

Konsummælkprodukternes indhold af tungmetaller

Heavy metals in market milk products

Jesper Larsen og Hanne Werner

262. beretning

STATENS MEJERIFORSØG
HILLERØD

Indholdsfortegnelse

Forord	4
1. Projektets baggrund	5
2. Litteraturoversigt	6
2.1 Tungmetallernes ernæringsmæssige betydning	6
2.2 Forureningskilder for kviksølv, bly og kadmium	6
2.3 Skadelige virkninger af kviksølv, bly og kadmium	7
2.4 Undersøgelser af kviksølv-, bly- og kadmium- indholdet i mælk foretaget i andre lande	8
2.5 Undersøgelser af jern- og kobberindholdet i mælk	8
2.6 Undersøgelser af zinkindholdet i mælk	11
3. Undersøgelsens formål og udførelse	14
3.1 Kviksølv, bly, kadmium, kobber og jern	14
3.2 Zink	14
4. Undersøgelsens resultater	14
4.1 Kviksølv, bly, kadmium, jern og kobber	14
4.2 Zink	19
5. Konklusion	22
6. Resumé	24
7. Summary	25
8. Appendix	26
8.1 Bestemmelse af jern og kobber i konsummælk- produkter	26
8.2 Bestemmelse af zink i konsummælkprodukter	27
8.3 Bestemmelse af kviksølv i konsummælk- produkter	27
8.4 Bestemmelse af bly og kadmium i konsummælkprodukter	27
9. Litteraturreferencer	29

Forord

Med den stigende interesse, der vises vore levnedsmidlers ernæringsmæssige sammensætning, er det af overordentlig stor betydning, at de informationer, der gives herom, er så korrekte som overhovedet muligt.

Da der ikke forelå nyere materiale vedrørende mejeriprodukternes sammensætning, blev der i 1979 på Statens Mejeriforsøg iværksat et projekt med det formål at foretage en revision og komplettering af de eksisterende tabelværker vedrørende mejeriprodukters sammensætning. I samråd med repræsentanter for Statens Husholdningsråd, Statens Levnedsmiddelinstitut, Hygiejnisk Institut på Århus Universitet og De danske Mejeriers Fællesorganisation blev der udarbejdet en forsøgsplan for projektet.

De første resultater af projektet offentliggjordes i 1981 (1). Det drejede sig om indholdet af kulhydrater samt mælke- og citronsyre i konsummælkprodukter. Siden er offentliggjort resultaterne vedrørende konsummælks indhold af calcium, magnesium, natrium, kalium, fosfor, klorid og jern (2) og resultaterne vedrørende konsummælks indhold af tørstof, fedt og protein samt pH og titer (3).

Maj 1985

Nærværende beretning omhandler undersøgelser af konsummælks mulige forurening med de giftige tungmetaller kviksølv, bly og cadmium. Herudover redegør denne beretning for konsummælks indhold af tungmetaller kobber, jern og zink og afslutter dermed den del af projektet, som vedrører indholdet af mineraler i konsummælk.

I forhold til forsøgsplanen mangler dog at blive foretaget analyser af indholdet af fluor i konsummælkprodukter. Indtil videre har det imidlertid ikke været muligt hverken på Statens Mejeriforsøg eller Statens Levnedsmiddelinstitut at indkøre en analysemetode, hvormed det meget lave indhold af fluor i mælk har kunnet bestemmes.

Projektet vil blive afsluttet med offentliggørelse af resultaterne vedrørende konsummælkprodukternes indhold af vitaminer.

Undersøgelserne er gennemført under ledelse af akademiingeniør Mette Hvitved, civilingeniør Jesper Larsen og afdelingsleder Hanne Werner. Analyserne er foretaget af de tekniske assistenter Kirsten Munk og Poul Werner Ørum.

Den foreliggende beretning er udarbejdet af Jesper Larsen og Hanne Werner.

Børge K. Mortensen
forstander

1. Projektets baggrund

I de senere år er sundhedsmyndighederne blevet stadig mere opmærksomme på risikoen for forurening af vore mad- og drikkevarer med tungmetaller. Tungmetallernes skadelighed for mennesket er genstand for utallige undersøgelser og diskussioner. Opmærksomheden har i første række været koncentreret om kviksølv, bly og kadmium, for hvilke det anses for yderst vigtigt, at der sker en begrænsning af den daglige indtagelse, som i øjeblikket finder sted specielt i de industrialiserede lande. FAO/WHO's ekspertgruppe (4) har anbefalet maksimalgrænser for indtagelse af de tre nævnte tungmetaller, hvorefter en person på 60 kg ikke bør indtage mere end 300 μg kviksølv, 3000 μg bly og 400-500 μg kadmium ugentlig. Grænserne gælder den totale indtagelse, hvoraf den væsentligste del kommer fra fødevarer.

Der er udført en lang række undersøgelser af fødens indhold af tungmetaller, og af, hvorledes tungmetallerne herfra optages i og udskilles fra den menneskelige organisme. Der er ikke tidligere i Danmark foretaget nogen dyberegående undersøgelse af kviksølv-, bly- og kadmiumindholdet i mælk. Derimod er sådanne undersøgelser gennemført i en række andre lande, blandt andet Sverige og England.

Niveauet af tungmetalforureningen i fødevarer afhænger af mange faktorer, først og fremmest dyrkningsjordens beskaffenhed, genetiske egenskaber hos dyr og planter, den kemiske sammensætning af de benyttede gødningsstoffer samt ikke mindst af tungmetalforureningen fra industrien. Niveauet af tungmetalindholdet i fødevarer vil således være forskellig fra egn til egn og være et kom-

plekst sammenspil mellem en mængde forskellige faktorer.

På denne baggrund har Statens Mejeriforsøg foretaget en undersøgelse af tungmetalindholdet i dansk konsumsødmælk for at få et indtryk af, hvad tungmetalindholdet er i dansk mælk, og for at sammenligne undersøgelsens resultater med de af FAO/WHO anbefalede grænser for indtagelse af kviksølv, bly og kadmium samt med tilsvarende undersøgelser foretaget i andre lande.

I forbindelse med denne undersøgelse undersøgtes desuden for indholdet af jern og kobber. Disse to metaller kan virke som katalysatorer for oxidationsprocesser, der blandt andet ud fra fedtsyrer kan danne ilde-smagende forbindelser såsom mættede og umættede aldehyder og ketoner. Forsøgsmejeriet udsendte i 1955 sin 93. beretning »Saltkvaliteter til mejeribrug« (5), hvoraf det fremgår, at i godt smør er indholdet af jern mindre end 0,25 mg Fe/kg og indholdet af kobber mindre end 0,05 mg Cu/kg. En kortlægning af jern- og kobberindholdet i mælk har således stor mejeriteknologisk interesse.

Der er herudover udført en undersøgelse af indholdet af zink, som også tilhører gruppen af tungmetaller. Denne undersøgelse kompletterer således Statens Forsøgsmejeri's undersøgelser af konsummælks indhold af essentielle mineraler. Resultaterne vedrørende de øvrige mineraler er offentliggjort i Statens Forsøgsmejeri's 257. beretning (2).

Der er ved undersøgelserne lagt vægt på at belyse årstidsvariationer og den virksomhedsbestemte variation i indholdet af tungmetaller i konsummælkprodukter. Herud-

over er det specielt undersøgt, hvilken indflydelse anvendelsen af ultrafiltrering har på

sammensætningen af produkter som ymer og ylette.

2. Litteraturoversigt

2.1. Tungmetallers ernæringsmæssige betydning

Tungmetaller er metaller med en massefylde, der er større end 5 g/cm^3 (6). Nogle af disse metaller, f.eks. jern, kobber og zink, er biologisk essentielle sporelementer, som spiller fremtrædende roller i stofskifteprocesserne, og tilføres der ikke organismen tilstrækkelige mængder af disse essentielle metaller, vil der opstå mangelsygdomme. Andre tungmetaller som kviksølv, bly og kadmium er sporelementer, som den menneskelige organisme ikke har behov for, og som endda er giftige for organismen.

Kviksølv, bly og kadmium ligner strukturemæssigt nogle af de essentielle metaller som f.eks. mangan og zink, idet de kan optræde i iltningstrinnet +2, hvorved de ville kunne indgå i kompleksforbindelser i stedet for disse metaller. Tungmetallerne bindes til proteiner, kviksølv og kadmium specielt til de svovlholdige aminosyrer som f.eks. cystein og imidazol-gruppen i histidin (7). Blandt mælkeproteinerne indeholder valleproteinerne mange svovlholdige grupper, og kviksølv reagerer f.eks. let med β -laktoglobulin (8).

2.2. Forureningskilder for kviksølv, bly og kadmium

Forurening af mælken med kviksølv, bly og kadmium kan ske via det foder, som koen indtager, eller senere under mælkenes oparbejdning. Under normale omstændigheder kommer mælken under sin oparbejdning ikke i kontakt med kviksølv, bly eller kadmium, og den mest sandsynlige forurenings-

kilde for de tre metaller må derfor være via foderet, som koen indtager.

Neathery et al. (9) har foretaget en undersøgelse af blandt andet udskillelsen af kviksølv i mælken efter at have givet 3 Jersey-køer methyلكviksølvklorid-203. Undersøgelsen viste, at 0,17% af den totale mængde kviksølv blev udskilt i mælken.

Tilsvarende undersøgelser for bly er foretaget af Marshall (10), der fodrede 6 Jersey-køer med blykontamineret foder i 126 dage. Blyindholdet i foderet varierede, og det svarer til mellem 0,07 og 0,26 mg bly/kg levende vægt. I ingen af de udtagne mælkeprøver fandtes blyindholdet større end 0,05 ppm (mg/kg). Undersøgelser udført af Blanc et al. (11) og Lynch et al. (12) gav samme resultater.

Miller et al. (13) har foretaget en lignende undersøgelse for kadmium, idet de gav 3 køer hver 3 g kadmium pr. dag i 14 dage, hvilket resulterede i et kadmiumindhold i mælken på mindre end 0,1 ppm eller 0,022% af den indtagne mængde kadmium.

De nævnte eksempler på fodring af malkekøer med henholdsvis kviksølv-, bly- og kadmiumkontamineret foder viser, at koen tilsyneladende virker som et effektivt filter.

Roh et al. (14, 15) har undersøgt fordelingen af kviksølv og kadmium i mejeriprodukter fremstillet ud fra rå mælk tilsat henholdsvis 1 ppm kviksølv og 1 ppm kadmium. Resultaterne af de to undersøgelser er gengivet i tabel 1. Heraf fremgår det, at kviksølv i betydelig højere grad end kadmium bindes til både fedt og mælkeprotein.

Tabel 1. Fordelingen af tilsat kviksølv-203 og kadmium-109 i mælk i % efter Roh et al. (14, 15).

Table 1. Percent distribution of added mercury-203 and cadmium-109 in milk after Roh et al. (14, 15).

	% genfundet % recovery	
	Kviksølv Mercury	Kadmium Cadmium
Rå mælk <i>Raw milk</i>	100	100
Skummetmælk <i>Skimmed milk</i>	68	96
Fløde <i>Cream</i>	27	3
Fedtkuglemembraner <i>Fat globule membranes</i>	14	0,5
Kasein før vask <i>Casein before washing</i>	36	28
Kasein efter vask <i>Casein after washing</i>	34	15
Valleprotein <i>Whey protein</i>	25	6
Vallefiltrat <i>Whey filtrate</i>	4	49
Total	95	99

2.3. Skadelige virkninger af kviksølv, bly og kadmium

Kviksølv, bly og kadmium er som nævnt stoffer, som den menneskelige organisme ikke har behov for, og udskillelsen af disse metaller fra organismen sker langsomt. Den biologiske halveringstid, d.v.s. den tid der går, indtil koncentrationen i organismen er halveret, er for kadmium 10-30 år (16) og for kviksølv som methylkviksølv 70-90 dage (17). Tilføres organismen daglig små mængder tungmetal, er der sålede fare for en akku-

mulering af tungmetal i vævene, og dette kan i tidens løb forvolde store skader og genetiske forandringer. Som eksempler på sygdomme forårsaget af forurening af fødevarer med tungmetaller kan nævnes minamatasygdommen og itai-itai-sygdommen, der begge er forekommet i Japan. Minamatasygen (18) var forårsaget af udledning af kviksølvholdigt spildevand i Minamatabugten, hvor kviksølvet under anaerobe forhold langsomt mikrobielt blev omdannet til methylkviksølv, der blev opkoncentreret i den marine biomasse, hvorfra methylkviksølvet via fisk blev indtaget af menneskene, der på denne måde blev forgiftede. Itai-itai-sygen (16) skyldtes indtagelse af ris, som indeholdt betydelige mængder kadmium som følge af overrisling af dyrkningsarealerne med kadmiumholdigt industrispildevand.

Indtaget kviksølv akkumuleres hovedsagelig i nyrerne, leveren og specielt for methylkviksølv i hjernen (18). Symptomerne ved kviksølvforgiftning er ifølge Norseth (6) mentale forstyrrelser, ukoordinerede bevægelser, talebesvær, nedsat hørevne og synsfelt samt ufrivillige muskelkontraktioner.

Indtaget bly bliver ifølge Grandjean (19) hos voksne mennesker hovedsagelig akkumuleret i knoglerne, hvor de erstatter calcium. Hos børn findes derimod størst koncentration af bly i de bløde væv (20). De første symptomer på blyforgiftning (21) er søvnforstyrrelser og forstoppelse. Senere følger blodmangel, tarmsmerter og nervebetændelse. Derefter almindelig svækkelse af organismen og vægttab, mentale forstyrrelser, blindhed, lammelse og sindsyge.

Indtaget kadmium akkumuleres hovedsagelig i nyrer og lever, hvor kadmium findes kompleksbundet (16).

Herved forstyrres nyrefunktionen og reguleringen af organismens ionbalance, ligesom lever og bloddannende organer skades. Endelig påvirkes også kalkstofskiftet, således at knogler bliver ømme og skøre.

Tabel 2. Rapporterede indhold af kviksølv i konsummælk i andre lande.

Table 2. Reported contents of mercury in market milk in other countries.

Land Country	ppb* kviksølv ppb mercury	Analysemetode Method of analysis		Årstal Year	Ref. Ref.
		Forbehandling Pretreatment	Måling Determination		
England England	5	Vådforaskning Aqueous destruction H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Spektrofotometri Spectrophotometry	1971	(17)
Holland Holland	0,1-1		Neutronaktivering Neutron activation	1972	(22)
Sverige Sweden	< 3-20		Neutronaktivering Neutron activation	1970	(23)
Sverige Sweden	< 0,1		Neutronaktivering Neutron activation	1973	(24)
Sverige Sweden	< 0,5	Vådforaskning Aqueous destruction HClO ₄ + HNO ₃	AAS*** (flammelos) (flameless)	1974	(25)

ppb* = µg/kg

AAS*** = Atomabsorptionsspektrofotometri
Atomic absorption spectrophotometry

2.4. Undersøgelser af kviksølv-, bly- og kadmiumindholdet i mælk foretaget i andre lande

Som tidligere nævnt er der i mange lande foretaget undersøgelser af kviksølv-, bly- og kadmiumindholdet i mælk. Nogle af disse resultater er gengivet i tabel 2, 3 og 4. Det fremgår af tabellerne, at variationen er stor, og det er umuligt umiddelbart at sammenligne resultaterne, idet de enkelte analysemetoder ikke kendes i detaljer.

Den store variation kan i vidt omfang skyldes usikre analysemetoder. I 1970 bestemte Brandt og Bentz (21) sammen med syv erfarne laboratorier blykoncentrationen i prøver af rekonstitueret mælk, hvor halvdelen af prøverne var tilsat 0,059 ppm bly. De syv la-

boratoriens resultater for mælk uden tilsætning lå fra 0,007 til 0.150 ppm, og kun de laveste værdier svarede til Brandt og Bentz's egne målinger. For mælk tilsat bly lå værdierne fra 0,030 til 0,192 ppm, men her havde 5 af de 7 laboratorier resultater i rimelig overensstemmelse med Brandt og Bentz's egne resultater.

2.5. Undersøgelser af jern- og kobberindholdet i mælk

Jern og kobber findes i mælken bundet til protein, for jerns vedkommende hovedsageligt som transferrin og lactoferrin (35).

Jern og kobber spiller en dominerende rolle som katalysatorer i oxidationsprocesser i mælk og mejeriprodukter. Ifølge Roh et al.

Tabel 3. Rapporterede indhold af bly i konsummælk i andre lande.

Table 3. Reported contents of lead in market milk in other countries.

Land Country	ppb bly ppb lead	Analysemetode Method of analysis		Årstal Year	Ref. Ref.
		Forbehandling Pretreatment	Måling Determination		
USA USA	1-10	Tørforaskning 480°C Dry destruction Dithizonekstraktion	AAS*	1971	(26)
USA USA	49	Tørforaskning 450°C Dry destruction APDC** ekstraktion	AAS	1967	(27)
England England	< 20-70	Vådforaskning Aqueous destruction HNO ₃ + H ₂ SO ₄ APDC-ekstraktion	AAS	1974	(28)
Schweiz Switzerland	24	Tørforaskning 540°C Dry destruction	AAS	1971	(11)
Holland Holland	20 ± 10	Tørforaskning 500°C Dry destruction	AAS	1974	(29)
Sverige Sweden	1-3,3	Frysetørring, derefter tørforaskning 550°C Freeze drying and dry destruction	DPASV***	1975	(30)

AAS* = Atomabsorptionsspektrofotometri
Atomic absorption spectrophotometry

APDC** = Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat

DPASV*** = Differential pulse anodic stripping voltammetry

(36) er den katalytiske oxidationseffekt af kobber ca. 100 gange større end jerns. Undersøgelser udført af Samuelsson (37) viste, at 22% af det totale indhold af kobber i mælk var bundet til fedtkuglerne, 35% til kasein og 28% til valleproteinerne.

Jern og kobber er begge naturligt forekommende sporelementer i mælk, hvor indholdet af jern og kobber i ikke-kontamineret

mælk ligger på henholdsvis 0,20-0,25 ppm for jern (38) og 0,02-0,05 ppm for kobber (36). Det aktuelle kobber- og jernindhold varierer fra ko til ko og er blandt andet afhængigt af laktationstidspunktet (39, 40) og for kobbers vedkommende ligeledes af, hvilken type foder koen indtager (36). Undersøgelser har vist, at kolostrum indeholder op til 0,1 ppm kobber, som inden for de før-

Tabel 4. Rapporterede indhold af kadmium i konsummælk i andre lande.

Table 4. Reported contents of cadmium in market milk in other countries.

Land Country	ppb kadmium ppb cadmium	Analysemetode Method of analysis		Årstal Year	Ref. Ref.
		Forbehandling Pretreatment	Måling Determination		
USA USA	1,5-3,6	Vådforaskning <i>Aqueous destruction</i> HNO ₃ + H ₂ SO ₄ Dithizonekstraktion	Spektrofotometri <i>Spectrophotometry</i>	1961	(31)
USA USA	17-30	Tørforaskning 450°C <i>Dry destruction</i>	AAS*	1968	(32)
USA USA	6	Vådforaskning <i>Aqueous destruction</i> HNO ₃ + HClO ₄ + H ₂ O ₂	AAS	1968	(33)
USA USA	0,1-0,4	Tørforaskning 500-540°C <i>Dry destruction</i>	DPASV**	1973	(34)
England England	1-6	Vådforaskning <i>Aqueous destruction</i> HNO ₃ + H ₂ SO ₄ APDC-ekstraktion	AAS	1974	(28)
Sverige Sweden	0,2	Frysetørring, derefter tørforaskning 550°C <i>Freeze drying and</i> <i>dry destruction</i>	DPASV	1975	(30)

AAS* = Atomabsorptionsspektrofotometri
Atomic absorption spectrophotometry

DPASV** = *Differential pulse anodic stripping voltammetry*

ste syv dage efter kælvningen stiger til omkring 0,2 ppm, for derefter inden for de næste 4 uger at falde til det normale indhold i resten af laktationsperioden. Jernindholdet i kolostrum er omkring 2 ppm, hvilket hovedsagelig skyldes tilstedeværelsen af store mængder lactoferrin og sandsynligvis en del blod (40). Jernindholdet falder dog i løbet af

nogle få dage til det normale indhold. Antila (35) har i en undersøgelse, hvori 10 mejerier deltog, fundet sæsonvariationer for kobberindholdet i mælk, idet kobberindholdet i græsningsperioden var 35% mindre end i staldfoderperioden. For jern blev der ikke fundet nogen sæsonvariationer.

Murthy et al. (41) har påvist, at kobberind-

holdet i konsummælk i USA varierer fra 0,039-0,130 ppm med et nationalt gennemsnit på 0,086 ppm. Den kendsgerning, at kobberindholdet i konsummælk var højere end i mælken inden oparbejdningen, indikerer, at en forurening af mælken finder sted under oparbejdningen. Lignende undersøgelser af spraytørret sødmælkspulver i Danmark viste et kobberindhold på 0,15-1,38 ppm med maksimums- og minimumsgennemsnit i april og september på henholdsvis 0,90 og 0,47 ppm (42). Hovedkilden for forureningen var kobberholdige legeringer, der blev brugt i mejeriudstyret.

Men der kan stadig forekomme kontaminering af mælken med kobber, selv om udstyret, der i dag benyttes på mejerierne, er af rustfrit stål. King & Dunkley (43) og van Duin (44) har således fundet, at indirekte kobberkontamination kan forekomme under oparbejdningen af mælken, såfremt vand, der anvendes til rengøring af mejeriudstyret, indeholder kobber. Kobberet overføres til mælken via udfældning af kobber fra rengøringsvandet i rør, pladeapparater og beholdere, enten de er fremstillet af rustfrit stål, aluminiumlegeringer eller glas. Mængden af kobber, der på denne måde adsorberes, øges med koncentrationen af kobber i rengøringsvandet, temperaturen og opholdstiden. Det kan nævnes, at rapporten konkluderer, at følgende foranstaltninger kan mindske og eventuelt hindre kobberkontaminering af mælk og mejeriprodukter (44):

1. Fjernelse af kobberholdige dele i mejeriudstyret.
2. Benyttelse af kobberfattigt vand ved rengøring og desinficering.
3. Benyttelse af rengøringsmidler og desinfektionsmidler, der ikke tillader kobberadsorption fra opløsningen, men som desorberer det tilstedeværende kobber.
4. Cirkulering med en passende fortyndet citronsyreopløsning eller citratopløsning

(0,03-0,05%) efter rengøring og desinficering.

Der er udført mange undersøgelser af fordelingen af tilsat kobber i mejeriprodukter fremstillet ud fra mælk tilsat kobber (37, 45, 46). Ifølge Samuelsson (37) blev 90% af det tilsatte kobber genfundet i skummetmælkproteinerne, og resten var bundet til fedtkuglemembranerne. Disse resultater stemmer godt overens med undersøgelser udført af King et al. (45).

King et al. (45) har også undersøgt fordelingen af tilsat jern i mælk, hvor det viste sig, at det meste af det tilsatte jern blev fundet at være knyttet til kasein.

Som nævnt er der foretaget undersøgelser af jern- og kobberindholdet i mælk i mange lande. Nogle af disse resultater er gengivet i tabel 5. Ved sammenligning af resultaterne skal det huskes, at resultaterne for kobber i Danmark gælder for rå mælk og ikke konsummælk. Dette er den primære forklaring på, at det angivne kobberindhold er så lavt for Danmark. Ved en tidligere undersøgelse er for et mindre antal prøver dansk konsummælk fundet et gennemsnit på 82 ppb kobber (48).

2.6. Undersøgelser af zinkindholdet i mælk

Zink er det sporelement, som der findes mest af i mælk (49). Zink er essentielt for normal vækst, appetit og smagssans. Undersøgelser i Canada og USA har vist, at mælk i gennemsnit bidrager med ca. 13-25% af den totale mængde indtaget zink (50). Dette betyder, at mælk er en ret god zinkkilde.

Undersøgelser udført af Parkash og Jenness (51) har klarlagt, at zink hovedsagelig er knyttet til kaseinerne i mælken. Dog er ca. 12% af den totale mængde zink tilstede som frit zink, som kan fjernes ved ultrafiltrering. Den kaseinbundne zink kan frigøres ved syring. Således vil alt zink være frigjort ved pH 2,0 og ca. 50% ved pH 4,5.

Tabel 5. Resultater af undersøgelser af jern og kobber i konsummælk (47).

Table 5. Reported contents of iron and copper in market milk.

Land Country	ppm jern ppm iron		Årstal Year	ppb kobber ppb copper		Årstal Year
	Interval Interval	Gennemsnit Mean		Interval Interval	Gennemsnit Mean	
Tyskland Germany	0,25-1,01	0,73	1973-74	4-400	80	1973-74
England England	0,4-4,0	1,45	1973-74	20-80	50	1973
Sverige Sweden	0,12-0,32	0,21	1974	25-95	51	1974
Finland Finland	0,25-0,36	0,29	1969-70	39-83	61	1969-70
New Zealand New Zealand				30-50	40	1969
Danmark* Denmark				13-156	29	1975

* = rå mælk
raw milk

I tabel 6 er angivet resultaterne af en række udenlandske undersøgelser af indholdet af zink i konsummælkprodukter samt de i Helms' (52) næringsstoffabeller angivne værdier vedrørende indholdet af zink i konsummælkprodukter.

Af tabellen fremgår, at mælk er fundet at indeholde ca. 3-5 ppm zink. Det aktuelle zinkindhold varierer fra ko til ko, fra race til race og hen igennem laktationsperioden (53). Herudover afhænger indholdet af, hvilken type foder, koen indtager (54).

Det er ikke sandsynligt, at mælken under oparbejdningen kontamineres med zink, idet det udstyr, som i dag benyttes på mejerierne, udelukkende er af rustfrit stål.

Med hensyn til årstidsvariationer i indholdet af zink i mælk har Varo et al. (55) i en undersøgelse, hvori 9 mejerier deltog, fundet, at der ikke var forskel i indholdet af zink i vinter- og sommermælk. Modsat dette fandt Vsyakikh (56), at indholdet af zink var højere i perioden fra april til september end i perioden fra oktober til marts.

Tabel 6. Resultater af undersøgelser samt næringsstoftabelværdier vedrørende indholdet af zink i konsummælkprodukter.

Table 6. Results of investigations and values from food tables concerning the content of zink in market milk products.

Land Country	Produkt Product	ppm zink ppm zink		Ref. Ref.
		Interval Interval	Gennemsnit Mean	
USA USA	Rå mælk Raw milk	3,30-6,00	4,08	51
Danmark Denmark	Sødmælk Whole milk		4	52
Danmark Denmark	Letmælk Partly skimmed milk		4	52
Danmark Denmark	Skummetmælk Skimmed milk		4	52
Danmark Denmark	Fløde 13% Cream 13% fat		4	52
Danmark Denmark	Piskefløde Cream 38% fat		4	52
Danmark Denmark	Kærnemælk Buttermilk		4	52
Danmark Denmark	Ymer Ymer		4	52
Danmark Denmark	Yoghurt naturel Plain yoghurt			52
Holland Holland	Rå mælk Raw milk	2-5	3,9	53
USA USA	Rå mælk Raw milk		4,2	54
Finland Finland	Sødmælk 3,9% fedt Whole milk 3,9% fat	4,0-4,9	4,4	55
Finland Finland	Skummetmælk Skimmed milk	4,0-4,5	4,3	55
Finland Finland	Piskefløde Cream 38% fat	2,8-3,5	3,1	55
Finland Finland	Kærnemælk Buttermilk	3,9-5,0	4,5	55
Finland Finland	Creme fraiche 40% Cultured cream 40% fat	2,3-2,7	2,5	55
Finland Finland	Yoghurt naturel Plain yoghurt	5,3-5,6	5,5	55
Frankrig France	Raw milk Raw milk	3,97-5,57	4,41	57
USSR USSR	Raw milk Raw milk		4,5	56

3. Undersøgelsens formål og udførelse

3.1. Kviksølv, bly, kadmium, kobber og jern

Det var undersøgelsens formål at kortlægge indholdet af tungmetallerne kviksølv, bly, kadmium, kobber og jern i dansk mælk specielt med henblik på at få afklaret, om indholdet var af en sådan størrelse, at det kunne volde sundhedsmæssig betænkelighed. Undersøgelsen indledtes med litteraturgennemgang og udarbejdelse af analysemetoder. Derpå foretoges indsamling og analysering af ialt ca. 100 mælkeprøver. Disse bestod af konsummælk fra en række mejerier fordelt over hele landet og indsamlet over et helt år, således at eventuelle egns- og sæsonbestemte variationer kunne indgå i undersøgelseerne.

I undersøgelsen deltog 10 mejerier, der geografisk var jævnt fordelt over hele landet. Disse mejerier fik i forvejen deres konsummælkprodukter kvalitetsbedømt på Statens Mejeriforsøg, som indsamlede prøver fra mejerierne 10 gange i løbet af et år. Efter ankomsten til mejeriforsøgene blev mælkeprøverne til tungmetal-analyse fordelt i små polyethylenflasker, der i forvejen var rengjort ved skylning i 10% salpeter

syreopløsning, i ionbyttet vand og glasdestilleret vand.

Ialt blev 98 prøver af konsumsødmælk i løbet af 1975-76 undersøgt for deres indhold af kviksølv, bly, kadmium, kobber og jern. Analyserne udførtes som beskrevet i appendix.

3.2. Zink

Det var undersøgelsens formål at få klarlagt indholdet af zink i konsummælkprodukter med henblik på at tilvejebringe materiale til brug ved udarbejdelsen af næringsstoffabeller og varedeklarationer.

Fra efteråret 1980 til foråret 1982 blev der fra konsummælkprodukter indsendt til kvalitetsvurdering på Statens Mejeriforsøg udtaget prøver til analyse af indholdet af zink. 198 prøver af konsummælkprodukter fra en række mejerier fordelt over hele landet blev analyseret, således at eventuelle virksomheds- og sæsonbestemte variationer kunne belyses i forbindelse med undersøgelsen. Analysen udførtes som beskrevet i appendix.

4. Undersøgelsens resultater

4.1. Kviksølv, bly, kadmium, jern og kobber

Der kunne ikke med de anvendte analysemetoder påvises kviksølv, bly eller kadmium i nogen af de 98 undersøgte mælkeprøver. Det vil sige, at i alle mælkeprøverne var indholdet af kviksølv mindre end $1 \mu\text{g Hg/l}$, indholdet af bly mindre end $20 \mu\text{g Pb/l}$ og

indholdet af kadmium mindre end $2 \mu\text{g Cd/l}$. Først efter færdiggørelsen af dette arbejde er der udviklet analysemetoder, der kan afsløre tungmetalindhold under disse grænser.

I tabel 7 er anført resultatet af jernanalyserne. Indholdet af jern lå mellem 0,13 og 0,30 mg Fe/l med et gennemsnit på 0,21 mg Fe/l og en standardafvigelse på 0,04 mg/l.

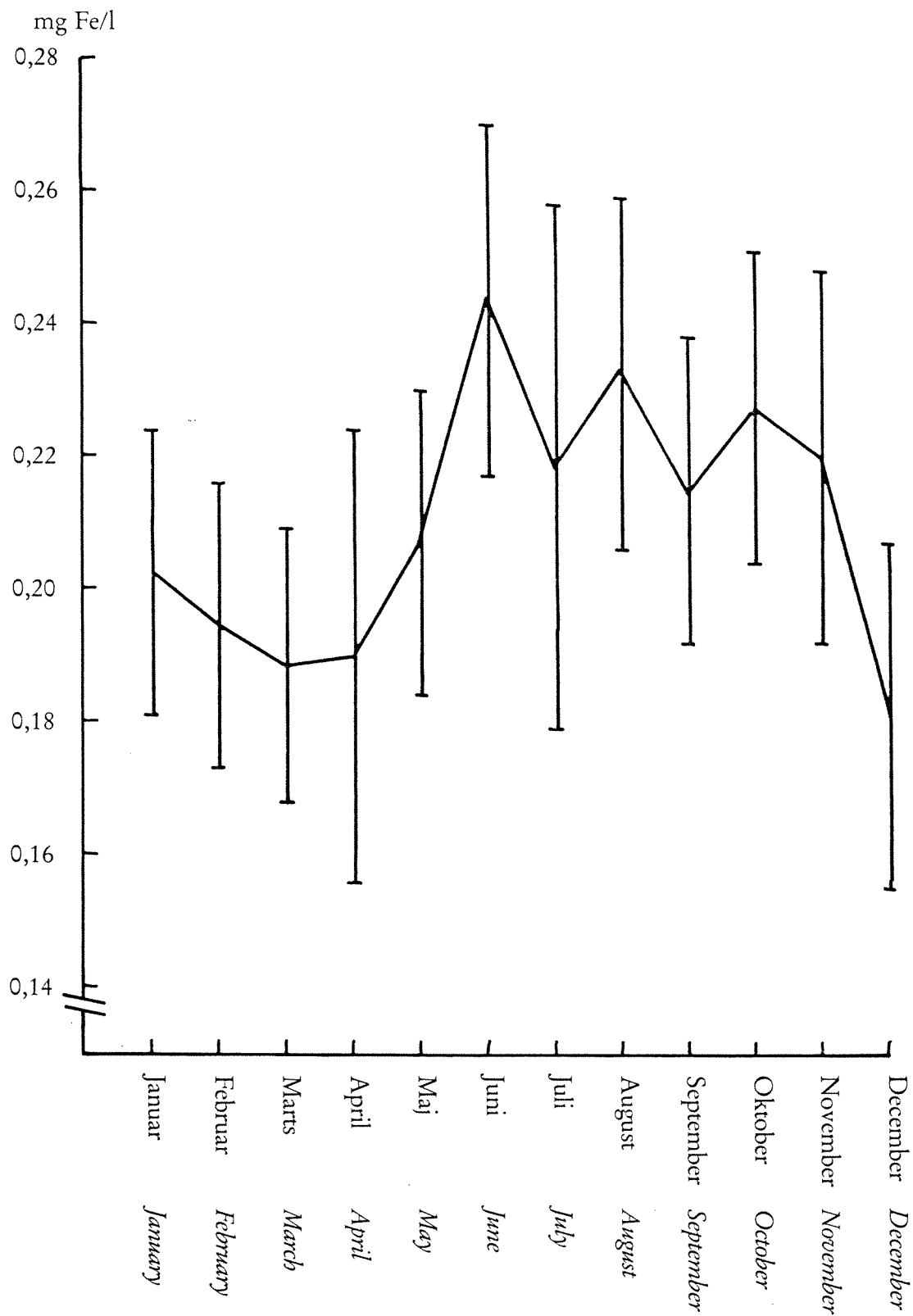
Tabel 7. Indholdet af jern i konsumsødmælk fra 10 forskellige mejerier (mg/l).

Table 7. Iron content of whole milk from 10 different dairies mg/l.

Mejeri Dairy	Jan. Jan.	Febr. Febr.	Marts March	April April	Maj May	Juni June	Juli July	August August	Sept. Sept.	Okt. Oct.	Nov. Nov.	Dec. Dec.	Gns. Mean	95% konf. interval 95% confid. interval	
A	0,29	0,26	0,21	0,17		0,17	0,22 0,23		0,21	0,22	0,22		0,220	0,197-0,243	
B	0,22	0,19	0,21	0,18	0,22			0,23	0,17	0,21	0,23	0,18	0,204	0,183-0,225	
C	0,19	0,22	0,19		0,23	0,21		0,25	0,30	0,25	0,20	0,18	0,222	0,201-0,243	
D	0,16	0,23	0,19		0,20	0,20		0,21	0,20	0,22 0,20		0,17	0,210	0,187-0,233	
E	0,20	0,16	0,27	0,23	0,21			0,31	0,26	0,29	0,29	0,26	0,248	0,227-0,269	
F	0,21	0,18	0,18		0,20	0,28	0,21		0,16 0,16	0,25	0,21		0,204	0,181-0,227	
G	0,20	0,17	0,16		0,20	0,27		0,18		0,25 0,24		0,15	0,202	0,179-0,225	
H	0,20	0,15	0,16		0,17	0,29		0,23	0,21	0,21		0,13	0,194	0,171-0,217	
J	0,13	0,16	0,14	0,18	0,23		0,21		0,22 0,27		0,17 0,22		0,193	0,169-0,217	
K	0,22	0,22	0,17		0,20	0,28		0,22	0,20	0,22 0,18		0,20	0,211	0,188-0,234	
Gns./Mean	0,202	0,194	0,188	0,190	0,207	0,243	0,218	0,233	0,215	0,228	0,220	0,181	0,210	0,203-0,217	
95% konf. interval	0,181- 0,223	0,173- 0,215	0,167- 0,209	0,156- 0,224	0,184- 0,230	0,217- 0,269	0,179- 0,257	0,207- 0,259	0,192- 0,238	0,205- 0,251	0,192- 0,248	0,155- 0,207			

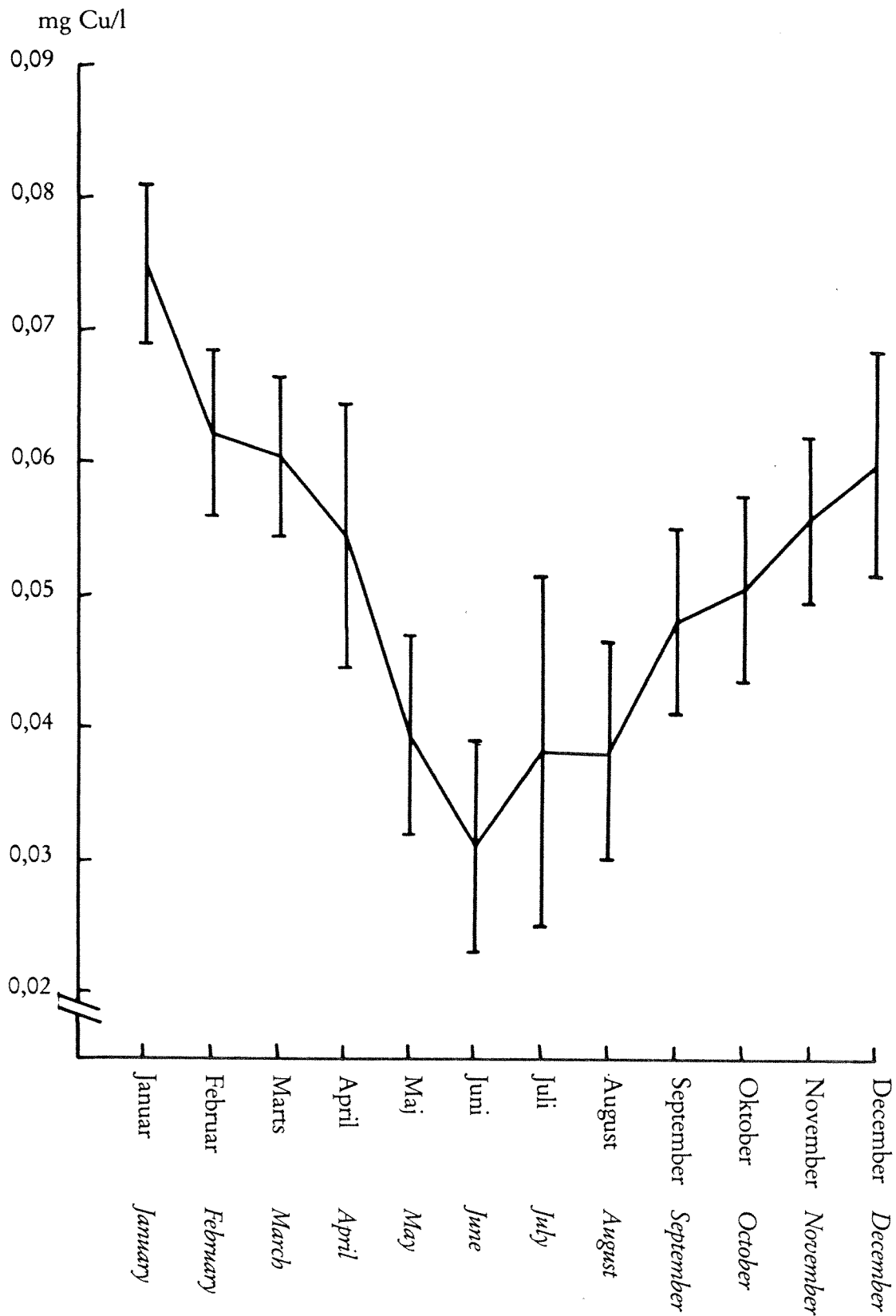
Table 8. Indholdet af kobber i konsumsødmælk fra 10 forskellige mejerier ($\mu\text{g/l}$).
 Table 8. Copper content of whole milk from 10 different dairies ($\mu\text{g/l}$).

Mejeri Dairy	Jan. Jan.	Febr. Febr.	Marts March	April April	Maj May	Juni June	Juli July	August August	Sept. Sept.	Okt. Oct.	Nov. Nov.	Dec. Dec.	Gns. Mean	95% konf. interval 95% confid. interval
A	71	55	79	71		32	47 42		39	53	66		56	49-63
B	101	93	86	73	22			53	38	54	56	63	64	58-70
C	68	49	58		54	20		29	41	49	50	64	48	42-54
D	92	65	66		48	25		34	46	48 52		57	53	46-60
E	98	68	74	55	36			44	45	43	55	61	58	52-64
F	79	74	72		59	46	47	30	49 56	66	57		61	55-67
G	67	50	62		39	27		33		44 50		67	48	41-55
H	57	65	53		36	26			50	42		56	46	39-53
J	55	54	49	17	26		18		54 58		44 61		44	37-51
K	64	45	64		35	40		45	48	53 44		55	49	43-55
Gns./Mean	75	62	60	54	39	31	39	38	48	50	56	60	53	51-55
95% konf. interval	69-81	56-68	54-66	44-64	32-46	23-39	27-51	30-46	41-55	43-57	48-64	52-68		



Figur 1. Det gennemsnitlige indhold af jern i sødmælk afbildet som funktion af årstiden (værdierne angivet med 95% konfidensinterval).

Figur 1. Mean content of iron in whole milk as a function of the seasons (values are given with 95% confidence interval).



Figur 2. Det gennemsnitlige indhold af kobber i sødmælk afbildet som funktion af årstiden (værdierne angivet med 95% konfidensinterval).

Figur 2. Mean content of copper in whole milk as a function of the seasons (values are given with 95% confidence interval).

Resultatet af kobberanalyserne er anført i tabel 8. Kobberindholdet lå mellem 17 og 101 $\mu\text{g/l}$ med et gennemsnit på 53 $\mu\text{g/l}$ og en standardafvigelse på 17 $\mu\text{g/l}$.

For at undersøge om der kunne være tale om årstidsvariationer og virksomhedsbestemte variationer i indholdet af jern og kobber i konsumsødmælk, blev der foretaget en to-sidet variansanalyse, som blev udført ved hjælp af et SAS-program (58). Det fremgik heraf, at der med stor sandsynlighed var såvel en årstidsvariation som en virksomhedsbestemt variation i indholdet af jern og kobber i konsumsødmælk. I fig. 1 og 2 er henholdsvis det gennemsnitlige jernindhold og det gennemsnitlige kobberindhold med angivelse af et 95% konfidensinterval afbildet som funktion af årstiden. (Ved et 95% konfidensinterval forstås, at der er en sandsynlighed på 95% for, at gennemsnitsindholdet i en given periode fundet ved en ny tilsvarende undersøgelse vil ligge i dette interval). Det ses af fig. 1, at indholdet af jern i sødmælk var lidt højere om sommeren (0,22 mg/l) end om vinteren (0,19 mg/l). Det har ikke været muligt at klarlægge årsagen til denne årstidsvariation, som ikke stemmer overens med, hvad Vsyakikh (56) og Varo et al. (55) har fundet. Vsyakikh fandt, at indholdet i sommermælk var lavere end i vintermælk, mens Varo et al. fandt, at indholdet var det samme i sommer- og vintermælk.

Af fig. 2 fremgår, at indholdet af kobber i konsumsødmælk var højere om vinteren (64 $\mu\text{g/l}$) end om sommeren (42 $\mu\text{g/l}$). Dette svarer til, hvad Vsyakikh (56) og Varo et al. (55) fandt.

Vsyakikh mener, at den nævnte årstidsvariation primært skyldes variationer i kobberindholdet i køernes foder. Hovedparten af det kobber, som koen indtager, stammer fra foderstoffer som hø og kraftfoder. I sommerperioden, hvor køerne græsser, falder andelen af disse foderstoffer, hvilket medfører en reduktion i indtagelsen af kobber. Hertil

kommer, at køerne får mere motion i sommerperioden, hvilket medfører en mere intensiv metabolisme og dermed en større omsætning og udskillelse af kobber.

4.2. Zink

I tabel 9 er anført resultaterne af undersøgelsen af indholdet af zink i konsummælkprodukter. I tabellen er angivet gennemsnitsresultaterne og antallet af analyserede prøver. Endvidere er der som udtryk for variationen af enkeltværdierne anført dels standardafvigelsen, dels et 95% konfidensinterval.

Såfremt resultaterne for de søde produkter uden tilsætning samt produkterne kærnemælk, creme fraiche 18% og yoghurt naturel i tabel 9 omregnes til mg/kg fedtfri fase, vil det fremgå, at indholdet af zink stort set er det samme fra produkt til produkt.

Sammenlignes resultaterne i tabel 9 med værdierne fra Helms' næringsstoffabeller (52) gengivet i tabel 6, fremgår det, at der er behov for en justering af næringsstoffabelværdierne.

Gennemsnitsindholdet af zink i sødmælk stemmer gennemgående overens med de gennemsnitsindhold, der er fundet i hollandsk og fransk mælk samt i finsk sødmælk (53, 57, 55). Gennemsnitsindholdet af zink i de øvrige konsummælkprodukter stemmer overens med gennemsnitsindholdet i finske konsummælkprodukter (55). En enkelt undtagelse er indholdet af zink i yoghurt naturel, idet denne undersøgelse har vist, at dansk yoghurt naturel indeholder 4,4 mg/kg, mens finsk yoghurt naturel indeholder 5,5 mg/kg. Indholdet af zink i cacaomælkprodukterne var 12-16% højere end i sødmælk. Årsagen til dette er, at cacao indeholder relativt meget zink (59).

Ymer og ylette fremstilledes i undersøgelsesperioden enten ud fra ultrafiltreret mælk eller fra mælk med en efterfølgende valleaftapning. I tabel 9 er resultaterne for indhol-

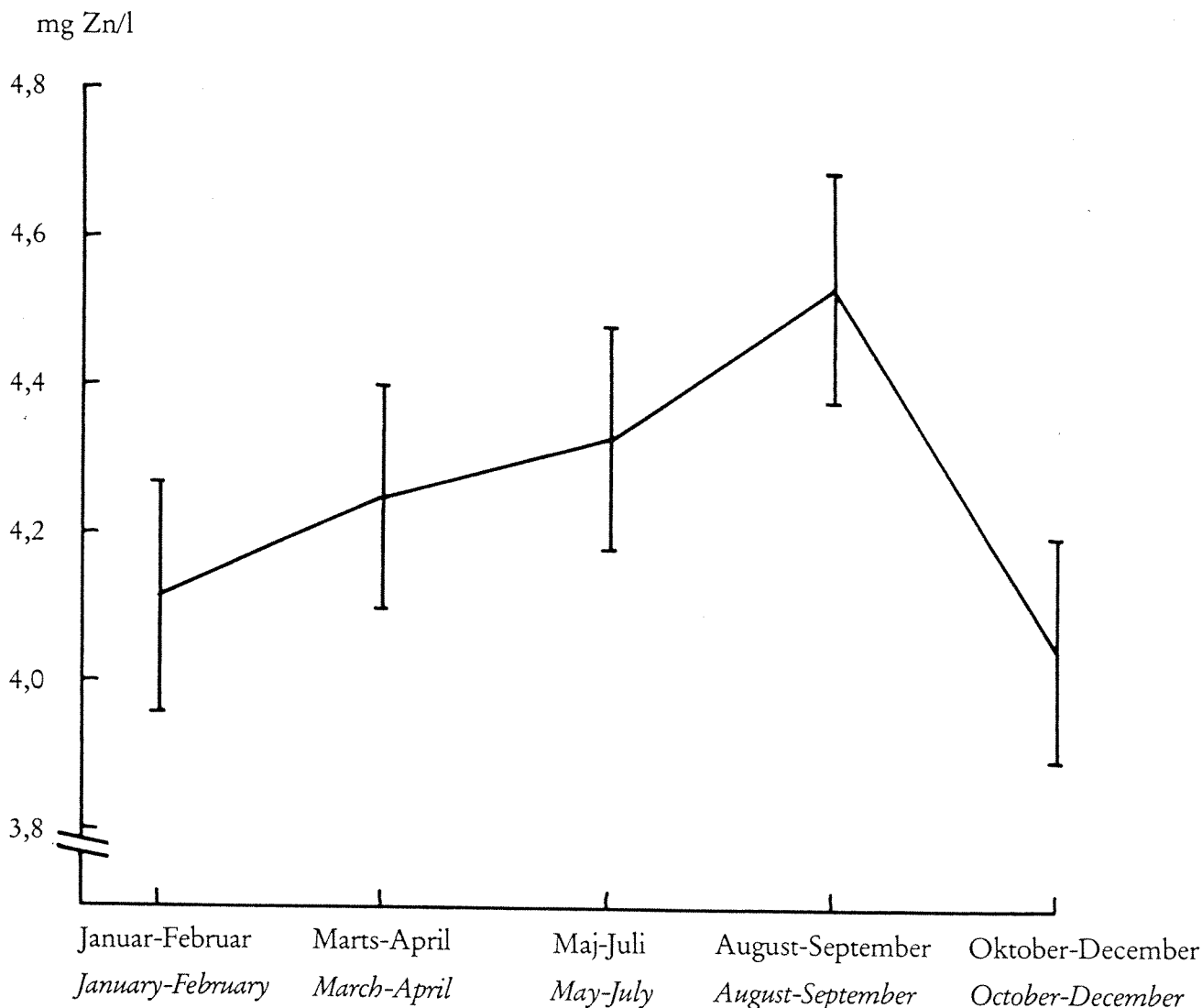
Tabel 9. Indholdet af zink i konsummælkprodukter, mg/kg.

Table 9. Content of zink in liquid milk products, mg/kg.

Produkt <i>Product</i>	Antal prøver <i>Number of samples</i>	Gennemsnit <i>Mean</i>	Std. afvigelse <i>Std. dev.</i>	95% konf. interval <i>95% conf. interval</i>
Sødmælk <i>Whole milk</i>	30	4,3	0,3	3,7-4,9
Letmælk <i>Partly skimmed milk</i>	18	4,2	0,3	3,6-4,8
Skummetmælk <i>Skimmed milk</i>	18	4,1	0,3	3,5-4,7
Piskefløde <i>Cream 38% fat</i>	12	2,7	0,5	1,6-3,8
Fløde 13% <i>Cream 13% fat</i>	11	3,7	0,5	2,6-4,8
UHT fløde 13% <i>UHT cream 13% fat</i>	3	3,5	0,9	
Cacaomælk <i>Chocolate milk</i>	6	4,8	0,6	3,3-6,3
UHT cacaomælk <i>UHT chocolate milk</i>	7	4,9	0,1	4,7-5,1
UHT cacaoskummetmælk <i>UHT chocolate skim-milk</i>	4	5,0	0,5	3,4-6,6
Kærnemælk <i>Buttermilk</i>	19	4,2	0,4	3,4-5,0
Creme Fraiche 18% <i>Cultured cream 18% fat</i>	16	3,4	0,3	2,8-4,0
Ylette naturel (konc. v. valleaftapning) <i>Plain ylette</i> (<i>conc. by whey-draining</i>)	6	4,8	0,4	3,8-5,8
(konc. v. ultrafiltrering) (<i>conc. by ultrafiltration</i>)	6	7,1	0,3	6,3-7,9
Ymer (konc. v. valleaftapning) <i>Ymer (conc. by whey-draining)</i>	6	4,8	0,5	3,5-6,1
(konc. v. ultrafiltrering) (<i>conc. by ultrafiltration</i>)	9	7,1	0,4	6,2-8,0
Yoghurt naturel <i>Plain yoghurt</i>	18	4,4	0,5	3,3-5,5
Yoghurt m. jordbær <i>Strawberry yoghurt</i>	9	3,7	0,4	2,8-4,6

det af zink opdelt med hensyn til ovennævnte fremstillingsmetoder.

Det fremgår af tabellen, at indholdet af zink i ymer og ylette fremstillet ud fra ultrafil-



Figur 3. Det gennemsnitlige indhold af zink i sødmælk afbildet som funktion af årstiden (værdierne angivet med 95% konfidensinterval).

Figur 3. Mean content of zink in whole milk as a function of the seasons (values are given with 95% confidence interval).

treret mælk var højere end i ymer og ylette fremstillet af mælk med en efterfølgende valleaftapning (t-test, 0,05% signifikansniveau). Årsagen til denne forskel ligger i, at der ved syrningen frigøres zink fra kaseinet, og at dette frigjorte zink fjernes ved valleaftapningen. En tilsvarende fjernelse sker ikke ved ultrafiltrering inden syrningen.

På tidspunktet for denne rapport's udgivelse fremstilles ymer og ylette næsten udeluk-

kende ud fra ultrafiltreret mælk.

For at undersøge om der kunne være tale om årstidsvariationer og virkingsbestemte variationer i indholdet af zink i sødmælk, blev der foretaget en to-sidet variansanalyse. Det fremgik heraf, at der med stor sandsynlighed var såvel en årstidsvariation som en virkingsbestemt variation i indholdet af zink i sødmælk.

For nærmere at belyse disse variationer

Tabel 10. Den virksomhedsbestemte variation i indholdet af zink i sødmælk, mg/kg.

Table 10. Variation between dairy plants of the content of zink in whole milk, mg/kg.

Mejeri Dairy	Antal prøver Number of samples	Gns. Mean	95% konf. interval 95% conf. interval
1	5	4,32	4,15-4,49
2	5	4,07	3,90-4,24
3	5	4,08	3,91-4,25
4	5	4,34	4,17-4,51
5	5	4,31	4,14-4,48
6	5	4,40	4,23-4,57

blev resultaterne for sødmælk opdelt efter henholdsvis produktionstidspunkter (anført

i tabel 10 og afbildet i fig. 3) og mejerier (anført i tabel 11).

Det ses af tabel 10 og fig. 3, at indholdet af zink var højest i august og september (4,5 mg/kg) og lavest i oktober, november og december (4,1 mg/kg). Dette stemmer overens med, hvad der angives af Vsyakikh (56), hvorimod Varo et al. (55) fandt, at der ikke var forskel på indholdet af zink i sommer- og vintermælk.

Af tabel 11 ses, at årsgennemsnitsindholdet af zink varierede fra det ene mejeri til det andet mellem 4,1 mg/kg og 4,4 mg/kg.

Ved sammenligning ses, at indholdet af zink i yoghurt med jordbær i gennemsnit udgjorde 84% af indholdet i yoghurt naturel. Dette betyder, da yoghurt med jordbær består af 85-87,5% yoghurt naturel og 12,5-15% jordbærkonserves, at den tilsatte jordbærkonserves ikke bidrog til det totale indhold af zink i yoghurt med jordbær.

5. Konklusion

Der kunne ikke med de anvendte analysemetoder påvises kviksølv, bly eller kadmium i nogen af de undersøgte mælkeprøver. Et evt. indhold må således have ligget under detektionsgrænserne, for kviksølv 1 μg Hg/l, for bly 20 μg Pb/l og for kadmium 2 μg Cd/l. Der er i dag udviklet analysemetoder, der kan detektere tungmetallindhold under disse grænser og således give et mere præcist billede, men ovennævnte værdier giver dog de øvre grænser for det mulige indhold af tungmetaller i danske konsummælkprodukter på det aktuelle tidspunkt (1975-76).

Sammenlignes disse øvre grænser for mulige indhold af kviksølv, bly og kadmium med de i tabellerne 2, 3 og 4 gengivne resultater for tilsvarende undersøgelser i andre lande, fremgår det, at der er overensstemmelse hvad angår kviksølv- og kadmiumindholdet i mælk, for kadmiums vedkommende dog

bortset fra de to undersøgelser i USA i 1968, hvor man fandt relativt høje indhold af kadmium i mælk. For blys vedkommende er de fleste af resultaterne i tabel 3 en del højere, end hvad der er fundet i dansk mælk.

Sammenlignes værdierne med de i tabel 11 anførte normer for vand angivet af WHO, fremgår det, at indholdet af de nævnte tungmetaller i dansk konsummælk ligger langt under disse grænser.

Forudsættes det, at den daglige indtagelse af konsummælk pr. person udgør ca. 1 liter, betyder det, at man gennem dansk konsummælk får mindre end 7 μg kviksølv/uge, mindre end 140 μg bly/uge og mindre end 14 μg kadmium/uge. Dette svarer til henholdsvis mindre end 2% for kviksølv, mindre end 5% for bly og mindre end 3% for kadmium af de i tabel 12 af FAO/WHO's ekspertgruppe

Tabel 11. WHO's normer for det maksimale indhold af kviksølv, kadmium og bly i drikkevand (60).

Table 11. WHO international standards for drinking-water (60).

Metal	$\mu\text{g}/\text{kg}$
Kviksølv <i>Mercury</i>	1
Kadmium <i>Cadmium</i>	10
Bly <i>Lead</i>	100

Tabel 12. FAO/WHO's normer for den maksimale tilladte ugentlige indtagelse af tungmetaller (4).

Table 12. Acceptable weekly intake of mercury, cadmium and lead, recommended by FAO/WHO (4).

Metal <i>Metal</i>	mg/person <i>mg/person</i>	mg/kg legemsvægt <i>mg/kg body weight</i>
Kviksølv <i>Mercury</i>	0,3	0,005
Kadmium <i>Cadmium</i>	0,4-0,5	0,0067-0,0083
Bly <i>Lead</i>	3	0,05

angivne maksimalgrænser for indtagelse af de nævnte metaller.

Ved sammenligning af de ved undersøgelsen fundne resultater for indholdet af jern og kobber i konsummælk med de i tabel 5 givne resultater af tilsvarende undersøgelser, fremgår det, at indholdet af jern i dansk mælk (0,21 ppm) er det samme som indholdet i svensk mælk (0,21 ppm).

Ved en nyere undersøgelse (1980-81) af indholdet af jern i dansk sødmælk er som gennemsnit af 6 prøver fundet 0,33 mg jern/

kg (2). Dette tyder på, at dansk sødmælk i dag er mere forurenet med jern end i 1975-76.

Hvad angår kobberindholdet i dansk konsummælk ligger de ved undersøgelsen fundne resultater på linie med de i tabel 5 givne resultater, når man ser bort fra resultatet fra Tyskland. En sammenligning af indholdet af kobber i konsummælk ($53 \mu\text{g Cu}/\text{l}$ -53 ppb Cu) med det i tabel 5 nævnte resultat for kobberindholdet i rå mælk i Danmark (29 ppb Cu) peger på, at en vis forurening af mælken med kobber finder sted under oparbejdningen.

Undersøgelsen af indholdet af zink i konsummælkprodukter har vist, at der er behov for justeringer af Helms' næringsstoffabeller, hvad angår piskefløde, cacaomælk, ymer og ylette.

Endvidere har undersøgelsen påvist dels en årstidsvariation, dels en virksomhedsbestemt variation i indholdet af zink i sødmælk. Således var indholdet højest (4,5 mg/kg) i august og september og lavest (4,1 mg/kg) i oktober, november og december. Årsgennemsnitsindholdet af zink varierede fra det ene mejeri til det andet mellem 4,1 mg/kg og 4,4 mg/kg.

Af undersøgelsen fremgik endvidere, at der med stor sandsynlighed var forskel, hvad angår indholdet af zink mellem på den ene side ymer samt ylette fremstillet af mælk med en efterfølgende valleaftapning og på den anden side ymer samt ylette fremstillet udfra ultrafiltreret mælk. I ymer og ylette fremstillet af mælk med en efterfølgende valleaftapning var gennemsnitsindholdet 4,8 mg/kg. Til sammenligning var gennemsnitsindholdet i ymer og ylette fremstillet udfra ultrafiltreret mælk 7,1 mg/kg. Der fjernes altså mere zink ved valleaftapning end ved ultrafiltrering.

På tidspunktet for denne beretnings udgivelse fremstilles ymer og ylette næsten udelukkende udfra ultrafiltreret mælk.

6. Resumé

Nærværende beretning redegør for en kortlægning af indholdet af tungmetallerne kviksølv, bly, kadmium, jern og kobber i dansk mælk i form af en undersøgelse på konsumsødmælk. I undersøgelsen deltog 10 mejerier, der geografisk var jævnt fordelt over hele landet. Undersøgelsen strakte sig over et helt år (fra sommeren 1975 til sommeren 1976) for at få registreret eventuelle sæsonvariationer. Ialt blev 98 mælkeprøver undersøgt for de fem nævnte metaller.

Beretningen udgør endvidere fjerde del af redegørelsen for projektet »Konsummælkproduktens sammensætning og indhold af næringsstoffer«. Projektet omfatter en kortlægning af de danske konsummælkprodukters generelle kemiske sammensætning og indhold af ernæringsmæssigt betydningsfulde stoffer. Formålet med projektet er at tilvejebringe materiale til brug ved udarbejdelsen af næringsstoffetabler og varedeklarationer. Nærværende beretning afslutter undersøgelsen af indholdet af zink i konsummælkprodukter. Undersøgelsen omfattede analyser af søde og syrnede produkter indsamlet fra udvalgte mejerier over hele landet. Produkterne blev i perioden fra efteråret 1980 til foråret 1982 analyseret for indholdet af zink, således at eventuelle sæsonvariationer blev registreret. Ialt blev 198 konsummælkprodukter analyseret for indholdet af zink.

Forud for prøveindsamlingen var analysemetoderne blevet udarbejdet. Indholdet af bly, kadmium, jern og kobber blev efter forskning med 70% perklorsyre og koncentreret salpetersyre samt en koncentreret bestemt ved konventionel atomabsorptionsspektrofotometri. Kviksølvindholdet blev

efter forskning med koncentreret svovlsyre og koncentreret salpetersyre bestemt ved flammeløs atomabsorptionsspektrofotometri. Indholdet af zink blev efter forskning med koncentreret svovlsyre og koncentreret salpetersyre bestemt ved konventionel atomabsorptionsspektrofotometri. Detektionsgrænserne for de benyttede analysemetoder var $1 \mu\text{g Hg/l}$ for kviksølv, $2 \mu\text{g Cd/l}$ for kadmium og $20 \mu\text{g Pb/l}$ for bly. Alle analysemetoderne blev afprøvet på mælk, der var tilsat forskellige mængder af de søgte metaller. Genfindingsprocenten var omkring 100 for alle metallerne med standardafvigelser på 15% for kviksølv, ca. 10% for jern, kobber og kadmium og 5% for bly og zink. En nærmere gennemgang af de anvendte analysemetoder er givet i appendix.

Der kunne ikke med de anvendte analysemetoder påvises kviksølv, bly eller kadmium i nogen af de 98 undersøgte mælkeprøver. Det vil sige, at indholdet af kviksølv var mindre end $1 \mu\text{g Hg/l}$, indholdet af bly mindre end $20 \mu\text{g Pb/l}$ og indholdet af kadmium mindre end $2 \mu\text{g Cd/l}$. Først efter færdiggørelsen af dette arbejde er der udviklet analysemetoder, der kan detektere tungmetalindhold under disse grænser.

Indholdet af jern lå mellem 0,13 og 0,30 mg/l med et gennemsnit på 0,21 mg/l og en standardafvigelse på 0,04 mg/l. Der blev påvist såvel en årstidsvariation som en virksomhedsbestemt variation i indholdet af jern i konsumsødmælk. Således var indholdet af jern om sommeren i gennemsnit 0,22 mg/l sammenlignet med 0,19 mg/l om vinteren. Årgennemsnitsindholdet af jern lå mellem 0,19 mg/l og 0,25 mg/l på de enkelte mejerier.

Indholdet af kobber lå mellem 17 $\mu\text{g/l}$ og 101 $\mu\text{g/l}$ med et gennemsnit på 53 $\mu\text{g/l}$ og en standardafvigelse på 17 $\mu\text{g/l}$. Også med hensyn til indholdet af kobber blev påvist såvel en årstidsvariation som en virksomhedsbestemt variation. Således var indholdet af kobber større om vinteren end om sommeren. Kobberindholdet lå i de to nævnte perioder på henholdsvis 44-101 $\mu\text{g/l}$ og 17-73 $\mu\text{g/l}$. Årsgennemsnitsindholdet af kobber lå mellem 44 $\mu\text{g/l}$ og 62 $\mu\text{g/l}$ på de enkelte mejerier.

Hovedresultaterne af undersøgelsen af

indholdet af zink i konsummælkprodukter er samlet i tabel 9 med angivelse af gennemsnit, standardafvigelser samt 95% konfidensintervaller som udtryk for variationen. Som supplement er foretaget en statistisk behandling af resultaterne for indholdet af zink i sødmælk til belysning af årstidsvariationen og den virksomhedsbestemte variation. Den viser, at indholdet af zink var størst (4,5 mg/kg) i august og september og lavest (4,1 mg/kg) i oktober, november og december. Årsgennemsnitsindholdet af zink lå mellem 4,1 mg/kg og 4,4 mg/kg på de enkelte mejerier.

7. Summary

This report accounts for an investigation of the content of the heavy metals mercury, lead, cadmium, iron and copper in Danish market milk products.

10 dairy plants which were geographically evenly distributed all over the country participated in the investigation, which covered a whole year (from summer 1975 to summer 1976) so that possible seasonal variations could be registered. Totally 98 milk samples were investigated for the five heavy metals mentioned.

Further the report is the fourth part of an account of the project »Composition and content of nutrients in market milk products«. The project is an examination of the general chemical composition and the content of important nutrients in Danish market milk products. The report summarizes the investigation of the content of zink in market milk products sampled at dairy plants all over the country. The products were analysed for the content of zink during the period from autumn 1980 to spring 1982, in such a way that possible seasonal variations could be registered. Totally 198 market milk products were analysed for the content of zink.

Prior to the sample collection the analytical methods were worked out. The content of lead, cadmium, iron and copper were determined by conventional atomic absorption spectrofotometry after destruction of organic matter with 70% perchloric acid and concentrated nitric acid followed by concentration.

The content of mercury was determined by flameless atomic absorption spectrophotometry after destruction of organic matter with concentrated sulphuric and nitric acid. The content of zink was determined by conventional atomic absorption spectrofotometry after destruction of organic matter with concentrated sulphuric and nitric acid. The detection limits for the analytical methods were 1 $\mu\text{g Hg/l}$ for mercury, 2 $\mu\text{g Cd/l}$ for cadmium and 20 $\mu\text{g Pb/l}$ for lead. All the analytical methods were tested on milk spiked with different amounts of the heavy metals. The recovery was about 100% for all the metals with a standard deviation of 15% for mercury, approximately 10% for iron, copper and cadmium and 5% for lead and zink. The analytical methods are described in details in the appendix.

By the methods used, no mercury, lead or cadmium could be detected in any of the 98 investigated milk samples. This means that the content of mercury was less than 1 μg Hg/l, the content of lead less than 20 μg Pb/l and the content of cadmium less than 2 μg Cd/l. Methods of analysis capable of detecting contents of heavy metals below these limits have not been developed until after this work was completed.

The content of iron was between 0.13 and 0.30 mg/l with a mean of 0.21 mg/l and a standard deviation of 0.04 mg/l. Both a seasonal variation and a dairy plant determined variation of the iron content in liquid milk were detected. The content of iron in the summer was at an average of 0.22 mg/l compared to 0.10 mg/l in the winter. The content of iron averaged over a year was in the range of 0.19 mg/l-0.25 mg/l in milk from the different dairies.

The content of copper was between 17 μg /l and 101 μg /l with a mean of 53 μg /l and a

standard deviation of 17 μg /l. Both a seasonal variation and a dairy plant determined variation were observed. The content of copper was higher in winter than in summer and was in the two periods 44-101 μg /l and 17-73 μg /l with means of 64 μg /l and 42 μg /l, respectively. The copper content averaged over the year varied between 44 μg /l and 62 μg /l in milk from the different dairies.

The main results of the investigation of the content of zink in market milk products are collected in table 10 with specifications of mean, standard deviations and 95% confidence intervals. In order to determine possible seasonal and dairy plant determined variations, a statistical treatment of the results was carried out. The results show that the content of zink was highest (4.5 mg/kg) in August and September and lowest (4.1 mg/kg) in October, November and December. The content of zink averaged over the year in the range of 4.1 mg/kg-4.4 mg/kg in milk from the different dairies.

8. Appendix

8.1. Bestemmelse af jern og kobber i konsummælkprodukter

Der er med enkelte ændringer anvendt den metode, der benyttes til undersøgelse af jern- og kobberindholdet i mejeriprodukter i New Zealand (61).

10 g prøve tilsættes 20 ml konc. HNO_3 og 10 ml 70% HClO_4 samt 4 glaskugler. Prøverne foraskes på varmeblok (Tecator) i en time ved 125°C, derefter 1 time ved 150°C, 1 time ved 175°C og endelig ved 200°C til prøverne er farveløse. Efter afkøling i 1-2 minutter tilsættes 10 ml vand og prøverne anbringes atter i den 200°C varme varmeblok i 1-2 minutter, hvorefter der afkøles til stuetemperatur.

Den foraskede prøve overføres kvantitativt til en 200 ml målekolbe, tilsættes 2 dråber

bromphenolblåt og titreres til blåt omslag med 15% vandig NH_4OH . Der fyldes op til 150-175 ml med vand, og efter afkøling til stuetemperatur tilsættes 1,0 ml 5% vandig opløsning af cupferron (N-nitroso-N-phenylhydroxylamin-ammoniumsolt). pH indstilles til ca. 3 (gul-grønt omslag) med 7% HClO_4 .

Der tilsættes 10,0 ml methyl-isobutylketon og fyldes op til 200 ml med vand. Efter rystning i 2 minutter og faseadskillelse udtages den organiske fase, som analyseres på atomabsorbtionsspektrofotometer (Perkin-Elmer 305 B). Til jernbestemmelse måles ved 248,7 nm, til kobberbestemmelse ved 324,9 nm. Som standarder bruges opløsninger af »Titrisolstandard« Fe og Cu, og som reference bruges vandmættet methyl-isobutylketon.

Ved analyse af ialt 14 prøver tilsat 2,0-6,0 μg jern og 0,5-5,0 μg kobber inden foraskningen er genfindingen bestemt til $102 \pm 13\%$ for jern og $99 \pm 11\%$ for kobber (gennemsnit \pm standardafvigelse). Reproducerbarheden er bestemt ved 10 bestemmelser på en enkelt prøve, hvilket resulterede i en standardafvigelse på 9% for både jern og kobber. Analysen fungerer således tilfredsstillende til det aktuelle formål.

8.2. Bestemmelse af zink i konsummælkprodukter

Der er med enkelte ændringer anvendt den metode, der benyttes til undersøgelse af zinkindholdet i mejeriprodukter i New Zealand (61).

10 ml prøve inddampes i en 300 ml Kjeldahlkolbe indeholdende 5 glasperler til begyndende skumdannelse, hvorefter der tilsættes 5 ml konc. HNO_3 . Der opvarmes forsigtigt, til den første voldsomme reaktion er sket. Der tilsættes derpå 2,0 ml konc. H_2SO_4 , og der varmes påny, idet der tilsættes små mængder konc. HNO_3 , hver gang opløsningen begynder at blive sort. Når opløsningen er farveløs eller svagt gullig er foraskningen færdig. Efter afkølingen fortyndes med ca. 20 ml vand, og indholdet filtreres og fortyndes med vand til 100 ml.

Zinkindholdet bestemmes herefter på atomabsorbtionsspektrofotometer (Perkin-Elmer 305 B) ved 213,8 nm. Som standard anvendes zinkstøv opløst i konc. HCl og fortyndes med 2% H_2SO_4 , og som reference anvendes 2% H_2SO_4 .

Ved analyse af ialt 15 prøver tilsat 5-40 μg zink inden foraskningen er genfindingen bestemt til $102 \pm 5\%$ (gennemsnit \pm standardafvigelse), og reproducerbarheden er bestemt ved 10 bestemmelser på en enkelt prøve, hvilket resulterede i en standardafvigelse på 2,6%. Analysen fungerer således tilfredsstillende til det aktuelle formål.

8.3. Bestemmelse af kviksølv i konsummælkprodukter

Metoden er udarbejdet på grundlag af en forskrift fra Perkin-Elmer (62).

20 ml prøve afpipetteres i en 250 ml rundkolbe og tilsættes 20 ml konc. HNO_3 (Merck 456, specielt rensat for kviksølv) og 10 ml konc. H_2SO_4 (Merck 732, specielt rensat for kviksølv) samt 4 glaskugler. Rundkolben anbringes i Thielepape-opstilling og prøven foraskes ved kogning under tilbagedrypning af kondenseret HNO_3 , indtil opløsningen er farveløs. Efter afkøling til stuetemperatur skylles overskydende kondenseret HNO_3 tilbage i kolben med vand.

Den foraskede prøve tilsættes dråbevis en 5% vandig opløsning af KMnO_4 (Merck 5082, specielt rensat for kviksølv), indtil rødt omslag og derefter 5 ml 10% vandig opløsning af $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Merck 4619, specielt rensat for kviksølv). Umiddelbart efter, at prøven bliver farveløs, tilsættes 10 ml 10% vandig opløsning af SnCl_2 (Merck 7814, specielt rensat for kviksølv), og prøven måles straks flammeløst på atomabsorbtionsspektrofotometer (Perkin-Elmer 305 B) ved 253,6 nm. Som standard bruges HgCl_2 opløst i 2% HNO_3 og fortyndet med vand, og som reference bruges vand.

Ved bestemmelse af ialt 7 prøver tilsat 30-100 ng kviksølv er genfindingen bestemt til $95 \pm 15\%$ (gennemsnit \pm standardafvigelse). Ved analyse af standarder er detektionsgrænsen bestemt til 1 $\mu\text{g}/\text{l}$. Analysen fungerer således tilfredsstillende til bestemmelser af kviksølvindhold over detektionsgrænsen, hvorimod analysen ikke vil kunne afsløre forurening med mængder mindre end 1 ppb.

8.4. Bestemmelse af bly og kadmium i konsummælkprodukter

Metoden er en modifikation af den af Snodin (63) beskrevne analysemetode til bestemmelse af bly og kadmium i børnemad.

20 ml prøve afpipetteres i en 300 ml Kjeldahlkolbe og tilsættes 40 ml konc. HNO_3 og

20 ml 70% HClO_4 samt 4 glaskugler. Prøven koges, til den er farveløs. Bliver prøven sort under kogningen, standses denne straks, og der tilsættes 5 ml konc. HNO_3 inden kogningen fortsættes, til prøven er farveløs. Efter afkøling tilsættes 10 ml vand, prøven koges i ca. 30 sek., og der afkøles til stuetemperatur.

Den foraskede prøve overføres kvantitativt til en 200 ml målekolbe, tilsættes 2 dråber bromphenolblåt og titrerer til blåt omslag med 15% vandig NH_4OH . Der fyldes op til 150-175 ml med vand, og pH finjusteres ved dråbevis tilsætning af 7% HClO_4 , til opløsningen bliver gulgrøn.

Efter afkøling til stuetemperatur tilsættes 0,5 ml frisk fremstillet 10% vandig opløsning af ascorbinsyre, og prøven rystes. Derefter tilsættes 10,0 ml 1% opløsning af diethylammonium-N-diethyldithiocarbamat i methylisobutyl-keton, og der fyldes op til 200 ml med vand. Efter rystning i 2 minutter og

faseadskillelse udtages den organiske fase, som analyseres på atomabsorbtiionsspektrofotometer (Perkin-Elmer 305 B). Til blybestemmelse måles ved 283,3 nm, til kadmiumbestemmelse ved 228,8 nm. Som standarder bruges opløsninger af »Titrisolstandard« Pb og Cd, og som reference bruges vandmættet methylisobutyl-keton.

Ved analyse af ialt 7 prøver tilsat 1,0-5,0 μg bly og 0,1-0,5 μg kadmium inden foraskningen er genfindingen bestemt til $102 \pm 5\%$ for bly og $95 \pm 8\%$ for kadmium (gennemsnit \pm standardafvigelse). Ved analyse af standarder er detektionsgrænsen bestemt til 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ for bly og 2 $\mu\text{g}/\text{l}$ for kadmium. Analysen fungerer således tilfredsstillende til bestemmelse af bly- og kadmiumindhold over detektionsgrænsen, hvorimod analysen ikke vil kunne afsløre forurening med mængder af bly og kadmium mindre end henholdsvis 20 og 2 ppb.

9. Litteraturreferencer

1. Larsen, J. & Werner, H. 1981. Konsummælkprodukternes indhold af kulhydrater samt mælke- og citronsyre. 243. beretning fra Statens Forsøgsmejeri, Hillerød.
2. Larsen, J. & Werner, H. 1984. Konsummælkprodukternes indhold af calcium, magnesium, natrium, kalium, fosfor, klorid og jern. 257. beretning fra Statens Forsøgsmejeri, Hillerød.
3. Kjærgaard Jensen, G. & Laustsen, A.M., 1984. Konsummælkprodukternes indhold af tørstof, fedt og protein samt pH og titer. 259. beretning fra Statens Forsøgsmejeri, Hillerød.
4. List of maximum levels recommended for contaminants by the joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. 1978. CAC/FAL 4.
5. Saltkvaliteter til mejeribrug. 1955. 93. beretning fra Statens Forsøgsmejeri, Hillerød.
6. Symposium om tungmetallforureninger. 1972. Norges almenvitenskapelige forskningsråd, Oslo.
7. Natusch, D.F.S. & Porter, L.J. 1971. Proton magnetic resonance study on metal-complex formation in some sulfurcontaining -amino acids. *Journal of Chemical Society A* **16** 2527.
8. Webb, J.L. 1966. Enzymes and inhibitors. Vol. 11, New York: Academic Press.
9. Neathery, M.W., Miller, W.J., Gentry, R.P., Stake, P.E. & Blackmon, D.M. 1974. Cadmium-109 and methyl mercury-203 metabolism, tissue distribution and secretion into milk of cows. *Journals of Dairy Science* **57**, 1177.
10. Marshall, S.P. 1963. Effects of feeding arsenic and lead upon their secretion in milk. *Journal of Dairy Science* **46**, 580.
11. Blanc, B., Hofmann, W., Bosset, J., Graber, H., Liechti, D. & Bovay, E. 1971. Experimental feeding of dairy cows with hay contaminated with lead from motorcar exhaust gases. Accumulation of lead in the blood and udder and its effect on milk secretion. *Schweizerische Landwirtschaftliche Forschung*. **10**, 206-215.
12. Lynch, G.P., Cornell, D.G., Smith, D.F. 1974. Trace element metabolism in animals. 470; University Park Press.
13. Miller, W.J., Lampp, B., Powell, G.W., Salotti, C.A. & Blackmon D.M. 1967. Influence of a high level of dietary cadmium on cadmium content in milk, excretion and cow performance. *Journal of Dairy Science* **50**, 1404-1408.
14. Roh, J.K., Bradley, J., R.L., Richardson, T. & Weckel, K.G. 1975. Distribution and removal of added mercury in milk. *Journal of Dairy Science* **58**, 1782-1788.
15. Roh, J.K., Bradley, J., R.L., Richardson, T. & Weckel, K.G. 1976. Distribution and removal of cadmium from milk. *Journal of Dairy Science* **59**, 376-381.
16. Friberg, L., Piscador, M., Nordberg, G. & Kjellström, T. 1974. Cadmium in the environment. 2nd Edition, CRC Press.

17. Working party on the monitoring of foodstuffs for mercury and other heavy metals. 1971. First report: Survey of mercury in food (Her Majesty's Stationery Office) London.
18. Löfroth, G. 1970. Methylmercury. Ecological Research committee Bulletin no 4 (2nd edition). Swedish Natural Science Research Council, Stockholm.
19. Grandjean, P. 1973. Bly i danskere. Hygiejnisk Institut og Buddelaboratoriet, Københavns Universitet, København.
20. Schroeder, H.A. & Nason, A.P. 1969. Trace metals in human hair. *Journal of Investigative Dermatology* **53**, 71-78.
21. National Academy of Sciences. 1972. Lead, airborne lead in perspective. Washington.
22. Proceedings of the symposium on nuclear activation techniques. 1972. IAEA 157/8, De Goey, Houtman Tjioe.
23. Reigo, J. 1970. Svenska Mejeritidningen. **62**, 312.
24. Westöö, G. 1973. Mercury and methyl mercury content of cow's and human milk in Sweden. *Vår föda* **25**, 122-123.
25. Jönsson, H. 1974. Personlig meddelelse.
26. Brandt, M. & Bentz, S. 1971. A cooperative study of the determination of lead in milk. *Microchemical Journal* **16**, 113-120.
27. Murthy, G.K., Rhea, U., Peeler, J.T. 1967. Rubidium and lead content of market milk. *Journal of Dairy Science* **50**, 651-654.
28. Harding, F., Morris, J.L. & Coates, P.J. 1974. The lead and cadmium content of milk from industrial areas of England and Wales. XIX International Dairy Congress IE, 480-481.
29. Reith, J.F., Engelsma, J.W. & Ditmarsch, W.C. 1974. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* **156**, 271-278.
30. Jönsson, H. 1975. Kartläggning av halterne bly och kadmium i den svenska konsumtionsmjölken. *Nordisk Mejeriindustri* 2, 2:58.
31. Schroeder, H.A., Balassa, J.J. & Hogenkamp, J.C. 1961. Abnormal trace metals in man: cadmium. *Journal of Chronic Diseases* **14**, 236-258.
32. Murthy, G.K. & Rhea, U. 1968. Cadmium and silver content of market milk. *Journal of Dairy Science* **51**, 610-613.
33. Kubota, J., Lazar, V.A. & Losee, F. 1968. Copper, zink, cadmium and lead in human blood from 19 locations in the United States. *Archives of Environmental Health* **16**, 788-793.
34. Cornell, D.G. & Pallansch, M.J. 1973. Cadmium analysis of dried milk by pulse polarographic techniques. *Journal of Dairy Science* **56**, 1479-1485.
35. Antila, P. 1973. Occurrence of certain trace elements in cow's milk, State Institute for Dairy Research, Jokioinen. *Julkaisu Publications No. 24*.
36. Roh, J.K., Bradley, Jr., R.L., Richardson, T. & Weckel, K.G. 1976. Removal of copper from milk. *Journal of Dairy Science* **59**, 382-385.
37. Samuelsson, E.-G. 1967. The distribution of copper in milk with some aspects on oxidation reactions of the milk lipids. *Doktordisputats, Lund*.
38. Jönsson, H. 1976. Determination of copper, iron and manganese in milk with flameless AAS and a survey of the contents of these metals in Swedish market milk. *Milchwissenschaft* **31**, 210-216.

39. Mulder, H., Menger, J.W. & Meyers, P. 1964. The copper content of cow's milk. *The Netherlands Milk and Dairy Journal* **18**, 52-65.
40. Menger, J.W. 1961. The influence of copper, iron and manganese on the development of cold-storage defects of butter. Thesis Agricultural University Wageningen.
41. Murthy, G.K., Rhea, U. & Peeler, J.T. 1972. Copper, iron, manganese, strontium and zinc content of market milk. *Journal of Dairy Science* **55**, 1666.
42. Murthy, G.K. 1974. Trace metals in milk. *CRC. Critical Reviews in Environmental Control* **4**, 1.
43. King, R.L. & Dunkley, W.L. 1959. Adsorption of copper on stainless steel. *Journal of Dairy Science* **42**, 480.
44. van Duin, H. 1974. Copper contamination in the context of modern milk production. *IDF Bulletin, Document* **81**.
45. King, R.L., Luick, J.R., Litman, I.I., Jennings, W.G. & Dunkley, W.L. 1959. Distribution of natural and added copper and iron in milk. *Journal of Dairy Science* **42**, 780.
46. Mulder, H. & Koppejan, C.A. 1953. The distribution of copper and iron over various phases of milk. *13th International Dairy Congress* **3**, 1402.
47. International Dairy Federation. 1978. Metal contaminants in Milk and Milk Products. *IDF Bulletin, Document* **105**.
48. Tællert smag i mælk (I). 1964. 147. beretning fra Statens Forsøgsmejeri, Hillerød.
49. Webb, B.H., Johnson, A.H. & Alford, J.A. 1974. *Fundamentals of Dairy Chemistry*, Westport, Connecticut, The AVI Publishing Company, Inc.
50. Jarrett, W.D. 1979. A review of the important trace Elements in Dairy Products. *Australian Journal of Dairy Technology* (3), 28-34.
51. Parkash, S. & Jenness, R. 1967. Status of zinc in cow's milk. *Journal of Dairy Science* **50**, 127-134.
52. Helms, P. 1978. *Næringsstoffabeller*. Lægeforeningens forlag, København.
53. Van der Bas, J.M. & Mulder, H. 1964. The zinc content of cow's milk. *The Netherlands Milk and Dairy Journal* **18**, 103-107.
54. Miller, W.J., Clifton, C.M., Fowler, P.R. & Perkins, H.F. 1965. Influence of High Levels of Dietary Zinc on Zinc in Milk, Performance and Biochemistry of Lactating Cows. *Journal of Dairy Science* **48**, 450-453.
55. Varo, P., Nuurtami, M., Saori, E. & Koivistoinen, P. 1980. Mineral Element Composition of Finnish Foods. *Acta Agriculturae Scandinavica. Suppl.* **22**, 115-126.
56. Vsyakikh, M.J. 1959. Content of Microelements (Co, Cu, Zn, Fe) in Milk. *International Dairy Congress, London*, **3**, 1761.
57. Mouillet, L., Luquet, F.M. & Casalis, J. 1975. Contribution a l'étude des variations de la teneur en sels minéraux du lait de vache dans différentes régions françaises. *Le Lait*. 549-550, 683-694.
58. SAS User's Guide. 1979. 245-270. SAS Institute Inc., Post Office Box 10066, Raleigh, North Carolina 27-605.
59. Souci - Fachmann - Kraut. 1962: *Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwert-Tabellen I-II*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

60. WHO. 1971. International standards for drinking-water, 3rd ed.
61. Method of Dairy Division, Ministry of Agriculture and Fisheries, New Zealand (tilsendt fra NZ Department of Agriculture gennem Internationalt Mælkeriforbund).
62. Official Methods of Analysis 1980. 13th Ed., AOAC, Arlington, VA.
63. Perkin-Elmer. 1974. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Appendix I: The determination of mercury in milk.
64. Snodin, D.J. 1973. Lead and cadmium in baby foods. Journal of Association of Public Analysts **11**, 112-119.