

바탕보정 방법에 따른 요중 카드뮴 분석 비교 연구



대한산업보건협회 산업보건환경연구원 / 안 선 희·신 나 리·최 호 춘

개요

카드뮴은 녹는점 321 °C, 끓는점 765 °C, 원자량 112.40, 비중 8.6(20 °C)이며 물에는 녹지 않으나 산성용액에서 용해되는 은백색의 연성 금속으로 지각에 0.1-0.2 ppm정도 포함되어 있고 아연광 중에 0.1-0.5 % 정도 들어 있는 회규원소로 아연을 제련할 때 부산물로 얻어지며 내식성이 크기 때문에 전기도금, 페인트나 플라스틱 안정제, 합금, 니켈-카드뮴 전지 제조 등 산업 분야에 광범위하게 이용된다(Zenz, 1988).

이밖에도 각종 카드뮴 화합물은 살균제, 살충제, 종합 촉매제, 안료, 색소, 유리, 사진 등에도 사용된다(Angerer와 Schaller, 1992).

카드뮴을 공기 중에서 가열하면 쉽게 증기화 되어 밝은 불꽃을 내며 타고 산소와 결합하여 황갈색의 산화카드뮴 증기를 생성한다. 금속카드뮴을 가열하였을 때 공기 중 농도는 157 °C에서 이미 허용농도인 0.05 mg/m³을 넘으며 융점근처에 이르면 허용농도의 약 5,000

배에 이르게 된다(Hammond, 1979).

카드뮴은 분진이나 증기형태로 발산되어 작업환경에서 인체에 영향을 주는 등 직업적으로 카드뮴에 노출되는 일이 점차로 증가하고 있으며, 비직업적인 카드뮴의 노출로는 토양이나 수질오염과 같은 환경요인과 흡연, 식품 등을 통해서 일반 지역주민들도 카드뮴에 노출되기도 한다. 대표적인 사건으로는 일본의 Itai-Itai병이 있다(조규상, 1991).

카드뮴은 호흡기로 흡입된 양의 50% 정도가 인체로 흡수되며, 위장관을 통한 흡수는 10% 미만이다.

체내에 들어온 카드뮴은 혈액을 통하여 장기로 운반되며 장기에서 6500 Dalton정도의 저분자량 단백질의 일종인 metallothionein 과 결합하여 신장을 경유하면서 재흡수 되어 신장에 Cd-metallothionein으로 축적되어 신장 세뇨관 기능에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Ellis 등, 1985).

카드뮴은 흡입 또는 경구 섭취할 때, 체내 축적성이 있으며, 급성 화학적 폐렴과 폐수종을 유발하며 만성적으로 노출되는 경우 전형적인 증상으로 신장 기능에 영향을 주며 세노관이 손상되어 요단백을 유발한다.

그 밖에 폐기종, 폐쇄성 폐질환, 빈혈, 간기능 장애, 골연화증, 골조송증으로 인한 칼슘 결석을 초래한다.

일반적으로 혈액에 존재하는 카드뮴의 70% 이상이 적혈구에서 발견되며 뼈에 가장 많이 침착하여 생물학적 반감기가 10~30년으로 알려져 있으며, 채외로 천천히 배설된다. 배설경로는 주로 소화관을 거쳐 대변으로 배설되며, 일부는 담즙이나 위장관 분비물, 땀, 침 그리고 모발 등으로 배설된다(Friberg 등, 1979; 이석기 등, 1996).

따라서 근로자들의 생체 시료가 카드뮴 노출에 의한 체내 흡수 정도 또는 건강영향 가능성을 평가하는데 유용하게 쓰이고 있다. 하지만 카드뮴은 인체의 건강을 유지하기 위한 필수금속이 아니기 때문에 체내에 극미량 수준(0.5-10 ng/mL)의 카드뮴이 존재하여 그 농도를 분석하는데 많은 어려움이 뒤따른다(Watanabe와 Ikeda 등, 1983).

현재 ACGIH(2010)에서는 카드뮴의 생물학적 노출지표로 혈중 카드뮴과 요중 카드뮴을 제시하고 있으며 각각의 생물학적 노출기준은 5 ug/L와 5 ug/g creatinine이다.

우리나라는 혈중 카드뮴이 생물학적 노출 지표 검사의 1차 항목으로 지정하였고 그 기준은 5 ug/L이며, 2차 항목으로는 요중 카드뮴 5 ug/g creatinine와 β 2-마이크로글로불린 300 ug/g creatinine이다(한국산업안전보건공단, 2009).

카드뮴은 휘발성 원소로 흑연로 원자흡수 분광법으로 분석할 때 회화온도를 지나치게 높이면 거의 전량이 손실될 우려가 있다.

흑연로 온도 프로그램은 기본적으로 건조, 회화, 원자화 단계로 구별되며 이중 원자화 효율에 직접 영향을 주는 것은 회화온도라 할 수 있다.

혈액 시료의 매트릭스는 주로 유기물과 알칼리, 알칼리토금속, 할로겐 화합물로 되어 있어서 회화 시 연기가 발생하고 원자화 과정까지 이들 성분이 잔존해서 높은 바탕선이 나타나게 된다(Tsalve, 1984).

이러한 문제점을 해결하고자 다양한 온도 프로그래밍과 적절한 보정으로 매트릭스 일치, 표준물 첨가 및 피크 넓이 보정 등이 필요하다.

현재 특수건강검진 분석정도관리 중금속 분야 중 혈중 카드뮴과 요중 카드뮴이 선택항목으로 되어 있으나 대부분의 특수건강검진 기관에서는 혈중 카드뮴을 선택하여 분석하고 있다.



이는 우리나라 대부분의 특수건강검진 기관에서 보유하고 있는 원자흡광광도계의 바탕보정 방식이 D₂ 방식으로 혈중 납이나 망간 분석의 경우 매질개선제와 온도조건 변화를 통해 바탕선의 흡광도를 최소로 하여 감도 높은 분석을 할 수 있지만 요중 카드뮴의 경우 D₂ 바탕보정 방식으로는 바탕선의 흡광도가 높기 때문에 분석이 잘 되지 않는다.

본 실험에서는 뇨에 있는 방해물질 제거를 위해 카드뮴 분석에 바탕 보정값이 우수한 Zeeman 바탕보정 방식의 기기를 이용하여 요중 카드뮴 함량을 분석하고 우리나라에서 주로 사용하는 D₂ 바탕보정 방식의 기기를 이용한 TCA 전처리 방법과 매질개선제로 가장 많이 이용되고 있는 인산암모늄(NH₄H₂PO₄)을 이용하여 표준용액과 정도관리 시료에 대하여 바탕선의 흡광도를 비교하고, 시료의 정확도와 정밀도를 비교하고자 하였다.

실험방법

1. 표준용액 및 회수율 검정용 시료

카드뮴 1005 ug/mL의 표준용액(1005 ug/mL in 1 % HNO₃, Aldrich, USA)을 1% HNO₃(Wako, Japan, 69-70 %, d=1.50)으로 희석하여 4, 8, 12 ug/L 농도로 만들고, 표준물 첨가법(Standard addition method)에 의해 검량선을 작성하였다. 그리고 정확도,

정밀도 검정용 시료는 한국산업안전보건공단 정도관리 시료 2가지 농도를 사용하였다.

2. 시료 전처리 및 기기조건

1) D₂ 바탕보정에 의한 요중 카드뮴 분석 : 매질개선제 전처리

매질개선제(matrix modifier)로 1.25 % NH₄H₂PO₄(Junsei, Japan, 99.0-100.5 %)와 1 % Triton X-100(Sigma, USA)으로 요중 카드뮴을 10배 희석하였다. 흑연로의 온도프로그램은 건조단계 85-120 °C (55 초), 회화단계 120-400 °C (10 초), 원자화 단계 2200 °C (3 초)의 온도 조건을 사용하였고, 비불꽃 원자흡광광도계(Varian 220FS, USA)의 D₂ 바탕보정방식으로 분석하였다 <표1>.

2) D₂ 바탕보정에 의한 요중 카드뮴 분석 : TCA 전처리

1 % Triton X-100(Sigma, USA) 1 mL와 (NH₄)NO₃ 100 uL를 넣고 표준용액 및 표준물 첨가 시료 100 uL를 첨가한 후 흔들며 주면서 20 % TCA(Trichloro acetic acid) 400 uL넣고 5000 rpm, 20-30분 원심분리한 후 상층액을 취하여 비불꽃 원자흡광광도계(Varian 220FS, USA)를 이용하여 분석하였으며 온도조건은 D₂ 바탕보정

〈표 1〉 비불꽃 원자흡광도계의 기기 조건

기기 조건		
Instruments	Perkinelmer 600	Varian 220FS
Method	Flameless	Flameless
Background correction	Zeeman	D ₂
Wavelength(nm)	228.8 nm	228.8 nm
Slit(nm)	0.7 nm	0.7 nm
Lamp currents(mA)	7.5 mA	7.5 mA
Injection volume(μL)	10 μL	10 μL

(매질개선제 전처리) 같은 조건으로 하였다 (표1).

3) Zeeman 바탕보정에 의한 요중 카드뮴 분석 : 매질개선제 전처리

매질개선제(matrix modifier)로 1.25 % NH₄H₂PO₄(Junsei, Japan, 99.0-100.5 %)와 1 % Triton X-100(Sigma, USA)으로 요중 카드뮴을 10 배 희석하였다.

흑연로의 온도프로그램은 기본적으로 건조, 회화, 원자화 3 단계로 구별되어지며, 건조단계 80-130 °C(60 초), 회화단계 130-600 °C(20 초), 원자화 단계 1800 °C(5 초)의 온도 조건을 사용하였고, 비불꽃 원자흡광도계(Perkinelmer, 600, USA)의 기기 조건은 〈표 1〉과 같다.

결과 및 고찰

원자흡광도계의 분석에서 바탕보정을

위해 사용하는 방법으로는 D₂법, Zeeman 등이 있다. D₂ 바탕보정장치의 원리는 Chopper를 이용하여 D₂와 속빈음극 등에서 나오는 복사선을 교대로 흑연로 원자화장치를 통과하도록 하며, 이때 D₂ 복사선의 흡광도를 시료빛살의 흡광도에서 빼주어 바탕보정을 하게 된다.

반면 Zeeman 바탕보정법에서 자석(magnet)은 속빈음극 등에서 나오는 방출선을 π 와 σ 신호로 분리하기 위해 입사광원 근처에 위치시키고 편극자는 자기장에 수직 또는 평행하게 편극화되는 성분을 분리하고 구별하기 위해 사용된다.

π 방출선 신호(자기장 평행)는 분석 원소의 공명 파장에서의 흡광도를 측정하기 위해 사용되고 총흡광도(원자흡광도+바탕신호)를 나타낸다. σ 신호(자기장에 수직)는 공명파장과 약간 다른 파장에서 나타나고 흡광도는 바탕신호로만 쓰인다.

그러므로 Zeeman 바탕보정을 사용하는 경우 넓은 분석선에서 대상 분석질이 아닌 다른 금속에 의하여 방해가 되는 분석선과 빠르게 변화하는 바탕보정 signals를 강력한 magnetic field로 분석선을 분리하여 바탕보정을 하여 분석결과에 정확성을 부여한다(Steven, 1977).

대부분의 특수건강검진기관이 보유하고 있는 원자흡광광도계의 바탕 보정 방식은 D₂ 바탕보정 방법으로 뇨 시료를 매질개선제(NH₄H₂PO₄)로 희석하거나 TCA 전처리하여 분석하는 방법이 있으며, Zeeman 바탕보정 방식을 이용할 때에는 매질개선제(NH₄H₂PO₄)로 뇨를 희석하여 요중 카드뮴을 정량하는 방법이 있다.

본 연구에서는 요중 카드뮴의 전처리 방식이나 바탕보정 방식에 따른 결과 값을 비교하기 위해 각각의 보정 방식을 이용해 D₂

바탕보정 방법과 Zeeman 바탕보정 방식을 이용해 요중 카드뮴의 표준검량 곡선의 흡광도 값 및 바탕선의 흡광도 값을 비교하였다.

〈표 2〉는 뇨 시료를 매질개선제로 희석하여 D₂ 바탕보정 분석법을 이용하여 시료를 분석한 결과를 나타내었다.

D₂ 바탕보정 매질개선제 희석법의 표준검량 곡선 변이계수가 25.99 % (13.77-48.32 %)로 분석할 때마다 분석값의 편차가 너무 심하여 표준검량곡선을 산출하기가 어려웠고, 검출한계는 0.205 ug/L로 나타났다.

〈표 3〉은 D₂ 보정방식으로 혈중 카드뮴의 분석을 위해 유기물을 제거하는 방법으로 TCA법으로 제단백한 후 분석하는 원리를 응용한 것이다.

요중 카드뮴을 TCA법으로 희석하고 D₂ 바탕보정한 결

〈표 2〉 D₂ 바탕보정(매질개선제 전처리)에 의한 표준 검량선 및 바탕선의 흡광도

n=3	표준검량선 흡광도		바탕선 흡광도	
	평균 ± 표준편차	변이계수(%)	평균 ± 표준편차	변이계수(%)
공시료	0.0306 ± 0.0042	13.77	0.1693 ± 0.0380	22.42
표준물첨가 0	0.0244 ± 0.0118	48.32	1.4356 ± 0.2537	17.67
표준물첨가 1	0.0844 ± 0.0219	25.96	1.4652 ± 0.2184	14.91
표준물첨가 2	0.1452 ± 0.0295	20.34	1.4668 ± 0.2286	15.59
표준물첨가 3	0.1961 ± 0.0423	21.57	1.4822 ± 0.2335	15.75
평균		25.99		
Y=0.0139X+0.0305		r=0.9989	검출한계* 0.205(ug/L)	

〈표 3〉 D₂ 바탕보정(TCA 전처리)에 의한 표준 검량선 및 바탕선의 흡광도

n=3	표준검량선 흡광도		바탕선 흡광도	
	평균 ± 표준편차	변이계수(%)	평균 ± 표준편차	변이계수(%)
공시료	0.0067 ± 0.0	7.81	0.0113 ± 0.0004	3.59
표준물첨가 0	0.0065 ± 0.0011	16.08	0.2227 ± 0.0115	5.18
표준물첨가 1	0.0446 ± 0.0026	5.85	0.2197 ± 0.0110	5.01
표준물첨가 2	0.0812 ± 0.0034	4.17	0.2156 ± 0.0103	4.77
표준물첨가 3	0.0063 ± 0.0042	3.63	0.2249 ± 0.0119	5.29
평균		7.51		4.77
Y=0.0091X+0.0074		r=0.9997	검출한계* 0.108(ug/L)	

과를 <표 3>과 같이 나타냈다.

TCA 전처리 방법을 이용해 D₂ 바탕보정 한 결과 표준검량 곡선의 변이계수가 7.51 % (3.68-16.08 %)로 D₂ 바탕보정(매질개선제 전처리)보다 변이가 낮았으나 향상된 정밀도를 나타냈으며, 검출한계는 0.108 ug/L로 세 방법 중 가장 낮은 분석 결과를 보였다.

D₂ 바탕보정(TCA 전처리)은 D₂ 바탕보정(매질개선제 전처리)보다 바탕선의 흡광도 값이 6배 정도 낮은 것으로 보아 제단백 전처리 과정에서 요소의 방해물질들이 산화, 분해된 것으로 보인다.

D₂ 바탕선의 보정 방식에서 매질개선제를 이용한 분석에서는 바탕선의 흡광도 (1.4356-1.4822 Abs)가 TCA 전처리법 (0.2156-0.2249 Abs)보다 6배 정도 높은 것으로 나타났으며, 이는 뇨 속에 함유되어 있는 방해물질 즉 칼슘, 나트륨, 칼륨, 인산염 등의 영향(Tsalev and Zaprinov, 1983)으로 D₂ 바탕보정으로 분석할 경우 간섭영향이 심하여 바탕보정이 이루어지지 않은 것으로 보인다.

D₂ 바탕보정에서 오차요인을 줄이기 위해 회화온도를 높여주어 유기성분을 완전하게 제거할 수 있으나 카드뮴이 휘발하게 되므로 이 역시 분석 오차의 원인이 된다 (이석기, 1994; Tsalev와 Zaprianov,

1984).

이러한 문제점을 해결하려고 Patrick 등 (1991)은 연과 카드뮴의 분석에 매트릭스 변형제의 농도변화, 회화온도, 가스유량, TX-100, 질산의 농도 등을 변화시켜 보았으나 바탕보정을 완전히 해결하지는 못하였다.

혈액 중에 존재하는 금속원소들을 정량하기 위해서는 방해물질인 유기물의 제거가 관건이 되었으며, 유기물을 제거하기 위한 전처리 방법에는 TCA법, 희석법, 습식 회화법 등이 잘 알려져 있다(정창웅, 1988).

TCA법에서는 trichloroacetic acid 용액과 혈액을 동일량 혼합하고 수욕상에서 가온하여 단백질을 침전시킨 다음 그 상등액을 분석용액으로 하고(Olson, 1968), 희석법에서는 증류수 또는 0.14N HCl 용액으로 수배 혹은 수십배 희석시켜 사용한다. 그러나 이 방법은 분석용액과 바탕용액간의 성분물질의 차가 크고 혈액내 존재하는 각종 무기 금속이온들을 동반하므로 정량시 방해 영향을 받으며, 희석으로 인하여 극미량 원소들은 더욱 묽어져 분석을 어렵게 한다.

이러한 난점을 고려하여 혈액시료에 질산-황산 또는 질산-과산화수소 등을 가하

여 가열 농축시키는 습식회화법이 많이 이용되고 있는데 전처리 과정의 기산 소요가 너무 길며, 가하는 시약으로부터 오염이 우려되며 또한 원자흡광법에는 진한 산용액이 흡광도에 영향을 주며 다른 금속이온들도 동시에 농축되므로 이들 물질들이 분석이 바탕보정 영향을 크게하여 오차가 생길 염려가 있다(David, 1958).

이석기 등(1996)은 회화온도가 적절하지 못할 때에는 혈액 성분 중 유기성분의 제거가 불충분하여 방해성분들이 원자화과정에서 방출되는 분자 흡수띠 및 자외선의 영향을 받아 바탕흡광도가 증가되는 것으로 보고하였다.

이런 이유로 흑연로 원자흡수분광법으로 분석할 때 자동바탕보정장치가 부착된 GFAAS를 사용하여 바탕보정을 수행하여 왔으나 혈액 분석시 회화과정 및 원자화과정에서 회전 또는 진동, 변이에 의하여 구조 바탕값이 나타나기 때문에 비원자 상호간섭, 부가성 상호간섭, 화학적 상호간섭은 바탕보정장치로 모두 해결할 수 없으나, 비원자화 상호간섭 및 부가성 상호간섭 바탕값은 Zeeman 바탕보정장치나 SH 바탕보정장치로 쉽게 해결할 수 있다고 하였다(Fernandez, 1982).

또한 Manning과 Slavin(1978)는 메트릭스 변형제를 사용하였을 때 수용액에서

는 염소의 농도가 큰 경우 화학적 간섭은 개선되지만 혈액과 소변의 경우 납과 카드뮴 측정에서는 개선되지 않는다고 보고하였다.

Selander과 Cramer(1970)은 혈중 납 분석을 dithizone법이나 기기분석을 하든지 어느 정도 오차를 감수하여야 하며 아주 숙련된 분석자라도 최저 10 %의 오차는 있을 수 있다고 한다.

따라서 본 실험은 혈중 납이나 카드뮴 분석에 바탕 보정값이 우수하다는 편광 Zeeman 바탕보정 방식의 기기를 이용하여 요중 카드뮴을 분석하였다.

〈표 4〉는 매질개선제 전처리를 통한 Zeeman 바탕 보정방식을 이용하여 요중 카드뮴을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

〈표 4〉는 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)방법의 표준검량선의 흡광도 변이 계수가 4.76 % (3.53-6.90 %)로 D₂ 바탕보정의 매질개선제 희석법과 TCA 전처리법보다 변이가 작아 정밀도면에서도 가장 좋은 결과를 보였고, 검출한계는 0.154 ug/L로 분석되었다.

D₂ 바탕보정(TCA 전처리)는 20배 희석된 바탕선 흡광도(0.2156-0.2249 Abs)와 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리) 바탕선 흡광도(0.3906-0.4024 Abs)는 10배 희석한 것으로 바탕선의 흡광도의 희석배

〈표 4〉 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)에 의한 표준 검량선 및 바탕선의 흡광도

n=3	표준검량선 흡광도		바탕선 흡광도	
	평균 ± 표준편차	변이계수(%)	평균 ± 표준편차	변이계수(%)
공시험	0	0	0.0092±0.0007	7.05
표준물첨가 0	0.0065±0.0005	6.90	0.3906±0.0108	2.76
표준물첨가 1	0.0541±0.0023	4.22	0.4005±0.0061	1.53
표준물첨가 2	0.1020±0.0045	4.39	0.3947±0.0238	6.04
표준물첨가 3	0.1521±0.0054	3.53	0.4024±0.0201	5.00
평균		4.76		4.48
Y=0.0126X+0.0014	r=0.9994		검출한계*	0.154(ug/L)

소변 중 카드뮴의 농도와 함께 혈액 중 카드뮴의 농도수준이 각 건강영향에 대한 많은 연구에서 논의되어 왔고, 특히 ACGIH는

수를 감안하면 비슷한 수준으로 바탕보정이 되었다. 하지만 D₂ 바탕보정(TCA 전처리)는 재단백 전처리 시간이 길고 불편한 단점이 있다.

소변내 카드뮴을 카드뮴의 만성적 노출에 대한 특이성 있는 검사로 추천하며 혈중 카드뮴의 농도는 최근 카드뮴에 노출된 결과 지표로 보는 것을 추천하고 있다.

Zeeman 바탕보정은 매질개선제로 희석하고 건조단계(80-130 °C), 회화단계(130-600 °C), 원자화 단계(1800 °C)의 온도 조건을 사용하여 표준용액의 흡광도는 높이고 바탕선은 감소시키는 분석방법으로, 두 방법에 비해 정밀도 및 정확도가 좋으며, 전처리 방법이 간편하고 빠르게 분석할 수 있는 방법이었다.

근로자 특수검진에서 카드뮴 노출평가는 혈중 카드뮴으로 생물학적 모니터링을 하는 반면에 최근 들어 일반인, 광산, 공단지역 등에서는 요중 카드뮴에 대한 노출평가가 이루어지고 있는 실정이다.

현재 우리나라의 노출지표로는 1차 항목 혈액 카드뮴의 경우 일반인의 농도가 2 ug/L, 근로자 5 ug/L를 적용하고 있고, 2차 항목의 경우 소변 카드뮴은 일반인의 농도가 2 ug/g creatinine, 근로자는 ug/g creatinine, β₂-마이크로글로불린 300 ug/g creatinine을 적용하고 있다.

김효준 등(2010)은 경남 일부 폐금속광산 지역주민들의 요중 카드뮴 농도를 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리) 방법으로 분석하였다.

폐금속광산 지역주민들의 요중 카드뮴의 기하평균 농도는 2.41 ug/g cr(산술평균 3.06±2.19 ug/g cr), 대조지역 주민들의 기하평균 농도는 1.94 ug/g cr(산술평균 2.35 ±1.53 ug/g cr)으로 나타났으며, 1992년 카드뮴에 노출되지 않은 일반인들의 요중 카드뮴 조사에서 남성의 기하평균 농도가

1.19 ug/g cr, 여성의 기하평균 농도가 1.87ug/g cr(Yeon 등,1992)으로 나타났다.

그리고 이충렬 등(1999)도 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리) 방법으로 분석한 울산 공단지역 초등학교생들의 요중 카드뮴 농도는 1.05 ug/g cr이었으며, 지역별로는 공단 지역군에 속하는 초등학교생들의 평균 보정 요중 농도가 1.16 ug/g cr으로, 교외 지역군에 속하는 초등학교생들의 평균 보

정 요중 0.74 ug/g cr보다 통계적으로 유의하게 높았으며(p<0.01), 성별로도 남학생이 1.11 ug/g cr으로 여학생 1.00 ug/g cr보다 높았으나 통계적으로 유의한 차이는 아니었다고 보고하였다.

〈표 5〉와 〈표 6〉은 한국산업안전보건공단의 요중 카드뮴 정도관리 시료를 이용하여 바탕보정 방식과 전처리 방법에 따른 분석 결과 차이에 대해 실험한 결과를 나타낸 것이다.

〈표 5〉 정도관리 시료의 정밀도 및 정확도 (저농도 : 4.3 ug/L)

n=6	Zeeman	D ₂ -TCA	D ₂ -회석
4.3 ug/L	4.298	4.087	4.563
	4.462	3.991	5.191
	4.065	4.513	5.878
	4.497	3.897	4.055
	4.313	3.985	3.808
	4.117	4.297	3.493
평균±표준편차	4.292±0.175	4.128±0.233	4.498±0.902
변이계수(%)	4.08	5.64	20.06
정확도(%)	98.81	96.01	104.60

정도관리 시료의 농도는 저농도 시료(4.3 ug/L)와 고농도 시료(7.1 ug/L)의 두 가지 시료를 이용하였고, 각 시료에 대해 다섯 번 이상 분석하여 조건에 따른 분석결과의 정확도, 정밀도를 평가해 보았다.

〈표 6〉 정도관리 시료의 정밀도 및 정확도 (고농도 : 7.1 ug/L)

n=6	Zeeman	D ₂ -TCA	D ₂ -회석
7.1 ug/L	7.714	7.579	7.498
	7.676	7.344	7.832
	7.461	6.774	8.511
	7.527	6.858	7.775
	6.929	7.733	6.508
	7.059	6.867	6.794
평균±표준편차	7.394±0.326	7.193±0.414	7.486±0.733
변이계수(%)	4.41	5.76	9.80
정확도(%)	104.15		105.44

〈표 5〉는 저농도(4.3 ug/L)의 요중 카드뮴 시료를 분석한 것으로 여섯 번의 분석에 대한 평균 정확도는 Zeeman 바탕보정일 경우 98.81 %로 신뢰도 있는 결과를 나타내었다. 하지만 D₂ 보정에서는 변이계수가 Zeeman 방식보다는 큰 것으로 나타났으며, 특히 D₂ 보정에서 매질개선제를 이용한 방법에서는 변이계수가 20.06%로 각각의 분석 결과

에 편차가 큰 것으로 조사되었다.

이는 분석의 신뢰도가 떨어질 뿐 아니라 전처리 과정에서 발생할 수 있는 작은 오차에 의해서도 분석값이 완전히 달라질 수 있으며, 안정된 결과값을 도출할 수 없기 때문에 편차를 줄이기 위해 동일한 시료를 최소 다섯 번 이상 분석하여 편차를 최소화하여 평균 분석값을 결정해야 하는 어려움이 있다.

〈표 6〉은 고농도(7.1 ug/L) 시료의 분석 결과를 나타낸 것으로 Zeeman 보정은 저농도와 고농도 시료 차이에 따라 정확도와 정밀도에 차이가 거의 없었으며, 안정된 분석값을 나타내었다.

D₂ 바탕보정 방식에서는 저농도 시료보다는 각 분석값의 편차가 줄어들었지만, 매질개선제를 사용한 방법에서는 변이계수가 9.80%로 여전히 높아 분석값이 많이 흔들리게 되므로 안정적인 분석값을 도출하기 힘든 단점이 있다.

요중 카드뮴 분석에서 매질개선제를 이용한 D₂ 바탕보정법을 이용할 경우 분석자의 세심한 주의가 요구되며, 분석 결과의 편차가 크기 때문에 오차를 줄이기 위한 반복실험이 필요하다.

맺음말

생체시료 중 중금속 분석에는 D₂ 보정방

식을 이용한 흑연로 원자흡수분광법이 주로 이용되고 있으나 이 방식은 분석 결과에 영향을 주는 바탕보정에 문제가 있다.

따라서 본 연구는 특수건강검진기관들이 보유하고 있는 D₂ 보정방식에 의한 매질개선제 희석방법과 TCA 전처리 방법 및 Zeeman 보정방식의 측정 결과를 비교함으로써 요중 카드뮴의 표준검량곡선의 흡광도 및 정도관리 시료에 대하여 정확도와 정밀도를 비교하였다.

1. D₂ 바탕보정 매질개선제 희석법의 표준검량 곡선 변이계수가 25.99 % (13.77-48.32 %)로 가장 심한 변이를 보였고, D₂ 바탕보정(TCA 전처리)은 7.51 % (3.68-16.08 %), Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)방법이 4.76 % (3.53-6.90 %)로 D₂ 바탕보정의 매질개선제 희석법과 TCA 전처리법에 비해 변이가 적었고 정밀도면에서도 가장 좋은 결과를 보였다.

2. 검출한계는 D₂ 바탕보정(TCA 전처리)이 0.108 ug/L로 가장 낮은 결과를 보였고, Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)은 0.154 ug/L, D₂ 바탕보정(매질개선제 희석법)은 0.205 ug/L 순으로 나타났다.

3. 요중 카드뮴 정도관리 시료 저농도(4.3 ug/L)와 고농도(7.1 ug/L)의 변이계수는 Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)이

4.08, 4.41 %로 가장 좋았으며, D₂ 바탕보정(TCA 전처리)은 5.64, 5.76 %로 저·고농도에서 비슷한 변이를 보였으며, D₂ 바탕보정(매질개선제 희석법)이 20.06, 9.80 %로 저·고농도에서 모두 분석결과의 편차가 큰 것으로 나타났다.

4. 요중 카드뮴 정도관리 시료 저농도(4.3 $\mu\text{g}/\text{l}$), 고농도(7.1 $\mu\text{g}/\text{l}$)에 대한 정확도는 D₂ 바탕보정(매질개선제 희석법)방법이 104.60, 105.44 %으로 가장 높게 나타났고, D₂ 바탕보정(TCA 전처리)은 96.01, 101.30 %, Zeeman 바탕보정(매질개선제 전처리)은

98.81, 104.15 %로 비슷한 회수율을 보였다.

분석 결과로 보아 요중 카드뮴 분석에 있어서 표준용액의 흡광도는 높고 바탕선의 흡광도는 낮은 Zeeman 바탕보정 장치를 사용하여 빠르고 정확하게 분석되었다.

그러나 특수건강검진기관 대부분이 보유하고 있는 D₂ 보정방식의 원자흡광광도계를 이용한 매질개선제 희석법은 분석변이가 커서 분석의 정확성이 떨어지므로 필수적으로 TCA 전처리 방법을 사용하여야 할 것이다. 🍷

3.3 참고문헌

1. 한국산업안전보건공단. 근로자 건강진단 실무지침. 2009
2. 조규상. 산업보건학. 수문사, 서울 1991, pp 285-325
3. 이석기, 김풍작. SR 바탕보정장치와 D₂ 바탕보정법에 의한 혈액 중 Pb분석. 분석과학. 1997; 7(4); 427-434
4. 이석기, 김풍작, 정창웅. SR 바탕보정장치와 D₂ 바탕보정장치가 부착된 GFAAS를 이용한 혈액 중 카드뮴 분석. 대한화학회지. 1996, 40(3): 196-201
5. 정창웅. Amine 추출과 원자흡광 분석법에 의한 생체시료 중 구리(II), 아연(II) 및 카드뮴(II)의 새로운 정량법. 박사학위논문, 충남대학교대학원, 1988
6. 김효준, 김병권, 김대선, 서정옥, 유병철, 김영옥, 홍영습. 부산, 경남 일부 폐금속광산 지역주민들의 혈중 및 요중 카드뮴 농도, 대한산업의학회지, 2010; 22(1): 1-10
7. 이충렬, 류철인, 이지호, 심성률, 정진영. 울산 공단지역 초등학교생들의 요중 비소, 카드뮴, 아연 농도에 관한 연구, 예방의학회, 1993; 32(1): 1-8
8. ACGIH. TLVs and BEIs. 2011
9. Angerer J, Schaller KH: Analysis of hazardous substances on biological materials, 2nd ed., Vol. 1, VCH, 1992, pp 79-92

10. David D. J. *Analyst*. 1958; 83:655
11. Ellis KJ, Cohn SH, Smith TJ: Cadmium inhalation exposure estimates; Their significance with respect to kidney and liver cadmium burden I. *Toxicol Environ Health*, 1985, 5: pp 173-187
12. Friberg L, Kjellstrom T, Nordberg G, Piscator M: Cadmium. *Handbook on the Toxicology of metals*, New York, 1979, pp 355-381
13. Fernandez, F. J. Hilligoss, D. *Atom. Spectrosc.* 1982, 3, 130-131
14. Hammond PB: Human health implication. In Bogges WR, Wixon BG, eds., *Lead in environment*. Tunbridge Wells, Kent: Castle House Publications Ltd., 1979, pp 195-198
15. Manning DC, Slavin W: Determination of lead in a chloride matrix with the graphite furnace. *Anal Chem*, 1978; 50: 1234-1238
16. Olson AD, Hamlin WB: *Atomic Absorption Newslett*, 1968, 7: 69
17. Patrick CD, Haese, Ludwig V, Lian Liang, Frank L. Van de Vyver and Marc E. De Broe: Elimination of Matrix and Spectral Interference in the Measurement of Lead and cadmium in Urine and Blood by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Deuterium Background Correction *Clin. Chim.* 1991; 37(9): 1583-1589
18. Selander S, Ctamer K: Interrelationships between lead in blood, lead on urine and ALA in urine during lead work. *Br J Ind Med*. 1970; 27: 28-39
19. Steven D. Brown, Zeema effect? Based Background correction in Atomic Absorption spectrometry *Anal. Chem.* 1977 ; 49(14) 11269A
20. Tsalve DL, Zaprinov ZK. *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice Vol. 1. Analytical aspects and health significance.* CRC press. Boca Raton, 1983
21. Tsalve DL, Zaprinov ZK. *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice Vol. 1. Analytical aspects and health significance.* CRC press. Boca Raton, 1984; 1; 137-150
22. Watanabe T, Ikeda M et al: Cadmium levels in the blood of inhabitants in nonpolluted areas in Japan with special references to aging and smoking. *Environ Research*, 1983, 31: 472-483
23. Yeon YY, Ahn KD, Lee BK. Blood and urine cadmium levels in non-exposed Korean to cadmium. *Korean J Occup Environ Med* 1992; 4(1): 53-8
24. Zenz, C. *Occupational Medicine, Principles and Practical Applications*; Yeas Book Medical Publishers, Inc.: Chicago, 1988; Vol. 2, pp 547-582