

## 관절성 류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 분석

김정애 · 박상민 · 이원\* · 최범석†

경희대학교 기초과학연구소, 자연과학대학 화학과

\*경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과

(1994. 11. 21. 접수)

## Determination of Zinc in the Scalp Hair of the Rheumatoid Arthritis Patients

Jung Ae Kim, Sang Min Park, Won Lee\*, Beom Suk Choi†

Research Institute for Basic Sciences, Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, 449-701, Korea.

\*Research Institute for Basic Sciences, Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul, 130-701, Korea.

(Received Nov. 21, 1994)

### 1. 서론

머리카락 시료는 쉽게 구할 수 있으며, 물리·화학적으로 안정하여 장기간 보관이 가능하다. 1개월에 약 1.2cm 정도 자라기 때문에 길이에 따라 분석하면 장기간 동안 체내에 축적된 화학성분의 변화를 알 수 있는 장점이 있다.<sup>1</sup> 뿐만 아니라, 소변이나 혈액시료보다 원소의 함량이 높아 미량원소의 정량에 유리하다고 보고되어 있다. 이와 같은 이유 때문에 머리카락 중 각종 미량 금속원소를 분석하여 인체의 건강과 영양상태, 질병 및 환경오염을 진단하고자 하는 연구에 관심이 모아지고 있다.

최근 Delve 등은<sup>2</sup> 관절성 류머티스(Rheumatoid arthritis) 환자의 소변 중 아연의 함량이 정상인보다 높다고 발표하였다. 그러므로 관절성 류머티스 환자는 아연이 소변으로 많이 배출되기 때문에 머리카락 중에는 아연의 함량이 적을 것으로 예측된다.<sup>3-4</sup> 따라서 본 연구에서는 관절성 류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 함량을 분석하여 류머티스의 진단용으로 머리카락을 이용할 수 있는 가능성을 조사하였다.

머리카락의 분석에서는 시료의 채취 및 씻는 과정과 분석과정이 모두 중요한데, 특히 샴푸, 헤어트리트먼트, 염색약 등에 의해 원소의 함량이 크게 변한다고 보

고된 바 있어<sup>5</sup> 본 연구과정에서 외부의 오염을 줄이기 위해 머리카락의 씻는 방법에 대해 조사하고 실제 시료를 선택하여 관절성류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 양을 분석하였다. 그리고, 본 연구과정에서 머리카락 길이가 증가함에 따라 아연의 함량이 증가되는 것이 관찰되어, 머리카락 시료의 장점의 하나인 장기간 동안 체내에 축적된 화학성분의 함량 변화를 알 수 있는 사실은 고려되어야 함을 확인하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 기기 및 시약

본 연구에 사용한 유도결합 플라즈마 분광기는 Barid사(MA, USA)의 model 2070이며, 작동조건은 Table 1과 같다.

실험에 사용한 물은 1차 증류 후 이온교환수지와 활성탄을 반복 통과한 16 Mohm 이상의 물을 사용하였다. 아연의 표준용액은 Junsei Chemical Co. Ltd의 원자분광용 시약을 사용하였고, 그밖의 시약은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

#### 2.2. 시료의 채취

시료는 한양대학교 류머티스센터에서 제공받았으

Table 1. Specification and operational conditions for ICP-AES.

R. F. generater	2.5kW Max. 40.68MHZ
R. F. Power	800W
Carrier gas flow rate	0.64L/min
Coolant gas flow rate	8.50L/min
Auxilliary gas flow rate	1.0L/min
Nebulizer	concentric nubulizer
Plasma torch	3-concentric one piece quartz
Observation height	10mm above induction coil
Intergration time	20/100sec
Spectrometer	Czerny-Turner Type 750mm focal length 1800 grooves/mm
Dispersion	0.2nm/mm(second order)
PMT Voltage	1 kVolt
Wavelength	231.856nm

며, American Colledge of Reumatology(ACR) 진단 기준에 의거한 류머티스 관절염 환자 중 유병기간이 6개월 이상인 성인 여성의 머리카락만을 채취하였다. 시료는 머리부분(proxima)에서 끝부분(distal)까지 채취하여 머리부분 5cm와 끝부분으로 나누어 분석하였다. 시료는 류머티스 환자 19명, 그리고 류머티스 치료제인 Bucillamine을 3개월 이상 복용한 환자 20명을 대상을 하였다.

### 2.3. 시료의 전처리

시료를 0.5cm 정도의 길이로 자른 후 시료의 약 300mg당 약 15mL의 핵산을 가한 다음 약 20분간 씻었다. 핵산을 잘 걸러내고 75°C에서 건조시켰다. 1%의 Triton X-100 용액 10mL를 가하고 20분간 4회 반복적으로 씻은 후 다시 물로서 Triton X-100 용액이 완전히 제거될 때까지 씻고 15°C에서 건조시켰다.

시료 약 0.25g을 정확히 달아 질산 3mL를 가하고 하룻밤 방치한 후 과염소산 3mL를 가하고 시료가 무색의 용액이 되도록 가열하여 녹였다. 만일 charring 현상이 생겨 시료가 검게 되는 경우에는 소량의 질산을 추가로 가하고 가열하였다. 시료가 1~1.5mL 정도 되도록 가열, 농축시키고 냉각시킨 후 25mL의 부피 플라스크에 넣고 물로 눈금까지 묽혔다.

시료의 씻는 과정에서의 정밀도를 조사하기 위하여 머리카락 pool을 만들었는데, 이때는 1명의 여자로부터 약 10g을 취하고 0.5cm 정도로 자르고 균일하게 섞은 후 위와 같은 방법으로 전처리하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시료의 씻는 과정

지금까지 머리카락의 씻는 방법을 조사하여 보면<sup>6-8</sup>, 1) 아세톤, 물, 물, 물, 아세톤의 순서에 따라 연속적으로 씻는 방법, 2) sodium dodecyl sulfate(또는 sodium lauryl sulfate) 용액과 물로 씻는 방법, 3) Hexane, Triton X-100 용액, 물로 씻는 방법, 4) 에테르, 물, 아세톤으로 연속적으로 씻는 방법, 5) EDTA로 씻는 방법이 이용되었다.

현재 국제원자력에너지협회(IAEA)에서는 아세톤을 이용한 세정방법을 추천하고 있으나<sup>6</sup>, Salmela 등의 보고에 의하면 Triton X-100을 사용하였을 때 씻는 효과가 가장 높다고 보고하였다.<sup>7</sup> 본 연구에서는 아세톤과 Triton X-100을 사용하여 세정 횟수에 따른 아연의 변화를 조사하였다.

Fig. 1에서 씻는 결과를 보면 아세톤을 사용할 때는 아연의 함량은 씻는 과정의 횟수를 증가시킬 때 함량이 계속 감소하였다. 반면에 핵산으로 1회 씻은 다음 1%의 Triton X-100 용액으로 씻을 경우는 3회 이상 씻은 이후부터 아연의 함량이 크게 감소되지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 핵산으로 1회 씻은 후 Triton X-100으로 4회 씻음으로써 외부적 오염을 최소화하였다.

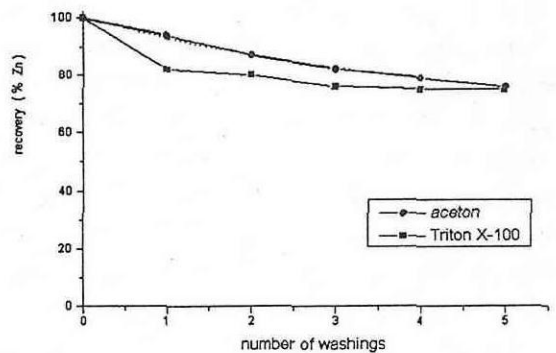


Fig. 1. Washing efficiencies of scalp hair with acetone and X-100.

본 실험에서는 시료의 씻는 과정을 거친 후 분석결과 재현성을 보기 위하여 머리카락 pool을 만들어 6회 반복 분석하였다. 분석결과를 보면 557, 576, 577, 586, 596, 654ppm으로 평균값과 표준편차는  $591 \pm 34$  ppm으로서 약 5.8%의 상대표준편차를 나타내고 있다. 같은 시료를 분석시 기기의 정밀도가 0.5~2.5로 측정되었는데, 이에 비하여 상대표준편차가 큰 이유는 시료의 씻는 과정보다는 머리카락 pool의 불균일성이 크기 때문이라고 판단된다.

### 3.2. 분석결과와 고찰

관절성 류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 함량을 분석한 결과는 Table 2와 같다. 그 결과를 보면 머리카락의 길이에 따라 아연의 함량이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 머리부분 5cm의 평균값과 표준편차가  $184 \pm 82$  ppm인데 비하여 끝부분은  $339 \pm 440$  ppm으로서 평균 함량이 85% 정도 높았다. 이와 같은 머리카락 중 원소의 함량이 증가하는 것은 Cu, Pb, As, Fe 등에서 관찰된 바 있었는데<sup>9, 10</sup>, 본 실험에서도 증가된 것으로 보아 머리카락 사료의 분석에서는 머리 부분에서의 시료를 채취해야 됨을 알 수 있었다. 또한 머리카락 시료의 표준편차도 끝부분으로 갈수록 커지는 것으로 보아 Zn의 함량도 시간에 따른 외부적 흡착(time-dependent exogeneous deposition)<sup>9</sup>에 영향을 받는다고 예측할 수 있다.

Table 2. Analytical results for zinc in the scalp hair of the rheumatoid arthritis.

No.	Concentration (ppm)	
	proximal	distal
1	228.9	342.7
2	180.6	152.4
3	137.9	168.8
4	408.4	2169.2
5	133.2	140.3
6	194.0	297.2
7	106.9	132.5
8	181.5	219.2

9	104.0	203.4	
10	141.0	186.4	
11	167.3	224.2	
12	158.0	252.2	
13	177.8	232.7	
14	141.6	162.3	
15	76.7	441.3	
16	197.5	354.2	
17	185.2	413.1	
18	390.3	155.4	
19	192.9	200.1	
Ave.	DS1	$184.4 \pm 82.2$	$339.3 \pm 440.4$
	DS2	$159.1 \pm 38.2$	$237.7 \pm 91.7$

DS1 : treated all data.

DS2 : excluded sample no. 4 and proximal of mo. 18.

또한 Table 3에 관절성 류머티스 환자에게 3개월 이상 Bucillamine 복용한 환자의 머리카락을 분석해 본 결과를 수록하였는데, 이 경우도 머리카락 끝부분에서 아연의 함량이 높고 표준편차도 크게 측정되었다. 본 실험에서는 약의 투여 후 관절성 류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 함량이 머리부분에서 증가될 것을 기대하였는데, 머리 끝부분이 아연의 함량이 길이에 따라 증가되기 때문에 기대한 결과를 얻을 수 없었다. 따라서 본 실험에서는 두 시료군의 머리부분 결과만을 이용하여 Bucillamine 복용 전후의 아연의 함량을 비교하였다.

두 결과를 비교하면 아연의 함량이 투여 전은  $184 \pm 82$  ppm이고, 투여 후에는  $209 \pm 63$  ppm으로서, student's t값이 1.04로서 50~80%의 신뢰수준으로 두 군의 값이 서로 다르다고 할 수 있다. 그러나 Table 2와 Table 3의 분석결과를 보면 일부 함량의 경우 평균값보다 상당한 차이가 있어 평균값에 영향을 주는 분석결과를 얻었다. 따라서 분석결과가 평균값에서 2배의 표준편차를 벗어나는 시료를 제외하고 평균값과 표준편차를 표내의 Data Set 2에 실고 t값을 구하였다. 이 경우는 약 투여 전  $159 \pm 38$  ppm, 투여 후에는  $203 \pm 56$  ppm이며,

Table 3. Analytical results for zinc in the scalp hair of the reumatoid arthritis patients who took the Bucillamine for 3months.

No.	Concentration (ppm)		
	proximal	distal	
1	195.9	253.5	
2	229.2	236.2	
3	339.3	741.5	
4	173.0	184.8	
5	149.4	160.7	
6	127.6	224.3	
7	333.4	442.3	
8	151.5	204.6	
9	160.7	139.3	
10	195.6	407.5	
11	186.3	268.6	
12	165.4	110.7	
13	199.1	290.6	
14	184.0	162.7	
15	249.0	318.6	
16	300.3	439.3	
17	193.0	153.4	
18	133.2	188.6	
19	217.8	251.9	
20	302.9	478.4	
Ave.	DS1	209.3±62.6	282.9±149.0
	DS2	202.5±56.4	258.7±108.2

DS1 : treated all data.  
 DS2 : excluded sample no. 3.

t값이 2.59로서 99%의 신뢰수준으로 Bucillamine 복용 후 아연의 함량이 증가한다고 할 수 있다.

일반적으로 t값이 90% 신뢰수준이면 두 모집단이

서로 다르다고 판단되지만 본 결과는 50~80%의 신뢰수준이고 두 배의 표준편차를 벗어나는 시료를 제외한 경우만 99%의 신뢰수준으로 다르기 때문에 약 투여 후 아연의 함량이 증가했다고 판단하기 어려웠다. 머리카락 중 아연의 함량은 개인의 평균값에 비해 편차가 크기 때문에 더 많은 시료를 분석하여 그 결과를 비교 검토할 필요가 있다.

4. 결론

머리카락 시료의 세척방법에 대하여 조사하고 분석하여 류머티스의 진단용으로 머리카락을 이용할 수 있는 가능성을 검토하였다. 관절성 류머티스 환자의 머리카락 중 아연의 함량을 분석하여 상호관련성을 조사하였는데, 머리카락 시료는 평균값에 비해 개인의 편차가 큰 단점이 있어 두 시료군에서 아연의 함량이 다르다고 판정하기는 어려웠다.

머리카락 시료의 장점 중의 하나는 기간에 따른 금속원소의 함량을 볼 수 있는 것인데, 머리카락 중 원소의 함량이 시간에 따라 증가하기 때문에 이 장점은 고려되어야 하며, 또한 머리카락 시료는 머리부분의 시료만 채취되어야 함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-94-3439)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사드린다.

5. 참고문헌

- 1 G. Gisela and H. Bernd, Trace Elements in Environmental History, Springer-Verlag, N. Y. (1988), pp. 113.
- 2 H. T. Delves, *Prog. Anal. Atomic Spectrosc.*, **4**, 1 (1981).
- 3 L. Kopito, A. M. Briley and H. Shwachman, *Amer. Med. Assoc.*, **209**, 243(1969).
- 4 J. C. Hansen, H. C. Wulf, N. Kromann and K. Aloge, *Sci. Total Environ.*, **36**, 233(1983).
- 5 D. Clanet, S. M. Deantonio and S. A. Katz, *Clin. Chem.*, **28**, 2450(1982).
- 6 A. Chatt, M. Sajjad, K. N. De Silva and C. A. Second, Health Related Monitoring of Trace

- Elements Pollutants Using Nuclear Technique, IAEA-RECDOC-330, IAEA, Vienna(1985), pp. 33.
7. S. Salmela, E. Vuori and J. O. Kipio, *Anal. Chim. Acta.*, **125**, 131(1981).
8. S. A. Katz, A. Chatt, Hair Analysis, Applications in the Biomedical and Environmental Sciences, VCH Publishes, N. Y(1988), pp. 79.
9. L. E. Kopito and H. Shwachman, *J. Invest. Dermatol.*, **64**, 342(1975).
10. V. Valkovic, D. Rendic and G. C. Phillips, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1150(1975).

---

**Abstract :** The concentration of zinc of the Rheumatoid Arthritis patients has been determined by ICP-AES, and the analytical results are discussed. It is observed that the zinc concentration is largely affected by the length of scalp hair. The concentrations of zinc in the distal end are much higher than that of the proximal end.

**Key words :** Determination of Zinc, Scalp hair, Rheumatoid Arthritis, ICP-AES

---