

## 노중 연 분석의 정확성 및 정밀성에 미치는 최적 전처리법

장봉기 · 정은희 · 박종안 · 손부순 · 이증화  
순천향대학교 환경보건학과

### Accuracy and Precision according to Optimal Preparation by Analysis of Urine Lead

Bong Ki Jang · Eun Hee Jung · Jong An Park · Bu Soon Son · Jong Wha Lee  
*Department of Environmental Health Science, Soonchunhyang University,  
Asan city, Sinchang myun, 336-745, Korea*

#### Abstract

In order to propose a optimum method increasing accuracy and reproducibility in analysis of urine lead levels, we compared matrix modifier addition method and microwave digestion method.

The results were as follows ;

1. Where the concentration of  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (matrix modifier) was  $50\text{mg}/\ell$ , and ashing temperature was  $900^\circ\text{C}$ , the results were optimum.

In case of matrix modifier addition method, the average coefficient of variation (CV) of normal man was 24.1%, and lead worker was 7.9%. The average urine lead levels of standard were  $10.42\mu\text{g}/\ell$  and  $19.89\mu\text{g}/\ell$ , the accuracies compared to reference values were 97.0% and 92.6%, respectively.

2. Microwave digestion temperature( $160\sim 180^\circ\text{C}$ ), time( $15\sim 25\text{min}$ ) and the ratio of urine/ashing acid( $1:1\sim 4:1$ ) did not significantly affect lead absorbance and background absorbance. Therefore we set up a optimum analytical conditions as follows: temperature,  $160^\circ\text{C}$ ; time, 15min; the ratio of urine/ashing acid, 4:1. After samples were digested by the above analytical conditions, lead absorbance and background absorbance was measured at  $450^\circ\text{C}$  as ashing temperature. The average coefficient of variation (CV) of normal man was 12.4%, and lead worker was 6.2%. The average urine lead levels of standard urine were  $10.66\mu\text{g}/\ell$  and  $22.31\mu\text{g}/\ell$ , the accuracies compared to reference values were 99.3% and 103.9%, respectively.

From the results, we suggest that microwave digestion method is a more favorable method than matrix modifier addition method because of easiness to reduce organic matter, possibility to analysis at low temperature and accuracy.

---

\* 이 연구는 1999학년도 순천향대학교 기초과학연구소 지원에 의한 결과임

## I. 서론

납은 유연성, 내부식성 등과 같은 물리화학적인 성질을 지니고 있기 때문에 축전지 제조, 인쇄, 도료, 석유공업, 초자 등 많은 산업 분야에서 사용되고 있으며, 대표적인 산업중독물질로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

납의 인체내 침입경로는 주로 호흡기와 소화기이며 유기연의 경우에는 피부로도 흡수된다. 호흡기로 흡입된 납의 약 50%, 소화기로 섭취된 납의 약 10%가 각각 체내로 흡수되며, 이중 95% 이상은 골격에 침착된다<sup>2)</sup>.

납의 배설은 대변을 통하여 성인에서 1일 300 $\mu$ g, 뇨를 통하여 30 $\mu$ g 정도 배설되고 그 외에 소량이기는 하지만 땀, 모발, 피부탈락을 통하여 배설된다<sup>3)</sup>.

우리나라는 1960년 후반부터 공업화가 가속화되면서 많은 납중독 사례가 보고되었으나, 산업안전보건법의 제정, 작업환경측정 등 산업보건분야에 대한 관심이 증가된 이후로 납중독 사례가 점차 감소하고 있다. 그러나 최근에도 리사지 제조공장이나 폐축전지 제련공장, 축전지 제조공장 등에서 납중독이 발생하였고<sup>4)</sup>, 이들 산업장들은 공정관리와 작업환경, 근로자 개인위생 등을 개선하도록 지적 받은 바 있다. 이 때문에 납 취급근로자들의 납 노출평가는 매우 중요하다고 할 수 있으며, 납 노출평가에는 경시적인 모니터링과 생물학적인 모니터링이 사용되고 있다.

근로자들의 유해물질에 대한 노출평가지 작업장의 기중 농도를 측정하거나 생물학적 모니터링을 실시한다. 그러나 같은 작업공간, 동일한 공정에서 작업하는 근로자들의 인체 내로 흡수된 유해물질의 양에는 많은 편차를 보이기 때문에 노출정도를 직접적으로 평가할 수 있는 생물학적 모니터링이 요구된다.

생물학적인 모니터링은 혈액, 뇨, 혈청, 타액 또는 조직내의 독성물질들을 측정하는 것으로서 독성물질의 체내 유입 유무, 유입된 독성물질의 종류와 양, 체내로 유입된 독성물질의 총량이 건강에 미치는 영향정도를 파악하여 그들로 인하여 발생할 수 있는 질병, 불구, 암 및 죽음 등으로부터 인간을 보호할 수 있는 대책을 수립하는데 긴요하게

사용되어 왔다<sup>5)</sup>.

미국정부산업위생전문가협회(이하 ACGIH)<sup>6)</sup>에서는 납의 생물학적 노출지표로서 30 $\mu$ g/dl 혈중 납을 제시하고 있으며, 우리나라의 경우에도 혈중 납, 뇨중 납 및 혈중 zinc protoporphyrin(이하 ZPP) 등을 제시하고 있다. 그러나 혈중 ZPP는 단기간 또는 저노출군에서 납이 heme 합성을 저해하는 정도가 심하지 않아 그 적용도가 낮은 것으로 알려져 있고<sup>7)</sup>, ACGIH<sup>6)</sup>의 생물학적 노출지표에서도 혈중 ZPP의 경우에는 적어도 1개월 이상 납에 노출된 대상에 한하여 측정하도록 하고 있다. 그러므로 혈액과 뇨중 납함량은 생물학적 노출의 정도를 나타내는 중요한 지표라 할 수 있다.

체내에 축적된 납의 95%이상은 골격조직에 침착되고 혈중 납은 전체 체내 축적량의 2% 정도에 불과하다. 혈액 중 납의 90%정도가 적혈구에 포함되어 있고, 나머지 10%정도는 혈장에 포함되어 있다. 그러므로 빈혈 혹은 적혈구 과다증 등과 같이 혈구 용적치의 큰 변화가 있을 경우에는 혈중 납량이 체내의 납 흡수량을 잘못 반영시킬 수 있다 또한 과거에 급성으로 납에 노출되었을 경우 킬레이트제(chelating agent)에 의한 착화유발로 납중독을 일으키게 할 수도 있으나, 혈중 납 농도는 정상으로 나타나는 경우가 있으며, 반대로 체내의 납 축적은 없지만 최근의 납 노출 때문에 혈중 납의 측정치가 올라가는 경우가 있다<sup>8)</sup>.

이상과 같이 체내의 납 흡수정도를 평가하기 위하여 혈중의 납을 측정하는 것은 몇 가지의 불확실성을 지니고 있기 때문에 납흡수 혹은 납중독치로 판정에 대한 진단시에는 혈중 납 농도 외에도 뇨중 납 측정도 함께 시행되어야 한다<sup>9)</sup>.

그러나 뇨중 납 측정의 경우 시료 채취는 간편하지만, 혈중 납 함량의 약 10%정도에 지나지 않는 미량이므로 분석 시에 아주 많은 어려움이 따른다. 특히 뇨중에 함유된 방해 물질, 즉 칼슘, 나트륨, 인산염 등의 영향이 크고<sup>10)</sup> 하루 정도 시간이 경과한 뇨는 납이 인산칼륨과 침전하는 경향이 있어 분석 전에 이를 해결해야 하는 문제점 등이 있다<sup>11)</sup>.

즉 뇨중에 존재하는 금속 원소를 정량하기 위해서는 방해물질인 유기물 제거하여야 하며 유기물

을 제거하기 위한 기존의 전처리 방법에는 TCA 법, 회석법, 습식 회화법 등이 알려져 있다.

TCA법에서는 trichloroacetic acid 용액과 뇨를 혼합하고 수용액상에서 가온하여 단백질을 침전시킨 후 그 상등액을 분석용액으로 하고, 회석법에서는 증류수 또는 0.1N-HCl용액으로 수 배 혹은 수십 배 회석시켜 사용한다. 그러나 이 방법은 분석용액과 바탕용액간의 성분물질의 차가 크고, 뇨중에 존재하는 각종 무기금속이온 등을 동반하므로 정량시 방해물을 주는가하면, 회석으로 인하여 극미량 원소들은 더욱 묻어져 분석을 어렵게 한다<sup>12)</sup>.

이러한 난점을 고려하여 뇨중 납 분석방법은 주로 습식회화에 의한 디티존(dithizone) 비색법에 의존해 왔으며, 현재에도 미국 EPA는 이 방법을 뇨중 납 분석의 reference 방법으로 인정하고 있지만, 디티존 비색법은 동일한 시료에 대하여 아주 숙련된 분석자라도 최저 10%의 오차를 일으킬 수 있으며, 분석방법이 복잡하고, 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다<sup>13)</sup>.

또한, 뇨중 납을 APDC로 착화시켜 MIBK로 추출하여 불꽃 원자흡광분석법으로 측정하는 용매 추출법<sup>14)</sup>도 MIBK로 추출시 전처리 절차가 복잡하여 분석이 용이하지 않다. 또한 시료 주입시 MIBK가 휘발되어 측정치의 변화가 생겨 정확성이 떨어질 우려가 있다.

이 외에도 간단한 전처리를 거쳐 뇨중 납을 분석하는 방법들이 연구<sup>15-17)</sup>되었고, 노와 한<sup>18)</sup>은 마이크로파로 전처리하여 흑연로 원자흡수분광광도계로 뇨중 납을 분석한 바 있다.

그러나, 이미 발표된 뇨중 납 함량 분석으로는 Kubasik와 Volosin<sup>19)</sup>의  $39.8\mu\text{g}/\ell$ , Allian과 Maras<sup>20)</sup>의  $16\pm 9.4\mu\text{g}/\ell$ , Lagesson과 Andrasko<sup>21)</sup>의  $16\mu\text{g}/\ell$ , 황 등<sup>22)</sup>의  $25.00\mu\text{g}/\ell$ 가 있고, 마이크로파 전처리법을 사용하여 뇨중 납을 측정한 노와 한<sup>18)</sup>의 연구에서는 남자의 경우  $33.1\pm 7.8\mu\text{g}/\ell$ 와 여자의 경우  $31.9\pm 6.5\mu\text{g}/\ell$ 로 나타났다. 이와 같이 지금까지 알려진 뇨중 납 함량은 각각의 측정값에 대한 편차가 매우 크게 나타났기 때문에 분석방법에 관한 심도 있는 검증이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 뇨중 납 분석시 최근 많이 사용되고 있는 매트릭스개선택제(matrix mo-

difier)를 첨가하여 회화 온도를 상승시켜 유기물을 제거하는 방법과, 마이크로파를 이용하여 고온·고압하에서 유기물을 분해하여 분석하는 방법에 대한 정확성과 정밀성을 비교 평가하여 보다 적합한 분석방법을 제시하고자 한다.

## II. 연구 방법

### 1. 실험 설계

본 연구에서 뇨중 납 분석시 문제가 되는 유기물을 효과적으로 제거하기 위해 매트릭스개선택제를 첨가하여 고온에서 유기물을 회화시켜 비불꽃 원자흡광광도계로 납을 측정하는 방법(이하 매트릭스개선택제 첨가법)과 뇨와 산을 혼합한 후 마이크로파로 유기물을 고온 고압하에서 분해하여 비불꽃 원자흡광광도계로 뇨중 납을 측정(이하 마이크로파 전처리법)하는 두가지 전처리 방법을 비교하였다. 분석 조건들을 변화시켜 적합한 분석방법들을 모색하였으며, 납에 대한 노출력이 없는 20대 4명(A, B, C, D)과 납 사업장(축전지 제조업)에 근무하는 근로자 3명(X, Y, Z)으로부터 채취한 뇨 및 표준뇨 분석을 통하여 두 분석방법의 정밀성과 정확성을 비교하였다.

### 2. 실험 방법

#### 1) 분석 시료

실험대상으로는 납에 직업적으로 노출된 경험이 없는 20대 중반 정상인의 뇨시료를 채취하여 각각 A, B, C, D로 명명하였고, 고농도일 것으로 생각되는 축전지 제조업에서 납을 취급하는 근로자 3명의 뇨시료를 채취하여 각각 X, Y, Z라 명명하였다.

#### 2) 분석 방법

##### (1) 매트릭스개선택제 첨가법

매트릭스개선택제 첨가법은 표준물첨가법(standard addition method)을 이용하였다. 먼저 1% 질산으로 제조한 1% Triton X-100(이하 TX-100으로 표시)으로 뇨시료를 10배 회석하여 자동시료주입기를 이용하여 시료  $5\mu\ell$ 와 매트릭스개선택제  $5\mu\ell$ 를 흑연관에

Table 1. Temperature programming parameters for matrix modifier addition method

| Step       | Temp. (°C) | Ramp/Step | Time (sec) | Gas (ℓ/min) |
|------------|------------|-----------|------------|-------------|
| 1. Dry     | 120        | ○         | 20         | 0.5         |
| 2. Dry     | 250        | ○         | 20         | 1.0         |
| 3. Dry     | 500        | ○         | 20         | 1.0         |
| 4. Ash     | 800-1200   | ○         | 30         | 1.0         |
| 5. Ash     | 800-1200   | ○         | 20         | 1.0         |
| 6. Ash     | 800-1200   | ○         | 3          | 0.0         |
| 7. Atomize | 2100       | ○         | 2          | 0.0         |
| 8. Clean   | 2500       | ○         | 2          | 1.5         |
| 9. Cool    | 20         | ○         | 20         | 1.0         |

주입하였다. 이때 사용한 매트릭스개선택제인 질산팔라듐(Palladium Nitrate, 이하  $Pd(NO_3)_2$ 로 표시)의 농도는 50mg/ℓ과 100mg/ℓ의 두 단계로 변화시켰으며, 회화온도는 온도 제어장치가 부착된 전기로를 이용하여 800~1200℃까지 변화시켜 흡광도 및 바탕보정값의 변화로부터 적절한 온도조건을 구하였다. 기기의 분석조건은 Table 1과 같다.

### (2) 마이크로파 전처리법

PTFE(polytetrafluoroethylene)재질로 된 밀폐용기(closed vessel)에 뇨와 질산(70%)을 넣어 마이크로파 전처리장비(QLAB-6000, Questron Co, U.S.A)에서 밀폐용기내의 온도와 시간에 변화를 주면서 1kW이내에서 분해하였다. 이때, 마이크로파 전처리시 밀폐용기내의 온도, 시간 및 뇨와 질산의 혼합비율에 변화를 주어 비불꽃원자흡광분석법으로 흡광도를 측정하여 최적의 전처리 조건을 선정하여 처리한 후, 1% 질산으로 제조한 1% TX-100으로 뇨시료를 10배 희석하여 자동시료주입기를 이용하여 시료 5μℓ를 흑연관에 주입하였다. 회화온도를 각각 350, 400, 450, 500, 550℃의 5단계로 조정하여 흡광도 및 바탕보정값의 변화를 보았으며 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Temperature programming parameters for microwave digestion method

| Step       | Temp. (°C) | Ramp/Step | Time (sec) | Gas (ℓ/min) |
|------------|------------|-----------|------------|-------------|
| 1. Dry     | 120        | ○         | 20         | 0.5         |
| 2. Dry     | 250        | ○         | 20         | 1.0         |
| 3. Ash     | 350-550    | ○         | 30         | 1.0         |
| 4. Ash     | 350-550    | ○         | 20         | 1.0         |
| 5. Ash     | 350-550    | ○         | 3          | 0.0         |
| 6. Atomize | 2100       | ○         | 2          | 0.0         |
| 7. Clean   | 2500       | ○         | 2          | 1.5         |
| 8. Cool    | 20         | ○         | 20         | 1.0         |

Table 3. GFAAS conditions

|                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| Wavelength(nm)        | 283.3               |
| Slit width(nm)        | 0.5                 |
| Background correction | D <sub>2</sub> lamp |
| Lamp current(mA)      | 10                  |
| Purge gas             | Argon(99.99%)       |

### 3) 측정기기

분석에 사용한 기기는 흑연로 원자흡수분광광도계(GFAAS; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer; Shimadzu, AA-6501S, Japan)로 내부에 D<sub>2</sub>(중수소) 바탕보정장치가 장착되어 있으며, 자동시료주입장치(auto sampler, ASC-6000)가 부착된 것을 사용하였다. 분석조건은 Table 3과 같으며, 모든 분석에 platform graphite tube (P/N 206-82541, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

마이크로파 전처리 장비로는 테프론(teflon) 재질의 내부분해용기(lined digestion vessel)와 폭발 위험을 방지하기 위한 PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 안전 분기공관(vent stem)을 갖춘 QLAB-6000(Questron Co., U.S.A.)을 사용하였다.

### 4) 검정곡선용 표준용액의 제조

매트릭스개선택제 첨가법의 경우는 시료를 10배

희석하기 위하여 계면활성제인 TX-100 10ml를 1% 질산용액에 녹여 TX-100, 1%용액을 제조하였으며, 표준용액 제조는 납 표준용액을 단계적으로 희석하여 100ppb로 제조한 후 시료 100 $\mu$ l에 100ppb 납 표준용액 0, 100, 200, 300 $\mu$ l를 가한 후 희석액으로 최종 1ml가 되도록 하여 최종농도가 0, 10, 20, 30ppb가 되도록 제조하여 검정곡선용 표준용액으로 하였다.

5) 시약 및 용기

본 실험에서 시약은 질산(70%, 동우반도체약품사), Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(10g/l, modifier용, Merck사, Germany), Triton X-100(Sigma, U.S.A), Pb 표준용액(Wako, 1000ppm, Japan)으로 모두 특급을 사용하였으며, 실험에 사용된 모든 탈이온수는 18.2M $\Omega$ /cm의 것을 사용하였다.

분석에 사용된 모든 초자는 다른 중금속으로부터 오염을 방지하기 위해서 20% 묽은 질산에 24시간 담근 후, 사용직전 초순수로 여러 번 세척하여 완전히 건조해 사용하였으며, 노시료는 폴리에틸렌백(polyethylene bag)을 이용하여 채취하였다. 시약 제조 시에는 폴리에틸렌 재질의 25ml 용량플라스틱을 사용하였으며, 표준용액 제조 시에는 경질 유리제품의 10ml 용량 플라스크를 사용하였다.

3. 분석 방법의 정확도 검증

동결 건조된 표준노시료(Lononorm-Metalle 3, No. 62 5401, Germany)를 위에서 언급한 두 가지 방법으로 분석하여 기준값(A: 10.74 $\mu$ g/l, B: 21.48 $\mu$ g/l)과 비교함으로써 분석의 정확도를 평가하였다.

III. 연구 결과

1. 매트릭스개선제 첨가법을 이용한 노중 납 분석

1) Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 농도 및 회화온도의 영향

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 농도변화와 회화온도에 따른 흡광도와 바탕보정값은 Table 4에 나타내었다. Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 농도를 50mg/l와 100mg/l의 두 단계의 매트릭스

Table 4. The effects of concentration of matrix modifier and ashing temperature on the lead absorbance and background absorbance

| Temp. (°C) |                   | Modifier [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] |         |
|------------|-------------------|---|---------|
|            |                   | 50mg/l  | 100mg/l |
| 800        | Abs <sup>1)</sup> | 0.1415  | 0.1353  |
|            | Bkg <sup>2)</sup> | 0.0385  | 0.0388  |
| 900        | Abs               | 0.1535  | 0.1504  |
|            | Bkg               | 0.0289  | 0.0312  |
| 1000       | Abs               | 0.1394  | 0.1459  |
|            | Bkg               | 0.0130  | 0.0161  |
| 1100       | Abs               | 0.1132  | 0.1328  |
|            | Bkg               | 0.0057  | 0.0085  |
| 1200       | Abs               | 0.0660  | 0.0846  |
|            | Bkg               | 0.0005  | 0.0018  |

1) Abs : Absorbance 2) Bkg : Background absorbance

스개선제 5 $\mu$ l를 각각 첨가한 후 흡광도를 측정할 결과 50mg/l에서의 흡광도와 바탕보정값이 100mg/l에서 보다 높게 나타났으며, 회화온도가 상승할수록 바탕보정치는 감소하여 방해성분의 제거가 충분하나 900 $^{\circ}$ C 이상에서는 흡광도가 감소하는 것으로 보아 납이 휘발되는 것을 알 수 있다.

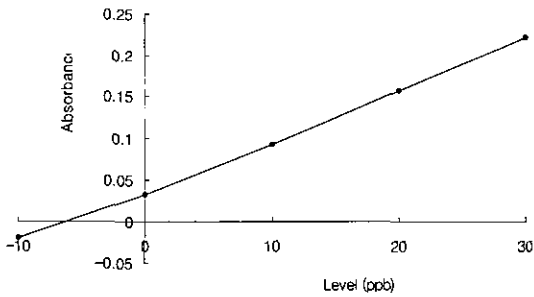
2) 매트릭스개선제 첨가법에 의한 노 및 표준노중 납 분석

납에 직접적으로 노출된 경험이 없는 20대 중반 정상인의 노 A, B, C, D의 4명과 납취급 근로자 X, Y, Z의 3명의 노시료를 매트릭스개선제인 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 50mg/l을 사용하여 회화온도 900 $^{\circ}$ C에서 각각 10회씩 측정할 결과 표 5와 같이 나타났고, 검정곡선은 Fig. 1에 나타내었다. 정상인 4명의 노 분석치 평균 변이계수(CV)는 24.1%로 높았으나, 고농도로 나타난 납취급 근로자 3명의 평균 변이계수는 7.9%로 대체로 양호하였다.

동일한 방법으로 표준노를 10회 측정할 값은 10.42 $\mu$ g/l와 19.89 $\mu$ g/l로서 기준값 10.74 $\mu$ g/l, 21.48 $\mu$ g/l와 비교하여 정확도는 각각 97.0%와 92.6%였다.

Table 5. The urine lead level by the matrix modifier addition method

| Sample           | No. of analysis | Lead level (µg/l)<br>Mean ± SD | CV (%) | Reference value        |
|------------------|-----------------|--------------------------------|--------|------------------------|
| Normal man       |                 |                                |        |                        |
| A                | 10              | 7.85 ± 1.32                    | 16.8   |                        |
| B                | 10              | 6.91 ± 1.62                    | 23.4   |                        |
| C                | 10              | 4.05 ± 0.82                    | 20.2   |                        |
| D                | 10              | 5.61 ± 2.02                    | 36.0   |                        |
| Average          |                 |                                | 24.1   |                        |
| Lead worker      |                 |                                |        |                        |
| X                | 10              | 1874.28 ± 192.30               | 10.3   |                        |
| Y                | 10              | 857.78 ± 50.91                 | 5.9    |                        |
| Z                | 10              | 686.72 ± 51.85                 | 7.5    |                        |
| Average          |                 |                                | 7.9    |                        |
| Standard urine A | 10              | 10.42 ± 0.81<br>(97.0%)        | 7.8    | 10.74<br>(9.62~12.20)  |
| Standard urine B | 10              | 19.89 ± 0.37<br>(92.6%)        | 1.9    | 21.48<br>(19.24~24.40) |



Standard addition  
 $r=0.9996$   
 $Y=0.0063Level+0.0308$

Fig. 1. Calibration curve for matrix modifier addition method.

## 2. 마이크로파 전처리법을 이용한 뇨 및 표준뇨증 납분석

### 1) 회화온도와 회화시간이 미치는 영향

회화온도와 회화시간에 변화를 주어 마이크로파로 전처리한 시료의 흡광도와 바탕보정값을 측정 한 결과를 Table 6에 나타내었다. 180°C로 15분간 분해하였을 때 흡광도가 약간 높게 나타났으나 큰 차이를 보이지는 않았고, 바탕보정값은 처리온도와 시간에 별다른 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 앞으로 수행할 실험에서는 160°C에서 15분간 전처리 하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

Table 7은 뇨와 질산의 혼합비율을 변화시켜 160°C에서 15분 동안 마이크로파 전처리를 거친 후 비불꽃 원자흡광분석방법으로 흡광도와 바탕보정값을 측정 한 결과이다. 뇨 10ml와 70% 질산 5ml를 혼합하여 측정했을 경우에 흡광도가 약간 높게 나타났으나 큰 차이를 보이지는 않았고, 혼합한 질산의 양이 적을수록 바탕보정값은 감소하는 경향을 보였다. 따라서 뇨 10ml에 70% 질산 2.5ml를 혼합하여 분해하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

Table 7. Effects of the volume ratio between urine and nitric acid on the lead absorbance and background absorbance

| Urine+HNO <sub>3</sub> (ml)<br>(Urine : HNO <sub>3</sub> ) | 5+5<br>(1 : 1) | 10+5<br>(2 : 1) | 10+3.4<br>(3 : 1) | 10+2.5<br>(4 : 1) |
|--|----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Absorbance   | 0.0959         | 0.1131          | 0.0925            | 0.1015            |
| Background absorbance                                      | 0.0440         | 0.0354          | 0.0343            | 0.0316            |

Table 6. Effects of ashing temperature and time on the lead absorbance and background absorbance

| Temp(°C)              | 160    |        |        | 170    |        |        | 180    |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 15     | 20     | 25     | 15     | 20     | 25     | 15     | 20     | 25     |
| Absorbance            | 0.1117 | 0.1074 | 0.1108 | 0.1088 | 0.1088 | 0.1037 | 0.1122 | 0.1032 | 0.1058 |
| Background absorbance | 0.0254 | 0.0227 | 0.0243 | 0.0243 | 0.0267 | 0.0250 | 0.0244 | 0.0253 | 0.0226 |

2) 마이크로파 전처리법에 의한 노 및 표준 노중 납 분석

Table 6, 7을 통하여 선정된 마이크로파 전처리 조건을 거친 후 매트릭스개선제인 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하지 않고 비불꽃 원자흡광분석법으로 분석하여 흡광도를 측정한 결과 흡광도가 450℃에서 높게 나타났으며, 회화 온도가 상승할 수록 바탕보정값은 감소하여 방해성분의 제거가 충분하나 450℃ 이상에서는 흡광도가 감소하는 것으로 보아 납이 휘발되는 것을 알 수 있다(Table 8).

Table 8. The effects of concentration of ashing temperature on the lead absorbance and background absorbance

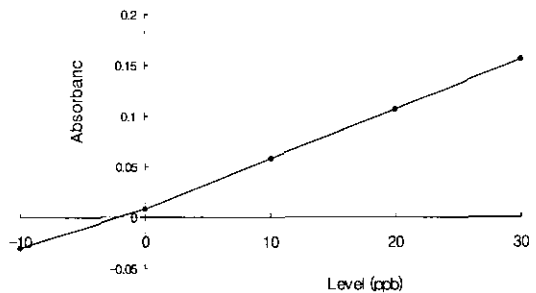
| Temp. (°C) |                   | Absorbance |
|------------|-------------------|------------|
| 350        | Abs <sup>1)</sup> | 0.1128     |
|            | Bkg <sup>2)</sup> | 0.0351     |
| 400        | Abs               | 0.1158     |
|            | Bkg               | 0.0380     |
| 450        | Abs               | 0.1212     |
|            | Bkg               | 0.0291     |
| 500        | Abs               | 0.1136     |
|            | Bkg               | 0.0208     |
| 550        | Abs               | 0.0979     |
|            | Bkg               | 0.0139     |

1) Abs : Absorbance 2) Bkg : Background absorbance

Table 9는 마이크로파 전처리법을 이용하여 노중 납을 분석한 결과를 나타낸 것으로 노 10ml와 70% 질산 2.5ml를 혼합하여 160℃에서 15분간 전처리한 후 회화온도 450℃에서 10회 측정하여 분석한 것이다. 정상인 4명의 노 분석치 평균 변이계수는 12.4%로 약간 높았으나, 고농도로 나타난 납취급 근로자 3명의 평균 변이계수는 6.6%로 대체로 우수하였다. 표준노 측정값은 10.66µg/l와 22.31µg/l로 참고값과 비슷한 농도를 나타내었으며 정확도는 99.3%와 103.9%였고, 동일한 방법으로 분석한 표준용액의 검정곡선은 Fig. 2에 나타내었다.

Table 9. The urine lead level by the microwave digestion method

| Sample           | No. of analysis | Lead level (µg/l)<br>Mean±SD | CV (%) | Reference value     |
|------------------|-----------------|------------------------------|--------|---------------------|
| Normal man       |                 |                              |        |                     |
| A                | 10              | 10.10±1.06                   | 10.5   |                     |
| B                | 10              | 8.49±0.78                    | 9.2    |                     |
| C                | 10              | 6.37±1.03                    | 16.2   |                     |
| D                | 10              | 5.56±0.77                    | 13.8   |                     |
| Average          |                 |                              | 12.4   |                     |
| Lead worker      |                 |                              |        |                     |
| X                | 10              | 1632.91±87.79                | 5.4    |                     |
| Y                | 10              | 717.94±51.70                 | 7.2    |                     |
| Z                | 10              | 582.88±35.34                 | 6.1    |                     |
| Average          |                 |                              | 6.2    |                     |
| Standard urine A | 10              | 10.66±0.70 (99.3%)           | 6.6    | 10.74 (9.62~12.20)  |
| Standard urine B | 10              | 22.31±0.57 (103.9%)          | 2.6    | 21.48 (19.24~24.40) |



Standard addition  
 $r=0.9992$   
 $Y=0.0050Level+0.0038$

Fig. 2. Calibration curve for microwave digestion method.

3. 노중 납 분석방법의 비교

납에 직업적으로 노출된 경험이 없는 20대 중반 정상인 4명과 납취급 근로자 3명의 노 및 표준노의 납함량을 매트릭스개선제 첨가법과 마이크로파 전처리법으로 처리한 후 측정한 결과는 Table 10

Table 10. The urine lead level by the matrix modifier addition method and microwave digestion method

| Sample                       | Matrix modifier addition method | Microwave digestion method | Reference value |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------|
| (unit : $\mu\text{g}/\ell$ ) |                                 |                            |                 |
| Normal man                   |                                 |                            |                 |
| A                            | 7.85                            | 10.10                      |                 |
| B                            | 6.91                            | 8.49                       |                 |
| C                            | 4.05                            | 6.37                       |                 |
| D                            | 5.61                            | 5.56                       |                 |
| Mean                         | 6.12                            | 7.63                       |                 |
| Lead worker                  |                                 |                            |                 |
| X                            | 1874.28                         | 1632.91                    |                 |
| Y                            | 857.78                          | 717.94                     |                 |
| Z                            | 686.72                          | 582.88                     |                 |
| Mean                         | 1139.59                         | 977.91                     |                 |
| Standard urine               | A                               | 10.42                      | 10.66           |
|                              |                                 | (97.0%)                    | (99.3%)         |
|                              | B                               | 19.89                      | 22.31           |
|                              |                                 | (92.6%)                    | (103.9%)        |
|                              |                                 |                            | 10.74           |
|                              |                                 |                            | (9.62~12.20)    |
|                              |                                 |                            | 21.48           |
|                              |                                 |                            | (19.24~24.40)   |

과 같다.

매트릭스개선제 첨가법으로 측정된 정상인의 뇨의 평균 납함량  $6.12\mu\text{g}/\ell$ , 납 취급 근로자에서는  $1139.59\mu\text{g}/\ell$ 로 마이크로파 전처리를 거친 후 측정된 납함량 각각  $7.63\mu\text{g}/\ell$ ,  $977.91\mu\text{g}/\ell$ 에 비해 정상인에서는 마이크로파 전처리법에서 약간 높았고 납 취급 근로자에서는 매트릭스개선제 첨가법에서 약간 높게 나타났다.

표준뇨의 측정값은 두 가지 방법 모두 참고값 범위 안에 들었으나 마이크로파 전처리를 거친 후에 측정된 값이 매트릭스개선제 첨가법으로 측정된 값보다 좀더 정확한 것으로 나타났다.

#### IV. 고 찰

납 흡수의 진단에 사용되는 생물학적 노출지표로는 혈중 납, 뇨중 납, 혈중 ZPP 등 여러 가지 방법이 있으며, 그 중 혈액과 뇨중 납이 중요한 지표

로 인지되고 있다.

혈중 납 분석은 초기에는 분석장비와 혈액이 갖는 특성뿐만 아니라 시간 및 비용면에서도 어려움이 따랐으나, 최근 전문인력의 양성 및 분석방법 연구 등으로 전처리의 간편성과 정확도가 많이 개선되었다. 그러나 뇨중 납의 분석방법에 대해서는 외국의 경우 연구가 활발히 진행되고 있는 반면, 국내연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 보다 효과적이고 정확한 뇨중 납 분석방법을 제시하고자 납에 직업적으로 노출된 경험이 없는 20대 중반 정상인 4명(A, B, C, D)과 고농도일 것으로 생각되는 축전지 제조업에 종사하고 있는 납 취급 근로자 3명(X, Y, Z)의 뇨시료 및 동결건조된 표준뇨시료(Lononorm-Metalle 3, No. 62 5401, Germany)를 대상으로 최근 많이 사용되고 있는 매트릭스개선제 첨가법과 마이크로파 전처리법을 이용하여 뇨중 납함량의 분석조건을 검토하였다.

생체시료중의 금속원소 분석시 시료중의 유기 및 무기 매트릭스성분들은 각기 다른 상대적 휘발성을 갖기 때문에 회화과정에서 완전히 제거하기 위해서 회화온도를 높이는 방법이 있으나 온도를 높이면 분석성분도 손실되기 때문에 방해성분인 유기물만 제거하기 위하여 매트릭스개선제를 사용한다. 주로 사용되는 매트릭스개선제로는 인산암모늄, 팔라듐, 백금 등이 있으며 이런 개선제를 이용하여 회화온도를 높여 줌으로써 분석성분의 손실 없이 매트릭스에 의한 방해성분을 제거할 수 있다고 하였다<sup>23)</sup>. 이에, 본 연구에서는 매트릭스개선제 첨가법으로 뇨중 납 분석시 매트릭스개선제인  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 를 이용하여 시료를 분석하였다.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도를  $50\text{mg}/\ell$ 와  $100\text{mg}/\ell$  두 가지로 변화시켜 바탕보정값과 흡광도를 측정한 결과 회화 온도  $900^\circ\text{C}$ 에서 시료중의 납을 손실시키지 않고 가장 효과적으로 매트릭스 방해성분을 제거할 수 있었다. 회화온도  $900^\circ\text{C}$ 에서 각각 10회씩 측정된 결과, 정상인 4명의 뇨 분석치 평균 변이계수(CV)는 24.1%로 높았으나, 고농도로 나타난 납취급 근로자 3명의 평균 변이계수는 7.9%로 대체로 양호하였다. 두 종류의 표준뇨 분석 결과 각각  $10.42\mu\text{g}/\ell$ 와  $19.89\mu\text{g}/\ell$ 로 기준값의 97.0%와 92.6%의 정



확도를 보였다.

마이크로파는 분자의 이온전도와 쌍극자 회전을 유발시켜 분자운동을 활성화시켜 열을 발생시키게 된다. 마이크로파는 300~300,000MHz의 범위로 2,450MHz를 많이 사용한다. 이러한 마이크로파는 1분에 8.6kcal의 열을 발생시키게 되는데 밀폐용기를 이용하여 전처리할 때 고온 고압으로 산의 끓는점을 증가시켜 시료에 포함되어 있는 유기물을 산화·분해시키게 된다<sup>24)</sup>. 따라서 매트릭스개선제를 사용하여 회화 온도를 높여 분석하지 않아도 노에 함유되어 있는 방해성분인 유기물이 충분히 회화되므로, 본 연구에서는 마이크로파 전처리 후 비블꽃 원자흡광광도계로 노중 납을 측정할 경우 매트릭스개선제를 사용하지 않았다.

또한, 노와 한<sup>18)</sup>은 마이크로파 전처리시 밀폐용기내의 온도를 170℃에서 20분간 1kW 이내로 하였는데, 본 연구에서는 적절한 전처리 조건을 찾기 위해 처리온도와 시간, 노와 산의 혼합비율을 변화시켜 흡광도를 측정하였다. 그 결과 처리온도와 시간에는 큰 영향을 받지 않았다. 일정 온도와 시간을 유지시켜 주면 그 이상으로 온도와 시간을 높여주어도 흡광도에 별다른 차이를 보이지 않았으므로 160℃에서 15분간 처리하여도 유기물 회화가 충분한 것으로 판단되었다.

노와 산의 혼합비율에 따른 흡광도 비교에서도 혼합비율과 상관없이 시료의 흡광도는 비슷하였으나 산의 양이 감소할수록 바탕보정값도 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 마이크로파 전처리장치는 밀폐용기내의 시료에 고온과 고압을 가해 유기물을 분해하므로 시료의 양이 과다하면 폭발의 위험성이 있어 가능하면 산을 소량으로 가하는 것이 유기물 회화에 바람직할 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 노와 산의 비율을 4 : 1(10ml+2.5ml)로 하여 시료를 분석하였다.

마이크로파 전처리시 노와 산의 비율을 4 : 1(10 ml+2.5ml)로 하여 160℃에서 15분간 회화온도 45 0℃로 10회씩 측정하여 분석한 결과, 정상인 4명의 노 분석치 평균 변이계수는 12.4%로 약간 높았으나, 고농도로 나타난 납취급 근로자 3명의 평균 변이계수는 6.6%로 대체로 우수하였다. 표준노 분석 결과는 10.66µg/l 와 22.31µg/l 로 각각 99.3%와

103.9%의 정확도를 보였다.

두 방법을 통해 얻어진 값을 비교한 결과, 매트릭스개선제 첨가법으로 측정된 정상인의 노의 평균 납함량은 6.12µg/l, 납 취급 근로자에서는 1139.59µg/l 로 마이크로파 전처리를 거친 후 측정된 납함량 각각 7.63µg/l, 977.91µg/l 에 비해 정상인에서는 마이크로파 전처리법에서 약간 높았고, 납 취급 근로자에서는 매트릭스개선제 첨가법에서 약간 높게 나타났다. 그러나 분석의 정밀성을 분석치의 변이계수로 비교해 본 바 마이크로파 전처리법으로 분석한 것이 정상인(저농도)에서는 훨씬 낮은 변이계수(24.1% : 12.4%)를 나타내었고, 납 취급 근로자(고농도)에서도 약간 더 정밀한 분석치를 보였다.

표준노의 경우에는 매트릭스개선제 첨가법 및 마이크로파 전처리법에서의 측정값이 모두 표준노의 참고값 범위 안에 들었지만 기준값과 비교해 볼 때, 매트릭스개선제 첨가법은 정확도가 각각 97.0%와 92.6%인데 반해, 마이크로파 전처리법은 각각 99.3%와 103.9%로 마이크로파 전처리법의 정확도가 좀더 높은 것으로 나타났다.

두 분석방법을 비교한 결과 표준노의 경우에는 비슷한 결과를 나타낸 반면, 정상인과 납 취급 근로자 노의 경우에는 두 방법간에 많은 차이를 보였다. 이러한 결과의 원인으로는 표준노와 분석대상 노시료의 매트릭스의 비동일성에 기인하거나 매트릭스개선제의 영향 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로 볼 때 저농도 노시료의 측정 정밀성은 마이크로파 전처리법이 훨씬 높았으며, 고농도의 노일 경우도 마이크로파 전처리법으로 분석한 것이 약간 높은 정밀성을 보이고 있고, 마이크로파를 이용한 전처리의 경우 고가의 매트릭스개선제(팔라듐)를 사용하지 않고도 유기물의 제거 효율이 높았고, 분석에 필요한 회화온도를 과다하게 높일 필요가 없으므로, 앞으로의 노중 납의 함량 분석에 있어 권장할 만한 방법으로 생각된다.

## V. 결 론

보다 효과적이고 정밀하며 정확한 노중 납 분석 방법을 제시하고자 납에 직업적으로 노출된 경험

이 없는 20대 중반 정상인 4명과 축전지 제조업에 종사하는 납 취급 근로자 3명의 뇨와 동결 건조된 표준뇨시료를 대상으로 최근 많이 사용되고 있는 매트릭스개선제 첨가법과 마이크로파 전처리법을 이용하여 뇨중 납함량 분석의 최적 조건을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 매트릭스개선제 첨가법으로 뇨중 납분석시 매트릭스개선제인  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  50mg/l 를 사용하였을 때 회화온도 900°C에서 가장 높은 흡광도와 적절한 바탕보정치를 나타내었다. 이와 같은 조건에서 뇨중 납을 분석한 결과 정상인(저농도)의 뇨 분석치 평균 변이계수(CV)는 24.1%로 매우 높았으나, 고농도로 나타난 납 취급 근로자의 평균 변이계수는 7.9%로 대체로 양호하였다. 표준뇨의 분석값 평균은 10.42 $\mu\text{g}/\text{l}$  와 19.89 $\mu\text{g}/\text{l}$  로 나타났으며, 기준값 10.74 $\mu\text{g}/\text{l}$  와 21.48 $\mu\text{g}/\text{l}$  에 대한 정확도는 각각 97.0%와 92.6%였다.
2. 마이크로파 전처리 조건으로 선택한 온도(160~180°C), 시간(15~25분) 및 뇨시료와 산의 비율(1:1~4:1)은 뇨중 납의 분석에서 흡광도에 유의한 영향을 주지 않는 것으로 나타나, 최소조건인 160°C에서 15분간, 뇨 10ml에 70% 질산 2.5ml를 혼합하여 전처리 한 뇨를 비불꽃 원자흡수분광법으로 납을 분석하였을 때 회화온도 450°C에서 가장 높은 흡광도와 적절한 바탕보정치를 나타내었다. 정상인의 뇨 분석치 평균 변이계수는 12.4%로 약간 높았으나, 납취급 근로자(고농도)의 평균 변이계수는 6.6%로 대체로 우수하였다. 2개의 표준뇨 분석 결과 각각 10.66 $\mu\text{g}/\text{l}$  와 22.31 $\mu\text{g}/\text{l}$  로 기준값에 대해 각각 99.3%와 103.9%의 정확도를 보였다.

이상의 결과에서 마이크로파 전처리법은 기존의 매트릭스개선제 첨가법보다 유기물 분해가 용이하며, 낮은 회화온도에서도 분석이 가능하고, 정밀도도 높은 것으로 조사되었다. 따라서 뇨중 납 분석시에 마이크로파 전처리법의 사용을 권장할만한 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. Hunter, D. : The diagnosis of occupations, The English Universities Press, London, 1969.
2. 예방의학과 공중보건 편집위원회 : 예방의학과 공중보건, 계축문화사, 서울, 249, 1999.
3. 이영환, 정문호 : 금속과 사람, 신광출판사, 서울, 319, 1993.
4. 노동부 : 우리나라 주요 직업병 사례, 한국산업안전공단, 105-130, 1997
5. NCEH(National Center for Environmental Health) : The biomonitoring program of the national center for environmental health, Center for Disease Control and Prevention, Publication No. 99-0317, August, 1999.
6. ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists) : Threshold limit values (TLVs) for chemical substances and physical agent and biological exposure indices (BEIS), 55-71, 1997.
7. Novel, D. : Blood lead measurement takes the direct approach, Anal. Chem., 65(5), 256A, 1993.
8. Baloh, R. W. : Laboratory diagnosis of increased lead absorption, Arch. Environ. Health, 28, 298-208, 1974.
9. Lin-Fu, J. S. : Undue absorption of lead among children; A new look at an old problem, New Engl. J. Med., 289, 702-709, 1972.
10. Tsalev D. L. and Zaprinov Z. K. : Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice, Volume I, Analytical Aspects and Health Significance, CRC Press, Florida, 53-54, 1983.
11. Stevens B. J., Sanders J. B. and Stux R. : Lead determination in blood and urine by AAS, Varian Techtron, Springvale, Victoria, 1972.
12. Olson A. D. and Hamlin W. B. : Atomic Absorption Newsletter, 7, 69, 1968.
13. 안규동, 이병국 : 일부 산업 보건기관들의 혈중

- 연 분석치 비교, 한국산업위생학회지, 5(1), 8-15, 1995.
14. Christian G. D. and Feldman J. J. : Atomic absorption spectroscopy, Application in Agriculture Biology and Medicine, Wiley, New York, 1970.
  15. Hodges D. J. and Skelding D. : Determination of lead in urine by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomisation, Analyst, 106, 229-304, 1981.
  16. Paschal D. C. and Kinberly M. M. : Determination of urinary lead by electrothermal atomic absorption with the stabilized temperature platform furnace and matrix modification, Atomic Spectroscopy, 6(5), 134-136, 1985.
  17. Mark Y. T., Ho D. W. and Lam C. W. K. : Direct determination of lead in urine by flameless atomic absorption spectrophotometry with platform atomisation, Medical Laboratory Science, 46, 272-275, 1989.
  18. 노영만, 한진구 : 마이크로파 전처리법을 이용한 노중 연의 분석, 한국의 산업의학, 35(4), 136-142, 1996.
  19. Kubasik N. P. and Volosin M. T. : A simplified determination of urinary cadmium, lead, and thallium, with use of carbon rod atomization and atomic absorption spectrophotometry, Clin. Chem., 19(9), 954-958, 1973.
  20. Allian P. and Mauras Y. : Microdetermination of Pb and Cd in blood and urine by graphite furnace AAS, Clin. Chem., 91(41), 1979.
  21. Lagesson V. and Andrasko L. : Direct determination of Pb and Cd in whole blood and urine by flameless AAS, Clin. Chem., 25, 1979.
  22. 황인담, 기노석, 이재형, 박인서 : 일부 중소도시 기혼여성의 혈액 및 노중 중금속 함량의 상관성에 관한 연구, 예방의학회지, 20(1), 49-55, 1987.
  23. 이석기, 김풍작, 정창용 : SR바탕보정장치와 D<sub>2</sub>바탕보정장치가 부착된 GFAAS를 이용한 혈액중 카드뮴 분석, 대한화학회지, 40(3), 196-201, 1996.
  24. Kingston H. M. and Jassie L. B. : Introduction to microwave sample preparation, Theory and Practical, ACS Professional Reference Book, Washington D.C., 1988.