pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 37, No. 3, pp. 129~135 (2022)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2022.37.3.129

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

fs LA-ICP-MS를 이용한 메주의 유해중금속(Cd, Pb) 신속 분석법 개발

신희창[1,2]* · 최지혜[1] · 김용경[1] · 김대중[1] · 안재민[1] · 김성연[1]
[1]국립농산물품질관리원 시험연구소 안전성분석과
[2]충북대학교 식품생명공학과

Development of Rapid Analytical Method for Heavy Metals (Cd, Pb) in Meju using fs LA-ICP-MS

Hee-Chang Shin[1,2]*, Ji-Hye Choi[1], Yong-Kyoung Kim[1], Dae-Jung Kim[1], Jae-Min An[1], Sung-Youn Kim[1]
[1]*Division of Safety Analysis, Experiment&Research Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, GimCheon, Korea*
[2]*Department of Food Science and Biotechnology, Chungbuk National University, Cheongju Korea*

(Received April 11, 2022/Revised April 26, 2022/Accepted May 6, 2022)

ABSTRACT - The official analytical method for the analysis of harmful heavy metals in Meju, distributed in Korea, employs a strong acid to decompose the organic components. This analysis is time consuming and harmful to the users and/or the environment. This study aimed to develop a new pre-treatment technology using laser ablation, to rapidly analyze harmful heavy metals without using strong acids. The results obtained from this method were validated by the National Institute of Food and Drug Safety Evaluation guideline (NIFDS, 2016). Moreover, a comparison of the two methods showed that the analytical time for 55 Meju samples was shortened by 96% or more in the new method. The results showed no significant difference in the recovery ranging from 90–120%. The proposed method proved suitable for detecting harmful heavy metals in Meju.

Key words: fs LA-ICP-MS, ICP-MS, Heavy metal, Meju, Rapid analytical method

토양 중 유해중금속은 토양생성과정, 토양풍화와 같은 자연적인 요인과 교통수단의 연료, 산업폐기물로 인한 인위적 요인에 영향을 받는다. 여러 중금속 중 크롬, 니켈, 코발트는 인위적인 요인보다 특정 암석의 풍화로 인한 지질학적 요인에 영향을 받는 반면에, 비소, 납, 구리, 아연은 인위적인 요인에 영향을 받는다[1,2]. 중금속의 대표적인 특성은 난분해성으로 제거하기가 어렵고 소량이라도 인체에 유입되면 배출되지 못하고 만성적 질환을 유발할 우려가 있다. 특히 카드뮴, 납, 비소는 고혈압, 당뇨병 등 만성질환에 유의미한 영향을 주는 것으로 보고되었다[3].

*Correspondence to: Hee-Chang Shin, Division of Safety Analysis, Experiment&Research Institute, National Agricultural Products Quality Management Service, GimCheon 39660, Korea
Tel: +82-54-429-7873, Fax: +82-54-429-7879
E-mail: cafestol@korea.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.

농산물의 중금속 오염은 수확, 가공, 포장 등의 과정에서 우발적으로 일어나기도 하지만, 대부분 오염된 물과 토양 또는 대기에서 농작물로 전이되어 발생한다[4-6]. 일부 휴·폐광산 주변에 위치한 농경지에서 재배된 농산물의 중금속 함량은 식품의약품안전처에서 고시하는 기준을 초과하는 것으로 조사되었다[7]. 농산물은 유해중금속에 대한 기준이 설정되어 있어 사전에 오염된 농산물을 관리할 수 있으나, 발효식품의 경우에는 기준이 설정되어 있지 않다. 그나마 완제품인 된장과 고추장 등의 발효식품은 개별적으로 유해중금속 함량분석이 이루어지고 있으나, 가공품의 중간단계인 메주에 대한 연구는 미비한 실정이다. 특히 메주의 경우 대량으로 생산되는 경로 외에도 영세한 가공업체에서 생산되는 경우도 많아 원재료에서 야기되는 오염뿐만 아니라, 저장, 제조, 가공 및 포장 단계 중 발생될 수 있는 오염에 대해서도 고려할 필요가 있다[8].

일반적으로 농산물(대두)과 발효식품의 유해 중금속을 분석하기 위한 전처리 방법으로는 식품의약품안전처에서 고시한 습식분해법(Microwave)를 사용한다. Microwave법

은 황산-질산법보다 안전하고 신속하게 결과를 얻을 수 있다. 하지만 유기물의 분해를 위해 실험자와 환경에 유해한 강산을 사용해야하며, 질산의 농도를 낮추기 위해 농축하는 과정이 필수적이기 때문에 여전히 전처리 시간이 오래 소요된다. 최근에는 강산을 사용하는 전처리 과정을 거치지 않고 고체 시료에 직접 laser를 조사하여 플라즈마를 생성하는 전처리 방법인 Laser ablation (LA)이 여러 방면으로 적용되고 있다[9-11].

따라서 본 연구는 습식분해법을 사용하지 않고 메주의 유해중금속(Cd, Pb)에 대해 fs (femtosecond) LA-ICP-MS로 신속하고 정확한 결과를 얻을 수 있는 분석법을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

국내의 대형유통매장 및 재래시장에서 메주를 수집하여 실험을 진행하였다. 시료의 수집은 2020년부터 2021년까지 이루어졌으며, 마트(30점), 재래시장(25점)에서 총 55점을 구매하였다. 수집된 시료는 동결건조 후 분쇄하여 –20°C의 냉동고에 보관하였다.

시약 및 초자

본 연구를 위해 사용된 모든 시약은 특급으로 구입하여 사용하였고, 시료의 산 분해를 위해 반도체급 70% 질산(Dongwoo Fine-Chem, Pyeongtaek, Korea)과 분해 보조제로 30% 과산화수소(Dongwoo Fine-Chem, Pyeongtaek, Korea)를 사용하였다. 실험에 사용된 증류수는 ultrapure water purification system (Youngin, Seoul, Korea)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 3차 증류수를 사용하였다. 실험에 사용된 모든 초자는 폴리에틸렌(P.E.) 재질을 사용하였는데, 5% 질산에 24시간 침지시키고 3차 증류수로 충분히 세척한 후 건조하여 사용하였다. 카드뮴과 납의 분석을 위하여 표준원액 1,000 mg/L (Merck, Darmstadt, Germany)을 5% 질산을 이용하여 10 mg/L로 혼합 희석하여 working solution으로 사용하였고, 매번 분석 시 standard solution을 제조하여 사용하였다.

ICP-MS를 이용한 카드뮴, 납 분석

시료의 전처리는 식품공전(식품의약품안전처 고시 「식품의 기준 및 규격」)의 마이크로웨이브법을 사용하였다[12]. 균질화된 시료 약 1.0 g을 정확히 취하여 microwave용 테프론 vessel에 넣고 70% 질산 10 mL를 첨가 후 흄 제거 등을 위해 분해용기를 heating block 장비(LabTech, Marnegat, NJ, USA)에서 85°C, 60분간 예비분해를 진행 한 후 과산화수소 1 mL를 첨가하고 Microwave digestion system (CEM, NC, Matthews, USA)으로 유기물을 완전히 분해하였다. 분해가 끝나고 30분간 상온으로 냉각 후 다시 120°C의 heating block에서 분해액이 1 mL이 될 때까지 농축시켰다. 잔류물의 희석배수가 최종적으로 20배(약 20 g)가 되도록 3차 증류수를 이용하여 중량법으로 정용한 다음 0.45 μm 필터로 여과 후 유도결합플라즈마질량분석기(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, Agilent 7900, Santa clara, CA, USA)를 이용하여 카드뮴과 납을 정량하였으며, 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Operating conditions for ICP-MS

ICP-MS	
RF Power	1,350 W
Nebulizer Gas Flow	1.06 L/min
Auxiliary Gas Flow	1.45 L/min
Plasma Gas Flow	15.0 L/min
Lens Voltage	6.50 V
Ion monitored	Pb m/z 208 Cd m/z 111

Table 2. Operating conditions for fs LA-ICP-MS

fs LA-ICP-MS	
Mode	Line scanning
Spot size	20 μm
Array repetition time	6,128.10 s
Laser repetition rate	100 Hz
Ablation time	14.85 s
Pre-ablation time	30 s
Velocity	0.25 mm/s
# of shots	26,741
Gas	Ar 1.2 L/min He 1.2 L/min
R.F generator	40 MHz
R.F power	1,300 W
Interface cone	1×10^{-6} torr
Ion monitored	Pb m/z 208 Cd m/z 111

fs LA-ICP-MS를 이용한 카드뮴, 납 분석

시료의 전처리는 균질화된 시료를 100 mesh로 체가름 후 pellet press (Retsch, Germany)를 이용하여 22 ton의 압력으로 pellet을 제조하였다. 검량선 작성용 표준물질의 농도는 메주에 6개 농도의 표준물질을 첨가 후 ICP-MS로 확인하였다. 이후 femtosecond laser ablation (fs LA, Apply Spectra, Helsinki, Finland)와 커플링된 ICP-MS (Agilent 7900)를 이용하여 카드뮴과 납을 정량하였으며, 기기분석 조건은 Table 2와 같다.

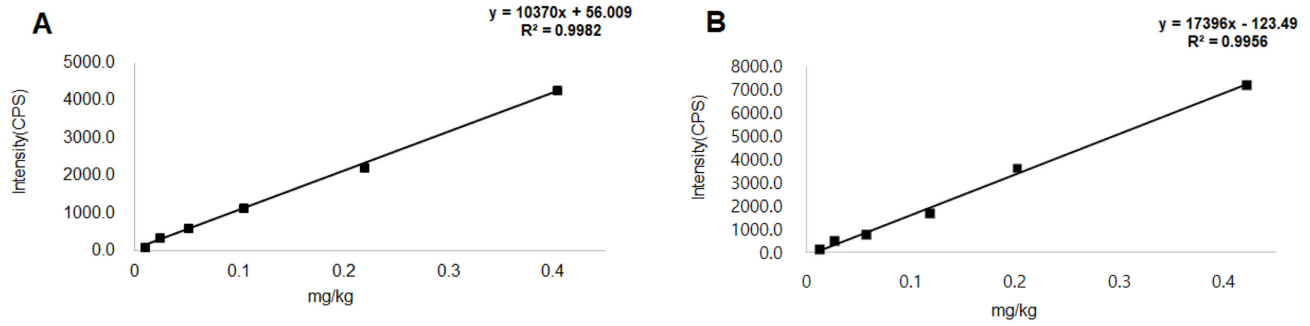

Fig. 1. Matrix-matched calibration curves of corresponding to cadmium (A) and lead (B) in Meju.

Table 3. Linearity of harmful heavy metals analyzed by LA-ICP-MS

Element	Standard curve						Coefficient of determination	Slope and intercept
	STD 1 (mg/kg)	STD 2 (mg/kg)	STD 3 (mg/kg)	STD 4 (mg/kg)	STD 5 (mg/kg)	STD 6 (mg/kg)		
Cd	0.010	0.024	0.051	0.104	0.219	0.404	0.9982	y = 10370*x+56.009
Pb	0.013	0.027	0.058	0.118	0.202	0.422	0.9956	y = 17396*x-123.49

Table 4. Validation parameters of the developed fs LA-ICP-MS

Element	Low (STD 2)		Medium (STD 4)		High (STD 5)		LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
	Recovery (%)	C.V. (%)	Recovery (%)	C.V. (%)	Recovery (%)	C.V. (%)		
Cd	93.1	2.9	91.8	1.0	94.1	0.5	0.0029	0.0089
Pb	108.1	3.1	101.0	4.6	92.1	2.6	0.0022	0.0066

유효성 검증

본 연구의 fs LA-ICP-MS 분석을 활용한 신속 분석법의 신뢰성 확보를 위해 해당 분석법에 대한 유효성 검증을 수행하였으며, 검출한계와 정량한계는 반응의 표준편차와 검량곡선의 기울기에 근거하여 다음의 식에 따라 계산하였으며, "식품의약품안전평가원 가이드라인"의 화학적 시험법 검증요소의 항목을 고려하여 적정성 여부를 평가하였다[12].

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

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

(σ: 반응의 표준편차, S: 검량선의 기울기)

결과 및 고찰

fs LA-ICP-MS를 이용한 분석법의 유효성 검증

메주 시료에 표준물질 첨가법을 활용하여 카드뮴, 납의 검량선을 작성하였다(Fig. 1). 카드뮴의 검량선은 0.010, 0.024, 0.051, 0.104, 0.219, 0.404 mg/kg의 농도에서 납은 0.013, 0.027, 0.058, 0.118, 0.202, 0.422 mg/kg의 농도에서 확인하였는데, R^2의 값은 각 원소 모두 0.995 이상을 만족하여 우수한 직선성을 확인하였다(Table 3).

본 연구의 신속 분석법에 대한 카드뮴과 납의 검출한계와 정량한계는 7회 반복 분석에 대한 표준편차와 검량곡선의 기울기에 근거하여 산출하였다. 카드뮴의 검출한계는 0.0029 mg/kg, 정량한계는 0.0089 mg/kg, 납의 검출한계는 0.0022 mg/kg, 정량한계는 0.0066 mg/kg으로 산출되었다. 산출된 정량한계를 고려하여 저농도(STD 2), 중간농도(STD 4), 고농도(STD 5) 3농도를 선정하여 각 농도에 대한 회수율 시험을 수행하였다. 표준물질을 첨가한 메주에 대한 카드뮴의 회수율은(91.8-94.1)%, 납의 회수율은(92.1-108.1)%로 식품의약품안전평가원 가이드라인을 만족하였고, 변동계수(CV)도 각각 5% 미만으로 양호하였다(Table 4).

메주의 중금속(카드뮴, 납) 농도 분석

메주의 유해중금속(카드뮴, 납) 농도는 ICP-MS와 fs LA-ICP-MS를 이용하여 분석하였으며, ICP-MS 분석값을 기준으로 본 연구의 신속 분석법의 회수율을 산출하였다.

전국에서 수집한 메주 55점에 대해 fs LA-ICP-MS로 분석한 카드뮴 평균 농도는 (0.108±0.043) mg/kg, 납 평균 농도는 (0.072±0.038) mg/kg의 농도를 보였으며, ICP-MS와 비교하여 회수율은 카드뮴(92.6-118.7)%, 납 (90.7-116.9)%

Table 5. Comparison of analysis results by ICP-MS and fs LA-ICP-MS

Sample	ICP-MS		fs LA-ICP-MS		fs LA-ICP-MS/ICP-MS*100	
	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (%)	Pb (%)
Meju 1	0.125	0.108	0.121	0.106	96.8	98.1
Meju 2	0.084	0.112	0.080	0.107	95.2	95.5
Meju 3	0.108	0.098	0.112	0.094	103.7	95.9
Meju 4	0.092	0.064	0.097	0.072	105.4	112.5
Meju 5	0.106	0.084	0.109	0.087	102.8	103.6
Meju 6	0.054	0.047	0.053	0.045	98.1	95.7
Meju 7	0.142	0.051	0.138	0.050	97.2	98.0
Meju 8	0.116	0.154	0.122	0.147	105.2	95.5
Meju 9	0.138	0.065	0.135	0.067	97.8	103.1
Meju 10	0.114	0.098	0.111	0.099	97.4	101.0
Meju 11	0.094	0.046	0.096	0.049	102.1	106.5
Meju 12	0.076	0.062	0.082	0.072	107.9	116.1
Meju 13	0.105	0.064	0.118	0.063	112.4	98.4
Meju 14	0.092	0.038	0.095	0.041	103.3	107.9
Meju 15	0.065	0.037	0.069	0.039	106.2	105.4
Meju 16	0.073	0.020	0.070	0.023	95.9	115.0
Meju 17	0.168	0.069	0.164	0.072	97.6	104.3
Meju 18	0.142	0.092	0.148	0.093	104.2	101.1
Meju 19	0.121	0.081	0.112	0.084	92.6	103.7
Meju 20	0.189	0.119	0.214	0.132	113.2	110.9
Meju 21	0.124	0.024	0.125	0.028	100.8	116.7
Meju 22	0.092	0.046	0.099	0.046	107.6	100.0
Meju 23	0.108	0.092	0.107	0.094	99.1	102.2
Meju 24	0.105	0.077	0.118	0.081	112.4	105.2
Meju 25	0.038	0.018	0.045	0.021	118.4	116.7
Meju 26	0.159	0.040	0.156	0.046	98.1	115.0
Meju 27	0.129	0.130	0.126	0.128	97.7	98.5
Meju 28	0.159	0.117	0.164	0.112	103.1	95.7
Meju 29	0.162	0.151	0.175	0.152	108.0	100.7
Meju 30	0.082	0.045	0.080	0.052	97.6	115.6
Meju 31	0.075	0.059	0.089	0.069	118.7	116.9
Meju 32	0.091	0.072	0.088	0.081	96.7	112.5
Meju 33	0.128	0.042	0.128	0.048	100.0	114.3
Meju 34	0.058	0.024	0.063	0.028	108.6	116.7
Meju 35	0.148	0.044	0.142	0.048	95.9	109.1
Meju 36	0.098	0.059	0.099	0.063	101.0	106.8
Meju 37	0.038	0.027	0.045	0.031	118.4	114.8
Meju 38	0.051	0.032	0.058	0.036	113.7	112.5
Meju 39	0.110	0.110	0.112	0.110	101.8	100.0
Meju 40	0.178	0.042	0.184	0.049	103.4	116.7
Meju 41	0.108	0.068	0.114	0.065	105.6	95.6
Meju 42	0.049	0.071	0.048	0.069	98.0	97.2
Meju 43	0.081	0.108	0.089	0.098	109.9	90.7
Meju 44	0.069	0.057	0.078	0.055	113.0	96.5
Meju 45	0.180	0.018	0.184	0.021	102.2	116.7
Meju 46	0.031	0.024	0.030	0.026	96.8	108.3

Table 5. (Continued) Comparison of analysis results by ICP-MS and fs LA-ICP-MS

Sample	ICP-MS		fs LA-ICP-MS		fs LA-ICP-MS/ICP-MS*100	
	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (%)	Pb (%)
Meju 47	0.155	0.167	0.162	0.182	104.5	109.0
Meju 48	0.189	0.134	0.177	0.131	93.7	97.8
Meju 49	0.129	0.047	0.133	0.052	103.1	110.6
Meju 50	0.035	0.023	0.041	0.022	117.1	95.7
Meju 51	0.051	0.027	0.049	0.027	96.1	100.0
Meju 52	0.095	0.091	0.091	0.088	95.8	96.7
Meju 53	0.044	0.099	0.048	0.096	109.1	97.0
Meju 54	0.098	0.044	0.101	0.049	103.1	111.4
Meju 55	0.148	0.135	0.161	0.132	108.8	97.8
mean±SD	0.105±0.042	0.070±0.039	0.108±0.043	0.072±0.038	-	-
range	0.031-0.189	0.018-0.167	0.030-0.214	0.021-0.182	92.6-118.7	90.7-116.9

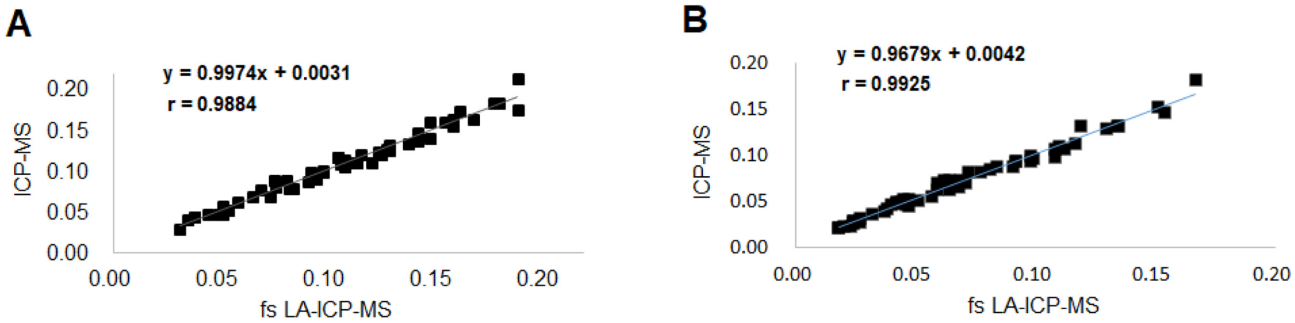

Fig. 2. Correlation coefficient of the ICP-MS results and fs LA-ICP-MS results for cadmium (A) and lead (B) in meju.

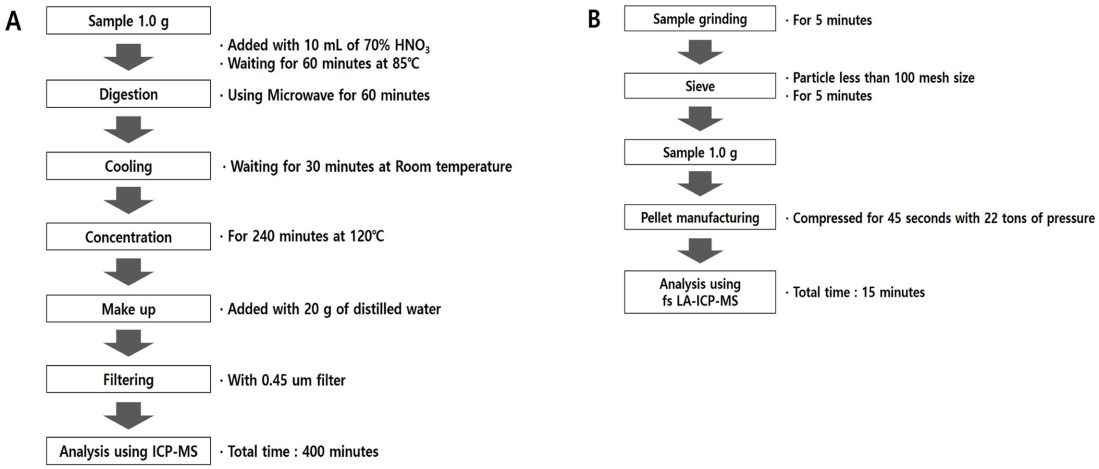

Fig. 3. Schematic diagram of the analysis procedure: (A) the steps of the analysis by using ICP-MS, (B) the steps of the analysis by using fs LA-ICP-MS.

로 나타나 메주의 카드뮴과 납 오염도 모니터링에 대한 활용 가능성을 확인하였다(Table 5). 메주에 대한 선행 연구 결과는 없었으나, 메주의 원재료로 사용되는 대두의 유해중금속 연구결과와 비교해보면 카드뮴과 납의 농도는 각각 (0.020±0.012) mg/kg, (0.028±0.006) mg/kg으로 메주보다 전반적으로 낮은 농도를 나타내었다[14]. 이는 실험에 사용한 콩에 따른 차이도 있겠지만, 메주 제조에 사용된 부재료(볏짚, 소금, 물 등)에서 기인한 것으로 사료되므로 원재료(대두)뿐만 아니라 제조된 메주에 대한 품질관리가 요구된다.

기존 분석법과의 비교

기존 무기성분의 분석을 위해서는 유기물을 제거하기 위해 강산을 사용하는 전처리 방법을 주로 사용하였으나, 강산과 유기물의 반응으로 인한 독성가스 생성 등 시험자 및 환경에 유해한 영향을 미치고 있다. 또한 기기분석을 위해서는 강산의 농도를 낮추기 위한 농축·희석과정이 필수적이기 때문에 전처리에 오랜 시간이 소요될 뿐만 아니라, 분석 감도의 저하가 발생한다.

반면, 강산을 사용하는 전처리 과정을 거치지 않고 고체 시료에 직접 laser를 조사하여 플라즈마를 생성하는 방식의 laser ablation (LA) 전처리법은 유해하지 않고 빠르게 무기성분을 분석할 수 있다. 두 분석방법을 이용한 카드뮴과 납의 분석결과를 비교하면 각 각 상관계수 0.98 이상으로 매우 높은 상관성을 확인 할 수 있었으나(Fig. 2), 산을 전혀 사용하지 않는 신속 분석법의 분석시간은 15분 내외로 기존 분석시간인 400분 대비 96% 이상 분석시간을 단축시킬 수 있었다(Fig. 3). Choi 등[15]과 Park 등[16]의 선행연구에서 다양한 매질인 농산물(쌀), 수산물(어류) 등에서 분석시간 단축을 위해 적용한 사례를 보면 메주 시료 중 유해중금속(카드뮴, 납) 분석 시 본 연구의 신속분석법을 활용한다면 효율적인 분석이 가능할 것이며, 원재료(콩)에 대한 연구가 이루어진다면 메주의 원료관리, 제조단계 및 유통 과정 등 전반적인 안전관리체계 구축에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 2021년도 국립농산물품질관리원 자체연구개발비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

국문요약

국내 유통되는 메주의 유해중금속 분석을 위한 기존의 분석법은 강산을 사용하여 유기물을 분해하기 때문에 분석시간이 장시간 소요되며, 사용자 또는 환경에 유해한 영향을 끼친다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 강산을 사용하지 않고 신속하게 분석할 수 있는 laser ablation 전처리 기술을 활용하여 신속 분석법을 개발하였다. 개발된 분석법의 유효성 검증을 실시한 결과, 식품의약품안전평가원 가이드라인의 화학적 검증 요소들을 모두 만족하였다. 또한 기존 분석법과 개발된 신속 분석법을 비교 평가하였다. 메주 시료 55점에 대한 분석 시간은 기존 분석법 대비 96% 이상 단축시킬 수 있었고, 분석 결과는 90-120% 범위의 회수율로 유의적 차이가 없었다. 개발된 신속 분석법은 메주 중 유해중금속 관리에 적합할 것으로 판단된다.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflict of interest.

ORCID

Hee-Chang Shin https://orcid.org/0000-0002-0600-4972
Ji-Hye Choi https://orcid.org/0000-0001-8123-608X
Yong-Kyoung Kim https://orcid.org/0000-0001-8132-8232
Dae Jung Kim https://orcid.org/0000-0001-8324-5502
Jae-Min An https://orcid.org/0000-0002-9964-2438
Sung-Youn Kim https://orcid.org/0000-0001-6032-657X

References

1. Lim, G.H., Jo, H.J., Park, G.H., Yun, S.M., Kim, J.I., Noh, H.J., Kim, H.K., Yoon, J.K., Evaluation of heavy metals sources and its transfer and accumulation to crop in agricultural soils. *J. Soil Groundwater Environ.*, **23(3)**, 27-42 (2018).
2. Kim, S.J., Oh, S.J., Kim, S.C., Lee, S.S., Efficiency and longevity of in-situ stabilization methods in heavy metal contaminated arable soils. *Korean J. Environ. Agric.*, **37(3)**, 179-188 (2018).
3. Jin, H.J., Cho, S.M., Estimation of socio-economic costs of illness due to blood concentration of heavy metals in koreans among the public. *Health and Social Wlfare Review.*, **36(4)**, 508-536 (2016).
4. Kim, M.S., Koo, N.M., Kim, J.G., Yang J.E., Lee, J.S., Bak, G.I., Effects of soil amendments on the early growth and heavy metal accumulation of brassica campestiris spp. chinensis jusl. in heavy metal-contaminated soil. *Korean J. Soil Sci. Fert*., **45(6)**, 961-967 (2012).
5. Kim S.T., Yoon, Y.H., Park, J.A., Shim, U.S., *J. KoSES*., **4(1)**, 35-47 (1999).
6. Cho, M.J., Choi, H,, Kim, H.J., Youn, H.J., Monitoring and risk assessment of heavy metals in perennial root vegetabels. *Korean J. Environ. Agric*., **35(1)**, 55-61 (2016).
7. An, J.M., Chang S.Y., Hwang, H.R., Park, D.H., Lee, B.N., Kim S.B., Lee, G.H., Risk assessment about heavy metals contamination in agricultural products at abandoned mine area. *Korean J. Environ. Agric.*, **39(1)**, 10-19 (2020).
8. Seo, M.J., Lee, C.D., Lee, J.N., Yang, H.J., Jeong, D.Y., Lee, G.H., Analysis of biogenic amines and inorganic elements in cheonggukjang. *Korean J. Food Preserv.*, **26(1)**, 101-108 (2019).
9. Rudovica, V., Viksna, A., Actins, A., Application of la-icp-ms as a rapid tool for analysis of elemental impurities in active pharmaceutical ingredients. *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*., **91**, 119-122 (2014).
10. Li, Y., Guo, W., Hu, Z., Jin, L., Hu, S., Guo, Q., Method development for direct multi-element quantification in food samples by la-icp-ms. *J. Agric. Food Chem*., **67(3)**, 935-942

(2019).
11. Augusto, A.S., Speranca, M.A., Andrade, D.F., Pereira-Filho, E.R., Nutrient and contaminant quantification in solid and liquid food samples using laser-ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry(LA-ICP-MS): Discussion of calibration strategies. *Food Anal. Methods*., **10**, 1515-1522 (2017).
12. Ministry of Food and Drug Safety, Standard and specification for food. Available from http://www.foodsafetykorea.go.kr/foodcode/01_02.jsp?idx=263 (2021).
13. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2016, Guidelines on standard procedures for preparing analysis methods. Cheongju, Korea.
14. Jeon, J.H., Lee, S.M., Cho, R.K., Survey of heavy metal contents of circulating agricultural products in korea. *Korean J. Food Sci. Technol*., **41(3)**, 238-244 (2009).
15. Choi, S.H., Kim, J.S., Lee, J.Y., Jeon, J.S., Kim, J.W., Russo, R., Gonzalez, J., Yoo, J.H., Kim, K.S., Yang, J.S., Park, K.S., Analysis of arcenic in rice grains using icp-ms and fs la-icp-ms. *J. Anal. at. spectrom*., **29(7)**, 1233-1237 (2014).
16. Park, H.W., Yoon, S.H., Park, J.S., Lim, B.R., Lee H.R., Choi, J.W., Analysis of the concentration of metal elements in freshwater fish otolith using la-icp/ms. *Korean J. Ecology and Environ*., **52(4)**, 324-332 (2019).