

산 · 학 · 연 논문

식품안전과 기기분석

강경원<sup>†</sup> · 이강권

삼성에버랜드(주) 식품연구소

Food Safety and Instrumental Analysis

Gyoungwon Kang<sup>†</sup> and Ganggweon Lee

Samsung Everland Inc. Food R&D Center, Gyeonggi 446-912, Korea

서론

1990년 벨기에, 2008년 칠레산, 아일랜드산 다이옥신 돼지고기, 중국 유제품 멜라민 등 전 세계적인 이슈가 발생하고 있다. 농약사용, 식품첨가물, 환경오염, 포장재, 가공시 유해물질 생성, 부패 등 식품의 생산, 유통, 소비에 이르는 과정 중 많은 요인이 개입되고 있어, 유해물질에 대한 인체노출을 없애는 것은 사실상 불가능한 실정이다. 이로 인해 식품안전에 대한 관심이 점점 더 높아지고, 과학자들은 유해물질을 더욱 신속하게 검출하기 위해 계속해서 연구하고 있다. 식품에서의 위해요인을 나뉘보면 방사선 조사 등의 물리적, 잔류농약, 항생물질 등의 화학적, 식중독균, 바이러스 등의 미생물적 요인으로 크게 나눌 수 있다. 특히 화학적 요인으로는 잔류농약, 식품첨가물 등과 같은 음식물에 혼입된 유기합성 화합물, 솔라닌 등과 같은 작물에 본래 함유된 천연독소, 곰팡이 독소와 같이 작물의 가공, 저장 중에 생성하는 독소, 식품의 조리 등의 과정에서 생성되는 아크릴아마이드 등이 있다. 위해요인을 분석하는데 대부분 기기를 사용하고 있지만 특히 식품 내 화학적 성분의 첨가 또는 자연발생성분 등을 분석하는 데에는 높은 감도와 선택적으로 검출할 수 있는 고가의 기기가 필요하다.

분석방법 분류

분석방법은 고전분석법과 기기분석법으로 보통 분류한다. 고전분석법은 습식화학분석법이라고 하기도 하는데 기기분석법보다 약 1세기 이상 앞서 시작하였다. 고전분석법에 있어서의 정성분석은 먼저 시료를 침전, 추출, 또는 증류 등을 이용하여 관심 성분들을 분리해 내고, 그 다음 분리된 성분을 특정시약들과 반응시켜 색깔, 끓는점,

녹는점, 특정용매에 대한 용해도, 향기, 광학활성도 또는 굴절률 등으로 식별할 수 있는 생성물로 만들어 확인하였다. 정량분석은 무게법 또는 적정법을 이용하여 분석물의 양을 알아내는 방법이 보통이었다.

분석물을 분리하고 정량하는 이와 같은 고전분석법은 오늘날에도 여전히 많은 실험실에서 이용되고 있지만 일반적으로 이들이 이용되는 정도는 시간이 지남에 따라 그리고 기기분석법이 발전됨에 따라 점차 감소하는 경향이다.

기기분석

20세기 초 과학자들은 분석문제를 해결하기 위하여 고전분석 이외의 다른 방법에 대해 연구하기 시작하였다. 분석물들의 전도도, 전극전위, 빛의 흡수 또는 방출, 질량대 전하비 및 형광 등과 같은 물리적 성질을 측정함으로써 다양한 무기, 유기 및 생화학 물질들을 정량분석할 수 있게 되었다. 흡광도법, 플라로그래피법, TLC법, GC법, HPLC법 및 모세영동법 등이 있으며, 초기에는 흡광도법에 대한 연구가 많았으나, 자체 및 유도체방법 등을 통한 HPLC법이 주를 이루고 있다. 더구나 증류법, 추출법 및 침전법 대신에 크로마토그래피와 전기이동 분리법이 혼합물의 성분을 분리하는데 이용되기 시작하였다. 이러한 기기분석법은 전자공학과 컴퓨터 산업의 발달로 인해 더욱 발전하게 되었다.

식품분석

식품분석에는 GC나 HPLC법을 주로 사용하고 있지만, 이들 방법은 수용액 농산물 시료, 환경시료에는 성공적이지만, 기질이 복잡한 요리된 식품에서는 많은 기질들의 방해로 인해 선택성이 불충분하였다. 이로 인해 식품시료

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: gw0214.kang@samsung.com  
Phone: 031-288-5017, Fax: 031-288-0811

분석은 다양한 전처리법을 이용하고 있으며, 대부분 시료 전처리에 고체상 추출법(SPE)을 사용한다. SPE의 주요 장점은 간단히 용매만을 흘려 많은 방해 화학종을 제거 및 원하는 성분만을 흡착하여 농축할 수 있다는 것이다. 예로 수용액 상에서 ethyl acetate로 추출하면 염, 설탕, 전분 및 많은 아미노산을 제거할 수 있다. 식품시료의 가장 성공적인 분석방법으로는 GC나 LC의 분리법을 연결한 MS법을 사용한 것으로 알려져 있다.

### 질량분석법

질량분석법은 최근 급속도로 발전하여 여러 분야에서 많이 이용되고 있다. 질량분석법의 원리는 물질을 이온으로 만든 다음 질량에 따라 각각 분리하고 분리된 이온들의 양을 측정하는 방법이다. 이러한 질량분석에는 시료주입 방법에 따라 GC/MS, LC/MS 등으로 나뉘며, 이온화방법에 따라 EI, CI, FAB 등으로, 질량분리 메카니즘으로 Sector형, Quadrupole형, Ion Trap형 등으로 분류할 수 있다. 최근 식품에서 가장 많이 사용하고 있는 LC/MS/MS 법은 주로 스크리닝하는 방법과 높은 감도와 선택성을 가지는 SRM 모드를 이용하여 정량분석을 하는 기술방법이다. 잔류농약, 동물용의약품, 곰팡이독소 분석법에 사용하는 기기의 경향을 알아보기 위해 pubmed(미국 국립보건원에서 관리하는 세계에서 방대한 데이터베이스 중 하나)에서 조사하여 표 1에 표시하였다. 식품안전 분야에 있어서는 아직 LC/MS/MS 법에 대한 연구가 많이 부족한 것을 알 수 있다.

식품분석에 있어서 정확한 결과를 내기 위해서는 전처리법의 재현성 등도 중요하지만 질량분석기 또한 triple-quadrupole 외에 quadrupole-ion trap, quadrupole-TOP(time-of-flight), LTQ-Orbitrap, LTQ-FTICR(fourier transform ion cyclotron resonance) 등의 다양한 형태의 질량분석기를 연결하는 방법도 개발되고 있다.

### 잔류농약분석

잔류농약은 전 세계적으로 식량 증산 및 유통, 저장을 위하여 사용되고 있으나 농약의 오남용과 관리소홀 등에 따라 환경오염에 의한 생태계 파괴, 환경 중 잔류, 특히 농산물 중 잔류 문제가 꾸준히 제기되고 있다. 세계 각

국은 농산물 및 식품에 대한 잔류농약의 안전성을 평가하기 위하여 잔류허용기준을 설정하여 규제할 뿐만 아니라 자국 및 수입 농산물 중 잔류농약을 분석하고 그 실태를 조사하고 있다. 잔류농약 단성분 분석은 시험법이 까다롭고 시간과 노력이 많이 요구되어 그 필요성에 비해 실태조사가 많지 않으며 대신 다성분 농약분석에 대한 모니터링을 세계적으로 많이 실시되고 있다. 예전에는 휘발성이 높은 성분으로 주로 구성되어 있어 GC를 이용한 NPD, ECD 분석법이 많이 활용되어 왔으나 수많은 성분과 비휘발성 성분으로 인해 GC/MS/MS나 LC/MS/MS 법도 개발되었다. 최근에는 간단하게 전처리방법을 한 후 LC/MS/MS로 분석하는 QuEChERS 법을 전 세계적으로 연구개발하고 있는 추세이다. 고감도와 선택성을 가지고 있는 질량분석기가 있기에 빠르고 신속한 다양한 분석법들의 개발이 가능하다.

### 동물용의약품분석

동물용의약품은 독성보다는 의약품이라는 인식으로 인해 잔류농약처럼 식품 내의 분석법 개발이 오래되지 않았다. 그러나 국내에서 2007년부터 급격한 많은 수의 시험법과 잔류허용기준이 함께 신설되었으며, 동시에 불검출물질 등 동물용의약품에 대한 국제적 기준이 엄격해 짐에 따라 낮은 농도의 정량한계가 요구되어지고 있다.

축·수산물의 잔류물질 검사법은 크게 미생물학적 분석법, 면역학시험법과 기기분석법을 들 수 있다. 미생물분석법은 시간이 많이 걸리고, 특이성이 낮아 항생물질의 동정과 정량결과에 대한 정밀성 및 정확성이 떨어져 있으며 기존 분석법으로는 다성분 동시 정량분석에 한계가 있으므로, HPLC/UV 또는 HPLC/FLD 등과 같은 기기분석법이 많이 사용되어지고 있다. 또한 잔류허용 값이 ppb 단위 이하로 내려가는 경우가 자주 발생하고 있어, 기존 기기의 감도로는 검출할 수 없다. 이를 해결하기 위해서 다량의 검체량을 사용하여야 하고, 이에 따른 추출용매의 증가와 건조시간 증가 등 많은 개선점이 도출되고 있다. 최근에는 고체상추출법에 의한 정제법 및 LC/MS/MS를 이용하여 분석의 효율성 및 신뢰성을 증대시킨 시험법 개발 및 동시 다성분 분석법으로 확대되는 추세이다.

### 곰팡이독소분석

천연독소에는 감자의 솔라닌 등 여러 가지가 있지만 그 중에서도 전세계적으로 지구온난화로 인한 곰팡이독소가 점차 이슈화되고 있는 전망이다. 곰팡이독소는 세계 100여 국가에서 곰팡이독소별 식품 중 최대허용치를 설정하여 규제하고 있으며, 이 중 유럽연합은 7종(aflatoxins,

표 1. 주요기기분석 논문수(Pubmed 참조)

항 목	GC	GC/MS	HPLC	LC/MS/MS
Pesticide residues	866	767	713	27
Veterinary drugs	55	60	288	17
Mycotoxins	237	293	1968	32

ochratoxin A, patulin, deoxynivalenol, zearalenone, fumonisins 및 T-2/HT-2)을 규제하고 있어 가장 많은 종류의 곰팡이 독소를 규제하고 있으며, 규제 대상 식품의 종류와 최대허용치 면에서도 가장 엄격한 규제를 하고 있다. 우리나라도 일부 식품에서 6종의 곰팡이독소 기준치를 설정하여 규제하고 있으나 기후변화에 따른 곰팡이독소 발생의 변화, 국제적 식품 및 곡류 무역의 증가, 식품소비 및 섭취 패턴의 변화 및 곰팡이독소 독성 관련 과학적 정보에 따른 안전관리 방안이 필요하다. 곰팡이독소는 다양하고 복잡한 시료 매트릭스 상에 데옥시니발레놀, 파툴린, 오크라톡신, 제랄레논 등의 곰팡이독소가 오염되어 시료 매트릭스별 다른 시료전처리 방법의 적용되고 있다. 특히 가공식품류는 다양한 원료가 혼합되어 있으며, 열처리 과정을 통해 혼재하고 있는 식품 중 타 성분과의 결합으로 변환될 가능성이 높다. 데옥시니발레놀, 파툴린, 오크라톡신, 제랄레논과 같은 곰팡이독소는  $\mu\text{g}/\text{kg}(\text{ppb})$  또는  $\text{ng}/\text{kg}(\text{ppt})$  수준으로 오염되는 식품이기 때문에 이러한 극미량 수준의 분석이 가능한 검출한계나 정량한계를 요구된다. 현재는 LC/FLD법을 사용하고 있으나 위에서 언급한 극미량 수준 및 다양한 종류의 곰팡이독소로 인해 LC/MS/MS 법의 연구개발도 활발하게 진행되고 있다.

## 결 론

앞에서와 같이 식품안전 분야에 있어서 기기분석은 질량분석기라는 기기로 인해 극미량을 분석할 수 있는 고감도와 검출대상만 분석할 수 있는 선택성을 가지게 되었다. 잔류농약, 동물용의약품, 곰팡이 독소 등과 같이 다양한 성분들에 대한 분석법들이 지속적으로 개발되거나 새로 생

기는 성분들에 대한 간단하고 신속하게 동시분석할 수 있는 기술이 계속해서 연구되어지고 있으며, LC/MS/MS 법은 식품안전에 중요한 역할을 차지하고 있는 것은 명백하다. 기존에 사용하고 있던 고전분석 등은 전처리방법이나 현장에서 활용할 수 있는 간이분석법 개발에 용이하며, GC나 HPLC 분석법은 아직 정량분석법에 활용되기는 하나 정확한 결과를 위하여 질량분석으로 성분이 맞는지에 대한 추가실험이 필요하게 되었다. 질량분석법을 증가하는 기술이 계속해서 개발되겠지만 미지의 물질을 검출하거나 미량 정량분석분야에 있어서는 질량분석법이 막강한 솔루션임에는 틀림없다.

## 참고문헌

1. Malik AK, et al. 2010. Liquid chromatography-mass spectrometry in food safety. *J Chromatogr A* 1217: 4018-4040.
2. Aiello D, et al. 2011. Multistage mass spectrometry in quality, safety and origin of foods. *Eur J Mass Spectrom* 17: 1-31.
3. Lazartigues A, et al. 2011. Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by QuEChERS-based extraction and LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 400: 2185-2193.
4. Tang HP, et al. 2006. High-throughput screening for multi-class veterinary drug residues in animal muscle using liquid chromatography/tandem mass spectrometry with on-line solid-phase extraction. *Rapid Commun Mass* 20: 2565-2672.
5. Monbaliu S, et al. 2009. Development of a multi-mycotoxin liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for sweet pepper analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom* 23: 3-11.