

AAS法에 의한 乳兒用 粉乳中  
微量 金屬의 同時定量에 關한 研究

박 경 렬

Simultaneous Determination of Trace  
Metals in Infant Formula by AAS Method

Kyung - Lyeoull Park

*Dept. of Environmental Engineering  
Jung Kyung Technical Junior College*

**Abstract**

In order to analyze trace metals by Atomic absorption spectrophotometer in infant formula milk powder, Wet digestion method using nitric acid, perchloric acid mainly and D.D.T.C.-M. I.B.K. extraction method were done.

The r-value of calibration curve were more than 0.999 in Cu, Mn, Zn.

Recovery test showed high recovery rate of 97-104%.

The results were as follows:

Averages of total samples were Cu  $1.92 \pm 1.24$  ppm, Mn  $1.18 \pm 1.01$  ppm, Zn  $22.43 \pm 8.88$ ppm.

Averages of Common Infant formula were Cu  $1.96 \pm 1.26$  ppm, Mn  $1.0 \pm 0.57$  ppm,  
Zn  $21.52 \pm 9.72$  ppm.

Averages of follow-up infant formula were Cu  $1.89 \pm 1.26$  ppm, Mn  $1.36 \pm 1.31$ ppm,  
Zn  $23.34 \pm 8.7$  ppm.

## 1. 緒 論

여러가지 事情으로 母乳를 줄 수 없는 乳兒에게는 主로 母乳와 成分組成을 비슷하게, 우유를 主原料로 生産한 育兒用 調製粉乳(Infant formula)를 주게 된다.<sup>1,2)</sup> 한편 微量成分과 成分의 구조적인 연구등이 行해됨에 따라서 인공영양도 모유영양과 같이 모든 면에서 差가 없도록 조제분유제조시 미량성분의 조절과 보완 및 개선해야 할 점이 있다는 것을 여러 학자들이 주장하고 있다.<sup>3)</sup>

우리나라에서 原乳를 加工處理하여 生産하는 粉乳는 1972年 5,157톤에서 12年이 지난 1984年에는 37,512톤으로 生産되어 年평균 18%가 증가되었으며 그 중 乳兒用 調製粉乳는 1972年 4,277톤에서 1984年 17,685톤으로 年평균 12.6%의 증가율을 보이는 嬰乳兒들의 아주 중요한 영양공급원이다.<sup>4)</sup>

한편 食品中 微量金屬을 測定하는데는 여러가지 方法이 있으나 그 중 濕式分解는 장치가 간단하다는 것과 金屬의 揮散이 적다는 면에서 널리 利用되고 있으며 D.D.T.C-M.I.B.K 抽出은 Cd, Pb를 포함하여 여러가지 微量金屬을 同時에 抽出할 수 있어서 많이 이용되고 있는 方法이다.<sup>5,6)</sup>

그래서 여러가지 前處理方法中 질산·과염소산에 의한 습식분해와 D.D.T.C-M.I.B.K. 抽出法을 이용하여 乳兒用 粉乳가 嬰乳兒들에 있어 必須 營養供給源임을 고려하여 嬰乳兒의 건강 및 國民保健의 기초자료로 제공하고자 乳兒用粉乳中の 必須微量金屬群에 대해서 구리와 망간과 아연의 含量을 연구조사하여 報告하는 바이다.

## 2. 材料 및 方法

### 1. 試 料

1987年 10月과 11月에 걸쳐 市販中인 3個社의 여섯제품을 제품별 10件씩 入手하였으며 이들을 一般乳兒用粉乳와 成長期用粉乳로 나누어 實驗에 임하였다.

### 2. 裝置 및 測定條件

原子吸光光度計(Atomic absorption spectro photometer)는 Perkin Elmer 2380을 利用하였으며, 光源도 perkin Elmer 製의 HLA-4S 型 中空陰極램프를, 플레임은 空氣-아세틸렌을 이용하였다. 測定波長 및 Lamp Current 등 機器의 測定條件은 Table 1에 나타내었으며 空氣流量은 14<sup>2</sup>/min, 아세틸렌의 流量은 2<sup>2</sup>/min으로 측정하였다.

熱加熱分解器는 六連式 電氣式 Kjeldahl 分解裝置를 이용하였으며, 揮散用 Sand bath도 電氣式으로 1次揮散時는 80℃, 2次揮散時는 150℃로 맞추어 이용하였고, 濕式分解用 flask는 pyrex로 된 300ml用 kjeldahl flask를 이용하였다.

Table 1. Analytical Conditions of Atomic Absorption Spectrophotometer

Metal	Wave length (nm)	Lamp current (mA)	Slit setting (nm)
Cu	324.8	6	0.7
Zn	213.9	4	0.7
Mn	279.5	10	0.2

3. 試藥 및 金屬標準液

- 질산, 과염소산, 황산, 암모니아수 : 有害金屬測定用 (和光 . 製)
  - D.D.T.C.(Sodium Diethyldithiocarbamate), 구연산이암모늄, 황산암모늄 M, I.B.K. (Methyl Iso Butyl Keton): 原子吸光分析用 (和光)
  - 증류수 : 純水製造裝置 (GS20N, Toyokagaku) 를 이용해서 만든 脫이온 증류수
  - Cu, Mn, Zn 의 金屬標準用液 : 1000 ppm 溶液 (和光) 을 希釋해서 이용.
- 利用한 표준용액에 대해서는 Table 2 에 나타내었다.

Table 2. Standard Solutions of Metals

Metal	Compound	Solvent	Concentration
Cu	CuCl <sub>2</sub>	1N-HCl	1ml=1mgCu
Zn	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1N-HNO <sub>3</sub>	1ml=1mgZn
Mn	MnCl <sub>2</sub>	1N-HCl	1ml=1mgMn

4. 試驗溶液의 조제법<sup>7,8)</sup>

시료 7g 을 300 ml Kjeldahl flask 에 취한 후 100 ml 의 溫水로 녹여 질산 40ml 와 과염소산 5ml, 황산 2ml 를 넣어 하룻밤 방치한 뒤 열가열분해장치로 유기물을 분해하였으며, flask 內 잔액에 증류수를 넣어 50ml 로 맞춘다음, 구연산이암모늄용액 (25W/v%) 10ml 와 브롬티몰블루우 예칠알콜용액 (0.1 W/v%) 을 두방울 넣고 液의 색이 황색에서 연한 청색으로 變할 때까지 암모니아수(1+1) 를 한방울씩 떨어뜨린 다음, 황산암모늄용액 (40W/v%) 을 10ml 넣고, 분액깔대기로 옮겨, D.D.T.C.(10W/v%) 10ml 를 넣어 흔들어 섞고, 數分間 定置하였다. 그리고 M.I.B.K.

20ml 를 넣어 10分間 진탕하여 다시 定置한 뒤 M.I.B.K.층을 100ml 비이커에 취하여 Sand bath 上에서 揮散시키고 질산 3ml, 과염소산 2ml 를 加하여 비이커내 건조물을 다시 용해시킨 후 재차 揮散시켜 0.5 N HCl 로 녹인다음, 원자흡광 광도계로 測定하였다. 이상의 실험과정을 Fig.1 에 요약하였다.

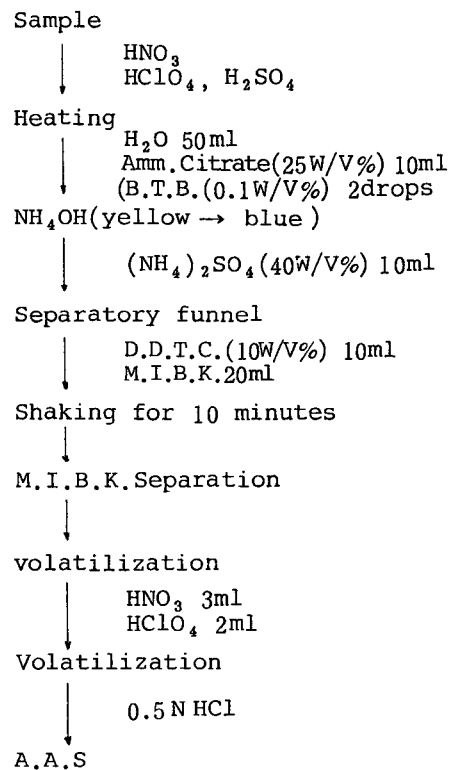


Fig.1. Determination Method of Trace Metals in Infant Formula

5. 定量方法

시험용액을 원자흡광광도계로 吸入분무시켜 Cu, Mn, Zn 의 順으로 吸光度를 구하고 同時에 金屬標準 溶液의 吸光度로 부터 檢量線을 作成하여 농도를 구하였다. 本 實驗에서 구한 金屬標準液의 檢量線은 Fig.2 와 같다.

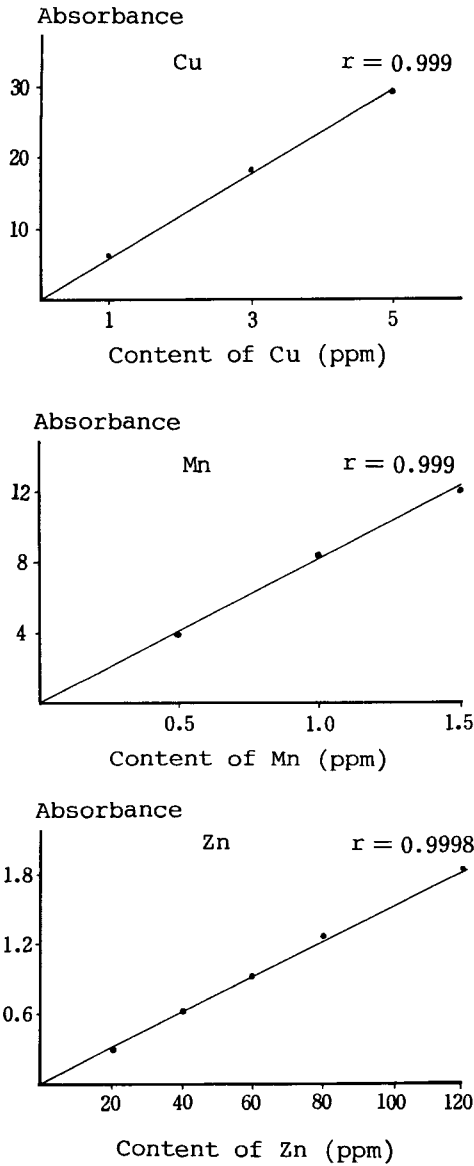


Fig.2. Calibration Curve for Trace Metals.

### 3. 結果 및 考察

앞의 方式으로 실험을 하여 각금속 표준용액의 回收率에 對한 실험을 별도로 행하여 Table 3에 回收율에 대한 결과를 나타내었

으며, Table 4에는 本실험에 이용한 유아용 분유류에 대한 금속함유량을 나타내었다.

Table 3. Recovery Rate of Metal Standard Solution Added to Milk Powder. (ppm)

Metal solution	Content of Added Metal	Content of Found Metal	Recovery rate (%)
CuCl <sub>2</sub>	0	1.90	
	1.0	2.87	97
	3.0	5.0	103
	5.0	7.1	104
MnCl <sub>2</sub>	0	1.1	
	0.5	1.60	100
	1.0	2.11	101
	1.5	2.65	103
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	22.4	
	20	43.0	103
	40	62.5	100
	60	82.6	100
	80	104.1	102

자료 數 9을 이용하여 金屬標準液을 인위적으로 첨가하여 실험과정을 거친다음 그 금속을 측정하여 回收율을 살핀결과, Cu는 97-104%, Mn은 100-103%, Zn도 100-103%의 극히 양호한 回收율을 보여 本實驗에 이용한 濕式分解, D.D.T.C.-M.I.B.K. 抽出이 粉乳類의 미량금속분석에는 극히 우수한 方法이라고 볼 수 있겠으며 本 실험결과에 대한 고찰을 금속별로 구분하여 서술하였다.

#### 1. Cu

正常的인 상태하에서는 사람을 비롯한 각종 동물은 충분한 量의 Cu를 肝에 축적한 채로 태어나기 때문에 포유기간 동안에는 Cu 결핍증에 걸리지 않지만 그후 식이내 Cu含量

Table 4. Trace Metal Concentrations and Ranges in Infant Formula Milk Powder (IFMP)

		Cu	Mn	Zn
Total Samples	Ave. $\pm$ S.D.	1.92 $\pm$ 1.24	1.18 $\pm$ 1.01	22.43 $\pm$ 8.88
	Range	0.1 - 3.7	0.47 - 3.79	8.57 - 33.33
Common IFMP	Ave. $\pm$ S.D.	1.96 $\pm$ 1.26	1.0 $\pm$ 0.57	21.52 $\pm$ 9.72
	Range	0.25 - 3.1	0.47 - 1.94	8.57 - 30.48
Follow-up* IFMP	Ave. $\pm$ S.D.	1.89 $\pm$ 1.26	1.36 $\pm$ 1.31	23.34 $\pm$ 8.7
	Range	0.1 - 3.7	0.47 - 3.79	11.43 - 33.33

\* Milk powder for babies of more than 3 months old

이 부족할 때 결핍증이 걸리기 쉽다고 알려져 있다.<sup>9)</sup>

一般成人의 Cu의 1日 섭취량은 2-4 mg이며, 體內 총 Cu량은 成人이 70-100mg이고, 新生兒에서는 그 농도가 높다고 하는데 食品中 Cu 함량이 높은 것은 仔牛肝이 최고로 높고, 牛乳 및 乳製品에 있어서는 그 함량이 낮다고 한다.<sup>10)</sup>

본 조사치에서는 시료全體의 Cu 평균이 1.92  $\pm$  1.24 ppm, 범위 0.1-3.7 ppm이며, 一般乳兒用 粉乳는 1.96  $\pm$  1.26 ppm, 범위 0.25-3.1 ppm, 成長期用粉乳는 1.89  $\pm$  1.26 ppm, 범위 0.1-3.7 ppm이었다.

一般乳兒用粉乳 3種類中 한제품이 0.28 ppm으로 2.59 ppm, 3.0 ppm으로 나타난 타 제품보다 그 함량이 월등히 낮아 전체평균을 낮추는 요인이 되었으며, 成長期用粉乳도 0.28 ppm, 2.33 ppm, 3.06 ppm으로 나타나 제품간의 차가 커서, 성장기용분유라고 해서 선전대로 Cu를 더 첨가하였다고 볼 수가 없으며 Cu 첨가에 대해 올바른 인식이 제조업자에게 있어야 한다고 생각한다.

그리고 분유조성에 대한 권장치<sup>2)</sup>로는 분

유 100 Kcal당 FAO/WHO\*는 60  $\mu$ g 이상 AAP\*\*도 60  $\mu$ g 이상, ESPGA\*\*\*의 권장치는 30  $\mu$ g 이상이며, 국내선 분유류를 환산했을 때 이에 해당한다고 볼 수는 있다.

日本 森永회사에서는 自社の BF-T에 대해 Cu를 0.32 ppm, 雪印의 La는 0.312 ppm으로 밝히고 있으며<sup>11)</sup>, 見城등<sup>12)</sup>은 日本의 全脂粉乳에서 0.8 ppm, 脫脂粉乳에서 0.8 ppm 乳兒用조제분유에서 0.7 ppm이라 보고하였으며 國內의 金<sup>13)</sup>등도 국내시판 一般粉乳類(유아용분유는 제외)에서 전지분유 0.25 ppm, 탈지분유 0.41 ppm, 수입한 milk protein, fat, corn, syrup 등 배합하여 싸게 시판하고 있는 조제분유(modified milk powder)에 대하여 0.35 ppm이라 밝힌 바에 있다.

註 \* Joint FAO/WHO Food standards Programme Codex Alimentarius Commission CAC/RS 72/74, 1976.

\*\* American Academy of Pediatrics, Committee on Nutrition: Pediatrics, 57, 278(1976)

\*\*\* ESPGAN Committee on Nutrition :Acta Paediatrica Scandinavica, Supplement 262. 1 (1977)

Cu의 1일 섭취량에 대해서 독일의 Renner는 생후 1년 이내의 아기는 체중의 증가에 따라 0.3-1.0 mg, 성인에게는 2 mg을 1일 권장치로 기술하고 있다.<sup>14)</sup>

## 2. Mn

Mn은 뼈의 형성·번식 및 신경계의 정상적인 기능을 위해서 매우 중요하며 生體內에서 기능상 중요한 여러가지 효소의 活性劑로서 이용되며 Mn의 주된 결핍증상은 성장부진, 골격형성의 이상, 번식장애, 실조증, 지방 및 탄수화물의 대사억제들이 기관과 정도에 따라 달라 나타난다.<sup>9,10)</sup>

70 kg의 정상인의 體內 Mn 함량은 12-20 mg이며 Cu의 1/5, Zn의 1/100이라고 한다. 정상인의 조직 중 Mn의 농도는 骨 3.5 ppm, 授乳中乳線 2.2 ppm, 肝 2.1 ppm 등이며 肺癌部가 正常組織보다 훨씬 낮은 Mn 함유량을 나타낸다고 한다.<sup>9,10)</sup>

本 실험치의 경우 유아용분유 전체의 평균치가  $1.18 \pm 1.01$  ppm, 범위 0.47-3.79 ppm이며 一般乳兒用粉乳는 평균  $1.0 \pm 0.57$  ppm, 범위 0.47-1.94 ppm이며, 성장기용 분유는 평균이  $1.36 \pm 1.31$  ppm 범위가 0.47-3.79ppm으로 나타났다.

일반 유아용 분유 3제품이 각각 0.54ppm, 1.72 ppm, 0.73ppm으로 그 차가 심했으며 成長期用粉乳도 0.47 ppm, 2.95 ppm, 0.66ppm으로 그 차가 심했다.

그리고 분유조성에 對한 권장치<sup>2)</sup>로 분유 100 Kcal 당 FAO/WHO는  $5 \mu g$  이상, AAP는  $5 \mu g$  이상으로 잡고 있는데 국내산 粉乳類는 이 권장치를 훨씬 넘고 있다.

金등<sup>13)</sup> 國內產 一般粉乳 (유아용분유 제외)

에서 전지분유 0.55 ppm, 탈지분유 0.69 ppm, 조제분유가 0.24 ppm이라 보고한 바 있으며 見城등<sup>12)</sup> 등은 전지분유에서 0.3 ppm, 탈지분유 0.2 ppm, 유아용분유 0.2 ppm으로 보고한 바가 있다. Menger<sup>15)</sup>는 분유내 Mn을 0.075-0.4 ppm으로 보고한 바가 있다. WHO<sup>9,16)</sup>에서는 Mn의 1일섭취권장량을 평균 10 mg으로 정하고 있다.

## 3. Zn

動物體內 全般에 걸쳐 分布되어 있으며, 정상적인 성장활동, 시각작용등에 필수적인 광물질이고 체조직 및 상처의 재생이나 다른 치료에 도움이 되는 것으로 알려진 Zn은 人體內에서 Fe 다음으로 많은 금속이며, 正常의 피부와 골격 및 毛髮의 유지에도 필수적인데, 소화와 호흡에 관여하는 여러다른 효소계의 구성성분이기도 하다. 그래서 食品에의 Zn첨가가 요망되어 왔으며 첨가에 의해 유아의 성장이 6개월정도 빨라졌다.<sup>9,10)</sup>

本 實驗의 結果 유아용 분유 전체의 Zn 평균은  $22.43 \pm 8.88$  ppm이었으며, 그 범위는 8.57-33.33 ppm이었다. 그리고 일반유아용분유의 경우  $21.52 \pm 9.72$  ppm, 범위는 8.57-30.48 ppm이었으며 성장기용분유는  $23.34 \pm 8.7$  ppm에 범위가 11.4-33.33 ppm이었다. 일반유아용분유 3 제품중 한제품이 8.95ppm으로 각각 28.95ppm, 26.67 ppm으로 나타난 두제품보다 월등히 낮은치를 보여 전체평균을 낮추는 요인이 되었으며 성장기용 분유도 한제품이 12.01 ppm으로, 28.19 ppm 29.81 ppm으로 나타난 他 제품보다 매우 낮은치를 보였다. 그리고 유아용조제분유 조성에 대한 권장치<sup>2)</sup>로 100 Kcal 당 FAO/WHO(1976)에

서는 0.5mg 이상, AAP(1976) 0.5mg 이상, ESPGAN(1977)은 0.3mg 이상으로 권장치를 정하고 있는데 국내산 분유류를 10 Kcal로 환산했을 경우 이 권장치를 넘고 있다.

그의 見城등<sup>12)</sup>은 전지분유 8.5ppm 탈지분유 9.0 ppm, 유아용분유 8.5ppm으로 金 등<sup>13,17)</sup>은 국내산 분유류(유아용분유류 제외)에서 全脂粉乳(whole milk powder) 28.96 ppm 脫脂粉乳(skim milk powder)는 38.38 ppm, 조제분유(modified milk powder)에 대해서는 7.75ppm으로 보고한 바가 있으며 또한 市乳에서 2.92mg/ℓ로 보고한 바가 있다.

Zn의 1日 섭취권장량에 대하여 독일의 Renner<sup>14)</sup>는 생후 1년 이내의 아기의 경우 3-6mg/day라 하였고, 成人의 경우 12mg/day라 하였으며, 미국의 Food and Nutrition Board는 1일 3-15mg을 섭취권장량으로 제시하고 있다.

#### 4. 總括 및 結論

各種 試料中 微量金屬을 分析하는데는 여러 方法이 있는데, 금속別로 따로 전처리하지 않고 미량의 시료로 數種의 金屬을 同時에 分析하는 方法을 利用하여 新生兒 및 嬰乳兒에 있어 아주 중요한 營養供給源인 유아용 분유를 2群으로 나누어 數種의 微量金屬을 分析하였는바, 그 일부인 必須金屬群에 대해 보고하는 바이다.

1. 시료 數그램을 질산과 과염소산으로 전처리하여 D.D.T.C.와 M.I.B.K.로 抽出하여 揮散시킨뒤, 0.5N HCl로 용해시켜 AAS로 측정하였다.

2. Cu, Mn, Zn의 Standard Solution의 檢量線의 r 값은 모두 0.999이 이상이었으며 回收率시험에서도 97-104%의 극히 양호한 회수율을 나타내었다.
3. 시료 전체의 평균치는 Cu  $1.92 \pm 1.24$  ppm Mn  $1.18 \pm 1.01$  ppm, Zn  $22.43 \pm 8.88$  ppm이었다.
4. 이를 두 群으로 나누어 生後초기에 먹이는 一般乳兒用 調製粉乳는 Cu  $1.96 \pm 1.26$  ppm, Mn  $1.0 \pm 0.57$  ppm Zn  $21.52 \pm 9.72$  ppm이었다.
5. 生後 3個月부터 먹이며 미량금속을 더 첨가했다는 成長期用粉乳는 Cu  $1.89 \pm 1.26$  ppm, Mn  $1.36 \pm 1.31$  ppm, Zn  $23.34 \pm 8.7$  ppm이었다.
6. 各 제품간의 含量차가 매우 컸으며 Cu의 경우 성장기용분유라고 해서 Cu를 더 첨가했다고 볼 수 없었다.

#### 5. 참고 문헌

1. 山本高治郎: 母乳, 岩波新書(1983)
2. 유제현: 국산조제분유의 개발방향, Korean Dairy Technol. 5(1), 47-53 (1987)
3. 守田哲朗: 母乳營養, 人工營養 - 最近의 動向, 臨床營養, 71(1), (1987)
4. 서울우유협동조합: 원유계획생산 및 유통 개선방안에 관한 연구(1985)
5. 齊藤勳外 4人: 食品中 重金屬의 簡易分析 法の 檢討 - 濕式分解, ヨウ化物 MIBK 抽出의 應用, 日食衛誌, Vol. 24, No. 3, p. 296-300(1983)
6. 三島昌夫 編著: 環境中の 微量金屬의 測定

- 試料の前処理法 -, 東京化學同人刊 (1985)
7. 日本藥學會編: 衛生試驗法 注解, 金原出版社, p.141-151 (1983)
8. 환경청: 환경오염 공정시험법
9. 河種圭: 비타민·鑛物質營養學 (1985)
10. 和田攻: 金屬とヒト, 朝倉書店 (1985)
11. 姜國熙外: 新製乳加工學 (1981)
12. 見城尚義: 粉乳中の微量金屬のいっせい定量法について, 食衛誌, 15(6), (1974)
13. 金大善外: 粉乳의 微量營養成分에 관한 研究, 韓國環境衛生學會誌, 13(1), (1987)
14. Edmund Renner: Milk and Dairy Products in Human Nutrition, 190-233 (1983)
15. Menger 外: The Manganese Content of Milk, Netherlands Milk Dairy J., pp.21, 67
16. 吳秀景 外: 畜産物中の 重金屬含量에 관한 研究, 韓國獸醫公衆保健學會誌, 8 (1) 15-31, (1984)
17. 金大善: 市乳中の Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Cd 含量에 관한 研究 韓國環境衛生學會誌, 第12卷 第1號, 69-78 (1986)
18. Howard R. Roberts: Food Safety (1982)