pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 6, pp. 385~393 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.6.385

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

곡류 및 곡류 가공식품의 총비소 및 무기비소 오염 비교

백은진* · 김명길 · 김현주 · 성진희 · 이유진 · 곽신혜 · 이은빈 · 김혜진 · 이원주 · 이명진
경기도보건환경연구원 식품의약품연구부

Comparison of Total and Inorganic Arsenic Contamination in Grain and Processed Grain Foods

Eun-Jin Baek*, Myung-Gil Kim, Hyun-Jue Kim, Jin-Hee Sung, You-Jin Lee, Shin-Hye Kwak, Eun-Bin Lee, Hye-Jin Kim, Won-Joo Lee, Myung-Jin Lee
Food and Drug Research Division, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon, Korea

(Received August 29, 2022/Revised September 30, 2022/Accepted November 10, 2022)

ABSTRACT - The contamination level of inorganic arsenic, a human carcinogen, was investigated in 87 grains and 66 processed grain foods. Two inorganic arsenic species arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) and four organic arsenic monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine, arsenocholine were analyzed using HPLC-ICP/MS with high separation and sensitivity and ICP/MS was used to quantify total arsenic. Inorganic arsenic was detected in all grains. And the total arsenic in grains consists of about 70-85% inorganic arsenic and about 10-20% DMA. The concentration of inorganic arsenic was high in rice and black rice cultivated in paddy soil with irrigated water, while the miscellaneous grain in field was low. Mean concentration of inorganic arsenic in rice germ, brown rice and polished rice was 0.160 mg/kg, 0.135 mg/kg, 0.083 mg/kg, respectively, indicating that rice bran contains more arsenic. In processed grain foods, inorganic arsenic concentration varied according to the kind of ingredients and content, and the detection amount was high in processed food with brown rice and germ. The arsenic content of all samples did not exceed each standard, but the intake frequency is high and it is considered that continuous monitoring is necessary for food safety.

Key words : Grain, Inorganic arsenic, Organic arsenic, Total arsenic, HPLC-ICP/MS

비소(Arsenic, As)는 토양, 대기, 물 등에 존재하는 자연 발생 원소로 그 화학적 성질이 매우 복잡하여 여러 비소화합물로 존재하며, 결합한 원소에 따라 무기와 유기 비소 두 가지로 분류된다[1]. 무기비소(inorganic arsenic)는 비소가 염소, 산소, 황 등과 결합한 것으로, 일반적으로 환원상태에서는 arsenite (As(III)), 산화상태에서는 arsenate (As(V))로 존재한다. 유기비소(organic arsenic)는 탄소, 수소와 결합한 것으로, monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), arsenobetaine (AsB), arsenocholine (AsC) 등이 있으며, 현재는 비소화합물 중 이 여섯가지 비소화학종이 많이 연구되고 있다[2,3].

비소는 그 화학종 별로 독성이 매우 다른데, 일반적으로 As(III)>As(V)>MMA>DMA>AsC>AsB와 같으며 이 중 As(III)은 As(V)보다 10배 정도, MMA, DMA 등의 유기비소 보다 700배 정도 독성이 강하다고 보고되고 있다[4,5]. 세계보건기구(World Health Organization, WHO) 산하 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서도 비소종 별로 독성을 나누어 무기비소를 인체 발암물질인 Group 1으로 분류하였으며, MMA와 DMA는 인체 발암 가능 물질인 Group 2B로, AsB, AsC 등의 유기비소는 인체 발암성 비분류 물질인 Group 3에 분류하고 있다[6]. 이처럼 위험성이 다르기 때문에 식품 중 비소는 비소화학종 별로 분리하여 선택적으로 위해성을 파악해야 할 필요가 있다. 한국 성인에 있어서 식이를 통한 총비소 노출은 어패류가 가장 높으나 대부분이 유기비소

*Correspondence to: Eun-Jin Baek, Food and Drug Research Division, Gyeonggi Province Institute of Health and Environment, Suwon 16381, Republic of Korea.
Tel: +82-31-8008-9655, Fax: +82-31-8008-9669,
E-mail: eunjin100@gg.go.kr

Copyright © The Korean Society of Food Hygiene and Safety. All rights reserved. The Journal of Food Hygiene and Safety is an Open-Access journal distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution,and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인 AsB로 존재하여 안전하다고 여겨지는 반면에 곡류 특히, 쌀은 한국인에 있어 섭취 빈도가 가장 높으면서 특이적으로 무기비소가 다량 존재한다고 알려져 있다[7,8].

무기비소는 -O의 작용기로 인해 친수성이 강하므로 이동에 가장 중요한 매개체가 물이며, 이런 중금속은 용해도가 높을수록 작물에 흡수율이 높은 경향이 있다[9]. 또한 비소는 일반 토양에는 고정되어 있어 이동성이 적지만, 혐기적 환원 상태로 존재하게 되는 논토양에서는 이동성이 증가하며, 이로 인해 물에 잠긴 채 오랜 시간 담수 재배되는 쌀은 보리 등 다른 밭 재배 곡류보다 무기비소가 10-50배 정도 높은 축적률을 보인다[10-12]. 때문에 비소에 오염된 관개수로 쌀을 재배하고, 오염된 물로 밥을 지어 섭취 시 다량의 비소에 노출될 가능성이 높게 된다.

지난 몇 년간 미국 등 국내외로 쌀의 무기비소에 대한 우려가 높아지면서 국제식품규격위원회(Codex)에서는 2014년, 2016년 각각 백미 0.2 mg/kg, 현미 0.35 mg/kg으로 기준·규격을 설정하였으며[13,14], 국내 식품의약품안전처에서도 2016년에 쌀(백미) 0.2 mg/kg를, 2018년에 현미, 미강, 쌀눈, 톳, 모자반을 함유한 가공식품에 0.1-1 mg/kg의 기준·규격을 신설해 시행해왔다[15]. 이에 따라 국제적으로 식품 중 무기비소의 모니터링이 지속적으로 이루어지고 있으며, 최근까지 쌀, 해조류를 포함한 영유아용 과자, 시리얼, 과일음료 등에서 무기비소 검출에 대한 언론보도가 이어지고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 쌀을 포함하여 건강식으로 소비량이 높아진 보리, 귀리 등 잡곡의 무기비소 오염도를 조사함으로써 곡류 중 무기비소의 기준 설정에 대한 과학적 기초자료를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

분석시료

경기도 내 대형마트, 백화점, 온라인 스토어에서 곡류(백미, 현미, 쌀눈, 보리, 흑미, 귀리, 율무, 수수, 기장) 87건 및 곡류 가공식품(과자, 건면, 시리얼, 침출차, 곡류가공품) 66건을 수거하였으며, 가공식품은 식품공전의 식품유형에 따라 분류하였다. 품목별 시료는 Table 1에 나타냈으며, 총 153건을 비소화학종 및 총비소 분석에 시료로 사용하였다.

시약 및 표준물질

실험에 사용된 모든 시약은 특급에 준하며, 18.2 MΩ 수준의 3차 정제수를 이용하였고, 시료의 비소화학종 추출 및 산분해를 위하여 고순도 70% 질산(Nitric acid 1.42, Kanto Chemical, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 비소화학종 분석의 표준물질은 sodium arsenite (As(III), Fisher chemical, Waltham, MA, USA), sodium arsenate dibasic heptahydrate (As(V), Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), disodium methyl arsonate hexahydrate (MMA, Chem service, West Chester, PA, USA), cacodylic acid (dimethylarsenic acid, DMA, Sigma-Aldrich), arsenobetaine (AsB, Sigma-Aldrich), arsenocholine bromide (AsC, Wako,

Table 1. The list of samples used in this study

Group	Name of samples	Number of samples	Number of domestic samples	Number of imported samples
Grain	polished rice	39	30	USA (3), Vietnam (3), Thailand (3)
	brown rice	15	15	-
	rice germ	3	3	-
	barley	5	5	-
	black rice	5	5	-
	oat	5	4	Canada (1)
	adlay	5	5	-
	sorghum	5	5	-
	millet	5	5	-
Total		87	77	10
Processed Grain Food	confectionery	24	22	China (2)
	dried noodle	11	4	Thailand (4), Italy (3)
	cereals	5	5	-
	leached tea	10	10	-
	processed cereal product	16	14	Germany (1), USA (1)
Total		66	55	11

Osaka, Japan) 6종의 제품을 사용하였다. 이를 비소로써 각 1,000 mg/kg이 되도록 정제수로 용해해 표준원액을 제조한 후 매 분석마다 0.2% 질산용액으로 희석하여 혼합 표준용액을 조제하였다. HPLC 분석에 사용한 이동상은 sodium 1-butane sulfonate, malonic acid, tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, methanol (Sigma-Aldrich)로 식품공전[16] 일반시험법에 따라 제조했으며, 10% 질산용액으로 pH를 조절하였다. 총비소 분석에는 비소 표준원액(AccuStandard, New Haven, CT, USA) 1,000 mg/kg 농도를 1% 질산용액으로 희석하여 표준용액으로 사용하였다.

HPLC-ICP/MS를 이용한 비소화학종 분석

비소화학종 분석에는 다양한 검출기를 연결한 Liquid Chromatography (LC), Ion Chromatography (IC) system 등 여러 방법 있으나, 현재는 이 중 뛰어난 분리능과 높은 감도를 가진 HPLC와 낮은 검출한계를 갖는 inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP/MS)를 결합한 방법이 많이 이용되고 있다[17,18]. 본 연구에서도 이와 같은 방법으로 「식품공전 제8. 일반시험법 9. 유해물질 시험법 9.1 중금속 9.1.5 무기비소」 및 「식품 중 무기비소 시험법 해설서」에 따라 비소화학종 분석을 진행하였다. 균질화된 시료 1 g을 polypropylene 재질의 conical tube에 취한 후 1% 질산용액 5 mL를 가하여 90°C에서 90분간 열탕 추출하였으며, 초기 30분 동안은 5-10분 간격으로 진탕하였다. 추출이 끝나면 식힌 후 증류수를 가해 25 mL로 정용한 후 10분간 3,000 G에서 1차 원심분리한 다음 상층액을 취해 동일하게 2차 원심분리하고, 그 상층액을 0.45 μm 필터로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 비소화학종 혼합표준용액은 0.5, 1, 2.5, 5, 10 μg/kg이 되도록 제조하였고, 역상컬럼을 이용하여 HPLC (NexSARTM, PerkinElmer, Waltham, MA, USA)로 비소종을 분리시킨 후 DRC mode에서 질량값 91의 AsO를 ICP/MS (NexION 2000, PerkinElmer)로 검출하였으며 기기 조건은 Table 2와 같다.

ICP/MS를 이용한 총비소 분석

「식품공전 제8. 일반시험법 9. 유해물질 시험법 9.1 중금속 9.1.4 비소」에 따라 균질화한 시료 0.3-0.5 g을 취하여 70% 질산 4 mL을 넣고 Microwave Digestion System (OMC-3000C, Ctrl-M Scientific, Bucheon, Korea)으로 100°C에서 5분, 150°C에서 5분, 180°C에서 15분간 분해하였다. 이를 방냉, 탈기한 후 증류수로 희석한 것을 시험용액으로 하였으며, 비소 표준용액이 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 μg/kg이 되도록 제조하였고, Table 2의 ICP/MS 조건과 동일하게 총비소를 정량하였다.

유효성 확인

각 비소화학종 및 총비소 분석법의 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는

Table 2. Analytical conditions of HPLC and ICP/MS

Instrument Operating Condition	
HPLC parameters	
As speciation	As(III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC[1)]
Column	CAPCELL PAK C18 MG (4.6×250 mm, 5 μm, Shiseido, Osaka, Japan)
Mobile phase	0.05%(v/v) methanol, 10mM sodium 1-butane sulfonate, 4 mM malonic acid, 4mM tetramethylammonium hydroxide pentahydrate(TMAH) (pH 2.7)
Temperature	25°C
Flow rate	0.75 mL/min
Injection volume	50 μL
Time	14 min
ICP/MS parameters	
RF Power	1,600 W
Nebulizer gas flow	1.02 L/min
Auxillary gas flow	1.20 L/min
Plasma gas flow	15.0 L/min
Pulse stage voltage	750 V
DRC mode	AsO 91, oxigen gas flow 0.5 mL/min

[1)] As(III): Arsenite, As(V): Arsenate, MMA: Monomethylarsinicacid, DMA: Dimethylarsonicacid, AsB: Arsenobetaine, AsC: Arsenocholine.

ICH (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)에서 제시한 기기반응(response)의 표준편차와 검량선의 기울기 평균에 근거하는 방법에 따라 구하였다[19].

$$LOD = 3.3 \times \sigma / S$$
$$LOQ = 10 \times \sigma / S$$

(σ: 반응의 표준편차, S: 검량선의 기울기)

직선성은 각 농도별로 희석한 표준용액을 반복 측정한 후 검량선을 작성하여 회귀선의 상관계수(Correlation coefficient, R^2)로 확인하였고, 정밀성은 반복 측정한 분석결과의 C.V. (Coefficient of Variation, %)로 확인하였다. 회수율은 쌀가루의 인증표준물질(Certified Reference Materials, CRM)인 National Institute of Standards & Technology (NIST)의 SRM 1568b (Rice Flour, Gaithersburg, MD, USA)와 Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)의 ERM-BC211 (Rice, Geel, Belgium) 그리고 표준물질을 첨가한 시료를 이용하여 3회 반복 측정하여 구하였다.

통계분석

쌀의 종류와 원산지에 따른 무기비소 양의 평균 차이를 보기 위해 두 그룹 간 독립 t-test (Excel 2019 software, Microsoft, Redmond, WA, USA)를 실시했으며, $P<0.05$ 수준에서 유의성을 확인하였다.

Results and Discussion

유효성 검증

비소화학종 및 총비소 분석법의 유효성 확인을 위한 기기 검출한계와 정량한계, 직선성, 정밀성, 회수율은 Table 3에 나타내었다. 검출한계와 정량한계는 비소화학종이 각각 0.0078-0.0248 μg/kg, 0.0235-0.0752 μg/kg, 총비소가 0.0097 μg/kg, 0.0294 μg/kg으로 매우 낮은 농도에서도 검출과 정량이 가능함이 확인되었고, 각 물질별 검량선의 R^2 또한 1.0으로 우수한 직선성을 보였으며 정밀성도 5% 미만으로 나타났다. 회수율은 쌀가루 CRM으로 무기비소, MMA, DMA, 총비소를 확인했으나, AsB와 AsC는 인증값이 없어 표준물질 5 μg/kg를 첨가해서 산출하였으며, 무기비소의 결과는 As(III)와 As(V)의 합으로 나타냈다. 비소화학종 및 총비소의 회수율은 89.7-99.5%로 두 분석법 모두 식품의약품안전처의 「식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인」에서 인용한 미국 FDA의 중금속 시험법 기준 범위에 적합하였다[20,21].

곡류의 비소화학종 및 총비소 분석

곡류의 비소화학종 및 총비소 농도 분석 결과는 Table 4와 같으며, 무기비소 함량은 As(III)와 As(V)의 합으로 나타냈다. 곡류의 총비소를 구성하는 비소종은 무기비소가 가장 많은 양을 차지하고 있고 유기비소 중 DMA가 그 뒤를 이었으며 MMA와 AsB는 쌀과 흑미에서 매우 소량 검출, AsC는 모든 시료에서 불검출이었다. 국내외 무기비소 기준규격이 0.2 mg/kg으로 설정된 백미의 무기비소 및 총비소 농도는 0.083±0.018 mg/kg, 0.106±0.019 mg/kg으로 39개 시료 모두 기준에 적합했으며, 무기비소 농도가 국내산 0.086±0.018 mg/kg, 수입산 0.073±0.012 mg/kg으로 수입 백미가 유의적으로 낮은 것으로 보아 쌀의 비소 안전관리가 잘되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 같은 종의 벼지만 도정에 따른 구조 차이가 있는 현미의 무기비소 및 총비소 농도는 각각 0.135±0.039 mg/kg, 0.157±0.041 mg/kg로, 국내 현미 기준은 미설정되어 있으나 Codex 기준·규격 0.35 mg/kg을 초과하지 않았으며, 국내 백미 기준인 0.2 mg/kg에도 모두 적합했다. 현미는 백미보다 유의적으로 높은 결과를 보였는데, 이는 비소가 쌀의 배유보다 외피로 갈수록 더 많이 축적되는 경향이 있기 때문이다. Torres-Escribano 등[22]을 비롯한 많은 연구에서 보고한 바와 같이 현미의 비소 함량이 백미보다 높다는 기존 결과

Table 3. Limit of detection, limit of quantitation, linearity, variation and recovery results of analytical method for As species and Total As

Component		LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	Linearity (R^2)	Variation (C.V., %)	Recovery (average±RSD, %)
As species	As(III)	0.0229	0.0695	1.0000	1.49	93.4±1.86 (The sum of arsenite and arsenate, As_i)
	As(V)	0.0203	0.0614	1.0000	1.66	
	MMA	0.0248	0.0752	1.0000	1.69	89.71±2.89
	DMA	0.0079	0.0239	1.0000	1.63	97.48±6.60
	AsB	0.0078	0.0235	1.0000	1.50	99.2±1.10
	AsC	0.0160	0.0484	1.0000	2.63	99.5±1.26
Total As		0.0097	0.0294	1.0000	2.29	99.18±2.51

Table 4. Arsenic species and total arsenic concentration and the ratio of each grains

	Concentration (mg/kg)									
	N[1]	Inorganic As[2]	MMA	DMA	AsB	AsC	Total As(As_t)	As_i/As_t%	DMA/As_t%	Standard
polished rice	39	0.083±0.018 (0.059-0.145)[3]	N.D.[4]	0.021±0.007 (0.009-0.042)	0.000±0.001 (N.D.-0.005)	N.D.	0.106±0.019 (0.070-0.171)	78.8±6.86 (55.4-87.8)	20.3±5.57 (12.4-39.5)	< 0.2
└domestic rice	30	0.086±0.018 (0.062-0.145)	N.D.	0.021±0.005 (0.012-0.033)	0.000±0.000 (N.D.-0.001)	N.D.	0.109±0.020 (0.080-0.171)	79.5±5.53 (62.9-55.4)	19.5±3.94 (12.4-27.8)	< 0.2
└imported rice	9	0.073±0.012 (0.059-0.089)	N.D.	0.023±0.010 (0.009-0.042)	0.001±0.002 (N.D.-0.005)	N.D.	0.097±0.014 (0.070-0.111)	76.4±10.2 (55.4-87.0)	23.0±8.96 (13.0-39.5)	< 0.2
brown rice	15	0.135±0.039 (0.093-0.241)	N.D.	0.019±0.006 (0.011-0.028)	0.001±0.001 (N.D.-0.002)	N.D.	0.157±0.041 (0.108-0.269)	85.5±4.66 (72.6-92.1)	12.6±3.72 (7.00-19.3)	-
rice germ	3	0.160±0.036 (0.123-0.196)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.216±0.008 (0.207-0.222)	74.0±14.3 (59.5-88.1)	-	-
barley	5	0.002±0.001 (0.002-0.003)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005±0.002 (0.003-0.007)	45.6±4.60 (42.0-53.4)	-	-
black rice	5	0.116±0.033 (0.077-0.153)	0.001±0.003 (N.D.-0.006)	0.027±0.013 (0.011-0.042)	0.000±0.001 (N.D.-0.003)	N.D.	0.145±0.037 (0.093-0.185)	79.8±6.58 (71.8-89.3)	18.5±7.28 (10.7-27.2)	-
oat	5	0.011±0.008 (0.003-0.020)	N.D.	0.001±0.001 (N.D.-0.002)	N.D.	N.D.	0.014±0.008 (0.006-0.026)	71.5±22.57 (44.6-93.8)	3.00±4.27 (0-10.3)	-
adlay	5	0.030±0.027 (0.010-0.074)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.041±0.033 (0.017-0.094)	68.4±7.13 (60.0-78.7)	-	-
sorghum	5	0.013±0.012 (0.005-0.034)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016±0.012 (0.007-0.037)	72.8±11.6 (64.2-93.0)	-	-
millet	5	0.000±0.001 (N.D.-0.001)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005±0.002 (0.002-0.007)	6.27±8.62 (0-16.6)	-	-

[1] N: the number of samples.
[2] Inorganic As is the sum of As(III) and As(V).
[3] Mean±Standard deviation (minimum-maximum value).
[4] N.D.: not detected.

와 일치하며, Choi 등[23]은 쌀의 도정률에 따른 비소 분석 결과 도정도가 증가할수록 비소 함량이 낮아진다고 보고했다. 또한 Mehrg 등[24]은 laser ablation ICP-MS (LA-ICP-MS) 기기를 이용해 쌀의 비소 분포가 외피에 많음을 시각적으로 확인하였으며, 비소 함량은 현미와 백미가 15-100%, 미강(쌀겨)과 백미가 200-600%의 차이를 보인다고 인용했다. 영양분이 가장 많이 있다는 쌀눈의 무기비소 및 총비소 함량이 0.160±0.036 mg/kg, 0.216±0.008 mg/kg으로 곡류 중 가장 높은 결과를 얻은 것 또한 이러한 이유에 비롯됨을 알 수 있다.

쌀 외 잡곡의 무기비소 농도는 보리 0.002±0.001 mg/kg, 귀리 0.011±0.008 mg/kg, 율무 0.030±0.027 mg/kg, 수수 0.013±0.012 mg/kg, 기장 0.000±0.001 mg/kg으로, 쌀에 비해 매우 낮은 오염도를 보인 반면, 흑미는 0.116±0.033 mg/kg으로 높게 검출됐다. 흑미는 쌀과 같이 논토양 담수재배 방식을 가지며, 검정 현미로 이름 불리는 만큼 도정도가 낮기 때문으로 추정된다. 본 결과와 An 등[25]의 잡곡 중의 비소 분석을 비교해 보았을 때 대체로 비슷하거나 조금 낮은 농도 수준으로 확인되었다.

곡류의 무기비소와 총비소 농도 비교

백미는 무기비소 78.8%, DMA 20.3%, 현미는 무기비소 85.5%, DMA 12.6% 그리고 검출한계 이하의 다른 비소 화학종으로 구성되며(Table 4), 이는 Kim 등[26]의 보고와 비슷한 수준으로 확인되었다. 비소 농도가 가장 높은 쌀눈은 무기비소가 74.0%를 이루었으며, 다른 유기비소는 검출되지 않은 것으로 보아 MMA, DMA, AsB, AsC 이외의 다른 유기비소 화합물인 Trimethyl arsenate (TMA), arsenosugar 등이 나머지를 구성하는 것으로 사료된다[27]. 비소 농도가 0.01 mg/kg 이상으로 검출된 흑미, 귀리, 율무, 수수의 결과 또한 무기비소가 68.4-79.8%로 주를 이루는 것을 보아 곡류 전반적인 비소 구성은 쌀과 비슷한 수준으로 보인다.

총비소의 구성비를 조사한 자료는 무기비소 분석이 어려운 경우 높은 활용 가치를 지닌다. 식품의 정확한 위해평가를 위하여 비소종 분리 분석이 필요하나, 무기비소 분석이 비교적 까다롭기 때문에 이런 자료의 통계적 분석을 통해 총비소 함량으로 무기비소 함량을 추정할 수 있다. Fig. 1은 본 연구 자료로 국내 무기비소 기준규격이 있는 백미에

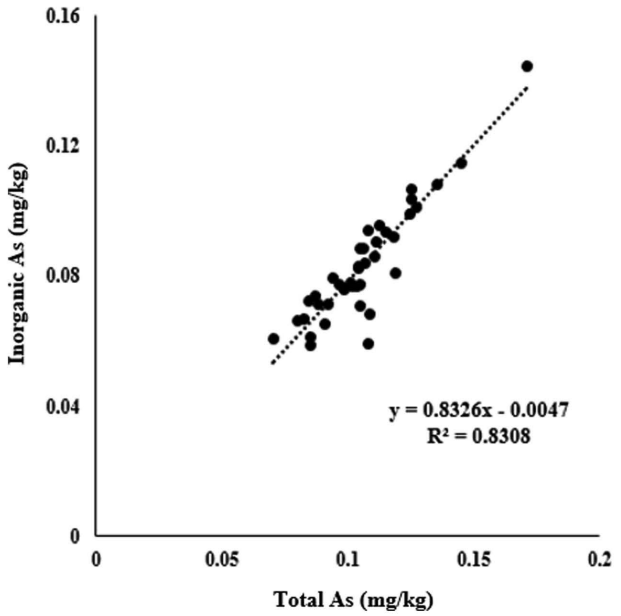

Fig. 1. Correlation and simple linear regression model of total As and inorganic As.

대하여 기술 통계분석 중 단순회귀분석을 진행한 회귀모형을 나타낸 것이다. 유의성 $P<0.05$ 및 상관계수 $R^2=0.8308$, 상관계수 r=0.91로 백미에서 무기비소와 총비소 농도간에 높은 상관성을 보이며, 직선회귀방정식을 통해 총비소 농도로 무기비소 농도를 추정할 수 있다.

곡류 가공식품의 비소화학종 및 총비소 비교 분석

쌀 가공식품은 담백한 맛, 영양적 가치 및 낮은 알레르기 발생 가능성 등으로 인해 성인보다 영유아에게 더 많이 섭취되며, 글루텐-프리 식단에도 많이 이용되고 있다. 쌀을 주 원재료로 70% 이상 사용한 가공식품 66건의 비소화학종 및 총비소 농도 분석 결과, 무기비소가 총비소의 70.2-77.8%, DMA가 6.17-22.7%, MMA와 AsB는 과자, 건면 등에서 매우 소량 검출되었고, AsC는 모두 불검출이었으며, 6종 외 유기 비소화학종으로 나머지가 구성된 것으로 보인다(Table 5). 이는 곡류 분석결과와 동일한 것으로 보아 제품의 비소 함량이 원재료에 영향을 받음을 알 수 있다.

총비소 농도는 식품유형 중 곡류가공품이 0.146±0.102 mg/kg으로 가장 높았으며 침출차 0.096±0.127 mg/kg, 시리얼 0.093±0.060 mg/kg, 과자 0.086±0.039 mg/kg, 건면 0.084±0.035 mg/kg 수준으로 나타났고, 무기비소 농도는 곡류가공품이 0.101±0.075 mg/kg으로 가장 높고 시리얼류 0.075±0.055 mg/kg, 과자 0.069±0.036 mg/kg, 건면 0.060 ±0.029 mg/kg, 침출차 0.047±0.019 mg/kg 수준으로 확인되었다. 총비소와 무기비소 농도 비교 시 동일 식품유형에서 높은 편차를 보이는 것은 제품의 원재료 구성과 그 함량 차이, 제조 방법 등에 기인한다고 판단된다. 특히 해산물과 같이 유기비소 오염이 높은 재료가 첨가되면 제품의 비소화학종 구성이 곡류와 달라지므로 일반적인 가공식품에서는 총비소 분석만으로 무기비소 농도를 추정하기 어렵다.

식품 유형별 백미, 현미, 쌀눈 원재료에 따른 무기비소 함량은 Fig. 2와 같다. 무기비소 농도 범위는 백미 함유 제품이 0.045-0.062 mg/kg, 현미 함유 제품이 0.047-0.093 mg/kg으로 유의적으로 현미 제품이 더 높은 것으로 확인되며, 이는 영유아용 쌀 가공식품의 무기비소 함량을 조사한 Signes-Pastor 등[28]의 보고와도 일치한다. 또한 곡류 결과에서 가장 높은 수준을 보였던 쌀눈의 가공식품이 '곡류가공품' 식품유형으로 분류되어 가장 높은 평균 농도

Table 5. Arsenic species and total arsenic concentration and the ratio of each processed grain foods

		Concentration (mg/kg)								
	N[1)]	Inorganic As[2)]	MMA	DMA	AsB	AsC	Total As(As_t)	As_i/As_t%	DMA/As_t%	Standard
confectionery	24	0.069±0.036 (0.018-0.144)[3)]	N.D.[4)]	0.012±0.007 (0.004-0.033)	0.000±0.001 (N.D.-0.002)	N.D.	0.086±0.039 (0.031-0.172)	77.8±11.8 (55.2-93.4)	16.4±10.4 (6.56-41.0)	≤ 0.1
dried noodle	11	0.060±0.029 (0.030-0.134)	0.000±0.001 (N.D.-0.002)	0.018±0.007 (0.008-0.032)	0.000±0.001 (N.D.-0.002)	N.D.	0.084±0.035 (0.038-0.172)	70.2±8.17 (61.4-81.7)	22.7±5.85 (14.7-31.2)	≤ 0.1
cereals	5	0.075±0.055 (0.006-0.139)	N.D.	0.012±0.006 (0.002-0.018)	N.D.	N.D.	0.093±0.060 (0.008-0.151)	75.7±10.8 (66.2-91.7)	16.5±7.85 (8.26-25.6)	≤ 0.1
leached tea	10	0.047±0.019 (0.027-0.083)	N.D.	0.004±0.002 (0.000-0.006)	N.D.	N.D.	0.096±0.127 (0.032-0.454)	76.5±24.6 (7.71-91.8)	6.17±4.76 (0-14.0)	≤ 1
processed cereal product	16	0.101±0.075 (0.020-0.311)	N.D.	0.017±0.027 (0.000-0.108)	0.000±0.001 (N.D.-0.002)	N.D.	0.146±0.102 (0.022-0.351)	71.8±12.8 (40.9-88.7)	14.8±13.4 (0-38.0)	≤ 1

[1)] N: the number of samples.
[2)] Inorganic As(As_i) is the sum of As(III) and As(V).
[3)] Mean±Standard deviation (minimum-maximum value).
[4)] N.D.: not detected.

를 나타냈다.

이처럼 쌀의 종류는 제품의 무기비소 농도에 영향을 미치며, 높은 수준의 양의 상관성을 나타낸다고 여겨진다[29]. 본 연구 자료로 백미 및 현미 함량과 제품의 무기비소 농도의 상관분석을 진행한 결과 상관계수는 백미 r=0.40, 현미 r=0.82로, 현미가 더 높은 상관성을 보였다(Fig. 3). 이는 원재료의 차이뿐만 아니라 제조 공정 중에 백미는 무기비소 저감이 이루어지기 때문으로 추정된다. Naito 등[30]은 쌀의 세척을 통한 무기비소 저감 연구에서 세 번의 세척 결과 현미는 3% 감소한 반면, 현미에서 겨층을 5%, 10% 도정한 백미는 각각 14%, 17%의 저감률을 나타냄을 보고했다. 또한 Shindoh 등[31]은 두 번의 세척 결과 무기영양성분(Fe, Mg, K, P, Mn 등)의 저감률이 현미와 백미 각각 7-20%, 30-50%을 보임을 확인하며, 겨층의 외피가 물의 흡수를 느리게하여 쌀에서 물로의 이동성을 줄인다고 보고했다. 이를 통해 외피가 제거된 백미는 제조 공정 중 세척 등의 과정에서 무기비소 저감이 더 크게 이루어질 수 있으므로 제품의 백미 함량과 무기비소의 농도의 상관성이 현미에 비해 낮은 것이라 판단된다.

분석한 모든 제품의 무기비소 함량은 식품 공전의 기준규격을 초과하지 않은 적합한 수준이었지만, 성인보다 영유아에게 위해성이 높으므로 가공식품 선택 시 원료를 고려하여 섭취하는 것이 좋을 것이라 사료된다.

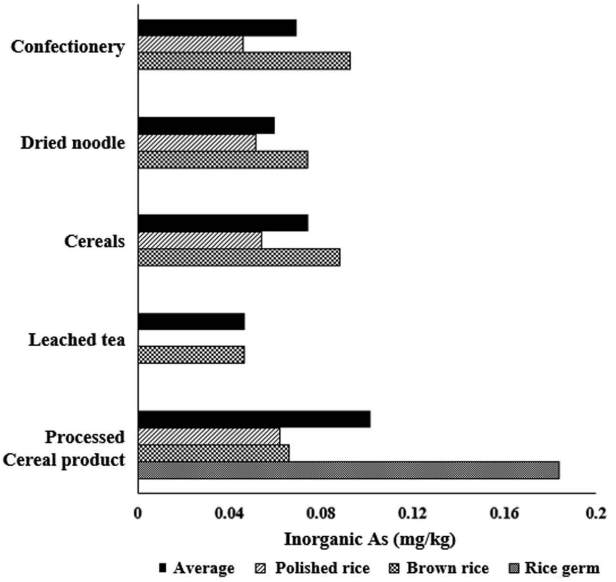

Fig. 2. The concentration of inorganic As for each processed food ingredients (polished rice, brown rice, rice germ).

국문요약

본 연구는 유통 중인 곡류 87건 및 그 가공식품 66건을 대상으로 발암물질인 무기비소의 오염도를 조사하였다. 높은 분리능과 감도를 가진 HPLC-ICP/MS를 이용하여 무기비소 As(III), As(V) 및 유기비소 MMA, DMA, AsB, AsC를 분석했으며, ICP/MS로 총비소를 정량하였다. 모든 곡류에서 무기비소가 검출되었으며, 곡류의 총비소는 약 70-85%의 무기비소와 약 10-20%의 DMA로 구성되었다. 곡류 분석 결과, 담수재배 종인 쌀과 흑미에서 높았고, 밭재배 잡곡은 오염도가 낮았다. 쌀의 평균 무기비소 농도는 쌀눈 0.160 mg/kg, 현미 0.135 mg/kg, 백미 0.083 mg/kg으로 외피에 비소가 많은 것으로 조사되었다. 곡류 가공식품은 원재료의 종류와 함량에 따라 무기비소 농도가 달랐으며, 현미와 쌀눈 가공 제품에서 검출량이 많았다. 모든 시료는 기준규격을 초과하지 않았지만, 섭취 빈도가 높으므로 식품 안전을 위해 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

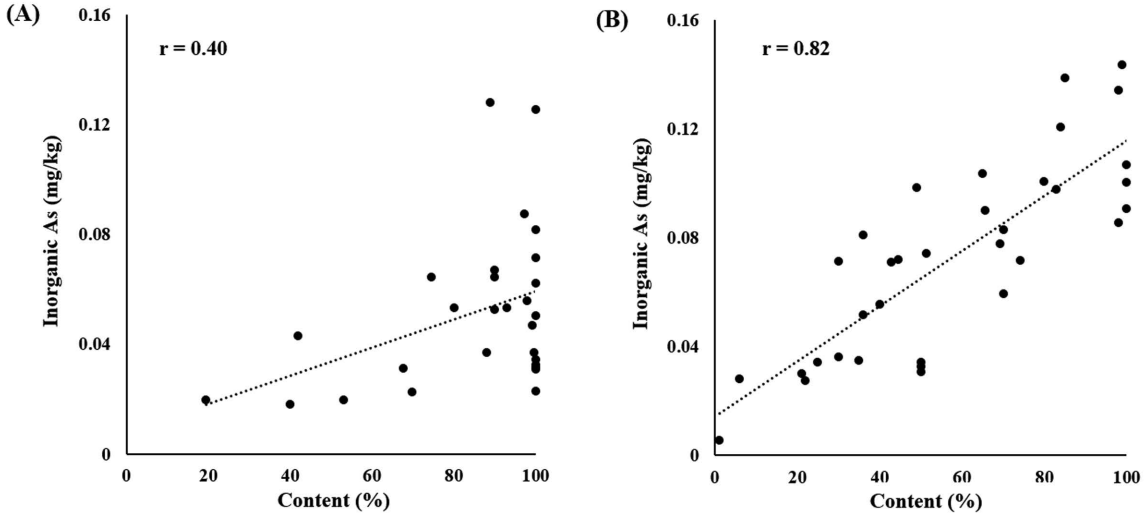

Fig. 3. Scatter plot of ingredient content (%) and inorganic As concentration (A: polished rice, B: brown rice).

Conflict of interest

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Eun-Jin Baek	https://orcid.org/0000-0003-2886-0603
Myung-Gil Kim	https://orcid.org/0000-0002-8607-5972
Hyun-Jue Kim	https://orcid.org/0000-0003-3638-0861
Jin-Hee Sung	https://orcid.org/0000-0001-5701-8971
You-Jin Lee	https://orcid.org/0000-0002-4258-0459
Shin-Hye Kwak	https://orcid.org/0000-0002-2052-5643
Eun-Bin Lee	https://orcid.org/0000-0002-4775-1886
Hye-Jin Kim	https://orcid.org/0000-0002-7364-0821
Won-Joo Lee	https://orcid.org/0000-0001-5539-3954
Myung-Jin Lee	https://orcid.org/0000-0002-4881-7672

References

1. Ministry of Food and Drug Safety, 2015. Risk profile of Arsenic, Ministry of Food and Drug Safety, Osong, Korea, pp. 1-3.
2. Devesa, V., Martinez, A., Suner, M.A., Benito, V., Velez, D., Montoro, R., Kinetic study of transformations of arsenic species during heat treatment. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2267-2271 (2001).
3. Londesborough, S., Mattusch, J., Wennrich, R., Separation of organic and inorganic arsenic species by HPLC-ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 577-581 (1999).
4. Milstein, L.S., Essader, A., Murrell, C., Pellizzari, E., Fernando, R.A., Raymer, J.H., Akinbo, O., Sample preparation, extaction efficiency, and determination of six arsenic species present in food composites. *J. Agr. Food Chem.*, **51**, 4180-4184 (2003).
5. World Health Organization, 2011. Seventy- second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JAFCA): Evaluation of certain contaminants in food (WHO Technical Report Series 959), World Health Organization, Geneva, Switzerland, pp. 21-24.
6. WHO International Agency for Research on Cancer, 2012. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Arsenic, Metal, Fibres and Dusts. Volume 100C, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 41-85.
7. Im, R.I., Youm, H.C., Kim, D.W., Bae, H.S., Ahn, S.J., Ryu, D.Y., Choi, B.S., Park, J.D., Dietary exposure assessment of arsenic in Korean adults. *Environmental Health and Toxicology*, **25**, 307-314 (2010).
8. Zhu, Y.G., Williams, P.N., Meharg, A.A., Exposure to inorganic arsenic from rice: A global health issue? *Environ Pollut.*, **154**, 169-171 (2008).
9. Jung, G.B., Kim, W.I., Lee, J.S., Shin, J.D., Kim, J.H., Lee, J.T., Availability of heavy metals in soil and their translocation to water dropwort (*Oenanthe javanica* DC.) cultivated near industrial complex. *Korean J. Environ. Agric.*, **25**, 323-330 (2006).
10. Meharg, A.A., Rahman, M.M., Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environ Sci Technol.*, **37**, 229-234 (2003).
11. Abedin, M.J., Feldmann, J., Meharg, A.A., Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiology.* **128**, 1120-1128 (2002).
12. William, P.N., Villada, a., Deacon, C., Raab, A., Figuerola, J., Green, A.J., Feldmann, J., Meharg A.A., Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6854-6859 (2007).
13. Codex Alimentarius Commission, 2014. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. 37th Session Report, Geneva, Switzerland.
14. Codex Alimentarius Commission, 2016. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. 39th Session Report, Berlin, Germany.
15. Ministry of Food and Drug Safety(MFDS), (2022, September 29). Standards and Specifications for Food. Retrieved from https://www.mfds.go.kr/brd/m_211/view.do?seq=14253&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=0&itm_seq_1=1&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&Data_stts_gubun=C1002&page=20
16. Ministry of Food and Drug Safety, 2021. Korea Food Code, Osong, Korea, pp. 1060-1061.
17. Kohlmeyer, U., Jantzen, E., Kuballa, J., Jakubik, S., Benefits of high resolution IC-ICP-MS for the routine analysis of inorganic and organic arsenic species in food products of marine and terrestrial origin. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 6-13 (2003).
18. Narukawa, T., Chiba, K., Sinaviwat, S., Feldmann, J., A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatography A.*, **1479**, 129–136 (2017).
19. ICH Steering Committee, 2005. ICH harmonised tripartite guideline–Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), pp. 11-12.
20. Ministry of Food and Drug Safety, 2016. Guidelines on standard procedures for preparing test methods, including food, Osong, Korea, pp. 4-10.
21. Food and Drug Administration, 1998. Validation of Analytical Procedures: Methodology, FDA Ceter for Veterinary Medicine, Silver Spring, MD, USA, pp. 4-13.
22. Torres-Ecsribano, S., Leal, M., Velez, D., Montoro, R., Total and inorganic arsenic concentrations in rice sold in spain, effect of cooking, and risk assessment. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3867-3872 (2008).
23. Choi, S.H., Kim, J.S., Lee, J.Y., Jeon, J.S., Kim, J.W., Russo, R.E., Gonzalez, J., Yoo, J.H., Kim, K.S., Yang, J.S., Park, K.S., Analysis of arsenic in rice grain using ICP-MS and fs

LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.,* **29**, 1233-1237 (2014).
24. Maharg, A.A., Lombi, E., Williams, P.N., Scheckel, K.G., Feldmann, J., Raab, A., Zhu, Y., Islam, R., Speciation and localization of arsenic in white and brown rice grains. *Environ. Sci. Technol.,* **42**, 1051-1057 (2008).
25. An, J.M., Hong, K.S., Kim, S.Y., Kim, D.J., Lee, H.J., Shin, H.C., Arsenic speciation and risk assessment of miscellaneous cereals by HPLC-ICP-MS. *Korean J. Environ. Agric.,* **36**, 119-128 (2017).
26. Kim, D.Y., Kim, J.Y., Kim, K.H., Kim, K.R., Kim, H.S., Kim, J.G., Kim, W.I., Arsenic species in husked and polished rice grains grown at the noncontaminated paddy soils in Korea. *J. Appl. Bio. Chem.,* **61**, 391-395 (2018).
27. WHO International Agency for Research on Cancer, 2002. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. Volume 84, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 15-22.
28. Signes-Pastor, A.J., Carey, M., Meharg, A.A., Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children. *Food Chem.*, **191**, 128-134 (2016).
29. Carbonell-Barrachina, A.A., Wu, X., Ramirez- Gandolfo, A., Norton, G.J., Burlo, F., Deacon, C., Merharg, A.A., Inorganic arsenic contents in rice-based infant foods from Spain, UK, China and USA. *Environ Pollut.*, **163**, 77–83 (2012).
30. Naito S., Matsumoto E., Shindoh K., Nishimura T., Effects of polishing, cooking and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan. *Food Chem.*, **168**, 294-301 (2015).
31. Shindoh, K., Yasui, A., Changes in cadmium concentration in rice during cooking. *Food Sci. Techno. Res.*, **9**, 193-196 (2003).