

## 요오드 전극을 이용한 방법과 중성지방산화 분석에 의한 모유 및 우유내 요오드 함량 분석 방법 비교\*

문수재 · 김정연 · 정영주\*\* · 정용삼\*\*

연세대학교 생활과학대학 식품영양학과, 한국원자력연구소\*\*

### The Determination of Iodine in Human Milk and Cow Milk by Iodide Specific Ion Electrode and Neutron Activation Analysis

Moon, Soo Jae · Kim, Jung Yeon · Chung, Young Ju\*\* · Chung, Yong Sam\*\*

Department of Food and Nutrition, Yonsei University, Seoul, Korea  
Korea Atomic Energy Research Institute,\*\* Taejeon, Korea

#### ABSTRACT

This study was conducted to compare and evaluate the iodide specific ion electrode method (ISE) and neutron activation analysis method(NAA) for determining iodine in human milk and cow milk. The neutron irradiation and counting operations were carried out at the TRIGA Mark-III reactor facility of the Korea Atomic Energy Research Institute. The mean concentrations of iodine in human milk samples by the ISE and the NAA were 1450 $\mu$ g/L and 1350 $\mu$ g/L, respectively. The levels were not significantly different. In cow milk samples, the mean concentrations of iodine by the ISE and the NAA were 250 $\mu$ g/L and 200 $\mu$ g/L, respectively. Here, the ISE reading was significantly higher than the NAA reading. The correlations of the two methods were 0.92( $p < 0.001$ ) for human milk samples and 0.65 for cow milk samples. The coefficient of variation was 8.3% in the ISE and 4.9% in the NAA. Therefore, the iodide specific ion electrode method is a simple and fast method, but probably not in processed milk since free sulfhydryl groups in milk are also detected by the iodide electrode. However, these data also indicate that the ISE method may be applicable to human milk and pasteurized milk if the conventional pasteurization time-temperature relationship of standards is not exceeded. On the other hand, the NAA method, which is independent of chemical forms and matrix, can be used for determining iodine in all kinds of milk and foods. (*Korean J Nutrition* 31(2) : 213~219, 1998)

KEY WORDS : iodine · iodide specific ion electrode(ISE) · neutron activation analysis(NAA) · human milk · cow milk.

#### 서 론

요오드는 갑상선호르몬의 필수 구성 성분으로 결핍

채택일 : 1997년 12월 1일

\*This work was supported by GRANT No. KOSEF 971-0603-017-1 from the Korea Science and Engineering Foundation.

뿐만 아니라 과다 섭취도 갑상선 질환을 초래하는 것으로 알려져 있다<sup>1-6)</sup>. 그러므로 요오드 섭취 수준을 파악하고 적절한 권장량을 설정하는 것이 필요한데 이를 위해서는 식품내 요오드 함량 분석이 우선되어야 한다. 식품내 요오드 함량 측정은 식품내 일반적으로 존재하는 요오드의 화학적 형태와 분석 방법들이 측정하는 요오드 형태를 먼저 고려하여야 한다. 일반적으로 요오드

는 iodide, 무기 요오드, 단백질과 결합된 요오드 형태로 존재한다<sup>7)</sup>.

식품내 요오드 함량을 측정하는 방법으로는 비색법(colorimetry), 요오드 전극을 이용한 방법(iodide specific ion electrode, ISE), 중성자방사화 분석(neutron activation analysis, NAA), 기체 크로마토그래피법(gas chromatography, GC), X선 형광법(X-ray fluorescence, XRF), 고주파 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 등이 있다<sup>8-44)</sup>. 그러나 시료의 연소, 분리 과정에서 손실 및 오염과 대부분 식품내 요오드 함량이 미량이기 때문에 식품내 요오드 함량을 정확히 분석하는 것은 매우 어렵다<sup>7,45)</sup>. 또한 이러한 분석 방법은 시료내 존재하는 요오드의 형태에 따라 영향을 받으므로 시료에 따라 선택할 수 있는 분석 방법이 제한된다.

비색법(colorimetry)은 요오드가 arsenious acid에 의해 ceric sulfate를 환원시키는 원리에 근거한 방법으로 식품을 비롯하여 소변, 대변, 조직내 요오드 함량을 분석할 수 있다<sup>8,21)</sup>. 그러나 비색법은 다양한 시료내 요오드 함량을 분석할 수 있는 방법이기 한 휘발성질이 있는 요오드가 시료를 회화시키는 과정에서 손실될 수 있으며 분석시간이 길고 번거로운 단점이 있다.

요오드 전극법(iodide specific ion electrode, ISE)은 A.R. Curtis가 식품내 요오드를 분석하기 위해 처음으로 제안한 분석 방법으로 용액내의 유리이온 농도를 직접 측정하는 electrochemical transducer를 사용한다<sup>22)</sup>. 요오드 전극법은 시료의 전처리 과정이 필요 없는 아주 간단하고 빠른 분석 방법으로 평가되어지고 있으며 조제유<sup>25,26)</sup>, 모유<sup>27)</sup>, 우유<sup>28-32)</sup>의 요오드 함량을 분석한 연구 등이 있다. 따라서 요오드 전극법은 iodide 형태로 존재하는 시료에만 적용할 수 있으며 보통 선별검사 목적으로 많이 사용되고 있다<sup>23-33)</sup>. 우리나라에서는 요오드 전극법을 이용하여 소변중 요오드 배설량을 측정한 연구가 있다<sup>46-48)</sup>.

중성자방사화 분석(neutron activation analysis, NAA)은 각종 시료 중의 극미량 원소를 분석하는데 매우 효과적인 방법으로, 적절히 선택된 시간 동안 미지 시료를 중성자로 방사화시켜(N,  $\gamma$ ) 반응에 의해 생성된 방사성 핵종들로부터 방출되는 특정 감마선을 측정하여 구성 성분 원소를 정량하는 방법이다<sup>34,35)</sup>. 이 방법을 이용하여 모유내 요오드 함량을 측정한 WHO/IAEA 공동연구가 있으며<sup>36)</sup>, 네덜란드에서는 청소년들이 섭취하는 총 식사내의 요오드 함량을 이 방법으로 분석한 바 있다<sup>37)</sup>. 중성자방사화 분석법은 화학적 분해와 분리과정 없이 비파괴분석이 가능하며 소량의 시료

로 고감도 분석을 할 수 있으며, 대부분의 경우 시료의 화학적 형태와 기질에 관계없이 조사 및 냉각시간을 변화시켜 방해 요인을 조절할 수 있으며, 시료의 연소로 인한 손실과 시약에 의한 흡착 및 오염으로 인한 손실이 없다는 장점을 가진다. 그러나 중성자방사화법은 식품내 주성분으로 Na, Cl, P 등이 다량으로 존재하는 경우 이들 원소에 의한 높은 방사능 때문에 미량원소의 분석에 방해받는다<sup>34,38)</sup>.

그외의 방법으로 알칼리 회화법(alkaline ashing)으로 유기물질을 파괴한 후 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하여 검출한 방법<sup>39)</sup>과 isotope dilution laser resonance ionization mass spectrometry로 꿀을 분석한 연구가 있으며<sup>40)</sup>, 식탁염, 김, 달걀을 cathodic stripping voltammetry 방법으로 분석한 연구 등이 있다<sup>41)</sup>. 또한 고주파 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 방법으로 조제분유와 혈액, 소변, 사람의 혈청내 요오드 함량을 분석한 연구가 있다<sup>42-44)</sup>.

국내의 경우 식품내 요오드 함량 자료가 전혀 없을 뿐 아니라 식품 및 여러 시료내 요오드 함량 분석 방법에 대한 연구조차 거의 전무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 간편하고 신속한 분석 방법으로 알려진 요오드 전극법을 이용한 방법과 각종 시료 중의 미량 원소를 분석하는데 효과적인 방법으로 알려진 중성자방사화 분석법을 이용하여 모유 및 우유내 요오드 함량을 분석하여 두 방법을 비교 평가해 보고자 하였으며, 앞으로 더 다양한 식품내 요오드 함량을 분석하기 위한 방법을 고찰하여 보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료 수집

현재 시판중인 우유 11종류를 슈퍼마켓과 대형 백화점에서 구입하였으며, 모유 시료는 정상아를 자연 분만한 건강한 수유부 20명의 모유를 채취하여 분석에 이용하였다. 이들 수유부는 술, 약물복용, 흡연의 경력이 없으며 질병이 없는 건강한 수유부로 모유는 분만후 5일에서 1달 사이에 채취하였다. 모든 시료들은 채취 직전에 수유부의 손과 유방을 깨끗이 닦은 후 손으로 짜서 폴리에틸렌 병에 수집한 후 얼음통에 넣은 상태로 즉시 실험실로 옮겨 분석 전까지  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다.

### 2. 시료 분석

문헌조사 및 예비실험을 통해 요오드 전극을 이용한 방법과 중성자방사화 분석 방법을 선정하여, 우유 및

모유내 요오드 함량을 비교, 분석하였다.

1) 중성자방사화 분석(Neutron activation analysis, NAA)

중성자방사화 분석 방법으로 각 시료들내 요오드 함량을 분석하기 위해 먼저 조사하는 시료양, 조사시간, 냉각시간, 측정시간 등 최적 분석 조건 설정을 위한 실험을 실행하였다. 중성자방사화 분석 조건은 Table 1에 제시하였다.

(1) 시료 전처리

중성자방사화 분석을 위해 식품 시료는 균질화 과정을 거친 후 Speed-Vac을 이용하여 냉동건조하였다.

(2) 중성자 조사

시료의 중성자 조사를 위하여 한국 원자력 연구소의 TRIGA MARK-III 연구용 원자로의 조사시설을 사용하였다. 요오드는 단시간 조사용으로 기송관(PTS)을 사용하였으며 시료의 조사는 기하학적 오차를 최소화하기 위해 항상 동일한 기하를 유지하도록 하였다. 식품시료는 미리 설정한 분석 조건에 따라 기송관에서 조사시켜 냉각하였다.

(3) 방사능 계측

중성자 조사시킨 시료는 계측장치를 이용하여 방사능 및  $\gamma$ -Spectrum을 측정하였다. 고순도 Ge 반도체 검출기의 검출부는 외부 방사능의 계수율을 최소로 줄이고 차폐체 및 주변물질과  $\gamma$ 선과의 상호작용을 고려하여 내부벽을 0.1cm의 카드뮴과 동판으로 내장하여 제작한 10cm 두께의 Lead Shielding Box 안에 설치되어 있으며, 검출기는 중성자방사화 분석용 소프트웨어가 내장된 Personal Computer Multichannel Analyser(Mastro-II)와 연결하여 방사능 계측 및 자료분석을 위한  $\gamma$ -Spectrometry로 분석하였다. 계측기의 dead time은 5%를 초과하지 않도록 하였다.

(4) 함량 계산

계측 자료로부터 함량계산은 직접법을 이용하여 다음과 같은 방사능 생성식을 이용하여 구하였다.

$$W = AM / \Phi \sigma N_A a \epsilon b [1 - e^{-\lambda t_i}] e^{-\lambda t_d}$$

W : 성분원소의 무게, g

$N_A$  : Avogadro Number,  $6.025 \times 10^{23}$ /mol

A : 계측된 방사능, cps

M : 성분원소의 원자량, g/mol

a : 동위원소 존재율, %

b : 특정  $\gamma$ -선 방출율, %

$\Phi$  : 열중성자 속밀도,  $n/cm^2$ s

Table 1. Instrument and operating conditions of NAA

Instrument	TRIGA-MARK-III Research Reactor : Pneumatic Transfer System(PTS)- Gamma-ray Spectrometer HP Ge Semiconductor Detector (EG&G, ORTEC) Multichannel Analyser
Neutron Flux	$1.0 \times 10^{13} n/cm^2sec.$
Irradiation Time	120 sec.
Counting Time	300 sec.
Cooling Time	10-20 min.

Table 2. Nuclear data for NAA

Element	R.I.	Half-life	a.w.	f	$\sigma$	Energy (intensity)
I	I-128	25 min	126.9	100	6.2	442.9(16.0)

a.w : Atomic weight(g/mole) f : isotope abundance(%)  
 $\sigma$  : cross-section(barn= $10^{-24}cm^2$ ) Energy : KeV

$\sigma$  : 열중성자 흡수 단면적, barn= $10^{-24}cm^2$

$\epsilon$  : 검출기의 계측효율, cps/dps

$t_i$  : 조사시간

$\lambda$  : 붕괴상수,  $\ln 2 / T_{1/2}$

$t_d$  : 조사후 냉각시간

함량계산에 이용한 핵자료는 Table 2와 같다.

2) 요오드 전극을 이용한 방법(Iodide specific ion electrode, ISE)

요오드 함량을 분석하기 위해 사용한 ion meter는 Orion사의 Orion EA 940(Orion Research, MA, USA)이였으며 Orion 94-53 iodide electrode와 Orion 90-02 double junction reference electrode를 사용하였다. 표준 용액은 0.1M NaI 용액을, 이온강도 조정제(ionic strength adjustor, ISA)로 5M  $NaNO_3$ 를 사용하였다. Magnetic stirring bar를 넣은 비이커에 시료 50ml와 ISA 용액 1ml을 넣은 후 known addition 방법으로 시료내 요오드 함량을 측정하였다. Known addition 방법은 시료내 기질의 영향을 없애는 장점을 가진 방법으로 직접 측정보다 더 정확한 방법이므로<sup>49)</sup> 본 연구에서는 이 방법을 이용하여 요오드 농도를 측정하였다. 전극 표면에 지방이 흡착하는 영향을 제거하기 위해 Lacroix와 Wong<sup>50)</sup>의 방법을 사용하였다.

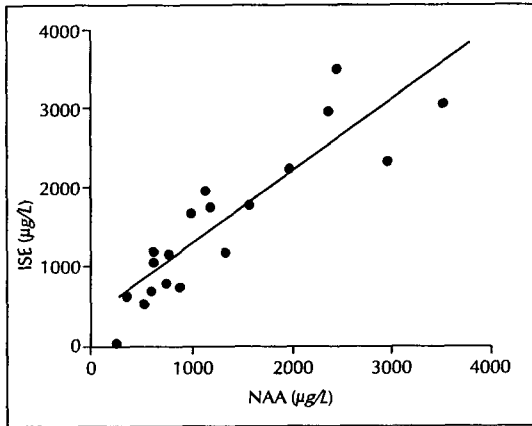
3. 자료분석

모든 자료는 Statistical Analysis System(SAS) package를 이용하여 통계처리하였다. 모든 결과의 평균값과 표준편차를 산출하였으며, 동일한 시료에 대한

**Table 3.** Iodine contents of human and cow milk determined by ISE and NAA( $\mu\text{g/L}$ )

Samples	ISE	NAA	
	Mean $\pm$ SD (range)		
Human milk	1450 $\pm$ 1140 (120~3360)	1350 $\pm$ 1120 (190~3410)	NS
Cow milk**	250 $\pm$ 70 (160~390)	200 $\pm$ 90 (100~450)	$p < 0.01$

NS : not significant  
 ISE (iodide specific ion electrode)  
 NAA (neutron activation analysis)



**Fig. 1.** Relationship of iodine content in human milk analyzed by ISE and NAA ( $r=0.92$ ,  $p < 0.001$ ).

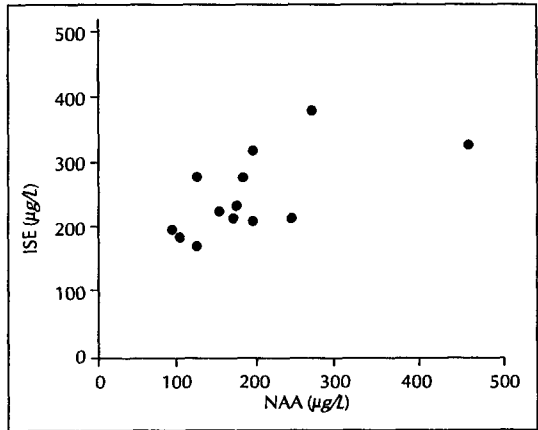
분석 방법의 차이는 paired t-test를 시행하였다. 분석 방법간의 상관성 분석은 Pearson correlation을 수행하였다.

### 결과 및 고찰

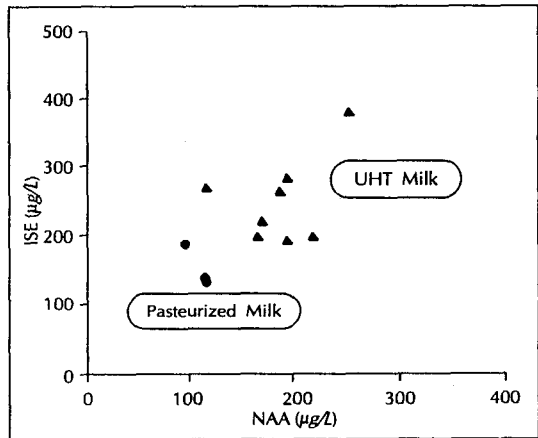
요오드 전극을 이용한 방법과 증성자방사화 분석 방법으로 시판 우유와 수유부의 모유내 요오드 함량을 측정 한 결과는 Table 3에 제시하였다. 요오드 전극법을 이용한 방법과 증성자방사화 분석에 의한 모유내 요오드 농도는 각각 1450 $\mu\text{g/L}$ , 1350 $\mu\text{g/L}$ 로 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났으며 우유내 요오드 농도는 각각 250 $\mu\text{g/L}$ , 200 $\mu\text{g/L}$ 로 요오드 전극법을 이용한 분석 결과값이 유의적으로 높게 나타났다 ( $p < 0.01$ ).

요오드 전극법을 이용한 방법과 증성자방사화 분석 방법간의 상관계수는 모유의 경우 0.92로 유의적으로 아주 높은 상관성 ( $p < 0.001$ )을 보인 반면 우유는 0.65로 유의적이지 않았다 (Fig. 1, 2).

미국을 비롯하여 식사내 주요 요오드 급원이 우유인 경우, 원유(raw milk)내 요오드 함량을 점검하고 바람직한 요오드 수준으로 조절하기 위해 원유내 요오드 함



**Fig. 2.** Relationship of iodine content in cow milk analyzed by ISE and NAA ( $r=0.65$ , NS).



**Fig. 3.** Iodine content in pasteurized and UHT milk analyzed by ISE and NAA.

량을 신속하고 간편하게 분석할 수 있는 방법의 필요성이 대두되었다. 따라서 종래의 화학적 분석 방법이 번거롭고 비용도 비싼데 비해 적은 비용으로 간단하게 분석할 수 있는 요오드 전극을 이용한 방법이 유용하게 이용되어져 왔다<sup>50,51</sup>. X선 형광법(X-ray fluorescence), 증성자방사화 분석(NAA), 화학적 방법(microchemical method) 등 다른 방법들과 요오드 전극법과 비교한 연구들에서 이들 방법들과 요오드 전극 방법간의 상관성이 높다고 보고하였다<sup>23,24,49</sup>. Crecelius<sup>23</sup>는 요오드 전극법과 X선 형광계(X-ray fluorescence spectrometry)를 사용해 우유내 요오드 함량을 분석한 결과 두 방법간에 좋은 일치치를 보였으며 특히 우유내 요오드 농도가 1ppm 이상인 경우에 아주 잘 일치하였다고 하였다.

가공처리 방법에 따라 살펴보면 본 연구에서 분석한 시판 우유중 3종류가 저온 살균처리한(pasteurization,

Table 4. Coefficients of variation of the ISE and NAA

Methods	No. <sup>1)</sup>	C.V.(%) <sup>2)</sup>
ISE	10	8.3
NAA	10	4.9

1) Number of samples

2) C.V. % : Coefficient of Variation = Standard deviation / mean × 100%

72℃이하 30분간 또는 15초) 우유였으며 8종류는 초고온 살균처리된(ultra high temperature heating, UHT, 130~135℃ 2초) 우유였다. 저온 살균처리한 우유보다 초고온 살균처리한 우유의 경우 요오드 전극 방법에 의한 요오드 농도가 증성지방산화 분석에 비해 더 높은 경향을 보였다(Fig. 3). 이러한 결과는 요오드 전극 방법은 가공처리 거친 우유에 적합하지 않다고 보고한 다른 연구들과 일치한다<sup>24)50)51)</sup>. 원유와 가공우유내 요오드 함량을 요오드 전극법으로 분석한 연구에서 저온 살균 처리한 우유에서는 sulfhydryl(SH)기의 반응성이 나타나지 않으나 저온 살균처리 온도 이상에서는 유리 SH 형성이 증가한다고 하였으며 따라서 일반적인 저온 살균처리한 우유는 요오드 전극 방법을 적용할 수 있다고 보고한 바 있다<sup>14)50)</sup>. 원유와 시판유내 요오드 함량을 요오드 전극법과 화학적 방법으로 분석한 연구에서도 원유내 요오드 함량은 요오드 전극법과 화학적 방법 각각 347µg/kg, 324µg/kg인 반면 시판유는 409µg/kg, 359µg/kg로 두 방법간에 차이가 크게 나타났는데, 시판유에 있어서 요오드 전극법 측정값이 화학적 분석 방법보다 더 크게 측정된 것은 우유의 바람직하지 않은 풍미와 관련된 SH기 생성이 중요한 요인이라고 하였다. 즉 85℃ 이상 가열처리시 요오드 전극 방법에 의한 요오드 농도가 유의적으로 증가하므로 요오드 전극법은 원유내 요오드 농도를 점검하기 위해 사용할 수 있으나 가공유에는 바람직하지 않다고 하였다<sup>24)</sup>.

요오드 전극법과 증성지방산화 분석 방법으로 같은 시료에 대해 10번 이상 측정된 결과 증성지방산화 분석의 변동계수(coefficient of variation, C.V.)는 4.9%, 요오드 전극법을 이용한 방법의 경우 8.3%로 나타나 증성지방산화 분석에 의한 방법의 정확성이 더 큰 것으로 평가할 수 있다(Table 4). Craven 등<sup>40)</sup>은 요오드 전극법과 X선 형광법의 변동계수를 계산한 결과 요오드 전극법의 경우는 3.3%, X선 형광법은 5.0%였다고 보고하였다

이상의 결과로부터 요오드 전극법은 간단하고 신속한 분석 방법이나 존재하는 요오드와 시료의 형태, 가공처리 등의 요인에 의해 영향을 받으며, iodide 형태로 존재하는 식품에만 적용할 수 있다. 따라서 요오드

전극법은 원유나 모유의 요오드 함량을 측정하는데 유용한 방법으로 평가되나 시판유에 적용하기 위해서는 열처리 과정으로 생성되는 SH기와 전극 표면에 유지방의 침착으로 인한 영향을 제거해야 한다. 즉 우유 내에서는 iodide 이외에 SH기에 대한 반응성이 있으므로 저온살균 온도 이상 처리된 우유에는 요오드 전극법이 적합하지 않은 것으로 보인다. 반면 증성지방산화 분석은 시료의 화학적 형태에 영향받지 않으므로 여러 종류의 우유 및 더 다양한 식품에 대해서 적용할 수 있는 방법으로 평가되나 원자로서의 같은 대규모 시설을 이용해야 하는 번거로움이 있다.

### 요약 및 결론

본 연구는 요오드 함량 분석을 위해 간단하고 신속한 분석 방법으로 알려진 요오드 전극을 이용한 방법과 각종 시료 중의 미량 원소를 분석하는데 효과적인 방법으로 알려진 증성지방산화 분석 방법을 이용하여 모유 및 우유내 요오드 함량을 분석하여 두 방법을 비교 평가해 보고자 하였다.

요오드 전극을 이용한 방법과 증성지방산화 분석에 의한 모유내 요오드 농도는 각각 1450±1140µg/L, 1350±1120µg/L로 이러한 차이는 통계적으로 유의적이지 않은 것으로 나타났으며 우유내 요오드 농도는 각각 250±70µg/L, 200±90µg/L로 요오드 전극을 이용한 분석 결과값이 유의적으로 높게 나타났다(p<0.01). 요오드 전극을 이용한 방법과 증성지방산화 분석 두 방법간의 상관계수는 모유의 경우 0.92로 유의하게 아주 높은 상관성을 나타냈으며 반면 우유의 경우는 0.65로 상관성이 통계적으로 유의적이지 않았다.

가공처리 방법에 따라 살펴보면 저온 살균처리된 우유보다 초고온 살균처리된 우유의 경우 요오드 전극법에 의한 요오드 농도가 더 높은 경향을 보였다.

요오드 전극법과 증성지방산화 분석 방법으로 같은 시료에 대해 10번 이상 측정된 결과 증성지방산화 분석의 변동계수는 4.9%, 요오드 전극법을 이용한 방법의 경우 8.3%로 나타나 증성지방산화 분석 방법의 정확성이 더 큰 것으로 평가할 수 있다.

따라서 모유내 요오드 함량 분석은 요오드 전극법과 증성지방산화 분석 결과가 잘 일치하여 요오드 전극법을 간단하고 신속한 분석 방법으로 이용할 수 있는 것으로 보이나 우유에서는 iodide 이외에 SH기에 대한 반응성이 있어서 저온 살균처리된 우유를 제외한 대부분의 시판유내 요오드 함량을 측정하는데는 적합하지 않은 것으로 보인다. 반면 증성지방산화 분석은 모유

및 여러 종류의 우유뿐 아니라 더 다양한 식품에 대해서 적용할 수 있는 방법으로 평가되어진다.

본 연구는 식품 및 다양한 시료내 요오드 함량을 분석하기 위한 방법에 대한 기초 연구이다. 특히 여러가지 식품내 요오드 함량 분석은 실질적인 요오드 섭취 수준 조사를 위해, 또한 적절한 수준의 요오드 권장량 설정을 위해, 나아가 갑상선 질환의 치유 및 예방적인 면에서도 절실히 필요하므로 이러한 요오드 함량 분석 방법에 대한 구체적이고 다양한 연구들이 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

### Literature cited

- 1) Delange F. Correction of iodine deficiency : benefits and possible side effects. *Eur J Endocrinol* 132 : 542-543, 1995
- 2) Laurberg P. Iodine intake-What are we aiming at? *J Clin Endocrinol Metab* 79 : 17-19, 1994
- 3) Mu L, Derun L, Chengyi Q, Peiyang Z, Qidong Q, Chunde Z, Qingzhen J, Huaixing W, Eastman CJ, Boyages SC, Collins JK, Jupp JJ, Maberly GF. Endemic goitre in central china caused by excessive iodine intake. *Lancet* 2 : 257-258, 1987
- 4) Konno N, Makita H, Yuri K, Iizuka N. Association between dietary iodine intake and prevalence of subclinical hypothyroidism in the costal regions of Japan. *J Clin Endocrinol Metab* 78 : 393-397, 1994
- 5) Pennington JA. A review of iodine toxicity reports. *J Am Diet Assoc* 90 : 1571-1581, 1990
- 6) Maberly GF. Iodine deficiency disorders: Contemporary scientific issues. *J Nutr* 124 : 1473S-1478S, 1994
- 7) Dellavalle ME, Barbano DM. Iodine content in milk and other foods. *J Food Prot* 47 : 678-684, 1984
- 8) Pennington JA, Young BE, Wilson DB, Johnson RD, Vanderveen JE. Mineral content of foods and total diets : The selected minerals in foods survey, 1982 to 1984. *J Am Diet Assoc* 86 : 876-891, 1986
- 9) Pennington JA, Wilson DB, Newell RF, Harland BF, Vanderveen JE. Selected minerals in foods surveys, 1974 to 1981/82. *J Am Diet Assoc* 84 : 771-780, 1984
- 10) Harland BE, Johnson RD. Calcium, phosphorus, iron, iodine, and zinc in the "Total diet". *J Am Diet Assoc* 77 : 16-20, 1980
- 11) Pennington JA, Young BE, Wilson DB. Nutritional elements in U.S. diets : Results from the total diet study, 1982 to 1986. *J Am Diet Assoc* 89 : 659-664, 1989
- 12) Wenlock RW, Buss DH. Trace nutrients 4. Iodine in British food. *Br J Nutr* 47 : 381-390, 1982
- 13) Galton DM, Petersson LG, Erb HN. Milk iodine residus in herbs practicing iodophor premilking teat disinfection. *J Dairy Sci* 69 : 267-271, 1986
- 14) Bruhn JC, Franke AA. Iodine in cow's milk produced in the USA in 1980-1981. *J Food Prot* 48 : 397-399, 1985
- 15) Park YK, Harland BF, Vanderveen JE, Shank FR. Estimation of dietary iodine intake of Americans in recent years. *J Am Diet Assoc* 79 : 17-23, 1981
- 16) Garry PJ, Lashley W, Owen GM. Automated measurement of urinary iodine. *Clin Chem* 19 : 950-953, 1973
- 17) Benotti J, Benotti N, Pino S, Gardyna H. Determination of total iodine in urine, stool, diets, and tissue. *Clin Chem* 11 : 932-936, 1965
- 18) Moxon RED, Dixon EJ. Semi-automatic method for the determination of total iodine in food. *Analyst* 105 : 344-352, 1980
- 19) Aumont G, Tressol JC. Improved routine method for the determination of total iodine in urine and milk. *Analyst* 111 : 841-843, 1986
- 20) Ayiannidis AK, Voulgaropoulos AN. Catalytic determination of iodine in biological materials. *Analyst* 113 : 153-157, 1988
- 21) Tsuda K, Namba H, Nomura T, Yokoyama N, Yamashita S, Izumi M, Nagataki S. Automated measurement of urinary iodine with use of ultraviolet irradiation. *Clin Chem* 41 : 581-585, 1995
- 22) Christopoulos TK, Diamandis EP. Binding studies using ion-selective electrode. Examination of the picrate-albumin interaction as a model system. *Anal Chem* 62 : 360-367, 1990
- 23) Crecelius EA. Determination of total iodine in milk by X-ray fluorescence spectrometry and iodide electrode. *Anal Chem* 47 : 2034-2035, 1975
- 24) Bruhn JC, Franke AA. An indirect method for the estimation of the iodine content in raw milk. *J Dairy Sci* 61 : 1557-1560, 1978
- 25) Miles P. Determination of iodide in nutritional beverage products using an ion selective electrode. *J Assoc Off Anal Chem* 61 : 1366-1369, 1978
- 26) Tanner JT, Barnett SA, Bountford MK. Analysis of milk-based infant formula. Phase IV. iodide, linoleic acid, and Vitamin D and K : U.S. Food and Drug Administration-Infant Formula Council : Collaborative Study. *J Assoc Off Anal Chem Int.* 76 : 1042-1056, 1993
- 27) Bruhn JC, Franke AA. Iodine in human milk. *J Dairy Sci* 66 : 1396-1398, 1983
- 28) Galton DM, Petersson LG, Erb HN. Milk iodine residus in herbs practicing iodophor premilking teat disinfection. *J Dairy Sci* 69 : 267-271, 1986
- 29) Franke AA, Bruhn JC, Osland RB. Factors affecting iodine concentration of milk of individual cows. *J Dairy Sci* 66 : 997-1002, 1983
- 30) Galton DM, Petersson LG, Merrill WG, Bandler DK,

- Shuster DE. Effects of premilking udder preparation on bacterial population sediment, and iodine residue in milk. *J Dairy Sci* 67 : 2580-2589, 1984
- 31) Bruhn JC, Franke AA, Bushnell RB, Weisheit H, Hutton GH, Gurtle GC. Iodine in cow's milk produced in the USA in 1980-1981. *J Food Prot* 46 : 41-46, 1983
  - 32) Sucman E, Sucmanova M, Šynek O. Potentiometrische Jodidge-haltsbestimmung in der milch mit hilfe einer ionenselektiven elektrode. *Z Lebensm Unters Forsch* 167 : 5-6, 1978
  - 33) Hoover W, Melton JR, Howard PA. Determination of iodide in feeds and plants by ion-selective electrode analysis. *J Assoc Off Anal Chem* 54 : 760-763, 1971
  - 34) 橋本芳一. 放射化分析の實際. 講談社, 1978
  - 35) Rao RR, Chatt A. Determination of nanogram amounts of iodine in foods by radiochemical neutron activation analysis. *Analyst* 118 : 1247-1251, 1993
  - 36) Minor and trace elements in breast milk. WHO/IAEA collaborative study, 1989
  - 37) Allegrini M, Pennington JA, Tanner JT. Total diet study : Determination of iodine intake by neutron activation analysis. *J Am Diet Assoc* 83 : 18-24, 1983
  - 38) Pietra R, Sabbioni E, Springer A, Ubertalli L. Analytical problems related to the preparation of samples used in studies on metallo-biochemistry of heavy metals pollution using neutron activation analysis. *J Radioanal Chem* 69 : 365-379, 1982
  - 39) Mitsuhashi T, Kaneda Y. Gas chromatography determination of total iodine in foods. *J Assoc Off Anal Chem* 73 : 790-792, 1990
  - 40) Fassett JD, Murphy TJ. Determination of iodine in oyster tissue by isotope dilution laser resonance ionization mass spectrometry. *Anal Chem* 62 : 386-389, 1990
  - 41) Shoujin SY, Wang M. Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry. *Anal Chem* 63 : 2970-2973, 1991
  - 42) Gray AL. The origins, realization and performance of ICP-MS systems. In *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Dafe AR and Gray AL ed. pp.1-42, Blackie, 1989
  - 43) Allain P, Mauras Y, Douge C, Jaunault L. Determination of iodine and bromine in plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 115 : 813-815, 1990
  - 44) Vanhoe H, Allemeersch FV, Versieck J, Dams R. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 118 : 1015-1019, 1993
  - 45) Molak W. Improving and developing analytical methods. A continuing challenge. *J Assoc Off Anal Chem* 71 : 1-6, 1988
  - 46) Kim HM, Lee HC, Park KS, Joo HY, Kim KR, Hong CS, Her KB, Lee SY, Yoo KJ. A study on the urinary iodide excretion in normal subjects and patients with thyroid disease. *Korean J Intern Med* 29 : 625-631, 1985
  - 47) Chang NS, Cho YW, Kim WJ. Iodine intake and excretion of the patients with thyroid disease. *Korean J Nutr* 27 : 1037-1047, 1994
  - 48) Park HY, Lee SI, Kim WB, Kim SY, Cho BY, Lee HK, Koh CS. A study on the urinary iodine excretion in normal subjects and patients with thyroid disease. *J Korean Soc Endocrinol* 10 : 386-394, 1995
  - 49) Craven GS, Griffith MC. Iodine determination in milk by iodide specific ion electrode and X-ray fluorescence spectrometry. *Australian J Dairy Tech* 32 : 75-78, 1977
  - 50) Lacroix DE, Wong NF. Determination of iodide in milk using the iodide specific ion electrode and its application to market milk samples. *J Food Prot* 43 : 672-674, 1980
  - 51) Bruhn JC, Franke AA, Bushnell RB, Weisheit H, Hutton GH, Gurtle GC. Sources and content of iodine in California milk and dairy products. *J Food Prot* 46 : 41-46, 1983