, **405**, pp. 31-42 (2000).
 33. Zhu, R., Kok, W. Th., Determination of trace metal ions by capillary electrophoresis with fluorescence detection based on post-column complexation with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid, *Anal. Chim. Acta*, **371**, pp. 269-277 (1998).