

# 食品中에 含有된 徵量金屬의 分析法

## 빵類中에 含有된 砷素試驗法에 對하여 (第1報)

保健研究士 李 德 行

### 1. 序 言

人類生活이 發達되여 점점에 따라 그 食生活도 점차 向上되고 改善되여 점점에 가는데 우리나라의 食生活도 主食인 쌀밥에서 빵類가 主食化 되여 점점에 있는데 이처럼 生活向上에 수반하여 食品製造業體도 증가되어 점점에 가고 있으며 따라서 生產量도 많아지고 있다. 이렇게 生產量이 많아짐에 따라 社會的으로 問題로 되고 있는 不良食品이 벌써부터 中毒상태가 종종 야기되고 있는 것이다. 그중에서도 食品中에 混入된 徵量金屬의 有害物質은 主로 汚染에 依하여 混入되는 것으로 사료되는데 砷素는 最強의 有害物質로서 亞砷酸의 主成分으로 毒物學的 試驗에 있어서 重要한 對象元素이다.

食品中에서 檢出되는 몇 가지 代素의例로서 合成 “간장”을 製造하는 過程에서 工業用鹽酸을 分解剤로 使用하여 이것을 中和할 때 工業用 可性소다를 使用할 경우와 캐라멜, 비스킷, 빵류, 아이스크림類 마가링類를 製造過程에 乳化剤를 使用했을 경우 또 容器의 부식으로 因해서도 混入되어 진다고 生覺한다.

이렇게 食品中에 混入된 砷素는 除去하지 못하기 때문에 混入된 徵量의 金屬을 正確히 分析하는데 다음과 같은 砷素 試驗法을 記述하여 報告한다.

### 2. 試藥 및 試液

#### 砒素試驗標準溶液

亞砷酸 ( $As_2O_3$ )을 乳粉中에서 微細한 粉末로 만들어 黃酸 대시케이타에서 乾燥한 것을 正確히 0.1g을 取하.

여 20% 可性소다 溶液에 녹히고 加熱하여 미리 碳酸을 除去한 蒸溜水를 400ml를 加하여 稀釋하고 여기다 10% 黃酸 10ml를 加하고 다시 無炭酸蒸溜水를 加하여 全量을 1000ml로 하여 이것을 原液으로 한다.

이 液 10ml을 取하여 새로 煮沸하여 碳酸을 除去한 蒸溜水를 冷却시킨 후 이를 加하여 全量을 1000ml로 한다.

이 液 1ml는  $As_2O_3$ 로서 1ml(1 ppm)을 含有하고 있다.

이 液을 發生瓶(A)에 넣고 암모니아水로 中和시킨 後 試驗溶液과 同一하게 實施한 후 標準呈色을 만들어 肉眼으로 比色定量한다. 이呈色紙는 光이나 濛氣에褪色함으로 파라핀왁스를 발라서 保管한다.

#### 醋酸鉛試液

酢酸鉛( $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ) 9.5g을 蒸溜水 100ml에 녹히고 이 液에 醋酸을 2 drops를 加하여 준다. 理由는 酢酸鉛의 加水와  $CO_2$  gas의 影響을 防止하는데 意義가 있다.

#### 酸性鹽化第一錫試液

鹽化第一錫( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 4g을 無砒素鹽酸 125ml에 녹히고 蒸溜水를 加하여 250ml로 한다. 이 試液은 만든 後 1個月 以內에 使用하여야 한다. 그리고 鹽化第一錫試液이 오래된 것은 空氣中에 酸素를 吸收하여 물에 不溶性인 Oxychloride로 變하여 試驗하는데 있어서 差가 생김으로 注意를 要한다. 이렇게 調製한 試液은 保存에 있어서 密閉容器에 遮光하여 保存함.

#### 鹽酸 (1:2)

無砒素鹽酸을 使用함.

## 沃度加里試液

沃度加里 16g을 蒸留水 100ml에 녹여 使用함

### 亞鉛

亞鉛은 普通 20~30 배쉬(85~600 $\mu$ )인 無砒素亞鉛을 使用할 것. 一般的으로 多乳性인 것은 溶解가 빠르므로 될 수 있는 대로 操作이 終了後에도 水素의 發生이 持續되는 것이 좋다.

### 臭化第二水銀紙

크로마ト그라피用 濾紙(東洋濾紙 No-51)를 폭 3cm 길이 10cm로 잘라서 알콜製 臭化第二水銀試液에 담구워 때바로 움직여서 約 1時間 暗所에서 담근 그대로 放置한 後 이것을 꺼내여 濾紙의 우에 올려서 暗所에 約 12時間 自然乾燥시킨 後 이 濾紙를 直經이 約 18mm程度로 잘라서 褐色帶에 넣어 密栓하고 遮光된 暗所에 保存하여 約 2日이 經過한 後 使用하는 것이 좋다. 使用時 紙의 中心部에는 손이 닿지 않는 것이 좋다.

### 알콜製 臭化第二水銀試液

臭化第二水銀(Hg Br<sub>2</sub>) 5 g을 取하여 여기에 알콜을 加하여 조용히 加熱하여 녹힌다. (약5% 용액)

## 3. 試驗溶液의 調製 (濕式分解法)

### 試料의 前處理

빵類는 主로 有機物質과 脂肪이 混合된 것으로 前處理가 必要하다. 試料를 잘게 하여 拌사하고 一定量(5~10g)을 取하여 可性소다試液 40ml 및 蒸留水 20ml를 加하여 水浴中에서 1時間程度 加熱하여 放冷한 後 黃酸試液 30ml을 加하여 脂肪酸을 析出시킨다.

析出된 脂肪酸은 애텔 約 30ml程度를 加하고 分液斗에서 注意하면서 혼들고 애텔 총을 除去시킨다. 脂肪酸이 除去된 試料를 다음과 같은 方法으로 分解操作한다.

### 濕式分解法

一般的으로 普通쓰여지고 있는 方法인데 黃酸과 窒酸을 混合하여 分解를 하는 것으로 分解가 容易한 方法이다.

試料를 分解 Flask (Kjedahl Flask)에 옮기고, 蒸留

水 20ml을 加하고, 窒酸 30ml을 加하여 混合하고 加熱한다.

加熱은 石綿을 부착시킨 金網上에서 徐徐히 加熱한다. 最初의 激烈한 反應이 나타나면 加熱을 中止하고 放冷한다.

여기에 黃酸(特級品) 10ml을 徐徐히 加하여 再次 加熱을 開續한다. 만약 黃酸을 加해줄 때 熱時에 加하면 反應이 과격하여 試料反應混合物이 分解병으로 부터 분출하는 수가 있다.

加熱中에 分解가 잘 안될 때에는 (內容物이 暗色으로 되여 있을 경우) 窒酸을 少量 补充하여 주면 더욱 效果的으로 分解가 잘 된다. 加熱은 黃酸의 白色煙氣가 發生할 때까지 加熱을 繼續하여 內容物이 淡黃色~無色이 되면 分解를 完了시킨다.

만약 內容物이 加熱中에 炭化現狀이 생겼다면 試料의 分解는 이루워졌다고 볼 수 없음으로 다시 새르 試料를 取하여 처음과 같이 操作해야 한다.

그리고 分解操作中에 窒酸을 加해주는 경우는 分解병의 입구를 實驗者의 方向으로 向하는 것은 絶對로 避해야 한다.

언제 內容物이 突沸現狀이 이려날지 예측못하기 때문이다. 實際로 이런 狀態에서 異狀한 事故가 종종 있는 일이다.

以上과 같은 方法으로 하여도 分解가 잘 안되는 試料에 있어서는 다음과 같은 方法을 利用한다.

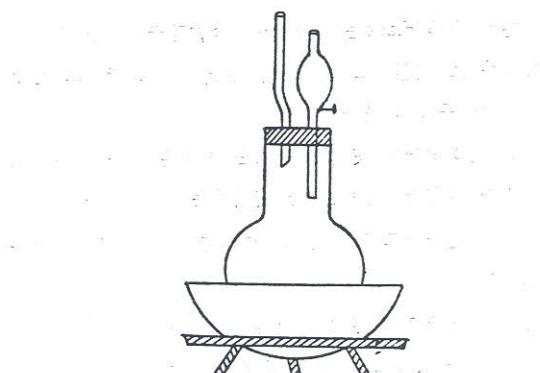
分解促進劑로서 過鹽素酸을 1ml加하여 加熱해 주면 效果的으로 分解가 잘 되는데 이때 注意할 점은 黃酸의 白色煙氣가 나올 때까지(發生할 때까지) 加熱을 繼續하여 過鹽素를 完全揮散시켜 除去하여야 한다.

또 有機物質이 多量含有된 試料의 分解는 Fresenius Pabo Method를 利用한다.

이 法은 多量의 有機物을 含有한 試料를 分解하는 方法으로는 適合하다. 普通 挥發性인 金屬을 含有한 試料에 通用되는데, 鹽素酸칼륨(KlO<sub>3</sub>)과 鹽酸을 使用하여 濕式法에 依해 有機物을 分解시킨다. 發生機의 鹽素 및 그 酸化物의 強力한 酸化作用을 利用하는데 試料를 分解 Flask에 加하고 12.5% HCl을 加하여 稀粥狀으로 하고 여기에 鹽素酸칼륨 1g을 加하여 水浴上

에서 加熱하여 內容物이 分解가 잘 안되여 질때는 鹽素酸칼리륨 飽和溶液 (1:20)을 分液여 두로부터 滴加하여 波이 淡黃色의 透明한 波體가 脱離分解를 終了시킨다. (一時에 多量의  $KClO_3$ 를 加하면  $ClO_2$ 를 生成하여 爆發의 우려가 있다.)

反應은  $3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2$

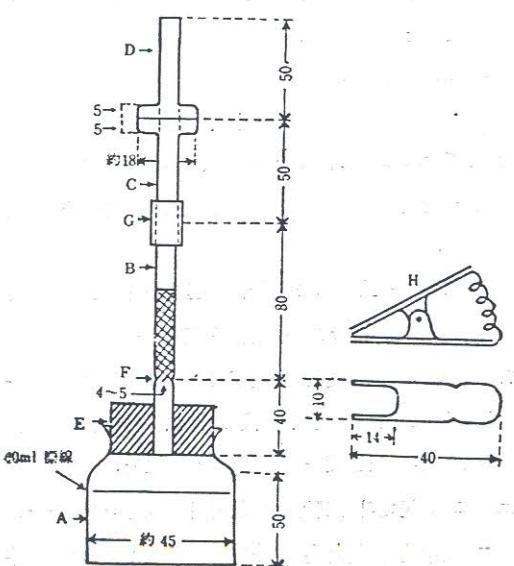


"Friesenius-Babo 法장치"

分解가 終了된 試料에 對하여 放冷시킨 後 蒸留水 75ml 및 飽和修酸암모늄溶液 15ml을 加하여 黃酸의 白色煙氣가 發生할 때까지 加熱을 繼續하여 殘存하고 있는 酸化物質을 完全히 除去한다.

最後로 分解液을 別途의 規定이 없는限 다음과 같이 試驗操作한다.

#### 4. 硒素試驗裝置 (單位 mm)



#### A : 發生瓶

容量이 約 60ml로서 40ml의 標線이 있는 경질병이여야 한다.

#### B : 內徑이 約 6.5mm의 유리管

C 및 D : 接續部의 内部와 外部는 圓形이 고 물론 同心圓이여야 한다.

#### E : 고무마개

中心部에 유리管 B의 下端을 通하는 고무마개로서 이 고무마개는 B와 一體로된 共通 스티유리管을 使用해도 좋다.

F : 유리管에 B에 끌여서 움죽들어가게 하여 이 内部에 石綿을 채워 넣는 部分인데 石綿이 下端으로 나려 가지 않게 하기 위한 것임.

이 石綿은 硒素試驗裝置를 조립하기 前에 유리管內에 約 20mm程度의 높이로 채워 넣고 다음 酚酸鉛試液을 몰과 均等한 (1:1) 混合液을 적셔주고 유리管下端으로부터 吸引하여 石綿 및 유리管 벽으로부터 過剩의 硫酸鉛液을 除去시킨다. 石綿은 5mm程度로 잘라서 使用하면 便利하다. 硒素測定時 發生하는 硫化水素를 除去하는 目的으로 使用되기 때문에 石綿에 液이 乾燥한 狀態라면 效果를 誓고마는 것이다. 그리므로一般的으로 石綿은 濕潤 狀態에서 使用해야 한다. 硒素試驗을 進行할 때 石綿 部分이 硫化鉛으로 變色되는데 硫化水素가 多量으로 發生 될 때는 黑化水銀紙에 着色하여 显色하는데 妨害를 하는 수가 있다.



#### G : 고무管

#### H : 크리프

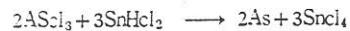
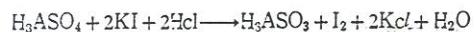
이 크리프는 硒素試驗直前에 유리管 C와, D의 接續部에 黑化第二水銀紙를 끼워 넣고 gas가 새어 나가지 않게兩管을 固定시키는 것이다.

## 5. 試験操作法(定量)

試験溶液一定量을 發生병(A)에 取하여 Methyl orange (M.O) 2 drops 加하고 30% 암모니아水로 中和하여 鹽酸 (1:2) 5ml 및 沃度카리試液(KI) 5ml를 加하여 2~3분간 放置한後 약간 혼들여서 混合한다. (이때 液의 色이 黃色으로 變하는 것은  $I_2$ 가 유리한 것이다.)

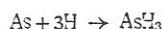
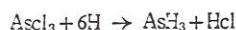
다음 酸性鹽化第一錫試液 5ml加하고 10分間 放置한다.

이 때의 硒酸은 亞硒酸의 透導體로 되고 一部는 還元한다.



다음이 反應混合液에 蒸留水를 加하여 40ml로 한다 (A瓶 標線까지) 여기에 無硒素 亞鉛 2g을 加한다.

이 때의 反應은 發生機의 水素에서 亞硒酸誘導體 및 硒素를 硒化水素로 還元한다.



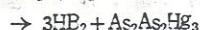
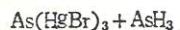
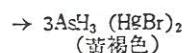
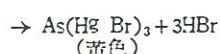
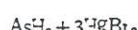
亞鉛을 添加함과 同時に 呈色紙를 끼워둔 유리管 (C와D)을 연결시킨다. 이 때 發生병은 25°C의 水中에서 담구워 約 1時間 反應시킨다.

反應이 進行하는 동안 亞硒酸이 있다면 呈色紙에 黃色으로 呈色한다. 이것을 取하여 標準呈色紙와 比色하여 亞硒酸의 含量을 肉眼으로 定量한다.

硒化水素와 臭化第二水銀紙와 反應할 때 硒素의 量이 적으면 黃色으로 呈色하지만 量이 많을 때는 褐色으로 呈色하여 變한다.

그러므로 이렇게 變할 때는 一定量으로 稀釋하여 試驗하는 것이 좋다.

黃色으로 呈色하는 反應은 明確하지는 않지만 대개 다음과 같은 式으로 生覺한다.



## 6. 試験操作上 注意할 點

1. 汚染源을 注意하는 意味로서 分析用器具를 事前에 鹽酸과 窒酸의 混合液으로 充分히 씻어줄 必要가 있다.

특히 分解 Flask는 유리中에 含有될 수 있는 微量의 硒素가 그 狀態대로 溶出하여 檢出됨으로 酸으로 充分히 씻어 주어야 한다.

2. 硒素試驗에 使用되는 모든 試藥은 될 수 있는데로 硒素가 含有안된 特級品을 使用하는 것이 좋다.

3. 前記한 바도 있지만 試料가 有機物인데도 불구하고 取하는 量이 많을 때는 規定量의 鹽酸과 窒酸을 한 번에 加해 주면 內容物이 分解瓶으로부터 널쳐흘러 베릴 우려가 있음으로 먼저 窒酸을 少量씩 注意하여 加하고 떼여로 혼들여서 放置한後, 조용히 加熱하여 격열한 反應을 進行시킨後 加熱을 中止하고 冷後에 鹽酸을 加하여 暫時放置한 後 加熱하여 준다. 이 때 反應이 과격한 현상이 나타나면 널쳐베릴 우려가 있음으로 즉시 急冷시켜 反應을 일단 조용한 상태로 유지 시켰다가 徐徐히 加熱해 준다.

4. 三價인 硒素의 亞硒酸과 三鹽化硒素같은 Halogen 化合物은 挥散하기 쉬움으로 試料의 分解에 있어서 分解液을 强하게 끓이면 (沸騰) 안된다. 그리고 試料가 炭化하면 生成한 炭素에 依하여 硒素가 亞硒酸으로 되어 挥散됨으로 注意를 要한다.

5. 試料溶液中에 窒酸鹽이 存在하면 硒化水素의 發生을 妨害함으로 試料의 分解에 있어서 無水鵝酸의 白色煙氣가 發生할 때 까지 加熱하여 完全히 窒酸을 除去해야 한다.

6. 裝置의 各 接續部는 細密히 連結하여 硒化水素의 gas 가 새여 나가지 않도록 注意를 要한다.

7. 水素發生의 速度는 砂狀亞鉛의 크기와 그量에 따라 다르며 또 酸 및 鹽類의 濃度에 依하여 變動이 있어 硒化水素의 呈色度가 影響을 받게 된다.

그러므로 規定의 試験法에 依하여 操作해야 한다.

그리고 標準色의 呈色은 될 수 있는限 試験溶液의 경우

와 同時に 實施하는 것이 좋으며 반듯이 空試驗을 實施하여 星色하는데 參考를 해야한다.

## 7. 試驗의 妨害物質

① 試驗中の 硫化物 및 亞黃酸鹽과 치오黃酸鹽이 存在하면 酸에 依하여 硫化水素와 二酸化이온의 gas가 發生하면 醋酸鉛에 依하여 除去가 되는데 多量의 gas가 發生하면 星色에 있어서 妨害가 됨으로 미리 充分한 酸化를 시켜 除去한 後에 試驗溶液으로 해야한다.

② antimon이 存在하면 antimona水素가 發生하여 灰色으로 星色된다.

③ 次亞磷酸鹽이 存在하면 磷化水素를 發生하여 磷化水素와 類似한 黃色의 反應을 星色한다. 이것 역시 酸化시켜 除去해야 한다.

## 8. 文獻

Snell Snell : Colorimetric Methods of Analysis (1958)

Sancell : Colorimetric Determination of  
Traces of Metals (1959)

AOAC : Official Method of Analysis (1960)

未永 : 衛生化學 11. 101 (1965) H. Gutzeit : Pharma  
Zg 24. 263 (1879) Standard Methods of Analysis  
for Hygienic Chemists (1965)