

이산화납/탄소 반죽 전극을 이용한 과당 농도 측정 스트립센서

이재선¹ · 조주영¹ · 허민¹ · 임우진² · 이상은² · 남학현¹ · 차근식^{1,*} · 신재호^{1,*}

¹광운대학교 자연과학대학 화학과

²한경대학교 농생명과학대학 식물생명환경과학과

(2014년 5월 8일 접수 : 2014년 5월 20일 채택)

A Strip Sensor Based on PbO₂/Carbon Paste Electrode to Determine Sweetener Contents in Fruits

Jae Seon Lee¹, Joo Young Cho¹, Min Heo¹, Woo-Jin Lim², Sang Eun Lee²,
Hakhyun Nam¹, Geun Sig Cha^{1,*}, and Jae Ho Shin^{1,*}

¹Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

²Department of Plant and Environmental Science, Hankyong National University, Anseong-city 456-749, Korea

(Received May 8, 2014 : Accepted May 20, 2014)

초 록

본 연구에서는 스크린 프린팅 방법을 이용하여 이산화납(PbO₂)/탄소 반죽 전극을 제작하고, 이를 전기화학 방법의 과일 천연당(포도당, 자당, 과당) 측정용 센서로 이용하였다. 이산화납/탄소 반죽 전극은 탄수화물과 같은 유기화합물의 전기화학적 산화촉매 신호를 측정함으로써 효소를 사용하지 않고도 당의 측정이 가능하다. 또한 측정 시 심각한 방해작용을 하는 아스코르브산(ascorbic acid)은 Nafion 막을 전극표면에 도입함으로써 효과적으로 감소시켰다. 최적화된 Nafion/이산화납/탄소 반죽 전극은 사람이 느끼는 상대당도(과당>자당>포도당)와 유사하게 각 당에 대한 감응신호를 나타내었다.

Abstract : A strip sensor based on PbO₂/carbon paste electrode was prepared by a screen-printing method, and employed to electrochemically determine the concentration of fruit sweeteners (i.e. glucose, sucrose, and fructose). The PbO₂/carbon paste electrode could monitor electrocatalytic oxidation of organic compounds such as carbohydrates, and measure the levels of natural sweeteners without enzyme. Severe interference from ascorbic acid was effectively reduced by modifying the electrode surface with a Nafion membrane. The response level of the Nafion/PbO₂/carbon paste electrode increased in the order of fructose, sucrose, and glucose, which corresponds to the order of sweetness perceived by humans.

Keywords : Sweetness sensor, Non-enzymatic, Lead dioxide(PbO₂), Strip-type sensor, Nafion

1. 서 론

과일은 일반적으로 85-90%의 수분과, 10-15%의 당분, 0.5-1.0%의 단백질, 소량의 지방과 비타민 C(ascorbic

acid)로 구성되어 있으며, 포도당(glucose), 과당(fructose), 자당(sucrose)을 포함한 천연 당(natural sweetener)의 함량은 과일의 품질과 가격을 결정하는 중요한 요소이다. 당 성분을 측정하기 위한 방법으로는 크로마토그래피,¹⁻³⁾ 염료의 색 변화를 이용하여 정량하는 비색법,^{4,6)} 효소를 이용한 전기화학 바이오센서,⁷⁻⁹⁾ 효소 없이 탄소

*E-mail: gscha@kw.ac.kr; jhshin@kw.ac.kr

와 금속산화물 및 나노 입자를 도입한 전극 표면에서의 산화를 이용하는 방법¹⁰⁻¹²⁾ 등 다양한 방법이 시도되고 있다. 크로마토그래피를 이용한 탄수화물 분석 방법은 각각의 당 성분을 정확하게 분석할 수 있지만, 장비 자체의 부피가 크고, 가격 및 유지 운영비가 비싸 주로 연구소에서 이용되고 있다.¹³⁾ 그에 비해 효소 및 나노 입자 등을 사용한 전기화학적 바이오센서는 가격이 저렴하고 휴대가 용이하여 장소의 제약을 받지 않고 활용될 수 있으므로 이를 이용한 센서의 개발이 활발하게 진행되고 있다.^{10,11,14)} 일반적으로 가장 널리 사용되는 센서는 효소와 기질 사이의 특이적인 촉매작용을 이용한 바이오센서로서 과일 및 음료에 포함된 포도당, 과당, 자당 등을 분석하기 위해 포도당 산화효소 (glucose oxidase), 자당 탈수소효소(sucrose dehydrogenase)를 사용하고 있다. 그러나 분석물질을 인지함에 있어 핵심적인 역할을 하고 있는 효소 자체가 주변의 온도, 습도, pH, 및 산소 농도 등의 조건에 따라 효소의 활동도가 쉽게 영향을 받으며 효소를 전극에 고정화해야 하므로 센서의 제작이 다소 복잡하고 수명이 짧은 단점이 있다.^{10,14)}

이러한 문제점을 해결하기 위해 효소를 사용하지 않는 전기화학적 센서를 개발하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다.^{10,15-18)} 효소를 사용하지 않고 당 성분을 측정할 수 있는 센서로 산화구리, 산화니켈, 산화코발트, 산화망간, 산화루테튬을 전극에 도입한 센서가 있으나 이러한 센서들은 강염기 혹은 염소이온이 없는 바탕용액 조건에서 실험이 진행되어 과일과 같이 실제 산성 조건에서 탄수화물을 측정하는 데는 제약이 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 이에 비해 이산화납(PbO_2)은 다른 금속산화물에 비해 화학적으로 안정하고, 부식에도 강하며 이용 가능한 전위범위가 넓고, 산성조건에서도 탄수화물을 포함한 유기화합물의 산화와 검출이 가능하다.^{17,18)} 그러나 기존 이산화납 전극은 주로 전기도금을 이용해 제작되었으며, 이러한 전극은 제작과정이 까다롭고, 수명이 짧은 단점이 있다. 본 연구에서는 이와 같은 단점을 극복하고자 탄소 반죽(carbon paste)과 이산화납 분말을 혼합하여 스크린 프린팅 방법으로 전극을 제작하였으며, 이를 과일의 당도측정을 위한 스트립형 센서 제작에 활용하였다. 또한 기존의 전기도금법에 의해 제작된 전극과 전기화학적 특성 비교를 통해 새로운 이산화납/탄소 반죽 전극의 우수성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약

전도성 탄소 반죽(conductive carbon paste)은 DuPont 사(Wilmington, DE, USA)의 제품(BQ922)을, 전도성 은

반죽(conductive silver paste)은 Asahi사(Tokyo, Japan)의 제품(LS-506J)을, 절연 반죽(insulation paste)은 서울화학 연구소(Seoul, Korea)의 제품(SCR-505G)을 사용하였다. 이산화납 분말(PbO_2 powder)은 Junsei사(Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였으며, Nafion(20 wt% in mixture of lower aliphatic alcohols and water), D-(+)-glucose, D-(-)-fructose, sucrose, L-ascorbic acid는 Sigma사(St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약은 특급 또는 분석등급에 준하는 것을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온수(저항 $18 M\Omega\cdot cm$, Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

2.2 장치

반죽 혼합에는 EXAKT사(Norderstedt, Germany)의 3-roll mill (EXAKT 50)과, EYELA사(Tokyo, Japan)의 교반장치(NZ-1000), THINKY사(Tokyo, Japan)의 혼합장치(ARE-250)를 사용하였다. 탄소와 은 전극 제작을 위한 스크린 프린터(screen printer)는 Marubeni사(Tokyo, Japan)의 제품(LS-150)을 사용하였다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 전류법(amperometry)의 측정은 CH Instruments사(Austin, TX, USA)의 Electrochemical Analyzer(Model 600B)를 사용하여 PC에 데이터를 저장하고 저장된 자료의 도식화 및 해석은 Wavematrix사(Lake Oswego, OR, USA)의 Igor 프로그램을 사용하여 처리하였다. 측정된 당도의 상용화된 제품과의 비교를 위해 A.Krüss Optronic GmbH사(Hamburg, Germany)의 굴절당도계 manual handheld refractometer를 사용하였다. 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)는 Agilent Technology사(Santa Clara, CA, USA) 1200 Series를 사용하였다.

2.3 이산화납/탄소 반죽(PbO_2 /Carbon Paste) 전극 제작

과일 속 당(포도당, 과당, 자당)의 산화반응을 유도하는 이산화납과 전극의 전기 전도성을 제공하는 역할을 하는 탄소 반죽을 혼합하여 전기화학적 과당 센서를 제작하였다. 스크린 프린팅 방법을 이용하여 고감도의 측정 센서를 제작하기 위해 다양한 비율의 이산화납/탄소 반죽(5/95, 15/85, 25/75, 50/50 wt%)을 제조하였다. 이산화납/탄소 반죽은 교반기와 혼합기를 이용해 약 24 시간 동안 균일하게 섞은 후, $10 \mu m$ 간격의 3-roll mill로 10회 이상 고르게 혼합하였다. 이렇게 제작된 반죽을 혼합기를 사용하여 1500 rpm의 속도로 10분씩 3회 혼합함으로써 기포를 제거하고 균일하게 혼합하였다. 혼합된 이산화납/탄소 반죽은 스크린 프린터를 이용하여 전극으로 제작되었다. 간단하게 과정을 설명하면, polyester(PE) 고분자 기판 위에 먼저 이산화납/탄소 반죽으로 작동전극 및 보조전극을 인쇄하고, $150^\circ C$

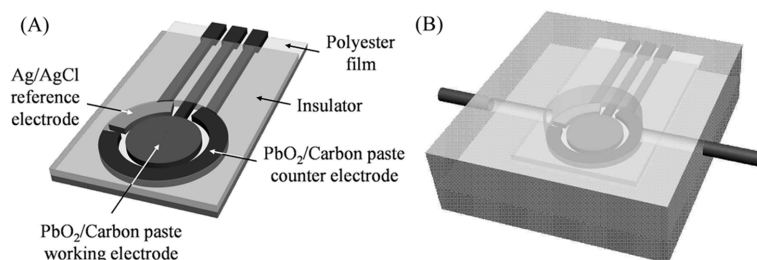


Fig. 1. Schematic diagrams of (A) an electrochemical strip-type sensor for sweetness analysis and (B) a flow-cell system equipped with the strip sensor.

에서 15분 동안 경화하여 형성하였다. 이때 형성된 작동전극의 면적은 7.1 mm^2 (직경 3 mm)이다. 기준전극은 은 반죽을 같은 방법으로 인쇄하고, 120°C 에서 12분 동안 경화하여 형성하였다. 또한 전극부위를 제외한 부분에 절연 반죽을 인쇄하여 120°C 에서 12분 동안 경화하여 제작하였다. 마지막으로 경화된 은 전극을 0.3 M FeCl_3 용액에 30분 동안 담가 표면을 은/염화는 전극이 되도록 처리하였다(Fig. 1A). 제작된 이산화납/탄소 반죽 전극은 측정 전에 $0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 수용액 상에서 $0\sim 2 \text{ V}$ 전위영역에서 0.1 V/s 의 주사속도(scan rate)로 순환전압 전류법을 2회 수행하여 전극표면을 전처리하였다.

2.4. 전기도금법을 이용한 이산화납 전극 제작

본 연구에서 제작된 이산화납/탄소 반죽 전극과 기존 전기도금법에 의해 제작된 전극의 전기화학적 특성을 비교하기 위해 기존 이산화납을 전극표면에 도입하는 방법²⁴⁾을 수정하여 전기도금을 수행하였다. 전기도금법은 10^{-3} M HClO_4 바탕 전해질에 $10^{-2} \text{ M Pb(NO}_3)_2$ 이 포함된 용액을 제조한 뒤, 탄소 반죽 전극에 $0.5\sim 1.5 \text{ V}$ 의 전위영역에서 0.1 V/s 의 주사속도로 순환 전압전류법을 10분간 실시하여 이산화납을 탄소 반죽 전극표면에 전기도금하였다. 제작된 두 종류의 전극은 흐름계 시스템(flow system) 하에서 전류법으로 감응성 및 재현성을 평가하였다(Fig. 1B).

2.5. 아스코르브산에 의한 간섭효과를 제거하기 위한 이산화납/탄소 반죽 전극의 제작

과당 측정 시 가장 심각한 간섭물질로 작용하는 아스코르브산(ascorbic acid, vitamin C)의 간섭 현상을 제거하기 위해 두 가지 방법을 비교 평가하였다. 즉, 이산화납/탄소 반죽 전극의 표면에 1) 불소기(F)를 도입하는 방법과 2) 선택적 투과막으로 Nafion을 도입하는 방법이 비교되었다. 불소기의 도입방법은 이산화납/탄소 반죽 전극을 0.1 M NaF 용액을 0.01 M HClO_4 의 바탕 전해질과 혼합하여 $1.0\sim 1.4 \text{ V}$ 의 전위 영역에서 0.1 V/s 의 주사속도로 순환 전압전류법을 10분간 실시하

여 불소층을 전기도금 하였다. 두 번째 방법은 이산화납/탄소 반죽 전극의 표면을 Nafion 혼합용액 (Nafion:에탄올 = 3:2 v/v)으로 얇은 막을 코팅(7.1 mm^2 전극표면에 $10 \mu\text{L}$ Nafion 혼합용액)하고 실온에서 24시간 건조하여 도입하였다. 제작한 전극은 흐름계 주입 셀에 고정된 후 과일의 평균 아스코르브산의 함량인 2.84 mM (50 mg/dL)을 주입하여 방해 효과를 조사하였다.^{25,26)}

2.6. 최적화된 이산화납/탄소 반죽 전극을 이용한 개별 당 및 과일 시료의 당도 측정

Nafion 막을 이산화납/탄소 반죽 전극의 표면에 도입하여 최적화시킨 전극의 포도당, 자당, 과당 표준용액에 대한 감응성을 조사하였다. 흐름계 주입법으로 표준용액을 주입한 후 인가전위 ($+1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)에서 평형 전류에 도달했을 때의 전류값을 측정하였다. 포도당, 자당, 과당 표준용액 ($150, 350, 550, 750, 950 \text{ mM}$)은 $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 용액에 각 당들을 용해하여 제조하였다. 그리고 과일의 즙액 시료를 채취하여 HPLC와 휴대용 굴절당도계, 그리고 본 연구에 의해 개발된 전극을 이용하여 분석하고 결과를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

제작된 전극의 기본적인 전기화학적 특성 평가를 위해 탄소 반죽만으로 제작한 전극과 이산화납을 혼합해 제작한 전극의 포도당의 존재 유무에 따른 순환 전압 전류곡선($0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 바탕 전해질 하에서 0.1 V/s 의 주사속도)를 비교하였다(Fig. 2). 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 PbO_2 를 혼합해 제작한 전극(Fig. 2b)은 탄소 반죽으로만 제작한 전극(Fig. 2a)과 달리 $+1.2 \text{ V}$ 부근에서 $\cdot\text{OH}$ 라디칼 생성에 의한 산화피크가 나타남을 볼 수 있다. 또한 5.56 mM 포도당의 존재 하에서 전극 표면에 형성된 촉매층($\text{PbO}_2[\cdot\text{OH}]$)이 산소 전이반응에 의해 포도당을 산화시키므로 전류의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 2c). 따라서 앞으로 전류법 실험을 위한 인가전위는 $+1.2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)을 사용

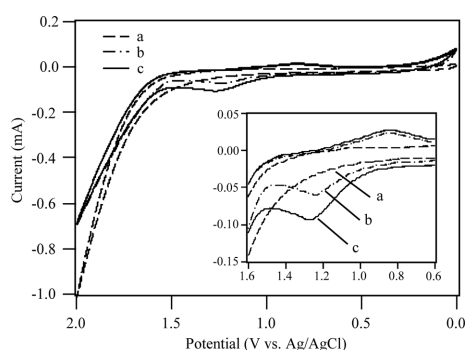
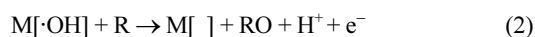
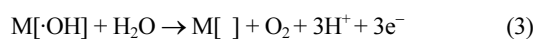


Fig. 2. Cyclic voltammograms of carbon paste electrode (a) in absence of glucose, PbO₂/carbon paste electrode in absence (b) and presence (c) of 5.56 mM glucose. The inset represents enlarged cyclic voltammograms in the potential range from 0.6 to 1.6 V (scan rate = 0.1 V/s).

하였다. 이산화납을 포함한 금속산화물 전극에서의 ·OH 라디칼 생성과 산소전이 반응에 관한 메커니즘은 Popovic과 Johnson에 의해 다음과 같이 설명된다.^{20,21)}



식 1과 2에서 M[]는 금속산화물 표면을, M[·OH]는 금속산화물 표면에 생성된 ·OH 라디칼을, R은 유기반응물(본 연구에서는 당류)을, 그리고 RO는 한 개의 산소전이반응에 의해 생성된 생성물(산화된 유기물)을 나타낸다. 식 3은 산소전이반응과 경쟁 반응인 산소 발생반응을 보여준다.



전극에서 산소전이반응(식 2)은 산소발생반응(식 3)과 경쟁반응을 하지만, 전극표면에 형성된 M[·OH] 축매체에 의해 산소 전이반응이 우세하게 발생하며, 넓은 전위범위에서 여러 가지 당을 포함한 탄수화물과 방향족 화합물, 올레핀 화합물, 페놀, 아마이드 등의 산소전이반응을 안정하게 유도한다.^{19,22)}

상기와 같은 작동원리를 바탕으로 탄수화물에 대해 산화 능력을 가지고 있는 이산화납을 전극에 도입한 전기화학 방식의 과당 측정 센서를 제작하였다. 이산화납 전극을 제작하는데 일반적으로 널리 사용되는 전기도금법으로 제작한 전극과 이산화납을 탄소 반죽과 혼합한 후 스크린 프린팅 기법을 이용해 제작한 전극의 특성을 비교하였다. 일반적인 과일의 당도 (10% 포도당, 556 mM glucose)를 고려해 흐름계주입법으로 550 mM

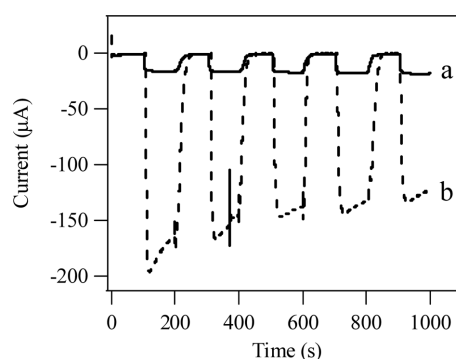


Fig. 3. Dynamic response of (a) screen-printed PbO₂/carbon paste electrode and (b) electrodeposited PbO₂ electrode towards 550 mM glucose repeatedly injected in the flow-cell system (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl).

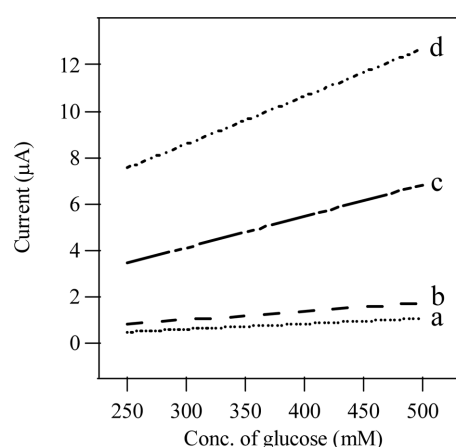


Fig. 4. Glucose calibration curves of a series of PbO₂/carbon paste electrodes prepared as varying the content of PbO₂ powder into carbon paste: (a) 5, (b) 15, (c) 25, and (d) 50 wt% of PbO₂(balance carbon paste) (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl).

포도당 용액에 대한 반복적인 감응성을 살펴보았다(Fig. 3). 전기도금법을 이용해 제작한 전극의 경우 감응 신호 크기가 크지만 반복해서 불수록 신호가 작아지고 재현성이 좋지 않은 반면(Fig. 3b), 이산화납/탄소 반죽을 스크린 프린팅 방법을 이용해 제작한 전극은 감응 신호는 상대적으로 작지만 재현성이 우수한 안정적인 신호를 생성함을 볼 수 있다(Fig. 3a). 전기도금법을 이용해 제작한 전극의 재현성이 떨어지는 원인은 전극 표면에 도금된 이산화납이 실험이 진행됨에 따라 벗겨짐 현상이 발생하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 이산화납/탄소 반죽 전극의 감응성을 증가시키기 위해 탄소와 이산화납의 비율을 변화시킨 전극을

제조하여 이산화납의 첨가비율(5 wt%, 15 wt%, 25 wt%, 50 wt%)에 따른 감응성 변화를 보여주고 있다. 이산화납의 비율이 50 wt%가 될 때 까지 포도당에 대한 감응성이 증가하는 것을 볼 수 있다(Fig. 4). 그러나 이산화납이 50 wt%를 초과할 경우 반죽의 높은 점도로 인하여 스크린 프린팅 전극 제작이 어려워 50 wt% 이산화납을 함유한 전극을 이후 연구에 적용하였다.

일반적으로 전기화학적 과당의 측정에서 과일에 존재하는 비타민 C(아스코르브산)는 주요 방해종으로 인식되고 있다. 아스코르브산이 탄소 전극과 본 연구에서 제작한 이산화납/탄소 반죽 전극의 감응에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 2.84 mM(50 mg/dL) 아스코르브산에 대한 각 전극의 감응을 살펴본 결과이다. 이때 선택된 아스코르브산의 농도는 과일에 존재하는 평균 농도를 고려하여 결정하였다.^{26,27} 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 탄소 반죽 전극과 이산화납/탄소 반죽 전극 모두 아스코르브산에 대해 큰 감응성을 보인다. 이러한

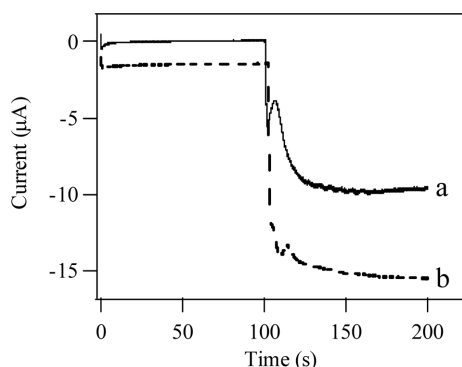


Fig. 5. Dynamic response towards 2.84 mM(50 mg/dL) ascorbic acid of (a) carbon paste electrode and (b) PbO_2 /carbon paste electrode (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl).

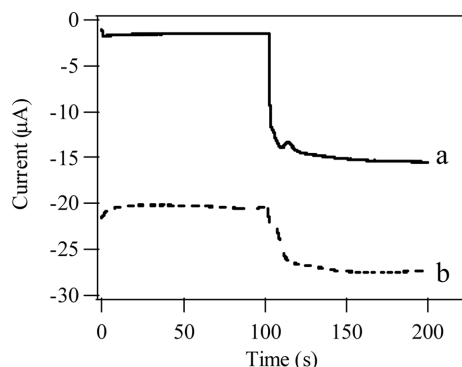


Fig. 6. Dynamic response towards 2.84 mM ascorbic acid of (a) control and (b) fluorine-modified PbO_2 /carbon paste electrodes (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl).

결과를 통해 아스코르브산이 포도당, 자당, 과당 등 천연당(natural sweetener)을 측정하는데 주요 방해물질(interference)로 작용할 것으로 판단하였다. 이에 본 연구에서는 이산화납/탄소 반죽 전극의 표면에 불소기(F)를 전기도금하여 표면 특성을 개선하는 방법과 Nafion 막을 이산화납/탄소 반죽 전극 표면에 도입하는 방법을 통하여 아스코르브산의 방해작용을 줄이기 위한 연구를 수행하였다. 먼저 불소를 전기도금한 전극은 2.84 mM 아스코르브산이 이산화납/탄소 반죽 전극에 미치는 간섭 효과를 약 50% 정도 감소시켜 주는데 그쳐, 여전히 심각한 아스코르브산 방해작용이 나타남을 알 수 있었다(Fig. 6). 이때 F는 활성화된 PbO_2 표면의 수산화기와 치환되는 형태로 전극표면에 존재하는 것으로 설명되고 있다.²⁸ 반면에 이산화납/탄소 반죽 전극의 표면에 도입한 Nafion 막은 음전하를 나타내므로, 음의 전하를 띠는 간섭물질의 접근을 막고 분석하고자 하는 중성의 당을 선택적으로 투과시켜 간섭물질의 영향을 최소화할 수 있다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 당이 Nafion 막을 통과해 전극에 도달해야 하므로 막이 없는 전극에 비해 감응시간이 다소 느려지지만, 아스코르브산의 간섭효과를 효과적으로 감소시키고 정확한 당 측정에 기여할 수 있을 것으로 판단되었다.

최적화된 Nafion 도입 이산화납/탄소 반죽 전극을 이용하여 다양한 천연당(포도당, 자당, 과당)에 대한 감응성을 조사하였다. 그 결과 천연당의 종류에 따라 감응성이 차이가 있었는데, 포도당에 대하여 20.6 $\mu\text{A/M}$, 자당에 대하여 37.6 $\mu\text{A/M}$, 과당에 대하여 45.0 $\mu\text{A/M}$ 의 감응기울기를 나타내었으며(Fig. 8), 다른 금속산화물을 사용한 센서와 성능을 Table 1에 비교하였다. Table에서 볼 수 있는 바와 같이 다른 금속산화물을 이용한 전극에 비해 PbO_2 를 이용한 전극이 상대적으로

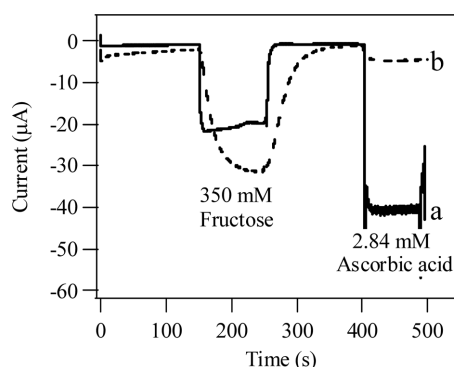


Fig. 7. Dynamic response towards successive injection of 350 mM fructose and 2.84 mM ascorbic acid of (a) control and (b) Nafion-modified PbO_2 /carbon paste electrodes in the flow-cell system (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl).

넓은 감응범위를 보임으로써 과일 내 천연당의 측정에 보다 효과적일 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에 의해 개발된 이산화납/탄소 반죽을 이용한 전극의 각 당에 대한 감응성의 순서(과당 > 자당 > 포도당)가 사람이 각 당에 대해 느끼는 상대적인 당도와 유사한 것을 알 수 있다.²³⁾ 현재 일반적으로 과일의 당도 측정에 이용되고 있는 굴절당도계는 각 당에 대해 동일한 신호를 나타내므로 과일 별 당분의 조성에 따라 사람이 느끼는 단 맛과 측정값 사이에 차이가 있을 수 있는 반면, 본 연구에 의해 개발된 당도 센서는 실제 느끼는 단 맛과 보다 잘 일치할 수 있음을 알 수 있다. 실제 몇몇 과일 즙액 시료를 채취해 HPLC를 이용해 각 당의 함량

을 분석하고, 굴절당도계(refractometer)와 본 연구에 의해 개발된 이산화납/탄소 반죽 전극을 이용해 과일 즙액에 대한 당도를 측정하여 비교하였으며 사람이 느끼는 각 당의 상대적인 당도를 고려해 보정당도(식 4)를 이용하였다.²⁷⁾

$$\text{Corrected sweetness (\%)} = [\text{sucrose, \%}] \times 1 + [\text{glucose, \%}] \times 0.6 + [\text{fructose, \%}] \times 1.3 \quad (4)$$

Table 2는 HPLC에 의해 측정된 7가지 과일에 함유된 포도당, 자당, 과당의 %함량과 식 4를 통해 얻어진 보정당도를 나타내고 있다. Fig. 9에서 볼 수 있는 바

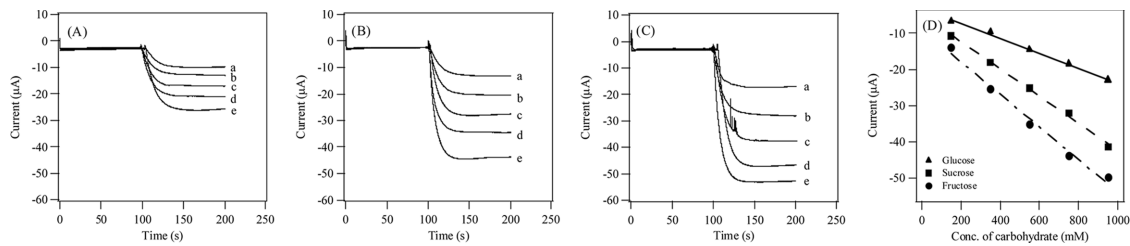


Fig. 8. Dynamic response (A through C) and calibration curves (D) towards (A) glucose, (B) sucrose, and (C) fructose of Nafion-modified PbO_2 /carbon paste electrodes (applied potential = +1.2 V vs. Ag/AgCl): (a) 150 mM, (b) 350 mM, (c) 550 mM, (d) 750 mM, and (e) 950 mM.

Table 1. Performance comparison of various metal oxide modified electrodes

Modified metal oxides	Analyte	Linear responserange (mM)	Limit of detection (mM)	Correlation coefficient (R)	Reference
MnO_2	Glucose	0.01 - 28	not mentioned	0.995	14
NiO_2	Glucose	0.0001 - 1	0.056	0.999	29
	Fructose	0.0002 - 1	0.065	0.999	
CoO	Glucose	0.15 - 5	0.07	0.995	30
	Sucrose	0.15 - 1.5	0.08	0.999	
RuO_2	Glucose	0 - 20	not mentioned	not mentioned	31
PbO_2	Glucose	150 - 950	10.6	0.998	This study
	Sucrose	150 - 950	10.8	0.998	
	Fructose	150 - 950	5.6	0.994	

Table 2. Contents of each sweetener and corrected sweetness in fruit samples

Fruit (variety)	Sweetener, % (determined by HPLC)			Corrected sweetness ^a , %
	Glucose	Sucrose	Fructose	
Grape (Carvernet)	7.1	0.5	6.8	13.6
Apple (Jonathan)	2.2	3.3	6.5	13.1
Apple (Fujiapple)	1.5	5.0	7.8	16.0
Sweet Persimmon	3.0	9.2	2.4	14.1
Soft Persimmon	3.4	7.6	5.0	16.1
Pear (Singo)	9.8	8.1	7.5	23.7
Tangerine (early cultivated fruit)	2.9	3.2	2.1	7.7

^aValues were determined using the equation of corrected sweetness = [sucrose, %] × 1 + [glucose, %] × 0.6 + [fructose, %] × 1.3.

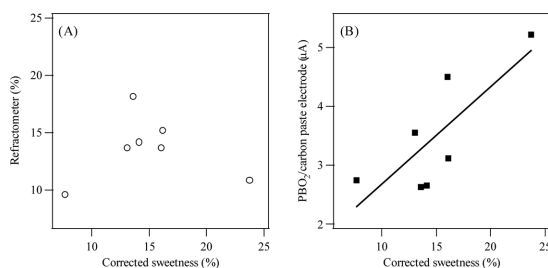


Fig. 9. Correlation comparison study between (A) refractometer and (B) Nafion/PbO₂/carbon paste electrode. The corrected sweetness was determined by the standard HPLC method.

와 같이, 본 연구에 의해 개발된 과당센서가 상용화된 굴절당도계 보다 보정당도 값에서 보다 큰 상관성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이산화납과 탄소 반죽을 1:1 비율로 균일하게 혼합하고 스크린프린팅 방법으로 전극을 제작하여 전기화학적 방법으로 과일의 총 당함량(포도당, 자당, 과당 농도의 합)을 측정할 수 있는 전극을 제작하였다. 본 연구를 통해 제작한 이산화납/탄소 반죽(PbO₂/carbon paste)전극은 이산화납의 당 성분 및 유기물의 산화에 대한 촉매 작용을 이용해 효소를 사용하지 않고 당 성분을 측정할 수 있다. Nafion 외부 막을 전극표면에 도입함으로써 과일에 존재하면서 당성분 측정에 간섭 현상을 일으키는 아스코르브산(ascorbic acid)의 영향을 효과적으로 감소시킬 수 있었다. 본 연구에 의해 최적화된 이산화납/탄소 반죽 전극은 개별 당에 대하여 사람이 느끼는 상대적인 당도(과당 > 자당 > 포도당)와 유사하게 각 당에 대하여 감응 신호를 나타내었다. 본 연구를 통해 개발한 이산화납/탄소 반죽 전극은 실제 사람이 느끼는 과일의 당도를 효과적으로 측정할 수 있는 센서로 응용이 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연공동기술개발사업(No. 00045474)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. M. C. Martin-Villa, C. Vidal-Valverde, M.V. Dabrio, and E. Rojas-Hidalgo, 'Chromatographic measurement of the carbohydrate content of some commonly used soft

drinks' *Am. J. Clin. Nutr.*, **34**, 1432 (1981).

2. F. Chinnici, U. Spinabelli, C. Riponi, and A. Amati, 'Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography' *J. Food Comp. Anal.*, **18**, 121 (2005).
3. J. F. Muir, R. Rose, O. Rosella, K. Liels, J. S. Barrett, S. J. Shepherd, and P. R. Gibson, 'Measurement of short-chain carbohydrates in common Australian vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography (HPLC)' *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 554 (2009).
4. C. Zhang and K. S. Suslick, 'A colorimetric sensor array for organics in water' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11548 (2005).
5. S. H. Lim, C. J. Musto, E. Park, W. Zhong, and K. S. Suslick, 'A colorimetric sensor array for detection and identification of sugars' *Org. Lett.*, **10**, 4405 (2008).
6. M. Luzzana, D. Agnellini, P. Cremonesi, and G. Caramenti, 'Enzymatic reactions for the determination of sugars in food samples using the differential pH technique' *Analyst*, **126**, 2149 (2001).
7. S. Miertus, J. Katlik, A. Pizzariello, M. Stred'ansky, J. Svitel, and J. Svorc, 'Amperometric biosensors based on solid binding matrices applied in food quality monitoring' *Biosens. Bioelectron.*, **13**, 911 (1998).
8. C. A. B. Garcia, G. de Oliveira Neto, L. T. Kubota, and L. A. Grandin, 'A new amperometric biosensor for fructose using a carbon paste electrode modified with silica gel coated with Meldola's Blue and fructose 5-dehydrogenase' *J. Electroanal. Chem.*, **418**, 147 (1996).
9. P. A. Paredes, J. Parellada, V. M. Fernández, I. Katakis, and E. Dominguez, 'Amperometric mediated carbon paste biosensor based on D-fructose dehydrogenase for the determination of fructose in food analysis' *Biosens. Bioelectron.*, **12**, 1233 (1997).
10. C. Batchelor-McAuley, Y. Du, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton, 'The use of copper(II) oxide nanorod bundles for the non-enzymatic voltammetric sensing of carbohydrates and hydrogen peroxide' *Sens. Actuators B*, **135**, 230 (2008).
11. C. Batchelor-McAuley, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, L. Shao, and M. L. H. Green, 'Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electroanalytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nanotubes' *Sens. Actuators B*, **32**, 356 (2008).
12. K. B. Male, S. H. Rapovic, Y. Liu, D. Wang, and J. H. T. Luong, 'Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes' *Anal. Chim. Acta*, **516**, 35 (2004).
13. C. A. B. Garcia, G. de Oliveira Neto, and L. T. Kubota, 'New fructose biosensors utilizing a polypyrrole film and d-fructose 5-dehydrogenase immobilized by different processes' *Anal. Chim. Acta*, **374**, 201 (1998).
14. J. Chen, W. D. Zhang, and J. S. Ye, 'Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on MnO₂/MWNs nanocomposite' *Electrochem. Commun.*, **10**, 1268 (2008).

15. X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai, and J. Mo, 'A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode' *Anal. Biochem.*, **363**, 143 (2007).
16. L. Q. Rong, C. Yang, Q. Y. Qian, and X. H. Xia, 'Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes' *Talanta*, **72**, 819 (2007).
17. J. Kong, S. Shi, L. Kong, X. Zhu, and J. Ni, 'Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with different rare earth oxides' *Electrochim. Acta*, **53**, 2048 (2007).
18. W. Gorski, and R. T. Kennedy, 'Electrocatalyst for non-enzymatic oxidation of glucose in neutral saline solutions' *J. Electroanal. Chem.*, **424**, 43 (1997).
19. S. Ai, M. Gao, W. Zhang, Q. Wang, Y. Xie, and L. Jin, 'Preparation of Ce-PbO₂ modified electrode and its application in detection of anilines' *Talanta*, **62**, 445 (2004).
20. N. D. Popovic, J. A. Cox, and D. C. Johnson, 'Electrocatalytic function of Bi(V) sites in heavily-doped PbO₂-film electrodes applied for anodic detection of selected sulfur compounds' *J. Electroanal. Chem.*, **455**, 153 (1998).
21. N. D. Popovic, J. A. Cox, and D. C. Johnson, 'A mathematical model for anodic oxygen-transfer reactions at Bi(V)-doped PbO₂-film electrodes' *J. Electroanal. Chem.*, **456**, 203 (1998).
22. P. Westbroek and E. Temmerman, 'In line measurement of chemical oxygen demand by means of multipulse amperometry at a rotating Pt ring—Pt/PbO₂ disc electrode' *Anal. Chim. Acta*, **437**, 95 (2001).
23. L. M. Hanover and J. S. White, 'Manufacturing, composition, and applications of fructose' *Am. J. Clin. Nutr.*, **58**, 724S (1993).
24. S. Ai, M. Gao, Y. Yang, J. Li, and L. Jin, 'Electrocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using a lead dioxide modified electrode' *Electroanalysis*, **16**, 404 (2004).
25. A. A. Franke, L. J. Custer, C. Arakaki, and S. P. Murphy, 'Vitamin C and flavonoid levels of fruits and vegetables consumed in Hawaii' *J. Food Comp. Anal.*, **17**, 1 (2004).
26. M. Hagg, S. Ylikoski, and J. Kumpulainen, 'Vitamin C content in fruits and berries consumed in finland', *J. Food Comp. Anal.*, **8**, 12 (1995).
27. S. S. Schiffman, E. A. Sattely-Miller, B. G. Graham, B. J. Booth, and K. M. Gibes, 'Synergism among ternary mixtures of fourteen sweeteners' *Chem. Senses*, **25**, 131 (2000).
28. A. A. Velichenko and D. Devilloers, 'Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide' *J. Fluorine Chem.*, **128**, 269 (2007).
29. H. Chung, H. Yang, W. Kim, and J. Park, 'Nickel oxide-modified composite electrode for electrochemical detection of polyhydroxyl compounds in liquid chromatographic analysis', *Anal. Chim. Acta*, **471**, 195 (2002).
30. S. Buratti, B. Brunetti, and S. Mannino, 'Amperometric detection of carbohydrates and thiols by using a glassy carbon electrode coated with Co oxide/multi-wall carbon nanotubes catalytic system' *Talanta*, **76**, 454 (2008).
31. V. Dharuman and K. C. Pillai, 'RuO₂ electrode surface effects in electrocatalytic oxidation of glucose' *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 967 (2006).