pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 32, No. 6, pp. 470~476 (2017)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2017.32.6.470

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

곡류 등 다소비 식품 중 곰팡이독소 안전성 조사 연구

김재관* · 김영숙 · 이창희 · 서미영 · 장미경 · 구은정 · 박광희 · 윤미혜
경기도보건환경연구원 첨가물분석팀

A Study on the Safety of Mycotoxins in Grains and Commonly Consumed Foods

Jae-Kwan Kim*, Young-Sug Kim, Chang-Hee Lee, Mi Young-Seo, Mi Kyung-Jang, Eun-Jung Ku, Kwang-Hee Park, and Mi-Hye Yoon
Team of Food Additives Analysis, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment, Suwon, Korea
(Received September 7, 2017/Revised October 7, 2017/Accepted October 23, 2017)

ABSTRACT - The purpose of this study was to investigate and evaluate the safety of the grains, nut products, beans and oilseeds being sold in Gyeonggi province by analyzing mycotoxins. A multi-mycotoxins analysis method based on LC-MS/MS was validated and applied for the determination of eight mycotoxins, including aflatoxins (B_1, B_2, G_1 and G_2), fumonisins (B_1, B_2), zearalenone and ochratoxcin A in 134 samples. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for the eight mycotoxins ranged from 0.14 to 8.25 μg/kg and from 1.08 to 7.21 μg/kg, respectively. Recovery rates of mycotoxins were determined in the range of 61.1 to 97.5% with RSD of 1.0~14.5% (n=3). Fumonisin B_1, B_2, zearalenone, and ochratoxin A were detected in 22 samples, indicating that 27% of grains, 12.5% of beans and 11.8% of oilseeds were contaminated. Fumonisin and zearalenone were detected simultaneously in 2 adlays and 3 sorghums. Fumonisin B_1 and B_2 were detected simultaneously in most samples whereas fumonisin B_1 was detected in 1 adlay, 1 millet and 1 sesame sample. The average detected amount of fumonisin was 49.3 μg/kg and 10.1 μg/kg for grains and oilseeds, respectively. The average detected amount of zearalenone was 1.9 μg/kg and 1.5 μg/kg for grains and beans, respectively. In addition, the average amount of ochratoxin A was 0.08 μg/kg for grains. The calculated exposure amounts of fumonisin, zeralenone and ochratoxin A for grains, beans and oilseeds were below the PMTDI/PTWI.

Key words : Mycotoxin, Aflatoxin, Fumonisin, Zearalenone, Ochratoxin A

양조・발효식품 및 항생물질 등을 생산하는 데 활용되고 있는 곰팡이는 여러 가지 유익한 효과가 있어 상업적으로 많이 활용되고 있지만 이와는 반대로 농산물의 생산 및 수확단계에서 많은 농작물에 병을 일으키기도 하고 aflatoxin과 같은 독소를 생산하기도 한다. 한번 생성된 독소는 저장・유통단계에서 소실되지 않고 우리의 건강에 유해한 작용을 하기도 한다.

Aspergillus 속, *Penicillium* 속 및 *Fusarium* 속 등의 곰팡이가 생산하는 대사물질인 곰팡이독소(mycotoxin)는 곡류와 같은 농산물에서 빈번하게 발생하여 이를 섭취하는 사람과 가축에 암을 비롯한 각종 질병을 유발하는 물질이다. 곰팡이독소는 화학적으로 안정하여 조리 가공 중에 잘 소실되지 않아 최종식품에 잔존하여 식탁에 오르거나 동물사료로 여러 가지 유해한 영향을 끼친다. 가장 널리 알려져 있는 aflatoxin과 같은 곰팡이독소는 국제암연구소(IARC, International Agency for Researchon Cancer)에서 Group 1에 속한 발암물질로 분류하며 다습한 열대 및 아열대지방에서 주로 보고되고 있다[1,2]. Aflatoxin은 20여종의 독소가 있는 것으로 알려져 있는데 이중 aflatoxin B_1의 독성이 가장 크며 체내에서 간경변과 간암 등을 유발시킨다고 보고되고 있다[3].

반면 온대지방에서 재배하는 농작물에서는 *Fusarium* 속 곰팡이가 생산하는 독소가 주로 발생하는데 zearalenone, deoxynivalenol, nivalenol, fumonisin 등이 있으며 fumonisin을 제외하곤 IARC에서 Group 3으로 분류하고 있는 물질이다. 옥수수 같은 곡류에서 주로 발견되는 것으로 알려진 zearalenone은 가축에서 성 성숙전 증후군, 생식불능, 에스트로겐 활성을 나타내어 생식기능에 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다[1,2,4,5]. 한편 fumonisin은 ochratoxin A와 같이 발암가능성이 있는 Group 2B로 분류하고 있는

*Correspondence to: Jae-Kwan Kim, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment, 95 Pa-jangcheon-ro, Jangan-gu, Suwon-si Gyeonggi-do 16025, Korea
Tel: 82-31-250-2576, E-mail: dagan@gg.go.kr

물질로 사람에게서 식도암의 원인물질로 추정되고 있다[6]. 열대지역의 *Aspergillus ochraceus,* 온대 및 한대지역의 *Penicillium verrucosum*과 같은 곰팡이가 생산하는 ochratoxin A 는 곡류 외에도 커피, 포도 등에서 많이 발견되고 신장 독성이 있는 것으로 보고되고 있다[7,8]. 이처럼 열대 및 온대 등 지역에 따라 생성되는 곰팡이독소는 차이가 있지만 전 세계적으로 농산물들이 서로 이동하고 있기 때문에 세계 어느 곳에서도 aflatoxin, fumonisin, zearalenone, ochratoxin 과 같은 곰팡이독소가 존재하지 않는 곳은 없다고 할 수 있다[9]. 이와 같이 식품위생상 중요한 물질인 곰팡이독소를 관리하기 위해서 다양한 방법들이 시도되었는데 정량한계가 높은 편이지만 실험실에서 경제적으로 쉽게 접근할 수 있는 TLC (thin layer chromatograp hy)법[10], 위양성에 따른 확인 검사가 필요하지만 신속한 결과를 도출할 수 있는 ELISA (enzyme linked immu nosorbent assay)법[11] 등이 많이 이용돼 왔다. 현재 식품공전에는 형광검출기를 이용한 HPLC법이 수록되어 있으나 동시분석에 어려움이 있고 검출될 경우 질량분석기로 재확인해야 하는 번거로움을 줄이기 위해 본 연구에서는 LC/MS/MS만을 이용하여 aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2, fumonisin B_1, B_2, zearalenone, ochratoxin A 등 8종의 곰팡이독소를 동시 분석하였다

기후변화로 인한 폭염, 집중호우, 기온상승과 같은 환경변화로 인해 농산물과 이를 제조 가공한 식품에서 곰팡이독소에 대한 노출가능성은 지속적으로 높아질 것으로 판단된다. 곰팡이독소와 같이 자연에서 유래되는 오염 물질은 사전에 차단하거나 식품에서 완벽하게 제거하는 것은 사실상 불가능하기 때문에 본 연구에서는 곡류 등에서 곰팡이독소에 대한 오염수준을 조사하고 안전성을 평가하여 도민에게 건강한 먹거리 선택에 유용한 정보를 제공하고자 하였다.

Materials and Methods

시료

본 연구에 사용한 시료는 곡류 63건(귀리 9, 율무 12, 밀 2, 메밀 1, 쌀 10, 보리 6, 조 5, 퀴노아 5, 수수 8, 기장 5), 콩류 24건(콩 16, 팥 5, 녹두 3), 견과류 30건(캐슈넛 5, 호두 6, 잣 3, 아몬드 6, 헤이즐넛 2, 피스타치오 5, 마카다미아 3), 유지종실류 17건(참깨 3, 들깨 3, 호박씨 5, 해바라기씨 6)으로 24종 134건으로 2016년 10월부터 2017년 3월 사이에 경기도내 대형유통매장 및 백화점에서 구입하였다. 국산품은 81건, 수입품은 53건(곡류 9건, 땅콩 및 견과류 25건, 유지종실류 11건 두류 8건) 이었고 미국, 베트남, 인도, 중국, 캐나다, 터키, 페루, 호주, 불가리아 등에서 수입되었다.

시약 및 표준용액

곰팡이독소 표준품인 aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2, zearalenone, ochratoxin A, fumonisin B_1, B_2와 formic acid는 Sigma-Aldrich사(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다. 시험에 사용한 용매는 Honeywell Burdick & Jackson사의 acetonitrile (Darmstadt, Germany)과 methanol (Ulsan, Korea)로 HPLC grade 제품을 사용하였다. 물은 Thermo Scientific사(Langenselbold, Germany)의 초순수제조장치인 Lab Tower EDI 30으로 제조한 3차 증류수를 사용하였다. 곰팡이독소 표준원액은 표준품을 50~500 mg/L이 되도록 acetonitrile에 녹여 −20°C 냉동 보관하였고 표준용액은 표준원액을 0.1% formic acid 함유 50% methanol로 희석하여 사용하였다.

분석기기 및 조건

시료의 희석은 Scientific industries사(Bohemia, NY, USA)의 GENIE 2 볼텍스 믹서를 사용하였고 곰팡이독소의 추출 및 정제를 위한 SPE (Solid Phase Extract) 고체상추출칼럼은 Biotage (Isolute, 60 mg/3 mL, Ystrad Mynach Hengoed, UK)를 사용하였다.

분석기기는 5100 Autosampler NASCA, SP 3301 Dual pump MSI, SP 3004 oven을 사용하는 Shiseido사의 SPLC (Tokyo, Japan)와 Thermo Scientific사(San Jose, CA, USA)의 TSQ Quantum Ultra로 구성된 LC/MS/MS system을 사용하였으며 mass spectrometry 분석은 xcalibur 2.1 soft ware를 이용하였다.

컬럼은 waters Xbridge® C_{18} (2.1 × 100 mm, 3.5 μm)를 이용하였고 컬럼온도는 40°C, 유속은 0.2 mL/min, 시료는 10 μL씩 주입하였으며 LC 분석조건은 Table 1과 같다.

SRM detection을 위해 aflatoxin, ochratoxin, fumonisin 분석에는 ESI positive mode를, zearalenone 분석을 위해서는 ESI negative mode를 사용하였다. 나머지 TSQ 조건 및 곰팡이독소별 검출 조건은 Table 2 및 3과 같다.

Table 1. HPLC condition for mycotoxin analysis

Parameter	Condition		
Column	waters Xbridge® C_{18} (2.1 × 100 mm, 3.5 μm)		
Oven Temp.	40°C		
Flow rate	0.2 mL/min		
Injection volume	10 μL		
Pump gradient program	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	90	10
	3	90	10
	13	5	95
	16	5	95
	16.1	90	10
	20	90	10

A : 0.1% formic acid in water, B : 0.1% formic acid in acetonitrile

Table 2. TSQ conditions for LC/MS/MS system

ESI Mode	positive negative
Spray voltage	3.0 kV
Extractor voltage	3.0 V
Capillary temp.	330°C
Vaporizer temp.	400°C
Sheath gas flow (N_2)	40 mL/min
Desolvation gas flow (N_2)	750 mL/min
Aux gas pressure (He)	10 mL/min
Collision gas pressure	4×10^{-3} m Torr

시료 전처리 방법[12]

본 연구에 사용한 시험법은 곰팡이독소 분석법에 초음파 추출과정을 추가하는 등 원시험법을 약간 변형하여 수행하였다. 시험과정은 시료를 blender로 분쇄한 후 약 5 g을 코니칼튜브에 취하여 50% acetonitrile (0.1% formic acid 함유) 20 mL를 가하고 1시간 초음파 추출한 후 다시 볼텍스 믹서로 2분간 추출하였다. 이것을 원심분리(4,000 rpm, 5 min, 4°C)한 후 유리섬유여과지 GF/A로 여과하였다. Acetonitrile 4 mL, 물 4 mL로 미리 활성화 시킨 카트리지에 여과액 5 mL를 흘려보내고 다시 물 4 mL, 10% acetonitrile 4 mL를 흘려보내 불순물을 제거하고 acetonitrile (0.1% formic acid 함유) 4 mL, methanol 4 mL로 곰팡이독소를 용출시킨 후 40°C에서 질소가스를 이용하여 증발 건고하였다. 잔류물을 50% methanol (0.1% formic acid 함유) 1 mL로 용해시킨 후 0.2 μm PTFE syringe filter로 여과하여 기기분석용 시험용액으로 하였다.

검출 정량한계 및 회수율 시험

곰팡이독소의 검출한계(LOD, Limit of Detection)와 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)를 구하기 위해 곰팡이독소가 검출되지 않은 율무, 대두, 깨, 땅콩 시료를 이용하여 시료전처리방법에 따라 시험용액을 만든 후 이를 이용하여 solution standard를 제조하고 검량선을 작성하였다. Aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2, ochratoxin A는 0.5~20 μg/kg, fumonisin B_1, B_2는 2.0~80 μg/kg, zearalenone은 10.0~160 μg/kg의 범위에서 검량선을 작성하였고 율무, 대두, 깨, 땅콩에 검량선 작성에 필요한 최저 농도의 2배를 첨가한 후 7회 분석하여 얻어진 표준편차와 기울기를 바탕으로 검출한계와 정량한계를 구하고 회수율을 산출하였다.

Results and Discussion

검량곡선의 직선성

시험용액을 이용하여 제조한 solution standard로 0.5~160 μg/kg의 범위에서 matrix matched calibration curve를 작성한 결과 양호한 직선성을 확인할 수 있었으며 결정계수(R^2)는 0.995이상으로 나타났다.

검출한계 및 정량한계

위의 검량식을 이용하여 곰팡이독소의 검출한계 및 정량한계를 구하기 위해 율무, 대두, 깨, 땅콩에 aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2, ochratoxin A는 1.0 μg/kg, fumonisin B_1, B_2는 4.0 μg/kg, zearalenone은 20 μg/kg의 농도로 첨가하여 시료와 같은 방법으로 분석하여 결과를 산출하였다. 각 독소의 검출한계 및 정량한계는 Table 4와 같이 율무에서 각각

Table 3. SRM parameters for mycotoxins detection

Mycotoxin	Parent ion	Product ion	CE (V)	Polarity	Tube lens
Aflatoxin B_1	313.062	285 115	22 63	+	118
Aflatoxin B_2	315.081	287 259	24 28	+	99
Aflatoxin G_1	329.058	243 215	25 31	+	98
Aflatoxin G_2	331.069	245 189	29 40	+	98
Ochratoxin A	404.068	239 221	23 35	+	91
Zearalenone	317.038	175 131	26 31	-	111
Fumonisin B_1	722.184	352 334	34 37	+	138
Fumonisin B_2	706.092	336 318	31 33	+	106

Table 4. LODs and LOQs of myotoxins

Mycotoxin	Adlay		Soybean		Sesame		Peanut	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Total Aflatoxin	2.30	7.59	2.28	7.51	2.24	7.39	1.58	5.21
Aflatoxin B_1	0.39	1.27	0.47	1.54	0.52	1.72	0.19	0.63
Aflatoxin B_2	0.68	2.26	0.37	1.21	0.61	2.02	0.23	0.77
Aflatoxin G_1	0.55	1.80	0.73	2.42	0.14	0.47	0.33	1.08
Aflatoxin G_2	0.68	2.26	0.71	2.34	0.96	3.18	0.83	2.73
Ochratoxin A	0.55	1.81	0.17	0.57	0.37	1.23	0.20	0.65
Zearalenone	1.62	5.36	2.71	8.95	4.02	13.25	2.00	6.61
Fumonisin (B_1+B_2)	4.09	13.48	1.28	4.20	8.25	27.21	3.56	11.76
Fumonisin B_1	3.69	12.17	0.52	1.70	5.79	19.12	2.11	6.97
Fumonisin B_2	0.40	1.31	0.76	2.50	2.45	8.09	1.45	4.79

0.39~3.69 μg/kg, 1.27~12.17 μg/kg로 나타났고 대두에서 0.17~2.71 μg/kg, 0.57~8.95 μg/kg이었으며, 깨에서 0.14~5.79 μg/kg, 0.47~19.12 μg/kg, 땅콩에서는 0.19~2.11 μg/kg, 0.63~0.97 μg/kg로 나타났다. 총 aflatoxin의 검출한계 및 정량한계는 각각 율무 2.30 μg/kg, 7.59 μg/kg, 대두 2.28 μg/kg, 7.51 μg/kg, 깨 2.24 μg/kg, 7.39 μg/kg, 땅콩 1.58 μg/kg, 5.21 μg/kg로 나타났다. Ochratoxin A는 율무 0.55 μg/kg, 1.81 μg/kg, 대두 0.17 μg/kg, 0.57 μg/kg, 깨 0.37 μg/kg, 1.23 μg/kg, 땅콩 0.20 μg/kg, 0.65 μg/kg이고 zearalenone은 율무 1.62 μg/kg, 5.36 μg/kg, 대두 2.71 μg/kg, 8.95 μg/kg, 깨 4.02 μg/kg, 13.25 μg/kg, 땅콩 2.00 μg/kg, 6.61 μg/kg로 나타났다. Fumonisin (B_1+B_2)은 율무 4.09 μg/kg, 13.48 μg/kg, 대두 1.28 μg/kg, 4.20 μg/kg 깨 8.25 μg/kg, 27.21 μg/kg 땅콩 3.56 μg/kg, 11.76 μg/kg로 나타났다. 곰팡이독소 중 깨와 같이 지방함량이 높은 식품에서 총 fumonisin이 높은 것으로 나타났는데 특히 fumonisin B_1이 높게 나타났다.

회수율

율무 시료에 최종농도가 aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2, ochratoxin A는 1.0 μg/kg, fumonisin B_1, B_2는 4.0 μg/kg, zearalenone은 20 μg/kg 이 되도록 표준용액을 첨가하고, 대두, 깨, 땅콩과 같이 지방이 많은 시료는 율무의 2배 농도를 첨가하여 시료와 동일하게 전처리한 후 회수율을 구한결과 Table 5와 같이 나타났다. 각 곰팡이독소의 회수율은 율무 63.8~98.5%, 대두 61.1~84.2%, 깨 63.0~86.4%, 땅콩 63.4~86.3%이었으며 표준편차는 각각 1.31~13.48%, 1.2~7.0% 1.7~5.6% 1.0~11.3%로 나타났다. 전체적으로 대부분 60% 이상의 회수율을 나타냈는데 깨는 60%대의 가장 낮은 회수율을 나타냈다.

Table 5. The recovery of mycotoxin in adlay, soybean, sesame, and peanut matrices

Mycotoxin	Adlay	Soybean	Sesame	Peanut
Aflatoxin B_1	80.6 ± 9.3*	61.1 ± 3.9	64.6 ± 5.2	86.1 ± 3.1
Aflatoxin B_2	88.7 ± 7.3	84.2 ± 4.0	63.4 ± 5.6	66.0 ± 3.8
Aflatoxin G_1	97.5 ± 5.4	80.3 ± 7.0	64.5 ± 4.8	79.6 ± 4.7
Aflatoxin G_2	86.4 ± 8.8	79.7 ± 5.7	63.0 ± 4.0	65.3 ± 11.3
Ochratoxin A	64.4 ± 5.0	74.9 ± 1.2	66.3 ± 2.3	78.4 ± 1.8
Zearalenone	75.1 ± 6.6	65.7 ± 5.5	86.4 ± 1.7	63.4 ± 1.0
Fumonisin B_1	79.1 ± 14.5	67.9 ± 5.9	66.9 ± 3.5	86.3 ± 4.7
Fumonisin B_2	63.8 ± 11.6	70.7 ± 2.2	64.0 ± 4.5	74.0 ± 5.2

*standard deviation

곰팡이독소 검출량

곡류 등 총 134건을 분석한 결과 약 16.4%인 22건에서 fumonisin B_1, B_2, zearalenone, ochratoxin A 등 4종의 곰팡이독소가 검출되었다. 원재료별 검출결과를 살펴보면 Table 6에서와 같이 곡류 63건 중 17건(27%), 콩류 24건 중 3건(12.5%), 유지종실류 17건 중 2건(11.8%)에서 곰팡이독소가 검출되었는데 특히 곡류에서 검출율이 높은 것으로 조사되었다. 농산물별 검출 빈도를 살펴보면 곡류는 율무 12건 중 8건(66.7%), 수수 8건 중 7건(87.5%), 조 5건 중 1건(20%), 기장 5건 중 1건(20%)이 검출된 것으로 나타났고, 콩류는 팥 5건 중 3건(60%), 유지종실류는 들깨 3건 중 1건(33.3 %), 참깨 3건 중 1건(33.3%)이 검출됐으며 견과류에서는 검출되지 않은 것으로 나타나 수수 > 율무 > 팥 > 깨의 순으로 오염율이 높은 것으로 나타났다. 원재료별 곰팡이독소의 평균 검출량은 fumonisin이 곡류 49.3 μg/kg, 유지종실류 10.1 μg/kg이었고, zearalenone이 곡류 1.9 μg/kg, 콩류 1.5 μg/kg이었으며 ochratoxin A는 곡류에서 0.08 μg/kg이 검출된 것으로 나타났다. 반면 모든 시료에서 aflatoxin은 검출되지 않았는데 이와 같은 결과는 국내 유통 중인 견과류, 장류 등에서 총 아플라톡신이 0.01~3.96 μg/kg 수준으로 검출 되었고 경기도내 유통 중인 곡류 및 가공품에서 총 아플라톡신이 0.01~27.88 μg/kg 수준으로 검출되었다는 보고와는 상이하고 한국산 농산물

에 대한 곰팡이독소 오염실태를 조사한 결과와는 비슷한 경향을 나타냈는데 이는 농산물 재배 당시의 기상환경, 저장 및 유통 상태 그리고 분석시료의 종류 등에 기인한 것으로 판단된다[13-15].

품목별 곰팡이독소 검출범위를 살펴보면 Table 7과 같이 fumonisin이 율무에서 29.2~560.2 μg/kg, 수수 91.0~361.5 μg/kg, 조 43.1 μg/kg, 참깨 0.48 μg/kg 들깨 171.1 μg/kg이 검출되었고, zearalenone은 율무 20.4~26.5 μg/kg, 수수 20.1~28.6 μg/kg, 팥 0.22~19.9 μg/kg이 검출되었으며 ochratoxin A는 기장에서 4.8 μg/kg으로 기준치인 5.0 μg/kg에 근접하여 검출되었다. 곰팡이독소별 검출품목을 살펴보면 Table 8에서와 같이 fumonisin B_1이 율무, 수수, 조, 참깨, 들깨에서 검출되었고 fumonisin B_2는 율무, 수수, 들깨에서 검출되었다. 대부부의 시료에서 fumonisin B_1, B_2가 동시에 검출되었는데 율무 1건, 조 1건, 참깨 1건에서는 fumonisin B_1 만 검출되었다. 또한 율무 2건, 수수 3건에서는 fumonisin과 zearalenone이 동시에 검출되었다. 한편 곰팡이독소에 오염된 농산물 중 율무, 수수, 팥은 2015년에 생산된 제품이었고 기장은 2016년에 생산된 제품으로 모두 국산품이었다.

Table 8. The detected items by analysis

Mycotoxin	No. of detected samples	Detected samples
Fumonisin B_1	18	adlay, sorghum, foxtail millet, sesame, perilla
Fumonisin B_2	15	adlay, sorghum, perilla
Zearalenone	8	adlay, sorghum, adzuki beans
Ochratoxin A	1	proso millet

곰팡이독소 노출량

현재 국제적으로 아플라톡신에 대한 노출기준은 설정되어있지 않으며 WHO/JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives)에서 PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, 잠정최대일일섭취허용량)로 fumonisin은 2 μg/kg b.w./day, zearalenone은 0.5 μg/kg b.w./day로 설정되어있고 ochratoxin A는 WHO/JECFA에서 PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake, 잠정 주간섭취허용량)로 112 ng/kg b.w./week, EC (Europeon Community, 유럽공동체) 에서 TDI (Tolerable Daily Intake)로 5 ng/kg b.w./day으로 설정하고 있다[16,17].

Table 6의 곰팡이독소 평균 검출량과 2014년 국민건강통계의 곡류 일일섭취량 293.7 g, 두류 섭취량 35.8 g, 종실류 섭취량 7.3 g, 체중 55 kg을 기준으로 1인 1일 추정섭취량(노출량)을 산출한 결과 곡류는 fumonisin 1.4×10^{-2} μg/kg b.w./day, zearalenone 5.6×10^{-4} μg/kg b.w./day, ochratoxin A 2.2×10^{-5} ng/kg b.w./day 으로 나타났고, 콩류는 zearalenone 5.4×10^{-5} μg/kg b.w./day, 종실류는 fumonisin 7.4×10^{-5} μg/kg b.w./day이었다.

WHO/JECFA에서 설정한 PMTDI 대비 fumonisin의 1일 노출량은 곡류 0.72% 종실류 0.004% 수준으로 곡류를 통한 fumonisin의 노출량이 가장 크게 나타났는데 이는 율무와 수수에서 검출율과 검출량이 높게 나타난 것에 기인한다. 한편 zearalenone은 곡류 0.11%, 콩류 0.01% 수준으로 나타났으며 ochratoxin A는 JECFA의 잠정주간섭취허용량(PTWI)과 EC 기준에서 계산한 1일 섭취허용량의 0.14%와 0.45%에 해당하는 것으로 나타나 곰팡이독소에서 유발되는 유해 가능성은 낮은 것으로 판단된다.

Table 6. The average detected amounts of mycotoxins in samples (μg/kg)

Samples	No. of samples	No. of detected samples	Fumonisin	Zearalenone	Ochratoxin A	Contamineated agricultural products
Cereals	63	17	49.3	1.9	0.08	adlay, sorghum millet, proso millet
Beans	24	3	-	1.5	-	adzuki beans
Oilseed	17	2	10.1	-	-	sesame, perilla
Peanut & nuts	30	0	-	-	-	-

Table 7. The detection range of mycotoxins in samples (μg/kg)

Samples	Fumonisin (B_1+B_2)	Fumonisin B_1	Fumonisin B_2	Zearalenone	Ochratoxin A
Adlay	29.2~560.2	26.6~509.2	2.5~50.9	20.4~26.5	-
Sorghum	91.0~361.5	43.1~351.1	3.9~20.7	20.1~28.6	-
Foxtail millet	43.1	43.1	-	-	-
Sesame	0.48	0.48	-	-	-
Perilla	171.1	0.48~163.3	7.8	-	-
Adzuki beans	-	-	-	0.22~19.9	-
Proso millet	-	-	-	-	4.8

국문요약

시중 유통 중인 곡류, 콩류, 견과류, 종실류 등 134건에 대하여 8종의 곰팡이독소를 LC-MS/MS를 이용하여 동시 분석하였다. 전체 시료 중 22건에서 fumonisin B_1, B_2, zearalenone, ochratoxin A 등 4종이 검출되어 16.4%가 곰팡이독소에 오염된 것으로 나타났으며 독성이 강한 aflatoxin B_1, B_2, G_1, G_2는 검출되지 않았다. 검출된 곰팡이독소 중 fumonisin (B_1+B_2)은 0.48~560.2 μg/kg, zearalenone은 0.22~28.6 μg/kg 수준으로 검출되었고 평균 검출량은 fumonisin이 곡류 49.3 μg/kg, 유지종실류 10.1 μg/kg, zearalenone이 곡류 1.9 μg/kg, 콩류 1.5 μg/kg이었으며, ochratoxin A는 곡류에서 0.08 μg/kg 수준으로 검출되었다. 기장에서 검출된 ochratoxin A는 4.8 μg/kg으로 기준치인 5.0 μg/kg에 근접하여 검출되었는데 생산년도가 2016년인 것을 감안하면 상당히 높은 수준으로 지속적인 관심이 필요한 것으로 판단된다. 곰팡이독소가 검출된 나머지 품목은 2015년에 생산되었는데 특히 곡류 중 율무와 수수는 대부분의 시료에서 곰팡이독소가 검출됐으며 땅콩 및 견과류에서는 검출되지 않았다. 곰팡이독소가 검출된 품목의 검출빈도를 살펴보면 율무 66.7%, 수수 87.5%, 조 20%, 기장 20%로 곡류 중 약 27%가 독소에 오염된 것으로 나타났고, 콩류는 팥에서 60%가 검출되어 콩류 전체로는 12.5%가 오염됐으며 유지종실류는 깨에서 33.3%가 검출되어 유지종실류 전체로는 11.8%가 독소에 노출된 것으로 나타났다. 한편 곰팡이독소 중 fumonisin과 zearalenone이 동시에 검출된 품목은 율무 2건, 수수 3건이었으며 fumonisin이 검출된 경우 대부분의 시료에서 fumonisin B_1, B_2 가 동시에 검출되었으나 율무, 조, 참깨 각 1건에서 fumonisin B_1만 검출되었다. 본 연구결과를 기초로 하여 산출한 1인 1일 노출량은 곡류의 경우 fumonisin 1.4×10^{-2} μg/kg b.w./day, zearalenone 5.6×10^{-4} μg/kg b.w./day, ochratoxin A 2.2×10^{-5} ng/kg b.w./day 이었으며 콩류에서는 zearalenone 5.4×10^{-5} μg/kg b.w./day, 종실류는 7.4×10^{-5} μg/kg b.w./day으로 이를 바탕으로 WHO/JECFA에서 제시한 자료를 바탕으로 PMTDI 대비 인체 노출량을 산출한 결과 fumonisin은 곡류 0.72% 종실류 0.004% zearalenone 곡류 0.11%, 콩류 0.01%에 해당하는 양이었으며 ochratoxin A는 PTWI 대비 0.14%, EC의 TDI 대비 0.45%로 검출된 곰팡이독소가 인체에 대한 유해할 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 본 연구결과 곰팡이독소는 기준치 이내의 아주 적은 양 검출되었지만 기후 온난화로 인해 독성이 강한 곰팡이독소가 생성되기 쉬운 환경으로 변해가고 있어 농산물의 생산, 저장, 포장 과정에 이르기까지 보다 폭 넓은 연구가 이루어져 곰팡이독소로 인한 안전성 논란에 대비해야 할 것으로 판단된다.

References

1. International Agency for Researchon on Cancer. Available from http://monographs.iarc.fr/ENG /Classification/index.php.
2. Song H.H., Kim J., Lee C.: A Review of mycotoxins from *Fusarium* Species. *J. Food Hyg. Saf,* **1**(3), 19-28 (2006).
3. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety).: Risk profile (Aflatoxin). Available from http:// www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/boardDetail.do.
4. Kim Y.J., Kim M.R., Choi T.S., Kim Y.S., Lee J.H.: Monitoring of 7 mycotoxins in pork. *Korean J. Vet. Serv.,* **36**(4), 303-309 (2013).
5. Seeling K., Dänicke S., Ueberschär K.H., Lebzien P., Flachowsky G.: On the effects of *Fusarium* toxin-contaminated wheat and the feed intake level on the metabolism and carry over of zearalenone in dairy cows. *Food Additives & Contaminants Part A,* **22**(9), 847-855 (2005).
6. Rheeder, J. P., Marasas., W. F. O., Thiel, P. G., Sydenham, E., W., Shephard, G. S., Van Schalkwyk, D. J.: *Fusarium moniliforme* and fumonisins in corn in relation to human oesophageal cancer in transkei. *Pathophysiology,* **82**(3), 353-357 (1992).
7. Yong K.C.: Contamination and detoxification of ochratoxin A in alcoholic beverages. *Department of Health Graduate School of Public Health & Welfare Dankook University* (2011).
8. Ahn S.J., Jeoung S.Y., Lim M.S., Park S.I., Han J.H., Kim D.: Canine Renal Failure Caused by Ochratoxin A and Citrinin in the Commercial Dog Food. *J. Vet. Clinics,* **24**(2), 82-87 (2007).
9. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.:*World Health Organization. International Agency for Research on Cancer,* **82**, 301-366 (2002).
10. Nahm K. H., Nahm. K. S.: Detection of mycotoxins by thin-layer chromatography (TLC) a review. *Korean J. Animal Sci. (Korea R.)* **28**(6)*,* 426-433 (1986).
11. Giray B., Atasayar S., Sahin G.: Determination of ochratoxin A and total aflatoxin levels in corn samples from Turkey by enzyme-linked immunosorbent assay. *Mycotoxin Res.,* **25**(2), 113-116 (2009).
12. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety): Mycotoxin analysis in 2016 (Simultaneous determination).
13. Park M.J., Yoon M.H., Hong H.G., Joe T.S., Lee I.S., Park J.H., Ko H.U.: A study on the conditions of mycotoxin production- based on the aflatoxin contents and production in food. *The Report of Gyeonggi-do Insititute of Health and Environment,* 183-188 (2007).
14. Kim Y.S., Kim Y.S., Kim M.G., Lee S.B., Lee J.Y., Oh S.H., Jung Y.J., Seo M.Y., Sung J.H., L W.. Lee J.B., Yoon M.H.: The safety assessment of aflatoxins and deoxynival enol in cereals and their products. *J. Food Hyg. Saf.,* **28**(2), 158-167 (2013).
15. Kim D.H., Jang H.S., Choi G.I., Kim H.J., Kim H.J., Kim H.L., Cho H.J., L C.: Occurrence of mycotoxins in korean grains and their simultaneous analysis. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **45**(1), 111-119 (2013).

16. JECFA (Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives): Available from http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx.
17. MFDS (Ministry of Food and Drug Safety): Risk profile (Ochratoxin A). Available from http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/board/boardDetail.do