creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000266879
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2018年 8月
博士學位論文

곡류의 무기성분 분석 및 비소화학종 분석법 개발

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

盧 恩 暎

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

곡류의 무기성분 분석 및 비소화학종 분석법 개발

Analysis of Inorganic Elements and Development of Arsenic Speciation in Grains

2018年 8月 24日

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

盧 恩 暎

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

곡류의 무기성분 분석 및 비소화학종 분석법 개발

指導敎授 金 敬 洙

이 論文을 博士學位 申請論文으로 提出함

2018年 4月

朝鮮大學校 大學院

食品營養學科

盧 恩 暎

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

盧恩暎의 博士學位論文을 認准함

委員長　韓國科學技術硏究院　朴京洙 인

委　員　保健環境硏究院　柳根榮 인

委　員　朝鮮大學校　李在濬 인

委　員　朝鮮大學校　河炫憲 인

委　員　朝鮮大學校　金敬洙 인

2018年　5月

朝鮮大學校　大學院

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

목 차

ABSTRACT ····· Ⅸ

Part Ⅰ. 곡류 및 곡류 가공식품의 무기원소 분석 ····· 1

제 1장 서 론 ····· 2

제 2장 재료 및 방법 ····· 9

제 1절 실험재료 및 기기 ····· 9

1. 실험재료 ····· 9

2. 시약 및 표준물질 ····· 10

3. 기기 ····· 10

제 2절 실험방법 ····· 13

1. 시료 분해를 위한 전처리 및 기기조건 ····· 13

2. 무기원소 함량 측정을 위한 분석기기조건 ····· 15

가. ICP/OES를 이용한 다량원소 분석 조건 ····· 15

나. ICP/MS를 이용한 미량원소 및 중금속 분석 조건 ····· 17

다. DMA를 이용한 수은 분석 조건 ····· 19

3. 무기원소의 정량분석 ····· 20

4. 분석법의 유효성 검증 ····· 20

가. 분석법의 유효성 검증 ····· 20

나. 국외 숙련도 시험(FAPAS) ····· 21

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. 통계분석 ····· 21
가. 분산분석(ANOVA) ····· 21
나. 선형판별 분석(LDA) ····· 21
제 3절 곡류의 위해성 평가 ····· 22

제 3장 결과 및 고찰 ····· 24
제 1절 분석법의 유효성 검증 ····· 24
1. 직선성(Linearity) ····· 24
2. LOD(검출한계), LOQ(정량한계) ····· 24
3. 정밀성(Precision) 및 정확성(Accuracy) ····· 24
4. 회수율(Recovery) ····· 27
5. 국외 숙련도 시험(FAPAS) ····· 28
제 2절 곡류의 무기원소 분석 결과 ····· 30
1. ICP/OES에 의한 다량원소 분석 결과 ····· 30
가. 곡류 원재료의 다량원소 분석 결과 ····· 30
나. 곡류 가공식품의 다량원소 분석 결과 ····· 35
2. ICP/MS에 의한 미량원소 분석 결과 ····· 39
가. 곡류 원재료의 미량원소 분석 결과 ····· 39
나. 곡류 가공식품의 미량원소 분석 결과 ····· 46
3. ICP/MS 및 DMA에 의한 중금속 분석 결과 ····· 52
가. 곡류 원재료의 중금속 분석 결과 ····· 52
나. 곡류 가공식품의 중금속 분석 결과 ····· 56
제 3절 곡류의 위해성 평가 ····· 60
제 4절 곡류의 무기성분 함량에 따른 원료 판별 ····· 63

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4장 요 약 ····· 67

참고문헌 ····· 71

Part Ⅱ. 곡류 및 곡류 가공식품의 비소화학종 분석 ····· 84

제 1장 서 론 ····· 85

제 2장 재료 및 방법 ····· 92

제 1절 실험재료 및 기기 ····· 92

1. 실험재료 ····· 92

2. 시약 ····· 92

3. 기기 ····· 93

제 2절 실험방법 ····· 94

1. 곡류의 비소화학종 분석법 연구 ····· 94

가. 비소화학종 분석을 위한 시료 전처리 ····· 94

나. HPLC-ICP/MS에 의한 비소화학종 분석 ····· 96

다. 표준용액 제조 및 검량선 작성 ····· 98

라. 분석법 검증 ····· 98

마. 국외 숙련도 시험(FAPAS) ····· 98

2. 통계분석 ····· 99

3. 곡류의 무기비소 위해성 평가 ····· 99

제 3장 결과 및 고찰 ····· 100

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 1절 곡류의 비소화학종 분석법 확립 ····· 100
1. 비소화학종 분석법 비교 ····· 100
가. 이동상 조건에 따른 비소화학종 분석 ····· 100
나. 추출용매 선정 ····· 107
다. 추출시간 선정 ····· 108
2. 곡류 중 비소화학종 분석법 확립 ····· 110
3. HPLC-ICP/MS에 의한 비소화학종 분석법 검증 ····· 112
가. 비소종분리 분석법 검증 ····· 112
(1) 정밀성(Precision) ····· 112
(2) 직선성(Linearity) ····· 112
(3) 정확성(Accuracy) ····· 112
(4) 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ) ····· 112
(5) 신뢰성(Reliability) ····· 114
(6) 국외 숙련도 시험(FAPAS) ····· 114
제 2절 곡류의 비소화학종 분석 결과 ····· 116
1. 곡류 원재료의 비소화학종 분석 결과 ····· 116
2. 곡류 가공식품의 비소화학종 분석 결과 ····· 125
제 3절 곡류의 비소화학종 위해성 평가 ····· 129

제 4장 요 약 ····· 131

참고문헌 ····· 132

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

표 목 차

Table 1. List of grain samples ····· 11
Table 2. List of grain processed food samples ····· 12
Table 3. ICP/OES operating conditions and measurement parameters ····· 16
Table 4. ICP/MS operating conditions and measurement parameters ····· 18
Table 5. DMA operating conditions ····· 19
Table 6. Analytical methods validation of inorganic elements using ICP/OES and ICP/MS ····· 26
Table 7. Validation result of certified reference material (NIST-1568b), Rice Flour ····· 27
Table 8. Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) results and Z-scores ····· 28
Table 9. Macro elements content in 12 kind of grains ····· 33
Table 10. Macro elements content in 9 kind of grain processed foods ····· 37
Table 11. Minor and trace elements content in 12 kind of grains ····· 42
Table 12. Minor and trace elements content in 9 kind of grain processed foods ··· 48
Table 13. Heavy metals content in 12 kind of grains ····· 54
Table 14. Heavy metals content in 9 kind of grain processed foods ····· 58
Table 15. Daily mean dietary exposure and risk of heavy metals for grains ····· 62
Table 16. Toxicity level of arsenic species ····· 87
Table 17. Operating conditions for HPLC-ICP/MS system ····· 97
Table 18. Validation of the separation method of arsenic species (6 species) using gradient method ····· 101
Table 19. Validation of the separation method of arsenic species (5 species) using Isocratic method ····· 103
Table 20. Validation of the separation method of arsenic species (4 species) with 5 mM malonic acid ····· 105

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 21. Comparison of chromatogram baseline according to mobile phase conditions ····· 106
Table 22. Recovery rate by ultrasonic extraction time at 80 ℃ condition ····· 109
Table 23. Quality assurance of arsenic species using 5 mM malonic acid for 120 min at 80°C with sonication. ····· 113
Table 24. Inter-laboratory validation of Optimal Analysis Method ····· 115
Table 25. Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) results and Z-scores ····· 115
Table 26. Arsenic speciation content in 12 kind of grains ····· 120
Table 27. Arsenic speciation content in 9 kind of grain processed foods ····· 127
Table 28. Daily mean dietary exposure and risk of inorganic arsenic for grains · 130

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

그 림 목 차

Fig. 1. Daily grain consumption per capita ····· 4
Fig. 2. Scheme of microwave digestion process ····· 14
Fig. 3. Result of international proficiency analysis tested by FAPAS(Powdered Rice) ····· 29
Fig. 4. Comparison of macro elements content in 12 kind of grains ····· 34
Fig. 5. Comparison of macro elements content in 9 kind of grain processed foods 38
Fig. 6. Comparison of minor elements content in 12 kind of grains ····· 44
Fig. 7. Comparison of trace elements content in 12 kind of grains ····· 45
Fig. 8. Comparison of minor elements content in 9 kind of grain processed foods 50
Fig. 9. Comparison of trace elements content in 9 kind of grain processed foods 51
Fig. 10. Comparison of heavy metals content in 12 kind of grains ····· 55
Fig. 11. Comparison of Heavy metals content in 9 kind of grain processed foods 59
Fig. 12. LDA statistical analysis result of 12 kind of grains(96.22%) ····· 64
Fig. 13. LDA statistical analysis result of 3 different grains group(99.67%) ····· 64
Fig. 14. LDA statistical analysis result of grains in three groups ····· 66
Fig. 15. The type of arsenic Individual species ····· 87
Fig. 16. Arsenic metabolism in mammalian ····· 89
Fig. 17. Analysis method of arsenic speciation in Grains ····· 95
Fig. 18. Chromatogram of arsenic species(6 species) separation using Gradient method ····· 101
Fig. 19. Chromatogram of arsenic species(5 species) separation using Isocratic method ····· 103
Fig. 20. Chromatogram of arsenic species(4 species) isolated with 5 mM malonic acid ····· 105
Fig. 21. Chromatogram of arsenic species isolated with 5 mM malonic acid ····· 106
Fig. 22. Comparison of recovery ratio by extraction solvent ····· 108

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 23. Recovery rate by ultrasonic extraction time at 80 ℃ ····· 109
Fig. 24. Schematic diagram of arsenic species analysis method in rice ····· 111
Fig. 25. Chromatograms for detection limit of arsenic species using malonic acid 113
Fig. 26. Histogram of total arsenic and inorganic arsenic in 12 kind of grains ···· 119
Fig. 27. Comparison of arsenic speciation in 12 kind of grains ····· 119
Fig. 28. Chromatogram of arsenic speciation in 12 kind of grains ····· 124
Fig. 29. Histogram of total arsenic and inorganic arsenic in 9 kind of grain processed foods ····· 126
Fig. 30. Comparison of arsenic speciation in 9 kind of grain processed foods ····· 126

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Analysis of Inorganic Elements and Development of Arsenic Speciation in Grains

Nho, Eun Yeong
Advisor : Prof. Kim, Kyong Su, Ph.D.
Department of Food and Nutrition
Graduate School of Chosun University

Rice, whole grains and grain processed foods account for an important portion of South Koreans' stable foods. Because of their various nutritive components and diverse physiological activities, their intake is gradually increasing these days. In this study, elemental contents and arsenic species were analyzed in rice, whole grains and grain processed foods via advance analytical techniques. The inorganic elements were analyzed using ICP/OES, ICP/MS, and DMA, and the arsenic species were analyzed using HPLC-ICP/MS. In addition, daily exposure levels were assessed based on the results of the analysis to evaluate the levels of hazards in comparison with the recommended standards. Also using statistical methods the individual grains are identified according to the characteristics of the raw grains.

Ⅰ. Analysis of macro and trace elements in grains and grain processed foods

The average contents of macro elements in raw grains were reported in the order of; K: 2421.2 ± 40.6(Mean±SE) mg/kg, P 2420.0±31.9 mg/kg, Mg 752.6±11.1 mg/kg, Ca 114.4±2.8 mg/kg and Na 17.6±0.5 mg/kg. The analyses of nine kinds of raw grains indicated that, although the average contents of macro elements in raw

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

grains were similar in most cases, higher levels were identified in miscellaneous grains such as buckwheat, oats, and adlay. The average contents of macro elements in grain processed foods were found to be; Na 3364.2±301.1 mg/kg, K 1585.5±72.6 mg/kg, P 1192.4±60.0 mg/kg, Mg 273.6±19.5 mg/kg and Ca 218.6±45.3 mg/kg, which were slightly different from those in grain raw materials.

The concentrations of trace elements were were found to be varied among samples and were reported higher in whole grains than in polished grains. Among the elements detected with contents not higher than 100 μg/kg, Ga showed significantly higher contents in oat, wheat, and barley while Co showed high contents in millet and buckwheat.

The results of analyses of heavy metals (Pb, Cd, As, and Hg) indicated that their contents in raw materials were; As: 0.038±0.001 mg/kg, Cd: 0.016±0.0003 mg/kg, Pb: 0.013±0.001 mg/kg, and Hg: 0.002±0.0001 mg/kg. The heavy metal standards for grains used for comparison were Pb: 0.2 ppm or lower and Cd: 0.1 ppm or lower except for wheat and rice which have the standard of 0.2 ppm or lower. From results it was found that no sample exceeded the standard recommended values. In the case of grain processed foods, the contents of the heavy metals were; As: 0.047±0.004 mg/kg, Pb: 0.020±0.002 mg/kg, Cd: 0.013±0.001 mg/kg, and Hg: 0.002±0.0002 mg/kg, which were similar to those in raw gains. The average contents of Pb and Cd were slightly higher in products containing wheat and the average contents of As were found to be higher in products containing rice compared to other samples. The average contents of Hg were reported to be at the level of natural contents as in raw materials.

Based on the results of analyses of heavy metal levels, daily exposures to heavy metals were calculated considering the daily amounts of intake of grains. The daily amounts of intake of white rice, which is taken by South Koreans as the staple food, showed higher levels of exposure to heavy metals compared to other grains. These were as: As (0.226 μg/kg b.w./day), Cd (0.038 μg/kg b.w./day), and Hg (0.006 μg/kg b.w./day). For all four heavy metals, the contribution rates of white rice were reported to be high amounting up to 80%. The human health risks of 12 grain items based on daily exposures to heavy metals were shown to be arsenic: 0.52%, cadmium: 5.49% and mercury: 1.29% compared to the human body exposure

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

safety standards. In the case of lead, the margin of exposure (MOE) values were not higher than 1 for both adults and children. Therefore, the possibility of hazards due to heavy metals resulting from the intake of grains was concluded to be very low and the subject foods were judged to be safe.

The statistical techniques were applied for identification of each raw grain using the concentration values of macro and trace elements. From the results it was judged that grains that overlap with each other on the graph have similar characteristics. The LDA statistical analyses of 12 kind of grains showed a discrimination rate of 96%, and it confirmed that the grains were largely divided into rice, barleys, and miscellaneous grains. The LDA statistical analysis of raw materials belonging to the three classified groups, it was identified that they are grouped according to the characteristics of each raw material. However via these analyses, rice (rice, brown rice, glutinous rice) was not easily distinguished because of high variability of samples. The analyses of raw materials of the same variety with and without polishing were judged attributable to elements not affected by polishing.

Ⅱ. Analysis of arsenic species in grains and grain processed foods

This study was intended to select the optimal analysis method suitable for the separation of arsenic species in grains by comparing and reviewing elution conditions and extraction solvents in order to analyze arsenic species in samples. In addition, the selected analytical method was applied to miscellaneous grain and rice processed foods to identify the levels of inorganic arsenic and assessing the levels of hazards according to the amounts of intake. To review the analysis method, inorganic arsenic was extracted at 80°C with a combination of heating extraction and ultrasonic extraction using 1% HNO_3 as an extraction solvent and the efficiency levels according to of three elution conditions were checked.

When the three elution conditions were compared, the isocratic method using 5 mM malonic acid (pH 5.6) as an elution condition for the analysis of arsenic species in rice was judged to be a very useful analysis method for quantitative analysis of inorganic arsenic in rice. This is because it showed lower baselines and higher sensitivity. To minimize solvent interference, 5 mM malonic acid (pH 5.6)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

was used as the extraction solvent identically to the mobile phase and the extraction time was set to 120 minutes. As a result of effectiveness validation under the established optimal analysis conditions, the precision was identified as 2.1~4.7%, linearity R^2=0.9994, accuracy 96.4~105.6%, detection limits 0.02~0.03 μg/kg, and quantification limits 0.06~0.10 μg/kg.

Based on the established analysis method, analyses to separate arsenic species from 135 samples of 12 kinds of raw grains and 135 samples of nine kind of grains processed foods consumed in South Korea were conducted using HPLC-ICP/MS. Inorganic arsenic was detected in all 135 samples of raw grains and the average concentration was identified as 0.028±0.034 mg/kg.

By sample, the contents of inorganic arsenic detected in brown rice, white rice, and glutinous rice were 0.084±0.025, 0.059±0.017, and 0.044±0.015 mg/kg, respectively and the ratios of inorganic arsenic to the total arsenic were identified as 24.4%(foxtail millet)~71.89%(brown rice). No samples were found exceeding 0.2 mg/kg, which is the standard for inorganic arsenic in rice, and is currently applied in Korea. Inorganic arsenic was detected in all 135 samples of grain processed foods and the average concentration was 0.055±0.042 mg/kg and the ratios of inorganic arsenic to the total arsenic were shown to be 11.4% (wheat noodles)~65.8% (brown rice snack). High contents of inorganic arsenic were detected in rice and rice-based grain processed foods. It is known that rice has high arsenic contents because it is grown in rice paddies, unlike other crops grown in fields. Risk assessment was conducted using the results of the analysis of inorganic arsenic. According to the results, the level of hazards of 12 kind of grains was identified to be 11.6% compared to the human body exposure safety standard for inorganic arsenic of 9.0 μg/kg bw/week recommended by the Ministry of Food and Drug Safety, indicating that the risk of hazards was very low.

Through this study, an analysis method for arsenic species separation was established and the contents of arsenic in grains and grain processed foods consumed in South Korea were monitored to determine the applicability. The analysis method was found practical for analysis and monitoring the safety of inorganic arsenic in grains.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Part I

곡류 및 곡류 가공식품의 무기원소 분석

Analysis of inorganic elements in grains and grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 1장 서 론

곡물은 가장 중요한 에너지원으로 수천 년 동안 인간을 위한 영양 공급의 주요 원천으로 이용되고 있다(Awika, 2011). 세계 3대 곡물로 칭하는 쌀, 밀, 옥수수는 아시아, 유럽, 아메리카 등의 각 문화권에서 주식으로 활용되고 있다. 우리나라의 주식은 쌀이지만 1970년대까지는 쌀 생산량의 부족으로 풍족하게 먹을 수 없었다. 미국의 잉여 농산물 원조가 제공되면서 1960~70년대에 있었던 '혼분식장려운동'을 통해 쌀에 잡곡을 섞는 혼식을 강조되었고, 1976년부터 통일벼의 보급으로 쌀 생산량이 증가하면서 자급자족이 가능하게 되었다(Song, 1999; Son, 2001). 식생활의 서구화와 빵, 면과 같은 밀 가공식품의 섭취 증가로 인해 우리나라의 주식이 되는 소비 곡물의 패턴이 쌀과 보리 순에서 쌀과 밀 순으로 바뀌었다. 또한 곡류 중심의 식생활 문화를 가지고 있는 우리나라를 포함한 아시아권의 국가들은 육류나 우유류 등 동물성 식품의 소비량이 증가함에 따라 곡류의 소비량이 매년 감소하고 있다. 실제 2007년 이래로 서서히 감소하고 있는 1인당 1일 양곡소비량 중 쌀은 2007년 210.9 g에서 2017년 169.3 g으로 10년 사이 약 19.7% 감소하였다. 이 수치는 밥 한 공기에 90 g의 쌀이 소비된다고 가정했을 때 2007년 쌀밥으로 하루 2.34 공기를 섭취하던 한국인이 2017년 기준 하루 1.88 공기로 섭취가 감소함을 보여준다. 이에 반해 쌀을 제외한 기타 곡물의 1일 소비량은 2007년 21.9 g의 소비량에서 25.0 g로 14.2% 상승하였으며, 기타 곡물에 속하는 잡곡은 2007년 1.4 g에서 2017년 3.9 g으로 178.6%의 높은 증가율을 보였다(Fig. 1)

경제성장으로 국민소득과 생활수준이 향상되면서 식품은 단순한 식량자원을 넘어 영양과 기능성의 공급원으로 인식되고 있으며, 특히 기능성에 대한 요구도가 증가되고 있다(Son et al., 2002; Kim, 2010). 우리의 주식인 곡류 중 통곡물(Whole grain)은 혈압강하, 당뇨병, 고혈압 예방, 면역성 증가 및 항산화 효과 등의 다양한 생리활성이 알려지면서 기능성 식품 원료로 주목받고 있다(Dykes & Rooney 2006; Lee et al., 2010).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

도정과정에서 비타민, 무기질 등의 필수영양소와 섬유질이 손실되는 백미의 영양학적 품질을 향상시키기 위한 방안으로 통곡물을 혼합한 식사를 권장하고 있다(Lim et al., 2003; Han, 2013). 미국의 Dietary Guidelines for American(USDA, 2015)에서는 심혈관질환의 위험감소에 영향을 주고 식이섬유, Fe, Zn, Mn, 비타민 B 등의 영양소가 풍부한 통곡물의 중요성을 언급하였고, 하루 총 곡류 권장섭취량 6 온스 중 절반 이상을 통곡물로 섭취할 것을 권장한 바 있다.

농림축산부의 통계에 따르면 우리나라의 식량자급률은 2015년 기준 50.2%로 쌀을 제외한 대부분의 곡물을 수입에 의존하고 있다. 품목별 식량자급률은 쌀(101.0%), 콩(32.1%), 보리(23.0%), 팥·녹두 등 기타곡물(13.9%), 옥수수(4.1%), 밀(1.2%) 등이다(농림축산식품부, 2015). 2017년 통계청자료에 따르면 가장 많은 양을 수입에 의존하는 곡물은 옥수수였으며, 다음으로 밀과 메슬린(meslin), 쌀, 보리, 귀리, 수수 순으로 수입됨을 확인하였다. 수입량의 큰 상승을 보인 귀리는 2008년 3828 톤에서 2014년 21844 톤으로 급격한 상승 후 2017년 26444 톤으로 10년 전 대비 약 7배 증가하였다. 전체적으로 수입된 곡물의 양은 2008년 대비 2017년 103.3~690.7% 증가하였으며, 이는 국내 소비자들의 잡곡 요구량 증가의 의미로써 생각해볼 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

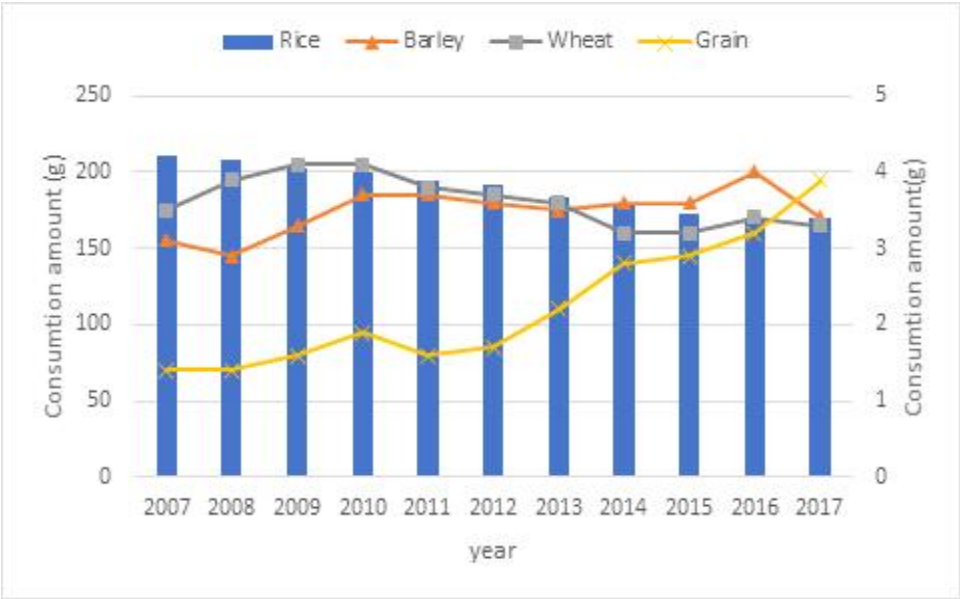


Fig. 1. Daily grain consumption per capita

Source : KOSTAT, 2017

곡물은 주로 벼과에 속하는 원료를 말하며 양곡관리법에서 미곡(쌀), 맥류(보리, 귀리, 밀 등) 및 잡곡(기장, 수수, 옥수수, 조, 메밀 등)으로 구분하고 있다.

쌀(Rice, *Oryza sativa*)은 전 세계적으로 많은 사람들이 소비하는 식량작물로, 아시아에서 90% 이상 생산되고 있다. 형태에 따라 일본형(japonica), 자바형(java), 인도형(indica)으로 나뉘며 자바형은 인도형으로 취급하기도 한다. 일본형은 흔히 국내에서 소비되는 형태로 벼의 키가 작고 쌀알이 굵고 둥글어 호화되었을 때 끈기가 있는 반면, 인도형은 벼의 키가 크고 쌀알이 길며 끈기가 부족하다(Park, 2011). 국내에서는 주로 취반용으로 이용되며 일부가 떡, 술, 고추장 및 과자 등의 제조 시 이용된다(Choi & Lee, 2007). 우리나라의 경우 주식으로 곡류 중 백미를 일상적으로 소비하고 있으나 백미의 경우 라이신, 트레오닌과 같은 필수 아미노산과 비타민, 무기질 등이 부족하여 각기병 등의 원인이 될 수 있다. 찹쌀(Glutinous rice)은 쌀의 한 품종으로, 일본형

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

(japonica)이나 인도형(indica)이 있다. 찹쌀은 다른 쌀 품종의 전분 중 25~30%를 구성하고 있는 아밀로오스가 없고 아밀로펙틴만이 100%로 구성하고 있기 때문에 점성이 강하고 우수한 수분보유력과 냉동해동안정성 특성이 있다(Bao, Corke. & Sun., 2004). 많은 연구에서 찹쌀과 찹쌀전분에 대해 이화학적 성질(Sung, Choi & Kang 2000; Wang et al., 2002), 리올로지 성질(Chung et al., 2008; Lin et al., 2013) 등에 대해 보고한 바 있다. 현미(Brown rice)는 잡곡 중 선호도가 높으며 도정 시 벼의 왕겨만을 벗겨낸 형태로 쌀겨 층이 남아 있어 백미보다 단백질, 지방, 비타민 B_1과 비타민 B_2 등이 풍부하며 Ca 및 Fe 등 무기질 함량도 높다(Lee et al., 2008). 주로 백미에 섞어 혼식을 하거나 떡, 차 등에도 이용된다(Lim, 2008). 또한, 섬유질 함량이 높아 변비 치료, 콜레스테롤 감소, 대장암 등에 효과가 있다. 실제 현미의 경우 백미로 만드는 도정 과정에서 8~10%의 양이 깎여져 나가기 때문에 양적인 측면뿐 아니라 각종 영양분의 손실도가 비타민 B_1 75%, 니아신 70%, Fe 60%, 비타민 B_2 58.1%, P 42.9%, Ca 33.3%, 단백질 14.6%에 이른다(Choi & Lee, 2007).

쌀과 더불어 가장 많은 양이 소비되고 있는 곡물인 밀(Wheat, *Triticum aestivum*)은 *T. monococcum, T. urartu, T. durum* 등의 다양한 속으로 구성되어 있으며, 가장 널리 재배되며 우리나라에 주로 수입 및 소비되는 종은 *T. aestivum* 이다(Friebe et al., 2000). 밀은 필수 아미노산 중 하나인 라이신이 부족하다고 알려져 있어 혼식을 통해 보완효과를 볼 수 있다(Shewry & Hey, 2015).

보리(Barley, *Hordeum vulgare*)는 전분이 약 64%를 차지하고 단백질 11%와 베타글루칸 3.0~6.9%, 그 외에 식이섬유, 수분 등의 기타 성분이 약 20%를 구성하고 있다(McClear & Glennie, 1985). 베타글루칸을 비롯하여 토코페롤 및 토코트리에놀 등의 풍부한 폴리페놀성 화합물이 함유되어 항산화 및 혈당조절 등의 다양한 생리활성을 가지고 있다고 알려져 주목받고 있다(Park et al., 2011). 우리나라에서 수확하는 보리의 종류는 크게 겉보리와 쌀보리로 나뉘며, 쌀보리(hull-less barley)는 주로 평야지대의 논에서 이모작으로 많이 생산되어 식품용으로 이용되고, 겉보리(hulled barley)는 주로 맥아, 양조 산업에 이용된다(Jeong et al., 2013).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

귀리(Oat, *Avena sativa.*)는 중앙아시아가 원산지로 습하거나 낮은 기온에서 재배된다(Ham et al., 2015). 도정 시 겉껍질만 제거하기 때문에 영양소 손실이 적으며(Yun et al., 2008), 단백질과 지방 함량이 높고 현미보다 섬유소 함량이 높아(Lee, 2016) 소화가 쉽지 않아 귀리를 굵게 갈거나 압착하여 만든 오트밀로 다이어트 식품이나 식사 대용으로 다양하게 섭취된다(Lee, 2002). 또한, 보리와 같이 귀리에도 들어 있는 식이섬유의 한 종류인 베타글루칸은 당류 소화 및 흡수 저해, 변비 예방, 콜레스테롤 수치 저하 등의 생리활성 효과를 나타낸다(Kang et al., 2003; Kim et al., 2015; Lee et al., 2017).

기장(Proso millet, *Panicum miliaceum*)은 곡류 중에서 가장 오랜 기간 재배되어왔으나 재배면적에 비해 수확량이 많지 않다(Lee et al., 2011; Min et al., 2017). 영양면에서는 탄수화물 외에도 단백질이나 지방질, 비타민 A가 풍부하고(Woo et al., 2010; Ha & Lee, 2001) 대장암, 변비, 고지혈증 예방 등에 효과가 있다(Jung et al., 2014; Kim et al., 2016).

메밀(Buckwheat, *Fagopyrum esculentum*)은 국내에서 일반메밀(Common buckwheat, *Fagopyrun esculentum* Moench)과 쓴메밀(Tartary buckwheat, *Fagopyrum tataricum*)로 분류되며 일반메밀이 90% 이상 재배되고 있다(Lim, 2008). 메밀은 플라보노이드류 함량이 많아 항산화능이 높으며(Maeng et al., 1990), 국수, 빵, 파스타, 팬케이크, 메밀묵, 냉면 등의 재료로서 다양하게 이용하고 있다(Kim et al., 1977; Shiratori & Nagata. 1986; Bonafaccia & Kreft, 1994; Mazza & Oomah, 2005).

수수(Sorghum, *Sorghum bicolor*)는 북아프리카 및 아시아가 원산지로 재배 시 토양의 상태에 크게 영향을 받지 않아 지역에 관계없이 재배 가능하다고 알려져 있다. 주로 탄닌과 플라보노이드 등 페놀성 화합물이 많기 때문에 항산화 효과와 관련된 생리활성에 대한 연구가 이루어지고 있다(Woo et al., 2010a). 수수 열매를 이용하여 술을 만드는 것이 대표적이며 떡, 죽, 빵 등에도 활용되고 있다(Woo et al., 2010b).

옥수수(Maize, *Zea mays*)는 남아메리카 및 멕시코 등이 원산지로 추측되며 대부분 탄수화물로 구성되어 있고 섬유소가 많아 변비 치료에도 도움이 된다(Park et al.,

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2008). 옥수수는 전분질로서 시리얼, 수프, 죽 등의 원료로 이용되며, 샐러드, 통조림 등으로도 활용되고 있다(Jang et al., 2005). 또한 식용 및 가축 사료와 산업용으로도 많이 사용되고 있다(Kim et al., 2013; Lee et al., 2015).

율무(Adley, *Coicis lachryma-jobi*)는 벼과의 초본식물로 고온 습윤한 땅에서 잘 자란다. 탄수화물이 약 60-70%, 조단백질 15.4%로 다른 곡류들과 비교하여 높은 함량으로 알려진다(Yun et al., 2008). 율무의 대표적 생리활성 물질로 coxinol이 있으며(Ukita & Tanimura, 1961), 암세포의 억제(Lim, 2008), 중성지방 함량 및 체중 감소(Chung et al., 1988; Kim et al., 2004)와 관련된 연구가 많이 수행되었다(Lee et al., 2009). 주로 차로 마시거나 떡의 주재료로 사용된다(Chung, Kim & Yun, 2006).

조(Foxtail millet, *Setaria italica*)는 동북아시아에서 재배되어 유래된 것으로 알려졌으며, 중앙아시아, 중국, 인도 등에서 재배가 성행하였다. 재배 기간이 짧고 건조한 환경에서도 잘 자라는 특성이 있다(Soh, Lee & Ha, 2002). 탄수화물 및 무기성분, 비타민 등이 많고 Fe 함량도 많아 빈혈 예방에 효과적이다(Ha & Lee, 2001). 차조는 식품으로써 떡, 미음, 엿, 소주 등을 만들고, 메조는 사료 등으로 소비된다(Jang et al., 2005).

이처럼 쌀을 비롯한 대부분의 곡류는 생리활성물질을 다수 함유하고 있으며 체내 에너지원으로서의 활용뿐만 아니라 영양소로 작용하여 인체의 생명유지에 필수적이다.

인간의 3대 영양소인 탄수화물, 단백질 및 지방 외에 무기질로 알려진 다량원소와 미량원소는 인간의 성장과 대사에 필수적인 영양소로 작용하며 섭취 부족 시 영양균형이 무너지게 되어 성장장애, 탈모, 피부염, 심부전 등의 결핍증이나 질병이 발생할 수 있다(Williams, 1990; Yasui, 2004). 일반적으로 체내에서 100 mg/day 이상 필요로 하는 영양소를 다량원소라 정의하며, 미량원소는 100 mg/day 미만의 인체가 필요로 하는 영양소를 뜻한다(Karadaş & Kara, 2012). 무기질은 각각 다른 기능을 가지며 연령, 성별에 따라 신체에서 요구하는 양이 다르다. 인체의 필수적인 미량원소의 농도에 관해서는 세계보건기구 (WHO)와 미국영양학회 (National Academies), 식품 영양위원회에서 보고한 중요한 가이드라인 값이 권장되고 있으며 한국인을 대상으로 한 영양섭취

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

기준은 한국영양학회에서 제시하고 있다(Belitz, Grosch & Schieberle, 2009; FNB. 2005; JECFA, 1983; WHO, 1996; KNS 2015).

중금속은 무기원소 중 비중이 4 이상 되는 원소로 대표적으로 비소 (As), 수은 (Hg), 카드뮴 (Cd) 및 납 (Pb) 등이 잘 알려져 있다. 대기, 수질, 토양 등으로 노출될 수 있으며 생물축적과 먹이사슬을 통해 인체로 흡수된다. 흡수된 중금속은 자연적 또는 인위적인 방법으로 쉽게 분해되거나 제거되지 않아 인체에 축적되어 허용기준 이상으로 체내에 흡수되면 위해성을 나타낸다(Kim et al., 2009). 많은 언론에서는 식품 중의 중금속으로 인해 발생하는 생리 및 영양의 안전성, 식품 오염의 관점에서 화학적 안전성에 대해 보도하는 등 관심을 갖고 있다(Lee et al., 2006).

따라서 본 연구에서는 식생활에 중요한 비중을 차지하고 있는 국내 유통 곡류와 곡류 가공식품을 대상으로 다량원소 5종 및 미량원소 15종의 기초 영양 데이터 구축에 목적이 있다. 또한 중금속 4종의 오염실태를 파악하고 위해성 평가를 통해 식품의 안전성을 확인하고자 하였으며, 더불어 분석된 무기원소를 바탕으로 통계적 방법을 이용하여 각 곡류의 원료 특성에 따른 구분이 되는지 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2장 재료 및 방법

제 1절 실험재료 및 기기

1. 실험재료

본 연구에 사용된 원 시료와 가공식품은 2013년 전국 주요 7개 도시의 대형마트 및 전통시장과 온라인마켓에서 판매되고 있는 제품을 구입하였다. 원 시료는 귀리 35건, 밀 64건, 보리 111건, 기장 42건, 메밀 44건, 수수 94건, 옥수수 84건, 율무 45건, 조 108건, 백미 101건, 찹쌀 101건, 현미 95건, 총 12종 924건을 대상으로 하였고, 가공식품은 과자류(쌀과자, 현미과자, 밀과자) 45건, 시리얼류(옥수수 시리얼, 현미 시리얼) 30건, 면류(밀국수, 쌀국수, 메밀국수, 파스타면) 60건으로 총 135건을 시료로 사용하였다 (Table 1, 2).

구입한 시료는 별도의 전처리 과정 없이 균질화하여 사용하였고, 일부 옥수수의 경우 생시료 형태로 구입되어 껍질과 수염을 제거하고 곡물로써 이용되는 알 부분만 떼어내어 60℃ 조건의 dry oven (GN-012, HanilGNCO. Co., Jangsung, Korea)에서 건조 후 시료로 사용하였다. 모든 시료는 blender (Hanil blender, Hanil, Asan, Korea)를 이용하여 균질화 후 분석 전까지 -20℃ 이하에서 보관하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. 시약 및 표준물질

본 연구에 사용된 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system(Millipore Co., MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. 시료의 분해를 위해 사용된 질산(HNO_3, purity 70%)과 과산화수소(H_2O_2, purity 30%)는 모두 동우화인캠(Dong Woo Fine Chem Co., Iksan, Korea)에서 electronic grade를 구입하여 사용하였다. 표준물질은 multi-element calibration standard(Anapex Co., Daejeon, Korea) 100 mg/kg과 multi-element standard solution Ⅲ containing all elements(Perkin Elmer Co., CT, USA) 10 mg/L를 사용하였다. 수은 분석용 첨가제는 HG-MHT, HG-BHT(Nippon Instrument Co., Tokyo, Japan)를 사용하였다.

3. 기기

곡류의 무기원소 분석을 위해 Microwave(Top wave, Analytik Jena AG., Überlingen, Germany)로 분해한 후 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry(ICP/OES, 유도결합플라즈마 분광분석기; Optima 8300, PerkinElmer Co., CT, USA)와 Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry(ICP/MS, 유도결합플라즈마 질량분석기; NexION 300D, Perkin Elmer Co., CT, USA)를 이용하여 분석하였다. Hg은 Direct Mercury Analyzer(DMA, 직접수은분석기; MA-2, Nippon Instrument Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 함량을 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. List of grain samples

Sample	Family	Genus	Scientific name	N
Rice	Poaceae	Setaria	*Oryza sativa*	297
	Glutinous rice		*Oryza sativa* var. glutinosa	101
	Brown rice			95
	White rice			101
Barley	Poaceae	Hordeum	*Hordeum vulgare*	111
Wheat	Poaceae	Triticum L.	*Triticum aestivum*	64
Oat	Poaceae	Avena	*Avena sativa*	35
Proso millet	Poaceae	Panicum	*Panicum miliaceum*	42
Maize	Poaceae	Zea	*Zea mays*	84
Sorghum	Poaceae	Sorghum	*Sorghum bicolor*	94
Adlay	Poaceae	Coix	*Coix lacryma-jobi*	45
Foxtail millet	Poaceae	Setaria	*Setaria italica*	108
Buckwheat	Polygonaceae	Fagopyrum	*Fagopyrum esculentum*	44
		Total		924

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 2. List of grain processed food samples

Species	Sample	N
Snacks	White rice snack	15
	Brown rice snack	15
	Wheat snack	15
Cereals	Corn cereal	15
	Brown rice cereal	15
Noodles	Rice noodles	15
	Wheat noodles	15
	Pasta	15
	Buckwheat noodles	15
Total		135

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2절 실험방법

1. 시료 분석을 위한 전처리 및 기기조건

식품은 다량의 유기물이 함유되어 있어 무기물 분석을 위한 전처리 과정에서 유기물의 완전한 분해가 이루어져야 한다. 무기물 분석을 위한 전처리 방법으로 습식분해법, 건식회화법 및 용매추출법이 식품공전(MFDS, 2018)에 명시되어 있다. 그 중 습식분해법은 시료와 강산을 혼합하여 분해하는 방법으로 hot plate와 microwave를 이용하는 전처리법이 가장 대표적이다(EFSA, 2009; JECFA, 2011; MFDS, 2018). 전처리 시 이용되는 분해용 산은 HNO_3를 단독으로 사용하거나 $HClO_4$나 H_2SO_4을 혼합하여 분해하는 방법이 있으며 분해를 촉진하기 위해 H_2O_2를 첨가하여 분해하기도 한다. 최근에는 HNO_3와 H_2O_2를 이용하여 높은 온도에서 짧은 시간에 효율적으로 전처리를 할 수 있는 microwave법이 많이 이용되고 있다. 이 방법은 분석물질의 손실과 오염이 적어, 재현성을 높일 수 있고 유기물 함량이 높은 시료의 분해 시 효율적인 방법으로 제시된 바 있어(Sastre et al., 2002; EPA method 3052; Melaku et al., 2005; An et al., 2015) 본 연구에서는 microwave를 이용한 습식분해법을 선택하여 실험을 진행하였다.

분해를 위해 균질화된 건조시료 약 0.5 g을 teflon vessel에 취한 후, 70% HNO_3 7 mL와 30% H_2O_2 1 mL를 첨가하여 microwave로 산처리하여 분해하였다. 유기물의 완전한 분해를 위해 microwave의 온도 프로그램을 1000 W 조건 하에서 5분간 80℃까지, 다시 5분간 50℃로 온도를 내린 다음, 15분간 190℃까지 상승시켜 20분 동안 유지하도록 설정하였다. 반응이 종결된 후, 용기를 충분히 식히고 증류수로 용기 벽면을 씻어 50 mL conical tube에 최종 30 g이 되도록 증류수(18.2 MΩ)으로 make up하였다(Khan et., al., 2013).

Hg의 경우 별도의 분해 전처리과정 없이 균질화 된 시료를 Direct Mercury Analyser(DMA)에 주입하여 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

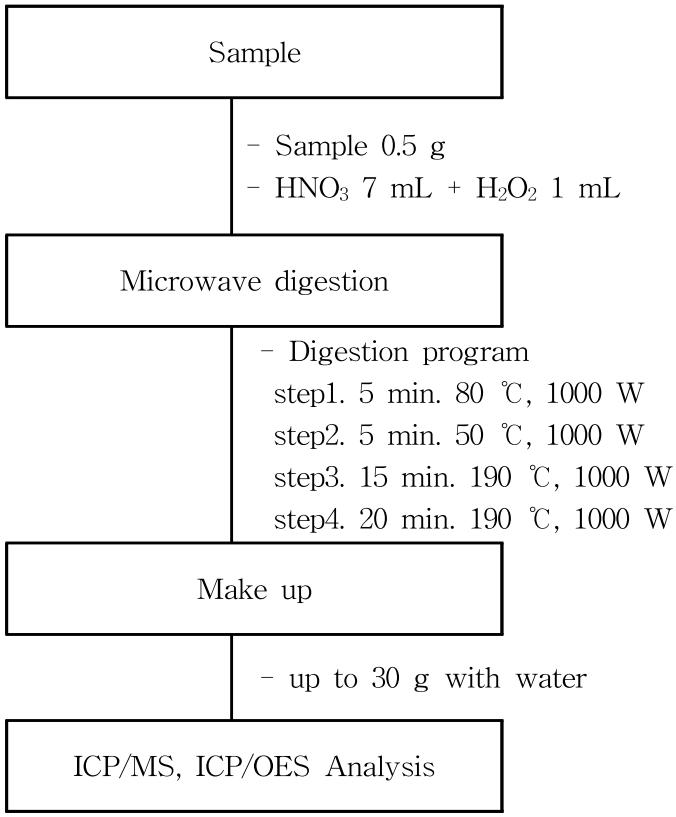


Fig. 2. Scheme of microwave digestion process.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. 무기원소 함량 측정을 위한 분석기기조건

가. ICP/OES를 이용한 다량원소 분석 조건

ICP/OES는 microwave로 분해한 시험용액을 아르곤(Ar) 유도결합플라즈마를 사용하여 탈용매화, 원자화 및 여기시키고, 여기된 원자가 바닥상태로 되돌아갈 때까지 방출되는 복사선을 분광시켜 얻은 특정 파장 및 세기로 원자의 농도를 측정하는 원리로 분석하였다. Fe와 Zn는 ICP/MS로 분석할 경우 다종 이온 간섭에 의해 $^{40}Ca^{16}O$, $^{40}Ar^{16}O$, $^{48}Ca^{16}O$ 등의 질량 겹침으로 정량이 어렵기 때문에 ICP/OES로 분석하였다. 따라서 ICP/OES를 이용하여 다량원소 Na, Mg, Ca, K, P와 미량원소 Fe, Zn 총 7종을 대상으로 분석하였다(Table 3).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. ICP/OES operating conditions and measurement parameters

Descriptions	Conditions
ICP/OES	Optima 8300
RF power (W)	1400
RF generator (MHz)	27.12
Nebulizer	Seaspray
Spray chamber	Cyclonic
Argon gas flow (L/min)	
Plasma	16
Auxiliary	1.5
Nebulizer	0.94
Rinse (sec)	30
Read delay (sec)	30
Replicates	3
Wavelength (nm)	K(766.490), Na(589.582), Ca(317.933), P(213.617), Mg(285.213), Fe(238.204), Zn(206.200)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. ICP/MS를 이용한 미량원소 및 중금속 분석 조건

ICP/MS는 시료 중의 이온화된 목적 원소의 질량분석을 수행하는 기기 분석 방법이다. 현재 국내·외 미량 분석에 많이 사용하고 있는 ICP/MS 분석을 위해 0.5% HNO_3로 희석시킨 10 ppb 농도의 daily performance 표준용액(Perkinelmer, Norwalk, USA)을 사용하여 ^{9}Be, ^{24}Mg, ^{115}In 및 ^{238}U의 일관된 감도를 확인한 후 진행하였다. 분석 시 시료를 3회 분석하여 평균값과 재현성을 측정하였으며, 정확도가 3% 이내의 결과만을 사용하였다. 또한 분석과정 중 20개의 시료 측정마다 동일한 농도의 표준용액을 분석하여 기기의 안정성을 확인하였다(Table 4). ICP/MS를 이용하여 미량원소 Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr, Ba, Li, V, Co, Ga, Se 및 Cs, 중금속 As, Cd 및 Pb 총 16종을 분석하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 4. ICP/MS operating conditions and measurement parameters

Descriptions	Conditions
ICP/MS	NexION 300D
RF power (W)	1350
R.F. generator (MHz)	40
Nebulizer	Meinhard
Spray chamber	Cyclonic
Ar gas flow rates (L/min)	
Nebulizer	1.05
Auxiliary	2.0
Plasma	16
Lens voltage (V)	6.0
Scanning mode	Peak hopping
Resolution (amu)	0.7
Sweeps/reading	20
Dwell time (ms)	50
Element Isotopes	Trace elements; Li^{7}, V^{51}, Cr^{52}, Mn^{55}, Co^{59}, Ni^{60}, Cu^{63}, Ga^{69}, Se^{82}, Rb^{85}, Sr^{88}, Cs^{133}, Ba^{138} Toxic trace elements; As^{75}, Pb^{208}, Cd^{111}

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

다. DMA를 이용한 수은 분석 조건

Hg의 경우 분해과정 없이 직접 DMA에 시료를 주입하여 측정하였다. 분석 방법은 시료를 태워서 휘발된 Hg 증기를 아말감 형태로 금 스펀지에 포집한 다음, 재 연소시켜 Hg 증기를 cell에 가두고 빛을 쏴 흡수된 빛의 양을 반영하여 수은을 정량 분석하는 원리로 분석하였다. 분석 boat에 시료 0.05 g과 촉진제를 M+S+M+B+M(M: Sodium carbonate anhydrous : Calcium hydroxide = 1:1(w/w), B: Aluminum Oxide, Anhydrous, S: Sample) 순서로 첨가하여 분석하였다(Table 5).

Table 5. DMA operating conditions

Descriptions	Conditions
Working range (ng)	0.1~100
Wavelength (nm)	253.7
Dry time (sec)	60
Drying temperature (℃)	300
Decomposition time (min)	3
Decomposition temperature (℃)	850
Purge time (sec)	60
Amalgamator time (sec)	12
Signal recoding time (sec)	30

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. 무기원소의 정량분석

다량 무기원소 분석을 위하여 multi stock solution 100 mg/kg을 시료 분해액과 동일한 16.3% HNO_3 용액으로 희석하여 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 및 6.0 mg/kg 농도의 working solution을 제조하여 외부표준물질 검량법의 표준액으로 사용하였다. 미량 무기원소 분석을 위하여 multi stock solution 10 mg/kg 시료 분해액과 동일한 HNO_3 농도의 용액으로 희석하여 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0, 6.0 및 10.0 ug/kg 인 working solution을 제조하여 외부표준물질 검량법의 표준액으로 사용하였다(Khan et., al., 2013).

4. 분석법의 유효성 검증

가. 분석법의 유효성 검증

무기성분 분석을 위한 분석법 검증을 위해 검출한계(Limit of Detection, LOD), 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ), 정밀성(Precision) 및 직선성(Linearity) 등을 이용하여 유효성을 확인하였다. 또한 물리·화학적 조성이 비슷한 인증표준물질(Certificated reference material, CRM)을 구입하여 시료와 동일하게 분석 후 인증값과 비교하여 정확성(Accuracy)을 확인하였다.

검출한계와 정량한계는 공실험을 7회 이상 반복 측정하여 표준편차를 계산 후 이 값의 3배를 검출한계로 하였고, 정량한계는 표준편차의 10배로 하였다. 정확성은 미국국립표준기술연구소(National institute of standards and technology, NIST)에서 제공하는 인증표준물질 white rice flour(NIST-1568b)를 이용하여 인증값에 대한 측정값의 일치도를 확인하였으며, 정밀성은 7회 이상 반복측정으로 편차의 평균값에 대한 비율(CV%)을 확인하였다. 또한 제조한 표준용매로 직선성(R^2)을 확인하여 분석하고자 하는 대상 시료의 검량선의 범위가 적당한지 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. 국외 숙련도 시험(FAPAS)

본 연구에서는 영국 환경식품농림부가 주관하는 국제정도관리 능력 시험인 FAPAS(Food analysis performance assessment scheme) 프로그램에 2015년 7월 tomato paste와 2015년 12월 powdered rice에 참가하여 분석방법과 결과에 대한 신뢰도를 확보하고자 하였다. 프로그램에 참가하는 검사기관 간의 동일한 시료를 측정하여 정확성과 정밀성을 조사하는 방법으로, 실험실간 오차범위를 z-score로 산정하여 ±2.0 이내의 결과는 신뢰성있는 결과로 판정하고 0.0에 가까울수록 우수한 결과로 평가하였다.

5. 통계분석

가. 분산분석(ANOVA)

각 시료간의 차이를 확인하기 위하여 one-way ANOVA로 통계처리 후 유의성의 여부를 검토하였다. 유의성은 scheffe의 다중비교(scheffe's multiple test)를 사용하여 세 집단 이상의 종속 변수에 대한 평균함량의 차이를 $p<0.05$ 수준에서 검증하였다. 모든 통계 분석은 SPSS(statistical package for the social science) version 12.0 프로그램(SPSS Institute Inc., Chicago, lL, USA) 을 이용하였다.

나. 선형판별 분석(LDA)

선형판별 분석(Linear discriminant analysis, LDA)은 클래스 내 분산(within-class scatter)과 클래스 간 분산(between-class scatter)의 비율을 최대화하여 나타내기 위해 특정 벡터의 차원을 축소시키는 원리로 각각의 시료 간 차이를 확인하였다(Choi, 2018). 다수의 분석 결과가 필요하기 때문에 본 연구 중 무기원소 분석 결과인 곡류의 다량원소 5종, 미량원소 15종의 함량을 바탕으로 LDA 분석을 진행하여 각각의 클래스를 구분하였다. LDA 분석은 XLSTAT version 2017 프로그램(Addinsoft Co., Paris, France)을 이용하여 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3절 곡류의 위해성 평가

본 연구에서는 분석한 곡류의 중금속 결과값을 이용하여 노출평가(exposure assessment)를 진행하였다. 노출평가는 일일노출량인 estimated daily dose(EDI)를 이용하여 이루어졌으며 평균 체중은 16년 기준 통계청의 남녀 평균 65.28 kg으로 계산하였다. 식품섭취량은 국민건강영양조사의 가장 최근 결과자료(6기, 2013~2015)를 활용하여 산출한 값을 이용하였다(MFDS, 2018). 기장의 경우 섭취량이 제시되어 있지 않아 기타 잡곡섭취량으로 대체하였다(1).

$$\text{일일노출량}(\mu g/kg\ \text{b.w./day}) = \frac{\text{평균오염도}(mg/kg) \times \text{식품섭취량}(g/day)}{\text{인구집단의 평균 체중 (kg)}} \quad (1)$$

곡류의 중금속의 일일노출량에 의한 위해도는 세계보건기구(World Health Organization, WHO) (1967), 연합 국제식품규격위원회(The Joint Food and Agriculture Organization(FAO)/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) (2010), 그리고 유럽식품안전청(European Food Safety Authority, EFSA) (2010)에서 권고하는 대상 물질의 인체노출안전기준과 비교하여 수식(2)에 따라 평가하였다.

$$\text{위해도}(\%) = \frac{\text{대상 물질의 식품 섭취 일일노출량 (}\mu g/kg\ \text{b.w/day)}}{\text{대상 물질 인체노출안전기준 (}\mu g/kg\ \text{b.w/day)}} \times 100 \quad (2)$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

납의 경우 2010년 유럽식품안전청(European food safety authority, EFSA)에서 제안한 노출안전역(Margin of exposure, MOE) 방법에 근거하여 위해도를 평가하였다. 납의 독성 기준값은 어린이의 신경행동발달독성에 대한 $BMDL_{01}$에 해당하는 납의 농도를 체내 총 노출량으로 환산한 값으로 수식(3)을 이용하여 노출안전역을 평가하였다.

$$MOE = \frac{BMDL_{01}\ (\mu g/kg\ b.w./day)}{\text{대상 물질의 식품 섭취 일일노출량 } (\mu g/kg\ b.w/day)} \quad (3)$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3장 결과 및 고찰

제 1절 분석법의 유효성 검증

분석한 값에 신뢰성 확보를 위해 각 원소별 유효성 검증을 실시하였고, 항목으로 직선성, 정확성, 정밀성, LOD, LOQ 및 인증표준물질을 이용한 내부정도관리 및 외부정도관리(FAPAS)를 실시하였다.

1. 직선성(Linearity)

각 원소의 검량선의 경우 다량원소와 미량원소 모두 R^2=0.9990 이상으로 우수한 직선성(Correlation coefficient)을 확인하였다. 다량원소의 검량선은 0.50 ~ 10.0 mg/L 사이의 농도에서 작성하였고 Na이 0.9996 로 가장 높게, Ca이 0.9990 로 가장 낮은 직선성을 보였으며, 미량원소의 검량선은 0.50 ~ 10.0 μg/kg 범위에서 작성되었고 Cd이 0.9998 로 가장 높게, V이 0.9990 으로 가장 낮게 확인되었다.

2. 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

시료의 반복측정을 통해 확인한 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 ICP/OES의 경우 0.112 μg/g과 0.373 μg/g으로 Fe이 가장 우수하게 확인되었고, Na이 0.375 μg/g과 1.250 μg/g으로 높은 수치로 확인되었다. ICP/MS의 경우 Cd이 0.039 ng/g과 0.130 ng/g으로 우수한 결과를 보였고, Ga이 0.105 ng/g과 0.350 ng/g으로 높게 확인되었다.

3. 정밀성(Precision) 및 정확성(Accuracy)

변동계수(Coefficient of variation) 측정결과 다량원소와 미량원소 모두 3% 이내의 우수한 정밀성을 확인하였으며, 표준물질의 첨가법에 의한 회수율 실험 결과 모든 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

소가 91.2 ~ 101.6%의 높은 회수율 값을 확인하였고, 이러한 결과는 Association of Official Analytical Chemists (AOAC) 기준인 70 ~ 125%, CODEX 기준 80 ~ 110%에 모두 만족하는 결과를 얻었다(AOAC, 2002).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 6. Analytical methods validation of inorganic elements using ICP/OES and ICP/MS

Elements	Correlation coefficient (R^2)	LOD[1)]	LOQ[2)]	CV[3)] (%)	Recovery[4)] (%)
ICP/OES (μg/g)					
Na	0.9996	0.375	1.250	2.926	94.2
Mg	0.9992	0.132	0.440	2.637	96.1
Ca	0.9990	0.293	0.977	2.119	93.7
K	0.9991	0.135	0.450	2.813	94.4
Fe	0.9995	0.112	0.373	2.485	95.3
P	0.9993	0.314	1.047	2.415	92.1
Zn	0.9992	0.072	0.240	2.647	99.5
ICP/MS (ng/g)					
Li	0.9995	0.063	0.21	2.891	99.1
V	0.999	0.072	0.24	2.474	97.2
Cr	0.9995	0.066	0.22	1.255	95.3
Mn	0.9996	0.063	0.21	1.957	95.8
Ni	0.9997	0.048	0.16	2.328	93.4
Rb	0.9994	0.093	0.31	0.957	91.5
Se	0.9992	0.045	0.15	1.965	97.6
V	0.999	0.072	0.24	2.474	97.2
Be	0.9997	0.072	0.24	2.635	95.6
Co	0.9996	0.078	0.26	1.849	93.4
Cu	0.9992	0.048	0.16	2.168	91.2
Ga	0.9991	0.105	0.35	2.32	94.3
Cs	0.9991	0.072	0.24	1.942	101.6
Sr	0.9992	0.057	0.19	1.194	97.8
Ba	0.9994	0.057	0.19	1.512	94.8
As	0.9997	0.067	0.221	1.404	98.4
Cd	0.9998	0.039	0.13	1.487	104.2
Pb	0.9994	0.053	0.177	2.394	104.8

[1)]Limit of detection, [2)]Limit of quantification, [3)]Coefficient of variation, [4)]Recovery of macro elements were spiked at 2000 ug/kg, while trace elements were spiked at 100 ug/kg

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

4. 회수율(Recovery)

NIST에서 제공하는 인증표준물질인 rice flour 1568b를 이용하여 시료와 동일한 분석방법으로 실험하였다. ICP/OES와 ICP/MS를 이용하여 각각 인증된 다량원소와 미량원소를 분석한 결과, 회수율 93.4 ~ 98.2% 범위로 분석 방법에 대한 신뢰성 있는 결과를 확보하였다(Table 7).

Table 7. Validation result of certified reference material (NIST-1568b), Rice Flour

Element[a)]	Accuracy		
	Certified value (μg/g)	Observed value (μg/g)	Recovery (%)
Na	6.74±0.19	6.38±0.12[b)]	94.7
Mg	559±10	535±12	95.7
Ca	118.4±3.1	115.9±2.8	97.9
K	1282±11	1252±14	97.7
Fe	7.42±0.44	7.16±0.56	96.5
Cu	2.35±0.16	2.22±0.11	94.5
Mn	19.2±1.8	18.6±0.98	96.9
Rb	6.198±0.026	6.042±0.044	97.5
Zn	19.42±0.26	18.57±0.35	95.6
Se	0.365±0.029	0.341±0.024	93.4
Cd	0.0224±0.0013	0.022±0.008	98.2

a) Values reported by ICP/OES (Na, Mg, Ca, K, Fe), ICP/MS (Cu, Mn, Rb, Zn, Se, Cd)

b) Average concentration±Standard deviation (n=3)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. 국외 숙련도 시험(FAPAS)

영국 환경식품농림부가 주관하는 국제 비교숙련도 평가 프로그램인 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme)에 2015년 7월과 2015년 12월에 참가하여 Tomato Paste와 Powdered Rice에 대한 분석을 진행하였다. 97개의 기관이 참여한 tomato paste의 경우 z-score는 Pb -0.2, Cd 0.2로 확인되었고 62개의 기관이 참여한 powdered rice의 z-score는 As 0.0, Cd 0.0, Pb 0.1, Hg 0.1로 확인되었다. 두 가지 시료 모두 z-score가 [Z]<2 를 만족하는 결과를 얻었고 이를 통해 본 연구를 위한 무기성분 분석방법과 결과에 대한 신뢰도를 확보하였다(Table 8, Fig. 3).

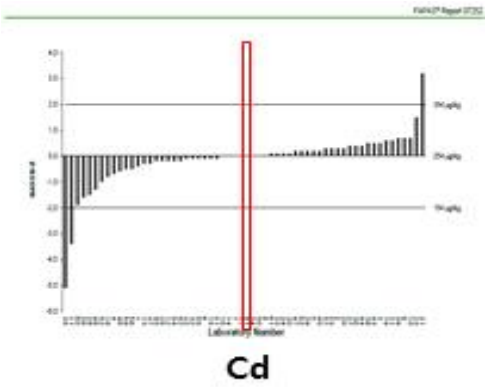
Table 8. Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) results and Z-scores

Program	Metallic contaminants in tomato paste
Analytes	Cd, Pb
Date	2015.07
Results	|Z|<2 (z-score* : Cd 0.2, Pb -0.2)
Program	Metallic contaminants in powdered rice
Analytes	As, Cd, Pb, Hg
Date	2015.12
Results	|Z|<2 (z-score : As : 0.0, Cd : 0.0, Pb : 0.1, Hg : 0.1)

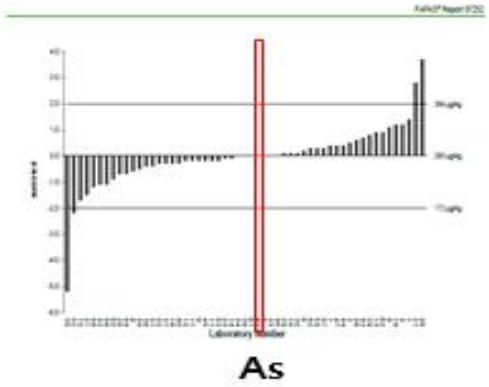
*Z-score compares an estimate of the error of a result with a target value for standard deviation

Collection @ chosun

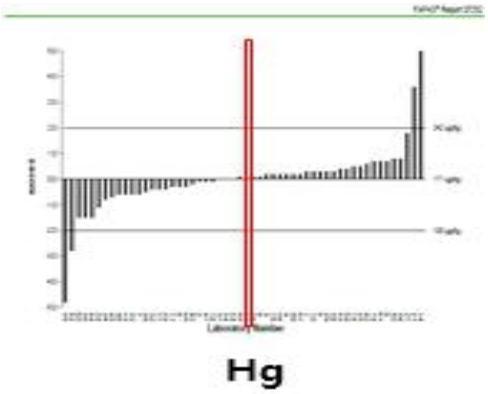
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



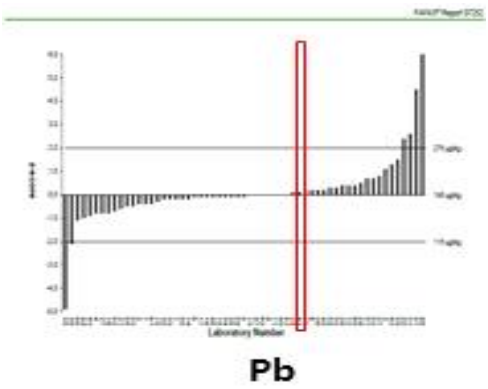
Cadmium (Z score : 0.0)



Total arsenic (Z score : 0.0)



Mucury (Z score : 0.1)



Lead (Z score : 0.1)

Fig. 3. Result of international proficiency analysis tested by FAPAS(Powdered Rice)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2절 곡류의 무기원소 분석 결과

1. ICP/OES에 의한 다량원소 분석 결과

가. 곡류 원재료의 다량원소 분석 결과

다량원소란 인간이 하루에 100 mg 이상 필요로 하는 무기질로 본 연구에서는 곡류 12종(귀리, 밀, 보리, 기장, 메밀, 수수, 옥수수, 율무, 조, 백미, 찹쌀 및 현미)의 다량원소의 함량을 확인하고자 하였다. 분석을 위해 각 곡류의 원재료를 산분해하였고 ICP/OES를 이용하여 K, P Mg, Ca 및 Na을 대상원소로 분석하였으며, 그 결과는 Table 9 및 Fig. 4와 같다.

분석 결과, 다량원소 함량은 K와 P가 2421.2±40.6(평균±표준오차) mg/kg, 2420.0±31.9 mg/kg으로 가장 높게 검출되었고, Mg 752.6±11.1 mg/kg, Ca 114.4±2.8 mg/kg, Na 17.6±0.5 mg/kg 순으로 확인되었다.

K은 대부분 식물의 영양생장기에 흡수되어 분열조직의 생장, 삼투압 작용에 관여하며, 인간의 체내에서는 세포내액의 주요 전해질로 나트륨과 삼투압을 정상적으로 유지시키며 세포액 보전 및 수분평형의 역할을 한다(Sawka, 2005). K은 옥수수에서 4821.9 mg/kg로 높은 값을 나타내었고, 메밀 3539.9 mg/kg, 수수 2887.8 mg/kg, 율무 2847.6 mg/kg, 조 2532.1 mg/kg, 보리 2516.2 mg/kg, 귀리 2182.2 mg/kg, 기장 2151.0 mg/kg, 현미 2150.6 mg/kg, 밀 2035.6 mg/kg, 찹쌀 1145.9 mg/kg, 백미 994.1 mg/kg 순서로 모두 높은 함량으로 확인되었다. Jākobsone 등(2015)에 따르면 보리와 귀리에 함유된 K의 함량은 4431.6±459.5 mg/kg, 3803.4±520.2 mg/kg으로 본 연구의 결과보다 더 높게 확인되었다. Kim 등(2004)은 현미와 백미에서 각각 2303.5 mg/kg, 1089.7 mg/kg로 확인되어 본 연구결과와 유사하였다.

식물에서 광합성과 물질대사에서 중요한 역할을 하며, DNA와 RNA, ATP와 ADP의

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

구성성분으로 존재하는 P은 체내 구성 요소 중 세포막, 세포벽, 뼈 및 치아 등을 구성하는 중요한 원소로서 세포의 에너지 대사, 체액의 산염기 균형 조절, 세포막 구성, 생체 신호 전달 등의 기능을 수행한다(Anderson et al., 2006). P의 평균 함량은 메밀 3829.0 mg/kg, 율무 3819.5 mg/kg, 기장 3259.0 mg/kg, 귀리 3160.5 mg/kg 순으로 높았으며, 도정된 곡류인 백미와 찹쌀이 1150.9 mg/kg, 1084.2 mg/kg으로 비교적 낮은 함량을 보였다. Kim 등(2004)은 현미 및 백미에 존재하는 P의 함량이 각각 2941.2 mg/kg, 1370.5 mg/kg으로 보고하였으며 본 연구에서도 이와 유사한 값으로 확인되었다.

Mg은 식물에서 엽록소 분자의 중심이 되는 무기성분이며, ATP, ADP 또는 유기산과 킬레이트(chelate)를 형성하여 많은 효소반응에 관여한다(Gang, 2009). 인간의 체내에서도 많은 효소들의 조효소 역할을 하며 세포막 안정, 신경 자극 전달, 단백질, 핵산 등의 합성에 관여한다(Mordes & Wacker, 1977, Rude & Singer, 1981). Mg은 잡곡류에 속하는 기장, 메밀, 수수, 옥수수, 메밀에서 높은 함량을 보였다. 시료별로 메밀(1416.7±29.5 mg/kg), 기장(1078.1±35.4 mg/kg), 율무(1166.1±33.2 mg/kg), 현미(1100.7±21.3 mg/kg), 조(793.4±9.8 mg/kg), 수수(758.3±16.1 mg/kg), 귀리(735.7±28.1 mg/kg), 보리(718.2±22.2 mg/kg), 옥수수(699.8±22.5 mg/kg), 밀(527.0±33.6 mg/kg), 찹쌀(413.4±22.5 mg/kg), 백미(361.1±11.1 mg/kg) 순으로 함량이 적게 나타났다. Mg의 함량은 P의 함량과 비교하여 약 1/3의 수준으로 검출되었으며, 이는 에너지 단위인 ATP가 구조적으로 안정화 될 수 있도록 Mg과 1:1로 결합하여 ATP-Mg 복합체로써 식물에 존재하기 때문에 나타난 결과로 보여진다. Sneddon 등(2017)에 따르면 백미 중 Mg의 농도는 314±41 mg/kg으로 본 연구와 유사한 수준임을 확인하였고 밀 963±51 mg/kg, 현미 421±118 mg/kg로 시료별 차이를 보였다. Jākobsone 등(2015)은 보리에서 1157.1±89.3 mg/kg, 귀리에서 1365.5±120.3 mg/kg, Kim 등(2004)은 현미 및 백미에서 각각 1064.4 mg/kg, 373.8 mg/kg으로 보고하였으며 이러한 결과는 재배환경에 따른 차이로 판단하였다.

Ca은 식물 세포의 신장과 분열 촉진에 관여하며 체내의 뼈의 구성 및 성장에 주요

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

영양소로 근육 및 혈관의 이완, 수축 조절의 대사에 관여한다(Weaver, 2006). Ca의 평균 함량은 귀리에서 359.4 mg/kg으로 가장 높았으며, 옥수수가 54.9 mg/kg으로 가장 낮게 확인되었다. Kim 등(2004)에 따르면 현미 및 백미의 Ca 함량은 126.0, 83.1 mg/kg으로 본 결과와 유사하였으며, 옥수수와 백미는 상대적으로 낮게 검출되었다. Jākobsone 등(2015)은 Ca의 함량을 보리 375.6±100.5 mg/kg, 귀리 766.8±224.7 mg/kg으로 보고하여 국내에서 유통되는 곡류에 비해 높은 것으로 확인되었다.

다량원소 중 가장 낮은 수준으로 확인된 Na은 보리에서 44.8 mg/kg으로 다른 곡류보다 높은 수준으로 확인되었고. 그 외 시료들은 평균 6.8(귀리)~20.6(조) mg/kg 범위로 나타났다.

국내 유통되는 곡류 12종의 다량원소 분석 결과 각 원소별 곡류의 평균 함량은 대부분 유사한 수준으로 나타났다. Na을 제외한 다량원소에서 상대적으로 도정된 곡류인 백미 및 찹쌀의 경우 현미에 비해 약 50% 이상 낮은 함량을 확인하였는데, 대부분의 무기질이 외피와 호분층에 존재하여 도정하는 과정에서 손실되면서 이러한 결과가 도출된 것으로 판단하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 9. Macro elements content in 12 kind of grains unit: mg/kg

	Oat	Wheat	Barley	Proso Millet	Buck wheat	Sorghum	Maize	Adlay	Foxtail millet	White rice	Glutinous rice	Brown rice
K	2182.2±66.4[a,1)3)]	2035.6±82.2[b]	2516.2±49.1[bc]	2151.0±46.8[b]	3539.9±57.7[d]	2887.8±44.6[c]	4821.9±219.0[e]	2847.6±60.9[c]	2532.1±27.7[bc]	994.1±19.2[a]	1145.9±35.1[a]	21506.0±41.4[b]
	1400.0~3437.8[2)]	884.0~3094.5	1455.7~5162.4	1538.0~2918.4	2410.8~4304.2	2165.2~4786.1	1212.6~10708.2	1212.6~4042.2	1431.8~3119.6	602.4~1546.9	760.9~2746.5	721.0~2899.4
P	3160.5±85.1[ef]	2229.8±97.1[bc]	2049.1±50.4[b]	3259.0±98.3[f]	3828.3±75.7[g]	2796.0±51.6[de]	2854.2±81.7[de]	3819.5±94.1[g]	2840.1±35.3[d]	1150.9±24.0[a]	1084.2±48.4[a]	2627.0±46.3[cd]
	2266.2~4340.8	1025.6~3993.6	1075.3~5587.8	1773.0~5020.7	1947.6~5050.2	1631.5~5404.8	882.9~6060.0	882.9~6039.9	1505.6~3506.1	741.4~1858.5	576.7~3282.1	818.0~3403.9
Mg	735.7±28.1[c]	527.0±33.6[b]	718.2±22.2[c]	1078.1±35.4[d]	1416.7±29.5[e]	758.3±16.1[c]	699.8±22.5[c]	1166.1±33.2[d]	793.4±9.8[c]	361.1±11.1[a]	413.4±22.5[ab]	1100.7±21.3[d]
	481.3~1118.3	126.5~1619.7	312.5~1917.7	656.6~1695	759.8~1943.7	476.1~1502.6	178.3~1317	178.3~1812.6	454.1~1012	166.6~702.7	162.5~1474.1	321.4~1476.9
Ca	359.4±12.0[g]	144.7±5.7[e]	240.7±5.8[f]	78.4±3.3[ab]	118.2±2.6[de]	69.6±1.8[ab]	54.9±5.2[a]	60.5±1.5[ab]	86.4±1.5[bc]	61.3±0.9[ab]	66.0±1.5[ab]	112.1±4.6[cd]
	246.0~519.0	54.1~251.5	80.08~641.4	50.64~160.3	84.62~160.6	38.6~170.3	5.4~314.0	5.4~83.0	40.6~160.7	37.2~84.1	48.9~167.2	28.4~279.9
Na	6.8±0.7[a]	8.9±0.4[ab]	44.8±2.2[e]	18.6±2.2[cd]	9.1±0.5[ab]	9.0±0.3[ab]	11.0±1.2[abc]	7.6±0.1[a]	20.6±0.6[d]	16.7±1.3[bcd]	11.6±0.4[abcd]	19.4±1.1[cd]
	1.7~19.7	4.2~19.6	1.2~172.9	2.8~82.1	4.9~20.6	3.5~29.9	6.9~89.3	6.3~9.5	10.4~37.5	6.1~83.1	1.3~25.5	5.4~60.4

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-g) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

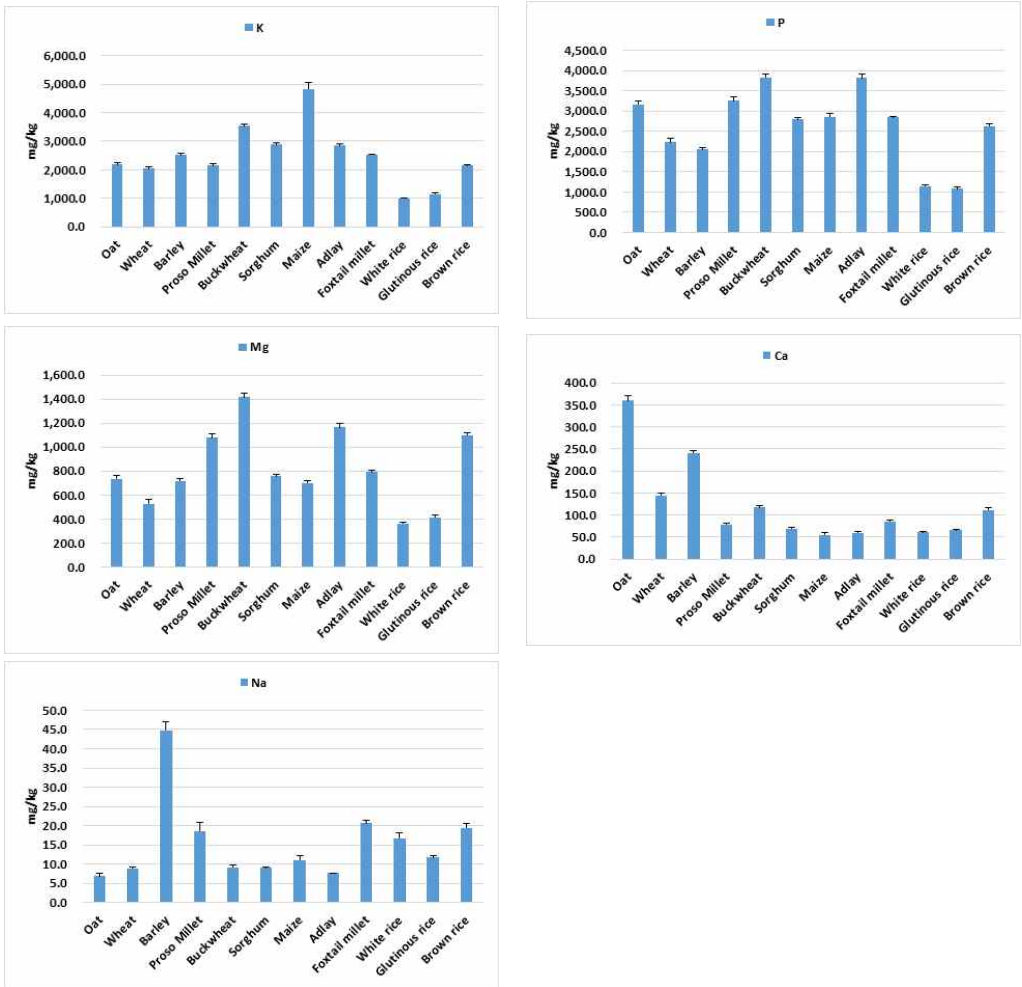


Fig. 4. Comparison of macro elements content in 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. 곡류 가공식품의 다량원소 분석 결과

곡류 원재료와 비교하여 곡류 가공식품의 다량원소의 함량을 비교하기 위해 과자류(백미과자, 현미과자, 밀과자), 시리얼류(옥수수시리얼, 현미시리얼), 국수류(쌀국수, 밀국수, 메밀국수, 파스타)로 분류하여 원재료의 분석방법과 동일한 조건으로 분석한 결과를 Table 10 및 Fig. 5에 제시하였다.

분석 결과 다량원소 평균 함량은 Na 3364.2±301.1(평균±표준오차) mg/kg, K 1585.5±72.6 mg/kg, P 1192.4±60.0 mg/kg, Mg 273.6±19.5 mg/kg 및 Ca 218.6±45.3 mg/kg 순으로 K과 Mg은 9종의 곡류 가공품에서 원재료의 결과와 동일하게 모두 유의적으로 높은 값을 확인하였다. 반면 Na은 원재료 함량에서는 낮은 수준이었으나, 가공식품에서 가장 높게 나타났다.

K은 메밀국수에서 평균 2346.1 mg/kg으로 가장 높은 함량을 보였으며 현미시리얼 1962.9 mg/kg, 밀국수 1788.5 mg/kg 순으로 나타났다. 백미 가공식품인 백미과자 및 쌀국수에서 1072.4, 1027.1 mg/kg으로 비교적 낮은 함량을 확인하였으며 이는 곡물원재료의 다량원소 결과에서도 백미의 K 농도가 낮았기 때문에 원재료에서 기인된 것으로 사료된다. Shin(2004)의 연구에서 제조방법별 마스낵의 무기물 함량 분석 결과, K의 함량이 2363.6~2550.1 mg/kg으로 검출되어 본 연구와 유사한 수준이었다.

Mg은 원재료 분석 결과 비교적 높은 함량으로 검출된 현미, 메밀, 율무와 같이 이를 원재료로써 사용한 가공식품에서도 비슷한 패턴으로 나타났다. 현미를 원료로서 사용한 현미과자와 현미시리얼 중 Mg 평균농도는 542.4, 573.1 mg/kg으로 높은 함량을 보였다. 메밀을 가공하여 만든 메밀국수는 391.9 mg/kg으로 현미가공품에 비하여 낮은 함량을 보였다.

가공식품에 주로 사용되는 원재료는 밀, 보리, 메밀, 옥수수, 백미 및 현미가 있으며, 이 중 P의 함량은 현미와 메밀에서 비교적 높은 값을 보였다. 이에 따라 현미 및 메밀을 재료로서 이용하고 있는 현미과자, 현미시리얼 및 메밀국수에서 평균 P의 함량은 2111.2, 2069.1 그리고 1447.9 mg/kg으로 타 가공식품에 비하여 높은 수준을 보였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Ca의 평균 함량은 밀과자에서 984.7 mg/kg으로 타 가공식품에 비하여 유의적으로 높은 값을 확인하였으며, 그 외에 81.6(현미과자)~177.8(옥수수시리얼) mg/kg 범위로 검출되었다.

Na의 경우 가공처리 중 첨가하는 소금의 영향으로(Lee, 2015) 가공식품 종류에 따라 큰 차이를 확인하였다. 밀국수와 메밀국수가 6958.7, 6959.9 mg/kg으로 높은 수준 함유되어 있었으며, 밀과자(3689.3 mg/kg), 옥수수시리얼(3200.1 mg/kg), 현미시리얼(2472.5 mg/kg), 쌀국수(1671.6 mg/kg), 백미과자(992.7 mg/kg), 현미과자(646.4 mg/kg), 파스타(124.9 mg/kg) 순으로 제품별 큰 차이를 보였다.

Cubadda 등(2009)은 파스타의 K, P, Mg 및 Ca의 함량이 2.06±0.02 mg/g, 1.76±0.03 mg/g, 0.40±0.01 mg/g 및 228±11 mg/kg으로 확인되었으며, 본 연구에서 분석된 다량원소의 수준과 대체적으로 비슷한 함량을 보였다. Orecchio 등(2015)은 소아지방병증을 앓고 있는 사람들을 위한 글루텐프리 제품으로써 파스타, 국수, 비스킷, 쌀국수, 옥수수시리얼 등의 다량원소의 함량을 분석하였다. 파스타의 K, Na, Ca 및 Mg 함량은 250, 1205, 5 및 102 mg/kg으로, 국수의 함량은 331, 409, 133 및 423 mg/kg으로, 비스킷의 함량은 635, 1986, 69 및 280 mg/kg으로, 쌀국수의 함량은 131, 682, 237 및 224 mg/kg으로, 옥수수 시리얼의 함량은 855, 5245, 123, 160 mg/kg의 값을 확인하였다. 본 연구결과와 차이를 보였으며 이는 가공식품 제조에 사용한 원료, 맛이나 영양무기질을 강화하기 위한 가공과정에 의한 차이로 보여진다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 10. Macro elements content in 9 kind of grain processed foods unit: mg/kg

	White rice snack	Brown rice snack	Wheat snack	Corn cereal	Brown rice cereal	Rice noodles	Wheat noodles	Pasta	Buckwheat noodles
K	1072.4±121.4[a1,3)]	1472.8±115.8[ab]	1246.3±54.6[ab]	1639.6±387.8[ab]	1962.9±56.7[ab]	1027.1±177.0[a]	1788.5±133.3[ab]	1755.3±377.9[ab]	2346.1±124.2[b]
	591.1~2299.2[2)]	908.4~2416.9	916.7~1589.6	825.2~6061.7	1645~2385.1	33.7~2438.6	1132.4~2977.6	963.4~5914.7	1549.3~3184.9
P	705.1±117.8[a]	2111.2±187.1[c]	880.2±55.5[ab]	710.4±107.1[ab]	2069.1±69.6[c]	867.8±95.0[ab]	811.9±49.0[ab]	1646.2±228.6[c]	1447.9±140.1[bc]
	356.8~2195.5	562.1~3476.7	563.8~1462.2	289.6~1784.6	1711.6~2521.4	341.8~1679.0	571.6~1327.4	1167.8~4283.1	775.5~2520.9
Mg	100.1±21.4[a]	542.4±74.4[c]	201.9±21.6[ab]	210.4±33.1[ab]	573.1±23.1[c]	134.4±26.4[a]	153.1±8.2[ab]	320.7±69.2[abc]	391.9±58.9[bc]
	25.4~342.1	116.9~1180.2	103.0~404.7	43.4~396.6	393.8~720.3	31~391.1	89.4~229.4	185.2~1105.4	156.0~833.7
Ca	98.9±42.2[a]	81.6±12.4[a]	984.7±347.0[b]	177.8±61.3[a]	82.5±10.7[a]	103.0±17.3[a]	115.4±5.0[a]	166.4±31.2[a]	150.2±8.5[a]
	18.6~690.5	20.6~201.0	121.7~4405.5	11.7~792.3	42.1~170.9	28.3~251.5	79.0~155.4	88.5~467.8	80.7~200.6
Na	992.7±298.6[a]	646.4±290.3[a]	3689.3±351.4[ab]	3200.1±423.0[a]	2472.5±1154.8[a]	1671.6±485.0[a]	6958.7±931.6[b]	124.9±26.0[a]	6959.9±1102.8[b]
	16.5~4347.4	ND[4)]~4127.0	2024.0~6939.8	115.5~5302.2	951.1~4512.4	87.3~7126.0	125.3~12429.4	38.7~304.1	369.0~18366.6

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-c) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

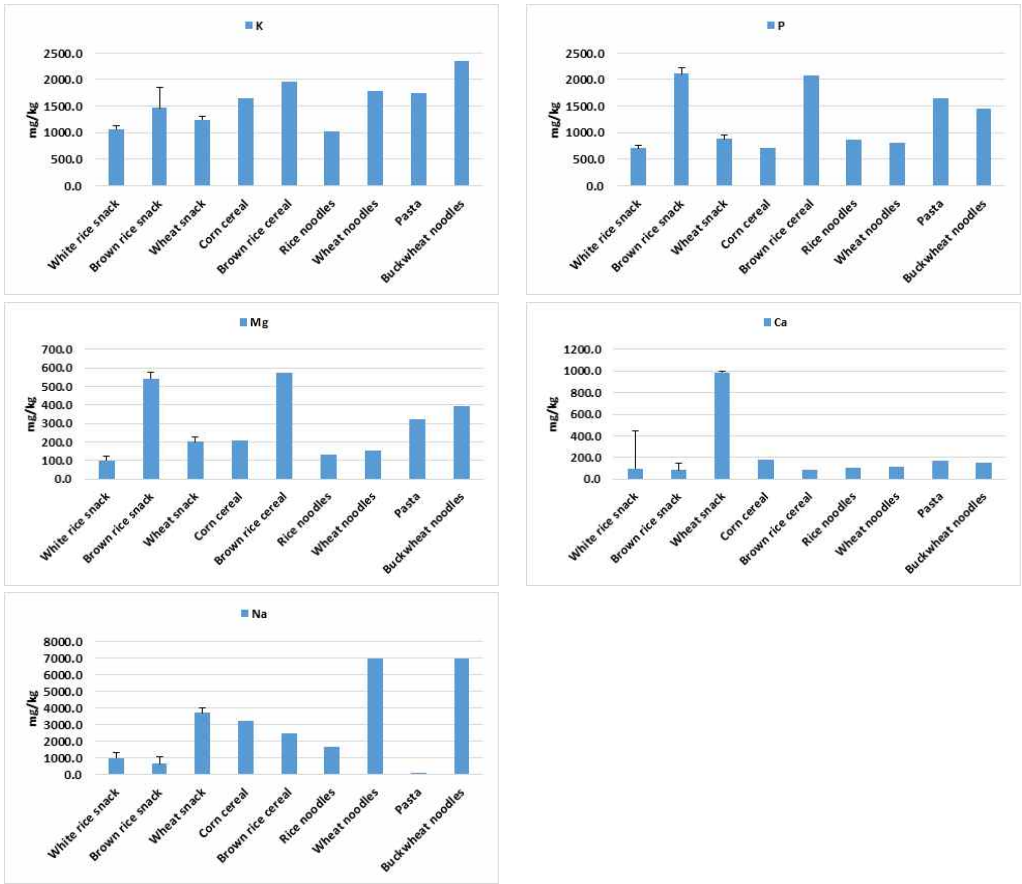


Fig. 5. Comparison of macro elements content in 9 kind of grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. ICP/MS에 의한 미량원소 분석 결과

가. 곡류 원재료의 미량원소 분석 결과

미량원소란 하루에 인간이 100 mg 이하 필요로 하는 무기질로 체내에 존재하는 전체 무기질 중에서 1% 이하로 존재하지만 인체의 생명 유지에 필수적인 영양소이다. 본 연구에서는 국내에서 판매되고 있는 곡류 중 다소비 제품을 구입하여 시료별 미량원소 함량을 확인해보고자 하였다. ICP/OES와 ICP/MS를 이용하여 곡류 12종 924건에 대한 미량원소 15종을 분석한 결과는 Table 11 및 Fig. 6, 7과 같다.

분석 결과 평균 함량이 100 μg/kg 이상 검출된 원소는 Mn(30.783±0.706 mg/kg), Zn(19.894±0.176 mg/kg), Fe(18.383±0.379 mg/kg), Rb(9.655±0.210 mg/kg), Cu(4.278±0.069 mg/kg), Ba(1.927±0.077 mg/kg), Sr(1.233±0.048 mg/kg), Ni(0.441±0.018 mg/kg) 및 Cr(0.316±0.008 mg/kg)이었고 그 중 Mn이 가장 많이 검출되었다.

Mn은 식물체 내에서 호흡과 광합성 작용에 필수적인 원소로, pH가 낮은 토양이나 논과 같은 침수지에서 많이 존재한다. 식물체로 흡수 시 NH^{4+} 및 Fe^{2+} 등과 경쟁적으로 흡수되는 것으로 알려져 있다(Kang, 2009). 사람에게는 체내 효소를 활성화시키는 기능을 가지고 있어 당질이나 단백질, 지질대사에 관여하고 뼈나 연골조직의 형성에 기여한다. 귀리에서 101.881 mg/kg으로 가장 많이 검출되었으며, 현미 56.872 mg/kg, 밀 44.924 mg/kg, 율무 40.742 mg/kg 순으로 검출되었고, 옥수수에서 6.662 mg/kg으로 가장 낮게 확인되었다. Fardet 등(2008)의 연구에 의하면 밀 31 mg/kg, 옥수수 4 mg/kg, 쌀 21 mg/kg으로 본 연구와 유사한 수준이었다.

식물체에서 Zn는 효소작용의 활성화를 도와주고 단백질과 전분의 합성에 관여한다. 시료별로 확인한 결과, 12.70(수수)~28.43(율무) mg/kg 범위로 비슷한 수준으로 확인되었다. Fardet 등(2008)은 밀 26 mg/kg, 옥수수 17 mg/kg, 쌀 16 mg/kg으로 본 연구와 유사한 수준이었다.

식물의 엽록소 생성의 촉진과 호흡작용 시 산소운반 역할을 하는 Fe는 Mn, Cu 및 Zn과 길항작용으로 흡수에 영향을 받을 수 있다(Kang, 2009). 귀리 37.687

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

mg/kg, 기장 31.959 mg/kg, 율무 30.868 mg/kg 순으로 검출되었으며, 현미 9.190 mg/kg, 찹쌀 3.614 mg/kg, 백미 2.849 mg/kg 으로 미곡에서 유의적으로 낮은 함량으로 나타났다. Fe의 함량은 pH가 낮은 토양이나 논에 많이 존재하는 것으로 알려진 Mn과의 길항작용 또는 중성인 pH에서 P과 불용성 화합물 형태로 존재함으로써 흡수에 영향을 받을 수 있다(Souma, 1985). 본 연구에서는 현미의 Mn의 함량이 상대적으로 높게 검출되었기 때문에 Mn과의 길항작용으로 인해 Fe의 함량이 낮게 검출된 것으로 판단하였다. Fardet 등(2008)은 밀 32 mg/kg, 옥수수 15 mg/kg, 쌀 32 mg/kg으로 본 쌀의 경우 본 연구와 차이가 있었으며, Kim 등(2004)의 연구에서는 현미 13.2 mg/kg, 백미 8.0 mg/kg으로 유사한 수준으로 확인되었다. Kim 등(1997)에 의하면 Fe가 통밀에서 9.81~14.5 mg/kg, 밀가루에서 3.60~5.04 mg/kg 으로 제분시 상당량의 무기질이 손실된다고 하였다.

Rb는 대부분의 식품에 함유되어 있는 필수영양소로써 소화기관에서 빠르게 흡수되며 우리 몸에서 주로 칼륨과 연관되어 있다고 알려져 있다. 시료별로 귀리가 평균 25.879±1.888 mg/kg으로 가장 많이 함유되어 있었고, 옥수수가 4.378±0.365 mg/kg으로 가장 낮은 함량이었다. Cu는 메밀이 8.520±0.122 mg/kg으로 가장 많이 검출되었고 기장, 귀리가 각각 7.014±0.320, 6.707±0.198 mg/kg으로 그 뒤를 이었다. Fardet 등(2008)은 밀 3.7, 옥수수 2.4, 쌀 2.9 mg/kg이라고 하였으며, 기존 연구에서 밀의 Cu 함량은 3.5~9.0 mg/kg(Al-Gahri and Almussali 2008; Hussain et al., 2010; Suchowilska et al., 2012)의 범위로 본 연구와 비슷한 수준으로 검출되었다. 기장의 경우 7.8 mg/kg으로 유사한 수준이었다(PIŁAT et al., (2016).

Ni는 메밀, 귀리, 기장에서 각각 1.724, 1.481, 1.467 mg/kg으로 타 시료에 비해 유의적으로 높은 함량을 확인하였고 Sr와 Ba은 귀리 5.177, 5.683 mg/kg, 밀 2.177, 6.877 mg/kg, 보리 3.423, 3.906 mg/kg으로 높은 수준을 확인하였다. 미량원소 중 높은 함량으로 확인된 곡류들은 대부분 분류상 맥류에 속하는 귀리, 보리, 밀로 확인되었다. 곡류는 Zn, Fe, Cu, Mn, Mo 및 B의 우수한 공급원이며, 많은 양의 P, K, Ca, Mg 및 N을 제공한다고 알려져 있으며(Demirbas, 2005), Dewettinck 등(2008)에 따르면, 밀, 호밀, 보리 및 귀리는 Fe, Zn 및 Cu의 중간 공급원으로 분류된다고 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

미량원소의 평균 함량이 100 μg/kg 이하 검출된 원소는 Ga(0.070±0.003 mg/kg), Co(0.034±0.002 mg/kg), Se(0.017±0.0003 mg/kg), Cs(0.017±0.001 mg/kg), Li(0.005±0.0004 mg/kg), V(0.005±0.0003 mg/kg)이었다. Se, Co 및 V은 필수 영양소로 간주되는 반면(WHO, 1996) 다른 영양소는 현저한 영양학적 중요성으로 알려지지 않았으며 필수 영양소로 분류 할 수 있는 충분한 증거가 없다(Khan, 2014).

분석된 100 μg/kg 이하 미량원소 중 비교적 높은 함량을 보인 원소는 Ga은 밀에서 0.233±0.016 mg/kg로 가장 높은 값이었고 그 다음으로는 귀리(0.196±0.011 mg/kg), 보리(0.144±0.005 mg/kg) 순으로 검출되어 주로 맥류에서 높게 나타났으며, 백미(0.013±0.001 mg/kg), 옥수수(0.007±0.001 mg/kg)에서 낮게 검출되어 시료별 차이를 보였다. Co는 메밀에서 0.236±0.009 mg/kg으로 가장 높은 값을 확인하였다. Se은 귀리 0.027 mg/kg, 메밀과 율무에서 각각 0.024 mg/kg로 높은 결과를 확인하였다. 체내에 미량으로도 강한 항산화 작용을 나타내는 원소인 Se은 T세포 면역반응, 염증조절, 갑상선 호르몬 조절 등의 역할을 해 영양학적 가치가 높다고 알려져 있다(Rayman 2000; Institute of Medicine, 2001). 귀리는 Se 뿐만 아니라 다른 미량원소에서도 그 함량의 수준이 높게 확인되었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 11. Minor and trace elements content in 12 kind of grains unit : mg/kg

	Oat	Wheat	Barley	Proso Millet	Buck wheat	Sorghum	Maize	Adlay	Foxtail millet	White rice	Glutinous rice	Brown rice
Cr	0.524±0.008[g1,3)]	0.300±0.014[a]	0.317±0.015[a]	0.313±0.007[a]	0.353±0.007[ab]	0.249±0.004[a]	0.409±0.062[ab]	0.334±0.004[a]	0.237±0.008[a]	0.303±0.004[a]	0.296±0.004[a]	0.319±0.006[a]
	0.291~0.821[2)]	0.012~1.114	0.145~1.250	0.142~0.569	0.211~0.467	0.143~0.441	0.044~5.663	0.133~0.619	0.115~0.662	0.130~0.508	0.173~0.606	0.077~0.560
Mn	101.881±3.051[g]	44.924±2.326[e]	23.442±0.418[bcd]	16.237±0.651[b]	25.905±0.576[cd]	25.232±0.479[cd]	6.662±0.350[a]	40.742±1.289[e]	19.697±0.414[bc]	27.147±0.565[d]	22.536±0.722[bcd]	56.872±1.682[f]
	58.643~144.838	0.532~80.668	15.898~42.078	6.791~26.372	12.698~33.666	14.444~39.774	2.132~18.879	29.267~79.305	5.987~30.387	15.546~41.400	13.895~51.576	0.702~128.357
Fe	37.687±0.826[h]	22.366±0.750[de]	25.021±0.906[ef]	31.959±0.932[g]	23.837±1.170[ef]	18.513±0.384[cd]	15.722±0.654[c]	30.868±0.630[g]	27.914±0.518[fg]	2.849±0.139[a]	3.614±0.208[a]	9.190±0.242[b]
	26.887~50.534	9.329~39.274	8.845~76.240	20.095~45.977	17.309~48.678	13.089~35.059	4.636~49.407	4.636~46.282	17.225~50.568	1.306~11.197	1.739~13.924	2.477~21.066
Ni	1.481±0.077[d]	0.152±0.014[ab]	0.099±0.024[a]	1.467±0.089[d]	1.724±0.077[e]	0.181±0.008[ab]	0.137±0.023[ab]	0.340±0.018[b]	0.921±0.036[c]	0.171±0.010[ab]	0.190±0.010[ab]	0.235±0.018[ab]
	0.865~2.871	ND[4)]~0.677	ND~2.259	0.642~3.973	0.828~2.683	0.060~0.489	0.011~1.562	0.161~0.746	0.349~1.865	0.054~0.551	0.042~0.633	0.026~1.546
Cu	6.707±0.198[g]	4.505±0.240[de]	5.239±0.107[ef]	7.014±0.320[g]	8.520±0.122[h]	2.596±0.058[b]	1.204±0.086[a]	3.934±0.190[cd]	5.650±0.117[f]	3.626±0.105[cd]	3.077±0.076[bc]	4.001±0.139[cd]
	4.818~9.591	0.036~9.601	2.771~9.796	3.194~13.962	5.227~9.871	1.914~6.152	0.278~6.620	2.316~8.144	3.108~8.578	1.928~6.134	1.523~5.888	0.113~7.990
Zn	21.507±0.507[cde]	19.511±0.682[bcde]	19.068±0.346[bcd]	21.940±0.632[cde]	22.639±0.496[ef]	12.702±0.214[a]	19.798±0.882[bcde]	28.435±0.679[g]	25.225±0.257[f]	17.744±0.310[b]	19.959±0.254[bcde]	18.449±0.275[bc]
	16.071~31.237	11.202~35.879	12.401~33.818	16.412~32.820	13.520~30.763	8.696~18.453	6.543~48.291	6.543~46.008	ND~33.664	9.353~27.653	15.307~27.409	6.216~23.977
Rb	25.879±1.888[d]	8.304±0.348[b]	8.314±0.216[b]	4.488±0.222[a]	14.401±0.612[c]	8.981±0.374[b]	4.378±0.365[a]	10.002±0.472[b]	8.997±0.255[b]	6.909±0.309[ab]	8.025±0.341[b]	16.525±0.857[c]
	12.980~51.475	0.055~16.509	3.998~19.212	2.036~8.410	9.075~29.484	3.804~23.242	0.495~16.142	5.473~19.259	3.438~18.887	1.208~17.688	1.379~20.911	0.277~41.319

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-h) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 11. Continued

unit : mg/kg

	Oat	Wheat	Barley	Proso Millet	Buck wheat	Sorghum	Maize	Adlay	Foxtail millet	White rice	Glutinous rice	Brown rice
Sr	5.177±0.145[1,3)]	2.177±0.100[d]	3.423±0.079[e]	0.795±0.041[bc]	0.720±0.041[abc]	0.449±0.019[ab]	0.215±0.027[a]	0.544±0.018[ab]	1.188±0.043[c]	0.245±0.009[a]	0.199±0.009[a]	1.121±0.162[c]
	2.334~6.799[2)]	0.052~5.514	0.705~6.795	0.348~1.392	0.293~1.876	0.164~1.103	0.018~0.710	0.305~0.845	0.469~2.495	0.101~0.605	0.080~0.582	0.023~11.814
Ba	5.683±0.315[e]	6.877±0.464[f]	3.906±0.148[d]	0.859±0.051[ab]	0.523±0.034[a]	0.834±0.036[ab]	0.176±0.023[a]	1.642±0.059[b]	2.855±0.082[c]	0.297±0.019[a]	0.317±0.029[a]	1.161±0.073[ab]
	3.360~10.641	0.055~16.739	0.342~9.238	0.323~2.039	0.188~1.228	0.291~2.263	0.010~1.175	0.817~2.419	0.160~4.614	0.051~1.445	0.112~2.718	0.038~3.416
Li	0.009±0.002[a]	0.006±0.001[a]	0.007±0.0004[a]	0.004±0.0005[a]	0.009±0.002[a]	0.005±0.001[a]	0.0008±0.0002[a]	0.002±0.0003[a]	0.008±0.003[a]	0.002±0.0004[a]	0.0005±0.0001[a]	0.010±0.002[a]
	0.002~0.083	0.000~0.028	0.001~0.024	0.001~0.021	0.001~0.054	0.0003~0.049	ND[4)]~0.008	ND~0.008	0.0004~0.300	ND~0.017	ND~0.011	0.0001~0.099
V	0.003±0.0002[ab]	0.006±0.0004[ab]	0.008±0.001[ab]	0.009±0.001[b]	0.020±0.004[c]	0.005±0.001[ab]	0.002±0.0003[ab]	0.002±0.0001[ab]	0.007±0.001[ab]	0.001±0.0002[a]	0.003±0.0002[ab]	0.005±0.0003[ab]
	0.002~0.007	ND~0.018	0.003~0.146	0.004~0.023	0.003~0.098	0.0008~0.063	0.0003~0.023	0.0009~0.005	0.001~0.059	ND~0.017	ND~0.025	0.0007~0.018
Co	0.032±0.002[c]	0.019±0.001[abc]	0.020±0.002[abc]	0.088±0.003[e]	0.236±0.009[f]	0.012±0.001[a]	0.009±0.001[a]	0.029±0.002[bc]	0.059±0.003[d]	0.011±0.001[a]	0.0085±0.0003[a]	0.016±0.001[ab]
	0.009~0.067	0.0003~0.050	0.008~0.120	0.054~0.145	0.121~0.377	0.004~0.025	0.001~0.040	0.016~0.079	0.014~0.143	0.004~0.069	0.003~0.017	0.001~0.044
Ga	0.196±0.011[f]	0.233±0.016[g]	0.144±0.005[e]	0.042±0.002[bc]	0.026±0.002[abc]	0.035±0.002[abc]	0.007±0.001[a]	0.055±0.001[cd]	0.089±0.002[d]	0.013±0.001[ab]	0.015±0.002[ab]	0.055±0.003[cd]
	0.110~0.355	0.003~0.562	0.016~0.326	0.021~0.070	0.010~0.078	0.012~0.070	0.0004~0.034	0.034~0.081	0.011~0.14	ND~0.082	0.004~0.138	0.001~0.154
Se	0.027±0.006[f]	0.021±0.001[def]	0.011±0.0003[ab]	0.021±0.001[def]	0.024±0.001[ef]	0.012±0.001[abc]	0.008±0.001[a]	0.024±0.001[ef]	0.018±0.0004[bcde]	0.022±0.001[def]	0.017±0.0003[bcd]	0.018±0.001[cde]
	0.015~0.235	0.0003~0.055	0.006~0.029	0.015~0.030	0.017~0.056	0.004~0.034	0.002~0.024	0.015~0.036	0.008~0.036	0.011~0.038	0.008~0.026	0.002~0.040
Cs	0.069±0.008[d]	0.016±0.002[ab]	0.011±0.0004[ab]	0.014±0.003[ab]	0.024±0.003[b]	0.051±0.005[c]	0.005±0.001[a]	0.009±0.001[ab]	0.018±0.002[ab]	0.004±0.0005[a]	0.0006±0.0003[a]	0.010±0.001[ab]
	0.007~0.156	0.0001~0.060	0.004~0.025	0.003~0.068	0.009~0.083	0.007~0.25	ND~0.033	0.002~0.023	0.003~0.10	ND~0.035	0.0005~0.015	0.0002~0.038

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-h) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 6. Comparison of minor elements content in 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

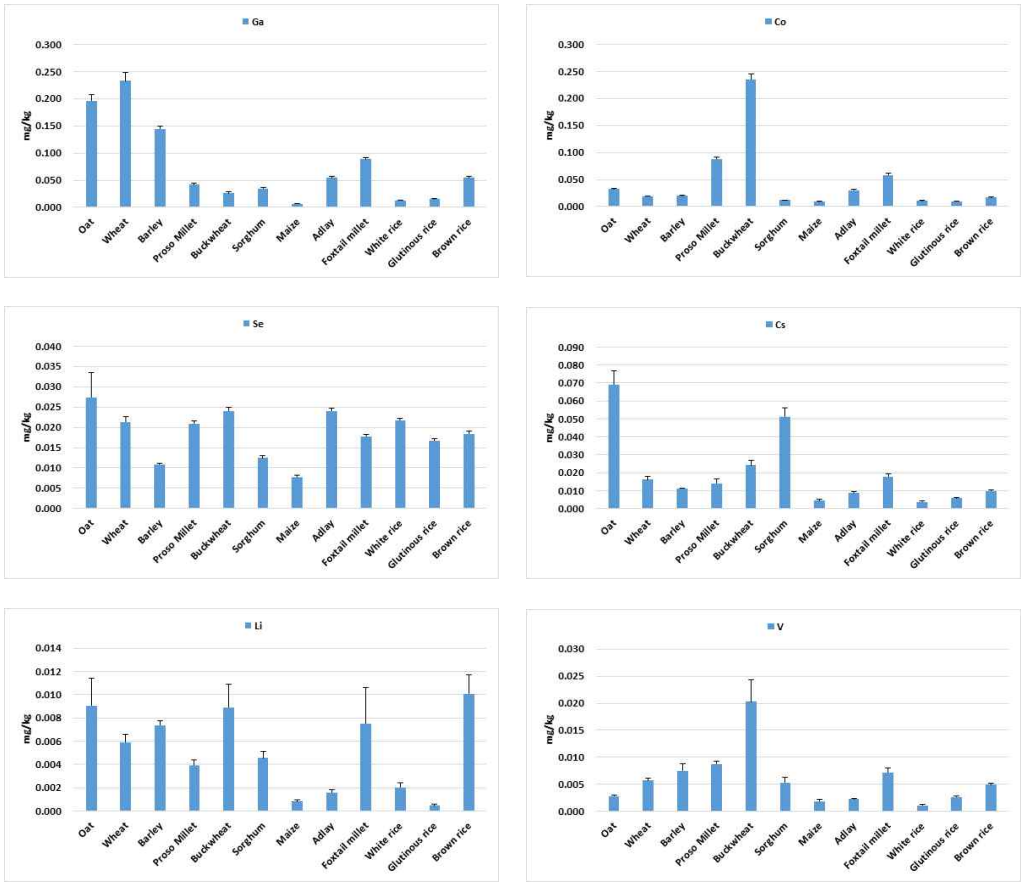


Fig. 7. Comparison of trace elements content in 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. 곡류 가공식품의 미량원소 분석 결과

원재료와 가공제품간의 미량원소 함량 차이를 확인하고자 과자류(백미과자, 현미과자, 밀과자, 옥수수시리얼, 현미시리얼), 국수류(쌀국수, 밀국수, 메밀국수, 파스타)의 미량원소 15종(Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Li, V, Co, Ga, Se 및 Cs)을 ICP/OES와 ICP/MS로 분석하였으며 결과는 Table 12 및 Fig. 8, 9와 같다.

곡류 가공식품에서 평균 함량이 100 μg/kg 이상 검출된 원소는 Fe(15.239±2.289 mg/kg), Zn(13.209±1.959 mg/kg), Mn(10.284±0.851 mg/kg), Rb(4.260±0.326 mg/kg), Sr(1.794±0.197 mg/kg), Cu(1.576±0.097 mg/kg), Ba(1.253±0.082 mg/kg), Cr(0.369±0.039 mg/kg) 및 Ni(0.243±0.041 mg/kg)으로 Fe가 가장 많은 함량으로 검출되었다.

Fe는 옥수수시리얼이 68.338±17.089 mg/kg으로 곡류 가공식품 중 가장 높은 함량을 보였으며 다음으로 현미시리얼이 32.375±6.096 mg/kg으로 검출되어 대체적으로 시리얼류에서 많은 함량으로 확인되었다. 다른 가공식품에서는 평균 6.073(백미과자)~18.954(밀과자) mg/kg으로 비슷한 수준이었다.

두 번째로 높은 함량으로 검출된 Zn 또한 옥수수시리얼과 현미시리얼에서 각각 56.721, 26.704 mg/kg으로 다른 시료(4.555~14.165 mg/kg)에 비해 유의적으로 높은 함량으로 확인되었다. 이는 사람들의 건강에 대한 관심으로 Fe, Zn 및 Ca 등의 특정 무기질을 강화하여 출시되는 영양강화식품으로써(Jeong et al., 2016) 시리얼류가 판매되고 있는 이유로 판단된다.

Mn의 경우 현미시리얼과 현미과자에서 각각 36.666, 22.800 mg/kg으로 검출되어 다른 시료에 비해 유의적으로 높은 함량을 보였고, 원재료 현미에서도 높은 함량으로 검출되어 원재료에서 기인된 것으로 판단하였다. 이 외의 시료에서는 3.865(옥수수시리얼)~8.377(백미과자) mg/kg으로 비슷한 수준으로 확인되었다.

그 밖에도 Rb의 평균 함량은 1.890(쌀국수)~7.947(현미시리얼) mg/kg, Sr 0.605(백미과자)~3.412(밀과자) mg/kg, Cu 1.271(백미과자)~3.645(현미시리얼) mg/kg, Ba 0.327(백미과자)~2.685(파스타) mg/kg으로 확인되었다.

미량원소의 평균 함량이 100 μg/kg 이하 검출된 원소는 Ga(0.053±0.003 mg/kg),

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Se(0.044±0.005 mg/kg), Li(0.031±0.009 mg/kg), V(0.020±0.002 mg/kg), Co(0.011±0.001 mg/kg), Cs(0.005±0.001 mg/kg)으로 확인되었다.

Shin 등(2004)의 연구에서 마스낵의 미량원소 함량은 Fe 1.18~1.39 mg/kg, Zn 0.12~0.28 mg/kg, Mn 0.19~0.29 mg/kg으로 본 연구에서 다소 높은 수준이었다. Nardi 등(2009)은 밀과자 및 파스타의 미량원소를 분석하였으며, Se, Cu, Zn, Co, Mn, Sr, Cr, Ni의 함량이 과자의 경우 0.020, 2.5, 7.4, 5.6, 4.5, 0.060, 0.15, 0.023 ug/g으로, 파스타의 경우 0.020, 0.83, 2.1, 1.8, 1.8, 0.35, 0.53, 0.032 ug/g으로 확인되었다. 본 실험의 연구결과와 비교하여 밀과자에서 Cr, Ni, Sr, Se의 함량은 비교적 높게 검출되었으며, Mn, Cu, Co는 낮게 확인되었다. 또한 파스타에서는 Ni, Cu, Sr, Se는 높게, Cr, Mn, Zn, Co는 낮게 검출되었다. Orecchio 등(2014)은 이탈리아 파스타의 미량원소분석 결과, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,. Se, Ba 및 Fe의 함량은 0.0001, 0.0091, 0.47, 0.0003, 0.016, 0.3, 1.2, 0.010, 0.04 및 1.1 mg/kg으로 국내에 유통되고 있는 파스타에 비하여 낮은 함량을 보였으며, 국수의 미량원소도 0.0008, 0.0268, 1.6, 0.0026, 0.049, 0.6, 4.4, 0.03, 0.38 및 4.6 mg/kg으로 국내 판매되고 있는 가공식품의 수준에 비해 낮은 수준이었다. Choi 등(2009)의 연구에 의하면 Se의 함량은 메밀국수에서 0.100 ug/kg으로 본 연구의 값인 0.039 mg/kg보다 비교적 높게 검출되었다. 가공식품의 경우 제품별로 원재료의 함량이나 제조과정 및 소비자의 요구에 따라 특정 영양무기질을 강화함으로써 제품 간 차이를 보였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 12. Minor and trace elements content in 9 kind of grain processed foods unit : mg/kg

	White rice snack	Brown rice snack	Wheat snack	Corn cereal	Brown rice cereal	Rice noodles	Wheat noodles	Pasta	Buckwheat noodles
Cr	0.338±0.056[ab13)]	0.172±0.024[a]	1.594±0.115[c]	0.585±0.075[b]	0.372±0.020[ab]	0.175±0.030[a]	0.168±0.038[a]	0.099±0.006[a]	0.125±0.027[a]
	0.087~0.709[2)]	0.018~0.429	1.027~2.384	0.234~1.284	0.238~0.471	0.015~0.352	0.040~0.683	0.076~0.140	0.036~0.392
Mn	8.377±1.224[a]	22.800±3.118[b]	8.290±0.629[a]	3.865±0.968[a]	36.666±1.927[c]	7.545±1.339[a]	6.621±0.893[a]	5.955±0.287[a]	7.232±1.741[a]
	2.725~18.288	0.133~39.700	5.350~11.808	0.933~12.233	21.765~42.040	1.656~19.137	2.588~13.797	4.950~7.819	2.075~31.548
Fe	6.073±0.952[a]	7.493±0.676[a]	18.954±5.146[a]	68.338±17.089[b]	32.375±6.096[a]	6.402±0.884[a]	8.859±0.952[a]	12.804±1.927[a]	15.091±1.166[a]
	1.253~13.511	2.518~11.292	3.335~63.916	4.475~185.921	6.918~63.140	3.125~16.447	5.122~22.669	8.911~35.098	8.130~26.626
Ni	0.647±0.243[a]	0.215±0.096[a]	0.229±0.044[a]	0.560±0.216[a]	0.370±0.037[a]	0.112±0.032[a]	0.196±0.147[a]	0.336±0.176[a]	0.122±0.042[a]
	0.054~3.644	0.020~1.479	0.083~0.735	0.097~3.099	0.233~0.676	0.006~0.426	ND~2.519	0.013~1.995	ND~0.709
Cu	1.271±0.147[a]	1.694±0.182[a]	1.722±0.129[a]	1.813±0.188[a]	3.645±0.300[b]	2.197±0.532[ab]	1.386±0.288[a]	1.688±0.040[a]	1.303±0.239[a]
	0.749~2.783	ND[4)]~2.414	1.212~3.099	0.925~3.125	1.841~5.102	0.337~6.561	0.464~5.038	1.484~1.931	0.377~3.424
Zn	8.206±737[a]	14.165±1.103[a]	8.075±1.969[a]	56.721±16.000[b]	26.704±4.640[a]	8.637±0.524[a]	4.555±0.439[a]	10.372±1.286[a]	8.010±0.813[a]
	4.543~12.755	5.615~19.798	3.234~27.892	1.574~172.819	8.178~60.614	5.793~13.144	2.378~9.041	7.060~25.108	4.131~13.676
Rb	4.289±0.949[abc]	7.242±1.149[bc]	2.061±0.322[a]	2.545±0.504[a]	7.947±0.911[c]	1.890±0.282[a]	3.840±0.894[abc]	2.672±0.735[ab]	4.972±0.777[abc]
	0.430~12.508	0.045~18.010	0.709~5.188	0.550~5.767	3.858~14.124	0.084~4.155	0.839~15.371	1.199~9.526	1.399~13.760

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-d) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 12. Continued

unit : mg/kg

	White rice snack	Brown rice snack	Wheat snack	Corn cereal	Brown rice cereal	Rice noodles	Wheat noodles	Pasta	Buckwheat noodles
Sr	0.605±0.089$^{a13)}$	0.477±0.068^{a}	3.412±0.727^{b}	2.479±0.676^{ab}	1.119±0.256^{a}	1.150±0.269^{ab}	1.746±0.151^{ab}	0.955±0.116^{a}	1.746±0.324^{ab}
	0.137~1.049$^{2)}$	0.049~1.039	0.789~10.699	0.119~6.839	0.498~3.489	0.210~3.394	0.594~3.331	0.643~2.019	0.426~5.322
Ba	0.327±0.046^{a}	0.759±0.149^{abc}	1.990±0.147^{cd}	0.644±0.143^{ab}	0.823±0.125^{abc}	1.502±0.388^{abcd}	1.636±0.206^{bcd}	2.685±0.100^{d}	1.645±0.175^{bcd}
	0.080~0.596	0.191~2.201	0.854~2.928	0.198~1.74	0.396~1.979	0.223~4.702	0.854~4.447	1.960~3.278	0.289~2.772
Li	0.016±0.001^{a}	0.010±0.001^{a}	0.026±0.004^{a}	0.155±0.100^{a}	0.014±0.002^{a}	0.026±0.005^{a}	0.025±0.007^{a}	0.052±0.005^{a}	0.023±0.006^{a}
	0.007~0.023	0.004~0.024	0.009~0.055	0.010~1.379	0.005~0.026	0.003~0.084	0.003~0.128	0.016~0.087	0.003~0.113
V	0.011±0.002^{a}	0.007±0.002^{a}	0.054±0.004^{c}	0.045±0.005^{c}	0.039±0.005^{bc}	0.012±0.003^{a}	0.016±0.003^{a}	0.003±0.0005^{a}	0.019±0.006^{ab}
	0.003~0.028	0.002~0.025	0.030~0.081	0.010~0.086	0.009~0.070	0.003~0.031	0.003~0.042	0.001~0.007	0.003~0.066
Co	0.007±0.001^{abc}	0.011±0.003^{abc}	0.012±0.002^{abc}	0.019±0.004^{bc}	0.022±0.003^{c}	0.006±0.001^{ab}	0.009±0.001^{abc}	0.003±0.0004^{a}	0.016±0.003^{abc}
	0.003~0.014	0.0004~0.035	0.004~0.039	0.003~0.054	0.009~0.048	0.002~0.018	0.004~0.015	0.001~0.005	0.003~0.052
Ga	0.020±0.003^{a}	0.033±0.005^{ab}	0.083±0.006^{b}	0.042±0.007^{ab}	0.042±0.005^{ab}	0.065±0.013^{ab}	0.082±0.010^{b}	0.078±0.003^{b}	0.059±0.010^{ab}
	0.006~0.040	0.012~0.076	0.038~0.122	0.012~0.110	0.020~0.074	0.009~0.162	0.031~0.157	0.059~0.095	0.023~0.164
Se	0.011±0.001^{a}	0.010±0.001^{a}	0.111±0.020^{bc}	0.048±0.010^{ab}	0.026±0.003^{a}	0.054±0.019^{ab}	0.040±0.005^{ab}	0.145±0.022^{c}	0.040±0.007^{ab}
	0.006~0.018	ND$^{4)}$~0.022	0.021~0.290	0.010~0.158	0.011~0.043	0.007~0.235	0.012~0.086	0.013~0.220	0.007~0.096
Cs	0.003±0.001^{a}	0.003±0.001^{a}	0.004±0.001^{a}	0.008±0.001^{a}	0.005±0.0005^{a}	0.003±0.0005^{a}	0.007±0.003^{a}	0.007±0.003^{a}	0.010±0.002^{a}
	0.001~0.008	ND~0.007	0.001~0.012	0.002~0.019	0.001~0.008	ND~0.008	0.001~0.035	0.001~0.038	0.003~0.032

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-d) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 8. Comparison of minor elements content in 9 kind of grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

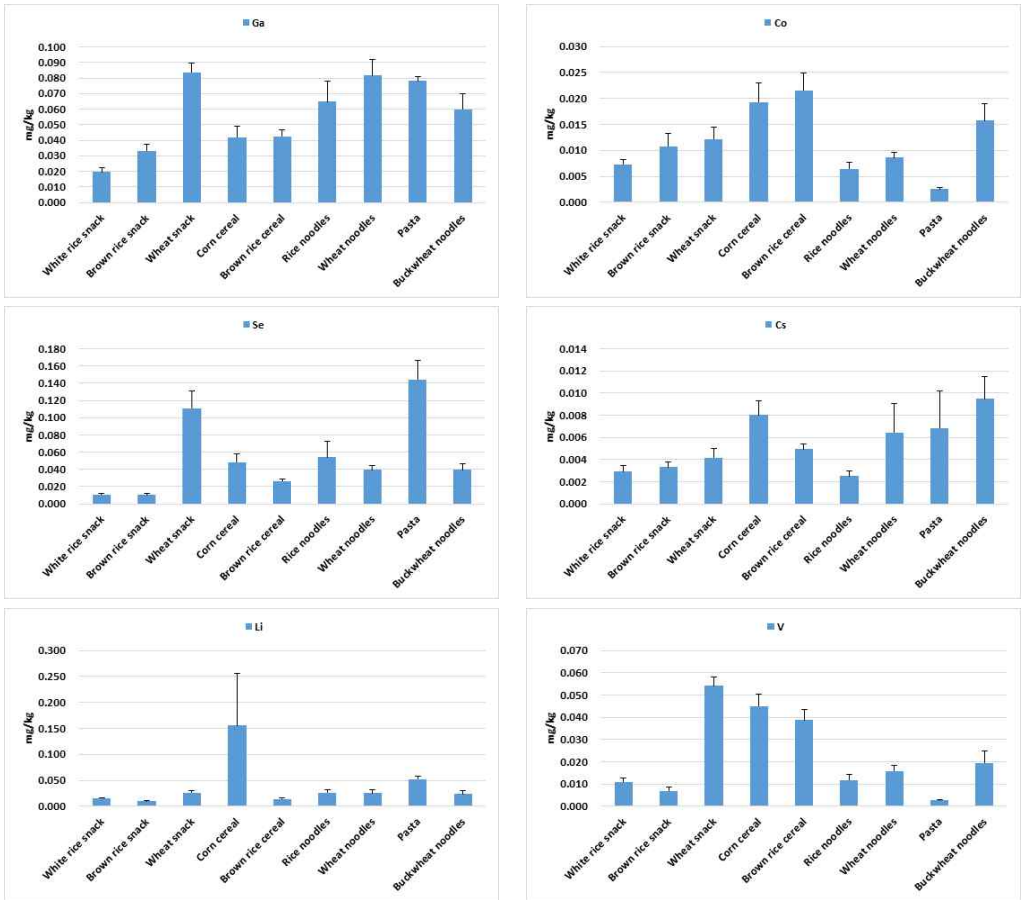


Fig. 9. Comparison of trace elements content in 9 kind of grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. ICP/MS 및 DMA에 의한 중금속 분석 결과

가. 곡류 원재료의 중금속 분석 결과

ICP/MS와 DMA를 이용하여 곡류 12종 924건에 대한 중금속 4종을 분석한 결과는 Table 13과 같다. 식품공전 중 곡류의 중금속 기준은 Pb 0.2 ppm, Cd 0.1 ppm 이하로 되어있고 밀과 쌀에 한해서 Cd 농도를 0.2 ppm 이하로 설정되어있다(MFDS, 2018). 시중 판매되고 있는 곡류의 분석 결과 Pb ND~0.119 mg/kg, Cd ND~0.062 mg/kg의 범위로 기준치를 초과하는 시료는 없었다(Table 13 및 Fig. 10).

Pb의 주요 노출 원인은 식품에 있으며 보통 식수, 토양, 대기 등에 의해 노출되며 식품 중 곡류가 납의 최대 노출원이라고 알려져 있다. Pb는 밀에서 0.019±0.006 mg/kg로 유의적으로 높은 수준이었으며, 그 다음으로 백미 0.016±0.002 mg/kg, 조 0.016±0.001 mg/kg, 수수 0.016±0.001 mg/kg 순으로 나타났다. 가장 함량이 낮은 시료는 옥수수로 평균 0.006±0.001 mg/kg이었다. 기존에 보고된 쌀의 평균 납 수준(0.021~0.034 mg/kg)과 비교하여 비슷한 수준으로 검출되었다(Kim et al., 2009; Lee et al., 2002; Lee et al., 2005).

Cd의 평균 함량은 0.016±0.0003 mg/kg으로 Pb와 비슷한 농도로 확인되었으며, 기장이 0.032±0.002 mg/kg으로 가장 높게 검출되었고 밀과 메밀에서 평균 0.029, 0.026 mg/kg, 보리 0.021 mg/kg, 귀리 0.018 mg/kg, 조 0.017 mg/kg, 찹쌀 0.016 mg/kg, 백미 0.015 mg/kg 순으로 검출되었다. Shimbo 등.(2001)의 연구에 의하면 백미의 Pb, Cd의 함량은 19.3, 49.7 μg/kg, 밀의 함량은 2.7, 2.2 μg/kg으로 본 연구와 다소 차이가 있었다. PIŁAT 등(2016)의 연구에서 기장의 Cd 농도가 0.041 mg/kg으로 본 연구와 비슷한 수준이었다. 특히 듀럼밀 (*Triticum turgidum* L. subsp. durum)은 다른 곡물보다 더 많은 Cd를 축적한다고 알려져 있으며(Perrier et al., 2016), 이러한 Cd축적은 인체 건강에 위험을 초래하기 때문에, Codex Alimentarius Commission (CODEX, 2009)은 곡물 Cd의 최대 수준을 0.2 mg/kg으로 설정한 바 있다. Salama & Radwan (2005)에 의하면 Cd이 쌀 0.091 mg/kg, 보

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

리 0.136 mg/kg, 밀 0.131 mg/kg으로 보고되어 본 연구결과와 비교하여 더 높은 수준으로 검출되었다.

As의 경우 식품공전에서 쌀에 대해서만 무기비소 0.2 mg/kg 이하로 기준이 설정되어 있다. 곡류의 As 함량은 평균 0.052±0.001 mg/kg으로 가장 많은 함량으로 검출된 시료는 현미가 0.101±0.003 mg/kg이었고, 백미 0.091±0.003 mg/kg, 찹쌀 0.089±0.003 mg/kg 순으로 미곡에서 높은 함량으로 확인되었다. 이러한 값은 미국 0.265 mg/kg(Zavala et al., 2008), 일본 0.149 mg/kg(Narukawa, Hioki 및 Chiba 2012) 및 스페인 0.149 mg/kg(Sanz, Muñoz-Olivas 및 Cámara 2005)의 문헌 결과와 비교하여 낮지만 인도 basmati 쌀 0.056 mg/kg(Sanz, Muñoz-Olivas 및 Cámara 2005)보다 높게 나타났다. 다른 시료의 경우 평균 0.004(옥수수)~0.021(귀리) mg/kg의 함량을 보여 쌀에서 비소가 유의적으로 많이 검출된 것을 알 수 있는데, 밭농사로 재배되는 다른 시료들과는 달리 쌀은 논에서 관개농업으로 재배되기 때문에 비소함량이 높다고 알려져 있다(Lee et al., 2005; Paik et al., 2010). Huq 등(2006)은 곡물의 재배과정에서 토양보다 관개수의 As농도와 작물이 상관관계(0.78)가 있다고 보고한 바 있으며, Lee 등(2005)은 폐금속광산 지역에서 5가지 노출경로별로 비소위해도 평가를 진행한 결과, 지하수를 식수로 섭취하는 경우와 쌀 섭취를 통한 비소의 독성위해도가 가장 큰 것으로 보고하였다.

Hg은 옥수수에서 0.004±0.0005 mg/kg으로 가장 높은 값으로 확인되었고, 가장 낮은 평균값을 보인 보리와 조를 제외한 나머지 곡류시료에서는 비슷한 수준으로 확인되었다. Kim 등(2000)의 연구에서 검출된 곡류 0.007 mg/kg, 두류 0.005 mg/kg, 서류 0.004 mg/kg와 마찬가지로 자연함유량 수준으로 판단하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 13. Heavy metals content in 12 kind of grains unit : mg/kg

	Oat	Wheat	Barley	Proso Millet	Buckwheat	Sorghum	Maize	Adlay	Foxtail millet	White rice	Glutinous rice	Brown rice
Pb	0.015±0.001^{abc}[3)]	0.019±0.006^{c}	0.013±0.001^{ab}	0.013±0.001^{ab}	0.010±0.001^{a}	0.016±0.001^{bc}	0.006±0.001^{a}	0.010±0.001^{a}	0.016±0.001^{bc}	0.016±0.002^{bc}	0.009±0.001^{a}	0.013±0.001^{ab}
	0.007~0.030[2)]	ND[4)]~0.119	0.003~0.089	0.003~0.041	0.0006~0.030	0.003~0.041	0.001~0.046	0.003~0.041	0.003~0.071	0.003~0.116	0.003~0.084	0.002~0.039
Cd	0.018±0.001^{de}	0.029±0.001^{gh}	0.021±0.001^{ef}	0.032±0.002^{h}	0.026±0.001^{fg}	0.004±0.0003^{a}	0.002±0.0001^{a}	0.010±0.0003^{b}	0.017±0.001^{cde}	0.015±0.001^{cd}	0.016±0.001^{cd}	0.012±0.001^{bc}
	0.011~0.028	0.004~0.049	0.009~0.060	0.011~0.062	0.019~0.064	0.001~0.016	0.0003~0.007	0.006~0.016	0.004~0.034	0.001~0.051	0.003~0.041	0.002~0.036
As	0.021±0.002^{b}	0.011±0.002^{ab}	0.012±0.001^{ab}	0.007±0.001^{ab}	0.005±0.001^{a}	0.012±0.001^{ab}	0.004±0.0005^{a}	0.015±0.002^{ab}	0.016±0.001^{ab}	0.091±0.003^{c}	0.089±0.003^{c}	0.101±0.003^{c}
	0.004~0.045	0.002~0.126	0.004~0.10	0.004~0.028	0.002~0.017	0.003~0.029	0.0005~0.036	0.004~0.08	0.004~0.040	0.038~0.177	0.029~0.189	0.042~0.214
Hg	0.001±0.00002^{ab}	0.001±0.0001^{ab}	0.0004±0.00004^{a}	0.002±0.001^{bc}	0.002±0.0003^{abc}	0.002±0.0003^{abc}	0.004±0.0005^{c}	0.002±0.0002^{abc}	0.0004±0.0001^{a}	0.003±0.0002^{bc}	0.002±0.0001^{bc}	0.003±0.0001^{bc}
	0.001~0.001	0.0004~0.004	ND~0.002	ND~0.03	0.0003~0.007	0.0003~0.02	0.0004~0.02	0.0004~0.005	ND~0.006	0.0002~0.011	0.001~0.004	ND~0.005

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-h) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

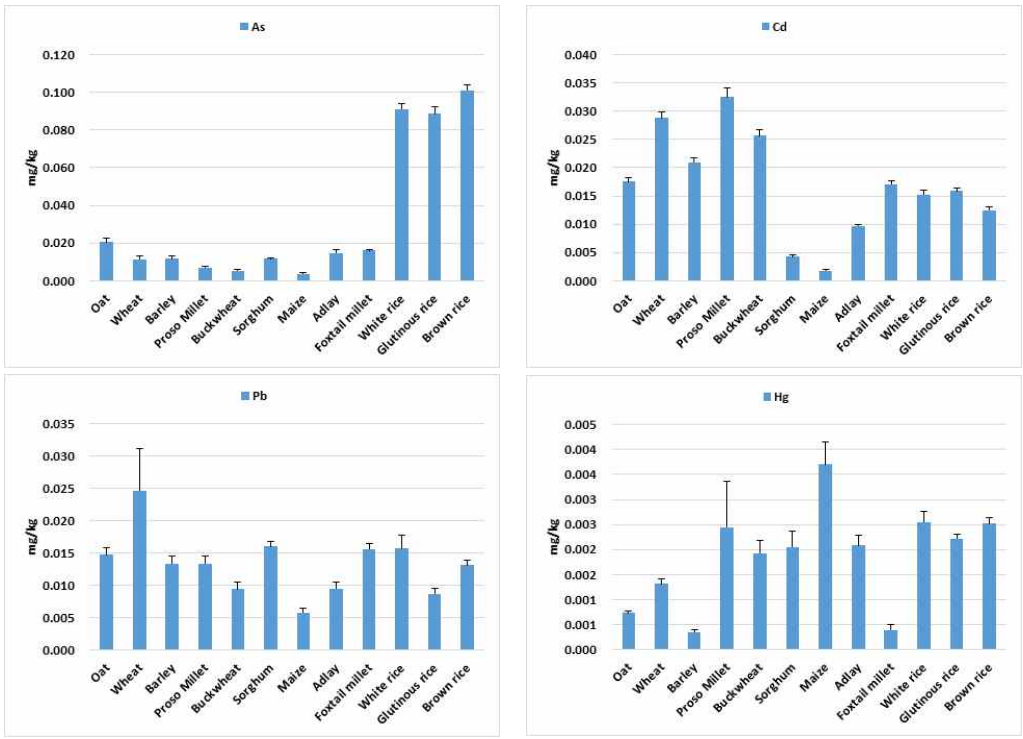


Fig. 10. Comparison of heavy metals content in 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. 곡류 가공식품의 중금속 분석 결과

곡류 가공식품 9종(과자류 3종, 시리얼류 2종, 국수류 4종)에 대한 중금속 분석 결과는 Table 14와 같다. 가공식품에 대한 중금속의 기준규격은 현재 설정되어있지 않아 Pb과 Cd의 원재료 기준을 적용하여 비교하였다.

Pb의 평균 함량은 0.020±0.002 mg/kg으로 곡물원재료와 비슷한 농도였다. 시료별로 밀과자가 0.062 mg/kg으로 가장 많은 함량으로 확인되었고, 옥수수시리얼이 0.027 mg/kg, 백미과자가 0.021 mg/kg으로 평균보다 높은 함량으로 검출되었다.

Cd은 파스타가 0.028 mg/kg으로 가장 많았고 밀과자 0.018 mg/kg, 현미과자 0.017 mg/kg 순으로 확인되었다. Cd 함량이 다른 곡류보다 높은 수준이었던 원재료 '밀'의 영향을 받은 것으로 추정되며, 특히 파스타에 사용된 밀은 듀럼밀로 표기되어 있어 밀과자나 밀국수보다 높은 Cd 함량으로 확인되었다. 타 문헌과의 비교에서 나이지리아에서 유통되는 비스켓의 카드뮴 함량 0.03~0.05 mg/kg 보다는 낮았고(Chukwujinda., 2012), 이집트 0.013~0.122 mg/kg(Salama and Radwan., 2005), 그리스 0.0126~0.0143 mg/kg(Karavoltsos et al., 2002)와 비슷한 수준으로 확인되었다. Shimbo 등(2001)은 일본의 지역별로 쌀과 곡류 가공식품에 대하여 납과 카드뮴의 수준을 비교하였으며, 국수의 Cd 함량은 4.31 μg/kg, Pb의 함량은 2.9 μg/kg으로 확인되어 국내에서 판매되고 있는 쌀국수와 밀국수의 Cd, Pb보다 낮은 값을 보였다.

As의 경우 평균 0.043±0.004 mg/kg 함량이었고, 현미시리얼 0.149 mg/kg, 현미과자 0.078 mg/kg, 백미과자 0.065 mg/kg, 쌀국수 0.062 mg/kg으로 쌀 함유 제품에서 As함량이 다른 시료에 비해 높게 검출되었으며, 이는 곡류 원재료의 비소함량과 비슷한 경향을 나타내었다. Sun 등(2009)의 연구에 따르면 일본에서 유통되고 있는 쌀국수에서 비소함량이 0.19±0.1 mg/kg, 쌀과자에서 0.37±0.003 mg/kg의 값을 보고하였으며, 이는 본 연구와 비교하여 높은 값으로 확인되었다. Munera Picazo 등(2014)과 Carbonell-Barrachina 등(2012)의 연구에 의하면 쌀의 함유량 증가에 따라 쌀 함유 가공식품의 As 값이 상관관계 0.88이상으로 증가한다고 보고하여, 이러한 결과는 원재료에 기인된 것으로 판단하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Hg의 경우 평균 함량이 0.001~0.004 mg/kg 수준으로 원재료와 같이 자연함유량 수준으로 판단하였다. Millour(2011)의 연구에 의하면 프랑스 식품 중 파스타의 Pb, Cd, As 및 Hg의 함량은 0.004, 0.012, 0.010 및 0.005 mg/kg으로 유사한 값을 확인하였다. 시리얼은 0.006, 0.005, 0.012 및 0.005 mg/kg으로 비소 함량에 큰 차이를 보여 원재료의 영향으로 판단하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 14. Heavy metals content in 9 kind of grain processed foods unit : mg/kg

	White rice snack	Brown rice snack	Wheat snack	Corn cereal	Brown rice cereal	Rice noodles	Wheat noodles	Pasta	Buckwheat noodles
Pb	0.021±0.002[a1,3)]	0.013±0.001[a]	0.062±0.010[b]	0.027±0.009[a]	0.019±0.002[a]	0.013±0.002[a]	0.007±0.001[a]	0.005±0.001[a]	0.016±0.003[a]
	0.012~0.041[2)]	0.006~0.026	0.026~0.148	0.007~0.129	0.010~0.033	0.003~0.041	0.003~0.015	0.002~0.010	0.004~0.039
Cd	0.011±0.003[a]	0.017±0.004[ab]	0.018±0.002[ab]	0.005±0.002[a]	0.012±0.001[a]	0.014±0.003[ab]	0.012±0.001[a]	0.028±0.003[b]	0.012±0.001[a]
	0.001~0.051	ND[4)]~0.059	0.005~0.032	0.0008~0.035	0.006~0.021	0.002~0.053	0.009~0.024	0.011~0.038	0.009~0.017
As	0.065±0.006[b]	0.078±0.008[b]	0.040±0.003[ab]	0.027±0.004[ab]	0.149±0.008[c]	0.062±0.021[b]	0.021±0.004[ab]	0.004±0.0002[a]	0.027±0.007[ab]
	0.039~0.117	0.008~0.141	0.021~0.053	0.0009~0.056	0.102~0.175	0.003~0.273	0.005~0.061	0.003~0.006	0.002~0.095
Hg	0.004±0.0004[c]	0.003±0.0003[bc]	0.001±0.0001[a]	0.001±0.0001[ab]	0.002±0.0001[ab]	0.002±0.0005[abc]	0.001±0.0001[ab]	0.002±0.0001[abc]	0.001±0.0001[ab]
	0.001~0.006	0.002~0.007	0.001~0.001	0.001~0.002	0.001~0.002	0.001~0.009	0.001~0.002	0.001~0.003	0.0005~0.003

[1)]Value are mean ± standard errors of measurements

[2)]Min~max

[3)]The superscripts (a-c) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by scheffe's multiple range test

[4)]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

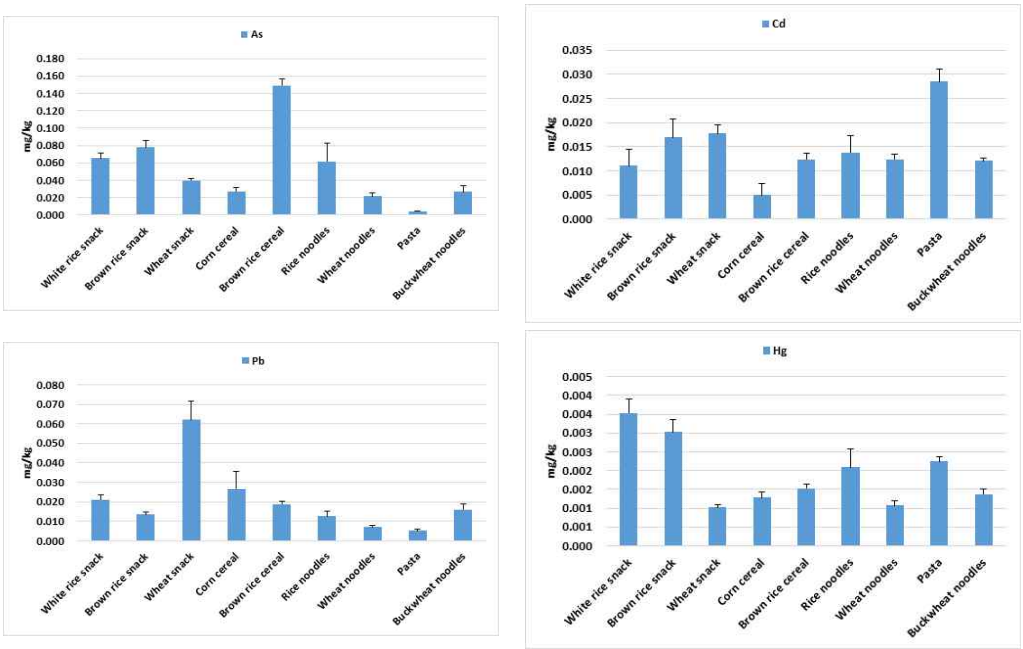


Fig. 11. Comparison of heavy metals content in 9 kind of grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3절 곡류의 위해성 평가

곡류 원재료 12종에 대한 중금속 결과를 이용하여 노출평가를 진행하였다. 곡류의 섭취량은 질병관리본부에서 발간한 국민건강영양조사의 가장 최근 6기(2013~2015)결과자료를 활용하여 산출한 식품 일일섭취량을 이용하였다(MFDS, 2018). 활용된 일일섭취량(g/day) data는 미곡에 해당하는 백미, 찹쌀, 현미가 각각 148.92, 10.19, 8.48이었고, 밀 0.01, 보리 4.24, 옥수수 2.47, 메밀 0.01, 귀리 0.75, 조 0.69, 수수 0.53, 율무 0.11이었다. 품목에 제시되어 있지 않은 기장의 경우 잡곡 섭취량인 2.32 g/day로 적용하였다. 평균 체중은 65.28 kg으로 하여 원소별 일일노출량 계산 후 각 원소의 인체노출안전기준과 비교하여 위해도 평가를 진행하였다(Table 15).

곡류 원재료의 As 함량은 현미 0.101 mg/kg, 백미 0.091 mg/kg, 찹쌀 0.089 mg/kg 순으로 높았으며 검출된 결과값을 바탕으로 일일노출량 평가를 진행하였다. 평균섭취량을 고려한 노출평가 결과, 백미가 0.208 μg/kg b.w./day로 가장 높은 노출량을 보였으며, 그 다음으로 찹쌀 0.014 μg/kg b.w./day, 현미 0.013 μg/kg b.w./day 순으로 나타났다. 계산된 As의 일일노출량을 바탕으로 위해도 평가한 결과, 인체노출안전기준 50 μg/kg b.w./day 대비 0.47%의 비율로 곡류의 As 위해도 기여율은 낮은 수준이었다.

Cd의 일일노출량은 백미 시료에서 0.035 μg/kg b.w./day으로 다른 시료에 비해 높은 노출량으로 확인되었으며 찹쌀과 현미가 0.002 μg/kg b.w./day, 보리와 기장이 0.001 μg/kg b.w./day으로 나타났다. 위해도는 Cd의 인체노출안전기준인 잠정월간섭취한계량(PTMI) 25 μg/kg b.w./month를 하루 기준으로 적용하여 비교하였다. 그 결과 곡류 12종의 카드뮴 위해도는 5.04%로 나타났으며 그 중 위에서 언급한 백미, 찹쌀, 현미, 보리 및 기장 시료가 대부분(4.98%)을 차지하고 있었다.

Hg의 일일노출량 또한 백미 0.006 μg/kg b.w./day, 찹쌀과 현미가 0.0003 μg/kg b.w./day, 옥수수와 기장이 0.0001 μg/kg b.w./day가 높은 순으로 나타났다. Hg의 위해도는 인체노출안전기준 PTWI 3.7 μg/kg b.w./week를 기준으로 하여 0.0001%(메밀)~1.02%(백미)로 안전한 수준으로 확인되었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Pb의 평균 함량은 밀이 0.025 mg/kg 가장 높게 확인되었고, 백미, 수수, 조가 0.016 mg/kg으로 확인되었다. 일일섭취량을 반영한 일일노출량 평가 결과 섭취량이 상대적으로 많은 백미가 다른 곡류 시료에 비해 노출량이 가장 높은 0.036 μg/kg b.w./day으로 확인되었다. 기존 Pb의 인체노출안전기준 25 μg/kg b.w./week는 2010년 철회하였고 EFSA가 새로이 제시한 노출안전역(Margin of Exposure, MOE) 방법을 적용하여 위해여부를 판단하였다. 어린이의 신경행동발달의 위해여부를 판단하기 위한 기준값을 총 노출량으로 환산한 것으로 각 곡류의 일일노출량을 독성기준값($BMDL_{01}$ children 0.50 μg/kg.bw/day)과 비교한 노출안전역은 17.6(백미)~435187.6(메밀)로 모두 MOE > 1 이상의 값을 보여 안전한 수준으로 확인되었다.

곡류 12개 품목의 중금속 노출량에 따른 위해도는 인체노출안전기준 대비 As 0.47%, Cd 5.04%, Hg 1.19%로 나타나 곡류의 섭취로 인한 중금속의 위해 가능성은 낮은 것으로 평가되었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 15. Daily mean dietary exposure and risk of heavy metals for grains

Species	Estimated daily intake values							
	As		Cd		Hg		Pb	
	EDI (ug/kg-day)	Risk (%)	EDI (ug/kg-day)	Risk (%)	EDI (ug/kg-day)	Risk (%)	EDI (ug/kg-day)	MOE
Oat	0.0002	0.0005	0.0002	0.02	0.00001	0.001	0.0002	2946.6
Wheat	0.00002	0.00003	0.00004	0.01	0.000002	0.0004	0.00004	13240.1
Barley	0.0008	0.002	0.001	0.16	0.00002	0.004	0.0009	574.8
Proso millet	0.0002	0.0005	0.001	0.14	0.0001	0.015	0.0005	1053.0
Buckwheat	0.000001	0.000002	0.000004	0.000	0.0000003	0.0001	0.000001	345387.0
Sorghum	0.0001	0.0002	0.00003	0.004	0.00002	0.003	0.0001	3842.4
Maize	0.0001	0.0003	0.0001	0.01	0.0001	0.025	0.0002	2274.6
Adlay	0.00002	0.00005	0.00002	0.002	0.000004	0.001	0.00002	31127.9
Foxtail millet	0.0002	0.0003	0.0002	0.02	0.000004	0.001	0.0002	3018.3
White rice	0.208	0.42	0.035	4.18	0.006	1.02	0.036	13.9
Glutinous rice	0.014	0.03	0.002	0.30	0.0003	0.061	0.001	368.8
Brown rice	0.013	0.03	0.002	0.19	0.0003	0.057	0.002	292.3
Provisional tolerable daily intake values (μg/kg/day)[1]	50[2]		0.8333[3]		0.5714[3]		MOE = BMDL/EDI BMDL: 0.50 (μg/kg.bw/day, children)[4]	

[1] Provisional tolerable daily intake (PTDI) values = Provisional tolerable monthly intake (PTMI) values divided by 30
[2] World Health Organization (1967)
[3] Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization Expert Committee on Food Additives (2010)
[4] European Food Safety Authority (2010)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4절 곡류의 무기성분 함량에 따른 원료 판별

분석된 각 곡류의 다량원소와 미량원소 결과 data를 이용하여 원료판별의 가능성을 확인해보고자 하였다. 이를 위해 사용된 통계방법은 다변량 통계분석법 중 LDA(Linear Discriminant Anlysis, 선형판별분석) 방법으로, 2개 이상의 그룹을 특정 공간상에 사영시켜 그룹 간에 분리가 최대화되는 축을 선정하는 통계방법이다. 식물이 성장할 때 무기성분은 환경적인 요인으로 작용하며 재배지역의 기온, 및 재배시기에 따라 식물에 존재하는 무기성분의 조성과 농도에 차이가 생긴다(Bálint et al., 2001; Hattori and Chino, 2001; Jākobsone et al., 2015).

따라서 식물마다 무기질의 조성은 다를 수 있고 이를 이용하여 무기원소 분석을 통한 원료판별이나 원산지 판별에 대한 연구(Lazzez et al., 2008; Anderson et al., 1999; Ariyama et al., 2007; Otaka et al., 2014; Kim et al., 2017)가 보고되고 있다. 또한 Hong(2016)은 11종의 citrus속 과일류에 대해 무기원소 함량을 이용한 LDA 통계법으로 외래 수입종과 제주감귤류의 품종을 구별하는 연구를 한 바 있다.

12종 곡류의 다량원소 5종과 미량원소 15종의 결과 data를 모두 활용하여 LDA 통계 분석한 결과, 96.22%의 판별률을 보였다. 서로 겹치는 곡류는 비슷한 특성을 갖는 것으로 판단하였다. Fig. 12를 보면 귀리의 경우 왼쪽 상단에 독립적으로 위치하여 하나의 그룹을 형성하였고, 메밀, 조, 기장의 경우 상대적으로 오른쪽에 위치하여 각각의 그룹을 형성하였다. 밀과 보리의 경우 축을 기준으로 위쪽에 가까이 위치하면서 분리가 완벽히 되지 않았으며, 수수와 율무의 경우에도 중앙에서 분리가 되지 않는 결과를 보였다. 옥수수의 경우 오른쪽 하단에 위치하여 분리가 되는 모습이나 백미, 찹쌀, 현미는 왼쪽 하단에 서로 겹치는 모습으로 분리가 되지 않았다. 앞서 양곡관리법에 의한 곡류의 분류는 미곡(쌀), 맥류(보리, 귀리, 밀 등) 및 잡곡(기장, 수수, 옥수수, 조, 메밀 등)으로 구분된다고 언급하였다. 이를 기준으로 봤을 때 맥류에 속하는 보리, 귀리, 밀은 왼쪽 상단에, 미곡으로 분류한 백미, 찹쌀, 현미는 왼쪽하단에, 나머지 기장, 수수, 옥수수, 조, 메밀, 율무 시료의 경우 오른쪽에 위치하며 분리가 되는 모습이었다. 이러한 결과로 미곡, 맥류, 잡곡류로 나누어 LDA통계 분석한 결과, 99.67%의 높은 판별률을 나타내었다(Fig. 13).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

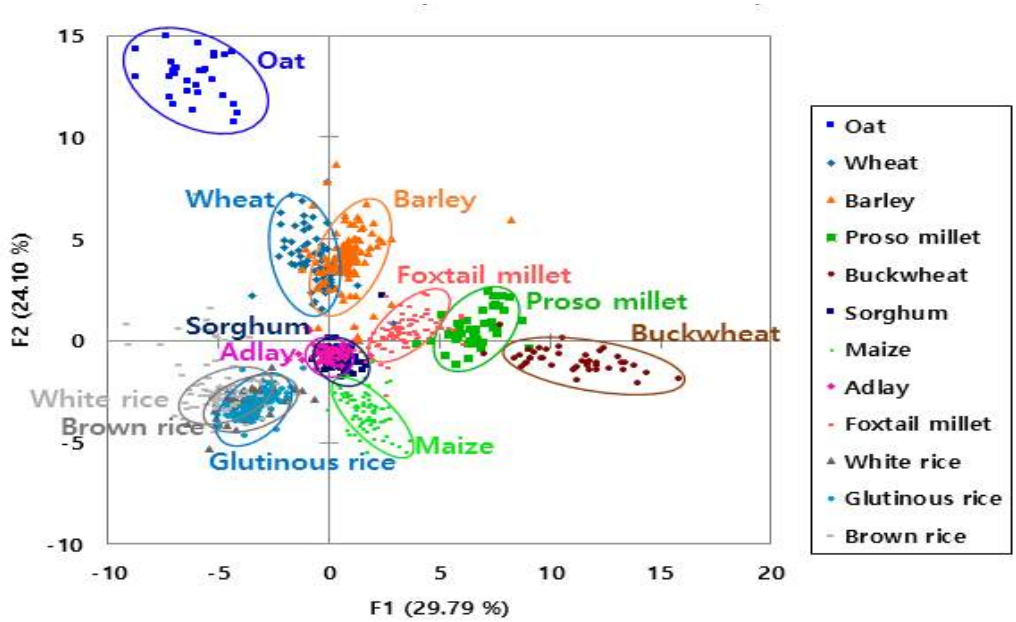


Fig. 12. LDA statistical analysis result of 12 kind of grains(96.22%)

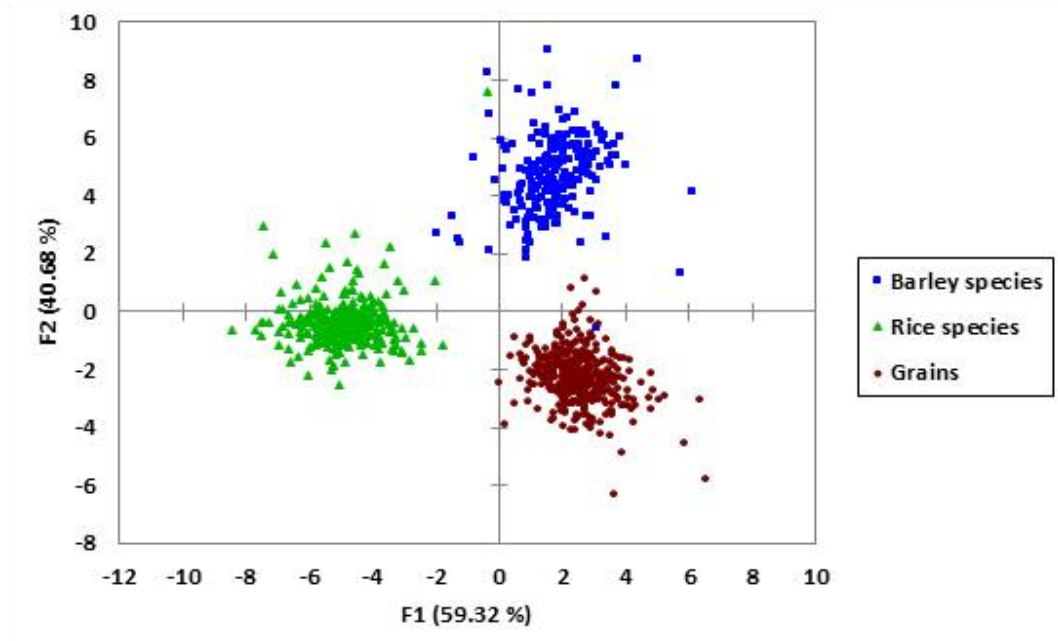


Fig. 13. LDA statistical analysis result of 3 different grains group(99.67%)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3가지의 분류(미곡, 맥류, 잡곡)로 나누어진 결과를 바탕으로, 개별적인 원료별 판별가능성을 알아보고자 1차적으로 미곡으로 분류되었던 백미, 찹쌀, 현미의 통계분석을 진행하였다. 분석 결과 97.51%의 판별률을 확인하였다(Fig. 14-(A)). 중심축을 기준으로 현미는 왼쪽에 위치하였고 찹쌀은 오른쪽 상단, 백미는 오른쪽 하단부위에 위치하여 분리가 되는 결과를 확인하였다. 그러나 각 원료별 차지하는 분포도가 커 명확한 판별은 어려웠다. 이러한 결과는 앞서 무기원소 연구 결과에서 도정에 따른 함량 차이를 보인 원소를 제외하고, 유의적 차이를 보이지 않았던 Na를 비롯한 Cr, Cu, Zn 등의 영향으로 다소 판별이 어려운 것으로 추측하였다.

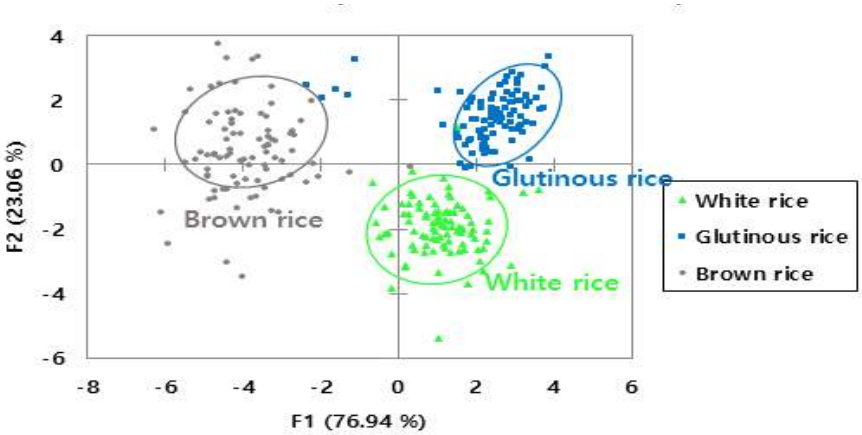
맥류에 속하는 귀리, 밀, 보리의 경우 보다 확연히 구분되는 결과를 확인하였다. 귀리는 F1 축을 기준으로 오른쪽에 위치하면서 보리와 밀 시료와는 다른 독립적인 그룹을 형성하였으며, 보리와 밀도 축 왼쪽에서 상하로 나뉘어 100% 분리됨을 확인하였다. 잡곡류에 속하는 조, 수수, 율무, 메밀, 옥수수, 기장의 경우도 그래프 상에서 F1축을 기준으로 기장, 조, 메밀은 오른쪽에, 율무, 옥수수, 수수는 왼쪽에 위치하며 100% 판별률을 보였다(Fig. 14).

결과적으로 원료별 분석된 무기원소 data를 바탕으로 원료 구별의 가능성을 알아보고자 선형판별분석을 진행한 결과, 1차적으로 미곡, 맥류, 잡곡류로 구분이 됨을 확인할 수 있었다. 분류된 그룹에 속하는 원료의 data를 이용하여 2차 통계 분석한 결과, 미곡에 속하는 현미, 백미, 찹쌀의 판별률이 97.51%로 나타나 100% 구분된 맥류와 잡곡류에 비해 다소 낮은 판별률을 확인할 수 있었다. 이는 도정의 유무에 따른 동일한 품종의 원료 분석에서 나타난 결과로 도정에 영향을 받지 않는 원소로 인해 정확한 판별이 어려운 것으로 판단하였다. 이처럼 무기성분 각각의 독립적인 data를 취합하여 통계적으로 같은 곡류 내 원료의 구별이 가능함을 확인하였다. 이러한 결과는 추후 원료 판별의 기초자료로써 활용 가능할 것으로 사료된다.

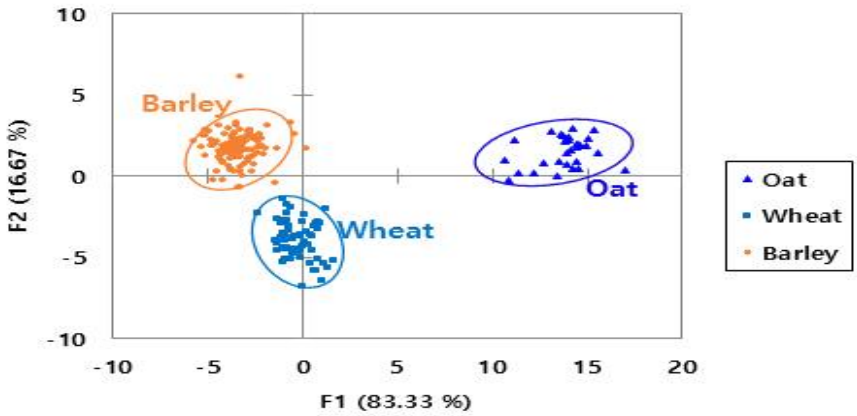
Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

(A)



(B)



(C)

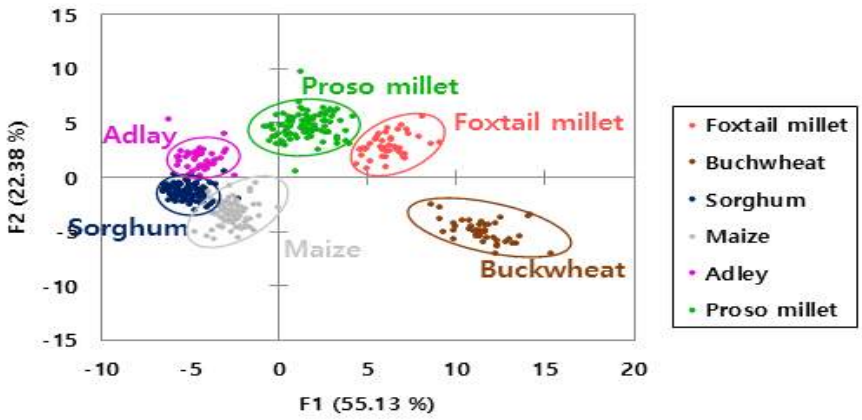


Fig. 14. LDA statistical analysis result of grains in three groups

A: Rice species(97.51%), B: Barley species(100.0%), C: grains(100.0%)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4장 요 약

본 연구에서는 한국인의 주식으로써 중요한 비중을 차지하고 있는 쌀과 각종 영양성분과 다양한 생리활성으로 섭취량이 점차 증가하고 있는 통곡류 및 가공식품을 대상으로 무기원소 분석을 하였다. ICP/OES를 이용하여 7종 (Na, Mg, Ca, K, Fe, P, Zn)의 원소를 분석하였고, ICP/MS를 이용하여 미량원소 및 중금속 16종 (Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr, Ba, Li, V, Co, Ga, Se, Cs, As, Cd, Pb), DMA를 이용하여 Hg을 분석하였다. 또한 분석된 결과를 바탕으로 중금속 4종에 대한 일일노출량 평가를 진행하여 위해도 수준을 평가하였으며, 통계적 방법을 이용하여 각 곡류의 원료특성에 따른 구분이 되는지 확인하였다.

1. 다량원소의 분석 결과, 곡류 원재료의 평균 함량은 K 2421.2±40.6(평균±표준오차) mg/kg, P 2420.0±31.9 mg/kg, Mg 752.6±11.1 mg/kg, Ca 114.4±2.8 mg/kg 및 Na 17.6±0.5 mg/kg 순으로 확인되었다. Mg은 P와 비교하여 약 1/3의 수준으로 검출되었는데, 에너지 단위인 ATP가 Mg과 식물에서 ATP-Mg 복합체로써 존재함으로써 나타난 결과로 판단하였다. 곡류 원재료 9종의 다량원소 분석 결과 각 원소별 곡류의 평균 함량은 대부분 비슷한 수준으로 나타났으나 그 중 메밀, 귀리, 율무 등의 잡곡류에서 높은 수준으로 확인되었다. K, P 및 Mg의 경우 도정된 곡류인 백미 및 찹쌀에서 현미보다 약 50% 이상 낮게 확인되었으며 이러한 결과는 대부분의 무기질이 외피와 호분층에 존재하여 도정하는 과정에서 손실된 것으로 판단하였다.

곡류 가공식품에서 평균 다량원소 함량은 Na 3364.2±301.1 mg/kg, K 1585.5±72.6 mg/kg, P 1192.4±60.0 mg/kg, Mg 273.6±19.5 mg/kg 및 Ca 218.6±45.3 mg/kg 순으로 원재료와 다소 차이를 보였다. 제품별 편차가 크게 나타난 Na은 밀국수와 메밀국수에서 높은 함량으로 확인되어 제품의 가공과정에서 첨가된 소금의 영향으로 판단하였다. K은 메밀국수에서 2346 mg/kg으로 높은 함량을 보였으며, P

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

의 함량은 현미과자 및 현미시리얼에서 각각 2111, 2069 mg/kg으로 높은 값을, Ca은 밀과자에서 984.7 mg/kg으로 다른 가공식품에 비해 유의적으로 높게 검출되었다.

2. 미량원소 분석 결과, 곡류 원재료에서 100 μg/kg 이상 검출된 원소는 Mn(30.783±0.706 mg/kg), Zn(19.894±0.176 mg/kg), Fe(18.383±0.379 mg/kg), Rb(9.655±0.210 mg/kg), Cu(4.278±0.069 mg/kg), Ba(1.927±0.077 mg/kg), Sr(1.233±0.048 mg/kg), Ni(0.441±0.018 mg/kg) 및 Cr(0.316±0.008 mg/kg) 순으로 확인되었다. 시료에 따른 함량 차이를 보였으며 도정곡이 아닌 통곡물에서 그 함량이 대부분 높은 것을 확인하였다. Fe의 경우 미곡에 속하는 백미, 찹쌀, 현미가 타 시료 비해 낮게 검출되었으며, 이는 토양에서 식물로 흡수되는 과정에서 다른 원소와의 경쟁으로 인한 결과로 사료되며 본 연구에서는 논에 많이 존재하는 것으로 알려진 Mn과의 길항작용을 원인으로 추정하였다. 100 μg/kg 이하로 검출된 원소 중 맥류에 속하는 귀리, 밀, 보리의 Ga 함량이 유의적으로 높게 확인되었으며 기장과 메밀의 경우 Co가 높은 수준으로 나타났다.

곡류 가공식품에서 평균 함량이 100 μg/kg 이상 검출된 원소는 Fe(15.239±2.289 mg/kg), Zn(13.209±1.959 mg/kg), Mn(10.284±0.851 mg/kg), Rb(4.260±0.326 mg/kg), Sr(1.794±0.197 mg/kg), Cu(1.576±0.097 mg/kg), Ba(1.253±0.082 mg/kg), Cr(0.369±0.039 mg/kg) 및 Ni(0.243±0.041 mg/kg)으로 검출되었다. 시리얼류에서 Fe와 Zn의 수준이 높았으며 사람들의 건강에 대한 관심으로 특정 무기질을 강화하여 영양강화식품으로써 판매되고 있어 제품별 차이를 보였다. 평균 함량이 100 μg/kg 이하 검출된 원소는 Ga(0.053±0.003 mg/kg), Se(0.044±0.005 mg/kg), Li(0.031±0.009 mg/kg), V(0.020±0.002 mg/kg), Co(0.011±0.001 mg/kg) 및 Cs(0.005±0.001 mg/kg)으로 확인되었다.

3. 중금속 4종(Pb, Cd, As 및 Hg) 분석 결과, 원재료에서 As 0.038±0.001 mg/kg > Cd 0.016±0.0003 mg/kg > Pb 0.013±0.001 mg/kg > Hg 0.002±0.0001 mg/kg 순으로 확인되었다. 곡류의 중금속 기준은 Pb 0.2 ppm, Cd 0.1 ppm이하, 밀과 쌀에

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

한해서 Cd 농도를 0.2 ppm 이하로 설정되어있으며 유통되는 곡류에서 기준치 초과 시료는 확인되지 않았다. 비소의 경우 현미 0.101±0.003 mg/kg, 백미 0.091±0.003 mg/kg, 찹쌀 0.089±0.003 mg/kg 순으로 다른 곡류의 평균 함량에 비해 (0.0054~0.021 mg/kg) 높은 수준으로 확인되었다. 이는 다른 곡류와는 달리 논에서 관개농업으로 재배되는 쌀의 비소농도가 높다고 보고된 바 있으며, 관개수의 As 농도와 상관관계가 있다고 알려져 그 원인을 추정할 수 있다. Hg의 농도는 자연함유량 수준으로 나타났다.

곡류 가공식품의 경우 As 0.047±0.004 mg/kg > Pb 0.020±0.002 mg/kg> Cd 0.013±0.001 mg/kg > Hg 0.002±0.0002 mg/kg 순으로 원재료와 비슷한 수준으로 확인되었다. Pb과 Cd의 경우 밀 함유 제품에서 평균 함량이 높게 나타났으며 As의 경우 쌀 함유 제품에서 다른 시료에 비해 높게 검출되었다. Hg의 경우 원재료와 동일하게 자연함유량 수준으로 나타났다.

4. 중금속의 오염도 결과를 바탕으로 곡류의 섭취량을 고려한 일일노출량을 산출한 결과, 한국인이 주식으로 섭취하는 백미의 일일섭취량이 다른 곡류에 비해 높은 수준으로 As (0.226 μg/kg b.w./day), Cd (0.038 μg/kg b.w./day), Hg (0.006 μg/kg b.w./day)의 노출량을 나타냈다. 중금속 4종에서 모두 백미의 기여율이 80%이상 높은 것으로 확인되었다. 곡류 12개 품목의 중금속 일일노출량에 따른 위해도는 인체노출안전기준 대비 As 0.52%, Cd 5.49%, Hg 1.29%로 나타났으며 Pb의 경우 노출안전역(MOE)이 성인 및 아이 기준 모두 1 이상의 값을 보였다. 따라서 곡류의 섭취로 인한 중금속의 위해 가능성은 낮은 것으로 평가되었다.

5. 다량원소와 미량원소 결과값을 이용하여 곡류 각 원료의 판별가능여부에 대해 통계적 기법으로 확인하였으며 그래프 상에서 서로 겹치는 곡류는 비슷한 특성을 갖는 것으로 판단하였다. 12종 곡류의 LDA 통계분석 결과, 96%의 판별률을 보였으며, 크게 미곡(쌀), 맥류(보리, 귀리, 밀 등) 및 잡곡(기장, 수수, 옥수수, 조, 메밀 등)으로 구분됨을 확인하였다. 분류된 3개의 그룹에 속하는 원료를 이용한 LDA 통계 분석 결과, 각 원료의 특성에 따라 구분이 되는 것을 확인할 수 있었다. 다만,

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

미곡(백미, 현미, 찹쌀)의 경우 시료별 분산이 커 구분이 잘 되지 않는 결과를 얻었으며 이는 도정의 유무에 따른 동일한 품종의 원료 분석에서 나타난 결과로 도정에 영향을 받지 않은 원소들로 인해 나타난 결과로 판단하였다.

현대 농업의 고 수확 품종 및 시장용 작물의 채택으로 식량의 다양성과 미량영양소의 섭취가 급격히 감소했으며, 이에 따라 주로 소비되고 있는 작물인 밀과 쌀은 다른 곡물들에 비하여 미량영양소의 농도가 낮다(Cakmak et al., 2010; Khoshgoftarmanesh et al., 2010). 본 연구 결과에서도 밀과 쌀의 무기원소의 함량이 다른 곡류에 비해 높지 않은 수준으로 검출된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 곡류의 일일섭취량을 고려하면 다른 곡류에 비해 백미의 섭취를 통한 다량 및 미량원소의 섭취비중이 상대적으로 높은 것을 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

참고문헌

강영희 (2009). NEW 식물생리학. 지구문화사

농림축산부, 2015 농림축산식품 주요통계

식품의약품안전평가원. (2018). 식품 중 유해오염물질 위해평가를 위한 식품 섭취량 산출 및 오염도 모니터링 표준화 가이드라인

AOAC. (2002). AOAC Guid'elines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals.

Anderson JJB, Klemmer PJ, Watts MLS, Garner SC, & Calvo MS. (2006), Phosphorus. In: Present knowledge in nutrition. Washington, D.C. :ILSI; 383-399

Anderson, K. A., Magnuson, B. A., Tschirgi, M. L., & Smith, B. (1999). Determining the geographic origin of potatoes with trace metal analysis using statistical and neural network classifiers. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47(4), 1568-1575.

An, J. M., Hong, K. S., Kim, S. Y., Kim, J. H., Yu, K. E., Kim, H. Y., Park, H. D., Lee, J. H., & Kim, D. H. (2015). Research Article : Risk Assessment Aluminum Levels of Circulating Agricultural Products in Korea. 34(4), 336-344

Al-Gahri, M. A., & Almussali, M. S. (2008). Microelement contents of locally produced and imported wheat grains in Yemen. Journal of Chemistry, 5(4), 838-843.

Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M., & Yasui, A. (2007). Determination of the geographic origin of onions between three main production areas in Japan and other countries by mineral composition. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(2), 347-354.

Awika, J. M. (2011). Major cereal grains production and use around the world. Advances in Cereal Science: Implications to Food Processing and Health Promotion, 1089, 1-13.

Bao, J., Corke, H., & Sun, M. (2004). Genetic diversity in the physicochemical properties of waxy rice (*Oryza sativa* L) starch. Journal of the Science of Food and Agriculture, 84(11), 1299-1306.

Belitz, H.D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2009). Food Chemistry 4th revised and expanded edition. Springer Berlin Heidelberg, 421-425.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Bonafaccia, G., & Kreft, I. (1994). Technological and qualitative characteristics of food products made with buckwheat. Fagopyrum, 14, 35-42.

Bálint, A. F., Kovács, G., Erdei, L., & Sutka, J. (2001). Comparison of the Cu, Zn, Fe, Ca and Mg contents of the grains of wild, ancient and cultivated wheat species. Cereal Research Communications, 375-382.

Cakmak, I., Pfeiffer, W. H., & McClafferty, B. (2010). Biofortification of durum wheat with zinc and iron. Cereal Chemistry, 87(1), 10-20.

Carbonell-Barrachina, Á. A., Wu, X., Ramírez-Gandolfo, A., Norton, G. J., Burló, F., Deacon, C., & Meharg, A. A. (2012). Inorganic arsenic contents in rice-based infant foods from Spain, UK, China and USA. Environmental Pollution, 163, 77-83.

Choi, Y., Kim, J., Lee, H. S., Kim, C. I., Hwang, I. K., Park, H. K., & Oh, C. H. (2009). Selenium content in representative Korean foods. Journal of Food Composition and Analysis, 22(2), 117-122.

Choi, S. Y., Lee, Y. T. (2007). Properties of rice flour milled from spray-washed rice during storage. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 36(7), 915-920.

Choi, J. Y. (2018) Determination of Adulteration in Ginseng(Panax ginseng) Products by Multi-target Profiling Method. Doctoral dissertation, Chosun University Graduate School.

Chung, J. H., Han, J. A., Yoo, B., Seib, P. A., & Lim, S. T. (2008). Effects of molecular size and chain profile of waxy cereal amylopectins on paste rheology during retrogradation. Carbohydrate Polymers, 71(3), 365-371.

Chukwujinda, M. A. (2012). Metal contents in some brands of biscuits consumed in southern Nigeria. American Journal of Food Technology, 7, 160-167.

Chung, B. S., Suzuki, H., Hayakawa, S., Kim, J. H., & Nishizawa, Y. (1988). Studies on the plasma cholesterol-lowering component in Coix. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 35(9), 618-623.

Chung, H. S., Kim, J. K., & Youn, K. S. (2006). Effects of roasting temperature on phycochemical properties of Job's tears (*Coix lachryma* jobi L. var ma-yeun) powder and extracts. Korean Journal of Food Preservation, 13(4), 477-482.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

CODEX STAN 193-1995 2009

Cubadda, F., Aureli, F., Raggi, A., & Carcea, M. (2009). Effect of milling, pasta making and cooking on minerals in durum wheat. Journal of Cereal Science, 49(1), 92-97.

Dykes, L., & Rooney, L. W. (2006). Sorghum and millet phenols and antioxidants. Journal of Cereal Science, 44(3), 236-251.

Demirbas, A. (2005). β-Glucan and mineral nutrient contents of cereals grown in Turkey. Food Chemistry, 90(4), 773-777.

Dewettinck, K., Van Bockstaele, F., Kühne, B., Van de Walle, D., Courtens, T. M., & Gellynck, X. (2008). Nutritional value of bread: Influence of processing, food interaction and consumer perception. Journal of Cereal Science, 48(2), 243-257.

European Food Safet Authority (EFSA), (2009). Scientific opinion on arsenic in food, EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA J., 7(10):1351:1 - 1351:199

European Food Safety Authority (EFSA). 2010. Scientific opinion on lead in food. EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM). EFSA J. 8(4), 1570.

United States Environmental Protection Agency (EPA), U. (1996). Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Method, 3052.

Fardet, A., Rock, E., & Rémésy, C. (2008). Is the in vitro antioxidant potential of whole-grain cereals and cereal products well reflected in vivo?. Journal of Cereal Science, 48(2), 258-276.

FNB. 2005. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies, Washington, DC, USA. Dietary Reference Intakes (DRIs), Recommended Intakes for individual elements.Friebe, B., Qi, L. L., Nasuda, S., Zhang, P., Tuleen, N. A., & Gill, B. S. (2000). Development of a complete set of *Triticum aestivum-Aegilops speltoides* chromosome addition lines. Theoretical and Applied Genetics, 101(1-2), 51-58.

Ha, Y. D., & Lee, S. P. (2001). Characteristics of proteins in Italian millet, sorghum and common millet. Journal of the Korean Society of Post-harvest Science & Technology of Agricultural Products, 8(2), 187-192.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Ham, H. M., Woo, K. S., Lee, B. W., Park, J. Y., Sim, E. Y., Kim, B. J., Lee, C. W., Kim, S. J., Kim, W. H., Lee, J. S., & Lee, Y. Y. (2015). Antioxidant compounds and activities of methanolic extracts from oat cultivars. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 44(11), 1660-1665.

Han, G. S. (2013). Optimization of grain mixing ratio for improving dietary intakes and food intake of rice bread. Doctoral dissertation, Seoul National University Graduate School.

Hattori, H., & Chino, M. (2001). Growth, cadmium, and zinc contents of wheat grown on various soils enriched with cadmium and zinc. Plant Nutrition, 92, 462-463.

Hong, Y. S. (2016). A Comparative study of the physicochemical composition of citrus fruits. Doctoral dissertation, Chosun University Graduate School.

Huq, S. I., Joardar, J. C., Parvin, S., Cqorrell, R., & Naidu, R. (2006). Arsenic contamination in food-chain: transfer of arsenic into food materials through groundwater irrigation. Journal of Health, Population and Nutrition, 24(3), 305.

Hussain, A., Larsson, H., Kuktaite, R., & Johansson, E. (2010). Mineral composition of organically grown wheat genotypes: contribution to daily minerals intake. International Journal of Environmental Research and Public Health, 7(9), 3442-3456.

Institute of Medicine(IOM), (2000). Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids. Washington DC: National Academies Press; 284-324.

Jang, S. M., Kim, K. H., Song, H. N., & Kim, M. O. (2005). Food materials,. pp. 9-68

Jeong, D. W., Lee, H. O., Kim, Y. K., Seo, G. H., & Um, A. S. (2016). Minerals (Calcium, Iron, Zinc) analysis and interaction of emphasized nutrition indication on products. Journal of Food Hygiene and Safety, 31(6), 420-425.

Jeong, Y. S., Kim, J. W., Lee, E. S., Han, Y. Y., Gil, N. Y., Lee, M. J., Lee, G. H, & Hong, S. T. (2013). Studies on physico-chemical characterization of starch extracted from domestic barley cultivars. Food Engineering Progress, 17(3), 203-211

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (1983). Evaluation of

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

certain food additives and contaminants (Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series 696, World Health Organization .

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (2010). Meeting, & World Health Organization. Evaluation of Certain Food Additives: Seventy-first Report. World Health Organization.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (2011). Evaluation of certain contaminants in food: seventy-second [72nd] report. WHO Technical report series 959. World Health Organization .

Jung, M. S., Ko, J. Y., Song, S. B., Lee, J. S., Jung, T. W., Yoon, Y. H., Oh, I. S., & Woo, K. S. (2014). Physicochemical characteristics of sikhye (Korean Traditional Rice Beverage) using foxtail millet, proso millet, and sorghum. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 43(11), 1785-1790.

Jākobsone, I., Kantāne, I., Zute, S., Jansone, I., & Bartkevičs, V. (2015). Macro-elements and trace elements in cereal grains cultivated in Latvia. In Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Sciences. 69(4), 152-157. De Gruyter Open.

Kang, T. S., Jeong, H. S., Park, H. J., Lee, M. R., Kong, Y. J., & Jung, I. S. (2003). Biological activities of oat soluble β-glucans. Korean Journal of Food Preservation, 10(4). 547-553

Karavoltsos, S., Sakellari, A., Dimopoulos, M., Dasenakis, M., & Scoullos, M. (2002). Cadmium content in foodstuffs from the Greek market. Food Additives & Contaminants, 19(10), 954-962.

Karadaş, C., & Kara, D. (2012). Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs. Food Chemistry, 130(1), 196-202.

Khan, N. (2014). Metals anaylsis, biochemical properties and irradiation effects on volatile flavor profile of major aromatic spices from Pakistan. Doctoral dissertation, Chosun University Graduate School.

Khan, N., Jeong, I. S., Hwang, I. M., Kim, J. S., Choi, S. H., Nho, E. Y., Choi, J. Y., Kwak, B. M., Ahn, J. H., Yoon, T. H., & Kim, K. S. (2013). Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenum and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS. Food Chemistry, 141(4),

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3566-3570.

Khoshgoftarmanesh, A. H., Schulin, R., Chaney, R. L., Daneshbakhsh, B., & Afyuni, M. (2010). Micronutrient-efficient genotypes for crop yield and nutritional quality in sustainable agriculture. A review. Agronomy for sustainable development, 30(1), 83-107.

Kim, H. N., Lee, I. S., Shin, K. S., Yoon, S. K., Lee, B. H., Yoon, S. K., Choi, J. W., & Suh, I. B. (2015). Evaluation the effects of short term intake *Avena sativa* extracts on blood glucose and cholesterol level. Journal of the Korea Contents Association, 15(3), 272-279.

Kim, C. T., Cho, S. J., Hwang, J. K., & Kim, C. J. (1997). Composition of amino acids, sugars and minerals of domestic wheat varieties. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 26(2), 229-235.

Kim, J. S., Hwang, I. M., Lee, G. H., Park, Y. M., Choi, J. Y., Jamila, N., Khan N., & Kim, K. S. (2017). Geographical origin authentication of pork using multi-element and multivariate data analyses. Meat Science, 123, 13-20.

Kim, J. H., Cho, H. D., Hong, S. M., Lee, J. H., Lee, Y. S., Kim, D. H., & Seo, K. I. (2016). Antioxidant and antiproliferating effects of *Setaria italica*, *Panicum miliaceum* and *Sorghum bicolor* extracts on prostate cancer cell lines. The Korean Society of Food Preservation, 23(7), 1033-1041.

Kim, M. J., Seo, S. Choi, K. C., Kim, J. G., Lee, S. H., Jung, J. S., Yoon, S. H., Ji, H. C., & Kim, M. H. (2013). The studies on growth characteristics and dry matter yield of hybrid corn varieties in daegwallyeong region. Jornal of the Korean Society of Grassland and Forage Science, 33(2), 123-120.

Kim, M. S., Yang, H. R., & Jeong, Y. H. (2004). Mineral contents of brown and milled rice. Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition, 33, 443-446.

Kim M. H., Chang M. I., Chung S. Y., Sho Y. S., & Hong M. K. (2000). Trace metal contents in cereals, pulses and potatoes and their safety evaluations. Journal of The Korean Society of Food Science and Nutrition. 29(3), 364-368

Kim, S. O., Yun, S. J., Jung, B., Lee, E. H., Hahm, D. H., Shim, I., & Lee, H. J. (2004). Hypolipidemic effects of crude extract of adlay seed (*Coix lachrymajobi* var. mayuen) in obesity rat fed high fat diet: Relations of TNF-α and leptin

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

mRNA expressions and serum lipid levels. Life Sciences, 75(11), 1391-1404.

Kim, H. Y., Kim, J. I., Kim, J. C., Park, J. E., Lee, K. J., Kim, S. I., Oh, J. H. & Jang, Y. M. (2009). Survey of heavy metal contents of circulating agricultural products in Korea. Korean Journal of Food Science and Technology, 41(3), 238-244.

Kim, S. K., Hahn, T. R., Kwon, T. W., & D'appolonia, B. L. (1977). Physicochemical properties of buckwheat starch. Korean Journal of Food Science and Technology, 9(2), 138-143.

Kim, Y. O. (2008). Changes in the national health status according to the rice consumption. Food Industry and Nutrition, 13(2), 15-21.

Kim, Y. G. (2010). Industry-academia: status and prospect of rice variety development. Food Storage and Processing Industry, 9(2), 75-85.

Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M. A., Khlif, M., & Cossentini, M. (2008). Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the chemlali variety. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(3), 982-988.

Lee, H. K., Hwang, I. G., Kim, H. Y., Woo, K. S., Lee, S. H., Woo, S. H., Lee, J. S., & Jeong, H. S. (2010). Physicochemical characteristic and antioxidant activites of cereals and legumes in Korea. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 39(9), 1399-1404.

Lee, J. O., Sho, Y. S., Oh, K. S., Kang, K. M., Suh, J. H., Lee, E. J., ... & Woo, G. Z. (2005). Heavy metal survey of agricultural products in Korean circulation market. Annual Report of KFDA, Korea, 9, 953.

Lee, J. O., Kim, M. H., Sho, Y. S., Lee, Y. D., Chung, S. Y., Park, S. K., ... & Park, H. J. (2002). The monitoring of heavy metals in foods-Heavy metal contents in cereals-, Annual Report of KFDA. Korea, 6, 76-82.

Lee, J. S., & Jeon, H. T. (2005). Risk Assessment of Arsenic by Human Exposure of Contaminated Soil, Groundwater and Rice Grain. Resource and Environmental Geology, 38(5), 535-545.

Lee, J. S., Song, S. B., Ko, J. Y., Kang, J. R., Oh, B. K., Seo, M. C., Kwak, D. Y., Nam, M. H., & Woo, K. S. (2011). Effect of cultivated area on the antioxidative activity and activity of *Panicum miliaceum* L.. Korean Journal of

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Crop Science, 56(4), 315-321.

Lee, J. A., Park G. S., & Sang H. A. (2002). Comparison of physicochemical and sensory quality characteristics of barley and oat added cookies. Korean Journal of Food and Cookery Science, 18(2), 238-246.

Lee, M. Y. (2015). Reduced Sodium Contents of Processed Food. Food Industry and Nutrition. 20(2), 1-5.

Lee, M. J., Park, S. Y., Kim, Y. K., Kim, H. S., Park, H. H., Lee, Y. J., & Jeong, H. S. (2017). Physicochemical properties and β-glucan contents of Korean naked oat (*Avena sativa* L.) cultivars. Korean Journal of Food Science And Technology, 49(1), 97-103.

Lee, Y. S., Kim, A. J., & Jeong, O. N. (2008). Quality characteristics of germinated brown rice dessert with added. Korean Journal of Food Science and Technology, 24(4), 494-500.

Lee, Y. Y., Ham, H. M., Part, H. H., Kim, Y. K., Lee, M. J., Han, O. K., Kim, Y. H., Park, H. M., Lee, B. W., Park, J. Y., Sim, E. Y., Lee, C. W., & Kim, W. H. (2016). The Physicochemical properties and dietary fiber contents in naked and hulled Korean oat cultivars. Korean Journal of Breeding Science, 48(1), 37-47

Lee, S. G., Song, J. H., Baek, S. B., Kwon, Y. U., & Lee, B. M. (2015). Production and distribution of corn in Southeast Asia. Korean Journal of Crop Science, 60(3), 318-332.

Lee, H. J., Jeong, M. J., Kim, D. J, & Choe, M. (2009). Effects of *Oenanthe javanica*, *Coicis lachryma-jobi* L. var., and *Plantaginis asiatica* L. water extracts on activities of key enzymes on lipid metabolism. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 38(11), 1516-1521.

Lim, S. B., Kang, M. S., Jwa, M. K., Song, D. J., & Oh, Y. J. (2003). Cooking characteristics of crains mixed with grains and pulses. Korean Journal of Food Science and Nutrition, 32(1), 52-57.

Lim, S. Y. (2008). Mutagenic and inhibitory effects of human brown rice and. Journal of Life Science, 18(10), 1415-1419.

Lim, J. W. (2008). Comparison of nutrition components of korean buckwheat cultivars during germination. Master dissertation, Sookmyung University

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Graduate School.

Lin, J. H., Singh, H., Ciao, J. Y., Kao, W. T., Huang, W. H., & Chang, Y. H. (2013). Genotype diversity in structure of amylopectin of waxy rice and its influence on gelatinization properties. Carbohydrate Polymers, 92(2), 1858-1864.

Maeng, Y. S., Park, H. K., & Kwon, T. B. (1990). Analysis of rutin contents in buckwheat and buckwheat foods. Korean Journal of Food Science and Technology, 22(7), 732-737.

Mazza, G., & Oomah, B. D. (2005). Buckwheat as a food and feed. Specialty Grains for Good and Geed, 375-393.

McClear, B. V., & Glennie Holmes, M. (1985). Enzymic quantification of (1→3)(1→4)-β-d-glucan in barley and malt. Journal of the Institute of Brewing, 91(5), 285-295.

Melaku, S., Dams, R., & Moens, L. (2005). Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: microwave acid digestion versus aqua regia extraction. Analytica Chimica Acta, 543(1-2), 117-123.

Millour, S., Noël, L., Kadar, A., Chekri, R., Vastel, C., Sirot, V., Charles Leblanc, J., & Guérin, T. (2011). Pb, Hg, Cd, As, Sb and Al levels in foodstuffs from the 2nd French total diet study. Food chemistry, 126(4), 1787-1799.

Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). (2018). Korean food standards codex

Min, H. G., Park, C. Y., Lee, H. K., Yeom, Y. A., Oh, J. H., Kim, B. S., Lim, S. M., Yoon, Y. N., & Lee, S. H. (2017). A Survey of viral diseases of proso millet (*Panicum miliaceum* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L.) in South Korea. Research in Plant Disease, 23(3), 263.

Mordes J. P., & Wacker W. E. (1977). Excessive magnesium. Pharmacological Reviews, 29(4), 273-300.

Munera-Picazo, S., Ramírez-Gandolfo, A., Burló, F., Carbonell & Barrachina, Á. A. (2014). Inorganic and total arsenic contents in rice based foods for children with celiac disease. Journal of food science, 79(1), T122-T128.

Nardi, E. P., Evangelista, F. S., Tormen, L., Saint, T. D., Curtius, A. J., de Souza, S. S., & Barbosa Jr, F. (2009). The use of inductively coupled plasma

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. Food Chemistry, 112(3), 727-732.

Narukawa, T., Hioki, A., & Chiba, K. (2012). Speciation and monitoring test for inorganic arsenic in white rice flour. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(4), 1122-1127.

Otaka, A., Hokura, A., & Nakai, I. (2014). Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. Food chemistry, 147, 318-326.

Orecchio, S., Amorello, D., Raso, M., Barreca, S., Lino, C., & Di Gaudio, F. (2014). Determination of trace elements in gluten-free food for celiac people by ICP-MS. Microchemical Journal, 116, 163-172.

Orecchio, S., Amorello, D., Raso, M., Barreca, S., Lino, C., & Di Gaudio, F. (2015). Determination of macro elements in gluten-free food for celiac people by ICP-OES. Life Safety and Security, 3(9), 36-48.

PIŁAT, B., Ogrodowska, D., & Zadernowski, R. (2016). Nutrient content of puffed proso millet (*Panicum miliaceum* L.) and amaranth (*Amaranthus cruentus* L.) grains. Czech Journal of Food Science, 34(4), 362-369

Park, S. M., Choi, Y. M., Kim, Y. H., Ham, H. M., Jeong, H. S., & Lee, J. S. (2011). Antioxidant content and activity in methanolic extracts from colored barley. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 40(7), 1043-1047.

Park, Y. K. (2011). Study on the characteristics of the steamed bread containing rice flour. Master dissertation, Hangyeong University Graduate School.

Park, C. H., Park, G. G., Jang, G. J., & Choi, Y. S. (2008). Grain science and culture. Kangwon National University. Publishing. pp. 9-68.

Paik, M. K., Kim, W. I., Yoo, J. H., Kim, J. K., Im, G. J., & Hong, M. K. (2010). A probabilistic assessment of human health risk from arsenic-contaminated rice grown near the mining areas of Korea. Journal of Food Hygiene and Safety, 25(2), 143-147.

Perrier, F., Yan, B., Candaudap, F., Pokrovsky, O. S., Gourdain, E., Meleard, B., Bussière, S., Coriou, C., Robert, T., Nguyen, C., & Cornu, J. Y. (2016). Variability in grain cadmium concentration among durum wheat cultivars:

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

impact of aboveground biomass partitioning. Plant and Soil, 404(1-2), 307-320.

Pietola, L., & Salo, T. (2000). Response of P, K, Mg and NO_3-N contents of carrots to irrigation, soil compaction, and nitrogen fertilization. Agricultural and food science in Finland, 9, 319 - 331.

Rayman MP. (2000). The importance of selenium to human health. Lancet 356, 233-241

Rude R. K., & Singer F. R. (1981). Magnesium deficiency and excess. Annual Review of Medicine, 32, 245-259.

Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., & Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. Analytica Chimica Acta, 462(1), 59-72.

Sung, Y. M., Choi, H. C., & Kang, M. Y. (2000). Physicochemicalproperties of starch granules from thirteen glutinous rice varieties. Korean Journal of Breeding Science, 32(3), 226-232.

Salama, A. K., & Radwan, M. A. (2005). Heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) contents in some foodstuffs from the Egyptian market. Emirates Journal of Food and Agriculture, 34-42.

Sanz, E., Muñoz-Olivas, R., & Cámara, C. (2005). A rapid and novel alternative to conventional sample treatment for arsenic speciation in rice using enzymatic ultrasonic probe. Analytica Chimica Acta, 535(1-2), 227-235.

Sawka, M. N. (2005). Dietary reference intakes for water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate. Chapter 4-Water (No. MISC04-05). US Army Research Institute of Environmental Medicine in Natick MA.

Shewry, P. R., & Hey, S. J. (2015). The contribution of wheat to human diet and health. Food and Energy Security, 4(3), 178-202.

Shimbo, S., Zhang, Z. W., Watanabe, T., Nakatsuka, H., Matsuda-Inoguchi, N., Higashikawa, K., & Ikeda, M. (2001). Cadmium and lead contents in rice and other cereal products in Japan in 1998 - 2000. Science of the Total Environment, 281(1-3), 165-175.

Shin, S. R. (2004). Changes on the components of yam snack by processing methods. Korean Journal of Food Preservation, 11(4), 516-521.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Shiratori, R., & Nagata, Y. (1986). Utilization of buckwheat in modern Japan. Fagopyrum, 6, 23-46.

Sneddon, E. J., Hardaway, C. J., Sneddon, J., Boggavarapu, K., Tate, A. S., Tidwell, S. L., Gray D. P., & Douvris, C. (2017). Determination of selected metals in rice and cereal by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Microchemical Journal, 134, 9-12.

Soh, H. S., Lee, S. P., & Ha, Y. D. (2002). Total lipid content and fatty acid composition in *Setaria italica*, *Panicum miliaceum* and *Sorghum bicolor*. Journal of the East Asian Food Society, 12(2), 123-128.

Son, S. M. (2001). Rice based meal for prevention of obesity and chronic disease. Korean Journal Community Nutrition, 6(5), 862-867.

Son, J. R., Kim, J. H., Lee, J. I., Young, H. Y., & Kim, H. (2002). Status of rice quality assessment and direction of research. Korean Journal of Crop Science, 47, 33-54.

Song, I. J. (1999). The Pattern and Characteristics of National Intervention in National Dietary Habits in the 1960s and 1970s: Focusing on the socio - economic stimuli movement. Doctoral dissertation, Seoul National University Graduate School.

Suchowilska, E., Wiwart, M., Kandler, W., & Krska, R. (2012). A comparison of macro-and microelement concentrations in the whole grain of four Triticum species. Plant, soil and environment, 58(3), 141-147.

Sun, G. X., Williams, P. N., Zhu, Y. G., Deacon, C., Carey, A. M., Raab, A., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2009). Survey of arsenic and its speciation in rice products such as breakfast cereals, rice crackers and Japanese rice condiments. Environment International, 35(3), 473-475.

The Korean Nutrition Society. (2015). Dietary reference intakes for Koreans 2015. Ministry of Health and Welfare.

Ukita, T., & Tanimura, A. (1961). Studies on the anti-tumor component in the seeds of *Coix lachrymal*-jobi L. var. ma-yuen Stapf, II. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 19, 47-52

United States Department of Agriculture (2015). 2015-2020 Dietary Guidelines for Americans.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Wang, Y. J., & Wang, L. (2002). Structures of four waxy rice starches in relation to thermal, pasting, and textural properties. Cereal Chemistry, 79(2), 252-256.

Weaver CM. Calcium. In: Bowman BA, Russel RM, editors. (2006) Present Knowledge in Nutrition, 9th Edition. Washington DC: International Life Science Institute press, 373-382

Williams, R. J. (1990). The mineral elements in homoeostasis and morphogenesis. Biochemical Society Transactions, 18, 689-705

Woo, K. S., Seo, M. C., Kang, J. L., Ko, J. Y., Song, S. B., Lee, J. S., Oh, B. G., Park, G. D., Lee, Y. H., Nam, M. H., & Jeong, H. S. (2010a). Antioxidant compounds and antioxidant activities of the methanolic extracts from milling fractions of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 39(11), 1695-1699.

Woo, K. S., Ko, J. Y., Song, S. B., Lee, J. S., Oh, B. G., Kang, J. R., Nam, M. H., Ryu, I. S., Jeong, H. S., & Seo, M. C. (2010b). Physicochemical characteristics of korean traditional wines prepared by addition of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) using different nuruks. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 39(4), 548-553.

World Health Organization. 1996. World Health Organization., Trace elements in human nutrition and health, Geneva, Switzerland.

World Health Organization. 1967. Technical report series No. 373.

Yasui, M. (2004). Calcium and the degenerative neurological diseases. Clinical Calcium, 14(1), 110-117.

Yun, G. S., Lee, M. H., Min, S. H., Jeong, H. J., Kim, J. H., & Park, O. J. (2008). Food: principles and preparations. Suhagsa. 70-81

Zavala, Y. J., Gerads, R., Gürleyük, H., & Duxbury, J. M. (2008). Arsenic in rice: II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health. Environmental Science & Technology, 42(10), 3861-3866.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Part Ⅱ

곡류 및 곡류 가공식품의 비소화학종 분석

Analysis of arsenic species in grains and grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 1장 서 론

무기성 오염물질은 화학적, 생물학적으로 분해가 잘 되지 않아 생태계의 먹이사슬에 따라 순환하면서 결국 먹이사슬의 최상위자인 인간에게로 이동한다. 미량이라도 체내로 흡수된 후 분해 및 배설이 잘 되지 않고 지속적으로 축적됨으로써 장시간에 걸쳐 각종 질병 및 부작용이 발생할 수 있다. 그 중 비소는 International Agency for Research on Cancer(IARC)에서 사람에 대한 발암성이 있는 물질로서 “Group 1”으로 평가될 만큼 유해성이 높은 중금속으로 분류되며 미국 Environmental Protection Agency(EPA)의 유해 환경오염물질 관리의 우선순위에 수 년간 1위를 차지한 적도 있을 정도로 비소의 위험성은 높은 수준이다. 또한 국내 노동환경건강연구소 발암물질 목록에도 비소 및 그 화합물이 “1급 발암물질”로 등록되어 있다. 비소는 화학적으로 금속과 비금속의 특성을 모두 가지고 있는 준금속(metalloid)으로 분류된다. 지각에는 평균 농도 약 2 mg/kg으로 존재하고 담수에는 0.01 mg/L, 해수에는 1~8 μg/L 정도 존재한다(JECFA, 1988). 결합 형태에 따라 다양한 종류가 있으며 크게는 무기비소와 유기비소 화합물로 분류할 수 있다. 탄소 및 수소와 결합한 경우는 유기비소 (organic arsenic, oAs)로, 탄소를 제외한 산소, 염소, 황 등과 결합한 형태의 비소를 무기비소 (inorganic arsenic, iAs)로 구분한다. 무기비소 화합물에는 arsenite(AsⅢ)와 arsenate(AsV)가 있으며, 유기비소 화합물에는 arsenobetaine(AsB)과 arsenochloline(AsC), dimethylarsinic acid(DMA), monomethylarsonic acid(MMA), tetramethyl arsonium ion(TMAO) 및 arsenosugar 등이 있다.

쥐에 비소 화합물을 경구 투여했을 경우 arsine, AsⅢ, AsV, MMA, DMA, AsC 및 AsB의 LD_{50}은 각각 3, 15~42, 20~200, 700~1800, 1,200~2600, 6,500 및 10,000 mg/kg 이상의 수치로 보고된 바 있다(EPA, 2004)(Table. 16, Fig. 15). 일반적으로 무기비소 화합물이 유기비소 화합물보다 독성이 강하고 무기비소 화합물 중에서도 AsIII는 AsV보다 10배 정도 독성이 강하다(Milstein et al., 2003; JECFA, 2011). 특히 MMA, DMA 등 메틸화된 유기비소 종들보다는 70배 정도 독성이 강하다

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

(Milstein et al., 2003; Jeong and Kim, 2008).

비소는 대부분 자연환경에서 AsⅢ과 AsV 형태로 존재하고 있으나 유기체에서 볼 수 있는 비소화학종의 대다수는 생화학적 중요성을 갖는 유기비소로 메틸기를 함유하고 있다. 무기비소 중 AsⅢ 및 AsV의 분포는 산화·환원 전위에 의존하는데 일반적으로 환원조건 하에서는 AsⅢ, 산화조건에서는 AsⅤ가 안정된 형태이다(Masscheleyn et al., 1991; Choi et al., 2009).

일반적으로 수산 생물은 유기비소(AsB, MMA, DMA)의 함량이 무기비소(AsⅢ and AsⅤ)의 함량보다 높지만, 쌀의 경우 무기비소의 함량이 유기비소의 함량보다 높다고 알려져 있다(Narukawa et al., 2008, Schoof et al., 1999; Contreras-Acuna et al., 2013). 쌀을 재배하는 논의 토양은 혐기적 조건으로, 호기성인 토양보다 비소의 이동성이 높아 주요 무기비소 화학종이 AsⅢ인 반면, 밀이나 보리가 재배되는 호기성 토양은 산소 이용도가 높기 때문에 주로 산화 형태인 AsV 형태로 존재한다(Yang et al., 2016). 혐기성 토양에서 재배되는 벼를 기준으로 비소 흡수율은 밀과 보리보다 50배 정도 높고 무기비소 함량은 10배 이상 높은 것으로 알려져 있다(William et al., 2007; Kim et al., 2012; Meharg, 2012).

식물 뿌리는 MMA, DMA 또는 TMAO를 모두 흡수할 수 있지만 흡수율은 iAs보다 낮으며 비소화학종 중 메틸 그룹이 증가함에 따라 흡수율은 감소하는 경향을 보인다(Jia et al., 2012; Li et al., 2009; Carbonell-Barrachina et al., 1998; Burló et al., 1999; Abedin et al., 2002). 구체적으로 식물 뿌리의 AsV 평균 흡수율은 DMA보다 5배, MMA에 비해 2.5배 높다고 보고된 바 있다(Raab et al., 2007). 또한 무기비소 중 AsV는 인산염(phosphate)과 생물학적(biochemical)으로 유사하여 뿌리를 통해 식물체 내로 인산염이 경쟁적으로 유입되는 경향이 있으며(Meharg & Macnair, 1992), 이러한 AsV의 저항성은 *Holcus lanatus*, *Calluna vulgaris* 및 *Silene vulgaris*를 포함한 다양한 식물 종에서 확인되었다.(Paliouris & Hutchinson, 1991; Meharg, 1994; Fitter et al., 1998; Sharples et al., 2000). 이러한 구조적 메커니즘은 식물의 AsV 흡수를 감소시키는 것으로 추측된다(Meharg, 1994).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

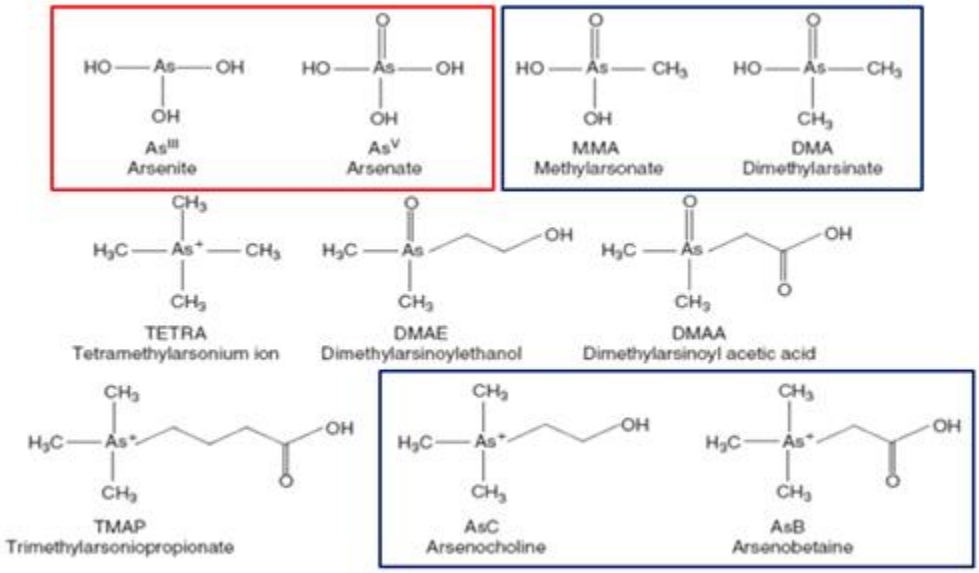


Fig. 15. The type of arsenic individual species

Table 16. Toxicity level of arsenic species

Arsenic Species		LD_{50} in Mice (mg/kg)
Arsenhydride	arsine	3.0
Arsenite	AsⅢ	15~42
Arsenate	As V	20~200
Monomethylarsonate	MMA	700~1,800
Dimethylarsinate	DMA	1,200~2,600
Arsenocholine	AsC	6,500
Arsenobetaine	AsB	10,000

참조 : EPA (Environmental Protection Agency), 2004

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

비소는 인체 내에서 여러 대사과정을 거치게 되는데 특히 무기비소인 AsⅢ와 AsⅤ는 호흡기나 소화기계를 통해 체내에 쉽게 흡수되며, 흡수된 무기비소는 24시간 이내에 혈관으로부터 간, 비장, 폐, 신장 등으로 이동하고 2주에서 4주 후에는 피부와 모발 등에 분포한다(Wi. et al., 2005). 또한 인체를 구성하는 필수 원소와 구조적으로 유사하기 때문에 AsⅢ와 AsV와 같은 비소가 인체 내 필수원소 역할을 대체하는 치환반응을 일으켜 독성을 나타낸다. AsⅢ는 peptide 및 단백질의 sulfhydryl 그룹과 결합하여 활동을 저해하며(Wi et al., 2005) AsV는 인산염의 화학적 유사체로 인산화 반응에서 인을 대체할 수 있어 에너지 및 인의 대사를 방해할 수 있다(Finnegan et al., 2012)(Fig. 16).

체내의 비소는 메틸화된 다음 신장을 통해 서서히 배출된다. 일단 흡수된 AsV는 AsⅢ로 부분적인 변화가 일어나 혈액 내에서 AsⅢ와 AsⅤ의 혼합물이 생성되며, AsⅢ는 간에서 우선적으로 메틸화되어 독성이 약한 MMA와 DMA로 변형된다(ATSDR, 2007). 체내에 흡수된 무기비소의 60~70%는 DMA, 10~20%는 MMA 그리고 10~30%가 무기비소 형태로 변환된 후 모두 혼합되어 대부분 소변으로 즉시 배출되거나 대변으로 소량 배출된다(Ryu, 2016). 인간뿐만 아니라 대부분의 종에서도 제한된 대사를 거친 DMA나 MMA같은 유기비소 화합물들은 세포 내부로 쉽게 들어가지 못하고 특별한 형태변화 없이 대부분 소변으로 배출된다(ATSDR, 2007; Csanaky et al., 2002; Vahter, 2000).

비소의 주요 노출경로는 호흡기와 소화기계이며 피부를 통한 노출은 다른 경로에 비해 매우 낮은 수준이다(EFSA, 2005). 무기비소는 생체 내로 유입된 후 대부분의 기관에 분포하며 특히, 각종 내장질과 피부, 골수, 골격계 등에 병을 유발하거나 피부암을 일으킬 수 있다. 또한, 염색체 및 세포분열에 악영향을 주어 돌연변이, 기형발생 및 악성종양을 유발하며 면역반응에 이상을 초래하는 것으로 알려져 있다(Boo et al., 1991). 무기비소에 만성적으로 노출될 경우 무력증, 식욕부진, 구역질, 신경계 이상, 심혈관장애, 각막비후증, 과각화증, 피부색소침착 등이 발생할 수 있으며 손가락 · 발가락의 말초조직이 검은색으로 괴사하는 blackfoot병을 야기하는 것으로 알려져 있다(DeStefano et al., 2010).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

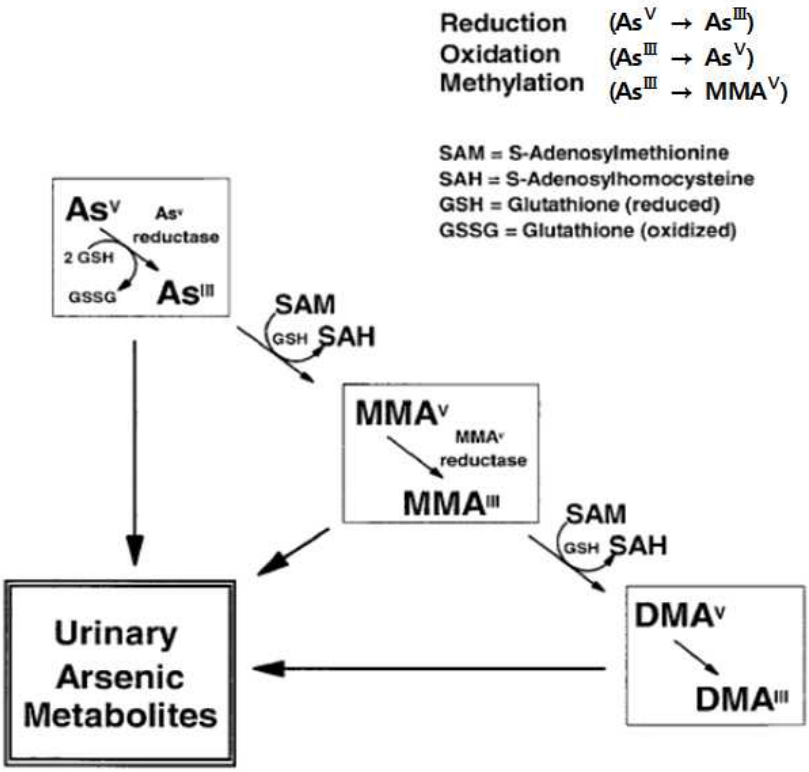


Fig. 16. Arsenic metabolism in mammalian

Source : Hughes, 2002

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

과거 분석 장비 및 비소화학종에 따른 독성에 대한 연구가 활발하지 않았던 당시에는 작물이나 토양, 수중에서의 총비소 농도만을 측정하였으나, 최근에는 비소종을 분리 및 분석하는 많은 방법이 개발되고 있다(Terlecka, 2005, Kang, 2017).

주로 high performance liquid chromatography(HPLC)나 capillary zone electrophoresis와 같은 크로마토그래피 분리법이 이용되며 검출기로는 atomic absorption spectrometry(AAS) 또는 inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) 등을 연결하여 측정분석하고 있다(Terlecka, 2005). 그 외에도 비소화학종을 휘발성인 arsine으로 전환시킨 후 atomic absorption spectrometry(HG-AAS; 원자흡수분광법), atomic fluorescence spectrometry(HG-AFS; 원자형광분광법) 또는 ICP/MS 등의 검출기로 정량하는 방법이 이용되기도 한다. 이처럼 지금까지 종 분화 분석을 위해 많은 분석기술들이 사용되어져 왔지만, 매우 낮은 검출한계 능력을 갖는 ICP-MS와 뛰어난 분리 능력을 갖는 고성능 액체 크로마토그래프(high performance liquid chromatograph)를 연결한 HPLC-ICP-MS가 극미량의 비소 화학종 분석에 중요한 분석기술로 자리 잡고 있다(EFSA, 2009).

또한 분석기기 만큼이나 전처리 방법도 무기비소 함량을 분석하는데 있어 중요한 요인 중 하나이다. HNO_3과 같은 산을 이용하여 분해할 경우 비소화학종이 분해 또는 변이될 수 있기 때문에 분리를 위해서는 총비소 분석 방법과 같은 산을 이용하여 분해하는 방법을 사용하여서는 안 된다. 이러한 문제들로 비소화학종의 전처리방법은 산분해 개념보다는 추출의 개념을 사용해야하며 이를 위해 deionized water, methanol, acetic acid, formic acid 등이 널리 사용되고 있다(Foster et al., 2007; Kirby and Maher, 2002). 이와 같은 추출 용매를 이용하여 무기비소를 추출할 수 있는 방법으로는 sonication을 이용한 초음파 추출법(Wshlen et al., 2004; Yuan et al., 2005), microwave를 이용하여 추출하는 방법(Kirby and Maher, 2002; Yuan et al., 2005; Ackley et al., 1999; Chatterjee, A., 2000) 등 여러 가지 장비를 이용하여 추출하는 방법들이 있다. 이렇듯 쌀의 비소화학종을 분리하기 위해 각기 다른 추출용매와 추출장비를 이용하는 여러 가지 분석법들이 사용되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

따라서 다양한 방법 중 쌀에 적용할 수 있는 최적의 전처리 방법을 확립하고자 하였으며 또한 HPLC-ICP/MS를 이용하여 곡류에 보다 적합한 무기비소 분석법을 개발 및 확립하는데에 목적이 있다. 또한 확립된 분석법을 이용하여 유통되는 곡류 및 곡류 가공식품을 대상으로 무기비소 모니터링을 진행하였으며, 위해성 평가를 통해 곡류의 안전성을 확인하고자 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2장 재료 및 방법

제 1절 실험재료 및 기기

1. 실험재료

비소화학종 분리 분석에 사용된 원 시료는 귀리 10건, 기장 10건, 메밀 10건, 밀 10건, 수수 10건, 율무 10건, 보리 10건, 옥수수 10건, 조 10건, 찹쌀 15건, 현미 15건, 백미 15건, 총 12종 135건을 대상으로 하였고, 가공식품은 과자류(쌀과자, 현미과자, 밀과자) 45건, 시리얼류(옥수수시리얼, 현미시리얼) 30건, 면류(밀국수, 쌀국수, 메밀국수, 파스타면) 60건으로 총 9종 135건을 대상으로 실험에 사용하였다. 구입한 시료는 blender (Hanil blender, Hanil, Asan, Korea)로 균질화하여 분석 전까지 -20℃ 조건의 냉동고(MICOM CFD-0622, Samsung, Seoul, Korea)에서 보관하였다.

2. 시약

본 연구를 위해 모든 시약은 특급시약을 구입하여 사용하였으며, 증류수는 Milli-Q ultrapure water purification system (Millipore Co., MA, USA)에 의해 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물과 HPLC grade의 water(Fisher scientific Inc., MA, USA)를 사용하였다. 비소화학종 분석법 확립에 사용된 인증표준물질은 White rice flour 7503-a (NMIJ, Ibaraki, Japan)를 사용하였다. 무기비소종인 AsⅢ, (sodium(meta) arsenite; $NaAsO_2$, 99.0%)와 AsⅤ (sodium arsenate dibasic heptahydrate; $Na_2HAsO_4.7H_2O$, 99.9%)는 Sigma-Aldrich (MO, USA)에서 구입하여 사용하였고, 유기비소종인 DMA (dimethylarsinic acid; $(CH_3)_2AsO(OH)$, 98%)는 strem chemicals (West Chester, PA, USA)와 MMA (monosodium acid methane arsonate sesquihydrate; $(CH_3)AsO(OH)_2$, 99.0%)는 Supelco (Bellefonte, PA,

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

USA), AsB (arsenobetaine; $((CH_3)_3As)^+CH_2COO^-$, 95%)과 AsC (arsenocholine bromide; $((CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH, Br^-$, 95%)는 wako pure chemical industries (Osaka, Japan)에서 구입하였다.

Chromatography 분리에 사용된 이동상은 ammonium bicarbonate, ammonium phosphate, ammonium nitrate 및 malonic acid이며, 모두 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Ammonia solution (Merck, Darmstadt, Germany)을 1%로 희석하여 이동상의 pH를 조절하였다.

3. 기기

곡류의 비소화학종 분리·분석을 위해 균질화된 시료를 초음파추출기(Powersonic 420, Hwashin Tech Co., Seoul, Korea)와 항온수조(HB-205WM. Hanbaek Scientific Co., Gwangju, Korea)를 이용하여 추출하였다. 추출된 시료는 고속원심분리기(Hanil Science Industrial Co.. Incheon, Korea)를 이용하였다. 전처리가 완료된 시료는 비소화학종의 분리 및 정량분석을 위해 communication bus module(CBM-20A), degassing unit(DGU-20A3R), 2대의 pump(LC-20AD)가 연결된 고성능액체크로마토그래피(HPLC) 시스템(Shimadzu, Kyoto, Japan)을 사용하였다. ICP/MS를 결합한 HPLC-ICP/MS를 이용하여 분리능력과 높은 감도의 검출능력 조건을 형성하였다. 사용된 음이온 교환 컬럼은 Hamilton PRP-X100 (250 mm×4.1 mm i.d., 10 μm; Hamilton Co, NV, USA)을 이용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2절 실험방법

1. 곡류의 비소화학종 분석법 연구

가. 비소화학종 분석을 위한 시료 전처리

곡류의 비소화학종 분석을 위해 기존의 분석방법을 기반으로 용리조건, 추출용매 등을 비교 검토하여 최적의 분석법 선정을 하고자 하였다. 분석법 검토를 위해 인증표준물질인 백미분말 (NMIJ 7503-a)을 사용하였고, 추출방법은 영·유아식의 무기비소 분석법을 참고하였다(MFDS, 2012). 추출용매로서 추출효율에 영향을 주지 않으면서 원심분리 시 매질과 추출용매 간에 가장 분리가 명확히 되었던 1% HNO_3과 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용하여 용매 간 추출효율을 비교하였다.

추출은 백미분말 (NMIJ 7503-a) 1 g을 50 mL centrifuge tube에 취한 후 추출용매 10 mL을 가하여 5분간 충분히 흔들어 준 다음 80℃ 열탕 및 초음파 추출을 병행하였다. 추출이 끝난 시료는 4℃ 이하 냉장고에서 2 시간 냉각 후 10 분간 원심분리기(Hanil Science, Gimpo, Korea)를 이용하여 원심분리(3000 × g) 후 상등액을 0.45 μm membrane syringe filter(Nylon, Whatman, USA)로 여과하여 시험 용액으로 하였다(Fig. 17).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

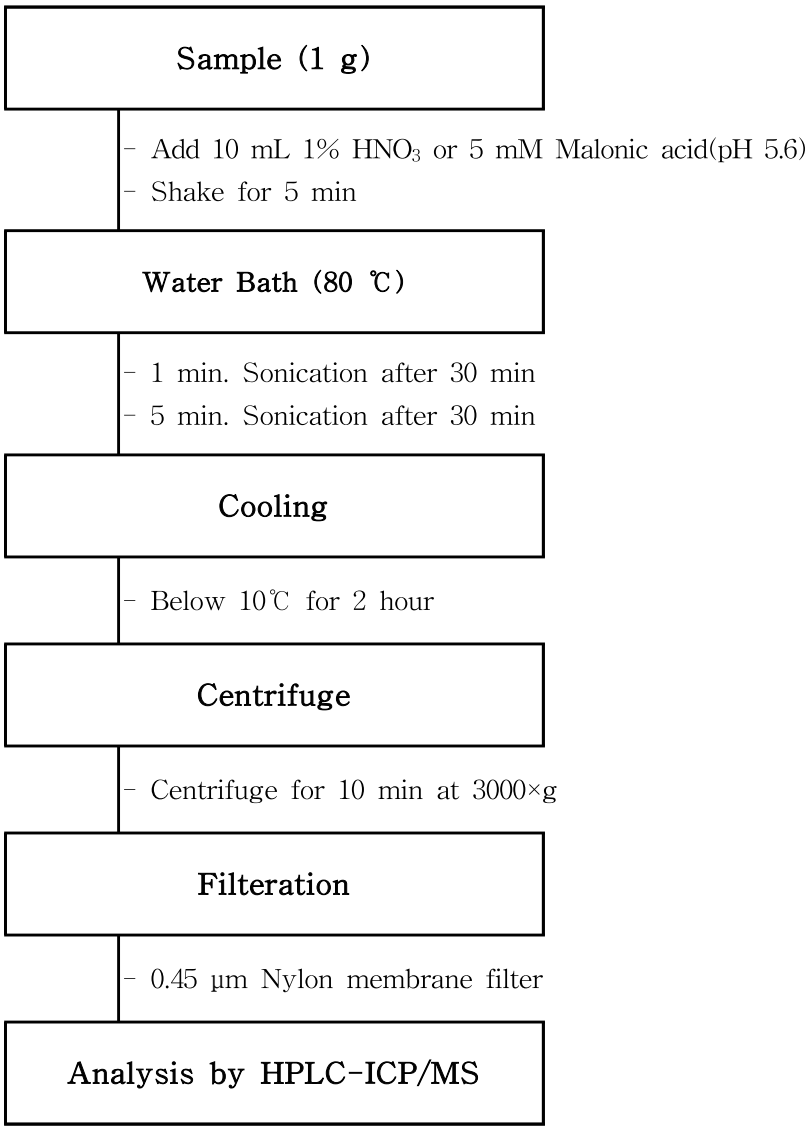


Fig. 17. Analysis method of arsenic speciation in Grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. HPLC-ICP/MS에 의한 비소화학종 분석

곡류의 비소화학종 분리를 위해 사용한 column은 Hamilton PRP X-100 (250 mm×4.1 mm i.d., 10 μm)으로 실온에서 분석하였다. 사용된 이동상은 ① 1% MeOH 함유 2 mM ammonium bicarbonate(pH 8.2)와 1% MeOH 함유 20 mM ammonium nitrate + 20 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 사용한 gradient 방법으로, 용리조건은 A용매인 1% MeOH 함유 2 mM ammonium bicarbonate를 0~2분간 100%를 유지한 후, 2~2.5분간 B용매 100%로 변경하였고, 8.5분까지 유지시킨 후 처음 조건으로 변경하여 base를 안정화시켰다. 또한 ② 1% MeOH 함유 10 mM ammonium nitrate + 10 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 사용한 isocratic 방법과 ③ 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용한 isocratic 용리조건 3가지를 각각 비교하였다(Table 17).

ICP/MS를 통해 시료를 분석할 경우 비소의 m/z = 75와 일치하는 대표적인 물질인 $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$를 형성하여 분석 결과에 오차를 일으킬 수 있다. 본 연구에 사용된 ICP/MS는 DRC(Dynamic Reaction Cell) 방법으로 고순도 산소가스를 반응가스로 첨가하여 비소 75(As^{+})를 91(AsO^{+})로 치환시켜 $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$의 간섭이 배제 가능하다. 그러나 해조류와는 달리 곡류의 경우 염소이온의 간섭이 크게 확인되지 않아 감도면에서 우수한 75(As^{+}) 분석으로 진행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 17. Operating conditions for HPLC-ICP/MS system

<table>
<tr><th>Descriptions</th><th>Conditions</th></tr>
<tr><td>Instrument</td><td>LC-VP (Shimadzu, Kyoto, Japan)</td></tr>
<tr><td>Column</td><td>Hamilton PRP X-100 (250 mm×4.1 mm i.d., 10 μm)</td></tr>
<tr><td>Injection vol.</td><td>50 μL</td></tr>
<tr><td>Column tem.(℃)</td><td>Room temp.</td></tr>
<tr><td>Mobile phase</td><td>Gradient method
① A : 1% MeOH · 2 mM ammonium bicarbonate, pH 8.0
B : 1% MeOH · 20 mM ammonium nitrate ·
20 mM ammonium phosphate dibasic, pH 9.2
- Flow condition
<table>
<tr><th rowspan="2">Time (min)</th><th rowspan="2">Flow rate (mL/min)</th><th colspan="2">Mobile Phase(%)</th></tr>
<tr><th>A</th><th>B</th></tr>
<tr><td>0.0</td><td>1.5</td><td>100</td><td>0</td></tr>
<tr><td>2.0</td><td>1.5</td><td>100</td><td>0</td></tr>
<tr><td>2.5</td><td>1.5</td><td>0</td><td>100</td></tr>
<tr><td>8.5</td><td>1.5</td><td>0</td><td>100</td></tr>
</table>
Isocratic method
② 1% MeOH · 10 mM ammonium nitrate ·
10 mM ammonium phosphate dibasic, pH 9.2
Isocratic method
③ 5 mM malonic acid, pH 5.6</td></tr>
<tr><td>Instrument</td><td>NexION 300D</td></tr>
<tr><td>RF power (W)</td><td>1400</td></tr>
<tr><td>Nebulizer (L/min)</td><td>1.0</td></tr>
<tr><td>Auxillary (L/min)</td><td>1.4</td></tr>
<tr><td>Plasma (L/min)</td><td>20</td></tr>
<tr><td>Lens voltage (V)</td><td>5 ~ 10</td></tr>
<tr><td>Element isotope</td><td>^{75}As</td></tr>
</table>

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

다. 표준용액 제조 및 검량선 작성

곡류의 비소화학종 분석을 위해 무기비소인 AsⅢ, AsⅤ와 유기비소 AsC, AsB, DMA, MMA 총 6종 표준물질을 추출용매인 1% HNO_3과 5 mM malonic acid으로 각각 혼합하여 100 μg/kg 표준원액을 조제하였다. 모든 표준원액은 4℃의 냉장조건에서 보관하였으며, 검량선 작성을 위해 매 분석 시 마다 추출용매로 희석하여 서로 다른 7개의 농도로 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 및 50 μg/kg이 되도록 표준용액을 제조하여 사용하였다. 분석 시 시료의 함량이 검량선 내에 모두 포함되도록 하였으며, 일정한 주기로 반복측정하여 장비와 시료의 손실여부를 확인하고자 하였다.

라. 분석법 검증

비소화학종 분석법 검증을 위해 검출한계(Limit of Detection, LOD), 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ), 정확성(Accuracy), 정밀성(Precision), 직선성(Linearity) 및 신뢰성(Reliability)을 확인하였다. 검출한계와 정량한계는 공실험을 7회 이상 반복측정하여 표준편차를 계산 후 이 값의 3배를 검출한계로 하였고, 정량한계는 표준편차의 10배로 하였다. 정확성은 인증표준물질(NMIJ 7503-a)을 이용하여 인증값에 대한 측정값의 일치도를 확인하였으며, 정밀성은 7회 이상 반복측정으로 편차의 평균값에 대한 비율(CV%)을 확인하였다. 또한 제조한 표준용매로 직선성을 확인하여 분석하고자 하는 대상 시료의 농도에 해당되는 검량선의 범위가 적당한지 확인하였다. 신뢰성은 동일한 분석방법에 따른 실험실 간의 재현성을 확인하고자 한국과학기술연구원과 한국분석기술연구소에서 수행하여 분석된 값을 비교 검토하였다.

마. 국외 숙련도 시험(FAPAS)

영국 환경식품농림부가 주관하는 국제 비교숙련도 평가 프로그램인 Food Analysis Performance Assessment Scheme(FAPAS)에 2015년 12월 참가하여 Powdered Rice에 대한 무기비소 분석을 진행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. 통계분석

각 시료간의 차이를 확인하기 위하여 one-way ANOVA로 통계처리 후 유의성의 여부를 검토하였다. 유의성은 duncan의 다중비교 (duncan's multiple test)를 사용하여 세 집단 이상의 종속 변수에 대한 평균의 차이를 $p<0.05$ 수준에서 검증하였다.

3. 곡류의 무기비소 위해성 평가

본 연구에서는 분석한 곡류의 무기비소 결과값을 이용하여 노출평가(exposure assessment)를 진행하였다. 노출평가는 일일노출량 또는 섭취량인 EDI(Estimated daily dose)를 이용하여 이루어졌으며 평균 체중은 '16년 기준 통계청의 16세 이상 남녀 평균인 65.28 kg으로 계산하였다. 식품섭취량은 국민건강영양조사의 가장 최근 결과자료(6기, 2013~2015)를 활용하여 산출한 값을 이용하였다(식품의약품안전처, 2018). 기장의 경우 섭취량이 제시되어 있지 않아 잡곡섭취량으로 대체하였다(수식(1)).

$$\text{일일노출량}(\mu g/kg\ b.w./day) = \frac{\text{평균오염도}(mg/kg) \times \text{식품섭취량}(g/day)}{\text{인구집단의 평균 체중 }(kg)} \quad (1)$$

곡류의 무기비소의 일일노출량에 의한 위해도는 식품의약품안전처 권고하는 인체노출안전기준 PTWI, 9.0 μg/kg b.w/month와 비교하여 수식(2)에 따라 평가하였다.

$$\text{위해도}(\%) = \frac{\text{대상 물질의 식품 섭취 일일노출량 }(\mu g/kg\ b.w/day)}{\text{대상 물질 인체노출안전기준 }(\mu g/kg\ b.w/day)} \times 100 \quad (2)$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3장 결과 및 고찰

제 1절 곡류의 비소화학종 분석법 확립

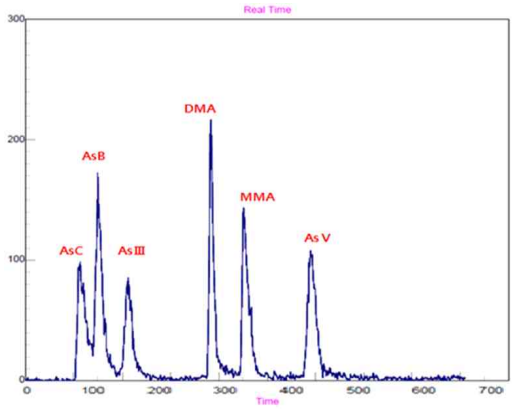
1. 비소화학종 분석법 비교

가. 이동상 조건 선정

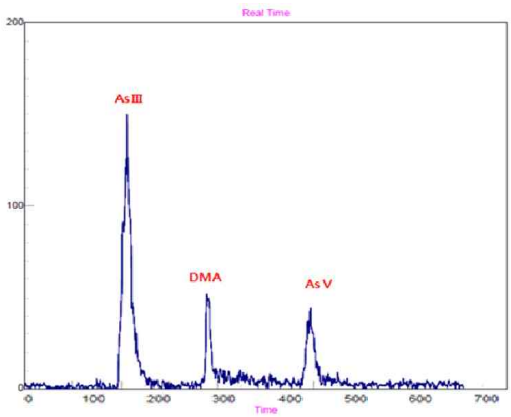
비소화학종 분리·분석을 위해 먼저 1% HNO_3용액을 추출용매로 하여 3가지 용리조건을 비교하였다. 첫 번째로 사용된 이동상은 ① 1% MeOH 함유 2 mM ammonium bicarbonate(pH 8.2)와 1% MeOH 함유 20 mM ammonium nitrate + 20 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 사용한 gradient 용리조건으로, 분석 결과 6개의 비소종은 AsC, AsB, AsⅢ, DMA, MMA 그리고 AsⅤ 순으로 검출되었다. 5 μg/kg 농도의 표준액을 첨가한 인증표준물질의 chromatogram 상에서 AsC과 AsB의 peak이 다소 붙어서 나왔으나 그 외의 peak는 정확하게 분리가 되었으며, 각 화합물에 대한 정성 및 정량이 가능하였다. 회수율은 유기비소 4종인 AsC, AsB, DMA, MMA가 각각 106.5, 84.4, 96.1, 95.7%, 무기비소인 AsⅢ, AsⅤ의 경우 105.2, 101.4%로 확인되었고 3회 반복실험을 통해 3.4~5.9%의 우수한 정밀성을 보였다(Table 18). 백미의 인증표준물질을 이용하여 분석한 결과, 유기비소인 AsC과 AsB이 검출되지 않았다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



< Standard >



< CRM (NMIJ 7503-a) >

Fig 18. Chromatogram of 6 arsenic species separation using Gradient method

Table 18. Validation of the separation method of 6 arsenic species using gradient method

Species	Spiking Test			CRM (NMIJ 7503-a) Test			
	Conc. (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)	Ref. (μg/kg)	Measure (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)
AsC	5.06	106.5	3.8	-	-	-	-
AsB	5.12	84.4	5.9	-	-	-	-
AsⅢ	5.17	105.2	5.1	71.1	84.7	115.9	3.7
DMA	5.01	96.1	4.9	13.3	11.8	88.7	4.8
MMA	4.95	95.7	3.4	-	-	-	-
As V	5.15	101.4	5.6	13.0	11.7	98.3	5.1

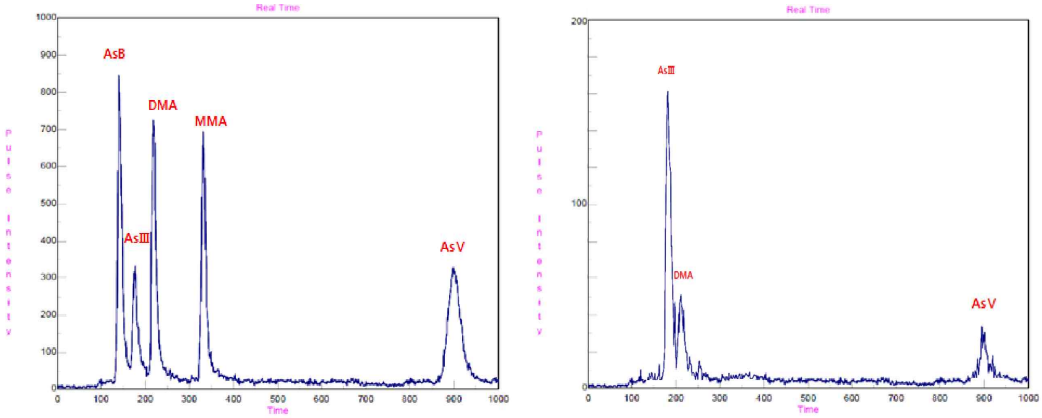
Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

기존 연구에 의하면 이동상 A인 ammonium bicarbonate는 AsC 분석의 감도(Ryu, 2016)와 AsB와 AsⅢ의 분리능과 관련있다고 보고된 바 있어(식품의약품안전처, 2009) 유기비소인 AsC을 분리하기 위해 사용한 이동상 A를 제외한 두 번째 이동상인 ② 1% MeOH 함유 10 mM ammonium nitrate + 10 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 이용하여 isocratic 조건으로 분석을 진행하였다. Ammonium bicarbonate를 사용하지 않고 단일용매를 사용한 결과, AsC을 제외한 비소화학종 5종이 분리가 가능하였으며, AsⅢ, AsⅤ, AsB, DMA 및 MMA는 각각 106.6, 98.2, 91.5, 94.9 그리고 93.1%의 회수율로 확인되었다. 3회 반복하여 정밀성을 측정한 결과 3.4~5.1%로 isocratic 용리조건을 이용한 또한 방법 우수한 결과를 얻을 수 있었다(Table 19). 두 번째 isocratic 용리조건은 방법 ①과 비교하여 간편하고 상대적으로 바탕선이 낮은 범위에서도 안정하게 분석되어 저농도의 비소를 보다 효율적으로 분석이 가능하였다(Fig. 19). 그러나 isocratic 용리조건은 gradient 용리조건보다 2배 이상 분석시간(retention time)이 많이 소요되는 단점을 보였다. 이러한 문제점은 다른 연구에서도 지적된 바 있다(B'hymer, 2004; Ryu, 2016).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



< Standard > < CRM (NMIJ 7503-a) >

Fig 19. Chromatogram of 5 arsenic species separation using Isocratic method

Table 19. Validation of the separation method of 5 arsenic species using Isocratic method

Species	Spiking Test			CRM(NMIJ 7503-a) Test			
	Conc. (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)	Ref. (μg/kg)	Measure (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)
AsB	5.05	91.5	5.9	-	-	-	-
AsⅢ	5.11	106.6	4.1	71.1	73.2	102.9	3.4
DMA	4.95	94.9	5.8	13.3	13.9	104.5	5.1
MMA	4.90	93.1	4.3	-	-	-	-
AsV	5.09	98.2	4.6	13.0	12.5	96.5	4.1

Collection @ chosun

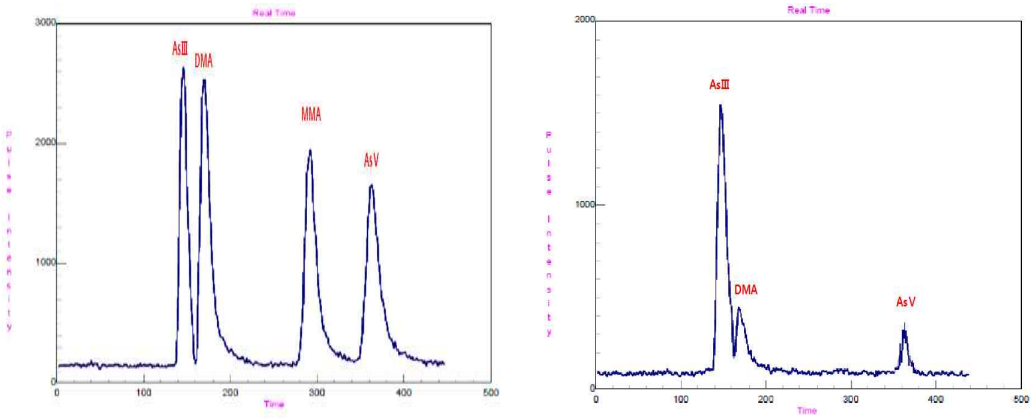
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

세 번째 용리조건으로 ③ 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용한 isocratic 용리조건으로 분석하였다. Zheng 등(1998)은 비소화학종의 분리를 위한 이동상으로 완충제로써 널리 사용되는 2가 유기산 6종을 검토하여 모두 무기비소분석에 적합한 결과를 얻었으며, Raber 등(2012)은 HPLC-ICP/MS 분석 시 비소종의 안정된 분석시간을 위해 필요한 pH 5-7 범위에서 malonic acid의 pKa_2가 5.7로 pH 5.6과 가깝기 때문에 좋은 완충력(buffer capacity)을 가지며, malonic acid 음이온의 -1.4 방전 전하(apparent charge)값은 AsⅤ의 높은 용출력과 휘발성(140℃ 이상)을 가지는 특징이 있다고 보고한 바 있다. 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 사용하여 분석한 결과, AsC, AsB과 AsⅢ의 검출 시간이 비슷하여 각 peak 간 구분이 불가능하였으나(Fig. 21), 백미의 경우 앞서 비소화학종 6종 분석 결과에서 AsC과 AsB이 존재하지 않음을 확인하였기 때문에 AsⅢ의 정량적 분석에 영향은 없었다. 5 mM malonic acid를 이동상으로 사용하여 AsC과 AsB을 제외한 AsⅢ, AsV, DMA 및 MMA 4종의 분석이 가능하였으며 앞서 분석한 2개의 용리조건보다 분석시간이 단축되어 8분 이내에 AsⅢ, AsV, DMA 및 MMA 4종의 분석이 가능하였다. 또한 간편한 isocratic 용리조건으로 보다 낮은 바탕선으로 해조류보다 비소 함량이 낮은 쌀에 적합할 것으로 사료되어 최종 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 용리조건으로 선정하였다(Table 21). 그러나 AsC이나 AsB이 함유된 곡류 가공식품이나 해조류를 대상으로 본 분석법을 이용한 비소화학종 분석은 어려워 보였다.

표준물질 5 μg/kg을 첨가한 시료의 회수율은 AsⅢ, AsⅤ, DMA, MMA이 각각 178.3, 112.2, 111.4 및 88.5%로 확인되었다. AsⅢ 정량 시 추출용매의 간섭 요인으로 높은 회수율을 분석되었다고 판단하여 쌀 중 주요 비소화학종 분석을 위한 추출용매를 다시 검토하였다(Table. 20).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



< Standard > < CRM (NMIJ 7503-a) >

Fig. 20. Chromatogram of 4 arsenic species isolated with 5 mM malonic acid

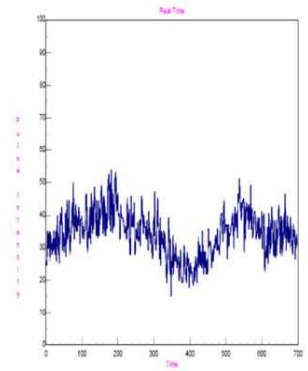
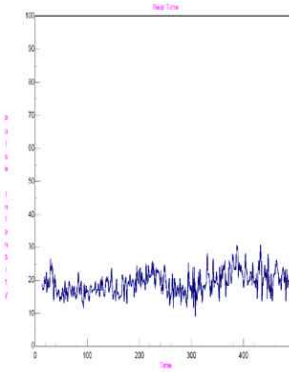
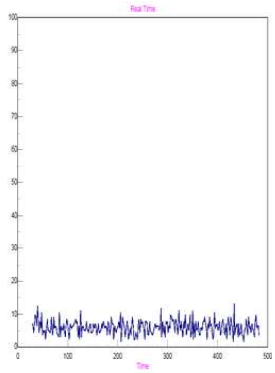
Table 20. Validation of the separation method of 4 arsenic species with 5 mM malonic acid

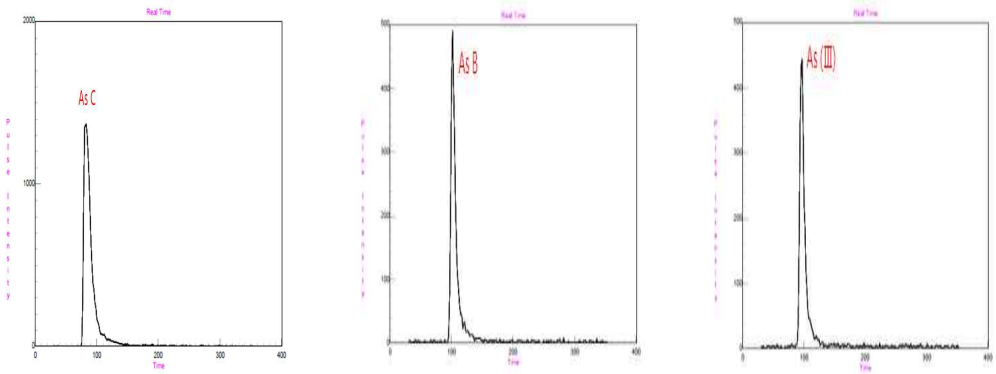
Species	Spiking Test			CRM(NMIJ 7503-a) Test			
	Conc. (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)	Ref. (μg/kg)	Measure (μg/kg)	Recovery (%)	C.V (%)
AsⅢ	5.05	178.3	4.8	71.1	121.1	170.4	4.5
DMA	4.90	111.4	3.2	13.3	15.1	113.8	3.3
MMA	4.85	88.5	3.5	-	-	-	-
As V	5.04	112.2	4.6	13.0	13.8	106.1	4.2

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table. 21. Comparison of chromatogram baseline according to mobile phase conditions

Chromatogram			
Method	① Gradient	② Isocratic	③ Isocratic
Mobile phate	A: 2mM Ammonium Bicarbonate B: 20mM Ammonium Nitrate + 20mM Ammonium Phosphate	10mM Ammonium Nitrate + 10mM Ammonium Phosphate	5mM Malonic Acid



AsC AsB AsⅢ

Fig. 21. Chromatogram of arsenic species isolated with 5 mM malonic acid

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

나. 추출용매 선정

앞서 비소 화학종 분리·분석시 추출용매는 1% HNO_3 용액으로 사용하였다. 그러나 곡류의 비소종분리 분석에 최종 선정된 이동상인 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용한 분석 결과 인증표준물질인 백미분말 (NMIJ 7503-a)의 AsⅢ 회수율이 170.4%로 정량 시 추출용매의 간섭 요인이 작용되어 높은 회수율을 보인 것으로 추정하였다. Huang 등 (2010)의 연구에 의하면 추출용매로 HCl과 HNO_3 등을 사용하였을 때 추출효율이 90% 이상의 우수한 수준으로 분석되었다고 하였으나, 염산은 ICP/MS 분석시 $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$를 형성하고, TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide)나 인산을 이용한 추출 시 전분의 팽윤현상을 형성하여 여과가 잘 되지 않는다고 보고하였다.

따라서 용매간섭을 최소화하기 위해 HPLC 분석 이동상과 동일한 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 추출용매로 사용하여 실험을 진행하였다. 추출조건과 온도 등은 동일하게 하였고 추출용매만 변경하여 추출 후 시험용액으로 사용하였다. 5 mM malonic acid를 이용하여 추출한 경우 호화현상은 관찰되었으나 여과에는 문제없었으며, 여과된 액은 분석할 양으로써 충분하였다.

1% HNO_3용액으로 추출하여 분석하였을 때 170.4%로 나타났던 AsⅢ의 회수율은 추출용매를 5 mM malonic acid로 변경하여 분석한 결과, 95.1%의 회수율로 나타났다. 1% HNO_3용액으로 추출 시 AsⅢ 회수율의 문제는 malonic acid를 추출용매로 사용함으로써 해결되었음을 확인하였다(Fig. 22). 따라서 백미 중 비소화학종 분리를 위한 최종 추출용매로 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 선정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

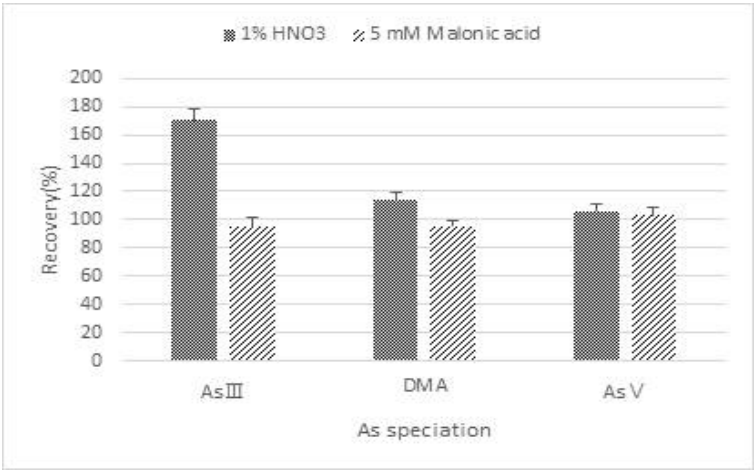


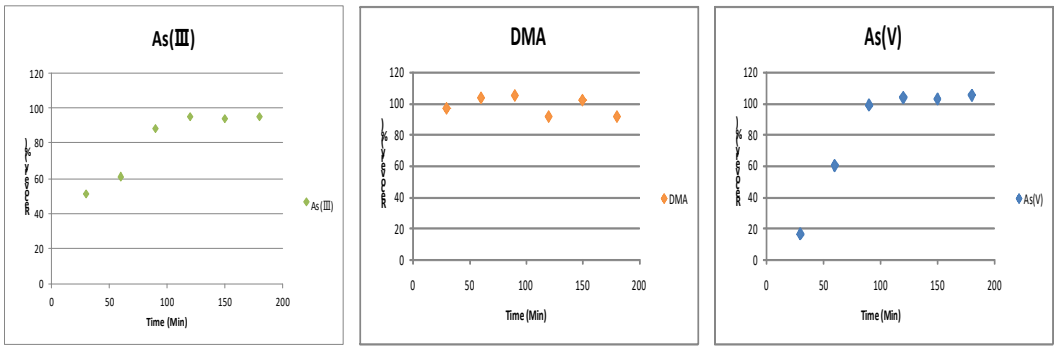
Fig. 22. Comparison of recovery ratio by extraction solvent

다. 추출시간 선정

최종 선정된 5 mM malonic acid를 추출용매로하여 최적 추출시간을 선정하기 위해 인증표준물질 백미분말 (NMIJ 7503-a)을 이용하여 추출 시간별 회수율 실험을 진행하였다. 추출온도는 80℃로 열탕추출과 초음파 추출을 병행하는 방법으로 추출시간을 30분부터 180분까지 30분 간격으로 6가지 경우를 비교분석하였다. 추출효율을 높이기 위하여 매 30분마다 초음파 추출을 1분간 실시하였고 마지막에는 5분간 초음파 추출을 하였다. 분석 결과 DMA의 경우 추출시간이 60분 일 때 103.2%로 시험오차 범위 내의 회수율이 확인되었고, AsⅤ는 추출시간이 90분 일 때 98.5%의 회수율이 확인되었다. AsⅢ의 추출시간에 따른 회수율은 120분 일 때 95.1%로 시험오차 범위 내의 회수율을 보여, 3가지 비소화학종의 결과를 토대로 가장 적절한 추출시간은 120분으로 결정하였다(Table 22, Fig. 23).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



AsⅢ DMA As V

Fig. 23. Recovery by ultrasonic extraction time at 80 ℃

Table 22. Recovery by ultrasonic extraction time at 80 ℃ condition

Time (min.)	AsⅢ-71.1 μg/kg		DMA-13.3 μg/kg		As V-13.0 μg/kg	
	Measure (μg/kg)	Recovery (%)	Measure (μg/kg)	Recovery (%)	Measure (μg/kg)	Recovery (%)
30	36.688	51.6	12.848	96.6	2.119	16.3
60	43.300	60.9	13.726	103.2	7.813	60.1
90	62.781	88.3	13.925	104.7	12.805	98.5
120	67.616	95.1	12.170	91.5	13.455	103.5
150	66.550	93.6	13.566	102.0	13.325	102.5
180	67.545	95.0	12.156	91.4	13.650	105.0

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. 곡류 중 비소화학종 분석법 확립

곡류의 비소화학종 분석을 위해 3가지 용리조건을 비교하여 ammonium bicarbonate, ammonium nitrate 및 ammonium phosphate를 용매로 분석한 결과보다 더 높은 기기 감도 및 낮은 바탕선을 보여 분석시간과 감도가 우수한 5 mM malonic acid를 이동상으로 선정하였다. 그러나 1% HNO_3 사용하여 CRM(NMIJ 7503-a)를 추출한 후 5 mM malonic acid를 이동상으로 분석한 결과, AsⅢ의 회수율이 170.4%로 AsⅢ 정량 시 용매간섭 요인이 작용되어 정확한 비소화학종 분석이 불가능하였다. 추출용매를 이동상과 동일한 5 mM malonic acid로 변경하여 분석한 결과 95.1%의 회수율로 1% HNO_3용액 추출 시의 용매 간섭요인은 저해되었음을 확인하였다. 80℃ 가열 후 초음파추출의 최적 추출시간을 선정하기 위해 30분부터 180분까지 30분 간격으로 추출하여 CRM의 회수율 측정 결과 시험오차 범위내의 회수율을 보인 120 분을 최적 추출시간으로 정하였다.

최종적으로 추출용매 5 mM malonic acid를 사용하여 80℃에서 30분마다 1분간 초음파 추출하였으며 120분 가열추출 후 5 분간 초음파 추출 방법을 최종 비소화학종 추출방법으로 수립하였다(Fig. 24, 25).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

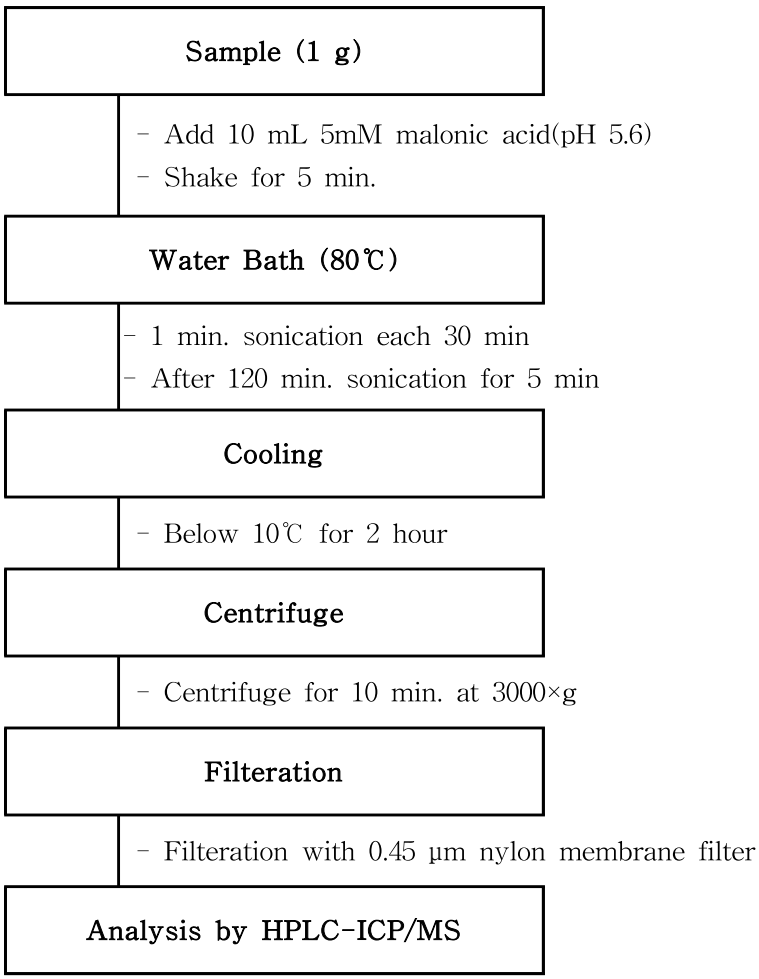


Fig. 24. Schematic diagram of arsenic species analysis method in rice

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. HPLC-ICP/MS에 의한 비소화학종 분석법 검증

가. 비소종분리 분석법 검증

(1) 정밀성(Precision)

반복실험을 통한 일치도를 확인하는 시험으로 표준용액을 7회 반복 분석하여 동일한 값이 나오는지 확인하였다. 정밀성의 정도는 변이계수(Coefficient of Variation, CV%)로 나타냈으며 AsⅢ, AsⅤ, DMA 및 MMA의 CV%는 각각 3.1, 4.7, 2.4 및 2.1%로 확인되었다(Table 23).

(2) 직선성(Linearity)

비소화학종 표준용액을 농도별 제조하여 5 point로 직선성을 확인하였으며, 분석대상 시료의 농도가 외부검량선의 농도 범위 내에 적용되는지 확인하였다. AsⅢ, AsⅤ, DMA 및 MMA 모두 R^2=0.9994 이상의 우수한 직선성을 보였다.

(3) 정확성(Accuracy)

인증값(certified value)과 측정값(observed value)과의 일치도를 확인하는 시험을 진행하였다. 회수율을 측정하기 위해서 AsⅢ, AsⅤ, DMA 및 MMA를 시료에 표준용액을 첨가(spiking)하여 회수율을 측정하였다. 측정된 농도는 시료에서 검출된 농도를 고려하여 계산하였으며, 각각 97.6, 105.6, 98.2 및 96.4%로 확인되었다.

(4) 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

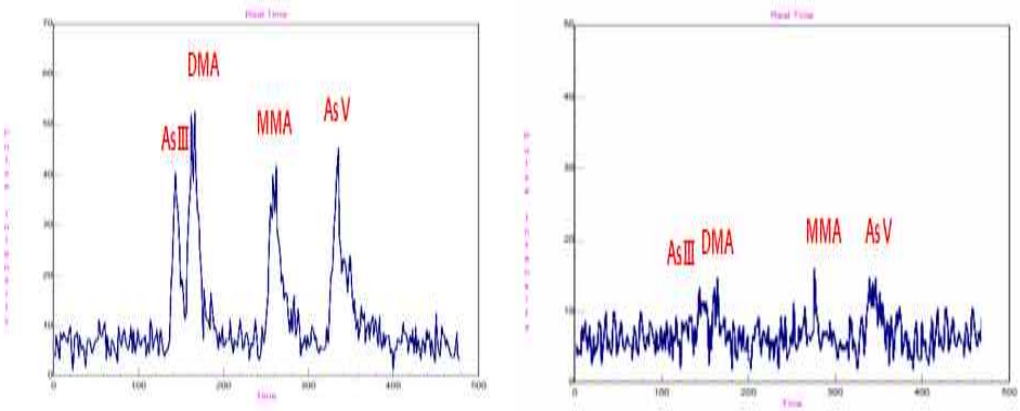
검출한계(Limit of detection, LOD)는 시료 중의 분석원소를 검출할 수 있는 최저 농도이고, 정량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 LOD에 희석배수를 고려한 시료에 대한 농도한계를 말한다. 4가지 비소화학종의 LOD는 AsⅢ이 0.03 μg/kg, AsⅤ, DMA 및 MMA이 각각 0.02 μg/kg이었으며, LOQ는 AsⅢ이 0.10 μg/kg AsⅤ, DMA 및 MMA이 각각 0.06 μg/kg으로 확인되었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 23. Quality assurance of arsenic species using 5 mM malonic acid for 120 min at 80°C with sonication.

Analyte	Correlation coefficient	Limits of detection (μg/kg)	Limits of quantification (μg/kg)	Coefficient of variation (%)	Recovery (%)
AsⅢ	0.9998	0.030	0.10	3.1	97.6
AsⅤ	0.9995	0.020	0.06	4.7	105.6
DMA	0.9994	0.020	0.06	2.4	98.2
MMA	0.9997	0.020	0.06	2.1	96.4



< 0.2 ug/L mixed standard > < 0.02 ug/L mixed standard >

Fig. 25. Chromatograms for detection limit of arsenic species using 5 mM malonic acid

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

(5) 신뢰성(Reliability)

최종 선정된 비소화학종 최적 분석방법의 신뢰성을 확보하기 위해 동일한 분석방법에 따른 실험실 간의 재현성(reproducibility)을 확인하였다. 농도가 낮은 무기비소 분석은 표준용액의 차이로 최종결과에 영향을 줄 수 있다고 판단하여 본 실험에서는 동일 표준용액을 사용하여 분석법을 검토하였다. 인증표준물질(CRM)인 백미분말(NMIJ 7503-a)을 이용하여 분석한 결과 회수율이 모두 AOAC 기준인 70-125% 이내로 확인되었고, 실험실간 교차검증 결과 변이계수(Coefficient of Variation, CV%)는 AsⅢ 1.26%, AsⅤ 4.26% 및 DMA 2.98%로 우수한 결과를 얻을 수 있었다(Table 24).

(6) 국외 숙련도 시험(FAPAS)

영국 환경식품농림부가 주관하는 국제 비교숙련도 평가 프로그램인 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme)에 2015년 12월에 참가하여 Powdered Rice에 대한 무기비소 분석을 진행하였으며, z-score는 -0.4로 $[Z]<2$ 를 만족하는 결과를 얻었다(Table 25).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 24. Inter-laboratory validation of Optimal Analysis Method unit : μg/kg

Analytes	Certified conc.	Measured conc.			Mean±SD	CV (%)
		1[1)]	2[2)]	3[3)]		
AsⅢ	71.1	63.3	64.3	64.9	64.17±0.81	1.26
AsⅤ	13.0	13.8	12.7	13.5	13.33±0.57	4.26
DMA	13.3	12.4	11.7	12.2	12.10±0.36	2.98

1) Korea Institute of Science and Technology
2) Korea Research Institute of Anlytical Technology
3) This study

Table 25. Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) results and Z-scores

Program	Metallic Contaminants in Powdered Rice
Analytes	iAs
Date	2015.12
Results	|Z|<2 (z-score : iAs : -0.4)

*Z-score compares an estimate of the error of a result with a target value for standard deviation

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 2절 곡류의 비소화학종 분석 결과

1. 곡류 원재료의 비소화학종 분석 결과

곡류 원재료 중 귀리 10건, 기장 10건, 메밀 10건, 밀 10건, 수수 10건, 율무 10건, 보리 10건, 옥수수 10건, 조 10건, 찹쌀 15건, 현미 15건, 백미 15건, 총 12종 135건을 대상으로 HPLC-ICP/MS를 이용한 비소화학종 분석을 진행하였다. 분석 결과 135건 곡류에서 무기비소가 모두 검출되었으며, 평균농도는 0.028±0.034 mg/kg로 총비소 대비 24.4(조)~71.89(현미)%의 무기비소 비율이 확인되었다. 현재 우리나라가 적용하고 있는 백미의 무기비소의 기준규격인 0.2 mg/kg을 초과하는 시료는 존재하지 않았다.

분석된 무기비소 형태는 대부분의 시료에서 AsⅢ 형태였으며 이는 앞서 언급한 바와 같이 AsV와 인산염 간의 경쟁적 흡수로 인한 상대적인 AsV 흡수율 저하로 추측 가능하다(Meharg, 1994). 유기비소의 경우 총비소 대비 13%의 비율로 존재하였으며, 대부분이 DMA 형태로 유기비소 중 약 90%의 비율로 확인되었다. 이러한 결과는 보고된 문헌과도 일치하였다(Williams et al., 2005,2007; Meharg et al., 2008; Smith et al., 2006; Signes-Pastor et al., 2012; Munera-Picazo et al., 2014).

품목별로는 현미 0.084±0.025 mg/kg, 백미 0.059±0.017 mg/kg, 찹쌀 0.044±0.015 mg/kg 및 귀리 0.020±0.009 mg/kg 순으로 높게 확인되었으며 그 밖의 시료의 경우 0.002(옥수수)~0.008(율무) mg/kg 범위로 낮은 무기비소 함량을 보였다. 백미에 비해 현미의 무기비소 농도가 높게 검출되었으며 이는 비소가 주로 쌀겨에 축적되어 있기 때문에 총비소와 무기비소의 농도가 훨씬 높다는 논리에 부합하는 결과였다(Williams et al., 2007; Sun et al., 2008; Choi et al., 2014).

총비소와 무기비소 농도간의 상관관계를 살펴본 결과, 총비소 농도 대비 무기비소가 차지하는 비율은 농도가 증가함에 따라 R^2=0.892로 비례함을 확인하였다(Fig. 26). Kim 등(2013) 또한 총비소와 무기비소 간의 선형적으로 R^2=0.840의 상관관계를 나타낸다고 보고하였으며 그 밖의 다수의 문헌에서 이와 비슷한 결과를 확인하였다(Narukawa et al., 2008; Meharg et al., 2008; An et al., 2017).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Kim 등(2013)은 한국 백미와 미국 백미 중 무기비소 연구를 통해 평균 무기비소 농도가 한국 백미 0.08±0.03 mg/kg, 미국 백미 0.06±0.01 mg/kg으로 한국 백미에서 무기비소가 더 높게 검출되었고 총 비소 대비 54.5-87.9% 수준으로, 본 연구와 비교해 보았을 때 유사한 수준이었다. 또한 An 등(2017)은 12종의 잡곡에 대해 총 비소 대비 56.5%의 무기비소 수준으로, 혼합곡의 무기비소 평균 함량이 0.110 mg/kg(60.1%)으로 가장 높은 비율을 보였고, 기장이 0.009 mg/kg(40.9%)으로 가장 낮은 비율로 확인되었다고 보고하였다. 또한 이외의 잡곡인 귀리, 보리, 수수, 율무, 조, 찹쌀, 흑미 등에 대한 무기비소 함량은 평균 0.009(기장)~0.149(찹쌀) mg/kg으로 본 연구와 비교하여 다소 높은 수준이었다. Seo 등(2016)에 의하면 보리 0.010 mg/kg, 밀 0.038 mg/kg, 기장 0.040 mg/kg, 수수 0.030 mg/kg, 백미 0.032 mg/kg, 찹쌀 0.010 mg/kg 등으로 비슷한 수준으로 확인되었으나, 백미와 찹쌀의 경우 낮은 함량으로 확인되어 본 연구와 차이를 보였다. Kim (2014)은 곡류의 무기비소 함량이 밀 0.001~0.006 mg/kg, 현미 0.101~0.111 mg/kg, 백미 0.050~0.074 mg/kg으로 검출되었다고 하였다. Zavala 등(2008)은 미국 백미에 대한 비소화학종분석을 통해 AsⅢ와 DMA가 주요 형태로 확인되었으며 평균 무기비소 함량은 0.103±0.045 mg/kg으로 전체 시료 중 75%가 0.138 mg/kg 이하 수준으로 확인되었다고 하였다.

Williams 등(2005)은 미국에서 생산된 백미가 평균 42%의 무기비소를 함유하고 있으며, 유럽과 방글라데시 및 인도 백미는 각각 60%와 80%를 함유하고 있다고 하였다. Carbonell-Barrachina 등(2012)은 스페인, 영국, 중국 및 미국의 백미 기반 유아 식품에서 무기비소를 분석한 결과 모든 제품에서 총비소의 60% 이상을 차지한다고 보고했다. Zhao 등(2013)은 market-basket surveys로 무기비소 및 DMA와 총비소 농도 간의 관계에 대해 국가별 차이를 확인한 결과 아시아에서 생산된 백미의 경우 무기비소와 총비소 사이에는 강한 선형 관계(R^2=0.97, n=77)를 보였으나 미국 백미는 무기비소가 최대 0.15 mg/kg에 근접하는 쌍곡선 패턴으로 나타났으며 유럽 백미는 아시아와 미국 백미의 중간에 위치하였다. DMA와 총비소와의 관계는 모두 선형관계로써 무기비소와는 반대로 미국> 유럽> 아시아의 순서로 기울기가 감소하였다. Pillai 등(2010)은 미국의 논에서 indica 또는 japonica subtype에 속하는 10 종의 벼 품종을 재배하여 모든 품종에서 DMA의 비율이 평균 63%

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

(48-77%)로 높게 확인됨을 보고함으로써 이와 같은 결과로 비소종의 구성은 유전적인 요인보다 환경적인 요인이 더 큰 것으로 추정할 수 있다. 이처럼 곡류의 무기비소 함량은 재배국가, 지역, 수확시기 등 환경적인 요인에 따라 큰 편차를 보였다(Sun et al., 2004; Li et al., 2015; Chen et al., 2016).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

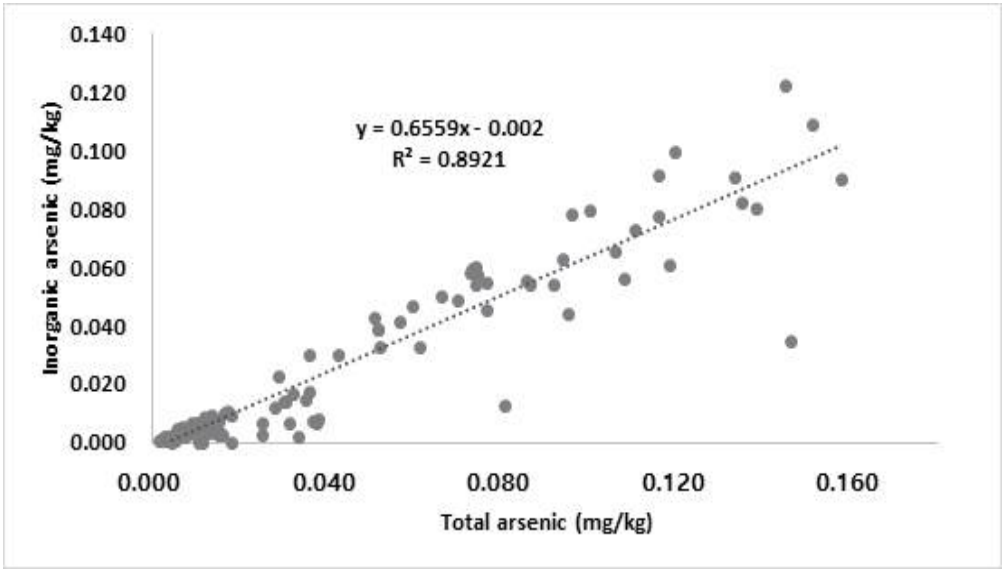


Fig. 26. Histogram of total arsenic and inorganic arsenic in 12 kind of grains

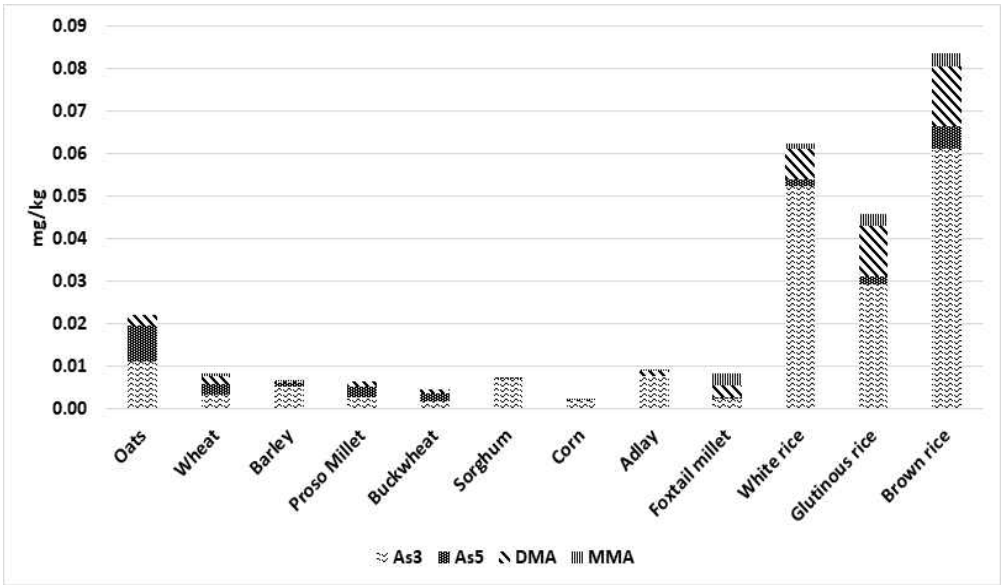


Fig. 27. Comparison of arsenic speciation of 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 26. Arsenic speciation content in 12 kind of grains unit : mg/kg

Sample	DMA	MMA	AsⅢ	AsⅤ	Arsenic speciation			Total As
					oAs[1]	iAs[2]	Sum	
Oat	0.003±0.0002[3]	ND[5]	0.011±0.005	0.008±0.004	0.003±0.0002	0.020±0.009[b4]	0.022±0.009	0.027±0.01
	0.002~0.003	ND	0.003~0.017	0.003~0.013	0.002~0.003	0.005~0.03	0.007~0.033	0.011~0.038
Wheat	0.002±0.001	0.0004±0.001	0.003±0.003	0.002±0.002	0.002±0.002	0.006±0.005[a]	0.008±0.008	0.012±0.01
	0.0004~0.004	ND~0.004	0.001~0.01	ND~0.006	0.0004~0.008	0.001~0.016	0.001~0.024	0.002~0.033
Barley	0.001±0.001	0.0001±0.0003	0.005±0.001	0.001±0.0001	0.001±0.002	0.006±0.002[a]	0.007±0.003	0.012±0.006
	ND~0.003	ND~0.001	0.003~0.008	0.001~0.001	ND~0.004	0.004~0.009	0.004~0.013	0.005~0.025
Proso millet	0.001±0.0005	ND	0.003±0.001	0.003±0.001	0.001±0.0005	0.005±0.002[a]	0.006±0.002	0.007±0.002
	0.0004~0.002	ND	0.001~0.004	0.001~0.004	0.0004~0.002	0.002~0.008	0.002~0.01	0.005~0.011
Buckwheat	0.001±0.001	ND	0.002±0.001	0.002±0.002	0.001±0.001	0.004±0.003[a]	0.005±0.004	0.006±0.004
	0.0004~0.002	ND	0.001~0.003	ND~0.008	0.0004~0.002	0.001~0.011	0.001~0.013	0.002~0.015
Sorghum	ND	ND	0.007±0.002	0.0003±0.001	ND	0.007±0.003[a]	0.007±0.003	0.011±0.004
	ND	ND	0.005~0.011	ND~0.002	ND	0.005~0.013	0.005~0.013	0.005~0.017

[1]oAs : Organic arsenic [2]iAs : Inorganic arsenic
[3]Value are mean ± standard deviations of measurements
[4]The superscripts (a-e) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by duncan's multiple range test
[5]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

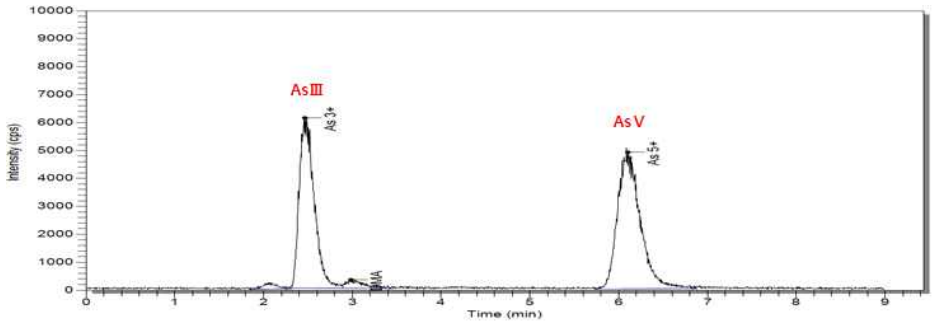
Table 26. Continued. unit : mg/kg

Sample	DMA	MMA	AsⅢ	AsⅤ	Arsenic speciation			Total As
					oAs[1]	iAs[2]	Sum	
Maize	0.0003±0.001[3]	0.0001±0.0003	0.002±0.002	0.0001±0.0001	0.0004±0.001	0.002±0.002[a4]	0.003±0.003	0.006±0.011
	ND[5]~0.002	ND~0.001	0.001~0.008	ND~0.0003	ND~0.003	0.001~0.008	0.001~0.011	0.001~0.036
Adlay	0.001±0.002[3]	0.0004±0.0005	0.008±0.003	ND	0.001±0.002	0.008±0.003[a]	0.009±0.005	0.019±0.022
	ND[5]~0.003	ND~0.001	0.002~0.013	ND	ND~0.005	0.002~0.013	0.002~0.017	0.004~0.08
Foxtail millet	0.003±0.003	0.003±0.002	0.002±0.003	0.0004±0.001	0.006±0.004	0.003±0.004[a]	0.009±0.008	0.011±0.003
	ND~0.005	ND~0.007	ND~0.007	ND~0.003	ND~0.013	ND~0.009	ND~0.022	0.005~0.016
White rice	0.007±0.005	ND	0.057±0.016	0.002±0.002	0.007±0.005	0.059±0.017[d]	0.066±0.022	0.084±0.023
	0.001~0.019	ND	0.039~0.091	ND~0.006	0.001~0.019	0.039~0.097	0.04~0.116	0.052~0.133
Glutinous rice	0.008±0.004	ND	0.043±0.014	0.002±0.001	0.008±0.004	0.044±0.015[c]	0.053±0.019	0.067±0.031
	0.004~0.015	ND	0.023~0.066	ND~0.005	0.004~0.015	0.023~0.07	0.026~0.086	0.029~0.146
Brown rice	0.012±0.005	ND	0.079±0.022	0.005±0.003	0.012±0.005	0.084±0.025[e]	0.096±0.03	0.117±0.027
	0.001~0.019	ND	0.05~0.122	ND~0.009	0.001~0.019	0.05~0.131	0.051~0.15	0.066~0.158

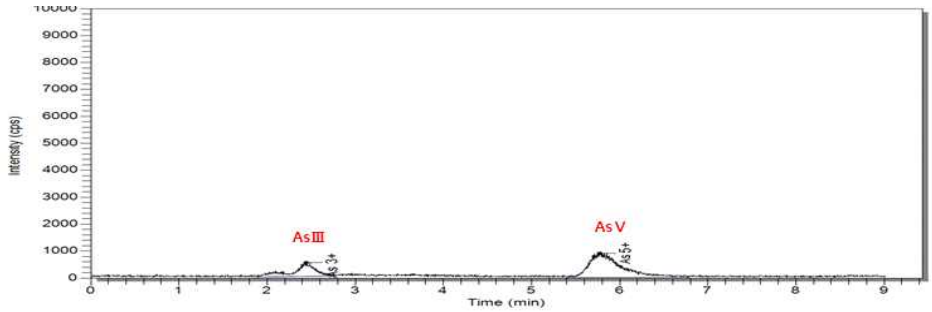
[1]oAs : Organic arsenic [2]iAs : Inorganic arsenic
[3]Value are mean ± standard deviations of measurements
[4]The superscripts (a-e) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by duncan's multiple range test
[5]Not detected

Collection @ chosun

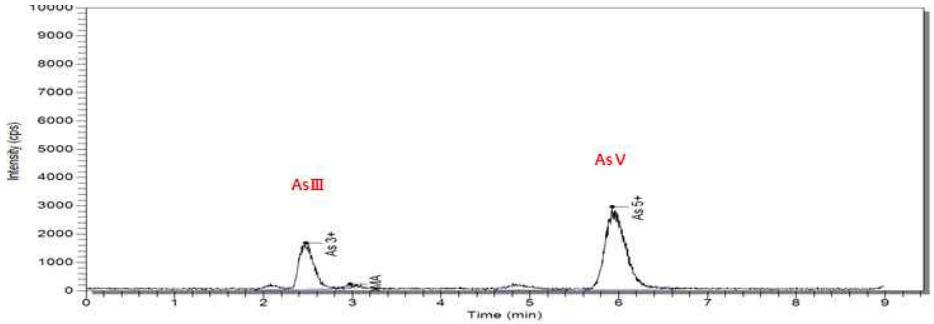
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



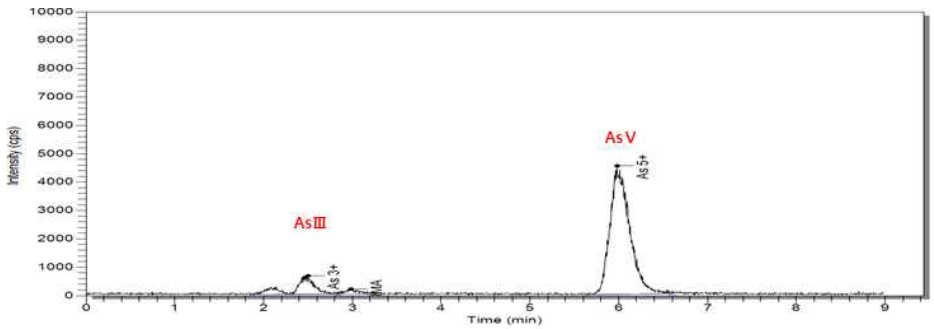
(A) Oat



(B) Barley



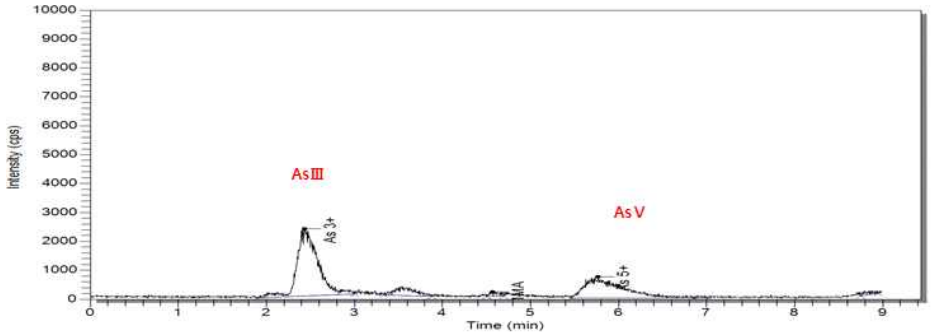
(C) Wheat



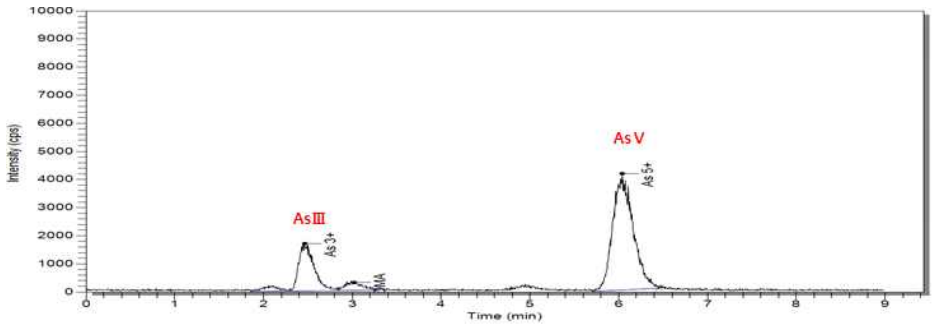
(D) Buckwheat

Collection @ chosun

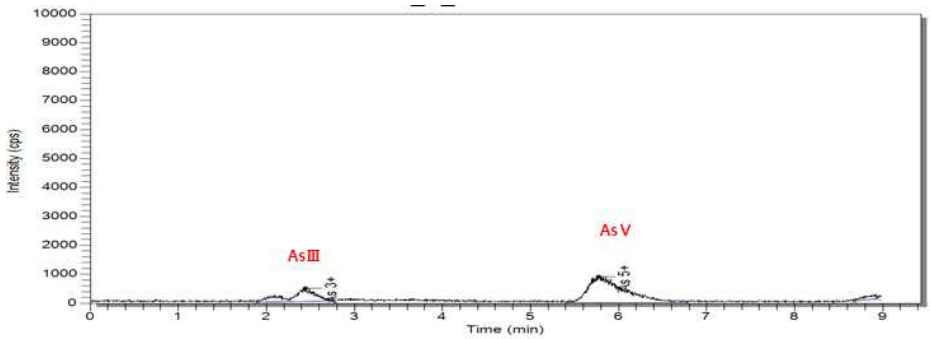
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



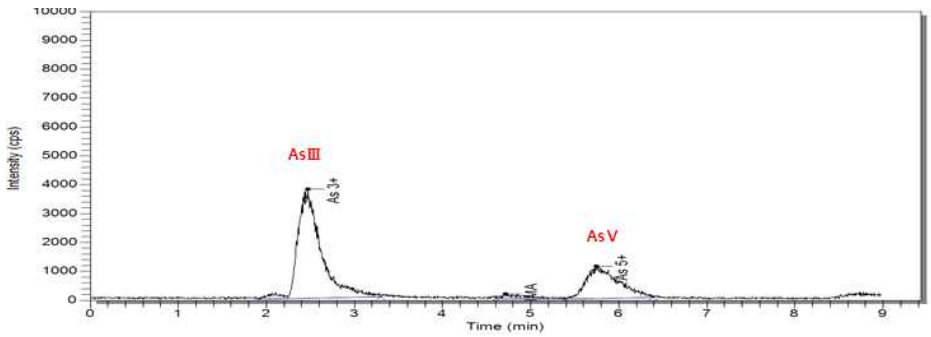
(E) Sorghum



(F) Proso millet



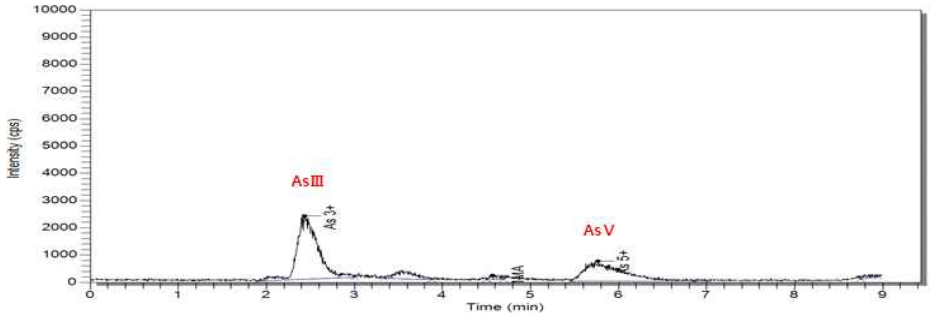
(G) Maize



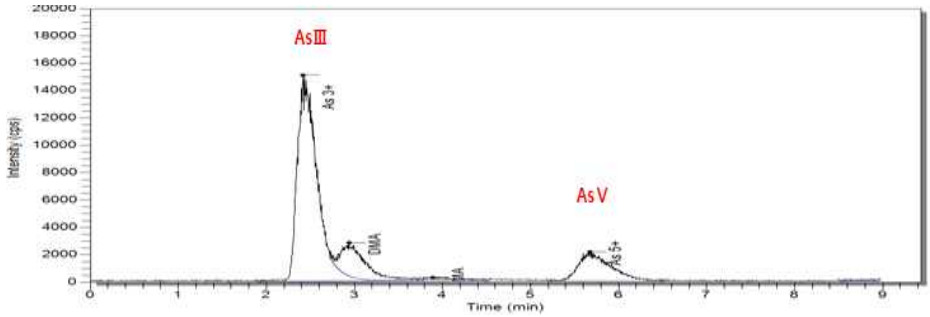
(H) Foxtail millet

Collection @ chosun

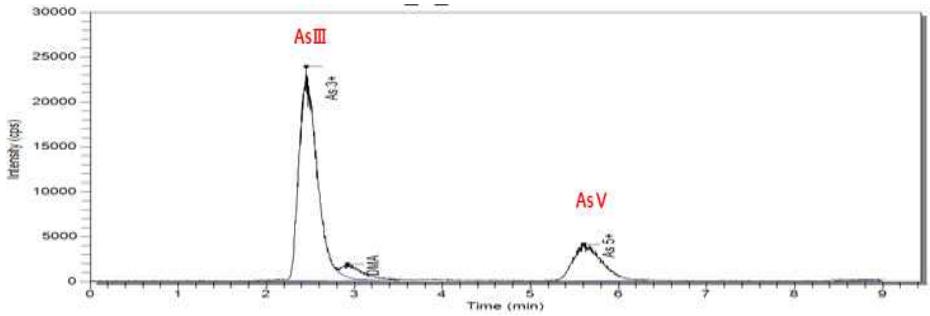
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



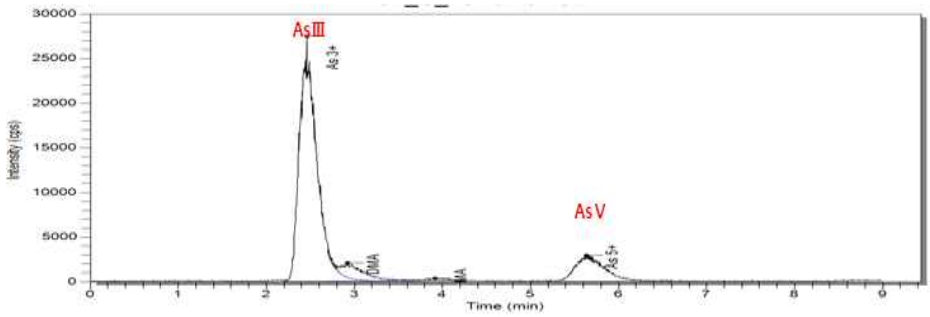
(I) Adlay



(J) Glutinous rice



(K) White rice



(L) Brown rice

Fig. 28. Chromatograms of arsenic speciation in 12 kind of grains

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. 곡류 가공식품의 비소화학종 분석 결과

곡류 가공식품 중 과자류(백미과자, 현미과자, 밀과자) 45건, 시리얼류(옥수수시리얼, 현미시리얼) 30건, 국수류(쌀국수, 밀국수, 메밀국수, 파스타) 60건, 총 9종 135건을 대상으로 HPLC-ICP/MS를 이용한 비소화학종 분석을 진행하였다. 분석 결과 135건 곡류 가공식품에서 무기비소가 모두 검출되었으며, 평균농도는 0.055 ± 0.042 mg/kg로 총비소 대비 11.4(밀국수)~65.8(현미과자)%의 비율을 보였다. 총비소 함량에 따라 무기비소 함량은 선형관계(R^2=0.8076)를 나타냈으며, 분석된 무기비소의 대부분은 원재료 동일하게 AsⅢ 형태로 확인되었고 유기비소는 모두 DMA 형태로만 검출되었다(Fig. 29, 30).

원재료에 따른 가공식품의 무기비소 함량은 밀보다 현미, 백미를 기반으로 한 제품에서 높게 나타났다. 품목별로 살펴보면, 현미시리얼 0.127±0.027 mg/kg, 현미과자 0.083±0.022 mg/kg, 쌀국수 0.058±0.024 mg/kg, 백미과자 0.039±0.026 mg/kg 순으로 높게 확인되었으며 그 비율은 총비소 대비 47.2~67.1%였다(Table 27).

Sun 등(2009)의 연구에 의하면 백미 함유 제품에서 총비소에 대한 무기비소 비율은 75.2~90.1% 수준으로 검출되었으며 그 함량은 0.10~0.20 mg/kg으로 검출되었다. Amato 등(2011) 연구에서는 밀가루 함유 제품(곡물, 밀가루, 빵, 파스타)의 무기비소를 분석하여 총비소의 약 95%가 무기비소 형태로 확인되어 20% 수준으로 확인된 본 연구와는 차이가 있었으며, 이는 가공식품 내의 원재료 종류나 비율에 차이에 의한 것으로 추정할 수 있다. Carbonell-Barrachina 등(2012)은 유아용식품 중 비소화학종 분석을 통해 무기비소와 DMA는 총비소의 65.0%와 18.1%를 각각 차지한다고 보고하였고 무기비소 함량과 총비소 사이에서 양의 상관관계 (R^2 = 0.8504)를 확인하였다. 기존 연구에서 백미를 기본으로 하는 식품은 흔히 높은 농도의 As를 함유하고 있으며, 대부분이 가장 독성이 강한 무기 형태라고 보고된 바 있다(Meharg et al., 2008a, 2008b; Signes-Pastor et al., 2009).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

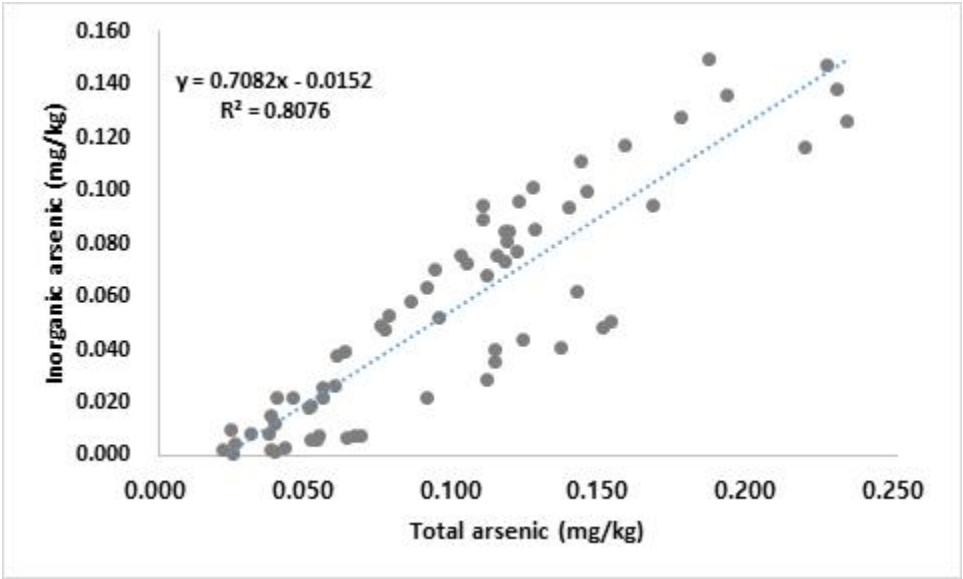


Fig. 29 Histogram of total arsenic and inorganic arsenic in 9 kind of grain processed foods

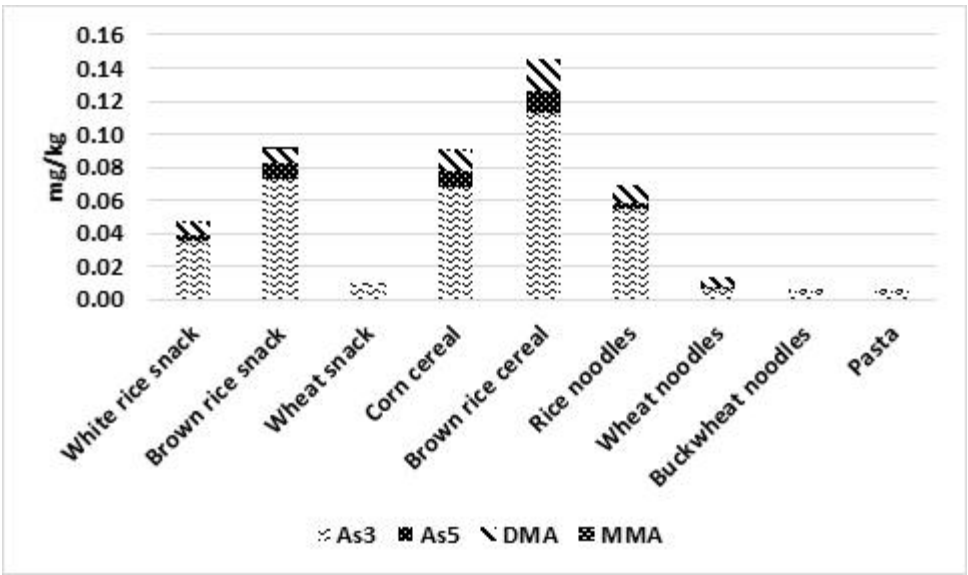


Fig. 30. Comparison of arsenic speciation in 9 kind of grain processed foods

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 27. Arsenic speciation content in 9 kind of grain processed foods unit : mg/kg

Sample	DMA	MMA	AsⅢ	AsⅤ	Arsenic speciation			Total As
					oAs[1]	iAs[2]	Sum	
White rice snack	0.007±0.006[3]	ND[5]	0.036±0.024	0.004±0.003	0.008±0.006	0.039±0.026[ab4]	0.047±0.029	0.070±0.028
	ND~0.017	ND	0.0015~0.085	0.0005~0.009	ND~0.017	0.0021~0.095	0.0021~0.101	0.024~0.117
Brown rice snack	0.008±0.005	ND	0.073±0.020	0.01±0.003	0.008±0.005	0.083±0.022[c]	0.091±0.023	0.124±0.028
	0.002~0.018	ND	0.028~0.103	0.003~0.015	0.002~0.018	0.038~0.117	0.045~0.129	0.060~0.167
Wheat snack	0.0005±0.0003	ND	0.008±0.007	0.0004±0.0002	0.0005±0.0003	0.009±0.007[a]	0.010±0.007	0.045±0.006
	0.0002~0.001	ND	0.0022~0.022	0.0002~0.001	0.0002~0.001	0.0026~0.022	0.0028~0.022	0.0374~0.053
Corn cereal	0.004±0.002	ND	0.011±0.010	0.003±0.002	0.004±0.002	0.014±0.012[a]	0.018±0.014	0.041±0.017
	0.002~0.007	ND	0.004~0.022	0.001~0.005	0.002~0.007	0.005~0.027	0.007~0.033	0.026~0.059
Brown rice cereal	0.018±0.010	ND	0.112±0.025	0.014±0.003	0.018±0.010	0.127±0.027[d]	0.145±0.032	0.197±0.049
	0.004~0.033	ND	0.062~0.137	0.008~0.017	0.004~0.033	0.070~0.150	0.075~0.166	0.093~0.232

[1]oAs : Organic arsenic [2]iAs : Inorganic arsenic

[3]Value are mean ± standard deviations of measurements

[4]The superscripts (a-d) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by duncan's multiple range test

[5]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table. 27. Continued. unit : mg/kg

Sample	DMA	MMA	AsⅢ	AsⅤ	Arsenic speciation			Total As
					oAs[1]	iAs[2]	Sum	
Rice noodles	0.011±0.006[3]	ND[5]	0.055±0.024	0.003±0.001	0.011±0.006	0.058±0.024[bc4]	0.070±0.027	0.124±0.014
	0.006~0.026	ND	0.027~0.099	0.001~0.005	0.006~0.026	0.029~0.102	0.036~0.118	0.110~0.153
Wheat noodles	0.006±0.005	ND	0.007±0.0005	0.001±0.001	0.006±0.005	0.007±0.0003[a]	0.013±0.005	0.065±0.002
	0.003~0.009	ND	0.006~0.007	ND~0.001	0.003~0.009	0.007~0.008	0.010~0.017	0.063~0.066
Pasta	0.001±0.001	ND	0.006±0.004	ND	0.001±0.001	0.006±0.004[a]	0.007±0.005	0.049±0.022
	ND~0.002	ND	0.001~0.008	ND	ND~0.002	0.001~0.008	0.001~0.01	0.025~0.068
Buckwheat noodles	0.001±0.00004	ND	0.005±0.004	0.0003±0.0004	0.001±0.00004	0.006±0.005[a]	0.006±0.004	0.026±0.007
	0.001~0.001	ND	0.002~0.008	ND~0.001	0.001~0.001	0.002~0.009	0.003~0.009	0.021~0.031

[1]oAs : Organic arsenic [2]iAs : Inorganic arsenic

[3]Value are mean ± standard deviations of measurements

[4]The superscripts (a-d) in a column represent significantly different ($p < 0.05$) figures by duncan's multiple range test

[5]Not detected

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 3절 곡류의 비소화학종 위해성 평가

곡류 원재료 12종에 대한 무기비소 결과를 이용하여 노출평가를 진행하였다. 각 곡류의 식품섭취량은 식품의약품안전처에서 2018년 발간한 '식품섭취량 산출 및 오염도 모니터링 표준화 가이드라인' 보고서를 참고하여 part 1과 동일하게 하였고, 평균 체중은 65.28 kg로 하여 일일노출량 계산 후 위해도 평가를 진행하였다.

곡류 원재료의 무기비소 함량은 현미 0.084 mg/kg, 백미 0.059 mg/kg, 찹쌀 0.044 mg/kg 순으로 높았으며 그 밖의 시료는 0.010 mg/kg 이하 수준으로 확인되었다. 평균섭취량을 고려하여 일일노출량 평가를 진행한 결과, 백미가 0.123 μg/kg b.w./day로 가장 높은 노출량을 보였으며, 그 다음으로 현미 0.009 μg/kg b.w./day, 찹쌀 0.005 μg/kg b.w./day, 보리 0.0004 μg/kg b.w./day, 기장 및 귀리 0.0002 μg/kg b.w./day 순으로 나타났다. 계산된 무기비소의 일일노출량을 바탕으로 위해도 평가를 진행하기 위해 식약처가 권고하는 인체노출안전기준 9.0 μg/kg b.w./week를 1일 기준인 1.29 μg/kg b.w./day로 적용하여 산출하였다(Table 28).

백미가 9.56%로 무기비소 위해도의 대부분을 차지하고 있었으며 현미 0.67%, 찹쌀 0.38%, 보리 0.031%, 귀리 0.017%, 기장 0.015% 순으로 기여하고 있었다. 밀, 메밀, 수수, 옥수수, 율무, 조는 인체노출안전기준 대비 위해도는 0.006% 미만이었다.

식이량과 무기비소 오염도를 모두 고려했을 때 쌀류, 그 중 백미의 무기비소 위해도가 높은 것으로 나타났으며 곡류 12종에 대한 위해도는 10.7%로 위해우려가 낮은 수준으로 확인되었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 28. Daily mean dietary exposure and risk of inorganic arsenic for grains

Species	Estimated daily intake values	
	EDI (ug/kg-day)	Risk(%)
Oat	0.0002	0.017
Wheat	0.00001	0.001
Barley	0.0004	0.031
Proso millet	0.0002	0.015
Buckwheat	0.000001	0.00004
Sorghum	0.0001	0.005
Maize	0.0001	0.006
Adlay	0.00001	0.001
Foxtail millet	0.00003	0.002
White rice	0.123	9.56
Glutinous rice	0.005	0.38
Brown rice	0.009	0.67
Provisional tolerable daily intake values (μg/kg/day)[1)]	1.29[2)]	

[1)] Provisional tolerable daily intake (PTDI) values = Provisional tolerable monthly intake (PTWI) values divided by 7

[2)] MFDS (2014)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

제 4장 요 약

비소는 결합하는 원소에 따라 크게 유기비소와 무기비소 형태로 존재하며, 이들은 서로 다른 독성도를 가지고 있다. 고농도 비소 함유 식품으로 알려진 해조류는 독성도가 낮은 유기비소 함량이 높으나, 한국인의 주식인 백미는 독성도가 높은 무기비소의 함량이 높아 이에 대한 관리가 필요하다. 백미는 해조류보다 총비소 함량이 상대적으로 낮아 기존의 해조류의 비소종분리 분석법보다 감도가 높은 분석법을 적용해야한다. 또한 백미와 더불어 최근 식생활 개선과 건강식의 수요로 소비가 점차 증가하는 통곡류와 곡류 가공식품에 대해서도 비소종분리를 통한 모니터링이 필요하다.

따라서 본 연구는 백미의 비소화학종 분석을 위해 용리조건, 추출용매 등을 비교검토하여 백미의 비소종분리 분석에 적합한 최적의 분석법을 선정하고자 하였다. 또한 선정된 분석법을 국내 유통되고 있는 통곡류 및 곡류 가공식품에 적용하여 독성도가 높은 무기비소 오염도 수준을 파악하여 섭취량에 따른 위해 수준을 평가하였다. 분석법 검토를 위해 1% HNO_3을 추출용매로하여 80℃에서 가열추출과 초음파 추출을 병행하는 방법으로 추출한 후 3가지 용리조건에 따른 효율을 확인하였다.

첫 번째로 A: 1% MeOH 함유 2 mM ammonium bicarbonate(pH 8.2), B: 1% MeOH 함유 20 mM ammonium nitrate + 20 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 이용한 비소종분리 방법은 무기비소 2종(AsⅢ, AsⅤ), 유기비소 4종(AsC, AsB, DMA, MMA)의 동시 분석이 가능하였으나, HPLC 이동상으로 염을 사용한 용리 조건으로 인해 바탕선이 상대적으로 높은 단점이 있었다. 두 번째로 1% MeOH 함유 10 mM ammonium nitrate + 10 mM ammonium phosphate dibasic(pH 9.2)을 이용한 비소종분리 방법은 무기비소 2종(AsⅢ, AsⅤ), 유기비소 3종(AsB, DMA, MMA)의 동시 분석이 가능하였다. 단일 혼합용매사용(isocratic)으로 gradient법 보다 바탕선이 낮은 범위에서도 안정하게 분석되어 저 농도 비소화학종을 함유한 백미의 비소화학종 분석에 유용할 것으로 판단되었다. 그러나 분석시간이 기존과 비교해 2배 이상 많이 소요되는 단점이 있었다. 세 번째 방법인 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용한 비소종분리 방법은 무기비소 2종(AsⅢ, AsⅤ), 유기

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

비소 2종(DMA, MMA)의 동시 분석이 가능하였으며, 염을 포함한 용리 용매를 사용하지 않아 앞서 분석한 2가지 방법과 비교하여 3~5배 높은 감도를 보였다. AsC, AsB 및 AsⅢ의 분리가 되지 않는 단점이 있으나, 인증표준물질인 백미분말을 분석한 결과 AsC과 AsB이 존재하지 않아 무기비소 정량적 분석에 매우 유용한 분석법으로 판단되었다. 그러나 AsC과 AsB이 함유된 해조류나 해조류가 포함된 곡류 가공식품에는 적용이 어려운 단점이 있다.

3 가지 용리조건을 비교한 결과 백미 중 비소화학종 분석을 위한 용리조건으로서 5 mM malonic acid(pH 5.6)를 이용한 isocratic 용리조건으로 선정하였으며 용매간섭을 최소화하기 위해 추출용매를 이동상과 동일한 5 mM malonic acid(pH 5.6), 추출시간은 120분으로 하였다. 확립된 최적 분석조건으로 유효성 검증한 결과, 정밀성 2.1~4.7%, 직선성 R^2=0.9994, 정확성 96.4~105.6%, 검출한계 0.02~0.03 μg/kg, 정량한계 0.06~0.10 μg/kg로 확인되었다. 확립된 분석법을 바탕으로 국내 유통 중인 곡류 원재료 12종 135건과 곡류 가공식품 9종 135건에 대해 HPLC-ICP/MS를 이용한 비소종분리 분석을 진행한 결과, 곡류 원재료 135건에서 무기비소가 모두 검출되었으며, 평균농도는 0.028±0.034 mg/kg로 확인되었다. 총비소 대비 24.4(조)~71.89(현미)%의 무기비소 비율이 확인되었으며, 현재 우리나라가 적용하고 있는 백미의 무기비소의 기준규격인 0.2 mg/kg을 초과하는 시료는 확인되지 않았다. AsC과 AsB이 검출될 가능성이 있는 곡류 가공식품 135건에 대해서는 두 번째 분석법을 이용하여 비소종분리 분석을 진행하였다. 원재료와 마찬가지로 모두 무기비소가 검출되었으며 평균농도는 0.055±0.042 mg/kg로 총비소 대비 11.4(밀국수)~65.8(현미과자)%의 비율을 보였다. 백미 및 현미 등 미곡류를 기반으로 한 곡류 가공식품에서 무기비소 함량이 높게 검출되었다.

분석된 무기비소 결과를 이용하여 위해성 평가를 진행하였으며, 식품의약품안전처가 권고하는 무기비소의 인체노출안전기준인 9.0 μg/kg b.w./week 대비 곡류 12종에 대한 위해도는 11.6%로 위해우려가 낮은 수준으로 확인되었다.

본 연구를 통해 백미에 최적화된 비소종분리 분석법을 확립하였고 국내 유통 중인 곡류 및 곡류 가공식품에 대한 모니터링을 진행함으로써 적용가능성 또한 확인할 수 있었다. 이를 활용하여 추후 곡류의 무기비소 안전관리를 위한 분석법으로써 활용 가능할 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

참고문헌

노동환경건강연구소. 발암물질목록. http://wioeh.org/default/index.php

식품의약품안전처, (2009). 농산물의 유기 및 무기비소 실험법 연구 및 실태조사

식약처보고서, (2012). 영·유아식 중 중금속 안전성평가 연구

식품의약품안전평가원. (2018). 식품 중 유해오염물질 위해평가를 위한 식품 섭취량 산출 및 오염도 모니터링 표준화 가이드라인

Abedin, M. J., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2002). Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. Plant Physiology, 128(3), 1120-1128.

Ackley, K. L., B'Hymer, C., Sutton, K. L., & Caruso, J. A. (1999). Speciation of arsenic in fish tissue using microwave-assisted extraction followed by HPLC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14(5), 845-850.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (2007). Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA : U.S. Department SDR of Health and Human Services, Public Health Services

An, J. M., Hong, K. S., Kim, S. Y., Kim, D. J., Lee, H. J., & Shin, H. C. (2017). Arsenic speciation and risk assessment of miscellaneous cereals by HPLC-ICP-MS. Korean Journal of Environmental Agriculture, 36(2), 119-128.

B'hymer, C., & Caruso, J. A. (2004). Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1045(1-2), 1-13.

Benramdane, L., Bressolle, F., & Vallon, J. J. (1999). Arsenic speciation in humans and food products: a review. Journal of chromatographic science, 37(9), 330-344.

Boo, M. J., Lee, K. O., Rim, S. C & Choi, C. Y. (1991). Effects of arsenic on mitochondrial respiration in the rat liver. Korean Journal of Environmental Biology, 9(2), 55-62.

Burlo, F., Guijarro, I., Carbonell-Barrachina, A. A., Valero, D., & Martinez-Sanchez, F. (1999). Arsenic species: effects on and accumulation by tomato plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47(3), 1247-1253.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Carbonell-Barrachina, A. A., Aarabi, M. A., DeLaune, R. D., Gambrell, R. P., & Patrick, W. H. (1998). The influence of arsenic chemical form and concentration on *Spartina patens* and *Spartina alterniflora* growth and tissue arsenic concentration. Plant and Soil, 198(1), 33-43.

Csanaky, I., & Gregus, Z. (2002). Species variations in the biliary and urinary excretion of arsenate, arsenite and their metabolites. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 131(3), 355-365.

Chatterjee, A. (2000). Behaviour of cationic arsenic compounds in a microwave system with nitric acid and hydrogen peroxide. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15(6), 753-758.

Chen, H. L., Lee, C. C., Huang, W. J., Huang, H. T., Wu, Y. C., Hsu, Y. C., & Kao, Y. T. (2016). Arsenic speciation in rice and risk assessment of inorganic arsenic in Taiwan population. Environmental Science and Pollution Research, 23(5), 4481-4488.

Choi, J. Y., Khan, N., Nho, E. Y., Choi, H., Park, K. S., Cho, M. J., ... & Kim, K. S. (2016). Speciation of arsenic in rice by high-performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Letters, 49(12), 1926-1937.

Choi, Y. M., Choi, W. H., Kim, J. H., & Park, J. Y. (2009). Adsorption of arsenate on the synthesized layered double hydroxide materials. Journal of The Korean Society of Civil Engineers, 29(1B), 91-96.

Carbonell-Barrachina, Á. A., Wu, X., Ramírez-Gandolfo, A., Norton, G. J., Burló, F., Deacon, C., & Meharg, A. A. (2012). Inorganic arsenic contents in rice-based infant foods from Spain, UK, China and USA. Environmental Pollution, 163, 77-83.

Contreras-Acuña, M., García-Barrera, T., García-Sevillano, M. A., & Gómez-Ariza, J. L. (2013). Speciation of arsenic in marine food (Anemonia sulcata) by liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and organic mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1282, 133-141.

Choi, Y. M., Choi, W. H., Kim, J. H., & Park, J. Y. (2009). Adsorption of

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

arsenate on the synthesized layered double hydroxide materials. Journal of The Korean Society of Civil Engineers, 29(1B), 91-96.

D'Amato, M., Aureli, F., Ciardullo, S., Raggi, A., & Cubadda, F. (2011). Arsenic speciation in wheat and wheat products using ultrasound-and microwave-assisted extraction and anion exchange chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(1), 207-213.

DeStefano, A. J., Zaidi, K., Cecil, T. L., Giancaspro, G. I., & USP Elemental Impurities Advisory Panel (2010). Elemental Impurities-Information. In Pharmacopeial Forum 36(1), 2-9.

European Food Safety Authority (EFSA), (2005). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to arsenic as undesirable substance in animal feed. EFSA J., 180, 1-35.

European Food Safety Authority (EFSA) (2009) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal. 7(10), 1351.

Foster, S., Maher, W., Krikowa, F., & Apte, S. (2007). A microwave-assisted sequential extraction of water and dilute acid soluble arsenic species from marine plant and animal tissues. Talanta, 71(2), 537-549.

Finnegan, P., & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. Frontiers in physiology, 3, 182.

Fitter, A. H., Wright, W. J., Williamson, L., Belshaw, M., Fairclough, J., & Meharg, A. A. (1999). The phosphorus nutrition of wild plants and the paradox of arsenate tolerance: does leaf phosphate concentration control flowering?. In 12th Annual Penn State Symposium in Plant Physiology. American Society of Plant Biologists. 39-51

Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. Toxicology Letters, 133(1), 1-16.

Huang, J. H., Ilgen, G., & Fecher, P. (2010). Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 25(6), 800-802.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (2011). Evaluation of certain contaminants in food (WHO Technical Report Series 959), World Health Organization, Geneva, Switzerland (2011).

Jeong, G.J., & Kim, D.C. (2008). Speciation analysis of arsenic species in surface water, Journal of Korean Society of Environmental Engineers. 30(6), 621-627.

Jia, Y., Huang, H., Sun, G. X., Zhao, F. J., & Zhu, Y. G. (2012). Pathways and relative contributions to arsenic volatilization from rice plants and paddy soil. Environmental Science & Technology, 46(15), 8090-8096.

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (1988). Arsenic, In JECFA Monographs 658 (WHO Food Additives Series 24), World Health Organization.

Kang, D. W. (2017). Effect of soil amendments and water management on arsenic reduction of brown rice in paddy fields. Doctoral dissertation, Wonkwang University Graduate School.

Kim, J. Y., Lee, J. H., Kunhikrishnan, A., Kang, D. W., Kim, M. J., Yoo, J. H., Kim, D. H., Lee, Y. J., & Kim, W. I. (2012). Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products. Korean Journal of Environmental Agriculture, 31(4), 300-307.

Kirby, J., & Maher, W. (2002). Measurement of water-soluble arsenic species in freeze-dried marine animal tissues by microwave-assisted extraction and HPLC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17(8), 838-843.

Kim, J. Y., Kim, W. I., Kunhikrishnan, A., Kang, D. W., Kim, D. H., Lee, Y. J., Kim, Y. J., & Kim, C. T. (2013). Determination of arsenic species in rice grains using HPLC-ICP-MS. Food Science and Biotechnology, 22(6), 1509-1513.

Li, X., Xie, K., Yue, B., Gong, Y., Shao, Y., Shang, X., & Wu, Y. (2015). Inorganic arsenic contamination of rice from Chinese major rice-producing areas and exposure assessment in Chinese population. Science China Chemistry, 58(12), 1898-1905.

Li, R. Y., Ago, Y., Liu, W. J., Mitani, N., Feldmann, J., McGrath, S. P., Ma, J. F., Zhao, F. J. (2009). The rice aquaporin Lsi1 mediates uptake of methylated

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

arsenic species. Plant Physiology, 150(4), 2071-2080.

Meharg, A. A., & Macnair, M. R. (1992). Suppression of the high affinity phosphate uptake system: a mechanism of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. Journal of Experimental Botany, 43(4), 519-524.

Milstein, L.S., Essader, A., Murrell, C., Pellizzari, E., Fernando, R.A., Raymer, J.H., & Akinbo, O. (2003). Sample preparation, extaction efficiency, and determination of six arsenic species present in food composites, Journal of Agricultural and Food Chemistry. 51, 4180-4184.

Milstein, L. S., Essader, A., Murrell, C., Pellizzari, E. D., Fernando, R. A., Raymer, J. H., & Akinbo, O. (2003). Sample preparation, extraction efficiency, and determination of six arsenic species present in food composites. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(15), 4180-4184.

Meharg, A. A., Deacon, C., Campbell, R. C., Carey, A. M., Williams, P. N., Feldmann, J., & Raab, A. (2008). Inorganic arsenic levels in rice milk exceed EU and US drinking water standards. Journal of Environmental Monitoring, 10(4), 428-431.

Meharg, A. A. (1994). Integrated tolerance mechanisms: constitutive and adaptive plant responses to elevated metal concentrations in the environment. Plant, Cell & Environment, 17(9), 989-993.

Meharg, A. A., & Zhao, F. J. (2012). Arsenic & rice. Springer Science & Business Media.

Munera Picazo, S., Ramírez Gandolfo, A., Burló, F., & Carbonell Barrachina, Á. A. (2014). Inorganic and total arsenic contents in rice based foods for children with celiac disease. Journal of Food Science, 79(1), T122-T128.

Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., & Patrick Jr, W. H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environmental Science & Technology, 25(8), 1414-1419.

Narukawa, T., Inagaki, K., Kuroiwa, T., & Chiba, K. (2008). The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC - ICP-MS. Talanta, 77(1), 427-432.

Paliouris, G., & Hutchinson, T. C. (1991). Arsenic, cobalt and nickel tolerances in two populations of *Silene vulgaris* (Moench) Garcke from Ontario, Canada.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

New Phytologist, 117(3), 449-459.

Pillai, T. R., Yan, W., Agrama, H. A., James, W. D., Ibrahim, A. M., McClung, A. M., Gentry, T. J., Loeppert, R. H. (2010). Total grain-arsenic and arsenic-species concentrations in diverse rice cultivars under flooded conditions. Crop Science, 50(5), 2065-2075.

Raber, G., Stock, N., Hanel, P., Murko, M., Navratilova, J., & Francesconi, K. A. (2012). An improved HPLC‐ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: application to rice, wheat and tuna fish. Food Chemistry, 134(1), 524-532.

Ryu K. Y. (2016). Application of HPLC-ICP-MS for arsenic speciation in seaweeds from South Korea. Doctoral dissertation, Chosun University Graduate School.

Sharples, J. M., Meharg, A. A., Chambers, S. M., & Cairney, J. W. G. (2000). Evolution: symbiotic solution to arsenic contamination. Nature, 404(6781), 951-952

Schoof, R. A., Yost, L. J., Eickhoff, J., Crecelius, E. A., Cragin, D. W., Meacher, D. M., & Menzel, D. B. (1999). A market basket survey of inorganic arsenic in food. Food and Chemical Toxicology, 37(8), 839-846.

Sun, G. X., Williams, P. N., Carey, A. M., Zhu, Y. G., Deacon, C., Raab, A., Feldmann, J., Islam, R. M., & Meharg, A. A. (2008). Inorganic arsenic in rice bran and its products are an order of magnitude higher than in bulk grain. Environmental Science & Technology, 42(19), 7542-7546.

Smith, N. M., Lee, R., Heitkemper, D. T., Cafferky, K. D., Haque, A., & Henderson, A. K. (2006). Inorganic arsenic in cooked rice and vegetables from Bangladeshi households. Science of the Total Environment, 370(2-3), 294-301.

Signes Pastor, A. J., Al Rmalli, S. W., Jenkins, R. O., Carbonell Barrachina, Á. A., & Haris, P. I. (2012). Arsenic bioaccessibility in cooked rice as affected by arsenic in cooking water. Journal of Food Science, 77(11), T201-T206.

Sun, G. X., Williams, P. N., Zhu, Y. G., Deacon, C., Carey, A. M., Raab, A., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2009). Survey of arsenic and its speciation in rice products such as breakfast cereals, rice crackers and Japanese rice condiments. Environment International, 35(3), 473-475.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Signes-Pastor, A. J., Deacon, C., Jenkins, R. O., Haris, P. I., Carbonell-Barrachina, Á. A., & Meharg, A. A. (2009). Arsenic speciation in Japanese rice drinks and condiments. Journal of Environmental Monitoring, 11(11), 1930-1934.

Terlecka, E. (2005). Arsenic speciation analysis in water samples: a review of the hyphenated techniques. Environmental Monitoring and Assessment, 107(1-3), 259-284.

Vahter, M. (2000). Genetic polymorphism in the biotransformation of inorganic arsenic and its role in toxicity. Toxicology Letters, 112, 209-217.

Williams, P. N., Price, A. H., Raab, A., Hossain, S. A., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2005). Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. Environmental Science & Technology, 39(15), 5531-5540.

Williams, P. N., Villada, A., Deacon, C., Raab, A., Figuerola, J., Green, A. J., Feldmann, J., Meharg, A. A. (2007). Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. Environmental Science & Technology, 41(19), 6854-6859.

Wahlen, R., McSheehy, S., Scriver, C., & Mester, Z. (2004). Arsenic speciation in marine certified reference materials Part 2. The quantification of water-soluble arsenic species by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19(7), 876-882.

Williams, P. N., Villada, A., Deacon, C., Raab, A., Figuerola, J., Green, A. J., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2007). Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. Environmental Science & Technology, 41(19), 6854-6859.

Wi, H. S., Lee, S. H., Seo, Y. H., Kim, J. G., Kim, G. C., Jang, C. S., & Roh, H. K. (2005). A fatal case of acute arsenic poisoning. Korean Journal of Medicine, 69(1), 101-106.

Yuan, C. G., Jiang, G. B., & He, B. (2005). Evaluation of the extraction methods for arsenic speciation in rice straw, *Oryza sativa* L., and analysis by

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

HPLC-HG-AFS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20(2), 103-110.

Yang, S. H., Park, J. S., Cho, M. J., Choi, H. (2016). Risk Analysis of Inorganic Arsenic in Foods. Journal of Food Hygiene and Safety, 31(4), 227-249.

Zheng, J., Goessler, W., & Kosmus, W. (1998). The chromatographic behavior of arsenic compounds on anion exchange columns with binary organic acids as mobile phases. Chromatographia, 47(5-6), 257-263.

Zhao, F. J., Zhu, Y. G., & Meharg, A. A. (2013). Methylated arsenic species in rice: geographical variation, origin, and uptake mechanisms. Environmental Science & Technology, 47(9), 3957-3966.

Zavala, Y. J., Gerads, R., Gürleyük, H., & Duxbury, J. M. (2008). Arsenic in rice: II. Arsenic speciation in USA grain and implications for human health. Environmental Science & Technology, 42(10), 3861-3866.

Collection @ chosun