Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 26, No. 2, 135-141, 2013
http://dx.doi.org/10.5806/AST.2013.26.2.135

Determination of selenium in grains by hydride generation-ICP/MS

Minkyung Kim, Jinok Jung and Yong-Nam Pak★
Department of Chemistry Education, Korea National University of Education
(Received October 30, 2012; Revised December 2, 2012; Accepted March 15, 2013)

수소화물발생-유도결합플라즈마 질량분석법(HG-ICP/MS)을 이용한 곡류 중 셀레늄의 정량분석

김민경 · 정진옥 · 박용남★
한국교원대학교 화학교육학과
(2012. 10. 30. 접수, 2012. 12. 2. 수정, 2013. 3. 15. 승인)

Abstract: The purpose of this study is to determine the quantity of selenium in grains by hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry. Two sample preparation methods, beaker and microwave digestions, are compared and the former shows better result. The optimum condition for hydride generation is 4.0 M for HCl, 3% for $NaBH_4$ with the sample flow of 0.6 mL/min. The detection limit is 0.02 μg/kg(3σ) and improved by 10 times. Isobaric interferences on Se is removed by Octopole Reactoin Cell and H_2 (3.8 mL/min) shows better performance over He. However, in case Br exists in a matrix, H_2 could induce interferences on *m/z* 80 and 82 ($^{80}[BrH]^+$ and $^{82}[BrH]^+$). The accuracy of this experiment is examined successfully by analyzing several reference materials. The results for several domestic grain analysis show that the concentrations are between 12.7 μg/kg and 29.6 μg/kg.

요 약: 본 연구에서는 유도결합 플라즈마 질량분석법에서 수소화물 발생법을 이용하여 곡류시료 중에 포함되어 있는 미량의 셀레늄을 분석하였다. 시료 전처리법으로 비커 산분해법과 마이크로파 분해법을 비교한 결과 비커 산분해법이 더 좋은 회수율을 보여 주었다. 수소화물 발생법에서 시료의 흐름속도가 0.60 mL/min일 때에 4.0 M HCl과 3% $NaBH_4$ 조건에서 최적신호를 보여 주었고, 검출한계는 0.02 μg/kg(3σ)로 수소화물 발생법을 사용하기 전보다 10 배가 개선되었다. 팔중극자 충돌셀을 이용한 동중 간섭의 제거에서 충돌기체로 H_2 (흐름속도; 3.8 mL/min)를 사용하였을 때 헬륨보다 더 우수함을 보여 주었지만 시료 중에 Br이 포함된 경우에는 충돌기체와 반응하여 $^{80}[BrH]^+$, $^{82}[BrH]^+$가 생성되어 *m/z* 80과 82에서 간섭을 보여주었다. 여러 표준시료들을 사용하여 Se 정량을 분석한 결과 인증값과 일치되는 결과를 얻을 수 있었다. 국내의 여러 곡류시료를 정량한 결과, 농도는 12.7 μg/kg에서 29.6 μg/kg정도를 보여주었다.

Key words: ICPMS, hydride generation, Se, grain

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)43-230-3732 Fax : +82-(0)43-232-7176
E-mail : pakyn@knue.ac.kr

1. 서 론

셀레늄은 1일 권장량이 설정되어 있는 필수 미량 영양소로서 유기체 내 과산화물을 제거하는 항산화효소인 글루타치온 과산화분해효소(GPx)의 보조인자로서 뿐만 아니라 여러 가지 항산화성 셀레늄효소(selenoenzyme)의 필수성분[1,2]이다. 또한 셀레늄은 면역기능강화, 암 예방, 성장촉진, 바이러스 변종 억제, 두뇌개발 및 뇌세포 보호에 관여한다고 보고[3,4]되고 있다.

셀레늄은 식품 중에 극미량으로 함유되어 있으며 인체 내 생물학적 대사과정에서 반드시 필요하다.[5] 셀레늄 결핍과 특정 암, 충혈성 심장병 및 혈관장애와 같은 특수질병간에 관련성이 있음이 지적되면서 미국 National Research Council에서는 하루 Se 섭취량으로서 성인남자에게 70 μg, 성인 여자에게 55 μg을 권장하고 있다. 독일의 German Society for Nutrition와 이탈리아의 National Research Council에서도 하루 Se 섭취량을 각각 20~100 μg 또는 50~200 μg의 범위를 권장하고 있으며, 중국에서는 Se의 하루 최대 안전 섭취량을 400 μg으로 정하고 있다. 우리나라 사람들은 하루에 약 40 μg의 selenium을 곡류로부터 얻고 있는 것으로 추정되며 따라서 추가적인 섭취가 필요한 상황이다. 그러나 selenium을 5 mg/kg이상 섭취하면 사람이나 동물에게 비소와 같은 독성을 나타낸다.[5-8] 따라서 여러 식품에서의 Se의 량을 정확한 분석을 통하여 알아내는 것이 필요하겠다. 특히, 우리가 주로 섭취하는 곡류 중의 셀레늄의 양을 정확히 분석하는 방법을 확립할 필요성이 있다.

현재 Se에 대한 중요성이 크게 부각되면서 WHO[9]나 외국에서는 토양 중 셀레늄의 분포, 자국산 농·축·해산물 내 Se의 분포, Se 함량과 자국민의 질병과의 관계 등 다각적인 연구[10-12]가 활발히 진행되었다. 국내에서도 비교적 최근에 셀레늄에 관한 연구가 의학과 식품, 건강과 환경영역에서 여러 분야에서 연구들이 진행되고 있는데, 의학에서는 영아의 혈액에서의 셀레늄 및 GPx 활성에 대한 연구[13]와 셀레늄 펩타이드의 인간 섬유아세포에 대한 UVB 보호효과를 연구[14] 및 젊은 여성의 혈청 셀레늄 농도를 조사[15]한 바 있다. 즉, 인체내에서의 셀레늄의 농도는 건강과 직접 연결된 여러 생명활동과 밀접한 연관이 있으므로 혈청에서의 셀레늄 농도를 직접 조사[15]하거나 영아의 혈액에서의 셀레늄 농도연구[13]를 통하여 면역의 증강효과[14]나 질병과의 연관을 연구하고 있다.

또한 셀레늄은 주로 식품을 통하여 섭취하므로 우리가 먹는 식품 내에서의 셀레늄의 양을 조사하여 적절한 셀레늄을 섭취하고 있는지에 대한 연구들이 진행되었다. 여러 식품에서의 셀레늄의 농도조사[16,17] 또는 야채의 생육과 셀레늄의 섭취에 관한 연구[18]가 진행되었다. 최근 함용규 등[16]은 수소화물 발생장치를 이용하여 mini 토오치를 사용하는 ICP/MS에서 분석의 최적조건을 확립하고 상추에 대하여 셀레늄의 분석을 하였는데 수소화물 발생법의 최적조건에 관한 연구를 하였다. 역사적으로 음식에서의 셀레늄의 연구는 셀레늄결핍으로 인한 케샨병이 알려지면서부터 더욱 중요성이 부각되었다. 식품에서의 셀레늄함량을 조사하는 것이 중요할 뿐 아니라, 동물사료에서의 셀레늄함량,[19] 사람과 동물 및 식물에서의 셀레늄의 조사도 현재 리뷰[20,21]와 책[22]을 통하여 자세히 보고되고 있다. 현재, 식품중의 셀레늄연구는 토양에 무기셀레늄을 시식하여 셀레늄이 풍부한 야채를 재배한 뒤, 그 야채 내에서의 셀레늄의 총량 뿐 아니라, 여러 화학종들에 대한 연구를 병행하고 그 화학종들을 정성정량 분석[23,24]하고 있다. 셀레늄 화학종의 연구는 매우 중요하며 현재 많은 연구가 진행되고 있지만 본 연구는 총 셀레늄의 분석에 국한하였다. 아직 총 셀레늄의 정확한 농도를 결정하기 위하여서는 높은 감도가 요구되며 시료의 전처리부터 최종 분석까지 주의 깊은 분석기술이 요구된다.

많은 경우에 셀레늄의 시료내의 함유량은 극미량 수준(ng~pg)이므로 ICP/MS에서의 감도만으로는 부족하거나 어려움이 있다. 따라서 수소화물 발생법(HG; hydride generation)을 통한 감도의 개선[16,18]이 유용할 것이다.

유도결합 플라즈마-질량분석법(ICP-MS; inductively coupled plasma-mass spectrometry)은 극미량 분석에 좋은 방법이지만 셀레늄을 분석하는 경우, 공존원소에 의해 발생되는 간섭이 심하다(*Table* 1). 최근에 개발된

Table 1. Isobaric interferences of various species on Se in ICP/MS

Isotope	Abundance (%)	Interference
^{74}Se	0.89	$^{38}Ar^{36}Ar^+$, $^{74}Ge^+$, $^{37}Cl_2$, $^{40}Ar^{34}S^+$
^{76}Se	9.37	$^{40}Ar^{36}Ar^+$, $^{38}Ar_2^+$, $^{76}Ge^+$, $^{40}Ar^{36}S^+$, $^{31}P_2{}^{14}N^+$
^{77}Se	7.63	$^{40}Ar^{36}ArH^+$, $^{38}Ar_2H^+$, $^{40}Ar^{37}Cl^+$
^{78}Se	23.77	$^{40}Ar^{38}Ar^+$, $^{78}Kr^+$, $^{31}P_2{}^{16}O^+$
^{80}Se	49.61	$^{40}Ar_2^+$, $^{82}Kr^+$, $^{79}BrH^+$
^{82}Se	8.73	$^{40}Ar_2H_2^+$, $^{12}C_3{}^5Cl_2^+$, $^{34}S^{16}O_3^+$, $^{81}BrH^+$

충돌셀/반응셀 ICP/MS를 이용하면 동중간섭의 많은 부분을 줄이거나 제거할 수 있으므로 충돌셀 기체를 조사하여 셀레늄에 대한 동중간섭을 제거하고자 한다. 또한 시료를 분해하는 전처리과정에서 휘발성 원소인 Se은 손실될 수 있으므로 시료 전처리에도 매우 주의해야 한다. 분해과정에서의 손실을 최소한으로 줄이기 위하여 마이크로파 분해법을 포함한 여러 분해법에 대한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 시료의 전처리방법을 비교하고 수소화물분석법의 적용을 통한 감도의 개선 및 ICP/MS에서의 충돌셀 기체연구를 통한 동중간섭의 제거를 이루어 곡류 시료에서의 극미량 셀레늄에 대한 정확한 분석을 행하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용한 ICP/MS는 미국 Agilent사의 팔중극자 충돌셀(ORC; octopole reaction cell)을 사용하는 유도결합 플라즈마 질량분석기(Agilent 7500ce, Santa Clara, USA)이며, HG는 상업용인 수소화물 발생장치(Perkin Elmer Hg/hydride generator)를 사용하였다. 마이크로파 분해장치는 Q45 (Milestone, Enviro prep.)를 사용하였다.

2.1. 시약 및 시료

실험 전반에 걸쳐 주위 환경, 용기, 시약에서 오는 오염을 최소화하기 위해 시료 분석은 청결 공간(clean booth) 내에서 작업하였다. 실험에 사용한 모든 용기와 기구는 산세척 후 탈 이온수로 세척, 건조하여 사용하였다. 특히 시료를 전처리 하기위해 사용되는 용기들은 진한 질산으로 끓인 후 다시 2% 질산으로 세척하고 탈 이온수로 세척 건조하여 사용하였다.

탈 이온수는 Millepore direct-Q system에서 얻은 18.2 M/cm 이상인 것을 사용하였다. 시료를 처리하는데 쓰인 질산은 동우화인켐사(www.dwchem.co.kr)에서 구입한 반도체급 시약을 사용하였으며, 염산은 동양제철화학(www.dcchem.co.kr)의 시약을 사용하였고, 과산화수는 동우화인켐사의 Electronic grade 31% 시약을 사용하였다. 환원제 $NaBH_4$는 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)사의 98% extra pure급 시약을 0.1 M NaOH를 사용하여 적당한 농도로 묽혀 사용하였다. $NaBH_4$는 용액이 불안정하므로 실험에 앞서서 매일 새로이 준비하여 사용하였다. 별도로 기술되지 않은 시약들은 가능한 한 최고 순도의 분석급 또는 이와 동일한 순도로 제품을 사용하였다. 시료는 표준물로서 NIST SRM 1575 (pine needles), NIST SRM 1577(bovine liver) 및 한국표준연구원의 CRM 108-01-001(white rice) 그리고 실제 시료로서 여러 곡류들을 시장에서 구입하여 건조하고 분말화한 후 사용하였다.

2.3. 시료의 처리 및 전처리 절차

시료와 표준물의 분해를 위하여 먼저 마이크로파 분해법을 사용하였다. 분말 시료의 건조 질량을 측정하기 위하여 가열기에 70 °C에서 하루정도 두어 수분 보정을 하였다. 시료 중의 유기물을 분해하기 위하여 테플론 용기에 시료를 약 0.2 g을 넣고 70%의 HNO_3 3 mL를 첨가하여 뚜껑을 닫고 overnight 시킨다. 마이크로파 분해에서는 시료를 140 °C에서 10 분 간 분해하고 식힌 후에 다시 120 °C에서 5 분 동안 분해시키고 완전히 방냉하여 2% 질산으로 묽힌 다음 필터(Whatman PVDF syringe filter, 13 mm, 0.45 μm)로 거른 뒤에 사용하였다.

비커법에서는 시료를 하루정도 건조시킨 뒤 시료 0.5 g을 비커에 넣고 고순도 질산 15.0 mL 가한 후, 시계접시를 덮어 6 시간 방치하였다. 그런 다음 열판을 사용하여 120 °C를 유지하면서 5 시간 정도 가열분해 한 후, 3 시간 방냉하였다. 다시 과산화수소를 3.0 mL 가하여 2 시간 정도 가열한 뒤, 용액을 실온까지 방냉하여 2% 질산으로 묽힌 다음 거름종이를 사용하여 거른 위에 사용하였다.

2.4. 기기의 최적조건

ICP/MS 기기의 작동을 위한 최적 조건을 찾기 위하여 시료를 기기에 도입하기 전에 tuning 하여 매 번 기기의 최적화 과정을 실시하였고 S/N의 비가 가장 크고 안정한 최적조건을 구하였다. 실험에 사용한 ICP/MS의 최적조건을 다음의 *Table* 2에 실었다.

Table 2. The optimum condition of ICP/MS

Plasma Condition	
RF power(forward power, W)	1500
Plasma gas (L/min)	15.0
Carrier gas (L/min)	0.9
Makeup gas (L/min)	0.15
Sample flow rate (mL/min)	0.40
Collision gas, H_2 (mL/min)	3.8

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 전처리

셀레늄에 효과적인 전처리 방법을 조사하기 위하여 낮은 온도의 열판에서 분해시키는 비커 분해법과 높은 온도와 압력에서 처리되는 마이크로파 분해법의 두 방법을 비교하였다. 시료 처리 전에 일정량의 셀레늄을 첨가하고 ICP/MS로 분석하여 얻은 뒤 회수율을 측정하여 *Table* 3에 실었다. 두 방법 모두 첨가 표준용액의 농도에 따라 회수율도 증가하였다. 비커 분해법에서 높은 농도(23.86 μg/kg)에서는 회수율이 96% 이상으로써 좋은 결과를 보여주나 낮은 농도(7.04 μg/kg)에서는 90% 정도를 보여 주었다. 하지만 마이크로파 분해법은 회수율이 86%-57% 정도이며 전 농도에 걸쳐서 비커 분해법보다 낮은 회수율을 보여 주었다. 따라서 휘발성이 있는 셀레늄의 분석에는 마이크로파 분해법보다 비커분해법이 더 정확한 결과를 보여준다고 할 수 있다.

정밀도를 조사해 보면 역시 높은 농도에서 더 낮은 % RSD를 보여 주고 있다. 이것은 결국, 낮은 농도에서는 시료의 손실이 일어나기 쉬우며 특히 마이크로파 분해법에서는 잘못된 결과를 보여 줄 수 있음을 뜻한다. 낮은 농도의(ng~pg) 분석 시에는 마이크로파 분해용기의 내부 공극사이로 측정 원소가 침투하여 오히려 오차가 커질 수 있으며 시료와 분해과정에서 사용된 산 및 용기내의 압력 등 여러 요인이 작용하는 것으로 보고되고 있다.[25]

수소화물 발생법에 의한 감도의 개선을 알아보기 위하여 10 μg/kg 용액에 대하여 검출한계를 신호가 바탕의 표준편차의 3배가 되는 농도를 조사해 본 결과 ^{77}Se에 대하여 0.02 μg/kg를 얻었고 이 것은 수소화물 생성법에 의하여 10여 배의 감도가 개선된 것으로 생각된다.

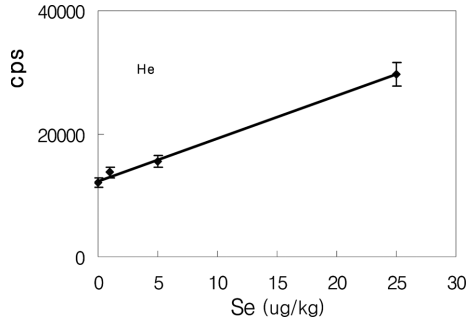

Fig. 1. Calibration curve for ^{76}Se with He as a collision gas in ORC-ICP/MS.

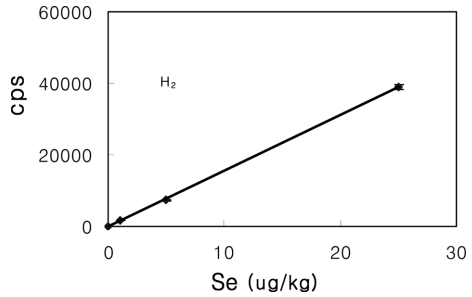

Fig. 2. Calibration curve for ^{76}Se with H_2 as a collision gas in ORC-ICP/MS.

3.2. 충돌기체

충돌기체로 수소와 헬륨을 사용하고 그 결과를 비교하였다. 셀레늄 76에 대하여 검정곡선을 조사해보면 He인 경우(*Fig.* 1)에는 높은 바탕값을 보여주고 있으며 그 것은 아직 Ar^{2+}이나 다른 화학종이 완전히 제거되고 있지 않음을 뜻한다. 또한, 신호의 RSD를 살펴보면 안정성도 떨어지고 있다. 그러나 수소의 경우(*Fig.* 2), 바탕값이 0이며 신호의 세기나 RSD 및 검정곡선의 직진성이 우수하다. ^{76}Se 뿐 아니라, ^{78}Se 과 ^{80}Se 의 검정곡선에서도 수소가 좋은 결과를 보여주며

Table 3. Comparison of % recovery for two sample preparation methods-beaker and microwave digestions

Spike concentration (μg/kg)	Beaker digestion		Microwave digestion	
	Experimental value (μg/kg)	% Recovery average ± SD[a)]	Experimental value (μg/kg)	% Recovery average ± SD
7.04	6.36	90.3 ± 5.2	4.00	56.8 ± 10.3
11.42	10.61	92.9 ± 4.6	8.54	74.8 ± 8.3
23.86	22.97	96.3 ± 3.8	20.49	85.9 ± 7.1

[a)]SD; Standard deviation
Number of measurement; 3

(본문에는 ^{76}Se에 대한 그림만 보여줌) 동중간섭을 잘 제거함을 알 수 있었다. 따라서 충돌기체는 수소를 선택하여 사용하였고 이때의 수소에 대한 최적 흐름을 조사한 결과, 3.8 mL/min를 얻었다.

3.3. HG에 필요한 최적의 시료 조건

수소화물 생성 방법은 이론적으로 수 백 배의 감도를 높여 줄 수 있으며 시료에 의한 매트릭스 효과도 줄인다. 하지만, 과량의 수소기체 발생에 따른 방해와 시료, 운반기체의 흐름, $NaBH_4$의 흐름속도에 민감하게 작용하기 때문에 최적화 조건을 구하기 어렵다. 수소화물 발생에서 흐름속도의 균형이 깨지면 수소화 반응이 되지 않아서 감도와 정확도가 떨어지거나 급격한 수소화물 생성은 기체-액체 분리막을 통해 빠져나가 에어로졸이 아닌 큰 액체방울로 주입되어 ICP/MS가 손상될 수 있다. 따라서 흐름속도의 균형을 잡고, 수소화물을 발생시키는 산과 환원제의 최적 조건을 조사하였다. 우선 염산의 농도(0~10.0 M)에 의한 영향을 살펴보았으며 결과는 대체로 농도가 높을수록 신호세기는 증가함을 보이지만 4.0 M에서 최대치를 보였다. $NaBH_4$는 강한 환원제이기 때문에 실험 직전(1시간 전)에 만들어 사용하여 오차를 줄일 수 있었다. 환원제의 농도를 조사해 본 결과, 3%에서 안정한 결과를 보여주었다.

액체시료의 흐름 속도는 0.6 mL/min이며 수소화물 발생장치를 통과하는 Ar 운반기체의 최적 흐름속도는 0.1 L/min이었다. 안정한 플라즈마의 생성을 위하여서는 약 1.0 mL/min의 시료운반기체가 필요하므로 보조기체를 더하여 사용하였고 보조기체와 운반기체를 포함한 전체시료운반기체의 흐름속도는 1.05 L/min이었다. 최적의 실험조건들을 다음의 *Table* 4에 실었다.

HG에 의한 감도의 개선정도를 알아보기 위하여 ORC-ICP/MS에서 HG를 사용했을 때와 사용하지 않았을 때의 신호를 ^{77}Se에서 비교하여 보았다. 이 때

Table 4. The optimum conditions for hydride generation ORC-ICP/MS

RF Power (W)	1500
Carrier Gas (L/min)	0.1
Makeup Gas (L/min)	0.95
Sample flow rate (mL/min)	0.60
H_2 gas flow rate (mL/min)	3.8
$NaBH_4$ (%)	3.0
HCl (M)	4.0

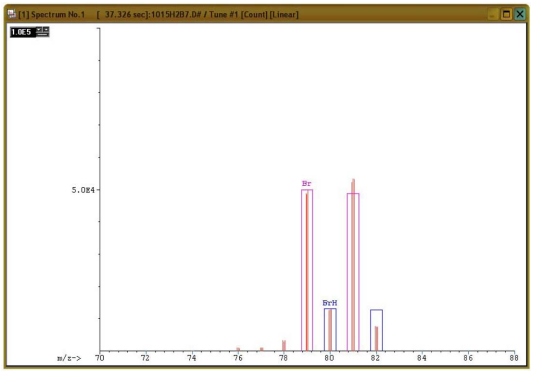

Fig. 3. Generation of ^{80}[BrH]$^+$ and ^{82}[BrH]$^+$ from Br with H_2 collision gas in ORC-ICP/MS.

용액은 1.00~50.0 μg/kg Se 표준용액을 사용하였다. 그 결과 HG를 사용했을 때의 신호가 전 농도에 걸쳐서 약 10여 배 이상 증가하였음을 보였고 예상대로 농도가 낮을수록 신호의 안정도는 떨어지는 편이었다.

3.4. Br 매트릭스의 간섭

매트릭스의 영향을 알아보기 위해서 50 μg/kg Br 표준 용액에 대하여 조사해 보았다. 그 결과 *Fig.* 3에서 보인 것과 같이 충돌기체로 H_2를 사용하였을 때는 ^{79}Br^{1}H$^+$와 ^{81}Br^{1}H$^+$가 생성됨을 알 수 있다. 이 화학종들이 플라즈마 내에서 생성되는 것인지 아니면 충돌셀에서 생성되는 것인지를 알기 위하여 충돌기체를 사용하지 않았을 때(또는 He를 사용하였을 때)를 조사해 보면 *m/z* 82에서 신호가 생기지 않는 것으로 보아 이 간섭은 충돌셀에서 수소 충돌기체와의 반응 때문에 생기는 것으로 판단할 수 있다.

따라서 셀레늄을 분석하는 경우, 매트릭스에 미량의 Br이라도 포함된 경우에는 *m/z*가 80이나 82을 사용하는 것은 피하는 것이 좋다. 만일 꼭 사용해야 한다면 수소가 아닌 Xe과 같은 충돌기체[26]를 사용하거나, 79와 81을 모니터링하여 수학적 보정을 통한 80과 82에 대한 보정[27]을 하거나 또는 이온교환수지 등을 통한 매트릭스의 제거를 하여 간섭을 배제해야 할 것이다.

3.5. 시료 중 Selenium 분석

먼저 HG-ICP/MS에서 셀레늄의 표준용액 1~50 μg/kg에 대한 검정곡선을 얻었고 이때의 상관계수(R^2)는 0.9996 이었다(*Fig.* 4). 모든 셀레늄의 동위원소에 대하여 ^{74}Se~^{78}Se까지 좋은 직선성을 보여주었으나 여기에서는 ^{74}Se에 대한 검정곡선 하나만 보였다. 이를 바

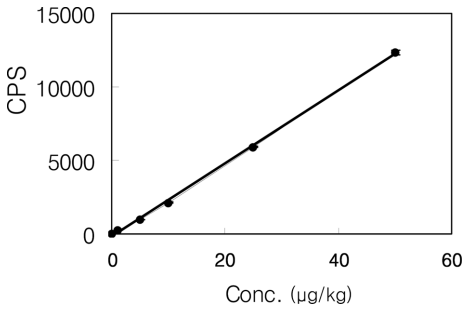

Fig. 4. Calibration curve of Se with Hydride generation ICP/MS for ^{74}Se. R^2 = 0.9996.

Table 5. Analysis of NIST SRMs and KRISS white rice

	Ref. value (mg/kg)	Experimental value (mg/kg)
NIST SRM 1575	0.099 ± 0.004	0.094 ± 0.008
NIST SRM 1577	0.73 ± 0.06	0.71 ± 0.01
KRISS 108-01-001	below 0.060	0.015 ± 0.03

Number of measurement; 3

Table 6. Mean total Selenium content in Korean cereals

Sample	Se Conc. (μg/kg)
Black rice	29.6 ± 0.1
Sorghum	26.6 ± 0.2
Glutinous rice	21.4 ± 0.3
White rice	17.2 ± 1.8
Brown glutinous rice	12.7 ± 0.4

Number of measurement; 6

탕으로 표준시료인 NIST SRM 1575 (pine needles)과 NIST SRM 1577 (bovine liver) 및 표준연구소의 백미 시료(KRISS CRM 108-01-001)를 분석하였고 문헌치와 일치하는 좋은 결과를 얻었다(*Table* 5). 이 때 ^{74}Se를 사용하였는데 비록 낮은 동위원소비로 인하여 감도는 떨어지지만 동중간섭이 제일 적기 때문에 선택하였다. ^{80}Se은 제일 높은 감도를 가졌지만 수소를 충돌기체를 사용하는 경우, HG-ICP/MS에서는 ^{80}[BrH^+]에 의한 동중간섭으로 배제하였다.

표준시료에 대한 결과를 바탕으로 실제 시료인 여러 곡류(백미, 흑미, 수수, 찹쌀, 현미찹쌀)에 대하여 분석한 결과, 대체로 20 μg/kg 근처의 값들을 보여주고 있다(*Table* 6). 물론, 곡류에서의 셀레늄의 농도는 재배토양과 기후 및 종류 등에 따라 그 값이 다르지만 Williams 등[28]에 의하여 보고된 다른 여러 나라에서의 결과를 비교해 보면 비교적 낮은 값을 보여주고 있다. 쌀의 경우, 인디아나 미국의 경우에는 중앙값이 150 μg/kg이상이지만 이집트의 경우는 6 μg/kg 정도로 매우 낮다. 가까운 일본이나 중국의 경우에는 각각 50 μg/kg(범위; 26-109 μg/kg)와 60 μg/kg(범위; 2-1370 μg/kg)로 우리 보다는 높은 값을 보여주며 본 연구실에서 다른 시료에 대하여 동위원소 희석법으로 연구한 값(140 μg/kg) 보다도 낮다. 이것은 본 연구가 연구방법의 개발에 중점을 둔 나머지 많은 시료를 분석하지 않은 것 때문으로 생각되며 이 후에는 정확한 값을 얻기 위하여서 보다 더 넓은 지역과 많은 수의 곡물 시료에 대하여 폭 넓은 조사가 필요한 것으로 보인다.

4. 결론 및 제언

이 연구에서는 ORC-ICP/MS에 수소화물 발생법을 사용하여 극미량으로 존재하는 Se을 높은 감도와 정확한 방법으로 정량분석 하고자 하였다. 이를 위하여 정확한 시료의 전처리 방법을 조사하였고, 그 결과 비커 산분해법이 마이크로 분해법보다 우수함을 알았다. 충돌기체를 연구하여 동중간섭을 배제하고 수소화물 생성 방법을 사용한 결과 검출한계는 10여 배 개선되었다.

다만, 충돌기체로 수소를 사용하는 경우에 시료에 Br이 존재하면 BrH에 의한 동중간섭이 발생하므로 이를 유의하여 분석하였다. 결과값은 다른 나라의 쌀에 비교하여 비교적 낮은 값으로 나타났으며 이 부분에 대하여는 더욱 많은 시료 수와 지역을 분석하여야 할 것으로 보인다. 앞으로 더욱 정확한 분석을 위하여서는 동위원소 희석법이 필요할 것으로 생각되며 이 경우에는 시료 전처리 과정에서 일어날 수 있는 휘발에 의한 시료의 보정이 가능하므로 더욱 정확하게 분석할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 일반연구(2010-0010880)의 도움으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. P. Rayman, *Lancet*, **356**, 233-241 (2000).
2. M. Navarro-Alarcón and M. López-Martínez, *Sci. Total Environ*., **249**, 347-371 (2000).

3. D. Wallschlager and J. London, *J. Anal. At. Spectrom,* **19**, 1119-1123 (2004).
4. S. H. Cho, *Kor. J. Lipidology,* **3**(1), 23-29 (1993).
5. Conor Reilly, 'Selenium in Food and Health', 2nd ed., Springer, 2006.
6. R. Dela-Flor, M. Fernandez-Sanchez, J. Lopez-Sastre and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom*, **19**, 616-620 (2004).
7. E. Ivanova, N. Varcheva, L. Havezov and N. Jordanov, *Fresenius, Z. Anal. Chem.,* **312**, 477-480 (1986).
8. U. Tinggi, *Toxicol. Lett.*, **137**, 103-109 (2003).
9. WHO Guide lines for drinking water quality, 10.01/14 WHO, Geneva, 2011 International program on Chemical Safety
10. O. A. Levander, *Annual review of nutrition*, **7**, 227-250 (1987).
11. A. R. Stewart, S. Luoma, C. Schlekat, M. Doblin and K. Hieb, *Environ., Sci. Technol.,* **38**, 4519-4536 (2004).
12. M. P. Longnecker, P. R. Taylor, O. A. Levander, M. Howe, C. Veillon, P. A. McAdam, K. Y. Patterson, J. M. Holden, M. J. Stampfer and J. S. Morris, *American Journal of Clinical Nutrition*, **53**, 1288-1294 (1991).
13. H. Kim, H. Yang and H. Kim, *Korean J Nutr.*, **44**, 112-118 (2011).
14. H. Lee, J. Lee, G. Hoang, S. Yoon, J. Um, Y. Lee, H. Moon, J. Jung and E. Kim, *KSBB Journal,* **24**, 463-468 (2009).
15. O. Lee, Y. Jung and J. Moon, *Korean J Nutr.,* **43**, 114-122 (2010).
16. Y. Ham, B. Kim, Y. Kwon, H. Paik and S. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **24(3),** 159-167 (2011).
17. H. Yoon, T. Seo, S. Jang and C. Jeon, 생물환경조절학회지, **18**(2), 124-131 (2009).
18. 셀레늄, 유해물질 총서, 식품의약품 안전청, 식품의약품안전청 위해예방정책과 편집, 2010.
18. William J. McShane, R. Steven Pappas and Dan Paschal, *J. Anal. At. Spectrom,* **22**, 630-636 (2007).
19. M. Barclay, A. MacPherson and J. Dixon, *J. Food Compost. Anal.*, **8**, 307-318 (1995).
20. M. Navarro-Alarcon and C. Cabrera-Vique, A review, *Sci. Total Environ.*, **400**, 115-141 (2008).
21. L. Papp, J. Lu, A. Holmgren and K. Khanna, *Aatioxid. Redox Signal.*, **9**, 775-806 (2007).
22. D. Hatfield, M. Berry and V. Gladyshev, *Selenium: its molecular biology and role in human health*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York Inc., New York, 2006.
23. Q. Chan, S. Afton and J. A. Caruso, *J. Anal. At. Spectrom*, **25**, 186-192 (2010).
24. J. Far, H. Preud'homme and R. Lobinski, *Anal. Chim. Acta*, **657**, 175-190 (2010).
25. K. Park and S. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **14**(6), 465-471 (2001).
26. D. Schaumlöffel, K. Bierla and R. Lobinski, *J. Anal. At. Spectrom.,* **22**, 318-321 (2007).
27. H. Cho and Y. Pak, *J. Kor. Chem. Soc.,* **55**, 472-477 (2011).
28. P. N. Williams, E. Lombi, G. Sun, K. Scheckel, Y. Zhu, X. Feng, J. Zhu, A. Carey, E. Adomako, Y. Lawgali, C. Deacon and A. Meharg, *Environ. Sci. Technol.,* **43**, 6024-6030 (2009).