

原子吸光 分光光度計에 의한 飼料中 重金屬의 定量

朴 聲 雨 · 李 完 求

國立科學搜查研究所

Determination of Trace Metals in Formula Feed by Atomic Absorption Spectrophotometry

Sung - Woo Park · Wan - Koo Lee

National Institute of Scientific Investigation

ABSTRACT

The quantities of chrome, lead, iron, copper and manganese in the formula feed were determined by A.A.S. and the results were summarized as follows ;

1. The content of chromium in the leather and meat meals(SN-2) were 13-66 times as much as the level of permission.
2. In the meantime, lead content in the meat meal(SN-1) was about 20 times as much as permitted level.
3. The iron which is essential constituent of the formula feed was contained in the meat and leather meals and these values were 2-10 times as much as feeding regulations, on the contrary copper and manganese content in the shaving and flesh were below the feeding regulations.

I. 序 論

産業의 發達로 인한 國民所得增大, 人口增加 및 食生活改善 等에 따른 肉類(소, 돼지, 닭, 등) 및 우유 等 動物性 蛋白質食品類의 總 需要量의 增加로 인하여 畜産 및 酪農業에 使用 되는 飼料의 總 需要量은 1980년도 濃厚飼料

624萬 3千톤, 粗飼料 717萬 1千톤 合計 1,341萬 4千톤으로 1970年度 580萬톤에 비하여 약 2.3배로 增加하였다²¹⁾.

1985年 6月 11日 京鄉新聞의 內容과 같이 惡德業主들은 크롬의 含量이 基準値보다 10배 이상 含有된 有害飼料를 製造 販賣하므로 社會에 물의를 일으켰다. 그러므로 저자들은 ○○ 경찰서(국과수 85-2216호) 및 ○○검찰청(국

과수 85-2341호)에서 의뢰된 飼料 및 飼料製造에 사용되는 原料 12種에서 크롬과 그의 微量原素에 對한 含量을 아래와 같은 方法으로 測定하였다.

重金屬類의 測定方法으로는 불꽃原子吸收法¹⁻⁵⁾, 비불꽃原子化法⁶⁾, 및 Polarography法⁷⁾ 등이 있으며 試料의 前處理法으로는 濕式法^{8,9)}, 乾式法¹⁾ 및 溶媒抽出法^{5,10,11,12)} 등이 있는 바 本 試驗에서는 乾式灰火法¹³⁻¹⁹⁾으로 分解한 후 불꽃原子吸收法으로 測定하여 各 飼料中에서 크롬, 鉛 및 기타 微量原素인 鐵, 銅, 망간 등의 含量을 測定하였기에 報告하는 바이다.

II. 實驗 및 裝置

1. 試藥 및 器具

1) 窒酸 : (有害金屬測定用 : 關東化學株式會社)

2) 鹽酸 : (有害金屬測定用 : 關東化學株式會社)

3) 크롬, 鉛, 鐵, 銅, 망간, 코발트, 니켈
標準試藥 : (原子吸光分析用 : 化工純藥工業株式會社)

4) 증류수는 Milli-RO 60 (Millipore Corp)로 여과한 脫ion水.

5) Atomic Absorption Spectrophotometer : Instrumentation Laboratory Inc. 257

2. 試料의 採取

本 實驗에 使用된 試料는 85年 5月 ○○경 찰서에서 의뢰된 肉粉 3種 및 85年 5月 ○○ 지방 검찰청에서 의뢰된 Shaving 2種, 皮革粉 3種, 肉粉 2種 및 Flesh 2種 合計 12種을 대상으로 하여 試驗을 시행하였다.

3. 試料調製 및 測定條件

試料 약 5~20g을 正確히 分量하여 도가니에 넣고 乾燥器에서 水分蒸發 및 250°C의 電氣爐에서 炭化시킨 다음 電氣爐의 溫度를 450°C~550°C로 上昇시켜 완전 灰火시킨다. 그 잔사에 灰火 補助劑인 窒酸(1+1) 2~5m/를 加하여 乾燥시킨 후 灰火를 계속하고 灰火가 不充分하면 1回 反復하여 灰火시킨다. 灰火된 殘渣에 증류수 少量과 conc.-HCl 1~2m/를 加한 후 水浴上 또는 乾燥裝置에서 乾枯시킨 다음 다시 conc.-HCl 1~2m/를 加하여 溶解시켜 100m/로 하여 試驗溶液으로 하였으며, 不容分이 存在할 때는 Glass여과기로 여과하여 試驗溶液을 調製하여 一定量으로 한 試驗溶液을 Atomic Absorption Spectrophotometer (flame, Air ; Acetylene)를 使用, 標準溶液과 比較하여 各各의 金屬의 濃度를 測定하였고 各金屬의 測定條件은 Table 1과 같다.

4. 試料中 各 成分의 定量

前記 II-3항과 같은 方法으로 試料를 調製

Table 1. Conditions of Atomic Absorption Spectrophotometer

Element Condition	Cr	Pb	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
Wave Length (nm)	357.9	283.3	248.3	324.7	279.5	240.7	232
Slit Width (μm)	160	160	80	320	160	80	40
Lamp Current (mA)	7	5	10	5	5	10	10
Intergration Time(sec)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Gas Flow Rate (SCFH)	15	15	15	15	15	15	15

하여 Table 1과 같은 分析條件下에서 Atomic Absorption Spectrophotometer에 주입하여 測定한 各 重金屬의 含量은 Table 2와 같다.

Ⅲ. 結果 및 考察

1. 크롬의 分析結果

크롬의 分析結果에 對하여 考察해 보면 Table 2에서와 같이 크롬의 含量分布는 肉粉에

서는 <0.5~19,882.7 ppm으로 그 차가 매우 크며, 皮革粉에서는 12,550.0~15,136.7 ppm으로 그 차가 크지 않고, Shaving에서는 89.3~250.3 ppm으로 큰 차이를 나타내지 않았으며, 또한 Flesh(수구레)에서는 크롬이 不檢出되었다.

Table 3에 나타낸 飼料別 有害物質의 許容基準과 各 試料의 含量을 比較한 結果를 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 肉粉에서는 SN-1: 49.9

Table 2. Concentration of heavy metals in formula feed and material. (ppm)

Sample	Metals	Metals						
		Cr	Pb	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
Meat meal	SN-1	49.9	194.0	4539.6	24.1	21.7	<0.5	<0.5
	SN-2	19882.7	7.6	898.5	5.7	8.3	<0.5	<0.5
	SN-3	41.0	<0.5	1396.0	7.6	39.5	<0.5	<0.5
	SP-5	<0.5	<0.5	388.8	1.4	19.7	<0.5	<0.5
	SP-P	25.9	<0.5	486.3	4.3	32.1	<0.5	<0.5
Leather meal	SP-2	15136.7	11.7	1207.2	2.6	10.9	<0.5	<0.5
	SP-3	13930.3	11.6	1030.6	4.4	8.8	<0.5	<0.5
	SP-4	12554.0	<0.5	492.6	1.0	3.6	<0.5	<0.5
Shaving	SP-1	250.3	<0.5	49.5	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5
	SP-8	89.3	<0.5	201.6	9.3	<0.5	<0.5	<0.5
Flesh	SP-6	<0.5	<0.5	93.6	7.1	<0.5	<0.5	<0.5
	SP-7	<0.5	<0.5	233.0	4.1	<0.5	<0.5	<0.5

Table 3. The level of Permission Value of harmful materials in each formula feed. (ppm)

Feeds	Metals	Metals					Aflatoxin
		As	F	Cr	Pb	Hg	
Formula feed		100			10	0.4	0.02
Formula feed (Cattle)		100	100	500	10	0.4	0.02
Formula feed (Pig)		100	200	500	10	0.4	0.02
Formula feed (hen)		100	400	300	10	0.4	0.02
Fish Meal				100	10	0.5	
Meat Meal				300	10	0.5	
Powder of leather				1,000	10	0.5	
Adding Mineral			1,800		10	0.5	
Phosphate or Calciumsalt			1,800		10	0.5	

※ 관보 제10076호(1985. 6. 28)

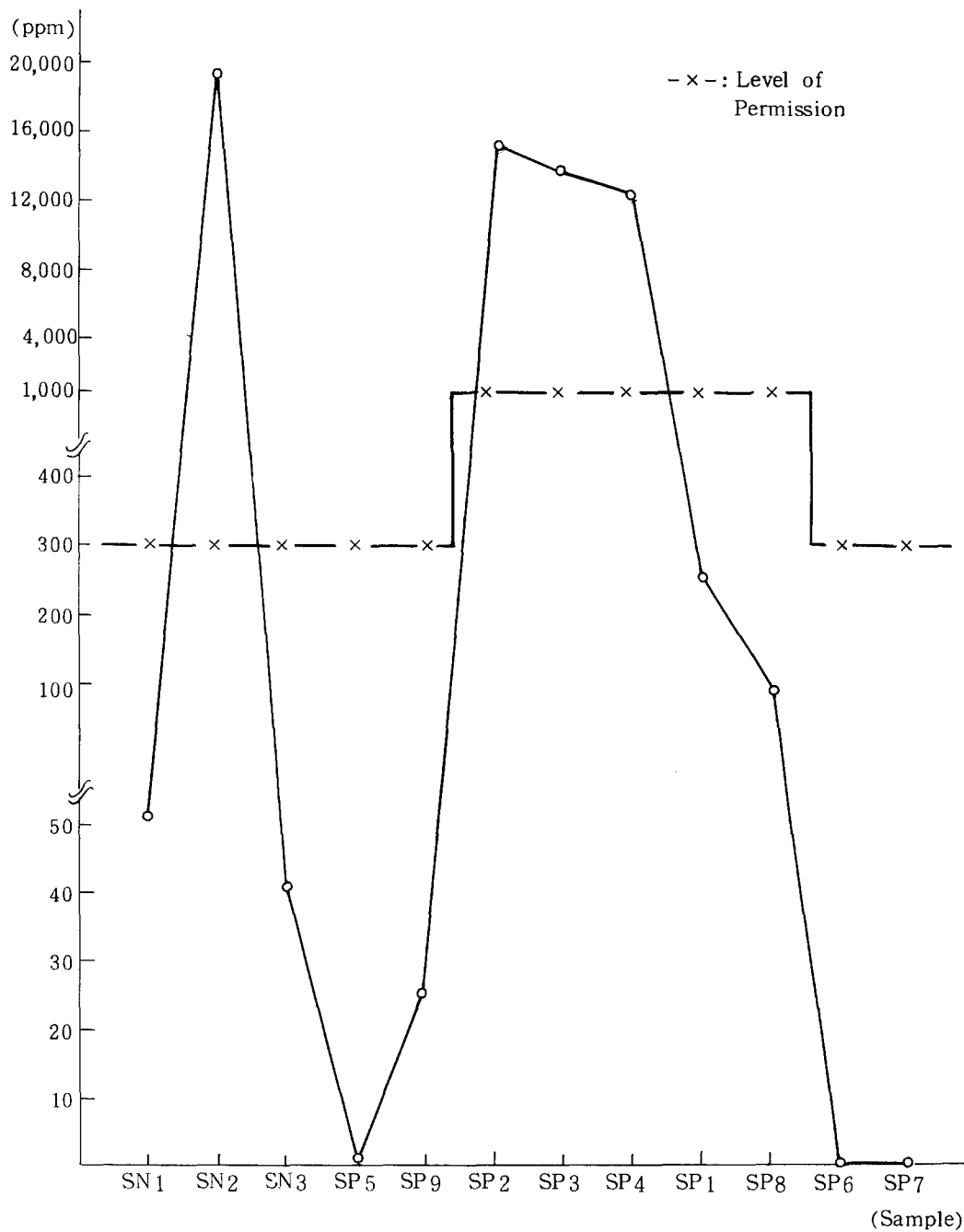


Fig. 1. Compared with a Level of Permission and each content of Cr.

ppm, SN-3 : 41.0 ppm, SP-9 : 25.9 ppm 및 SP-5 : 不檢出로 許容基準 300 ppm에 未達되었으나, SN-2 : 19,882.7 ppm은 許容基準보다 약 66 배 높게 나타났으며, 또한 皮革粉에서는 SP-2 : 15,136.7 ppm, SP-3 : 13,930.3 ppm 및 SP-4 : 12,554.0 ppm으로 許容基準 1,000 ppm 보다 약 13 배~15 배 높게 나타났고, shaving 에서는 SP-1 : 250 ppm 및 SP-8 : 89.3 ppm

으로 許容基準 1,000 ppm에 未達되었으며, Flesh 에서는 不檢出되었다.

크롬의 動物性類의 體內含有量은 植物性 食品類에 含有된 0.1~0.5 mg/kg (乾燥重量) 보다 數百倍 많으며²⁰⁾ 動物의 消化管 吸收試驗에서 吸收率은 鹽化크롬(Ⅲ)을 使用할 경우 0.1~1.2 % 범위이며 平均 0.5 % 程度 吸收되고, 또한 食品에 의한 1人 1日 平均 攝取量은 日本에서

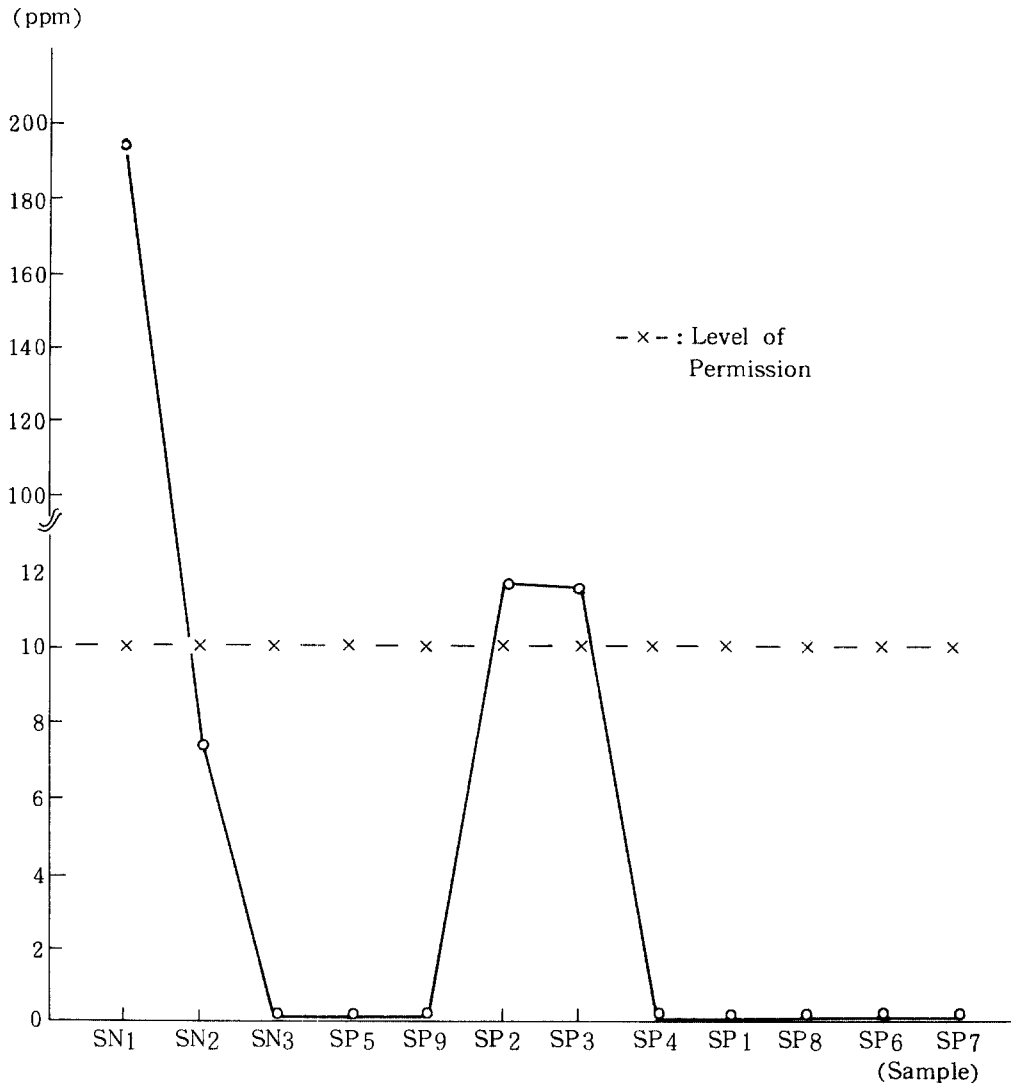


Fig. 2. Compared with a Level of permission and each content of Lead,

는 700~920 μg , 美國에서는 50~100 μg 程度로 報告된 차이는 있으나²²⁾ 이와같이 消化管에 吸收된 六價크롬은 生體中에서 參價크롬으로 還元되어 Transferrin 과 結合한 形으로 體內 組織中에 存在하고 또한 微量의 크롬은 生體內에서 多種의 酵素 活性에 影響을 미치게 되므로^{20,25,26)} 試料中에서 許容基準値보다 含量이 많은 SN-2, SP-2, SP-3 및 SP-4는 飼料로 使用하지 않는 것이 좋겠다.

2. 鉛의 分析結果

鉛의 分析結果에 對하여 考察해 보면 Table 2에서 같이 鉛의 含量分布는 肉粉에서는 <0.5~194.0 ppm, 皮革粉에서는 <0.5~11.7 ppm, shaving 및 Flesh는 不檢出되었다.

Table 3에 나타낸 飼料別 有害物質의 許容基準과 各 試料의 含量을 比較한 結果를 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 肉粉에서는 SN-1:194.0 ppm으로 許容基準 10 ppm보다 약 20배 높게

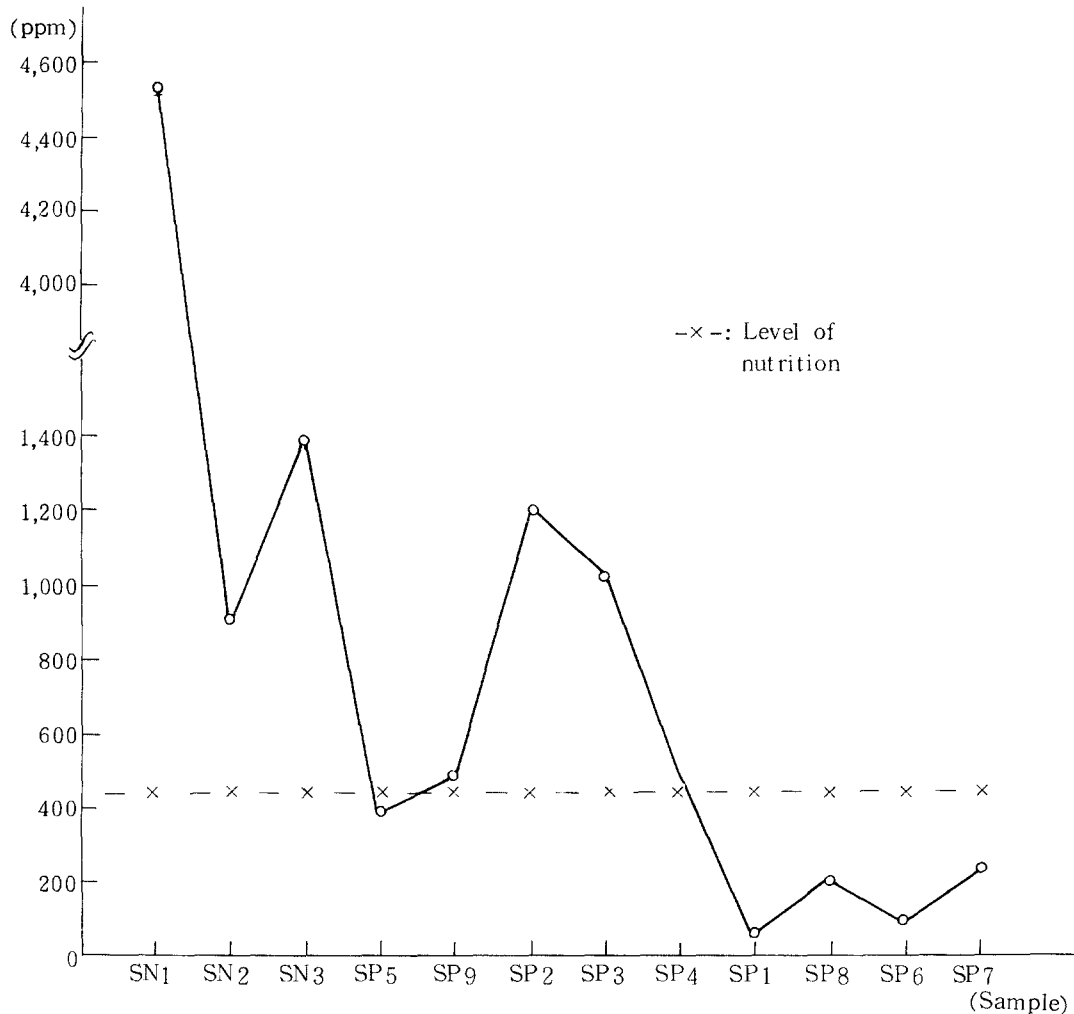


Fig. 3. Compared with each content of Iron in sample and a Level of nutrition in formular feed.

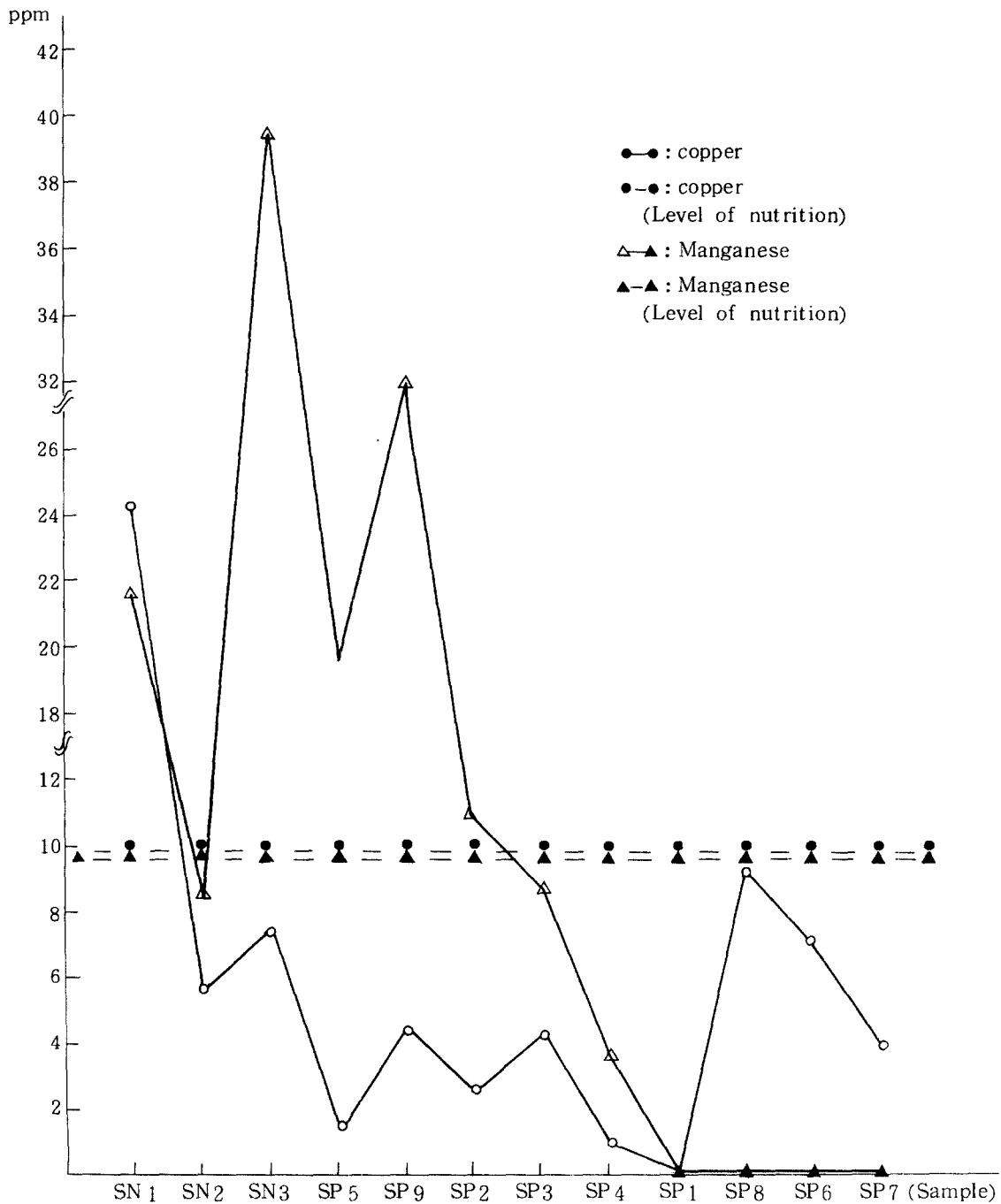


Fig. 4. Compared with each content of Cu, Mn in sample and a Level of nutrition in formular feed.

나타났으며, 기타 試料은 適合하였다.

鉛의 動植物 組織中에서 濃度 범위는 0.01~1.5 mg/kg 이며 平均 0.2 mg/kg 이고, 食事に 의한 成人 1日 吸收量은 여러가지 報告가 있으나 100~500 μ g 程度²³⁾이나 消化管에서의 吸收는 鉛의 攝取量과 糞尿의 排泄量의 差에 따라 상이 하나 5-15%로 推定된다²⁴⁾. 이와같이 體內에 吸收된 鉛은 貧血이나 Hemoglobin 合成時 Heme synthetase 合成에 關與하는 酵素系 等에 影響을 미치는 것으로 알려져 있으므로²⁰⁾ 試料中에서 許容基準 보다 含量이 많은 SN-1은 飼料로 使用하지 않는 것이 좋겠다.

3. 기타 微量 重金屬(鐵, 銅, 망간 等)의 分析結果

鐵의 分析結果에 對하여 考察해 보면 Table 2에서와 같이 肉粉에서는 388.8~4,539.6 ppm, 皮革粉에서는 492.6~1,207.2 ppm, shaving 에서는 49.5~201.6 ppm 및 Flesh 에서는 93.2~233.0 ppm 이었다.

鐵은 動物體內에 0.04% 程度밖에 들어있지 않으나 Hemoglobin의 構成要素이며 빈혈방지에 크게 關與하는 등 體內에서 여러가지 重要な 역할을 하며 動物性 蛋白質飼料의 營養素含量에서는²¹⁾ 肉粉中の 鐵의 含量은 0.044% 이나 試料中 肉粉에서는 0.038~0.45%, 皮革粉에서는 0.049~0.12% 및 shaving 과 flesh 에서는 0.005~0.023% 로서 Fig. 3에서와 같이 SN-1, SN-2, SN-3, SP-2 및 SP-3은 基準値보다 많게 나타났다(이하 比較되는 營養素含量의 基準은 肉粉에 準한 것임).

銅은 血球生成에 關與하는 酵素의 構成成分으로서 가축의 要求量은 鐵要求量의 1/10程度 필요하다. 한편 250~500 ppm 수준으로 공급되는 銅은 성장하는 돼지와 병아리의 成長促進 效果가 있다고 報告된 바 있으며²¹⁾ 또한 動物性 蛋白質 飼料의 營養素含量에 報告된 것은²¹⁾ 肉粉에서 銅의 含量인 9.8 mg/kg 과 試料中에

含有된 <0.1~24 ppm을 比較해 보면 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 SN-1을 除外한 全體試料가 基準値보다 未達되었다.

망간의 分析結果에 對하여 考察해 보면 Table 2에서와 같이 肉粉에서 8.3~32.1 ppm 및 皮革粉에서 3.6~10.9 ppm 이 檢出되며 shaving 과 Flesh 中에서는 不檢出되었다.

망간의 體內含量은 0.0001%(1ppm) 程度이며 여러가지 酵素의 作用에 關與하기도 한다²¹⁾. 그러나 含量이 부족하면 成長 및 繁殖장애, 산란율 및 부화율 감소 등이 유발된다. 또한 動物性 蛋白質飼料의 營養素含量에서 망간의 含有量은 肉粉中에서 9.6 mg/kg 과 比較해 보면 Fig. 4에서와 같이 SN-1, SN-3, SP-5, SP-9 및 SP-2를 除外한 試料은 基準値보다 未達되어 있다.

코발트와 니켈의 分析結果는 本 試驗에서 使用한 試料中에서 公히 0.5 ppm 이하였다.

IV. 結 論

1. 크롬의 含量은 肉粉中에서 SN-2는 許容基準値보다 약 66배, 皮革粉에서 SP-2, SP-3 및 SP-4는 약 13-15배 초과되므로 飼料로서 不適合하였으며

2. 鉛의 含量은 肉粉中에서 SN-1만 許容基準値보다 약 20배 초과되므로 飼料로서 不適合하였다.

3. 기타 微量原素인 鐵의 경우 shaving 과 Flesh 에서는 未達되었고, 銅의 경우는 SN-1을 除外한 試料全體가 未達되었으며, 망간의 경우는 肉粉(SN-2), 皮革粉(SP-3, SP-4), Shaving 및 Flesh 는 未達되었음.

參 考 文 獻

1. 荒地秀明: J. Nara Med. Ass., 23, pp. 172~176(1972).

2. 丸茂義輝 : Japan. Anal., 22, pp. 1024~1028(1978).
3. 石西伸 : 臨床化學, 3, 2, pp.176~187 (1974).
4. W. A. Veenedaal : Fresenisu's Anal. Chem., 23, 1, pp. 17~23(1966).
5. E. Berman : A. A. Newsletter, 6, 3, pp. 57~60(1967).
6. F. D. Deltz : J. of A. O. A. C., 56, 2, pp. 378~382(1973).
7. Schroeder et al : J. Chronic Dis., 20, pp. 179~210(1967).
8. C. A. Johnson : Anal Chim. Acta., 81, pp. 69~74(1976).
9. 日本藥學會編 : 日本衛生法注解, p. 400, 金原出版(1980).
10. 星野乙松 : 衛生化學, 12, pp. 90~93 (1966).
11. E. Lankanen : A. A. Newsletter, 5, 2, pp. 17~18(1966).
12. C. E. Malford : A. A. Newsletter, 5, 4, pp. 88~90(1966).
13. Anal. Method Comm : Analyst, 84, p. 127(1959).
14. E. I. Hamilton. et al. : Analyst, 92, p. 257(1967).
15. Method of A. O. A. C., 11th Ed., p. 411(1970).
16. 末永 : 微量有害元素の分析, 講談社(1970).
17. 及川 : 重金屬の分析, 講談社(1971).
18. 公害分析指針 7, 食品編, 共立出版(1972).
19. 環境汚染分析 4, 重金屬, 大日本圖書(1973).
20. 後藤稠斗 : 産業中毒便覧, pp.303~327, 396~428, 441~474(1977).
21. 陸鍾隆斗 : 飼料學, pp.230~244(1985).
22. Murakami, M. et al : J. Radia. Res. 6 : 105(1965).
23. Schroeder, H. A. and Tipton, I. H : Arch. Environ. Health, 17 : 965(1968).
24. Kehoe, R. A. : J. R. Inst. Public Health Hyg., 24 : 1, 101, 129, 177(1961).
25. Underwood, E. J. : Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 3rd ed., p. 253, Academic Press, New York(1971).
26. Baetjer, A. M. et al : Arch. Ind. Health, 20 : 136(1959).