

# ICP/MS를 이용한 계란 및 건조돼지고기 중 셀렌 분석을 위한 전처리 방법 연구

박경수\*, 김선태  
한국과학기술연구원 특성분석센터  
(2001. 9. 27 접수)

## A study on the pretreatment of egg and dried pork for determination of selenium using ICP/MS

Kyung-Su Park\*, Sun-Tae Kim  
Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received Sep. 27, 2001)

**요약** : 셀렌이 첨가된 계란 및 건조돼지고기 중 Se의 회수율을 증가시키기 위하여 비커를 이용하여 전처리하였다. 시료를 비커내에서 HNO<sub>3</sub>만을 가하여 150℃에서 3시간 동안 분해시킨 후 ICP-MS를 이용하여 셀렌을 정량하였다. 그 결과 Se는 94.2%의 회수율과 2.48%의 C.V.값을 각각 얻었다. 이 전처리 방법을 계란 및 건조돼지고기 시료에 적용하여 각각 0.13 - 2.71, 0.36 - 4.19 mg/kg 함량을 구할 수 있었다.

**Abstract** : A pretreatment procedure was performed to improve recovery of selenium from enriched egg and dried pork. Samples were digested with only HNO<sub>3</sub> in beaker at 150 °C for 3 hrs, and Se was determined by ICP-MS. Recovery of selenium was 94.2%, and its C.V. value was 2.48%. The analytical results of Se by this method were 0.13 - 2.71 mg/kg for egg and 0.36 - 4.19 mg/kg for dried pork.

**Key words** : pretreatment, selenium, egg, dried pork, ICP-MS

### 1. 서 론

오랜 기간동안 섭취 또는 복용되어 왔던 각종 식품 중에 극미량으로 함유된 원소들은 무기 vitamin이라고 불리울 정도로 인체 내 생물학적 대사과정에서 없어서는 안될 유효성분으로 반드시 필요하다. 그러므로 이러한 영양 또는 약리작용이 있는 금속이온을 동, 식물의 성장 과정에 첨가시킨 후 식품으로 판매되는 경향이 증가하고 있다.

그러한 영양 원소 중 셀렌(Se)은 생체 내에서는 과산화지질을 환원시키는 역할을 하고 있기 때문에 성인

1일 권장량은 50 ~ 200 μg이다. 특히 Se는 여러 가지 항산화효소들의 구성요소로서 결핍시에는 효소의 활성이 감소됨으로 인하여 세포막의 성분 특히 지방산의 변화를 초래하여 세포의 안전성을 손상시키게 된다.<sup>1</sup> 그러므로 최근에는 식품인 계란 및 건조돼지고기에 여러 가지 방법을 이용하여 영양원소인 Se를 강화시킨 상품이 생산되고 있다. 더불어 이러한 강화식품 중의 Se와 같은 특정 원소를 정확하게 분석해야 할 기회도 증가하고 있다.

그러나 Se는 다른 금속원소에 비하여 휘발성이 비교적 클 뿐 만 아니라 식품중에서 대부분 유기금속 화합물 형태로 존재하기 때문에 정확한 결과를 얻기 어렵다.

식품 중 Se를 분석하는 방법은 주로 중성자 방사화

★ Corresponding author  
Phone : +82-(0)2-958-6803, Fax : +82-(0)2-958-5069  
E-mail : pks6475@kist.re.kr or pks6475@hanmail.net

분석법 (neutron activation analysis)<sup>2,4</sup>, 원자흡수분광법 (atomic absorption spectrometry)<sup>5</sup>, 고온 흑연 전기로에서 원자화시키는 전열 원자흡수분광법 (electrothermal atomic absorption spectroscopy, ETAAS)<sup>6-9</sup>, 수소화물을 생성시켜 AAS로 분석하는 HGAAS법<sup>9,10</sup>, 유도결합 플라즈마 질량분석법 (ICP-MS)<sup>5,11</sup> 등이 있다.

Se의 전처리 방법에 관한 연구는 M. Matek 등<sup>8</sup>이 생체시료에 HNO<sub>3</sub>를 첨가하여 heating block과 microwave oven을 이용하여 전처리하였을 때 Se의 분해율 및 회수율이 비슷하지만 속도면에서 microwave oven법이 우수하다고 발표한 바 있다.

본 연구는 ICP-MS법을 이용하여 계란과 건조 돼지고기 중에 미량으로 함유된 휘발성 Se의 검출한계를 낮추고 신속 정확하고 재현성 있는 정량을 위한 전처리방법을 개선 확립하는 데 목적이 있다. 따라서 먼저 간편하고 효율적인 시료의 전처리 방법을 확립하기 위하여 150 °C 이하의 낮은 온도 및 대기압 하에서 분해시키는 beaker 방법과 밀폐된 용기에서 높은 압력으로 처리하는 microwave oven법으로 HNO<sub>3</sub> 및 몇 가지 혼합산 용액에 대한 분해효율을 측정 비교하여 적당한 분해제 및 방법을 선정하였다.

그리고 몇 가지 표준 식품 시료를 이용하여 분석 결과의 정확성과 재현성을 조사하였으며, 일정기간 동안 KIST 특성분석센터에 의뢰된 실제 계란 과 건조 돼지고기 시료의 분석을 시도하여, 본 연구에서 확립한 전처리 방법으로 각 종 식품 중 극미량 휘발성 무기 원소의 분석에 적용할 수 있는 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 시료

본 연구에서 사용한 Se의 표준용액은 Perkin-Elmer사의 1000 mg/L 표준용액을 묽힌 후 사용하였다.

시료를 전처리하기 위해 사용한 질산은 동우반도체약품(주)의 전자급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그 외 모든 시약은 시약급 이상을 사용하였다. 그리고 본 연구에서 사용한 모든 물은 1차 증류 후 Millipore Q 이온교환수지를 통과시켜 정제한 것을 사용하였다. 이상과 같은 시약과 증류수는 사용하기 전에 ICP-MS법으로 Se의 존재여부를 확인한 후 사용하였고, 아울러 시약 바탕용액으로부터 바탕값을 보정하

였다. 또한 ICP-MS에 사용한 플라즈마 기체는 신양산소(주)의 고순도 액체 아르곤이다.

본 연구에서 확립한 분석방법의 정확성 및 재현성을 확인하기 위하여 사용한 표준시료는 NIST의 bovine muscle powder (NIST SRM 8414), whole egg powder (NIST SRM 8415), whole milk powder (NIST SRM 8435), durum wheat flour (NIST SRM 8436)이다. 실제시료는 1999년 10월부터 2001년 9월까지 KIST 특성분석센터에 의뢰된 계란 31개와 건조 돼지고기 12개 시료 모두를 선택하였다.

### 2.2. 기기 및 장치

사용한 기기는 Perkin-Elmer사의 Elan 5000 inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS)이다. Se의 경우는 플라즈마에서 생성되는 화학종에 의해서 질량검침을 일으키기 때문에 동위원소 존재비가 큰 m/z = 80 또는 78대신 m/z = 77에서 측정하였고, 그때 검량선은 Fig. 1과 같다. 이와 같은 최적 기기 측정조건을 Table 1에 수록하였다.

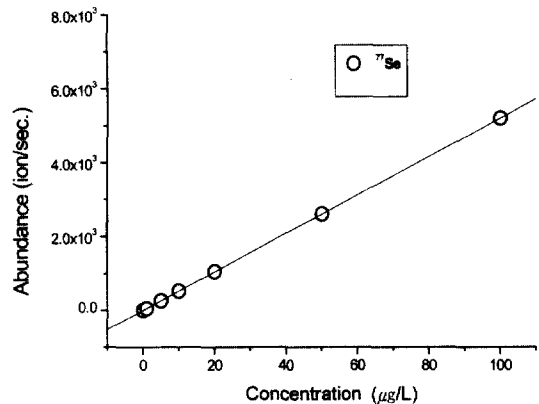


Fig. 1. Calibration curves of <sup>77</sup>Se.

전처리시 사용한 pyrex제 250 mL 비커와 pyrex제 100 mL 부피플라스크는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ammonium peroxidisulfate cleaning solution에 하루동안 담근 후 증류수로 씻어 사용하였으며, 시료의 분해에 사용한 hot plate는 F-Tech사 제품이다. 계란 중에 존재하는 유기물을 분해시키기 위해 ECM 30 exhaust / capping module이 부착된 Milestone사의 MLS 1200모델 microwave digestion system을 사용했다.

Table 1. Instrumental and analytical parameters for ICP-MS

Descriptions	Conditions
R.F. generator	Free-running type, 40 MHz
R.F. power	1000 W
Induction coil	3-turn, 1/8 in. copper, 2.6 mm i.d.
Sampling depth	7mm from load coil, on center
Coolant gas flow rate	15.0 L/min.(Ar), 10 mL/min.(CH <sub>4</sub> )
Auxiliary gas flow rate	0.85 L/min.
Nebulizer gas flow rate	0.92 L/min.
Mass flow controller	4-channel
Sample introduction	Peristaltic pump
Sample uptake flow	1.0 mL/min.
Nebulizer	Cross-flow type
Spray chamber	Double pass type (Scott type)
Torch	Demountable
Interface cones	Nickel
Mass analyzer	Quadrupole
Vacuum system	Turbo molecular pumps
Quadrupole chamber	5 x 10 <sup>-7</sup> torr
Quantitative mode	
Replicate time (ms)	300
Dwell time (ms)	100
Sweeps/Reading	3
Reading/Replicate	1
Number of Replicates	5
Points/Spectral peak	3
Se/Mass	77
Scan mode	Peak hopping
Resolution	0.9
Total Quant Mode Mass Range	67 - 87

### 2.3. 시료의 전처리

계란시료는 약 10 g을 취하여 250mL pyrex비커에 넣고 고순도 질산 15 mL을 가한 후, 시계접시를 덮고 150 °C 정도를 유지하면서 3시간 동안 가열 분해시켰다. 분해가 완료되면 여분의 산을 증발시키고 증류수를 가해 가용성 염을 녹인 후, 실온까지 식히고, 5C 거름종이로써 거른 후, 100 mL pyrex제 부피 플라스크에 옮긴 다음 눈금까지 증류수로 뽐혔다.

표준시료인 bovine muscle powder, whole milk powder 시료는 10 g을 whole egg powder 및 durum

wheat flour 시료는 약 1 g을 정확히 달아 위의 과정을 동일하게 거친 후 시료용액으로서 사용하였다.

전처리를 마친 시료용액을 연동펌프를 통해 1 mL/min.의 속도로 주입시키면서 Table 1의 최적 기기 및 분석조건에서 이온세기를 측정하여 Se를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 계란시료의 전처리

계란 등과 같은 식품시료 중에 함유된 무기원소를 분석하기 위해서는 일단 시료 매트릭스를 완전히 파괴시켜 투명한 용액으로 만들어야 한다. 식품시료와 같이 유기물이 다량 함유되어 있는 시료의 전처리 방법에는 여러 가지가 있으나 크게 나누어 건식회화법과 습식회화법이 있다. 건식회화법은 시료를 낮은 온도에서 장시간 태워 유기물을 분해시키는 방법으로써 태운 후에는 적당한 산으로 녹여 용액으로 만들고 그 함량을 정량한다. 그러나 분해과정에서의 시료손실을 최소한으로 줄일 뿐 만 아니라 휘발성 원소를 분석할 경우에는 건식회화법 보다는 습식회화 방법을 이용하여 처리하는 것이 효과적이다. 습식회화법에서 일반적으로 시료 매트릭스 및 분석성분에 따라 단일산 및 혼합산 중에서 적당한 산을 선택하여 전처리 한다.

무기원소들이 유기물과 결합되어 있는 경우 시료 매트릭스 뿐 만 아니라 공존하는 화학종들에 의해 스펙트럼 방해가 수반하는 등의 문제가 있으므로 분석방법의 검출한계를 고려하여 적당한 방법으로 시료를 분해시켜야 한다.

또한 습식회화법의 경우에는 대기압 하에서 적절한 산을 가하고 일정 온도로 가열하여 분해하는 방법과 높은 압력의 밀폐된 용기에서 microwave법으로 분해시키는 방법이 있다. Se은 끓는점이 높지 않고 공존하는 다른 원소와 결합하여 휘발성이 큰 화학종을 형성하기 때문에 높은 온도와 압력 하에서는 분석원소의 손실을 일으킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 계란 및 건조 돼지고기 시료를 효과적으로 분해시킬 수 있는 전처리 방법을 조사하기 위하여 먼저 대기압 하의 낮은 온도 열판에서 분해시키는 beaker 방법과 microwave법을 이용한 습식회화 방법으로 시료를 분해시킨 다음, 그 효율을 조사 비교하였다.

먼저 10 µg/L의 Se를 각각 10 mL 씩 정확히 취하여 비커에 넣고, 질산을 소량 가한 다음 hot plate를

이용하여 150℃에서 3시간 가열 분해시켜, 투명하고 맑은 용액을 만들었다. 또한 같은 양의 Se를 취한 다음 질산을 소량 가하고 microwave법으로 300W에서 5분간 그리고 500W에서 3분간 분해시켰다. 위의 두 가지 방법으로 각각 5회 씩 처리한 시료용액을 최적조건에서 ICP-MS로 분석하여 얻은 회수율을 Table 2에 수록하였다.

Table 2. Recoveries of Se with beaker and microwave method

Method	Amount added (ng)	Average found (ng)	Recovery <sup>1)</sup> (%)	C.V. <sup>2)</sup> (%)
Beaker	100	94.2	94.2	2.48
Microwave	100	61.5	61.5	20.8

1) : Mean values obtained from five measurements

2) : Coefficient of variation = standard deviation / mean x 100 (n=5)

Amount of Se in standard solutions spiked in water : 100 ng (10 μg/L x 10 mL)

Digestion reagent : HNO<sub>3</sub>

결과에서 보는 바와 같이, 대기압 하에서 낮은 온도로 처리한 beaker법에서 Se은 94.2%의 회수율을 각각 얻었으며, 변동계수(coefficient of variation, C.V.)는 2.48% 이었다. 그러나 microwave법으로 분해시킨 경우 Se의 회수율이 61.5%이며 변동계수가 20.8% 범위로서 대기압 하에서 낮은 온도(150℃)로 처리하는 방법에 비하여 38.5 % 정도로 회수율이 낮을 뿐만 아니라 재현성이 없는 결과를 얻었다. 이것은 microwave법의 경우 비록 밀폐된 용기 중에서 분해시키지만 microwave 에너지가 산과 시료 매트릭스 깊숙히 침투하여 쌍극자 회전과 이온전도를 일으켜 온도가 급격히 상승함으로 인하여 분해과정에서 다량 생성된 휘발성 화학종들이 형성되고, 형성된 휘발성 Se 및 Se의 화학종들은 다시 용액속으로 용해되지 않고, 테프론제 분해 용기의 재질 속으로 침투되어 들어가는 동시에 밀폐용기로부터 분해된 시료를 옮기는 과정에서 증발되기 때문이라고 생각된다. 따라서 생체시료와 같이 장시간의 분해 과정을 수반해야하는 비휘발성 원소를 분석할 경우에는 microwave법이 신속하고 효과적인 전처리 방법으로

이용할 수 있지만, 휘발성 Se를 함유한 시료의 경우는 오히려 beaker법보다 분석 대상 원소의 비교적 큰 손실을 일으킨다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Recoveries of Se with different digestion reagents

Reagent	Amount added (ng)	Average found (ng)	Recovery <sup>1)</sup> (%)	C.V. <sup>2)</sup> (%)
Dilution	100	100.2	100.2	0.79
HNO <sub>3</sub>	100	94.2	94.2	2.48
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	46.8	46.8	14.1
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	94.8	94.8	3.09
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	56.0	56.0	9.16

1) : Mean values obtained from five measurements

2) : Coefficient of variation = standard deviation / mean x 100 (n=5)

Amount of Se in standard solutions spiked in water : 100 ng (10 μg/L x 10 mL)

Digestion method : in beaker, at 150 °C

한편 식품시료의 습식회화시에 일반적으로 HNO<sub>3</sub> 등 단일산과 혼합산 즉, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>등을 사용한다. 그러나 ICP-MS법에서는 HClO<sub>4</sub> 또는 HCl로 처리하였을 경우 플라즈마 중에서 <sup>40</sup>Ar<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>37</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>36</sup>S<sup>+</sup>, 및 <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>+</sup> 등과 같은 여러 가지 다원자 이온종을 형성하므로 이들에 의하여 스펙트럼 겹침에 의한 방해 영향을 받을 가능성이 많다. 그러나 HNO<sub>3</sub>의 경우는 물의 바탕 용액과 거의 비슷한 스펙트럼을 나타냄으로써 질량겹침에 의한 스펙트럼 방해를 비교적 덜 받기 때문에 ICP-MS를 이용하여 분석할 때 가장 적합한 산이라고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 스펙트럼 방해를 덜 받고 정량적이며 가장 효과적으로 시료 매트릭스를 분해시킬 수 있는 산 용액을 선택하기 위하여 HCl 및 HClO<sub>4</sub> 등을 제외한 HNO<sub>3</sub>과 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 몇 가지 혼합 산 용액으로 처리한 다음 얻어진 회수율을 조사 비교하였다. 즉, Se 10 μg/L의 표준용액 10 mL을 최

적 분석 조건에서 증류수로 직접 물히거나 또는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 를 가지고 각각 5회씩 처리한 다음 최적 분석조건에서 구한 표준용액의 회수율을 Table 3에 수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이,  $\text{HNO}_3$ 으로 처리하였을 때 회수율은 94.2%로서 물에서의 회수율인 100.2%보다 약간 낮았다. 그리고  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 으로 처리하였을 경우, 회수율이 46.8%로서 크게 낮았을 뿐 만 아니라 재현성 (C.V. : 14.1%) 또한 낮은 결과를 얻었다. 또한  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 로 처리하였을 경우 Se의 회수율이 94.8%로서 비교적 재현성 (C.V. : 3.09%) 있는 결과를 얻었다. 마지막으로  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 로써 처리하였을 경우, 56.0%의 회수율 뿐 만 아니라 재현성 (C.V. : 9.16%) 또한 크게 낮았다. 이상과 같은 결과를 종합해 볼 때 Se의 손실이 가장 작은 시약은  $\text{HNO}_3$ 인 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 계란 및 건조돼지고기 시료를 대기압 및 낮은 온도 (150°C) 에서  $\text{HNO}_3$ 로 3시간 동안 분해시켰다.

### 3.2. 표준 및 실제시료의 분석

본 연구에서 확립한 방법을 실제시료 중 Se의 분석에 적용하기에 앞서 먼저 표준시료를 이용하여 본 방법의 정확도와 정밀성을 조사 검토하였다. 식품과 관련된 몇 가지 표준시료 즉, bovine muscle powder SRM 8414, whole egg powder SRM 8415, whole milk powder SRM 8435, durum wheat flour SRM 8436을 함

께 사용하였다. 앞에서 언급한 표준시료들은 대기압 및 150 °C정도에서  $\text{HNO}_3$ 로 분해시킨 후 이미 조사한 최적기기 및 분석조건에서 각각 5회씩 분석하였다.

Table 4에 수록된 결과를 보면, Se의 경우는 상대오차가 1.60% ~ 9.21% 범위로 whole egg powder SRM 8415를 제외하고 비교적 정확한 값을 얻었으며 상대 표준오차도 3.29 ~ 7.46% 범위로 재현성 있는 결과를 얻었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 본 연구에서 확립한 전처리 방법은 계란시료 뿐만 아니라 whole egg powder SRM 8415, durum wheat flour SRM 8436 및 whole milk powder SRM 8435 등과 같은 다른 종류의 식품시료 중 함유되어 있는 Se 원소의 분석에 응용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 다음 본 연구에서 확립한 방법을 실제시료에 적용한 결과(Table 5), 실제시료인 계란 과 건조돼지고기 중 Se의 농도는 각각 0.13 - 2.71, 0.36 - 4.19 mg/kg 이었다.

Table 5. Analytical results for Se in egg and dried pork samples

Sample	Concentration of Se (mg/L)
Egg <sup>1)</sup>	0.13 - 2.71
Dried pork <sup>2)</sup>	0.36 - 4.19

Digestion reagent :  $\text{HNO}_3$

Digestion method : in beaker, at 150 °C

1) : n = 31

2) : n = 12

Table 4. Accuracy and precision test for Se in the certified reference materials

Material	Cer. Ref.	Found value	Certified value	Relative error <sup>1)</sup> (%)	C.V. <sup>2)</sup> (%)
Bovine muscle powder	SRM 8414	0.069 mg/kg	0.076 mg/kg	9.21	7.46
Whole egg powder	SRM 8415	1.312 mg/kg	1.39 mg/kg	5.61	6.93
Whole milk powder	SRM 8435	0.127 mg/kg	0.131 mg/kg	3.05	5.80
Durum wheat flour	SRM 8436	1.198 mg/kg	1.23 mg/kg	2.60	3.29

1) : Mean values obtained from five measurements

2) : Coefficient of variation (Digestion reagent :  $\text{HNO}_3$  Digestion method : in beaker, at 150 °C)

## 4. 결 론

본 연구에서는 ICP-MS법으로 계란 및 건조돼지고기 중에 휘발성 있는 미량의 Se에 관한 간단하고 분해효율이 높은 시료의 전처리 방법을 조사하였다. 아울러 최적 기기 및 측정조건에서 표준 및 실제시료를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

시료의 전처리 방법을 확립하기 위하여 HNO<sub>3</sub> 등 몇 가지 산을 분해처리제로 사용하여 대기압 및 150℃ 이하에서 처리하는 beaker법과 높은 압력의 밀폐된 microwave법에 의한 분해효율을 비교하였다. Beaker법을 이용하여 HNO<sub>3</sub>으로 처리하였을 때 Se의 회수율은 94.2% 이었고, 변동계수(C.V.)는 2.48%로서 microwave oven법보다 시료의 손실을 최소화하고, 정확성과 재현성 있는 결과를 얻었다.

분석방법의 정확성과 재현성을 확인하기 위하여 Se가 함유된 NIST bovine muscle powder SRM 8414 등 몇 가지 표준시료를 분석한 결과, 상대오차는 1.60 ~ 9.21%범위이었고, 변동계수는 1.94 ~ 7.46%범위로서 비교적 정확하고 재현성 있는 결과를 얻었다. 실제시료를 분석한 결과, 계란과 건조돼지고기 시료 중 Se의 농도는 0.13 - 2.71, 0.36 - 4.19 mg/kg 범위이었다.

## 참고문헌

1. S. H. Cho, *Kor. J. Lipidology*, **3**(1), 23(1993).
2. Z. Slejkovec, J. Van Elteren, U. D. Woroniecka, *Biol. Trace Elem. Res.*, **75**(1-3), 139(2000).
3. Y. Shi, E. E. Sullivan, J. Holzbecher, A. Chatt, *Biol. Trace Elem. Res.*, **71**, 377(1999).
4. G. Onning, *Food Chem.*, **68**(2), 133(1999).
5. A. Taylor, S. Branch, A. Fisher, D. Halls, M. White, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**(4), 421(2001).
6. P. Vinas, M. Pardo-Martinez, M. Hernandez-Cordoba, *Anal. Chim. Acta*, **412**(1-2), 121(2000).
7. T. Narukawa, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**(12), 1919(1999).
8. M. Matek, M. Blanusa, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, **49**(4), 301(1998).
9. L. Hussein, J. Bruggeman, *Food Chem.*, **65**(4), 527(1999).
10. W. R. Mindak, S. P. Dolan, *J. Food Compos. Anal.*, **12**(2), 111(1999).
11. P. Zbinden, D. Andrey, *At. Spectrosc.*, **19**(6), 214(1998).