

## Trace level analysis of Pb in plasma by inductively coupled plasma/mass spectrometry

Sung-Bae Lee<sup>★</sup>, Jeong-Sun Yang, Sung-Bong Choi and Ho-Sang Shin<sup>1</sup>

*Chemical Safety & Health Research Center, Occupational Safety & Health Research Institute, Daejeon 305-380, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Environmental Education, Kongju National University, Kongju, Chungcheongnam-do 314-701, Korea*

(Received April 11, 2012; Revised June 4, 2012; Accepted June 5, 2012)

### 유도결합플라즈마 질량분석법을 이용한 혈장 중 극미량 납 분석

이성배<sup>★</sup> · 양정선 · 최성봉 · 신호상<sup>1</sup>

산업안전보건연구원 화학물질센터, <sup>1</sup>공주대학교 환경교육과  
(2012. 4. 11. 접수, 2012. 6. 4. 수정, 2012. 6. 5. 승인)

**Abstract:** The human exposure of lead has usually detected the amount of lead in the whole blood, however, this method has a shortcoming to give the information on the short-term exposure to lead. In that sense, it is desirable to estimate the level of lead in plasma to draw the chronic bio-marker of lead exposure even though it is difficult to measure lead of several ng/L. An inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method was developed for determining lead in plasma as the chronic bio-marker of lead of workers. To minimize the contamination of lead from the environment, we constructed class 1,000 clean room and compared the amount of floating dust before and after the operation of the clean room. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) of lead in fetal bovine serum were 4.3 ng/L and 12.2 ng/L by NIOSH method (statistical calculation method) and 7.0 ng/L and 22.1 ng/L by signal/noise ratio, respectively. The accuracy was in a range of 92.3-101.3%, and the precision of the assay was less than 4% in the samples spiked in the concentration of 20 ng/L and 2,000 ng/L. The method was simple, reproducible and sensitive enough to permit reliable analysis of lead to the ng/L level in plasma and/or serum. The method was also useful for the biological monitoring of chronic exposure to lead.

**요약:** 납에 의한 노출에 대한 평가에는 주로 전혈 중 납을 사용하고 있으나 전혈 중 납은 납의 단기 노출에 대한 정보만을 제공한다는 단점이 있다. 납 노출의 만성적 노출지표인 혈장 중 납을 분석하기 위해서는 수 ng/L의 극미량 분석이 요구되어 납의 만성지표로서의 효용성 검증에 어려움이 있다. 본 연구에서는 납 노출 근로자의 만성 노출 지표로서 혈장 중 납을 분석하기 위하여 유도결합플라즈마 질량분석법을 정립하였다. 외부환경으로부터의 오염을 최소화시키기 위해 class 1,000 수준의 청정실을 설치한 후 가동 전과 후의 부유 분진량을 확인한 후 극미량 시료 분석을 수행하였다. 표준 우태아 혈청을 이용

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)42-869-0347 Fax : +82-(0)42-863-9001

E-mail : [sblee@kosha.net](mailto:sblee@kosha.net)

하여 표준물 첨가법에 의한 표준편차를 이용하여 계산한 최소검출한계는 4.3 ng/L, 최소정량한계는 12.2 ng/L이었으며, 신호-대-잡음 비로 계산한 최소검출한계는 7.0 ng/L, 최소정량한계는 22.1 ng/L이었다. 20 ng/L부터 2,000 ng/L 농도 범위에서 정밀도는 4% 이내였으며, 우태아 혈청에 20-2,000 ng/L의 농도로 첨가하여 계산한 회수율은 92.3-101.3%로 양호한 결과를 얻었다. 본 연구에서 제시한 방법을 사용하여 납 노출근로자의 혈장 및 혈청 중 납 분석이 가능하였으며 이를 통해 납의 만성노출에 대한 조사가 가능할 것으로 판단된다.

**Key words :** lead, plasma, inductively coupled plasma-mass spectrometry, chronic bio-marker

## 1. 서 론

납은 연한 성질과 다양한 산화물 형태로의 이용 가능성, 할로젠 물질과의 반응성 등의 특성으로 인하여 일반 금속 중에서도 인류가 기원전부터 다양한 용도로 널리 사용해 오던 금속이다.<sup>1</sup> 전 세계 납의 생산은 연간 약 9백만 톤 정도로 추정하고 있으나 실제 사용량은 재사용으로 인하여 정확히 알 수 없다. 국내 취급현황을 살펴보면 납 및 무기화합물 그리고 실납을 합한 연간 제조량이 약 146,000 톤이며 취급량은 약 12,460,000 톤 정도이다.<sup>2</sup> 산업체에서 납은 전체 이용량 중 60%는 축전기 제조에, 24%는 각종 화학반응, 제조공정의 안정제 및 산화제로, 약 9%는 유리 제조에, 2%는 페인트류 제조에 사용되고 있으며 기타 전선차폐, 연/경화제, 도금, 용접 등 매우 광범위한 분야에 걸쳐서 사용되고 있다.<sup>3</sup> 이중 축전지에 사용한 납은 사용된 후 약 80%가 2차 제련과정을 거쳐 회수된다. 국내에서는 1,344개 사업장에서 약 7,000명의 근로자가 납에 노출되고 있는 것으로 조사되었다.<sup>2</sup>

납중독의 초기증상은 식욕부진, 변비, 복부팽만감이며, 더 진행되면 급성복통이 나타난다. 이와 함께 권태감, 불면증, 노이로제, 두통 등의 증상이 나타나며, 심하면 손과 팔에 마비가 오고, 관절통, 근육통 등 근육장애도 나타난다. 납중독으로 인한 가장 큰 유해성은 중추신경계 장애이다. 납이 일단 두뇌조직에 침입하면 뇌세포 간 연락에 장애를 초래하며 심한 뇌 중독 증상을 일으키며 특히 어린이의 경우, 비교적 낮은 농도에서도 신경장애를 나타내는 것으로 밝혀졌다.<sup>4</sup>

납은 국제 암연구소에서 사람에게 암을 일으킬 가능성이 높은 물질인 발암성 그룹2B로 분류하고 있는 발암성 물질이며, 또한 UN의 화학물질분류 전문가회(UN GHS chemical classification committee)에서 사람에게 생식독성을 일으킬 수 있는 생식독성 1A 물질로 구분되는 생식독성물질이다. 또한 발생기 생식세포에

게 돌연변이를 일으킬 수 있는 변이원성 물질로 알려져 있다.<sup>5</sup> 현재 산업안전보건법에 의한 납의 작업장 공기 중 허용기준은 0.05 mg로 규정하고 있으며, 납의 체내 흡수정도를 평가하는 기준인 생물학적 노출지수(BEI: Biological exposure indices)는 혈중 납의 경우 30 µg/dL이며, 혈중 ZPP (zinc protoporphyrin) 농도의 경우 적혈구에서는 250 µg/dL, 전혈에서는 100 µg/dL로 규정하고 있다.<sup>6</sup> 납은 산업안전보건법에 의한 작업환경측정물질인 동시에 특수건강진단물질로 규제하여 납 취급 근로자들은 6 개월에 한 번씩 특수건강진단을 통하여 혈중 납을 모니터링하도록 되어있다.<sup>5</sup>

혈중 납의 분석은 일반적으로 회화로가 장착된 원자흡수 분광법(Atomic absorption spectrometry, AAS)의 비불꽃법에 의해 10 µg/L 수준의 농도까지 분석할 수 있다.<sup>7</sup> 그러나 혈장 중 납은 전혈 중 납 농도에 비하여 0.1-1% 수준이 될 것으로 판단된다.<sup>8</sup> 일반적으로 AAS를 이용한 비불꽃법을 사용하여 납 분석을 수행할 경우 회화과정에서 납의 휘발성으로 인한 손실이 우려되어 낮은 온도로 회화시키게 되며 이를 통해 유기성분이 완전히 분해되지 않아 원자화과정에서 심한 매트릭스 간섭을 받게 되므로 높은 바탕선이 나타나게 된다.<sup>9</sup> 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)은 높은 감도를 가지는 장점이 있지만, 혈액 내에 공존하는 철 등의 분광학적인 간섭을 받으며, 재현성도 떨어지는 단점이 있다. 이에 비해 유도결합 플라즈마 질량 분석법(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)은 낮은 검출한계와 질량선택을 이용한 선택성이 우수하여 혈장 중 극미량의 납의 분석에 활용도가 높다.<sup>7</sup> 그러나 현재까지 ICP-MS를 이용한 혈장 중 납 분석은 국내·외적으로 미비한 수준이며 통일된 표준분석법이 확립되어 있지 못하다. 따라서 본 연구는 분석조건에 부합하는 청정실 환경을 조성하고 ICP-MS를 이용하여 혈장 중 극미량의 납 분석법을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 청정실 설치

공시료의 전처리 또는 분석에 있어서 외부 오염으로 발생할 수 있는 불확도를 줄이기 위하여 부유입자의 농도를 명시된 청정도 수준 한계 이내로 제어하여 청정실을 설치하였다. 설치사양은 class 1,000이지만 고도의 청정도를 유지하기 위하여 class 1-100까지 청정실 방식인 수직층류방식을 사용하였다.

Class 1,000 수준의 청정실을 설치한 후 분진 측정 장비(Laser particle counter, HACH사, MetOne Model: 227B, China)를 이용하여 가동 전과 후의 부유 분진량을 측정하였다(Fig. 1). 가동 전에 청정실 밖의 경우 0.3  $\mu\text{m}$ 는 953-2,314 개, 0.5  $\mu\text{m}$ 는 191-244 개였으며, 청정실 안의 경우 0.3  $\mu\text{m}$ 는 1,218-1,420 개, 0.5  $\mu\text{m}$ 는 134-233 개로 별반 차이가 나지 않았으나, 공조 시스템 가동 5 분 후의 결과를 살펴보면 Table 1과 같이 0.3  $\mu\text{m}$  크기는 3.0-28.0 개, 0.5  $\mu\text{m}$  크기는 0.3-9.3 개로 총부유분진량이 최대 37.3 개로 class 1,000수준의 환경을 충족시켰다.

### 2.2. 표준품 및 시약

본 연구에서 표준혈청으로 사용한 우태아 혈청

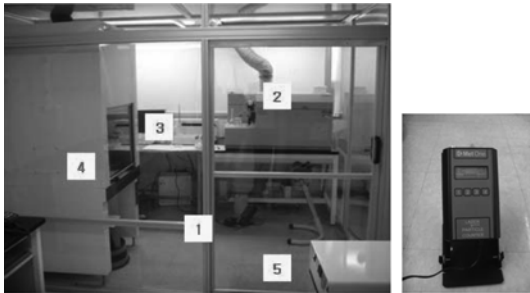


Fig. 1. Dust monitoring in clean room by laser particle counter.

Table 1. Results of dust suspension state in the clean room

position	Clean room					
	0.3 $\mu\text{m}$ (EA)			0.5 $\mu\text{m}$ (EA)		
	min	max	mean	min	max	mean
1	0	6	3.0	0	1	0.3
2	17	34	28.0	7	11	9.3
3	16	3	20.7	24	9	7.0
4	1	6	3.7	0	3	1.0
5	7	15	10.3	2	7	4.7

(HyClone fetal bovine serum, FBS: Cat No.: H30919.03)은 Thermo사에서 구매하여 사용하였다. 표준용액 제조에 사용된 표준시약은 Pb 1000  $\mu\text{g/mL}$  (Fluka #41318, 100 mL, 미국), 용혈의 정도를 비교하기 위하여 Fe 1000  $\mu\text{g/mL}$  (Kanto chemical #20247-2B, 100 mL, 미국), 내부표준물질로서 Rh 1000  $\mu\text{g/mL}$  (Fluka #11561, 100 mL, 미국)를 사용하였다. 시료의 전처리를 위하여 28% 암모니아 수(99.99%, Aldrich, 100 mL, 미국), disodium ethylenediamine tetraacetic acid (99.4%, Aldrich, 100 g, 미국), Triton X-100 (99.95%, Aldrich, 100 mL, 미국)을 사용하였다. 시료의 회석을 위하여 Millipore사의 탈이온수제조기(Milli-Q)를 사용하여 18M Ultra pure DI (de-ionized) water를 제조하여 사용하였다. 시료 전처리에 사용할 용량 플라스크 등은 70%, 99.999+% 질산용액(반도체급, Aldrich, 475 mL, 미국) 회석액으로 세척 건조하였다.

### 2.3. 시료의 전처리

실험에 사용하는 기구들은 5% v/v  $\text{HNO}_3$ 에 담근 뒤 24시간 후에 탈이온수로 5 회 이상 세척하여 깨끗하게 한 다음 class 1,000 청정실 내의 클린벤치 안에서 건조시켰다.<sup>10</sup> ICP-Mass 자동시료주입기 세척용액은 탈이온수와 70%의 99.999+% 반도체급  $\text{HNO}_3$ 을 회석하여 1% v/v  $\text{HNO}_3$ 로 제조하여 사용하였다.

시료의 전처리는 Schütz 등이 제안하고 Bergdahl 등과 Rezende 등이 사용하였던 방법을 기초로 하여 Triton X-100 0.1 g/L,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0.2 g/L, 28% 암모니아수 5.0 g/L와 미리 제조한 내부표준용액(internal standard solution)인 Rh 1  $\mu\text{g/L}$  용액과 혼합하여 제조하였다.<sup>11-13</sup> 분석할 혈장 시료 300  $\mu\text{L}$ 와 위에서 제조한 회석용액 2,700  $\mu\text{L}$ 를 Becton-dickson사의 Falcon 15 mL tube에서 1:9로 회석하여 3.0 mL로 만들었다. 표준물질첨가법에 의한 검량선을 작성하기 위한 표준용액은 위와 동일한 방법으로 제조한 뒤 혈장내의 철수준을 ICP-MS로 분석하여 각각의 시료로부터 용혈을 체크하였다.<sup>13-14</sup> 시료의 전처리 작업은 오염을 최대한 줄이기 위하여 class 1,000 청정실 안에 설치되어 있는 클린벤치 내에서 수행하였다.

### 2.4. 표준용액 조제

아래와 같이 100 mL의 Pb 10  $\mu\text{g/L}$  stock solution용액을 만들었다. Rh은 내부표준용액으로 첨가하였으며, Fe은 혈장내의 용혈 정도를 알기 위하여 첨가하였다.<sup>15</sup>

① Pb 1,000  $\mu\text{g/L}$  : Pb 1,000 mg/L 표준원액 0.5

Table 2. Sample preparation of standard addition method for the analysis of Pb in fetal bovine serum

No	Pb Std. soln. conc. (unit: ng/L)	Method		
		Pb 10 µg/L Stock soln (Rh 1 µg/L).	FBS	Dilute soln. (Rh 1 µg/L)
1	Blank	0.00 mL	4.00 mL	36.00 mL
2	20	0.08 mL	4.00 mL	35.92 mL
3	50	0.20 mL	4.00 mL	35.80 mL
4	200	0.80 mL	4.00 mL	35.20 mL
5	1,000	4.00 mL	4.00 mL	32.00 mL
6	2,000	8.00 mL	4.00 mL	28.00 mL

Ref. serum: HyClone fetal bovine serum (FBS), Lot No. DVC0359  
Dilution solution: NH<sub>4</sub>OH, Triton X-100, Na<sub>2</sub>EDTA, Internal std. Rh

mL + 499.5 mL 탈이온수

② Pb 10 µg/L : ①번 용액 1.0 mL + Fe 1,000 mg/L 표준원액 1.0 mL + Rh 1 µg/L 희석용액 98 mL

표준물 첨가법에 의한 검량선 작성을 위하여 위와 같이 제조한 stock solution을 우태아 혈청에 Table 2와 같이 첨가하여 Pb 20, 50, 200, 1,000, 그리고 2,000 ng/L 표준용액을 제조하였다.

## 2.5. 기기 및 분석조건

혈청 중 극미량 납 분석을 위하여 자동시료주입기 (Agilent, ASX-520, 미국)가 장착된 ICP-MS (Agilent Technologies, Model: 7500ce, 미국)를 사용하였으며

Table 3. ICP-MS parameters for the analysis of Pb in serum

ICP	Parameters	Unit	Value
	RF Power	W	1,600
	Sampling Depth	mm	8
	Torch-H	mm	-0.4
	Torch-V	mm	0.4
	Carrier gas	L/min	0.7
	Makeup gas	L/min	0.5
	S/C temp.	°C	2
	He gas	mL/min	5
Mass spectrometer	Pb (m/z)	-	208
	Fe (m/z)	-	56
	Rd (m/z)	-	103

- m/z: Mass to charge ratio

고순도 분석급 argon gas (99.999%)를 사용하였다. 표준 우태아 혈청 중 납 분석을 위한 ICP 및 mass detector의 분석 조건은 Table 3과 같다. 분석대상 원소인 납은 m/z 208, 내부표준물질인 Rh은 m/z 103, Fe는 m/z 56을 측정하였다. 표준 우태아 혈청을 이용하여 시험분석한계를 측정하였으며 모든 분석값은 3회 반복 측정치의 평균값으로 산정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 3에서 제시한 방법으로 우태아 표준혈청을 사용하여 표준물 첨가법에 의해 희석한 시료를 ICP-MS

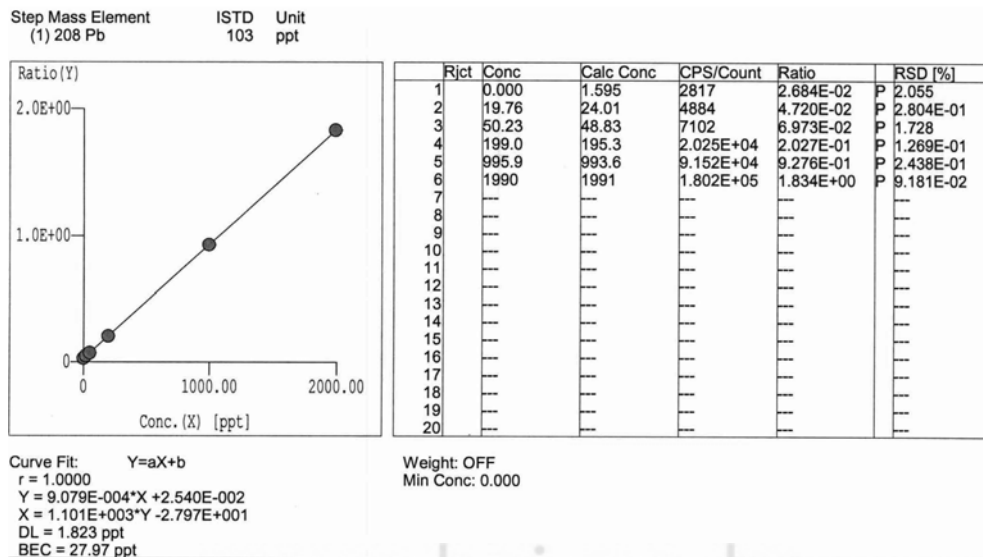


Fig. 2. Calibration curve using fetal bovine serum spiked with Pb standard solution.

를 이용하여 분석하였으며 납 및 철의 검량선을 Fig. 2에 나타내었다. 탈이온수를 이용하여 노이즈방법으로 산출한 기계적 분석한계(instrumental detection limit, IDL)값은 0.5 ng/L이었으며, 표준 우태아 혈청을 이용한 납의 시험분석한계(method detection limit, MDL)는 장비에서 자동으로 산출한 값으로 1.8 ng/L이었으며, 회귀분석 방법을 통하여 얻은 표준오차와 기울기를 활용하는 미국국립산업보건연구소(NIOSH)에서 제시한 표준검량선 외삽법으로 산출한 검출한계(limit of detection, LOD)는 4.3 ng/L, 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 12.2 ng/L이었다. 또한 20-2,000 ng/L 범위에서 검정곡선은  $y = 9.079 \times 10^{-4}x + 2.540 \times 10^{-2}$ 이었고 상관계수  $r^2 = 1.000$ 이었다. 또한 혈청 바탕시료를 다른 날 5 회에 걸쳐 측정된 데이터의 신호-대-잡음 비를 통하여 계산한 LOD는 7.0 ng/L, LOQ는 22.1 ng/L이었다.

Palmer 등은 전혈을 ICP-MS를 사용하여 LOD를 측정된 결과 0.05 µg/L이었고 대량의 생물학적모니터링 연구에 ICP-MS를 사용하는 것이 적합하다고 결론을 내렸다.<sup>16</sup> Nunes 등도 전혈을 이용한 생체모니터링 조사에 ICP-MS 분석법의 도입 필요성을 제안하였다.<sup>17</sup> Almeida 등은 6 세에서 8 세까지의 어린이를 대상으로 혈 중 납, 혈청 중 납, 그리고 타액 중의 납 노출량 평가를 실시하였다. 혈중 납의 LOD는 0.05 µg/L이었으며, 혈청 중 납의 LOD는 0.03 µg/L이었다.<sup>18</sup> Koyashiki 등은 모유은행 기증자의 납 노출 수준과 혈액 시료

중 납과의 상관성을 비교하였는데, 모유와 전혈과의 상관성은 없었으며, 모유에서의 LOD는 0.3 µg/dL이고 전혈의 LOD는 0.02 µg/dL이었다.<sup>10</sup> Batista 등의 연구에서는 생체시료에 적합한 새로운 전처리 방법을 제안하였는데, 생체시료(뇌, 심장, 간, 신장 등)를 마이크로파(microwave)를 이용하여 분해하는 전처리방법을 사용하였을 때는 LOD가 0.1-80 µg/L 수준이었으나, THAH (tetramethyl-ammonium hydroxide)용액을 이용하여 생체시료 전처리를 하였을 경우에는 6.6 µg/L 수준의 값을 얻었다고 보고하였다.<sup>19</sup> 이는 시료 전처리를 위해 복잡한 과정 없이 간단히 용액만을 첨가하여 전처리를 하여도 좋은 결과를 얻을 수 있는 방법이며, 시료오염 요소를 최소로 줄일 수 있는 방법이라 하겠다. 그럼에도 불구하고 생체조직 시료의 경우는 매트릭스의 영향을 더 많이 받기 때문에 LOD값과 LOQ값이 혈장보다 높게 나올 수밖에 없다.

Agilent Technologies사에서 ICP-MS 7500시리즈의 Pb의 IDL값은 0.27 ng/L, Pb의 전혈을 이용한 MDL은 5.0 ng/L값을 얻었다.<sup>20</sup> Hernández-Avila 등은 혈장 중 납 평균은 0.54 µg/L, 전혈에는 119 µg/L이었으며, Plasma-to-whole-blood 납 비율의 범위는 0.3-0.7%이었고, 분석한계는 10 ng/L라고 보고하였다.<sup>9</sup> Schütz 등의 연구에서 혈장의 납 비율이 전혈 납의 0.38-0.43%이며, 분석한계는 15 ng/L 이었다.<sup>11</sup> Bergdahl 등은 혈장 납은 전혈 납의 2.2-4.0%,<sup>21</sup> Smith 등은 1.5-2.4%라고 보고하였다.<sup>22</sup> 따라서 혈장 납은 전혈 납의 0.27-4.0%

Table 4. Reproducibility and recovery of lead in serum by standard addition method using fetal bovine serum

Sample	0 day		3 day		6 day		RSD_WR	RSD_BR	Mean (ng/L)
	Mean (ng/L)	RSD (%) Recovery (%)	Mean (ng/L)	RSD (%) Recovery (%)	Mean (ng/L)	RSD (%) Recovery (%)			
Blank (no addition)	1.60	38.1 -	4.7	30.6 -	4.0	7.5 -	25.4	47.6	3.4 -
+20 ng/L	24.0	0.61 102.5	23.0	2.1 98.2	24.2	2.3 103.4	1.7	2.7	23.8 101.3
+50 ng/L	48.8	2.7 91.4	48.6	1.0 91.0	50.5	1.5 94.5	1.8	2.1	49.3 92.3
+200 ng/L	195.3	0.15 96.0	199.5	3.6 98.1	196.3	1.5 96.5	1.7	1.1	197.0 96.9
+2000 ng/L	1991	0.09 99.4	1997	0.06 99.7	1996	0.25 99.6	0.13	0.16	1995 99.6

- RSD: Relative Standard Deviation

- RSD\_WR: Relative Standard Deviation Within run

- RSD\_BR: Relative Standard Deviation Between run

수준으로 매우 광범위하게 분포함을 알 수 있는데, 이는 혈장 중의 납이 낮아 정확한 정량이 어렵기 때문이다.<sup>23</sup>

본 연구는 선행연구보다는 높은 감도와 낮은 검출한계를 얻을 수 있었으며 혈장 중에 있는 납을 직접 측정할 수 있는 충분한 감도를 갖고 있음을 보이고 있다. 본 연구 결과에서 높은 감도를 갖는 이유는 아래와 같이 설명할 수 있다. 첫째, 청정실 설비를 갖춘 분석실험실에서 실험을 수행함으로써 배경농도를 거의 없는 수준으로 낮출 수 있음으로써 낮은 농도의 납이 정량적으로 검출할 수 있었고, 둘째, 초자기구, 채혈병 등은 납이 함유되지 않은 것<sup>24</sup>으로 깨끗하게 한 후 사용함으로써 낮은 배경농도를 유지시킬 수 있었으며, 셋째, 납이 함유되어 있지 않는 반도체급 고순도의 산을 사용하였으며, 넷째, 새로운 장비의 높은 감도 및 좋은 재현성이 또한 낮은 검출한계의 원인이 되었다고 판단된다.

위의 분석방법을 사용하여 정밀도·정확도를 측정하였다. 납의 일간분석 결과는 *Table 4*에 나타내었다. 조제한 날로부터 6일까지의 blank에서부터 1,990 ng/L 농도 범위에서 모두 재현성 있는 측정 결과를 얻을 수 있었으며, 이때 상대표준편차(RSD)는 모두 4% 이내였다. 표준물질이 존재하지 않아 정확도를 평가하기가 어렵기 때문에 우태아 혈청에 첨가한 시료에 대한 회수율로 표현하였으며, *Table 4*에 나타낸바와 같이 20-2,000 ng/L 농도 범위에서 92.3-101.3%로 생체시료 분석법에서 요구하는 정확도 범위인 80-120%<sup>25</sup>에 만족하는 결과를 얻었다.

납에 노출되지 않은 일반인과 납에 노출된 근로자 각각 10명에 대한 혈장 중 납량을 분석하였으며, 그 결과를 *Table 5*에 나타내었다. 납에 노출되지 않은 일반인의 혈장 중 납량 평균은 90.5 ng/L, 중앙값은 92.3 ng/L이었으며, 납에 노출된 근로자의 혈장 중 납량의 평균은 709.0 ng/L, 중앙값은 592.0 g/L이었다.

생체모니터링은 전 세계적으로 심각한 환경 공중보건 문제로서 이에 대한 대처 방법이 필요하다. 우선

미량의 독성 물질에 대한 표준 분석방법이 우선적으로 확립되어야 할 것이다. 광범위한 생체모니터링 조사를 위해서는 신속하고 간단한 분석 방법이 필요하며 ICP-MS는 이러한 조건을 충분히 만족시킬 수 있는 장비로 판단이 되고 앞으로의 생체모니터링방법의 표준방법이 될 전망이다.

이상의 결과와 같이 본 분석방법은 미량 분석이 가능한 높은 감도, 낮은 정량한계를 가지며 일내 재현성과 일간 재현성이 4% 이하로 모두 기준값 이내로 정밀성이 확인되었고 정확성도 양호한 결과를 얻었다. 따라서, 본 연구에서 제시한 ICP-MS를 사용한 납 분석법은 납 노출근로자의 혈장 및 혈청 중 납 분석에 있어서 ng/L 단위의 극미량 분석에 적용이 가능할 것으로 판단되며, 향후 퇴직근로자들을 대상으로 납의 만성 독성 연구에 중요하게 활용될 수 있는 방법이 될 것으로 본다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 혈장 및 혈청 중 납의 극미량 분석 방법 확립을 위하여 먼저 극미량 시료 분석에 필요한 기기 환경 및 분석 조건을 정립하였으며, ICP-MS를 이용하여 혈장 중 극미량 납 분석법을 확립하였다. 그 결과로 탈이온수를 이용하여 노이즈방법으로 산출한 기계적 분석한계(IDL)값은 0.5 ng/L이었으며, 표준 우태아 혈청을 이용한 납의 시험분석한계 (MDL)는 1.8 ng/L이었다. 또한 표준 우태아 혈청을 사용하여 표준물 첨가법으로 산출한 LOD는 4.3 ng/L, LOQ는 12.2 ng/L이었고, 신호-대-잡음 비를 통하여 산출한 LOD는 7.0 ng/L, LOQ는 22.1 ng/L이었다. 또한 20-2,000 ng/L 범위에서 검정곡선은  $y = 9.079 \times 10^{-4}x + 2.540 \times 10^{-2}$  이었고 상관계수  $r^2 = 1.000$ 이었다. 20 ng/L에서부터 2,000 ng/L 농도 수준에서 데이터 값의 일내 및 일간 분석값의 정밀도(RSD)는 4% 이내였으며, 표준 우태아 혈청에 첨가한 시료의 회수율은 20-2,000 ng/L 농도 수준에서 92.3-101.3%의 결과를 얻었다. 또한 납에 노출되지 않은 일반인의 혈장 중 납량 평균은 90.5 ng/L이었으며, 납에 노출된 근로자의 혈장 중 납량의 평균은 709.0 ng/L이었다.

본 분석방법은 높은 감도, 낮은 정량한계, 우수한 직선성, 양호한 정밀성 및 정확성이 검증되었으므로, 본 연구에서 제시한 ICP-MS를 이용한 납 분석법은 생체모니터링방법의 한 방법으로 유용하리라 판단되고 특히 퇴직근로자들을 대상으로 한 납의 만성독성

*Table 5.* Results of lead non-exposed group and lead exposed group

Group	N	Mean±SD (ng/L)	Median (ng/L)	SE
Non-exposed Group	10	90.5±38.2	92.3	9.3
Exposed Group	10	709.0±393.1	592.0	31.1

-SE: standard error

연구에 중요하게 활용될 수 있을 것이다.

### 참고문헌

1. N.-S. Kim, J.-H. Kim, B.-K. Jang, H.-S. Kim, K.-D. Ahn and B.-K. Lee, *J. Kor. Soc. Environ. Hyg.*, **17**(1), 43-52 (2007).
2. KOSHA, Survey on work environment: lead, <http://eip.kosha.or.kr/jsp/Main.jsp?On=OPEN>, 2009.
3. Ministry of Environment, Lead Risk Assessment Report, Ministry of Environment, 2007.
4. Korea Industrial Safety Association, Safety Training sheet: Safety Measures for Lead Poisoning (KISA-Health-05), 2007.
5. KOSHA, Material Safety Data Sheet: Lead, <http://msds.kosha.or.kr/web/kosha/msds02/Msds02SingleView.jsp>, 30 Sep 2011.
6. ACGIH. Lead, elemental and inorganic, ACGIH, lead BE11-15, 2001.
7. S. S. Choi and S. H. Lee, *J. Kor. Soc. Environ. Administration*, **8**(4), 331-337 (2002).
8. K. S. Park and S. T. Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **10**(4), 240-245 (1997).
9. M. Hernández-Avila, D. Smith, F. Meneses, L. H. Sanin and H. Hu, *Environ. Health Perspectives*, **106**(8), 473-477 (1998).
10. G. A. K. Koyashiki, M. M. B. Paoliello, T. Matsuo, M. M. B. Oliveira, L. Mezzaroba, M. Fátima Carvalho, A. M. Sakuma, C. Turini, M. T. O. Vannuchi and C. S. D. Barbosa, *Environ. Res.*, **110**, 265-271 (2010).
11. A. Schütz, I. A. Bergdahl, A. Ekholm and S. Skerfving, *Occup. Environ. Med.*, **53**, 736-740 (1996).
12. I. A. Bergdahl, M. Vahter, S. A. Counter, A. Schütz, L. H. Buchanan, F. Ortega, G. Laurell and S. Skerfving, *Environ. Res. Sec. A*, **80**, 25-33 (1999).
13. V. B. Rezende, J. H. Amaral, R. F. Gerlach, F. barbosa Jr. and J. E. Tanus-Santos, *J. Trace Elements in Medicine and Biology*, **24**, 147-151 (2010).
14. M. F. Montenegro, F. Barbosa Jr, V. C. Sandrim, R. F. Gerlach and J. E. Tanus-Santos, *Arch Toxicol.*, **80**, 394-398 (2006).
15. R. Cornelis, B. Heinzow, R. F. M. Herber, J. Molin Christensen, O. M. Paulsen, E. Sabbioni, D. M. Templeton, Y. Thomassen, M. Vahter and O. Vesterberg, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 1575-1608 (1995).
16. C. D. Palmer, M. E. Lewis Jr., C. M. Geraghty, F. Barbosa Jr. and P. J. Parsons, *Spectrochimica Acta part B*, **61**, 980-990 (2006).
17. J. A. Nunes, B. L. Batista, J. L. Rodrigues, N. M. Caldas, J. A. Neto and F. Barbosa Jr, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, **73**(13-14), 878-887 (2010).
18. G. R. Almeida, C. F. Freitas Tavares, A. M. Souza, T. S. Sousa, C. A. R. Funayma, F. Barbosa Jr, J. E. Tnus-Santos and R. F. Gerlach, *Sci. Total Environ.*, **408**, 1551-1556 (2010).
19. B. L. Batista, D. Grotto, J. L. Rodrigues, V. C. Oliveira Souza and F. Barbosa Jr, *Anal. Chimica Acta*, **646**, 23-39 (2009).
20. E. Bakowska, Agilent Technologies, Publication no. 5988-0533EN, 2001.
21. I. A. Bergdahl, A. Schütz, L. Gerhardsson, A. Jensen and S. Skerfving, *Scand. J. Work Environ. Health*, **23**, 359-363 (1997).
22. D. Smith, M. Hernandez-Avila, M. M. Téllez-Rojo, A. Mercado and H. Hu, *Environ. Health Perspectives*, **110**(3), 263-268 (2002).
23. K. M. Cake, R. J. Bowins, C. Vaillancourt, C. L. Gordon, R. H. McNutt, R. Laporte, C. E. Webber and D. R. Chettle, *American J. Indust. Medicine*, **29**, 440-445 (1996).
24. B. K. Lee, J. J. Kim, K. H. Woo and H. S. Kim, Health Care Technology Research and Development Annual Report, Department of Health and Human Services, 2002.
25. H.-S. Nam, K.-H. Nam, S. H. Jung, J. W. Lee, J. Y. Kang, S. K. Hong, T. S. Kim, T. S. Kang, H-J Yoon, K. H. Lee and G-S Rhee, *Anal. Sci. Technol.*, **24**(5), 345-351 (2011).