

^{75}Se 과 $^{77\text{m}}\text{Se}$ 핵종을 이용한 생물시료 중의 셀렌 분석에 대한 비교 연구

문중화* · 강상훈 · 김선하 · 정용삼 · 김영진
한국원자력연구소 하나로이용기술개발부
(2004. 9. 30. 접수, 2005. 1. 25 승인)

A Comparative Study on the Determination of the Selenium in Biological Samples using ^{75}Se and $^{77\text{m}}\text{Se}$ Nuclides

Jong-Hwa Moon*, Sang-Hoon Kang, Sun-Ha Kim, Yong-Sam Chung and Young-Jin Kim
HANARO Utilization Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong,
Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea
(Received Sep. 30, 2004, Accepted Jan. 25, 2005)

요 약 : 셀렌은 항산화 작용을 하는 미량 원소로 잘 알려져 있으며 많은 고객들은 다양한 식품 시료중의 셀렌의 농도 및 정량에 관심을 갖고 있다. 본 연구에서는 ^{75}Se 과 $^{77\text{m}}\text{Se}$ 핵종을 이용한 중성자 방사화 분석법에 의한 생물시료중의 셀렌 분석법을 확립하고 비교하고자 하였다. 이를 위하여 미국표준연구원의 3종의 인증 표준물질을 선택하여 미리 설정된 분석조건 (조사, 냉각 및 측정시간) 하에서 셀렌의 농도를 결정하였다. 두 가지 분석방법에 의한 측정값을 인증값과 평가하였으며 ^{75}Se 과 $^{77\text{m}}\text{Se}$ 의 측정값에 대한 검출한계와 불확도를 서로 비교 하였다.

Abstract : Se is well known as an anti-oxidant trace element and many customers are interested in an analysis and contents of Se in the various foodstuff samples. This study was aimed at establishing and comparing an analytical method for the determination of the Se in biological samples by neutron activation analysis using two nuclides, ^{75}Se and $^{77\text{m}}\text{Se}$. Keeping this objective, three NIST biological standard reference materials were chosen and the concentrations of the Se were determined under the prefixed analytical conditions such as the irradiation, decay and measurement time. The measured values by both analytical methods were evaluated with certified values. In addition, the detection limits and measurement uncertainty for the analytical results using ^{75}Se and $^{77\text{m}}\text{Se}$ were compared with each other.

Key words : human nutrition and health, biological sample, selenium, NAA

1. 서 론

필수 미량원소로서 셀렌이 건강과 질병과 관련하여

다양한 신진대사 기능에 중요한 역할을 한다는 것이 많은 연구에서 입증되고 있다.¹⁻⁶ 즉 셀렌은 잠재적인 항암기능 뿐 아니라 자유기를 제거하는 강한 항산화 작용을 하며 셀렌의 결핍은 Keshan과 Kashin-Beck 병을 유발한다고 알려져 있다. 근래에는 셀렌이 보강된 많은 식품이 보건적인 관점에서의 홍보와 함께 생산,

* Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-8534 Fax : +82+(0)42-868-8448
E-mail : jhmoon1@kaeri.re.kr

판매되고 있다. 이와 관련하여 개발된 식료품 중의 존재하는 셀렌의 함유량에 대하여 좀 더 정확한 정보를 얻기 위해 많은 고객들이 분석을 의뢰하고 있으며 빠른 분석결과를 요구하고 있다. 셀렌의 분석을 위해 사용되는 분석법으로는 spectrophotometry, fluorometry, hydride-generation AAS 및 ICP-MS 등을 적용할 수 있으나 고체 시료의 용해과정에서 손실을 초래할 수 있다. 이에 반하여 중성자 방사화 분석법은 비파괴 방법으로 고체 시료 중에 존재하는 수은, 비소 및 셀렌과 같은 휘발성 원소를 효과적으로 정확하고 재현성 있게 분석할 수 있다. 이러한 관점에서, 본 연구에서는 초단수명 핵종인 ^{77m}Se (반감기 : 17.4초, 감마선 에너지 : 161.9 keV)을 이용한 중성자 방사화 분석법으로 빠른 분석기술을 확립하고 미국표준연구원의 3종의 생물인 증표준물질을 사용하여 분석법을 검증하였다. 또한 일반적인 중성자 방사화 분석법에 사용되는 장수명 핵종인 ^{75}Se (반감기 : 119.8 일, 감마선 에너지 : 264.6 keV)에 의한 분석결과와 정확도, 검출한계 및 불확도를 비교, 평가하였다.

2. 실험

2.1. 분석조건

미국표준연구원의 3종의 생물인증표준물질(NIST SRM 1566b-Oyster Tissue, 1567a-Wheat Flour, 1577b-Bovine Liver)중의 셀렌을 ^{77m}Se 을 이용한 중성자 방사화 분석을 위하여 최적의 분석조건을 설정하였다. 즉 문헌에⁷ 보고된 단 수명 핵종의 핵적 특성, 시료매질의 영향 등을 고려하여 설정된 분석조건을 바탕으로 하나로 연구용 원자로의 NAA #1 조사공의 열 중성자속, 시료 래빗의 입·인출 시간, 래빗 으로부터 시료의 추출시간을 고려하여 조사시간은 10초, 냉각시간 50초, 측정시간은 40초로 설정하였다. 또한 시료의 무게는 예비실험을 통한 불감시간을 고려하여 80-100 mg을 사용하였다. ^{75}Se 핵종을 이용한 동일한 표준물질의 분석은 시료무게 200-500 mg 범위에서 2시간동안 중성자 조사하여 2주 냉각 후에 40,000 초 측정하는 분석조건을 설정하였다.

2.2. ^{77m}Se 을 이용한 분석을 위한 표준용액

비교법에 의한 셀렌 분석을 위하여 미국표준연구소의 셀렌 표준용액(NIST 3149, standard solution of Se)

을 사용한 증량법으로 내부 기준용액을 제조하였다. 표준용액중의 셀렌의 농도는 22 °C 에서 9.11 ± 0.05 mg/g 이다. 증류수를 사용하여 최종적으로 제조된 기준용액 중의 셀렌농도는 20.26 mg/kg 이었으며 피펫을 사용하여 11-220 mg 범위의 5개의 기준용액을 취하여 미리 세정된 폴리에틸렌 캡슐에 넣은 후에 clean bench의 자연 상태에서 건조하였다. 최종적인 시료캡슐 내 셀렌함량의 범위는 0.2-4.5 µg 이었다. 기준시료는 위에 언급한 것과 동일한 측정조건에서 분석하였다.

2.3. 셀렌의 분석

3종의 인증표준물질은 80 °C의 오븐에서 1시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 하나로 연구용 원자로의 운전출력 24 MW에서 NAA #1 중성자 조사공의 평균 열 중성자속은 약 $2.95 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 로 원자로 내의 다른 조사공의 조사조건 등에 따라 변동된다. 즉 각 시료를 조사 할 때 열 중성자속의 변동은 목적핵종의 방사능 생성에 영향을 미치므로 Al, Au, Fe와 같은 중성자 선속 모니터용 금속선을 사용하여 중성자속을 측정하였다. 특히 조사시간이 짧은 ^{77m}Se 핵종의 경우에는 조사시간의 변동이 최대 10%의 방사능 차이를 유발하므로 Al 모니터를 사용하여 조사시간의 차이를 정확하게 보정하였다. ^{77m}Se 으로부터 방출되는 161.9 keV의 감마선 측정을 위해서는 EG & G ORTEC사의 고순도 게르마늄 검출기와 다 채널 파고 분석기(Amplifier 972와 MCB 919)를 개인용 컴퓨터와 연결하여 사용하였으며 측정된 피이크의 알짜 계측수로부터 산출된 초기 방사능과 동일한 위치에서 측정된 기준용액의 초기 방사능과의 비교를 통하여 표준물질 중의 셀렌을 정량하였다.

인증 표준물질들을 2시간동안 중성자 조사하여 생성된 장 수명 핵종인 ^{75}Se 으로부터 방출되는 264.6 keV의 감마선을 2주일 이상의 냉각 후에 위와 동일한 감마분광장치로 측정하였으며 자체 개발한 중성자 방사화 분석용 계산 프로그램인 POWER NAA와 핵 데이터(원자량 : 78.96 gram/mole, 동위원소 존재비 : 0.87%, 감마선 방출비 : 59.1% 반응단면적 : 51.8 barn) 및 측정위치에서의 검출 효율값을 사용하여 절대법으로 셀렌의 함유량을 결정하였다. 전체분석과정에 대한 합성 불확도는 모든 가능한 불확도 인자들 중에서 주요한 인자들을 고려하여 평가하였다.^{8,9}

3. 결과 및 고찰

3.1. ^{77m}Se에 의한 분석결과

Fig. 1에는 ^{77m}Se 핵종으로부터 방출되는 161.9 keV 에 대한 감마선 스펙트럼을 기준용액의 셀렌농도에 대하여 나타내었고 Fig. 2에서는 측정된 피이크의 알짜 계측수를 측정위치에서의 검출효율과 냉각시간 및 불감시간을 포함한 측정시간을 보정하여 계산된 초기 방사능과 원소농도와의 관계를 나타내었으며 0.992의 상관계수를 보였다. 또한 설정된 분석조건에서의 ^{77m}Se의 초기방사능은 셀렌의 질량 1 µg에 대하여 108,337 Bq가 됨을 알 수 있으며, 비교법에 의한 정량을 위한 기준상수로 결정하였다. 기준상수와 3종의 인증표준물질에서 각각 4개의 시료를 취하여 분석한 결과를 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 초기 방사능은 100 mg의 시료무게로 환산하여 계산된 값이며 검출한계는 Currie의 정의 10에 따라 산출하였다. 분석값의 상대오차는 SRM 1566b-Oyster Tissue와 SRM 1577b-Bovine Liver에서 1.5% 이하를 보였다. SRM

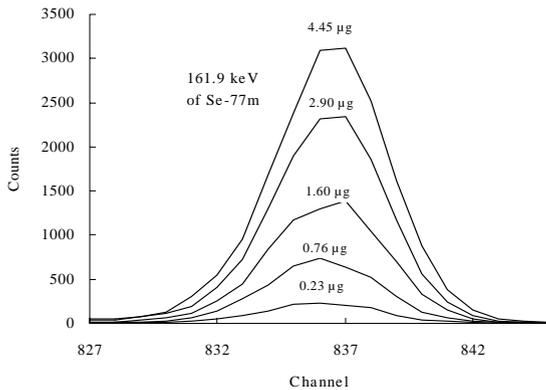


Fig. 1. Gamma-ray spectrum of ^{77m}Se according to the mass of the Se in the reference solutions.

1567a-Wheat Flour는 약 14%의 큰 상대오차를 나타냈으나 상대표준편차는 7%로 인증값의 불확도보다 작았다. 또한 현재의 측정분석 조건에서의 검출 한계값은 약 0.44 mg/kg 이하로 나타났으며 감마선 계측 및 기준용액과 반복분석 불확도를 주요 불확도 인자로 고려하여 계산된 합성 불확도(1s)는 측정값의 7 ~ 12% 범위였으며 감마선 계측에 의한 영향력이 가장 큰 것으로 나타났다.

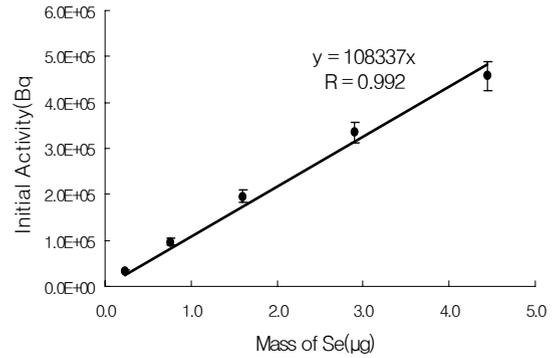


Fig. 2. The initial activity of ^{77m}Se according to the mass of the Se in the reference solutions.

3.2. ⁷⁵Se에 의한 분석결과 및 비교

3개의 시료를 취하여 ⁷⁵Se 핵종을 이용한 인증표준물질중의 셀렌을 분석한 결과를 Table 2에 정리하였다. 절대법에 의한 분석값의 상대오차는 0.4 ~ 3.8% 이었다. 계산된 검출한계는 0.03 ~ 0.08 mg/kg 였으며 감마선 계측, 검출효율, 시료의 기하학적 차이와 열중성자속 불확도를 고려하여 산출한 합성 불확도(1s)는 3.7 ~ 8.5% 이었다. 이와 같은 결과로부터 ⁷⁵Se을 이용한 분석법이 ^{77m}Se 보다 약 10배 정도 민감한 분석법임을 알 수 있으며 합성 불확도가 작게 나타났다. 그러나 Fig. 3에서 보듯이 두 가지 방법의 정확도는

Table 1. Analytical results for the three SRMs using ^{77m}Se

Sample	Certi. value (mg/kg)	±	Unc. (2s)	Initial Activity		Counting Unc.(%)	This work(mg/kg)			R.E.* (%)	D.L.** (mg/kg)
				Mean	± SD		Mean	±	unc.(1s)		
SRM 1566b	2.06	±	0.15	22531	± 714	10.1	2.08	±	0.21	-0.97	0.44
SRM 1567a	1.1	±	0.2	13687	± 1206	5.8	1.26	±	0.09	-14.5	0.32
SRM 1577b	0.73	±	0.06	7802	± 836	12.2	0.72	±	0.07	1.37	0.27

* stands for relative error and ** indicates detection limit calculated by Currie's definition¹⁰, $50\{1+(1+\sigma_B/12.5)^{1/2}\}$

Table 2. Analytical results for the three SRMs using ^{75}Se

Sample	Certi. value (mg/kg)	±	Unc. (2s)	Counting Unc.(%)	This work(mg/kg)			R.E. (%)	D.L. (mg/kg)
					Mean	±	unc.(1s)		
SRM 1566b	2.06	±	0.15	3.92	1.98	±	0.09	3.72	0.074
SRM 1567a	1.1	±	0.2	2.33	1.08	±	0.04	2.24	0.029
SRM 1577b	0.73	±	0.06	7.97	0.733	±	0.061	-0.38	0.056

* stands for relative error and ** indicates detection limit calculated by Currie's definition¹⁰, $50\{1+(1+O_B/12.5)^{1/2}\}$

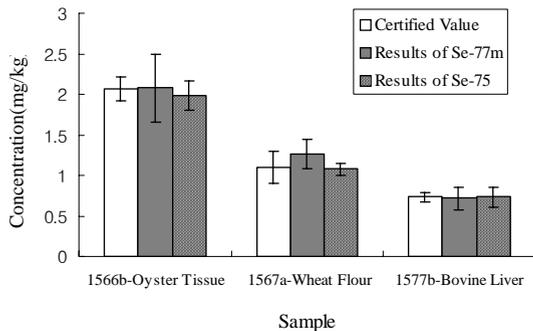


Fig. 3. Comparison of the analytical results by ^{77m}Se and ^{75}Se .

커다란 차이가 없었으며 생물 시료 중에 존재하는 ppm 수준의 셀렌 분석에 선택적으로 적용 할 수 있음을 알 수 있다. 즉 빠른 분석이 필요한 시료의 경우에는 ^{77m}Se 을 이용한 분석법을 적용 할 수 있다.

4. 결 론

생물시료중의 셀렌을 비파괴분석법인 증성자 방사화 분석법을 이용하여 분석하였다. 분석소요시간을 감소시키기 위한 방법으로 초 단수명 핵종인 ^{77m}Se 을 이용한 분석법의 정확도, 검출한계 및 합성 불확도를 검증하였다. ^{75}Se 을 이용한 분석법 보다 상대오차 및 합성 불확도가 크게 나타났고 검출한계도 10배 정도 컸지만 분석시간을 2주일 이상 크게 단축 할 수 있다는 점에서 효율적인 분석법으로 활용할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. G. Yang, S. Yin, R. Zhou, L. Gu, B. Yan, Y. Liu, *J. Trace Elem. Electrolytes Health*, **3**(3), 129(1989).
2. J. G. Yang, K. E. Hill, R. F. Burk, *Journal of Nutrition*, **119**, 1010(1989).
3. W. C. Willet, M. J. Stampfer, *British Medical Journal*, **297**, 573(1988).
4. W. C. Hawkes, F. Z. Alkan, L. Oehler, *Journal of Nutrition*, **133**, 3443(2003).
5. J. R. Arthur, R. C. Mckenzie, G. J. Beckett, *Journal of Nutrition*, **133**, 1457(2003).
6. WHO, "Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva", World Health Organization, Belgium, 1996.
7. C. K. Baskett, V. L. Spate, M. M. Mason, T. A. Nicholas, A. Williams, I. M. Dubman, A. Gudino, J. Denison, J. S. Morris, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **249**(2), 429(2001).
8. J. Kucera, P. Bode, V. Stepanek, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**(1), 115(2000).
9. Y. S. Chung, J. H. Moon, S. H. Kim, S. Y. Baek, "Applied Research and Development of Neutron Activation Analysis", KAERI/RR-2031/99, KAERI, Korea, 1997.
10. L. A. Currie, *Anal. Chem.*, **40**, 587(1968).