

## 퇴적물 공극수내 $O_2$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ 및 $HS^-$ 센싱을 위한 금아말감 미세전극 개발

권순길<sup>1a</sup> · 박동근<sup>2a</sup> · 최근영<sup>2b</sup> · 성재빈<sup>2c</sup> · 김현수<sup>2d</sup> · 이재우<sup>2e</sup> · 홍용석<sup>1b,†</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 세종캠퍼스 환경시스템공학과, <sup>2</sup>고려대학교 세종캠퍼스 전자 및 정보공학과

### Development of Gold Amalgam Voltametric Microelectrode for the Quantification of $O_2$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , and $HS^-$

Soongil Kwon<sup>1a</sup> · Donggeun Park<sup>2a</sup> · Geunyoung Choi<sup>2b</sup> · Jaebin Sung<sup>2c</sup> · Hyunsoo Kim<sup>2d</sup>  
· Jae Woo Lee<sup>2e</sup> · Yongseok Hong<sup>1b,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environment System Engineering, Korea University Sejong Campus

<sup>2</sup>Department of Electronics and Information Engineering, Korea University Sejong Campus

(Received 29 December 2021, Revised 14 March 2022, Accepted 18 March 2022)

#### Abstract

A gold amalgam voltammetric microelectrode (GAVM) system was developed for the quantification of dissolved biogeochemical species, such as  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , and  $HS^-$  in sediment porewater. Commercially available Ag/AgCl and platinum electrodes were used as the reference and counter electrode, respectively, and a gold amalgam microelectrode was fabricated in the laboratory using 150- $\mu$ m diameter gold wire and a borosilicate capillary tube with a 1.6-mm diameter. A portable potentiostat (Metrohm, DropSens) was used for the application of voltage sweeping and to acquire the electric current. For sediment profiling, a commercially available actuator was customized and modified. The analysis method used in the system used the most widely used analysis method among the electrochemical analysis currently used. The GAVM system was successively calibrated with the species and applied to estuarine sediments. The porewater analysis showed that the oxygen concentration was decreased to zero at a depth of 0.6 mm, and maximum  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  concentrations of 50  $\mu$ M and 20  $\mu$ M were detected at 2 and 3-cm depths, respectively. Maximum  $HS^-$  concentrations of 10  $\mu$ M were detected at 4 cm in the deeper sediments. The GAVM system was successfully developed and applied to the sediment and can be used to better understand biogeochemical reactions.

**Key words** : Biogeochemistry, Heavy metals, Microelectrode, Sediment, Voltammetry

<sup>1a</sup> 석사(Master), jtradin1995@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0003-1152-1613

<sup>2a</sup> 박사(Doctor), pulpilisory@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-7547-3369

<sup>2b</sup> 석사(Master), ought119@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-7481-7983

<sup>2c</sup> 석사(Master), bin990829@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-6363-2580

<sup>2d</sup> 학사(undergraduated), hskim7542@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-9241-1373

<sup>2e</sup> 부교수(associate professor), orion627@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-4376-476X

<sup>1b</sup> Corresponding author, 부교수(associate professor), yongsoekhong@korea.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-5944-6515

## 1. Introduction

퇴적물은 유역에 산재되어 있는 오염물질이 물환경 내 유입된 후 유속이 느려지는 환경에서 쌓이고 모이는 매체로, 다양한 영양소, 중금속, 및 유기오염물질로 오염되어 있을 가능성이 많다(Yücel et al., 2017). 오염물질은 퇴적물에 잔류하면서 지속적으로 물환경 및 수생태, 그리고 인간을 포함한 최상위 포식자들에게 다양한 영향을 미칠 수 있다. 탄소, 질소, 인과 같은 영양소의 경우 상층수로 용출되어 수질악화에 영향을 미칠 수 있고, 중금속의 경우 저서생물에 직접적인 독성을 가하기도 한다. 수은 및 잔류성 유기오염물질의 경우 저서생물에 극미량이 농축(bioaccumulation)되지만 생물증폭(biomagnification)에 의해 먹이사슬을 타고 올라가 물환경에 의존하여 살아가는 생물들이 고농도의 오염물질에 노출되어 건강상 문제가 발생할 수도 있다(Ansari et al., 2004).

이와 같이 물환경에 유입되는 오염물질이 최종적으로 모이게 되는 퇴적물이 물환경 및 수생태에 미치는 영향의 경로 및 기작은 매우 다양하기 때문에 오염퇴적물의 오염평가 및 관리 어렵다(Yücel et al., 2017). 특히 오염퇴적물은 물환경으로 유입된 유역 내 토양, 영양분 및 기타 오염물질과 문체저 침전된 후 다양한 생지화학적(bio-geo-chemical) 반응들이 일어나는 환경이다. 예를 들어 오염퇴적물의 경우 산소가 존재하는 호기성환경은 표층 수 밀리미터(mm) 정도밖에 되지 않으며, 그 아래에는 혐기성미생물들이  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  등과 같은 전자수용체들을 활용하여 대사활동을 하고 있으며, 최종적으로는 발효반응도 일어나  $\text{CH}_4$ 가 생성되기도 한다(Conard, 1996; Ansari et al., 2004).

이러한 생지화학적 반응들은 오염퇴적물에 존재하는 오염물질의 거동에 영향을 주는데, 특히 중금속의 거동에 많은 영향을 주며, 이는 오염퇴적물의 평가 및 관리 차원에서 중요한 독성 및 위해성 평가에 영향을 줄 수 있다(Fleeger et al, 2003; Kevin et al., 2008). 예를 들어, 오염퇴적물 내 중금속들은 산화철( $\text{FeOOH(s)}$ )에 흡착된 상태로 존재할 가능성이 많은데, 혐기성환경에서  $\text{FeOOH(s)}$ 가 환원되어 용해도가 높은  $\text{Fe}^{2+}$ 로 용출될 때, 그 표면이나 내부에 공침된 중금속들이 같이 공극수내로 용출될 가능성이 있다. 그리고 미생물이  $\text{SO}_4^{2-}$ 를  $\text{HS}^-$ 로 환원시키는 반응은 퇴적물에서 흔하게 일어나는데(Lovely, 1994), 이는  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  등과 같은 중금속과 황화금속으로 침전되어 저서생물에 독성을 일으키거나 상등수로 용출될 가능성을 감소시킬 수 있다. 반면에  $\text{Hg}^{2+}$ 의 경우 황환원 미생물의 대사과정 중에 독성이 강한  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ (메틸수은)으로 변하여 오염퇴적물에 존재하는 Hg의 위해성을 높일 수도 있다. 그리고 비소의 경우 퇴적물의 환원성 환경에서 상대적으로 독성이 약한  $\text{As}^{5+}$ 에서 독성이 강한  $\text{As}^{3+}$ 로 환원되어 용출되어, 퇴적물 내 총비소의 농도가 일정하거나 같더라도 위해성은 높아질 수 있다.

따라서 오염퇴적물내의 생지화학적반응들을 파악하고자, 공극수내 다양한 지화화적인 인자들을 정량화하기 위해 다양한 샘플링과 분석방법들이 개발되어 왔다. 퇴적물 분석 방법 중 전기화학적 분석에서 센서를 이용한 분석은 퇴적물과 수생태

계에 일어나는 반응 중 산화 환원 반응과 미량 원소의 분화를 연구하기 위해서 사용되었다. 해외에서는 실제로 센싱을 통하여 퇴적물의 깊이에 따른 농도의 층서 분포를 사용하는데 Unisens사의 microprofiling system의 경우 현장에서 코어를 샘플링하여 연구실에서 분석을 진행한다. 하지만 현장에서 측정하는 용도가 아니기 때문에 실제 현장에서 사용할 수 있는 새로운 시스템과 여기에 사용되는 센싱기술을 제작하였다.

금아말감 미세전극 전압전류법(gold amalgamated voltametric microelectrode, GAVM)은 퇴적물을 교란시키지 않으며 0.1mm의 높은 해상도(resolution)로 공극수내 미량으로 존재하는  $\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$  등을 정량하는 방법으로 활용되어 왔다(Brendel and Luther 1995; Kahlert, 2013; Luther et al., 1998). 마찬가지로 다른 연구그룹은 세 가지 미세전극 시스템을 이용하여 해양퇴적물 특성에 대한 분석을 시작하였다(Reimers et al., 1986; Visscher et al, 1991). 최근 미세전극은 에너지, 부식, 표면개질, 센서, 기기개발 등 다양한 분야에서 많은 연구 관심을 받고 있다(Guan et al., 2020; Park et al., 2018; Shin et al., 2021; Soares et al., 2020; Tahir et al., 2019). 본 연구에서는 실험실에서 GAVM을 위한 금아말감 미세전극 제작, 미세전극을 이용한 분석시스템 개발, 캘리브레이션 방법을 개발하고, 퇴적물 주상시료에 GAVM을 적용하여 퇴적물 내 주상시료에서 깊이에 따른 분석물질의 농도차를 표현하였다(Yücel et al, 2017).

## 2. Materials and Methods

### 2.1 금아말감 미세전극제작 방법

전극 제작은 작업전극을 제작하는 것으로 외경 1.6 mm, 내경 1.2 mm, 길이 75 mm 모세관을 컬럼으로 사용한다. 전극에 사용하는 와이어는 100  $\mu\text{m}$  금 와이어를 사용하여 약 90 mm의 길이로 절단하여 3 mL 주사기의 바늘에 연결하여 컬럼에 주입한다. 이후 바늘 부분이 아닌 컬럼 끝단의 와이어를 컬럼 밖으로 구부려서 쉽게 빠지지 않게 한다. 컬럼 안의 와이어를 고정과 방수 처리를 위해서 에폭시를 사용한다. 공예용 투명 에폭시를 사용했으며 주재와 경화제의 혼합비율은 부피비 2:1로 혼합하였다. 컬럼을 에폭시에 넣고 주사기로 흡입하여 바늘 높이까지 채워 건조한다. 이때 에폭시가 새어나오지 않게 유리판 위에 파라필름을 여러 번 겹쳐 부착시켜 컬럼을 수직으로 고정하여 건조를 진행한다. 건조는 1~2일 정도 소모되며 컬럼을 유리판에서 떼어내며 겉에 굳은 에폭시를 제거하며 단면을 1000방 사포를 이용해서 폴리싱을 하며 에폭시가 완벽하게 굳었는지 확인한다. 구리 와이어는 지름 1 mm인 와이어를 사용했으며 길이는 전극의 전체 길이가 200 mm가 되도록 조절한다.

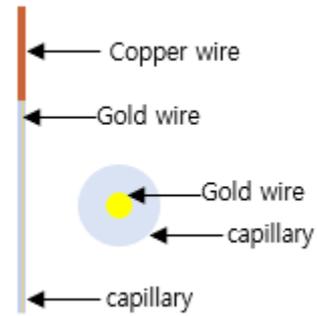
금 와이어와 구리 와이어의 연결은 납땀의 경우 금 와이어가 녹아 접합이 끊어지는 문제가 발생하기 때문에 전도성에 에폭시를 이용하여 와이어를 연결하고 접합부의 내구성 및 방수를 위해서 액체 절연 테이프로 1차 방수를 진행하고 에폭시를 이용해서 2차 방수 및 내구성을 높이고 열수축튜브를 이용해서 컬럼과 구리 와이어를 고정하였다.



**Fig. 1.** Copper wire and gold wire are connected using silver epoxy.

폴리싱 과정은 전극의 표면을 평평하고 이물질이 없게 만들어 분석과정에서 아말감 단면에만 반응이 일어나게 만든다. 컬럼의 재질이 유리이며 컬럼 내 재질이 에폭시이기 때문에 종이사포와 에탄올을 사용하였다. 종이사포의 입방수는 1000방, 1500방, 2500방, 3000방 순으로 거친 입자에서 고운 입자의 사포로 사용했으며 사포를 3 cm × 3 cm로 잘라서 에탄올을 분무기로 뿌리고 전극의 표면을 갈아서 평평하게 만들었다. 컬럼 내 에폭시를 흡입하고 건조하는 과정에서 공기 방울이 미량으로 발생하기 때문에 전극 표면에 금 와이어만 노출될 수 있게 ×100배 현미경을 이용하여 관찰하였다.

아말감 과정은 전극의 표면에 노출된 금 와이어에 수은

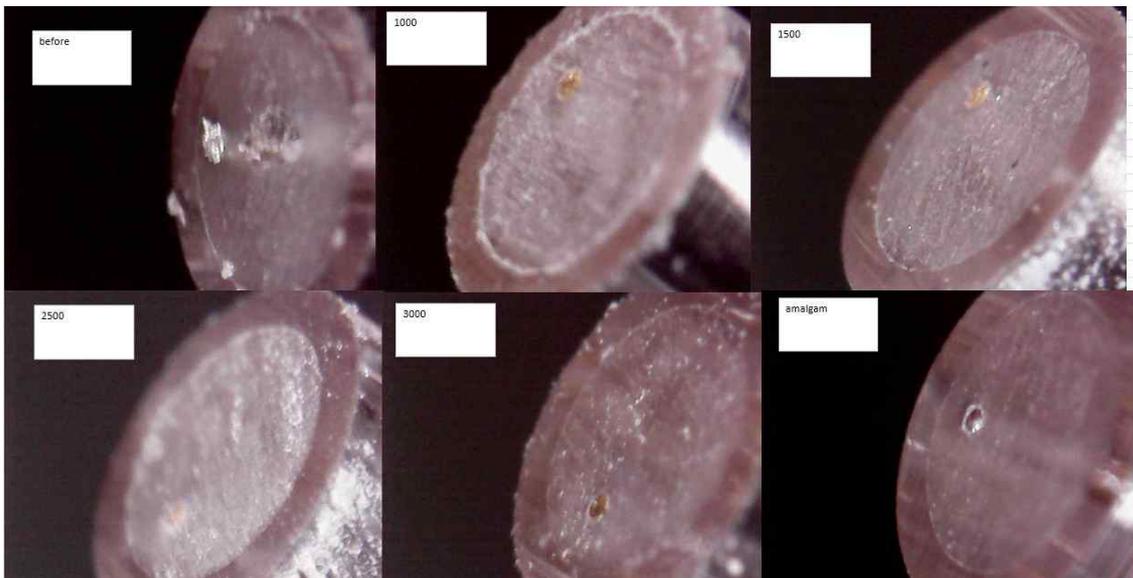


**Fig. 3.** Microelectrode diagram.

(Hg<sub>0</sub>)을 씌우는 과정으로 사용되는 용액은 0.1 M HgCl<sub>2</sub>용액이며 직류 파워서플라이를 이용하여 일정 전압을 가하였다. 사용되는 전극 시스템은 2전극 시스템으로 음극에는 아말감을 위해서 구리 와이어와 금 와이어를 납땀한 전극을 사용했으며 양극에는 아말감에 사용될 전극을 위치시켰다. 전압은 3 V로 3분을 가하였다. 이후 전극의 표면을 확대하여 관찰하면 금 와이어에 수은에 의해 아말감이 되어있는 것을 볼 수 있었다.

**2.2 전극시스템구성**

삼전극 시스템(작업 전극보조전극, 작업전극, 기준전극)을 구성하였고 potentiostat을 이용하여 가해지는 전압을 조절하고 반응이 일어나서 발생한 전류에 대한 그래프를 볼 수 있다. potentiostat은 일정한 전압이나 전류를 가하여 반응이 일어나면 발생하는 전류나 전압을 측정하는 분석기기이다. 삼전극에 사용되는 전극은 작업 전극의 경우 금 아말감 전극이다. 수은은 수소과전압의 값이 매우 크기 때문에 환원반응이 쉽게 일어나는 물질이다. 환원반응이 쉽게 일어나기 때문에 높은 (-) 전위를 가할 수 있으며 반응이 용이하게 일어나기 때문에 아말감을 하였다. 보조전극에 사용되는 전극은 Pt전극이며



**Fig. 2.** Microelectrode surface with polishing.

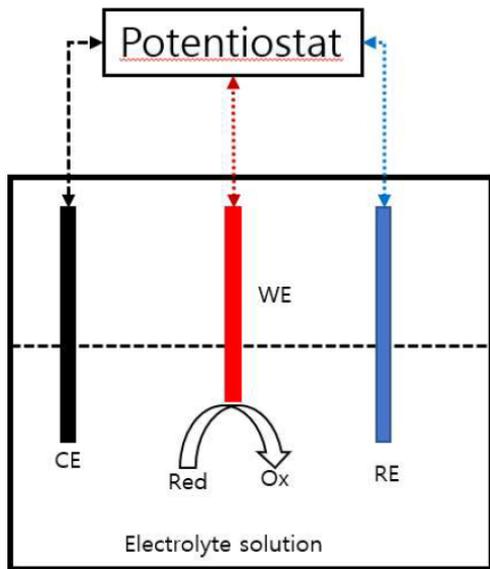


Fig. 4. Three electrode cells (Valentin, 2018).

백금의 경우 전도성이 매우 높기 때문에 주로 counter electrode에 사용된다. Reference electrode는 Ag/AgCl전극을 사용하며 Ag 와이어를 KCl 용액이 유리 컬럼 안에 존재하여 +0.196 V가 되면 반응이 일어나는 전극이기 때문에 매우 간편하게 사용 가능하며 수은이 없고 유리 컬럼으로 인하여 산성 용액에서도 사용할 수 있다.

2.3 전압전류법

순환 전압전류법(CV), 네모파 전압전류법(SWV). 선형 주사 전압전류법(LSV), 그리고 차동 펄스 전압전류법(DPV)는 중금속 이온(HMI) 및 비금속 이온(NMI)을 검출하는 데 자주 사용되는 전압계 기법이다(Silva et al., 2014). 이중 선형주사 전위법(linear sweep voltammetry, LSV)은 LSV는 보조전극의 전위를 초기전위에서 최종전위까지 (+) 또는 (-) 방향으로 일정한 속도로 주사(sweep)하게 되면 특정 전위에서 산화 또는 환원이 일어나고 그 결과 발생한 전류를 측정하는 방법이다. 영향을 미치는 요인으로는 scan rate와 전자전달반응속도, 대상물질의 반응성이 있다(Jovic et al., 1988). 전압을 x축이고 특정 전압에서 일어나는 반응에 대한 전류를 y축으로 하여 그래프를 얻게 된다. 한 방향으로 전압이 주사되기 때문에 비

가역적 반응을 측정하는 데 사용이 된다. 이를 이용해 시스템에서는 산소 농도 측정에 사용한다. 그리고 네모파 전압전류법(square wave voltammetry, SWV)은 가장 많이 사용되는 전압전류법 중 하나이며 기본 기능 이외에도 방법을 수정하여 생화학적 연구 같은 다양한 분야에도 사용이 되는 분석 방법이다. 초기 전위에서 최종 전위까지 시간에 따라서 전압을 가하는데 이 전압은 정사각형의 펄스로 되는 계단 전위로 구성된다. 이 정사각형 펄스는 반대 방향의 전위펄스로 나뉘어지고 환원펄스를 가하면 물질이 환원되고 산화펄스를 가하면 물질이 산화되므로 특정전위에서 산화 또는 환원이 일어나면 발생하는 전류값을 읽어내는 방식이다.(Valentin at al, 2018). 펄스들은 하나의 단일 싸이클로 끝나며 전위 주기는 계단 전위 램프의 각 단계에서 반복이 된다. SWV는 전압을 주사하는 동안 산화와 환원이 한 단계에 한번에 일어날 수 있기 때문에 이를 이용해서 가역적인 반응을 측정할 수 있다. 또한 같은 전압에서 두 개 이상의 반응이 일어날 경우 그래프에 나타나는 전류값은 ‘산화 펄스의 전류값-환원펄스의 전류값’이므로 다른 전류값을 나타내어 구별하기 쉽다. SWV는 LSV에 비해 조절할 수 있는 변수가 많으며 더 고감도이며 미량 금속 검출이 가능하기 때문에 SWV를 통해 중금속을 분석할 수 있다. Table 1에 LSV 및 SWV 스캔 조건을 정리하였다.

2.4 전극 캘리브레이션 방법

산소의 경우 정확한 농도를 맞춰서 검정곡선을 그리는 것이 어렵기 때문에 물 속 산소 농도를 측정하는 분석기기를 이용하였다, 1000 mL 비커에 0.1 M potassium nitrate 용액 250 mL을 넣고 전극을 연결하였다. 질소 gas와 air gas를 비커에 연결하였고 첫 번째로 공기 gas를 60분 폭기하여 용액 내 산소포화도를 공기 내 산소 포화도인 21%로 만들어서 LSV를 이용해서 측정하였다. 이때 LSV의 조건은 current range 10 uA, potential 0 ~ -1.3 V, Estep 0.3 V, scan rate 0.2 V/sec로 설정하여 측정했다. 이후 air purging을 멈추고 질소 gas를 이용해서 purging을 시작하되 10분마다 측정을 하며 총 120분 동안 산소농도가 0 ppm까지 낮아지는 것을 확인하였다.

Mn<sup>2+</sup> 측정을 위해서 사용된 시약은 manganese nitrate로 10 mM 용액을 만들어서 사용하였다. 50 mL 유리 셀에 40 mL potassium nitrate 용액을 넣고 전극을 이용하여 SWV를 이용하여 blank를 측정한다. 이후 10 mM Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>용액을 400 uL씩 넣으면서 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mM 농도로 맞추어서 농도 당 3번씩 분석을 진행하였다.

Fe<sup>2+</sup>의 측정에 사용되는 시약은 iron(ii) sulfate를 사용했으며 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액에 10 mM 농도로 만들었으며 증류수로 만들 경우 산화가 빠르게 일어나기 때문에 질산용액을 넣어 산화를 방지하였다. 망간 측정과 동일하게 50 mL 유리 셀에 40 mL potassium nitrate 용액을 넣고 삼전극을 연결하고 10 mM FeSO<sub>4</sub>용액을 400 uL씩 넣으면서 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mM 농도로 맞추어서 농도 당 3번씩 분석을 SWV로 진행하였다.

HS<sup>-</sup> 측정에 사용되는 시약은 sodium sulfide로 증류수에서 HS<sup>-</sup>로 존재하기 때문에 사용을 하였다. 50 mL glass cell에

Table 1. LSV and SWV sweeping conditions

LSV		SWV	
Current range	10 uA	Current range	10 uA
Potential	0~-1.3 V	Potential	0 ~ -1.7V
Estep	0.002 V	Econd	-0.2 V
Scan rate	0.2 V/sec	tcond	120 sec
		tequil	3 sec
		Estep	0.002 V
		Eamp	0.015 V
		Frequency	94.1 Hz

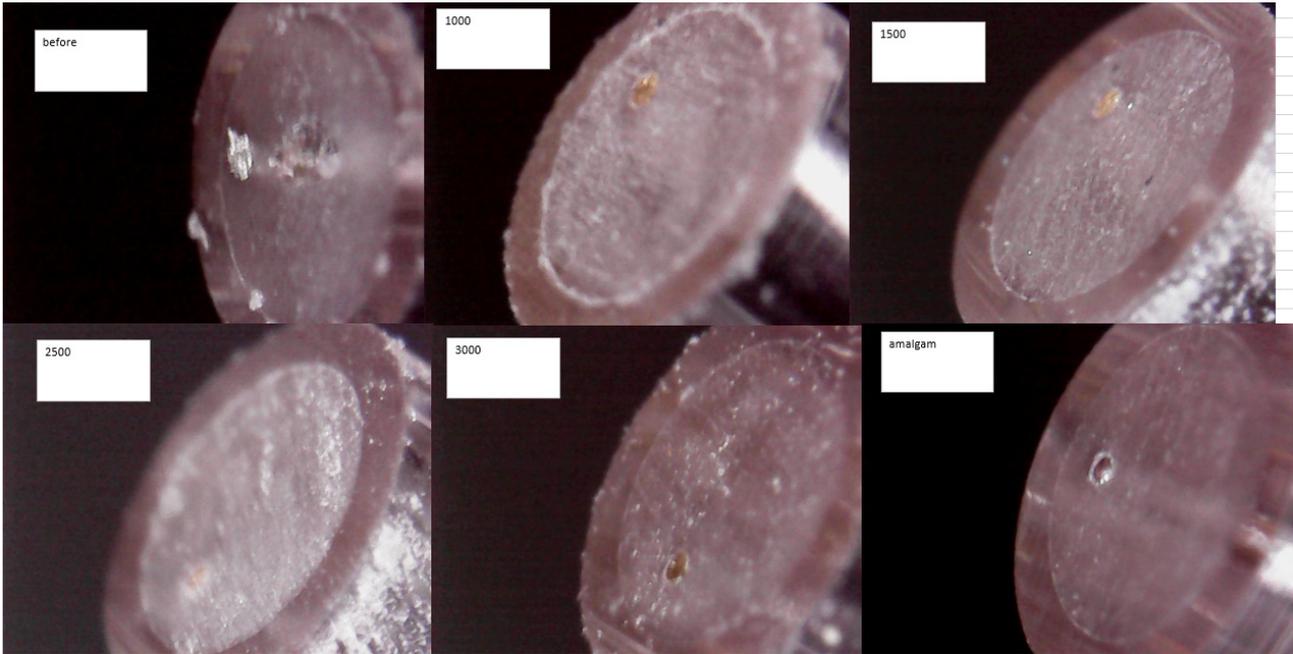


Fig. 5. Microelectrode surface micrographs and microelectrode system photographs.

40 mL potassium nitrate 용액을 넣고 삼전극을 연결했다. 퇴적물 내에서 HS<sup>-</sup>의 농도는 일반적으로 낮기 때문에 망간과 철보다 더 낮은 농도 10 mM NaS 용액을 40 uL씩 넣으면서 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 mM 농도로 맞추어서 농도 당 3번씩 분석을 SWV로 진행하였다.

### 2.5 퇴적물 공극수 분석 방법

퇴적물 공극수의 경우 현장에서 아크릴 코어에 퇴적물과 1~2 cm 높이의 물을 포함해서 채취하여 연구실로 이동하여 분석을 진행하였다. linear motor에 작업전극을 설치하였고 보조 전극과 기준 전극을 물에 위치시켰다. potentiostat을 연결하였고 분석프로그램의 경우 potentiostat 제조사의 자체 프로그램을 이용하였다. 분석 시작 전 작업 전극 위치를 수면에 위치시키고 2 mm 단위로 하강시키면서 LSV를 깊이 당 3번 측정하였고 퇴적물 1 cm까지 측정하였으며 SWV의 경우 깊이 당 3번 측정하였고 퇴적물 4 cm까지 측정을 진행하였다.

## 3. Results and Discussion

Table 2에 목표로 하는 분석물질들과 반응이 일어나는 전위와 검정곡선을 그렸을 때 나오는 기울기, 즉 민감도를 나타내었다. 산소가 과산화수소가 되는 환원반응은 약 -0.256 V에서

Table 2. Calibration table

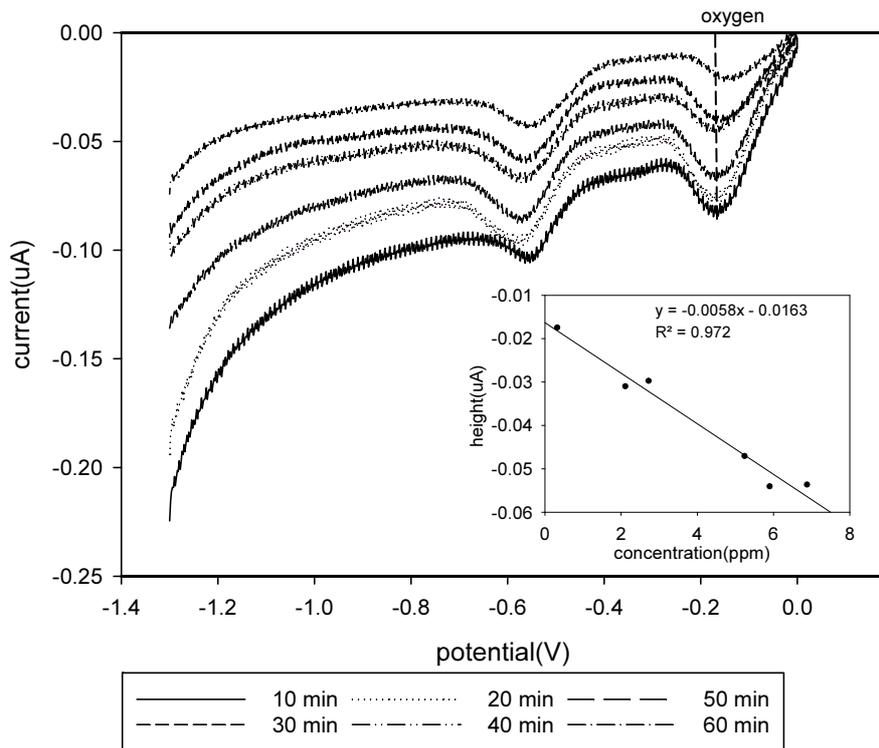
Material	Chemical	Concentration
O <sub>2</sub>	air gas	
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mM
Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub>	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mM
HS <sup>-</sup>	NaS	0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 mM

일어나며, 마지막에 Mn<sup>2+</sup>가 아말감에 환원되어 침전되는 반응은 약 -1.506 V에서 일어난다.

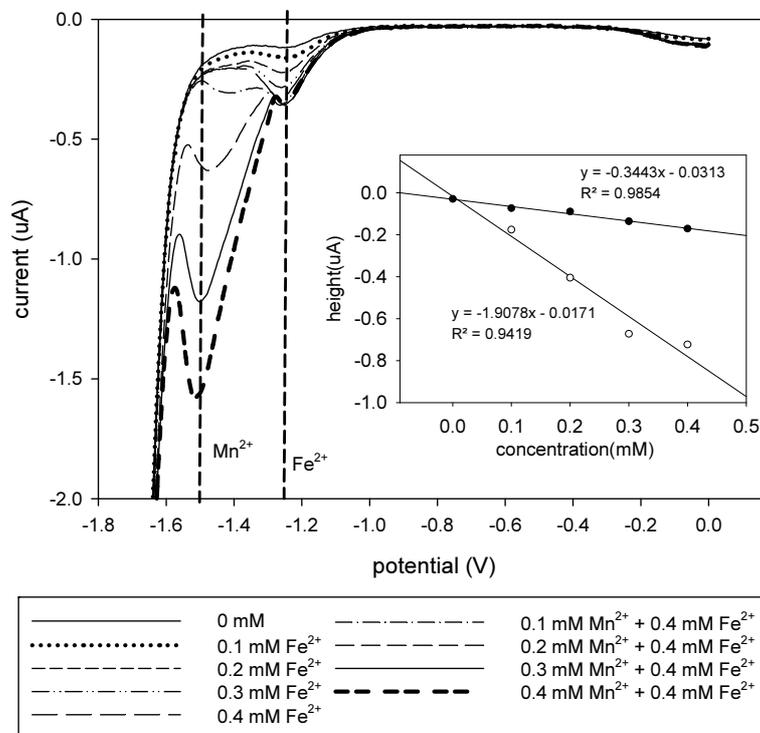
각 환원반응은 WE의 표면에서 일어나기 때문에 WE 표면의 아말감 상태를 확인하는 것은 매우 중요하다. Fig. 1에는 현미경으로 미세한 크기의 WE 표면을 관찰한 것이 정리되어 있다. 전극 polishing 정도에 따른 표면의 거칠기를 알 수 있는 사진이 정리되어 있으며, 가장 마지막 사진에는 아말감이 되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6, 7에는 각각 O<sub>2</sub>, Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, 그리고 HS<sup>-</sup>를 GAVM로 캘리브레이션한 것을 나타내었다. Fig 2를 보면 질소 가스를 폭기함에 따라 -0.2 V 인근에서 보이는 피크가 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다. LSV에서 O<sub>2</sub>의 정량은 산소농도 센서를 이용하여 peak integration을 진행하였다. 피크에 대한 데이터 중 넓이의 경우 전위의 영향을 -0.2 V에서의 전류값을 읽어, O<sub>2</sub> 농도와 전류값의 관계식을 이용하여 검정곡선을 그렸다. 이때 검량선 기울기는 0.220 nA/uM 수준으로, 참고문헌에서 제시한 0.152 nA/uM 보다는 높아, 민감도가 조금 부족함을 확인할 수 있었다.

Mn<sup>2+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>는 동시에 산성용액에 넣고 검량하였다. Fe<sup>2+</sup>는 약 -1.386V에서, Mn<sup>2+</sup>는 약 -1.506V에서 피크 전류가 발생한다. 특히 Mn<sup>2+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>는 피크 전류가 매우 가깝게 존재하며, 가끔 피크의 분리가 어려운 경우가 있다. 이럴 때는 Fig 4와 같이 피크를 분리하는 작업을 수행하여, 피크의 면적을 구하고, 이를 농도와 관계지었다. 먼저 raw data에서 기준선을 제외하고, -1.386 V과 -1.506 V에서 정규분포를 가지는 피크를 가정하고, 두 피크를 더하여 base line 제외된 피크와 가장 가까운 피크를 만들도록 피팅하였다. 그리하였을 때, Fe<sup>2+</sup>의 경우 농도와 피크의 면적은 y=-0.3443x-0.0313의 관계식을 구하였으며, Mn<sup>2+</sup>의 경우는 y=-1.9078x-0.0171의 관계식을 구하였다. 즉 Fe<sup>2+</sup>의 경우 0.3443 uA/mM(=nA/uM)의 민감도를, 그



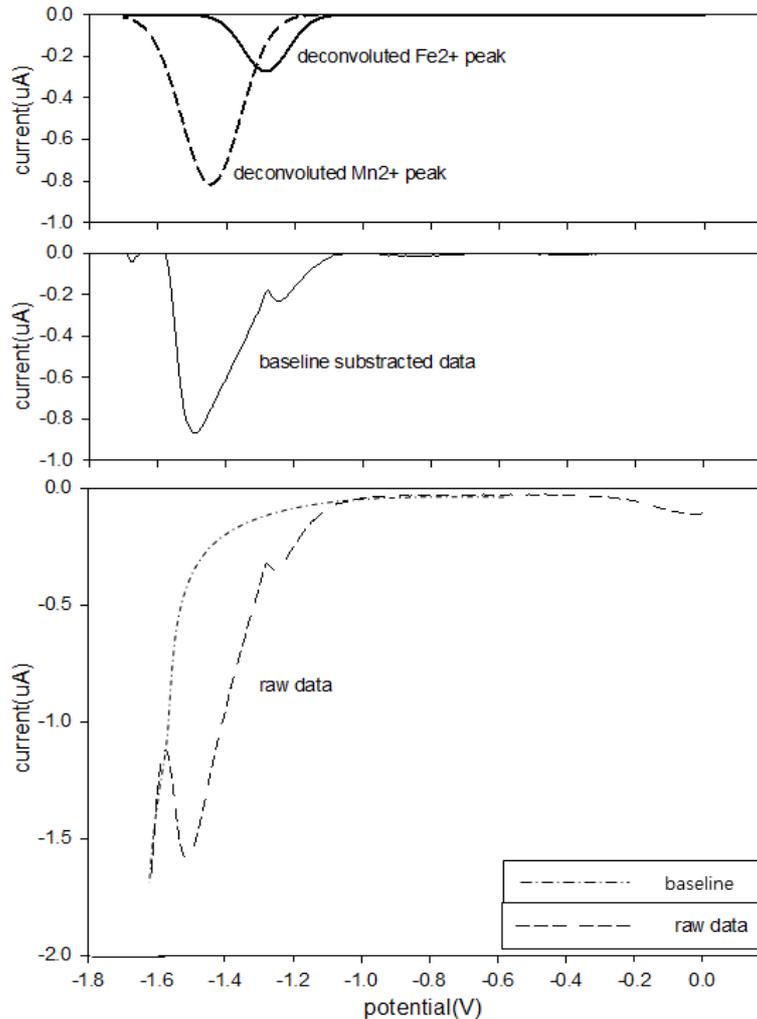
**Fig. 6.** Oxygen calibration using LSV. Using nitrogen gas and air gas purging electrolyte. We measure oxygen peak through LSV, and check oxygen peak current to peak deconvolution. Standard curve is linear and  $R^2$  value is 97% so this electrode can use to analyze.



**Fig. 7.**  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  calibration using SWV.  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  are placed similar peak potential. So they need to divide covered peak, so peak deconvolution makes peak clearly. And we can talk  $Fe^{2+}$  is almost -1.3 V and  $Mn^{2+}$  is 1.5 V.

**Table 3.** Half reaction formula and voltage (Ag | AgCl reference electrode) (Brendel and Luther, 1995)

Half-reaction	Potential	Calibration slope (na/um)
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	-0.256 V	0.152
$HS^- + Hg \rightarrow HgS + H^+ + 2e^-$	-0.566 V	2.2
$FeS + 2e^- + H^+ \rightarrow Fe(Hg) + HS^-$	-1.056 V	-
$Fe^{2+} + Hg + 2e^- \rightarrow Fe(Hg)$	-1.386 V	0.025
$Mn^{2+} + Hg + 2e^- \rightarrow Mn(Hg)$	-1.506 V	0.070



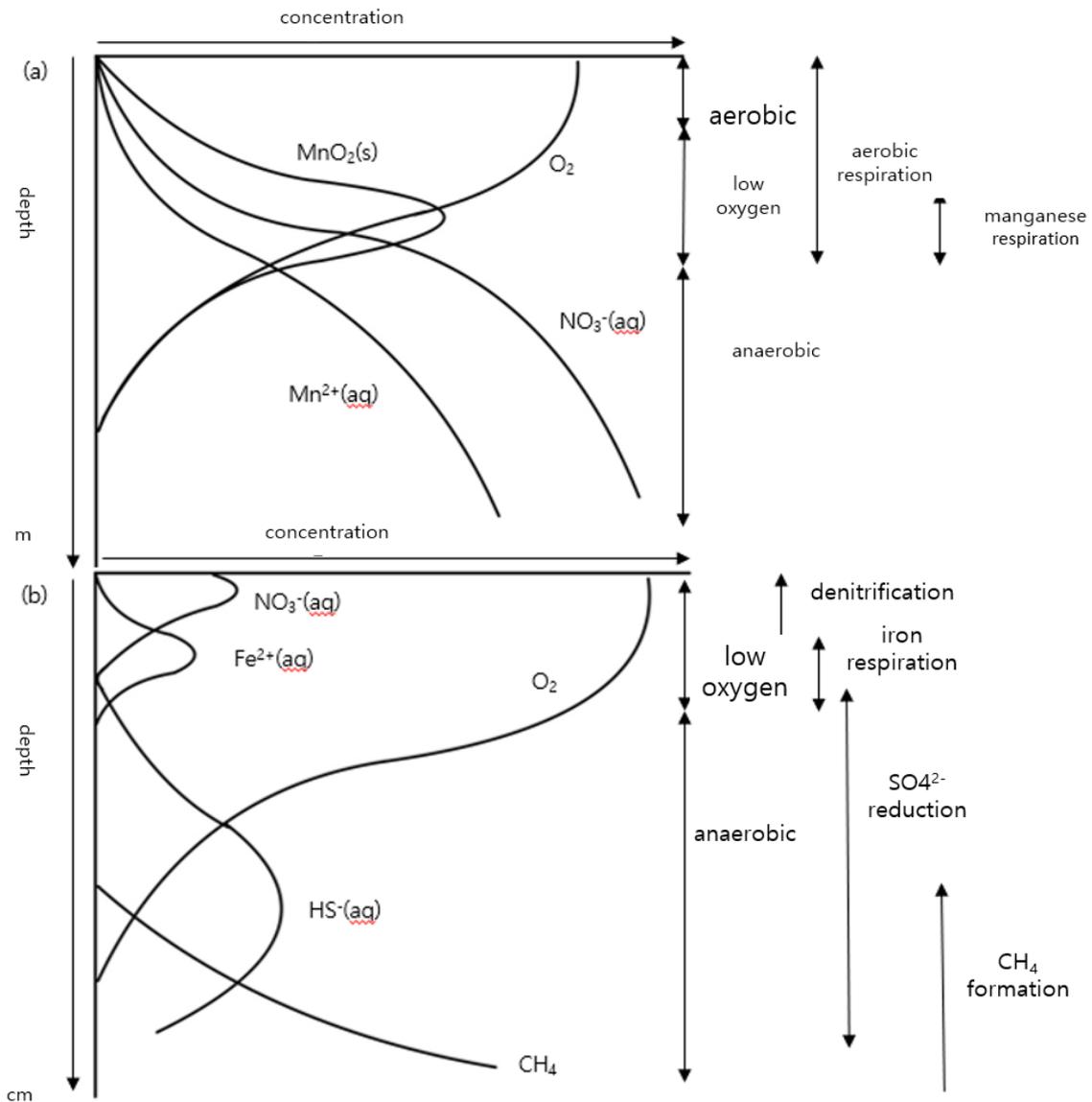
**Fig. 8.** How to deconvoluted calibration graph. When collect each peak current is difficult cause of baseline is not same. so using peak deconvolution to compare peak current.

리고 Mn<sup>2+</sup>의 경우 1.9078 uA/mM(=nA/uM)의 민감도를 구할 수 있었다. 이는 연구에 참고된 논문의 수준(Brendel et al., 1995)인 0.025 및 0.07 nA/uM에는 많이 미치지 못하였고, 그 이유를 알아내기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다고 판단 되었다.

전극의 O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, 및 Mn<sup>2+</sup>에 대한 정확도, 정밀도, 및 검출한계는 수질오염공정시험기준에서 제시된 방법으로 측정하였다. 화학종마다 다르지만 정확도의 경우 약 93~134% 이내에서 측정되었다. 정밀도의 경우 약 1.4~10.3% 이내에서 측정

되었으며, 검출한계는 각각 0.29 ppm (O<sub>2</sub>), 3.5 uM (Fe<sup>2+</sup>), 그리고 15.3 uM (Mn<sup>2+</sup>)로 측정되었다. 이러한 정확도, 정밀도, 및 검출한계는 일반적인 퇴적물내 공극수의 생지화학 반응을 이해하기에 충분하다고 판단되었다.

마지막으로 실제 포항 형산강 하류의 퇴적물을 채취하여, 실험실에서 GAVM 시스템을 이용하여 공극수 내 산화환원인자들을 정량해 보았다. Fig.9은 퇴적물의 깊이에 따라 물질들의 농도 분포를 나타낸 것으로 수면에서부터 산소의 농도가 감소하면서 퇴적물에 서식하는 미생물은 에너지를 얻기 위해



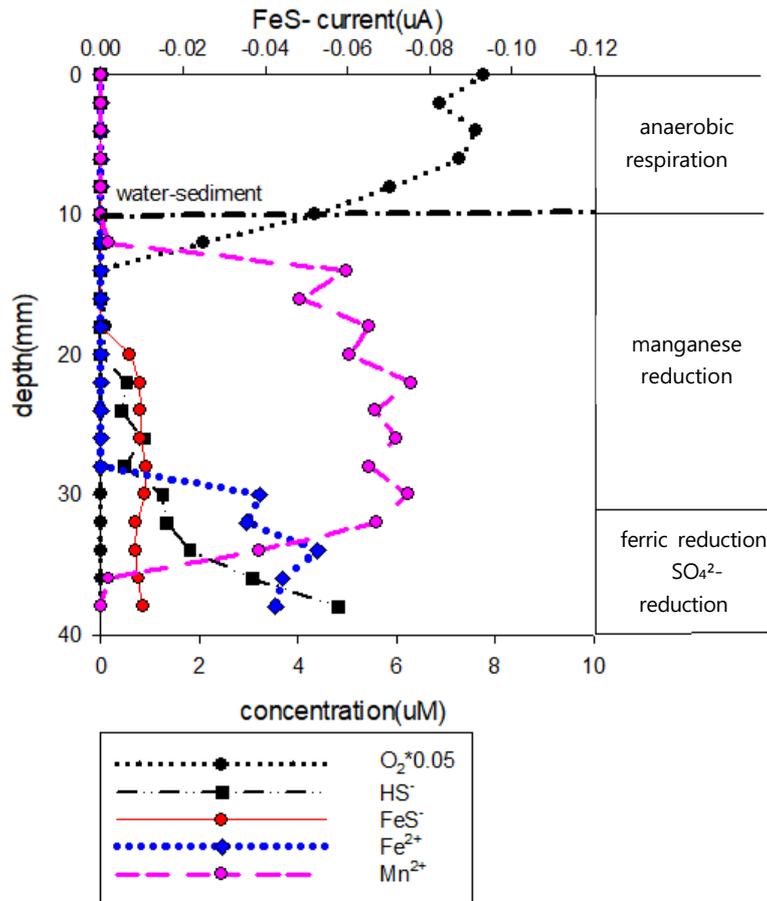
**Fig. 9.** Depth profiling of the sediment. That is how to separate chemical in sediment for neutral phenomenon for sediment. Microorganism in sediment need to generate energy via reduction reaction without oxygen. So they use chemical for reaction.

서 퇴적물 내 물질을 찾기 시작한다. 수면에서 감소하던 산소는 퇴적물에서부터 혐기조건이 형성되어 산소를 대신하여 첫 번째로 망간을 사용한다. 망간의 경우 산소를 제외하고 가장 많은 에너지를 얻을 수 있는 물질이기 때문에 미생물들은 망간을 사용하면서 퇴적물에서 망간의 농도는 증가하였다가 감소하는 추세를 보인다. 이후 망간의 농도가 감소하면서 미생물들은 새로운 물질을 찾아서 반응을 진행하여 에너지를 얻는다. 따라서 망간 이후 철, 황이 소모되며 더 깊이 내려가면 물질들이 없어서 아세트산을 산화제 및 환원제로 사용해서 에너지를 얻는 메탄 형성과정이 발생하게 된다.

O<sub>2</sub> 및 Fe<sup>2+</sup>의 경우 기존에 구한 검정곡선을 활용하여 정량하였으며, FeS의 경우 공극수 내에서 고체로 존재하기 때문에 검정곡선을 측정하는 것이 어려워 전류값을 표시하였으며, 이는 일반적으로 통용되는 방법이다(Himmelhebe et al., 2008).

결과를 다음 Fig. 10에 정리하였다.

산소의 경우 Fig. 10에서 보는 것과 같이 수면에서 하강하면서 퇴적물에 주입되며 산소농도가 급격하게 감소하여 혐기성 상태가 된다. 이후 호기성 호흡이 멈추면서 망간호흡이 시작되며 퇴적물의 산화망간이 환원되며 Mn<sup>2+</sup>가 공극수 내에 존재하게 되면서 망간의 농도가 증가하기 시작한다. 이로 인해 물과 퇴적물 경계면에서부터 망간의 농도가 증가하는 것을 확인하였다. 퇴적물의 경우 해양 퇴적물일 경우 표층 퇴적물에 유기물 함량이 적기 때문에 사용할 수 있는 호흡이 망간 호흡 이상의 자유에너지를 갖지 않으면 일어나지 않는다. 따라서 망간 호흡만 일어나므로 퇴적물이 깊어질수록 망간의 농도만 증가한다. 하지만 사용한 퇴적물의 경우 물의 높이가 10 mm이기 때문에 다른 호흡들도 순서대로 진행되는 것을 확인할 수 있다. 그래서 망간 호흡은 경계면에서 20 mm까지



**Fig. 10.** Measurement of vertical concentration distribution in the number of voids of sediments using microelectrodes. Measure sediment every 2 mm. First using LSV measure up to 1 cm of soil. And using SWV measure up to 4 cm of soil. We can show similar shape with Fig. 9.

일어나고 이후 철 호흡이 일어나면서 Fe<sup>3+</sup>가 Fe<sup>2+</sup>가 되며 공극수에 존재하게 되어 농도가 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 깊이를 내려 측정을 하면 철 호흡으로 인하여 Fe<sup>3+</sup>가 감소하면서 새로운 호흡인 황 호흡을 통해서 HS<sup>-</sup>의 농도가 올라가는 것을 확인할 수 있었다. FeS<sup>-</sup>의 경우 검정곡선을 그리기 매우 어렵기 때문에 전류값으로 표현하였다. 철 호흡으로 인하여 철이 환원되면서 조금씩 존재하며 황 호흡이 시작되면서 증가하는 것을 볼 수 있다, 이후 HS<sup>-</sup>가 감소하면서 남은 S<sub>2</sub><sup>-</sup>들은 철이나 망간 같은 금속과 결합하여 존재하므로 FeS가 증가하였다. 황 호흡이 끝나면서 FeS 감소하는 경향으로 나타날 것이라 생각되며 황 호흡이 끝나고 진행되는 활동은 메탄 생성이기 때문에 전극으로 측정이 되지 않을 것이라 사료된다.

#### 4. Conclusion

금 아말감 미세전극을 제작하고 시스템을 구축하여 퇴적물 공극수내 O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> 및 Mn<sup>2+</sup> 측정에 사용될 수 있는 것을 보였다. 전극이 실험실에서 분석물질의 검정곡선 및 현장 샘플에서 양호한 정밀도와 안정성을 보였다. 이로 미세전극이 퇴적물에서 전압전류법을 이용하여 분석을 진행하였을 때 유효한

결과를 제공하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 전극은 퇴적물에서 밀리미터 단위로 관입하여 O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>의 농도에 대하여 측정이 가능한 것을 볼 수 있다. 이후 진행되어야 하는 과제는 계절이나 퇴적물 특성에 따라 달라지는 분석물질의 농도가 달라지는지에 대해서 측정을 하는 것과 같은 지점에 대해서 여러번 샘플링하여 이를 분석하여 여러 프로파일 사이에서 주어진 분석물에 대해서 일치되는지에 대하여 검증해야 한다.

#### References

- Ansari, T. M., Marr, I. L., and Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective-A mini review, *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
- Brendel, P. J. and Luther, G. W. I. (1995). Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S (-II) in porewaters of marine and freshwater sediments, *Environmental Science & Technology*, 29(3), 751-761.
- Conard, R. (1996). Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O, and NO), *Microbiological Reviews*, 60(4), 609-640.

- Fleeger, J. W., Carman, K. R., and Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems, *The Science of the Total Environment*, 317(1-3), 207-233.
- Guan, L., Cai, J., and Li Y. (2020). Characteristics of the random transients caused by clustered pitting corrosion for Al-Mg microelectrode, *Materials and Corrosion*, 71(1), 86-92.
- Himmelheber, D. W., Taillefert, M., Pennell, K. D., and Hughes, J. B. (2008). Spatial and temporal evolution of biogeochemical processes following in situ capping of contaminated sediments, *Environment Science & Technology*, 42(11), 4113-4120
- Jovic, J. D., Zejnilović, R. M., Despić, A. R., and Stevanović, J. S. (1988). Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18(4), 511-520
- Kahlert, H. (2013). *Handbook of Reference Electrodes*, György InzeltAndrzej, LewenstamFritz Scholz, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 289-303.
- Kevin, G. T., Philip, N. O., Ramon, J. B., and Celso, G. (2008). Sediment and contaminant sources and transfers in river basins, *Sustainable Management of Sediment Resources*, 4, 83-135.
- Lovely D. R. and Phillips, E. J. P. (1994). Novel processes for anaerobic sulfate production from elemental sulfur by sulfate-reducing bacteria, *Applied and Environmental Microbiology*, 60(7), 2394-2399.
- Luther, G. W. I., Brendel, P. J., Lewis, B. L., Sundby, B., Lefrançois, L., Silverberg, N., and Nuzzio D. B. (1998). Simultaneous measurement of O<sub>2</sub>, Mn, Fe, I<sup>-</sup>, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode, *Limnology and Oceanography*, 43(2), 325-333.
- Park, H., Takmakov, P., and Lee H. (2018). Electrochemical evaluations of fractal microelectrodes for energy efficient neurostimulation, *Scientific Reports*, 8, 4375.
- Reimers, C. E., Fischer, K. M., Merewether, R., Smith, K., and Jahnke, R. A. (1986). Oxygen microprofiles measured in situ in deep ocean sediments, *Nature*, 320, 741-744.
- Shin, H., Jeong, S., Lee, J. H., Sun, W., Choi, N., and Cho. I. J. (2021). 3D high-density microelectrode array with optical stimulation and drug delivery for investigating neural circuit dynamics, *Nature Communications*, 12, 492.
- Silva, J. J., Paim, L. L., and Stradiotto, N. R. (2014). Simultaneous determination of iron and copper in ethanol fuel using nafion/carbon nanotubes electrode, *Electroanalysis*, 26(8), 1794-1800.
- Soares, C. O., Rodríguez, O., Buvat, G., Duca, M., Garbarino, S., Guay, D., Denuault, G., and Tavares, A. C. (2020). Sampled current voltammetry for kinetic studies on materials unsuitable for rotating discs or microelectrodes: Application to the oxygen reduction reaction in acidic medium, *Electrochimica Acta*, 362, 136946.
- Tahir, M., He, L., Haider, W. A., Yang, W., Hong, X., Guo, Y., Pan, X., Tang, H., Li, Y., and Mai L. (2019). Co-Electrodeposited porous PEDOT-CNT microelectrodes for integrated micro-supercapacitors with high energy density, high rate capability, and long cycling life, *Nanoscale*, 11(16), 7761-7770.
- Valentin, M., Sławomira, S., and Leon, S. (2018). Square-wave voltammetry, *ChemTexts*, 4(4), 17.
- Visscher, P. T., Beukema, J., and Gemerden H. V. (1991). In situ characterization of sediments: Measurements of oxygen and sulfide profiles with a novel combined needle electrode, *Limnology and oceanography*, 36(7), 1476-1480.
- Yücel, M., Sommer, S., Dale, A. W., and Pfannkuche, O. (2017). Microbial sulfide filter along a benthic redox gradient in the eastern Gotland basin, Baltic sea, *Frontiers in Microbiology*, 8, 169.