

= 단 신 =

이온 크로마토그래피를 이용한 빗물과 분유, 우유중의 nitrite와 nitrate의 정량분석

강미정 · 이석근*

한국화학연구소 분석실

(1999. 6. 18 접수)

Quantitative Analysis of Nitrate and Nitrite in Rain, Milk and Infant Formula using Ion Chromatography

Mi-Jeong Kang and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea

(Received June 18, 1999)

Abstract: The quantitative analysis of nitrate and nitrite in rain, milk and infant formula was done by Ion Chromatography. The nitrite was not detected (<0.1 mg/L) in all the samples. However, the nitrate was detected in the range of 0.1~4.9 mg/L in rain, 9.8~19.8 mg/L in milk, and 80~300 mg/kg in infant formula, respectively. Some content of nitrate is close to the maximum contaminant level(MCL) which is 10 mg/L as NO₃-N, 44.3 mg/L as NO₃.

Key words: nitrate, nitrite, Ion Chromatography

1. 서 론

Nitrate는 비료로서, nitrite는 색소나 방부제 등으로 널리 사용되는 물질로 인체에 과량 섭취 되었을때 즉각적인 독성을 나타낸다. Nitrate가 위험한 이유는 nitrite로 전환 가능성 때문이고 인체에 독성을 나타내는 것은 nitrite이다. Nitrate는 체내에서 박테리아의 microbial reduction에 의하여 쉽게 nitrite로 변환된다. 이 nitrite는 secondary amine과 반응하여 발암 물질인 nitrosoamine을 형성하여 암 유발 가능성을 가지고 있으며 또한 hemoglobin과 반응하여 산소 운반 기능을 떨어뜨리는 methemoglobine을 생성한다. 일반 성인은 methemoglobine이 형성되어도 원래 상태로 쉽게 돌아올 수 있지만 신생아인 경우는 위산이 적어 pH가 높아지면 박테리아가 활동하기 좋은 상태로 되며 한편 methemoglobinemia가 발생하면 쉽게 회복이 어렵다.² 또한 Nitrate의 함량이 높을수록 부영양화(eutrophication)의 가능성이 크기 때문에 강물이나 호수 또는 지하수에서의 nitrate와 nitrite 함량은 그 수질을 측정하

는 중요한 지수 중의 하나이다. 미국 EPA에서는 먹는 물속에 질산성 질소로서 10 mg/L을 최대 허용치로 정해놓고 있으며 우리나라에서도 이 기준을 따르고 있다. 그런데 이 수치만이 절대적인 기준은 아니다. 비록 기준치를 음용수에 대해 정해놓고 있지만 nitrate를 섭취하는 경로는 마시는 물 뿐 아니라 다른 식품에서 가능하다. 그러므로 신생아들이 접하게 되는 분유나 우유는 더욱 엄격한 관리가 되어야 한다. 그럼에도 불구하고 국내에는 아직 적절한 규제 조치 및 실태조사가 이루어지지 않고 있다.

Nitrate와 nitrite 분석법으로는 nitrate와 nitrite가 UV에서 각기 서로 λ max를 나타내는 것을 이용하여 흡광도를 비교하여 측정하는 것³부터 HPLC로 분리하고 UV로 측정하는 방법,⁴ nitrate, nitrite를 환원시켜 ammonia 형태로써 polarography를 이용하여 측정하는 방법,⁵ nitrate를 Zn/Cd로서 환원시켜 nitrite로 만든 후 발색시약을 넣어 spectrophotometry를 이용한 방법,⁶ ion exclusion chromatography-electrochemical detector를 사용한 방법,⁷ Ion chromatography⁸를 이용한 방

법 등이 있다. 시료의 전처리하는 시료 종류 및 분석 방법에 따라 매우 다양하고 복잡하다.

본 연구에서는 오염원의 첫 단계로 추정되는 빗물을 대전지역에서 계절에 따라 측정하고, 시판되는 분유와 우유에 포함되어 있는 nitrate 및 nitrite 함량을 ion chromatography를 이용하여 분석하고자 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 분석 조건

사용한 기기는 Waters ILC-1 Ion/Liquid Chromatograph이며 전도도 검출기를 이용하였다. Column DIONEX IONPAC AG12A, AS12A 4mm와 AG4A-SC, AS4A-SC를 같이 사용하였다. Eluent의 suppression은 Anion Self-Regeneration Suppressor(ASRS-I)과 SRC-1을 이용하여 증류수를 external mode로 흘려주어 수행하였다. 분석조건은 sample injection volume이 100 μ L, Eluent는 2.7 mM Na_2CO_3 /0.3 mM NaHCO_3 를 1.3 mL/min(AS12A경우), 1.8 mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3 를 1.0 mL/min(AS4A-SC경우)로 흘려주었으며 Waters temperature control system을 사용하여 column의 온도를 33°C로 일정하게 유지하였다.

2.2. 시약

본 실험에서 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈염수로서 specific resistance가 18.2 $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$

이상의 것이었다. 표준시료 NO_2^- , NO_3^- 이온은 Baker사의 제품이며 실험할 때마다 적정 농도를 조절하여 사용하였다. Eluent로 사용된 Na_2CO_3 와 NaHCO_3 는 Merck사 제품이었으며 용액 제조후 반드시 filter하고 degassing하여 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 빗물

빗물은 대전 대덕연구단지 지역에서 바이커에 채취한 것을 0.22 mm syringe filter를 통과시킨 후 측정하였다.

2.3.2. 분유 및 우유

시판되는 분유 수입품 1종과 국산 3종을 선택하여 각 1g을 100 mL의 DI water에 녹여서 0.2 mm filter로 거른후 사용하였고, 우유는 시판되는 것중에 10종을 선택하여 10분의 1로 묽힌 후 0.2 mm filter로 대기압에서 거른다음 냉장 보관 후 사용하였다. 이 후 측정시에는 다시 0.2 mm syringe filter를 한번 더 통과시킨 후 측정하였다. 표준시료의 농도와 peak 높이로 검량선을 작성한 후 시료를 측정하여 검량선에 의하여 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

분유나 우유에 포함되어 있는 nitrate나 nitrite의 오염원의 가능성이 있는 빗물에서 nitrite는 검출되지 않았고(0.1 mg/L 이하), nitrate는 0.1~4.9 mg/L의 함유량

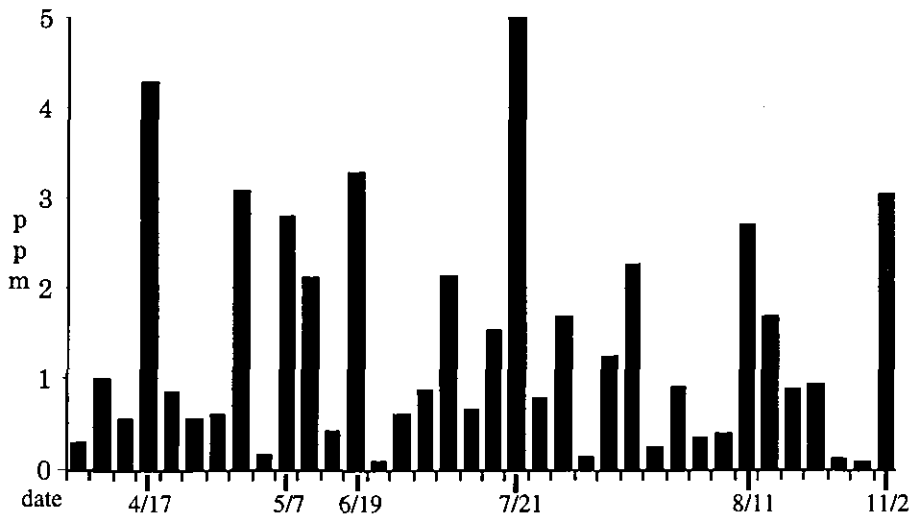


Fig. 1. Concentration of nitrate in rain.

을 보였다. Nitrate함유량은 계절의 특이성을 나타내지 않았다. 동일한 장소에서 같은 날 여러번 나누어 채집하였을 경우에도 포함되어 있는 nitrate양이 다르게 나타났다(Fig. 1). 미국 EPA에서 지정한 음용수에서의 maximum contaminant level(MCL)은 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)로서 10 mg/L, nitrate로 보고되는 경우는 44.3 mg/L이며 유럽에서는 음용수 기준으로 nitrite는 50 mg/L, nitrite는 0.1 mg/L로 규정하고 있다. 측정된 빗물에서의 함유량은 기준치보다 훨씬 낮은 안전한 것이었다. 빗물에서의 함유량은 토양이나 산업 폐수에 의한 오염요인이 포함되어 있지 않은 대기오염으로 인한 것으로서 특정 오염 가능성을 조사하고자 할 때 활용될 수 있을 것이다. 자연 상태에서 nitrite는 nitrate로 산화될 수 있는 조건이 존재하므로 실제 검출되는 양은 nitrite의 직접적인 오염도로 추정될 수는 없다. 그러므로 nitrite만을 측정하고자 한다면 sampling 후 빠른 시간안에 측정하여야 한다.

분유 및 우유에서도 역시 nitrite는 검출되지 않았다. Nitrate 함유량은 우유중에 전체적으로는 9.8~19.8 mg/L 범위를 조사되었고(Table 1), 분유는 비교적 과량인 80~300 mg/kg의 양을 검출할 수 있었다(Table 2). 우유 중 다른 성분이 첨가되지 않은 제품들에서의 함유량은 9.8~13.1 mg/L으로 가공을 거친 것보다 낮은 수치를 나타내었다. 인도네시아의 분유에서 측정된 양은 10.7~29.5 mg/kg이며,⁹ Russia에서 발표한 결과에서는 nitrate와 nitrite 총량이 모유에는 0.7 mg/L, 가공을 거

치지 않은 우유에서는 7.8 mg/L였다.³ 국내 우유는 실험된 제품 모두 EPA기준치보다 낮은 값을 나타내었고, 4가지 분유중에서 3개사의 것은 비교적 비슷한 수치를 나타내나 한 제품은 다른 것들에 비해 2배이상 높은 수치를 나타내었다. 실제 분유조제시 분유 20 cc 1스푼(약 2.6 g) 정도의 양을 묽히므로 이것을 농도로 환산해 보면 아기가 먹게 되는 분유안에 10.5~39.5 mg/L의 NO_3^- 이온을 포함하게 되는 것이다. 4개회사 모두 위와 같은 농도로 제조해서 먹인다면 최대 허용치(MCL) 44.3 mg/L nitrate을 넘지 않았으나 한 회사의 경우에는 최대 허용치에 다다른 양을 포함하고 있으므로 위험성을 내포한다고 볼 수 있다. 왜냐하면 분유 조제 농도가 더 진해질 수도 있고 EPA에서 규정한 수치는 평균적인 수치이므로 신생아의 개인차에 따라 허용되는 수치가 달라질 수도 있기 때문이다. 이러한 결과는 제조 공정과정에서 기인하는 것일 수도 있고, 원료가 되는 원유에서의 오염을 고려해 볼 때 젖소를 사육하는 농장의 주위 수질이나 사료에 기인하는 것으로도 추정할 수 있다.

4. 결 론

Nitrate의 잔류량은 이온 크로마토그래피에 의해 빠르고 간단하게 측정가능함을 보였다. 대전지역의 빗물에서의 nitrate 함유량은 계절의 특이성을 보이지는 않았고, 시판 되는 우유들은 모두 기준치를 넘지 않았지만 가공 우유가 더 높은 수치를 나타내었다. 분유 제품들도 조제 농도로 환산해 보면 NO_3^- 이온의 양이 최대 오염 허용치를 초과하지는 않았지만 한 제품이 그 허용치에 다다른 양을 함유하고 있었다.

참고문헌

1. L. C. Green and S. R. Tannenbaum, In *Human Nutrition* (A. Neuberger and T. H. Jukes, Eds.), Burgess, Englewood, NJ, 87 (1982).
2. C. J. Johnson, P. A. Bonrud, T. L. Dosch, A. W. Kilness, D. C. Busch, M. R. Meyer, *J. AM MED ASSOC*, **257**, 2796 (1987).
3. D. Huiru, J. Meiyu and Z. Qing, *Analytical Letters*, **24**(2), 305 (1991).
4. M. J. Gonzalez, A. I. Valle and M. L. Marina, *Microchemical J.*, **50**, 1 (1994).
5. N. V. Bondareva, L. P. Sadimenko and A. A. Kozhin, *J.*

Table 1. Concentration of nitrate in milk

| Milk | Concentration (mg/L) | Milk | Concentration (mg/L) |
|------|----------------------|------|----------------------|
| A | 11.7 | F | 10.7 |
| B | 12.8 | G | 14.0 |
| C | 11.4 | H | 9.8 |
| D | 10.5 | I | 19.8 |
| E | 13.1 | J | 16.1 |

Table 2. Concentration of nitrate in infant formula

| Infant formula | Concentration ($\mu\text{g/g}$) | Calculated concentration ^a (mg/L) |
|----------------|-----------------------------------|--|
| A | 94 | 12.2 |
| B | 81 | 10.5 |
| C | 139 | 18.1 |
| D | 304 | 39.5 |

a when 1 spoon of infant formula was added to 20cc of water.

- Anal. Chem.*, **51**, 602 (1996).
6. A. M. K. Sjoberg and T. A. Alanko, *J. AOAC International*, **77**, 425 (1994).
7. H. J. Kim and Y. K. Kim, *Anal. Chem.*, **61**, 1485 (1989).
8. F. Gaucheron, Y. Le Graet, M. Piot and E. Boyaval *Lait*, **76**, 433 (1996).
9. V. P. Bintoro, D. Cantin-Esnault and J. Alary, *Analyst*, **120**, 2747 (1995).