



## 식품 중 무기비소의 위해 분석

양승현 · 박지수 · 조민자<sup>1</sup> · 최훈\*

원광대학교 생명자원과학대학 식품환경학부, <sup>1</sup>식품의약품안전평가원 식품위해평가부 오염물질과

### Risk Analysis of Inorganic Arsenic in Foods

Seung-Hyun Yang, Ji-Su Park, Min-Ja Cho<sup>1</sup>, and Hoon Choi\*

*Division of Food & Environmental Sciences, College of Life Science and Natural Resources,  
Wonkwang University, Iksan 54538, Korea*

*<sup>1</sup>Food Contaminants Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of  
Food and Drug Safety Evaluation, Cheongju 28159, Korea*

(Received July 15, 2016/Revised August 3, 2016/Accepted August 8, 2016)

**ABSTRACT** - Arsenic and its compounds vary in their toxicity according to the chemical forms. Inorganic arsenic is more toxic and known as carcinogen. The provisional tolerable weekly intake (PTWI) of 15 µg/kg b.w./week established by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) has been withdrawn, while the EFSA panel suggested BMDL<sub>0.1</sub> 0.3~8 µg/kg b.w./day for cancers of the lung, skin and bladder, as well as skin lesions. Rice, seaweed and beverages are known as food being rich in inorganic arsenic. As(III) is the major form of inorganic arsenic in rice and anaerobic paddy soils, while most of inorganic arsenic in seaweed is present as As(V). The inorganic arsenic in food was extracted with solvent such as distilled water, methanol, nitric acid and so on in heat-assisted condition or at room temperature. Arsenic speciation analysis was based on ion-exchange chromatography and high-performance liquid chromatography equipped with atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. However, there has been no harmonized and standardized method for inorganic arsenic analysis internationally. The inorganic arsenic exposure from food has been estimated to range of 0.13~0.7 µg/kg bw/day for European, American and Australian, and 0.22~5 µg/kg bw/day for Asian. The maximum level (ML) for inorganic arsenic in food has established by EU, China, Australia and New Zealand, but are under review in Korea. Until now, several studies have conducted for reduction of inorganic arsenic in food. Inorganic arsenic levels in rice and seaweed were reduced by more polishing and washing, boiling and washing, respectively. Further research for international harmonization of analytical method, monitoring and risk assessment will be needed to strengthen safety management of inorganic arsenic of foods in Korea.

**Key words** : inorganic arsenic, foods, management, risk

산업혁명에 따른 산업화는 인류에게 생산성 향상, 기술의 진보, 복지향상 등의 이로움을 가져다주었으나, 기존 자연계에 존재하고 있지 않은 다양한 환경오염물질을 대량 생산 및 배출함으로써 환경 및 생태계 교란, 질병 증가 등의 많은 문제를 야기하고 있다. 환경오염물질로서의 중금속은 기존 자연계에 존재하고 있었던 물질이지만, 화석연료의 연소나 제련, 정련 등 산업활동, 폐광산 등으로부터의 유출 등을 통해 대기, 수계 및 토양으로 배출된 후

생물권을 순환하면서 먹이연쇄에 따라 사람 체내에 유입되어 다양한 질병을 유발하는 환경오염물질이다<sup>1-3</sup>). 1974년 국제식량농업기구(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)/세계보건기구(World Health Organization, WHO) 전문가 합동회의에서는 감시대상이 되는 화학적 오염물질로 중금속, 잔류농약(유기 염소계), PCBs 등을 제시하였으며 중금속으로는 수은, 납, 카드뮴, 비소 등을 우선순위로 다루기 시작하였다<sup>4</sup>). 식품오염물질에 대한 위험성 인식의 시작과 함께 안전관리 대책 수립을 위하여 GEMS/Food (Global Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme)가 1976년에 설립되어 현재까지 식품 중의 오염물질 모니터링 사업을 수행하고 있으며, 이 사업에서는

\*Correspondence to: Hoon Choi, Division of Food & Environmental Sciences, College of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea  
Tel: 82-63-850-6678, Fax: 82-63-850-7308  
E-mail: hchoi0314@wku.ac.kr

식품 중의 오염물질 감시기능 강화책임과 함께 의무를 각 국가에 부여하고 이들 국가로부터 자료를 수집, 평가하여 적절한 식품규제나 관리방법을 지원하고 있다<sup>5)</sup>.

금속원소는 원소 중 86종이 있으며 생체에 대한 작용에 따라서 미량으로 인체에 필수 불가결한 필수금속, 생리적 특성이 알려지지 않은 불활성 금속, 인체건강에 악영향을 미치는 유해금속으로 나눌 수 있다. 유해금속은 대개 중금속으로 주기율표 상의 아래쪽에 주로 위치하고 있는 비 중 4 이상의 무거운 금속원소를 일컫으며 국가적으로 관리하고 있는 유해 중금속은 납, 카드뮴, 수은, 비소, 주석 등이 있다. 한편, 비소는 금속과 비금속의 중간적 성질을 보이는 준금속이지만 유해 중금속으로써 국가에서 관리하고 있다<sup>6)</sup>. 비소는 지구상에 존재하는 금속 중 20번째로 많은 금속으로 환원성이 강하고 불안정하여 공기 중에서 태우면 삼산화비소(arsenic trioxide)가 된다<sup>7)</sup>. 비소는 다른 금속류와 마찬가지로 환경 및 식품 중에서 다양한 화학적 형태로 존재하는데 크게 무기비소(inorganic arsenic)와 유기비소(organic arsenic)의 형태로 구분된다<sup>8)</sup>. 무기비소는 유기비소에 비해 독성이 강하며 피부병변이나 피부암을 유발시키는 발암물질로 알려져 있으나, 유기비소의 건강영향은 미비한 수준이다<sup>9,10)</sup>. 식품 내 비소는 대부분이 독성이 낮은 유기비소이기 때문에 무기비소만을 선택적으로 확인하여 위해성을 판단해야 하지만, 아직까지 국제적으로 통용되는 보편화된 무기비소 분석법이 제시되지 않았고 높은 분석비용으로 식품 내 무기비소 함량 조사가 부족한 상황이다. 이러한 이유로 그 동안의 식품 중 비소관리는 분석이 난해한 무기비소 대신에 분석이 용이한 총비소으로써 이루어져 왔으나, 향후 안전관리는 실질적으로 건강영향을 주는 무기비소 관리체계로 전환될 필요성이 있다.

식이를 통한 비소 노출문제가 발생한 최근 사례 중 동아시아지역(인도의 서벵골, 방글라데시, 베트남)의 수백만 명이 비소에 오염된 식수를 섭취함으로써 각종 유해영향이 발생한 사례가 있다. 방글라데시와 서벵골 지역의 지하수는 약 1,000 ppb 수준에, 베트남 지역은 최대 3,000 ppb 농도로 지하수가 오염된 것으로 알려졌다. 한편, 식수 중 비소잔류기준은 10 ppb 이하이다. 이들 지역은 쌀과 같은 주식의 재배하기 위한 관개수로 비소에 오염된 지하수를 사용하였으며, 결론적으로 비소에 오염된 식수, 비소에 오염된 지하수로 재배되어 오염된 쌀, 비소에 오염된 사료로 사육된 가축 등을 해당 지역의 사람들이 섭취함으로써 다량의 비소에 노출되었다<sup>11-14)</sup>. 최근에 들어서 우리나라와 같은 아시아지역에서 주식으로 사용되는 쌀이나 서양에 비해 아시아지역에서 많이 섭취하고 있는 해조류, 그리고 일상적으로 연령구분 없이 많이 섭취하고 있는 음료류에서 독성이 높은 무기비소가 검출되었다는 국내외 언론보도가 잇따르면서 우리나라 국민들이 가지는 식품에 대한 불안감은 커져가고 있는 실정이며, 우리나라를 포함하여 국제적으로 식품 중 무기비소의 오염도를 파악하여 위해성을 진단함과 함께 기준을 설정하고자 하는 움직임이 진행되고 있다<sup>15)</sup>.

본 논문에서는 최근 이슈화되고 있는 무기비소에 대해 위해분석의 구성요소인 위험성 확인, 위험성 결정, 위해성 평가 및 위해관리 순서로 체계적으로 살펴보고자 하며 식품 중 쌀, 해조류 및 음료류를 중심으로 무기비소 오염실태를 고찰해보고자 한다. 또한, 국제적으로 활발히 연구되고 있는 식품 중 무기비소 분석법 개발 현황을 함께 진단해봄으로써 식품 중 비소 안전관리 연구의 발전 및 정책 수립에 기여하고자 하였다.

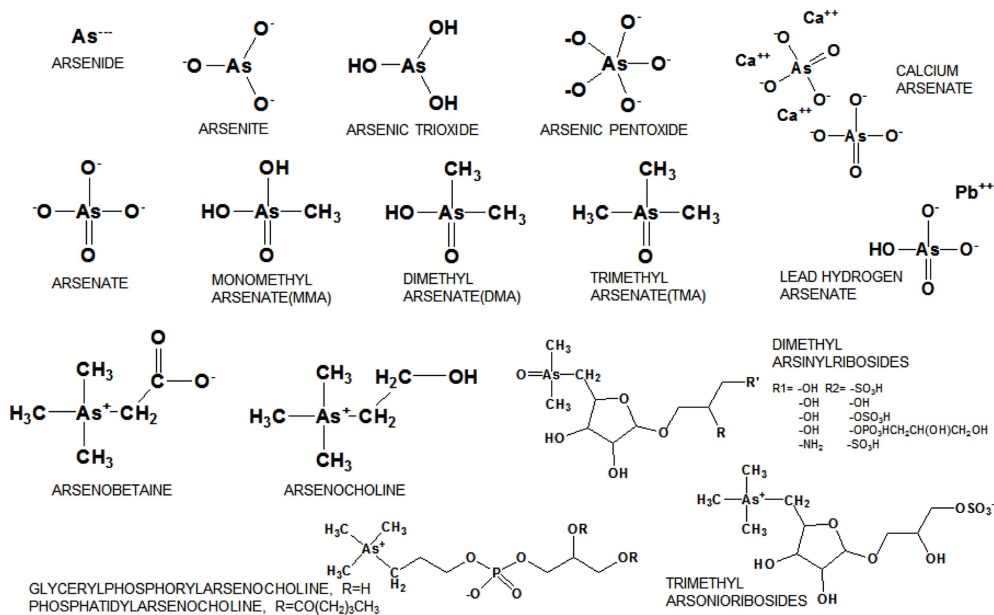


Fig. 1. Chemical structures of arsenic species.

## 비소(Arsenic)

비소는 주기율표 15족의 질소족 원소의 하나인 준금속으로 원자량이 75이다. 비소는 지구 어디에도 존재할 수 있는 원소로써 지각에는 2 mg/kg 정도 존재하고 담수에는 0.01 mg/L 이하, 해수에는 1~8 g/L 정도 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 자연계에서 다양한 화학적 형태로 존재하지만 환경 및 식품 중 존재하는 비소 화학종 중 무기비소로는 산화상태가 다른 3가 비소인 arsenic trioxide (As(III))와 5가 비소인 arsenic pentoxide (As(V))가 있으며 유기비소로는 monomethylarsinic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), trimethylarsine oxide, tetramethylarsonium ion, arsenobetaine (AsB), arsenocholine (AsC)와 다양한 arsenosugars와 arsenolipids 등이 있다(Fig. 1)<sup>16,17)</sup>. 수많은 비소화학종 중 많은 연구와 조사가 이루어지고 있는 주요한 화학종은 As(III), A(V), MMA, DMA, AsB, AsC 등 6가지이다. 지하수와 지표수에서는 대부분이 무기비소 형태로 존재하며, As(III)와 As(V)의 분포는 oxidation-reduction potential에 의존하며 산화조건이 지배적인 조건에서는 As(V)가 우세하고 환원조건에서는 As(III)가 주요하다<sup>18,19)</sup>. 따라서, 일반 식수에는 5가 형태인 As(V)가 주로 존재하지만 환원조건 상에서는 3가 형태인 As(III)로 존재한다<sup>9)</sup>.

생체내로 유입된 무기비소는 무독화 과정 중 메틸화가 되어 DMA나 MMA와 같은 메틸화 비소화학종으로 변환되어 배설되는데, 수계에는 주로 5가 비소가 존재하기에 생체내 생성된 비소 대사물 또한 대부분이 5가 비소 대사물이다<sup>8)</sup>. AsB은 glycine betaine  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$ 과 구조적으로 유사하며, glycine betaine은 수중생물이 변화하는 염도 조건상에서 삼투 균형을 유지하기 위해 사용되는 삼투저항 유기물질이다. 따라서, 담수내 보다 해수내 수중생물에 AsB의 함량이 높다<sup>20)</sup>. AsC은 해산물에서 낮은 수준으로 검출되는 유기비소종으로 AsB으로 쉽게 산화된다<sup>8)</sup>.

### 무기비소의 위험성 확인 (Hazard Identification of Inorganic Arsenic)

무기비소는 생체 내로 유입된 후 거의 모든 기관에 분포하며 간장, 신장, 폐, 신경계 등의 각종 내장질과 골수, 피부, 골격계 등의 체간에 병변을 유발하며 주로 피부암을 일으킨다. 또한, 염색체에 악영향을 주어 돌연변이, 기형발생을 유발하고 세포분열에 악영향을 주어 악성종양을 일으키며 면역반응에 이상을 초래하는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 비소의 노출 주요경로는 호흡기와 소화기계이며 피부를 통한 노출은 다른 경로에 비해 매우 낮은 수준이다<sup>21)</sup>. 따라서, 금속제련업 등 비소화합물을 취급하는 근로자의 경우 비소의 주된 노출경로는 호흡기이지만, 일반인들은

주로 경구를 통한 식이섭취에 의해 주로 노출된다.

인체 내로 유입된 무기비소는 흡수된 후 헤모글로빈, 플라즈마 단백질 등과 결합하여 많은 효소계를 억제하고 세포호흡을 방해하여 ATP와 대사계를 고갈시켜 세포사(cell death)를 유발하며 말초혈관 손상, 혈장 유출, 점막세포 형성, 장기 및 기관 등에 2차 손상을 발현시킨다. 이러한 급성중독은 저혈량성 쇼크, 세뇨관 괴사, 간 손상, 심근 손상, 경련, 혼수, 마비, 정신착란, 구역질, 두통, 대장통증 등 발생을 유발시키며 사망까지 이를 수 있다<sup>22)</sup>. 비소의 독성은 화학적 형태에 따라 크게 상이하다. 일반적으로 무기비소 화합물이 유기비소 화합물보다 독성이 강하고 무기비소 화합물 중에서도 3가 형태인 As(III)가 5가 형태인 As(V)에 비해 독성이 강하다<sup>23,24)</sup>. As(III)의 LD<sub>50</sub>(mice)이 4.5 mg/kg으로 As(V)의 14~18 mg/kg보다 약 3~4배 정도 강하며 MMA[LD<sub>50</sub>(mice) 1,800 mg/kg], DMA[LD<sub>50</sub>(mice) 2,600 mg/kg] 등과 같은 유기비소 화합물에 비해 500배 정도 독성이 강하다. 무기비소에 만성적으로 노출될 경우 무력증, 식욕부진, 구역질, 신경계 이상, 심혈관장애, 각막비후증, 과각화증, 피부색소침착 등이 발생할 수 있으며 손발가락의 말초조직이 검은색으로 괴사하는 흑발병인 Blackfoot병을 야기하는 것으로 알려져 있다<sup>25)</sup>.

호흡노출에 의한 폐암 사망률이 증가하고 무기비소가 많이 함유된 식수를 섭취할 경우, 간, 신장, 폐, 방광 등의 발암에 의한 사망률과 피부암 발생가능성이 크다는 발암 증거가 충분하여 미국 환경보호청(U.S. Environmental Protection Agency, EPA)에서는 Group A (human carcinogen)인 발암물질로 규정하고 있다<sup>26)</sup>. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 비소 및 비소 화합물의 사람에 대한 발암성 증거가 충분하고 여러 역학조사를 통해 무기비소에 오염된 식수를 장기간 섭취하면 주로 피부암이 유발되며 방광암, 폐암, 간암, 신장암 등이 발생했다는 연구결과에 따라 식수 중 무기비소는 Group 1 (carcinogenic to humans)의 발암물질로 규정하였다<sup>9)</sup>. 즉, 무기비소는 1급 발암물질로 규정되어 있는 독성 물질이다.

무기비소의 유전독성 발현 메커니즘은 아직 정확히 밝혀지지 않았지만, DNA ligase를 억제함으로써 DNA 복구 과정에 손상을 주거나 세포괴사를 발현시킨다<sup>10,27)</sup>. 또한, 염색체에 영향을 주어 세포의 돌연변이, 기형발생 등 생식/발생 독성을 일으키는 것으로 보고되고 있다<sup>28,29)</sup>.

### 무기비소의 위험성 결정 (Hazard Characterization of Inorganic Arsenic)

일반적으로 환경오염으로 인해 비의도적으로 식품에 잔존하는 식품 오염물질 중 중금속에 대한 인체 섭취한계량(reference value) 또는 인체안전기준치(Health based guidance

level)로는 대표적으로 국제식량농업기구/세계보건기구 합동식품첨가물전문가위원회(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)에서 설정하는 주간잠정섭취허용량(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI)와 미국 환경보호청(EPA)에서 제시하는 독성참고치(Reference Dose, RfD)가 있다. PTWI는 한 평생 식품섭취를 통해 체내에 중금속이 축적되어도 위해영향이 낮은 수준을 1주간의 섭취수준으로 표기한 것으로, 이는 중금속이 다른 환경오염물질에 비해 체내에 유입된 후 배출이 늦고 장기간 체내에 축적되는 특징과 중금속과 같은 오염물질이 평균 이상 함유된 식품을 특정일에 섭취함으로써 인해 일주일 또는 한달 동안의 안전섭취허용수준을 초과할 수도 있으므로 이러한 1일 섭취수준의 변동 가능성이 고려될 수 있도록 1주일 간의 섭취수준으로 표기하고 있다. 주간섭취량 앞에 잠정(provisional)이라는 용어는 환경오염물질에 노출됨으로써 사람에게서 나타나는 독성영향을 증명할 근거자료가 부족하다는 의미로 사용되었다<sup>30)</sup>. 이에 반해 EPA의 RfD는 이와 대조적으로 1일 섭취수준으로 설정되어 있다<sup>26)</sup>.

비소에 대한 인체 섭취한계량이 설정된 최초의 사례는 1967년에 WHO에서 총비소(total arsenic)의 1일 최대 섭취허용량(Maximum Allowable Daily Body Load, MADL)으로 50 µg/kg b.w./day을 설정한 것이다<sup>31)</sup>. 총비소는 비소 화학종 구분없이 모든 비소화학종의 합을 의미하며 총비소의 독성참고치가 설정된 이후, 무기비소의 독성이 유기비소에 비해 상대적으로 강하고 독성의 주요원인 화학종임이 밝혀지면서 더 이상 총비소의 독성참고치를 제안 및 설정한 사례는 없다.

무기비소의 인체 섭취한계량은 1983년에 이르러 JECFA에서 잠정 최대 1일 섭취한계량(Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, PMTDI)으로써 2 µg/kg b.w./day으로 설정되었고, 1989년 JECFA 회의에서 주간잠정섭취허용량(PTWI)으로써 15 µg/kg b.w./week으로 설정하였다<sup>7)</sup>. JECFA에서는 무기비소에 오염된 식수섭취에 따른 발암가능성이 증가하는 양적 상관성과 비소노출에 따른 기타 독성영향이 없을 때 피부암이 발생하지 않음에 근거하여 만성 최소유해용량(Lowest Observed Adverse Effect level, LOAEL)값으로 식수 중 비소농도 0.1 mg/L, 식수섭취량 1.5 L/day, 체중 70 kg를 통해 독성참고치인 PTWI를 설정하였다. 그러나, 2010년 JECFA에서는 여러 역학조사를 통해 산출된 무기비소의 BMDL<sub>0.5</sub> (Benchmark dose lower confidence limit, 폐암 발생가능성 0.5% 증가)이 3.0 µg/kg b.w./day (2~7 µg/kg b.w./day)이고 기존 PTWI 15 µg/kg b.w./week (= 2.1 µg/kg b.w./day)이 BMDL<sub>0.5</sub> 범위내에 존재하기 때문에 기존 PTWI는 더 이상 적절하지 않다고 판단하여 철회하였으며, 철회 후 새로운 무기비소의 PTWI값을 제시하지 않았다<sup>32)</sup>. JECFA에서는 개별 식품별 무기비소 함량에 대한 정확한 정보가 부족하며 일부 식품의 경우 무기비소

함량 변동 폭이 크기 때문에 총비소 함량으로부터 일정한 변환계수를 적용하기 어렵고 식품 매질별 무기비소 분석법의 검증이 아직 부족한 상황이기에 이러한 사항이 개선되어야 새로운 무기비소의 독성참고치를 제시할 수 있다고 판단하였다.

EPA에서는 만성경구노출에 따른 무기비소의 RfD를 0.3 µg/kg b.w./day으로 설정하였다<sup>26)</sup>. 비소에 오염된 물을 섭취한 집단에서 과다색소침착증, 각화증 등이 나타나는 노출수준을 고려한 식수에 대한 최대무독성용량(No Observed Adverse Effect Level, NOAEL) 0.9 µg/L<sup>33)</sup>, LOAEL 0.17 mg/L<sup>34)</sup>을 근거로 1일 식수섭취량 4.5 L/day, 체중 55 kg, 식품(고구마와 쌀)을 통한 비소 섭취추정값 0.002 mg/day을 가정하여 NOAEL과 LOAEL에 해당되는 무기비소 섭취량이 각각 0.8 µg/kg b.w./day, 14 µg/kg b.w./day으로 산출되었고 불확실성계수(uncertainty factor, UF)를 3으로 하여 NOAEL값으로부터 산출된 값을 RfD를 설정하였다.

미국 독성물질 질병등록국(The Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)는 EPA처럼 동일한 역학연구결과로부터 NOAEL 0.8 µg/kg b.w./day를 근거로 EPA와 동일한 산출가정과 함께 UF 3을 적용해 인체 섭취한계량으로써 만성 최소위해수준(Minimum Risk Level, MRL)을 0.3 µg/kg b.w./day로 설정하였다<sup>10)</sup>.

네덜란드 국립공중보건환경연구소(Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, RIVM)에서는 JECFA에서 설정한 PTWI (15 µg/kg b.w./week)으로부터 1일섭취한계량(Tolerance Daily Intake, TDI) 1 µg/kg b.w./day를 설정하였다. PTWI를 1일 허용량으로 전환하여 얻은 2.1 µg/kg b.w./day를 최대무작용량(No Observed Effect Level, NOEL)로 설정하고 역학조사의 불확실성을 고려한 UF 2를 적용하였다<sup>35)</sup>.

앞서 JECFA, EPA, ATSDR 및 RIVM에서 설정한 무기비소의 인체 섭취한계량은 방글라데시, 대만, 칠레 등에서 무기비소에 오염된 식수를 섭취한 집단에 대한 역학자료를 토대로 식수 중 무기비소 농도, 식수섭취량, 체중 및 불확실성계수를 활용해 산출되었다. 무기비소에 오염된 식수 또는 지하수를 가지고 농작물을 재배할 경우 해당 농작물 또한 무기비소에 오염될 것이며<sup>36)</sup>, 특히 아시아인에게 주식인 쌀은 재배기간 동안 담수된 토양에서 재배하기에 타 농산물에 비해 무기비소 오염 가능성이 높고 쌀을 섭취하기 위해 밥을 지을 때 식수를 사용하기 때문에 사용되는 식수가 무기비소에 오염된 경우 밥 중의 무기비소 함량은 증가한다<sup>37)</sup>. 따라서, 아시아인에게는 단순히 식수를 통한 무기비소 노출 뿐 아니라 식품 특히, 쌀(또는 밥)을 통한 무기비소 노출 또한 매우 중요한 노출경로일 것이다<sup>38)</sup>. EFSA 패널(The EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, CONTAM Panel)은 주요 역학자료로부터 용량-반응 데이터를 모델화하고 1% 초과위해의 Benchmark

dose를 선정하여 폐, 피부 및 방광암과 피부병변에 대한 다섯 개의 BMDL<sub>0.1</sub> (Benchmark dose, 0.1% 초과위해)를 제시하였으며 전체범위는 0.3~8 µg/kg b.w./day이었다<sup>8)</sup>. 종말점(endpoint)별로 살펴보면, 다섯 개의 BMDL<sub>0.1</sub> 중 피부병변(dermal lesions)에 관한 것 3개, 폐암(lung cancer) 및 방광암(bladder cancer) 각각 한 개의 값이다. 폐암의 BMDL<sub>0.1</sub>은 0.34~0.69 µg/kg b.w./day으로 1일 식수섭취량 1~2 L/day, 체중 70 kg, 식품을 통한 무기비소 섭취 10~20 µg/day을 가정하여 산출되었으며 식품을 통한 무기비소 섭취수준은 EPA, ATSDR에서 가정한 0.002 mg/day보다는 다소 높지만 식품을 통한 무기비소 수준을 낮게 평가하였다. 이에 반해 방광암과 피부병변의 BMDL<sub>0.1</sub>은 1일 식수섭취량 3~5 L/day, 체중 55 kg, 식품을 통한 무기비소 섭취 50~200 µg/day으로부터 추정된 것으로 아시아인의 식이패턴 및 체중이 고려되었다. 방광암의 BMDL<sub>0.1</sub>은 3.2~7.5 µg/kg b.w./day이었고 피부병변의 BMDL<sub>0.1</sub>은 0.93~5.7 µg/kg b.w./day이었다. 따라서, 우리나라를 포함한 아시아인에 대한 식이에 따른 무기비소 위해평가 시 피부병변을 종말점으로 한 BMDL<sub>0.1</sub> 중 하한값인 0.93 µg/kg b.w./day을 고려하여 수행함이 적절하다 판단된다.

## 무기비소의 위해성 평가 (Risk Assessment of Inorganic Arsenic)

### 무기비소 함량이 높은 주요 식품

식이를 통해 사람에게 유해한 영향을 주는 무기비소는 배출원에서 배출된 이후 자연계를 순환할 때 중요한 매개체가 되는 것이 물이다. 지하수와 지표수에 함유되어 있는 무기비소가 농산물 및 수산물 내에 축적된 이후 이를 섭취하는 사람의 체내로 유입되게 된다.

농산물의 경우 토양 및 농업용수가 비소에 오염되었음을 보여주는 하나의 지표가 될 수 있다. 특히 담수조건에서 재배되는 쌀은 농산물 중 무기비소의 함량이 높은 농산물로 알려져 있다<sup>39-41)</sup>. 벼는 전세계적으로 재배되는 작물로 밀과 함께 전세계인의 주식 중 하나이며, 전세계 생산량의 90%가 아시아에서 생산되고 소비된다<sup>42)</sup>. 벼는 벼(*Oryza*)속에 속하는 식물로 약 21여종이 알려져 있지만, 주로 *Oryza sativa*와 *Oryza glaberrima*가 재배되고 있다. *Oryza glaberrima*는 서아프리카에서 주로 재배되는 종으로 제한된 지역에서 재배되고 근래에는 생산성이 낮아 상세한 생산량 조사조차 이루어지고 있지 않는 반면, *Oryza sativa*는 동아시아에 기원을 둔 종으로 전세계적으로 생산되고 소비되는 종이다<sup>43)</sup>. *Oryza sativa*는 인디카(*indica*), 자포니카(*japonica*), 자바니카(*javanica*) 세 가지 아종으로 분류되는데, 인디카와 자포니카 아종이 주를 이루며 특히 전세계 생산량의 80%가 인디카 아종이다<sup>43)</sup>. 인디카는 인도, 동남아시아 등 열대지역에서 주로 재배되며 한발저항성

(drought tolerance)이 있고 벼알 모양이 가늘고 긴 장간종인 반면, 자포니카는 한국, 일본 및 중국 동북부 지역에서 주로 재배되며 내냉성(tolerance to cold temperatures)이 있고 벼알 모양이 짧고 둥근 특징인 단간종이다. 그리고, 자포니카는 인디카에 비해 amylose 함량이 낮아 밥을 지었을 때 찰기가 있다<sup>44)</sup>. 인디카 중 많이 재배되고 있는 품종에는 basmati와 jasmine이 있다. Basmati은 인도 북부지역 및 파키스탄 지역에서 재배되는 쌀로써 길쭉한 쌀로 장간종에 속하며 밥을 하였을 때 끈끈해지지 않는 특징이 있으며, jasmine은 태국지역에서 재배되는 쌀로 길쭉한 장간종에 속하며 밥을 지었을 때 찰기가 있거나 끈끈하지 않는다. 한편, jasmine은 열대지역에서 자라는 판단(*Pandanus amaryllifolius*)과 비슷하다 하여 pandan rice라고 불리우기도 한다. 우리나라에서 재배되는 대다수의 재배품종은 자포니카이며 벼육종을 위해 야생벼를 포함한 인디카 품종이 일부 사용되고 있다. 쌀 중 무기비소 함량은 총비소의 10~90%를 차지하는 것으로 알려져 있으나, 재배국가, 지역, 품종, 수확시기 등에 따라 큰 편차를 보인다<sup>43-48)</sup>. 비소는 인(phosphorus)과 생지화학적(biogeochemical) 행동이 유사하여 호기성 토양 내의 무기비소 As(III)는 뿌리를 통해 식물체내로 인이 흡수되는 메카니즘을 통해 경쟁적으로 유입되는 경향이 있으며<sup>49)</sup>, 토양내의 Fe-(oxy)hydroxide와 집단화를 이루어 뿌리를 통한 Fe 흡수와 상관성을 보이는 것으로 조사되었다<sup>50)</sup>. 쌀을 재배하는 논 토양은 혐기성으로 호기성 토양보다 비소의 이동성이 높고 주요 무기비소 화학종이 As(III)인 반면, 밀이나 보리가 재배되는 호기성 토양은 산소 이용도가 높기 때문에 주로 As(V) 형태로 존재한다. 호기성 토양에서 재배되는 밀, 보리와 같은 곡류에 비교하였을 때 토양에서 작물체로의 비소 흡수율은 벼가 밀과 보리보다 50배 정도 높고 쌀 중 무기비소 함량은 10배 이상 높은 것으로 알려져 있다<sup>51-53)</sup>. 한편, 쌀을 이용한 가공식품 중 영·유아 조제식품으로 영·유아용 곡류 조제식이 있다<sup>6)</sup>. 해당 식품은 전 생애주기 중 가장 높은 발육과 성장이 이루어지는 영·유아 시기에 반복적, 지속적으로 섭취하는 식품으로 영·유아에게서 성인의 일반 섭취량에 비해 단위체중당 3배 높은 식이섭취량을 보이기 때문에 성인보다 엄격한 독성 및 안전성 관리가 필요하다<sup>8,54)</sup>. 수산물은 식이를 통한 비소노출의 주요한 노출원으로 알려져 있으며 수산물 종류에 따라 비소노출의 기여도가 큰 차이를 보인다<sup>8,55-57)</sup>. 주로 해조류에 비소함량이 높다고 알려져 있으며, 그 외 패류, 갑각류, 연체류, 어류 등에서 무기비소가 검출되는 사례가 많이 보고되어 있다<sup>58-60)</sup>. 수산물내의 비소는 대부분이 독성이 낮은 유기비소로써, 어류, 패류, 갑각류 등에는 주로 유기비소 AsB이 주를 이루고 있고 해조류에는 유기비소 arsenosugars가 대부분을 차지하고 있다<sup>8,60)</sup>. 해조류의 arsenosugars는 20여개가 확인되었으며 주로 dimethylarsinoylribosides 형태로, 해수로부

터 해조류로 흡수한 As(V)로부터 형성된다<sup>8)</sup>. 하지만, 해조류 중 갈조류 모자반과에 속하는 뜻은 다른 수산물과 다르게 무기비소를 다량 함유하고 있다<sup>56,61-63)</sup>.

음료류는 특정계통 구분없이 일상적으로 많이 섭취하고 있는 식품으로, 우리나라 국민의 1일 음료섭취량은 177.3 g 이다<sup>64)</sup>. 한편, 호주의 사과주스 섭취량은 141 g, 극단(90<sup>th</sup>) 328 g이며, 뉴질랜드는 평균 168 g, 극단(90<sup>th</sup>) 495 g 수준 이었다<sup>65)</sup>. 2011년 미국의 컨슈머리포트에서 사과주스, 포도주스 등에서 비소가 검출되었다는 언론보도를 함으로써 주스의 안전성 문제가 대두된 바 있다<sup>66)</sup>. 주스의 비소검출이 사과, 포도 등의 원료에서 유래되는지, 희석을 위해 사용되는 식수에 의한 것인지는 명확히 밝혀지지 않았지만, 미국 FDA에서는 식수의 비소기준인 10 ppb를 주스류에 그대로 적용하여 기준(action level)을 설정하였다<sup>67)</sup>.

### 식품 중 무기비소 분석법

2000년대 이전 식품 중 무기비소 분석법으로, Brooke와 Evans<sup>68)</sup>는 수산물 시료에 sodium hydroxide를 첨가하고 As(III)를 chelation한 후 유기용매로 추출하는 방식을 제안하였지만 As(III)의 회수율 결과가 만족스럽지 못하였으며 Maher<sup>69)</sup>는 sodium hydroxide로 시료를 가용화한 다음 건조한 후 HCl로 재용해하고 유기용매로 추출하는 방식을 제안하였지만 별도의 회수율 결과를 제시하지는 않았다. Holak와 Specchio<sup>70)</sup>는 perchloric acid와 ferric sulfate로 시료를 분해한 후 9 M HCl를 첨가하여 용해하고 이온교환크로마토그래피를 이용하여 HG-AAS로 분석하였지만, 비소화학종의 안정성 및 추출효율 등이 저조하였다.

최근, 식품 중 다양한 비소화학종으로부터 무기비소를 선택적으로 분석하는 방법은 크게 추출, 화학종 분리 및 검출 3단계로 나누어 볼 수 있다. 추출에는 증류수, 메탄올, 질산용액 등 다양한 추출용매로 가온 또는 상온조건에서 무기비소를 변형없이 선택추출하는 방법이 사용되고 있다. 화학종 분리에는 비소화학종의 산화상태, 이온세기, 용해도 등을 고려한 ion-chromatography (IC)법과 high performance liquid chromatography (HPLC)법을 주로 활용하여 이루어지고 있으며, 검출단계에서는 비소를 고감도로 검출할 수 있는 시스템인 inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), atomic fluorescence spectrometry (AFS), atomic absorption spectrometry (AAS), atomic emission spectrometry (AES)가 사용되었으며 일부 tandem mass spectrometry가 이용되었다<sup>71)</sup>. 또한, 비소 검출을 위해 기기에 시료 추출액을 도입해 주는 방법으로 hydride generation 방법이 사용되고 있다(Table 1-3).

추출과정에서 가장 중요한 점은 비소가 매질로부터 추출이 잘 되어야 하는 점이지만, 추출과정 중 유기비소 화학종이 무기비소 화학종으로 변환되어서는 안된다는 점 또한 매우 중요하다. 일반적으로 식품 중 중금속 분석은

강산과 열을 가하여 모든 유기물을 이산화탄소로 산화시키고 중금속은 산 용액에 용해시키는 방식으로 이루어지며, 이 과정 중에서 유기물과 결합되어 있는 중금속은 산화되어 무기화된다. 이에 반해 무기비소 분석법에서의 추출은 비소화학종의 변환이 없는 가운데 이루어져야 한다.

### 쌀 중 무기비소 추출

쌀은 당 함량이 높고 단백질 및 지방 함량이 낮은 특징이 있으며, 쌀 중 무기비소 추출은 주로 water bath에 추출용기를 넣어 가온하는 heat-assisted extraction 방식과 마이크로웨이브를 이용해 가온하는 방식(microwave-assisted extraction)의 가온조건에서 이루어진다. Heat-assisted extraction은 동시에 많은 시료를 함께 전처리할 수 있지만 시료간의 추출효율의 편차가 발생하는 단점을 보이는 반면, microwave-assisted extraction은 시료간의 일정한 추출효율을 보이지만 동시에 최대 8~10개의 시료를 전처리할 수 있고 장비 및 추출용기의 비용이 크다는 단점을 가지고 있다. 가온을 하지 않을 경우 추출시간이 최소 2~6시간으로 길어지고 추출효율이 70% 미만으로 낮아지는 단점을 보인다<sup>72)</sup>. 쌀 중 무기비소 추출 시, 추출온도는 50~100°C로 주로 80~95°C에서 추출이 이루어졌으며, 추출용매로는 증류수, 묽은 질산용액, TFA, 메탄올용액 등이 주로 사용되었고 효소를 이용한 추출방법도 제시되었다(Table 1).

Huang 등<sup>73)</sup>에 따르면, 추출용매로 염산 및 질산을 사용하였을 때 추출효율이 90%이상으로 우수하나, 염산은 ICP-MS 분석 시 분석방해물질인 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>-</sup>를 형성하고 tetramethyl ammonium hydroxide나 인산을 이용한 추출 시 swelling을 형성해서 filter가 되지 않아 질산(0.28 M NO<sub>3</sub>)을 가장 적절한 추출용매로 선정하였다. 또한, 추출시간이 증가할수록 As(III)의 추출은 용이해지나 As(V)로의 환원이 진행되므로 최적의 추출시간을 90분으로 결정하였다. 질산을 추출용매로 사용한 사례를 추가로 살펴보면, 질산의 농도는 0.14~0.28 M 또는 1~2%이 사용되었으며 추출온도는 75~100°C, 추출시간은 30~135분이었다<sup>47,74-80)</sup>.

추출용매로 물을 사용한 경우, 추출온도는 80~90°C, 추출시간은 60~180분이었으며<sup>48,81-83)</sup>, 추출방법으로 교반(shaking), 초음파(sonication), 가속용매추출(accelerated extraction), 마이크로웨이브(microwave) 중 고속용매추출과 마이크로웨이브법이 상대적으로 추출효율이 높지만 가온을 할 경우 교반 및 초음파방식도 우수한 추출효율을 보였다<sup>81)</sup>. 다만, 물을 이용하여 무기비소를 추출할 경우 시료내의 세포벽, 지질, 불용성 cellulose 등에 강하게 결합하고 있는 무기비소를 추출해 내기 위해 많은 추출시간이 소요된다<sup>84,85)</sup>.

D'Amato 등<sup>86)</sup>은 추출용매로 50% 메탄올 용액을 사용하였다. 쌀 시료 0.5 g에 추출용매 15 mL를 넣고 2시간 동안 50°C에서 추출하였을 때 1~3번 반복 추출당 추출효율

Table 1. Sample preparation and instrumental conditions for inorganic (iAs) arsenic in rice

Method	Extraction			Instrument	Column	Mobile phase	MQL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Ref.
	Solvent	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (min)					
Microwave-assisted	0.14 M $\text{NO}_3$	95	30	HG-AAS	-	-	2-4	[74]
Heat-assisted	0.28 M $\text{NO}_3$	95	90	HG-AAS	-	-	2-4	[74]
Heat-assisted	0.15 M $\text{NO}_3$	100	120	HP/LC-ICP/MS	C18	10 mM $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ , 4 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 4 mM $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ , 0.05% MeOH (pH 3.0)	1	[75]
Microwave-assisted	1% $\text{NO}_3$	95	30	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10–50 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 8.9) ICP/MS: 25 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 8.5)	60	[76]
Microwave-assisted	1% $\text{NO}_3$ , 1% $\text{H}_2\text{O}_2$	95	30	HP/LC-ICP/MS(HG)	Hamilton PRP-X100	HG-ICP/MS: 6.2 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 6.0), 6.5 mM $\text{H}_3\text{PO}_4$ (pH 6.0)	1	[77]
Microwave-assisted	2% $\text{NO}_3$ , 3% $\text{H}_2\text{O}_2$	95	30	HP/LC-ICP/MS	IonPac AS7 Dionex	water, 200 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	10	[78]
Microwave or Heat or Sonication-assisted	1% $\text{NO}_3$ , 3% TFA	75–90	60–120	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	15 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 6.0)	2.4	[47]
Microwave-assisted	1% $\text{NO}_3$	95	30	HP/LC-ICP/MS	IonPac AS7 Dionex	20 mM and 200 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$	3	[79]
Heat-assisted	2% $\text{NO}_3$	95	135	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10 mM phosphate buffer, 2% MeOH (pH 8.5)	-	[80]
Microwave-assisted	Water	80	30	HP/LC-ICP/MS	C18	10 mM $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ , 4 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 4 mM $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ , 0.05% MeOH (pH 3.0)	0.1	[81]
Heat-assisted	Water	90	180	HP/LC-ICP/MS	C18	10 mM $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ , 4 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 4 mM $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ , 0.05% MeOH (pH 3.0)	-	[82]
Microwave-assisted	Water	80	40	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	20 mM $\text{NaHCO}_3$ (pH 8.3), 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pH 8.3)	3-4	[48]
Heat-assisted	Water	85	60	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	40 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 8.6)	0.4-0.9	[83]
Heat-assisted or Standing	50% MeOH	50	120	HP/LC-ICP/MS	IonPac AS7 Dionex	0.03 M $\text{NaHCO}_3$ (pH 9), water	0.3	[86]
Sonication	Water, amy/lase, protease	-	3	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10 mM phosphate buffer, 2% MeOH (pH 8.5)	2	[72], [87]
Heat-assisted or Sonication	5 mM malonic acid	80	120	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	5 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (pH 5.6)	0.2	[41]
Heat-assisted	2M TFA	100	6	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 6.3), 10 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 6.3)	5	[89]
Heat-assisted or Standing	2M TFA	100	360	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 6.3), 10 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 6.3)	5-10	[90]
Heat-assisted	2M TFA	100	360	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	6.66 mM $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 6.66 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 6.2)	2-12	[39]
Heat-assisted	0.2M TFA	80	600	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	10 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 6.3), 10 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (pH 6.3)	-	[91]
Microwave or Heat-assisted	0.02M TFA, $\text{H}_2\text{O}_2$	95	60	HP/LC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	5 or 10 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (pH 5.6)	1	[88]

Table 2. Sample preparation and instrumental conditions for inorganic (iAs) arsenic in seaweeds

Method	Extraction		Temp. (°C)	Time (min)	Instrument	Column	Mobile phase	MQL (µg/kg)	Ref.
	Solvent	Solvent							
Heat-assisted or Standing	HCl / chloroform	stand for 12~15hr	Room Temp.		HG-AAS	-	-	3.07	[112]
Standing	HCl / chloroform	12hr	Room Temp.		HG-AAS	-	-	-	[113]
-	HCl / chloroform	-	Room Temp.		HG-AAS	-	-	3.07	[55]
Sonication	50% MeOH	10	Room Temp.		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100, Dionex Ionpac CS10	20 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 10.3), 5 mM pyridinium (pH 2.0)	-	[92]
Bead beating	50% MeOH	-	-		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	20 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 9.0)	-	[93]
Sonication	50% MeOH	20	Room Temp.		HPLC-ICP/MS	C18	5 mM (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N(OH) (pH 6.2)	6-20	[94]
Sonication	50% MeOH in 1% NO <sub>3</sub>	30	30		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	2 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> in 1% MeOH (pH 8.0), 20 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> & 20 mM NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> in 1% MeOH (pH 9.2)	3-8	[95]
Sonication	2% EtOH	20	Room Temp.		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	20 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 8.5), 20 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +20 mM NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 9.4)	0.77-1.32	[61]
Microwave-assisted	0.5 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; MeOH = 50:50	30	60		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	0.5~50 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH 8.5)	0.2-0.3	[96]
Shaking	Water	30	Room Temp.		HPLC-ES-MS/MS	Hamilton PRP-X100	20 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH 10), 20 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /40% MeOH (pH 10)	2	[98]
Ultrasonic cell disruptor	water	1	Room Temp.		HPLC-ICP/MS	Hamilton PRP-X100	20 mM NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 9.5)	80-110	[62]
Microwave-assisted	water	15	90		HPLC-HG-AFS	Hamilton PRP-X100	5, 20, 100 mM phosphate buffer (pH 9.0)	19-28	[99]
Sonication	Water	60	-		HPLC-ICP/MS	C18	10 mM CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na, 4 mM CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub> , 4 mM (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N(OH), 0.05% MeOH (pH 3.0)	100	[97]
Microwave-assisted	water or 2% NO <sub>3</sub> +3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> or 0.07M HCl+3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	85		HPLC-ICP/MS(HG)	Hamilton PRP-X100	ICP/MS: 25 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH8.5) HG-ICP/MS: 6.2 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (pH6.0), 6.5 mM H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH6.0)	1	[77]



은 각각 72, 82, 89%이었으며 4~5번째부터 93.0, 95.5%이었다. 따라서, 50% 메탄올 용액을 사용할 경우 최소 4번 이상 반복추출을 해야 만족할만한 추출효율을 보이는 것으로 나타났다. 효소( $\alpha$ -amylase, protease)를 이용하여 무기비소를 추출하는 경우 추출시간이 짧고 간단하며 유기용매를 사용하지 않으면서 추출효율이 좋은 장점을 가지고 있지만<sup>72,87</sup>, 시료마다 편차가 심하고 효소의 가격적인 측면에서 고비용 추출방법이다<sup>88</sup>.

Heitkemper 등<sup>89</sup>와 Vela와 Heitkemper<sup>90</sup>에 따르면, 인증표준물질(NIST SRM 1568a, rice flour)을 50% 메탄올로 2.5시간동안 초음파 추출하였을 때 회수율이 76%, 가속용매추출방법에 따라 물/메탄올(0, 25, 50, 100) 혼합액으로 100°C에서 추출 시 회수율은 95~105%, amylase를 첨가하고 37°C에서 반응한 후 메탄올을 넣고 1.5시간 동안 초음파 추출 시 97%, 2 M TFA로 가열추출하는 방법은 112%로 추출방법 모두 유의미한 회수율을 보였다. 하지만, 실제 쌀 시료를 가지고 해 본 결과 모든 경우의 회수율이 59% 미만이었으며 TFA를 사용한 경우만 92%를 보여 TFA를 가장 우수한 추출용매로 결정하였다. 가온조건하에서 쌀 중 무기비소를 추출을 하면 추출과정에서 쌀의 호화(gelatinization)가 발생하여 추출 및 여과의 어려움이 발생하는데, TFA는 쌀 중 탄수화물, starch를 가수분해시켜 무기비소의 추출을 용이하게 해주는 장점을 가지고 있어 다른 추출용매보다 더 우수한 추출효율을 보여준다<sup>39</sup>. Liang 등<sup>91</sup>은 TFA의 농도가 지나치게 높으면 추출효율이 떨어지고 결과간의 편차가 심하다는 단점이 있으며 0.02 M에서도 충분한 추출효율을 보여줌을 확인하였다.

한편, 질산, 염산, TFA와 같은 pH가 낮은 산을 추출용매로 사용할 경우, 추출의 반복성 및 정확성이 떨어지는 경향이 있으며 추출과정에서 3가비소와 5가비소의 전환이 발생할 수 있다<sup>83</sup>. TFA로 추출 시 As(V)가 As(III)로 환원되기 때문에 총 무기비소 함량분석에 적합하다<sup>39</sup>. 무기비소의 인체안전기준치 또한 As(III)와 As(V)의 구분없이 무기비소로서의 수치로 제시되기 때문에 총 무기비소로 함량분석하는 것은 식품 중 안전관리 측면에서 효율성이 높고 합리적이라 볼 수 있다. 하지만, As(III)는 비소화학종 분리 시 사용되는 이온교환크로마토그래피에서 다른 비소화학종과 인접해 있어 분리정량하는데 어려움을 보인다. 이에 반해 As(V)는 근접에 있는 비소화학종이 없고 맨 마지막 순서로 용출되기 때문에 분리정제하는데 장점을 가지고 있다. 과산화수소를 사용하면 손쉽게 As(V)로의 산화가 진행되며 과산화수소에 의한 유기비소종의 As(V)로의 분해는 관찰되지 않았다<sup>88</sup>.

#### 해조류 중 무기비소 추출

해조류를 대상으로 무기비소 추출 시, 쌀처럼 반드시 가온조건에서 이루어지지 않았다. 가온 시 heat-assisted

extraction 또는 microwave-assisted extraction 방식으로 30~85°C에서 추출이 진행되어 쌀의 경우보다 낮은 온도이었고, 상온조건에서는 교반이나 초음파방식으로 추출되었다.

메탄올로 수산물 중 무기비소를 추출할 경우, As(V)의 추출이 용이하나 As(III)는 추출효율이 낮았다. As(III)는 thiol기와 친화력이 높아 매우 강한 결합을 이루기 때문에 특히, 단백질 함량이 높은 시료에서 methanol을 이용하여 추출할 경우 As(III)가 결합되어 있는 단백질로부터 As(III)를 떨어뜨릴 수 없고 또한, As(III)가 결합된 형태의 단백질을 충분히 가용화 및 추출할 수 없으므로 As(III)의 회수율이 낮게 나온다<sup>88</sup>. 따라서, 수산물 중 무기비소의 가용화 및 추출효율을 높이기 위해 진한 염산을 사용하여 추출하였지만, 해조류는 단백질 함량이 높지 않기 때문에 50% 메탄올 용액을 이용한 반복적 초음파 추출로도 충분한 무기비소 추출효율을 보였다<sup>92-94</sup>. 또한, 추출용매로 50% 메탄올 용액에 1% 질산을 추가로 사용하기도 하였으며<sup>95</sup>, 2% 에탄올 용액이 사용되기도 하였다<sup>61</sup>. Hsieh와 Jiang<sup>96</sup>은 해조류를 이용한 예비실험에서 1% 질산 또는 메탄올과 이동상(0.5 mM ammonium carbonate, pH 8.5)의 50% 혼합액 모두 무기비소 추출효율이 좋았지만, 혹시 모를 비소화학종의 분해를 피하기 위해 혼합액을 추출용매로 선정하였으며, 추출온도가 60°C 이상에서는 유의미적 추출효율이 증가하지 않음을 확인하였다.

Narukawa 등<sup>97</sup>은 추출용매로 물, 메탄올, 1% 질산, 2% tetramethylammonium hydroxide (TMAH), 10% pepsin, 10% amylase 용액을 이용하여 2시간동안 초음파 추출 또는 heat-assisted extraction 방식으로 100°C에서 2~24시간 동안 추출 또는 microwave-assisted extraction 방식에 따라 80°C에서 30분간 추출함으로써 무기비소 추출효율을 비교하였다. 물을 이용해 추출할 경우 90~100°C에서 2시간 추출할 경우 86% 추출효율을 보였으며, 추출온도가 80°C가 넘어가면 유기비소 arsenosugar의 분해가 관찰되었다. 1% 질산을 이용할 경우 37°C에서 24시간 추출 시 96%, 100°C에서 2시간 추출 시 100%의 추출효율을 보였으나 미지 peak가 확인됨으로써 추출 중 일부 비소화학종이 분해되는 것으로 추정되었다. TMAH를 이용 시, 추출효율은 최대 71.5%로 다른 추출방법보다 상대적으로 낮았다. 추출 시 산(acid)이 추가되거나 가온을 하면 추출효율이 높아지지만 일부 비소화학종의 분해가 관찰되어 추출용매는 최종 물로 선정하였다. 해조류의 무기비소를 추출하기 위해 물을 사용한 경우는 다수의 문헌에서도 확인되었다<sup>62,77,98,99</sup>.

Petersdottir 등<sup>100</sup>은 해조류가 아닌 인증표준물질로 DOLT-4 (dogfish liver)와 TORT-2 (Lobster Hepatopancreas)를 가지고 다양한 추출방법에 따른 수산물 중 무기비소 함량 결과차이를 검토하였다. 검토한 추출용매로는 3% 과산화수소 함유 0.07 M 염산용액, 50% 메탄올, 1 M TFA, 2% 질산용액, 3% 과산화수소 함유 2% 질산용액, 물, 50% 에

**Table 3.** Sample preparation and instrumental conditions for inorganic (iAs) arsenic in beverages

Type	Extraction				Instrument	Column	Mobile phase	MQL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Ref.
	Method	Solvent	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (min)					
Rice-based drinks	-	HCl / Chloroform	-	-	HG-ICP/MS	-	-	2	[101]
Beverages (wines)	-	-	-	-	HG-AAS	-	-	0.6-0.7	[114]
Beverages	-	-	-	-	HPLC-HG-AFS	C18	5 mM $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ (pH 5.5), 1 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 5% MeOH	-	[110]
Beverages	-	-	-	-	HPLC-HG-AFS	Hamilton PRP-X100	10 mM $\text{K}_2\text{HPO}_4$ (pH 5.7), 10 mM $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 5.7)	0.5-3	[103]
Beverages	-	water	-	-	HPLC-ICP/MS	IonPac AS11 Dionex	1.5~65 mM KOH	47	[115]
Beverages	Microwave-assisted	con. $\text{NO}_3$	heat	5	HPLC-ICP/MS	C18	4.7 mM $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$ (pH 5.85), 2 mM $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , 4% MeOH	0.05-0.06	[102]
Water	-	-	-	-	HPLC-HG-AAS	Hamilton PRP-X100	1-20 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 9.3)	-	[17]
Water	Microwave-assisted	HCl	700W	4-6	HPLC-HG-AAS	Hamilton PRP-X100	20 mM phosphate buffer (pH 5.75)	5-6	[16]

탄을 함유 0.04 M 수산화나트륨 용액이었으며 초음파 또는 마이크로웨이브를 통해서 4~20분간 85~95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 추출하였다. 질산과 염산과 같은 산을 이용하여 추출한 경우가 가장 높은 무기비소 함량을 보였고 희석된 NaOH를 사용한 경우가 가장 낮은 함량을 보였지만, 여러 추출방법 모두 시료 중 무기비소 함량을 분석하는데 문제가 없었으며 추출방법별로 무기비소 함량에 대한 유의적 차이점을 찾을 수는 없었다. 하지만, HCl를 이용하여 상온 추출한 후 chloroform으로 역추출하는 방식은 위의 추출용매를 이용한 분석결과와 큰 차이를 보였다. 요컨대, 시료 중 무기비소를 추출함에 있어 가온 추출방식이라면 추출용매의 종류는 큰 중요요소가 아님을 확인할 수 있었다<sup>100</sup>.

한편, Musil 등<sup>77</sup>은 추출용매로 물 또는 2% 질산 또는 0.07 M 염산을 사용하고 이에 3% 과산화수소를 추가하여 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 추출함으로써 무기비소를 추출함과 동시에 As(V)로 산화시켜 무기비소를 정량하였다. 추출 및 산화과정 중에 비소화합종의 변화 및 분해는 관찰되지 않았다.

#### 음료류 중 무기비소 추출

음료류 중 무기비소 분석은 별도의 추출과정 없이 이동상으로 희석하거나 시료 자체를 바로 기기분석하는 방법이 주를 이루었다(Table 3). 그 외 진한 질산을 넣고 5분간 가열한 후 기기분석을 하거나 염산을 첨가한 후 chloroform으로 역추출하는 방식에 따라 분석하는 방법이 제시되었다<sup>101,102</sup>.

#### 무기비소 증분리 및 기기분석

수소화물 발생법-원자흡수 분광법(Hydride Generation-

Atomic Absorption Spectrometry, HG-AAS)은 As(III)를 수소화시켜 기기에 주입하기 때문에 분석방해물질을 효과적으로 제거할 수 있어 불꽃 원자흡수 분광법(Flame AAS)보다 수십~수백배 감도가 좋고 ICP-MS 만큼의 감도를 보인다<sup>103-105</sup>. As(V)는 As(III)보다 산화상태가 높아 수소화과정에서 사용되는 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ )에 의한 환원 및 수소화물 생성속도가 느리기 때문에 As(V)는 사전에 As(III)로 환원시킨 후 수소화과정을 거쳐야 한다. 예비환원과정에는 L-cysteine이나 요오드화칼륨(KI)을 사용하고 있다<sup>77,103,105</sup>. 이들 분석은 무기비소종인 As(III)과 As(V)의 분석을 위한 것으로, 두 가지 무기비소종을 동시에 분석하는 것이 아닌, 시험용액 중 As(III)를 먼저 수소화하여 정량한 후 시험용액을 환원하여 As(III)으로 모두 전환시킨 후 다시 정량하여 두 가지 차이를 통해 As(V)의 양을 정량하는 방식이다. 유기비소인 MMA와 DMA는 As(III)의 수소화과정에서 함께 수소화가 일어나 무기비소 함량 분석에 방해될 일으키기 때문에, MMA와 DMA의 수소화물은 황산트랩장치를 사용하여 기기도입 이전에 제거할 수 있지만 안전상의 문제가 발생할 소지가 높다는 단점을 가지고 있다<sup>104</sup>.

Øygaard 등<sup>106</sup>은 3 M HCl와 30% KI를 시료에 넣은 후 5분간 방치하면서 As(V)를 As(III)로 환원시킨 후 증류장치를 이용해  $\text{AsCl}_3$ 로 증류하고 KI, ascorbic acid, HCl을 이용하여 예비환원한 다음  $\text{NaBH}_4$ 와 HCl를 이용해 비소를 수소화시켜 AAS로 분석하였다. Lim와 Lee<sup>107</sup>은 비소 수소화물 생성시 염산 및 염산-황산 혼산이 3~5 M로 사용되었을 때 최적의 수소화물 형성을 보였으며, 예비 환원제 사용 시 질산용액은 비소이온의 환원에 효과적이지

못하였고 L-cystein만이 0.1 M 이하의 낮은 산이나 5 M 염산 및 염산-황산 혼산에서 우수한 감도를 나타냈다. 또한 KI/ascorbic acid는 2~5 M 염산-황산 혼산에서 우수한 감도를 보였다. 시료 중 분석 방해물질을 은폐시키기 위한 은폐제로 L-cysteine, thiourea, KI와 ascorbic acid 혼합용액 등이 사용되는데 이들은 As(V)를 As(III)로 환원시키는 예비 환원제로 사용되기도 한다<sup>105)</sup>. 특히, L-cysteine은 수용액에서 disulfide로 산화되면서 예비 환원제로 작용하고 수소화황소나트륨과 반응하여 효과적인 중간체를 생성시켜 비소의 수소화물 생성정도를 향상시킨다<sup>107,105)</sup>. Ascorbic acid는 용액 중의 산소에 의해 iodide가 iodine로 산화되는 것을 방지하기 위해 사용된다<sup>74,107)</sup>. Musil 등<sup>77)</sup>은 무기비소만 선택적으로 수소화시킬 수 있는 최적의 조건을 제시하였다. 수소화과정에서 사용되는 염산의 농도를 높여주면 MMA와 DMA의 수소화 발생정도가 낮아짐을 확인하였으며 사용상의 안전성까지 고려해서 5 M HCl를 최적농도로 설정하였고 추출과정에서 As(III)의 As(V)로의 산화를 위해 첨가해준 3% 과산화수소의 영향을 고려하여 환원제인 NaBH<sub>4</sub>의 최적농도는 2%로 설정하였다. 제시된 HG-AAS법의 검증을 위해 쌀, 해조류, 가재의 인증표준물질을 활용하여 기존의 HPLC-ICP/MS법에 따른 정량결과와 비교를 하였으며 결과간의 유의적 차이가 없음을 확인하였다. 한편, Cerqueira 등<sup>74)</sup>는 비소의 수소화를 위해 10 M HCl과 0.1% NaBH<sub>4</sub>를 사용하고 예비환원을 위해 KI와 ascorbic acid를 사용하였으나 DMA의 수소화가 검출되지 않았다.

HPLC-ICP/MS 또는 HPLC-HG-AAS를 이용하는 무기비소 분석법은 비소화합물 분리를 위해 Hamilton PRP-X100, Dionex IonPac AS7, IonPac AS11, C18 등의 컬럼이 사용되고, 이동상으로는 ammonium phosphate, ammonium hydrophosphate, ammonium nitrate, sodium hydrogen carbonate, ammonium carbonate, ammonium sulfate, pyridinium, potassium phosphate dibasic, potassium phosphate monobasic, potassium hydroxide 등의 염과 phosphate, 메탄올 등이 사용되었다. 염농도는 0.5~200 mM, pH는 5.6~10이었다(Table 1-3). 본 방법은 동시에 여러 비소화합물을 분석할 수 있는 장점을 가지고 있지만 과정이 복잡하고 다양한 화합물들이 함께 추출되어 무기비소의 정밀분석을 방해할 가능성이 높고 유기용매를 사용함으로써 플라즈마의 안정성이 떨어지며 이동상으로 사용하는 염에 의한 cones의 오염이 발생하는 등 다양한 단점을 가지고 있다.

이동상으로 인산 buffer를 사용할 경우, 인산의 pK<sub>a2</sub>가 약 7.2로 pH 5.6보다 높아 buffer capacity가 제한적이고<sup>72,87)</sup>, 강산 추출물의 주입은 머무름 시간의 변이(shift)를 가져온다. 또한, 분석방해물질로 polyphosphate가 생성되어 ICP-MS의 cone에 부착됨으로 cone을 오염시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 carbonate buffer를 사용한 경우, 높은 pH값으로 arsenate anion (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)의 탈양성자

화를 일으켜 피크가 넓어지고 머무름 시간이 길어지는 단점을 보인다. Raber 등<sup>88)</sup>은 malonic acid의 pK<sub>a2</sub>가 5.7로써 pH 5.6과 가깝기 때문에 좋은 buffer capacity를 가지고, malonate anion의 -1.4 방전전하(apparent charge)값은 As(V)의 높은 용출력을 가지며 높은 휘발성(분해 >140°C)을 가지기 때문에 malonic acid를 이동상으로 선택하여 우수한 분리능 및 감도를 가진 분석법을 제시하였다.

Gurkan 등<sup>108)</sup>은 이온크로마토그래피로 비소화합물을 분리하는 방법의 단점을 보완하고 손쉬운 무기비소 분석을 위해 UV-Visible spectrometry를 이용한 분석법을 제안하였다. 시료에 0.3 M 염산과 0.2 M 질산용액을 첨가하고 35°C에서 45분간 추출한 후 무기비소 화합물을 분리추출 및 농축하기 위한 cloud point extraction (CPE)방법을 활용하기 위해 pH 5.0의 tartaric acid 하에서 Triton X-114를 사용하여 Acridine orange (AOH<sup>+</sup>)와 As(V)의 ion-pairing complex를 형성시킨 후 494 nm에서 흡광도를 측정하였다. As(III)는 ion-pairing complex 형성 이전에 산화시켜 As(V)로 전환시켰으며, 음료류 및 쌀에서 분석법 검증을 수행하여 정량분석이 가능함으로 보였다<sup>108)</sup>. 한편, Altunay 등<sup>109)</sup>은 음료류에 CPE방법을 적용하여 무기비소 함량을 측정하였으며, pH 6.0에서 Triton X-45를 사용하여 Acridine red (ARH<sup>+</sup>)와 As(V)의 ion-pairing complex를 형성시켰다는 차이점이 있다.

Yalcin와 Le<sup>110)</sup>은 음료류 및 식수를 대상으로 cartridge를 이용한 비소화합물 분리를 검토하였다. C18, silica, florisil, NH<sub>2</sub>, CN 등 cartridge에는 As(III), A(V), DMA, MMA 모두 머무름 현상이 관찰되지 않은 반면, alumina cartridge에서는 0.1 M NaOH 및 0.5 M NaCl용액으로 용출 시 무기비소는 용출되지 않고 MMA와 DMA가 88%, 100% 용출되었으며 2 M HF에 의해서 무기비소가 90% 용출됨으로써 alumina cartridge로 무기비소를 분리 및 정제할 수 있음을 확인하였다. 이온 cartridge에서는 Silica-based SAX, LC-SAX에서 As(V)와 MMA의 머무름 정도가 각각 100%, 80~90%임을 확인함으로써 용출용액의 선택으로 As(V)를 선택적으로 분리할 수 있음을 제시하였다. 즉, 추출액에서 As(III)를 As(V)로 산화시킨 후 SAX cartridge로 무기비소의 분리가 가능하다.

Bralatei 등<sup>111)</sup>는 Gutzeit 방법에 근간한 속성 screening법을 개발하였으며 수질 중 비소함량을 측정하도록 개발되어 판매되고 있는 Arsenator 제품을 활용하였다. 정량한계는 50 µg/kg, 재현성 ±12%로 EU에서 설정한 쌀 및 가공품의 무기비소 허용기준 초과여부를 판단할 수 있는 효과적인 방법이다. 균질화된 쌀 시료 5g에 50 mL 1% 질산을 넣고 15~45분 동안 가열한 후 sulfamic acid와 NaBH<sub>4</sub>를 첨가하여 발생하는 AsH<sub>3</sub>를 포집한 후 포집액을 Arsenator로 측정하는 방법으로 27개 시판되는 쌀 중 무기비소 함량을 측정된 결과 기존의 HPLC-ICP/MS법으로 정량한 결

과와의 일치율이 59~121%이었다. 1시간 이내에 무기비소 기준 초과여부를 판단할 수 있는 측정법이기에 그 활용 가치가 있는 방법이다.

#### 식품 중 무기비소 오염도

쌀 중 무기비소는 주로 As(III) 형태로 함량은 0.5 mg/kg 이하인 반면, 해조류에서는 As(V)가 주요 무기비소이고 김, 미역, 다시마는 함량이 낮지만 톳의 경우 수 mg/kg 수

**Table 4.** Total (TAs) and inorganic (iAs) arsenic in rice

Grain type	Origin	As(III) (ug/kg)	As(V) (ug/kg)	iAs (ug/kg)	TAs (ug/kg)	iAs/TAs (%)	Ref.
long	-	-	-	21-98	158-330	11-62	[89]
long	-	-	-	90-280 (160)	110-650 (250)	34-110 (74)	[76]
long	-	-	-	70-210 (110)	20-290 (90)	74-100	[76]
long	China	85	23	-	149	-	[73]
long	EU	-	-	77	129	-	[88]
long	Italy	-	-	58-171	87-218	-	[88]
long	Poland	-	-	114	157	-	[88]
long, polished, glutinous	Thailand	70	< 8	70	90	78	[118]
long, polished, non-glutinous	Bangladesh	23-24	< 8	23-24	48-58	40-50	[118]
long, polished, non-glutinous	Pakistan	29	< 8	29	76	38	[118]
long, polished, non-glutinous	Thailand	63-66	< 8	63-66	85-105	60-78	[118]
basmati	EU	-	-	25	36	-	[88]
basmati	India	47	< 2	-	56	-	[72]
basmati	India	-	-	72	93	-	[88]
basmati	India	23	5	-	-	-	[116]
basmati	Pakistan	-	-	30	49.3	-	[88]
basmati	Thailand	31	< 2	-	-	-	[116]
basmati	Thailand	80	-	-	110	-	[39]
Jasmine	Thailand	-	-	68	127	-	[88]
Indica/Japonica	China	-	-	30-177 (80)	-	-	[117]
medium, polished, non-glutinous	USA	58-62	< 8	58-62	87-103	60-67	[118]
short, polished, glutinous	Japan	78-88	< 8	78-88	98	80-90	[118]
short, polished, glutinous	USA	73	< 8	73	73	100	[118]
short, polished, non-glutinous	China	78	< 8	78	98	80	[118]
short, polished, non-glutinous	Italy	52	< 8	52	93	56	[118]
short, polished, non-glutinous	Japan	191-120	< 8	191-120	100-324	59-120	[118]
short, polished, non-glutinous	Spain	41	< 8	41	51	80	[118]
Japonica	China	90.5	< 1.3	-	147	-	[73]
polished	-	-	-	28-217 (108)	33-437 (143)	-	[47]
polished	China	61-156 (94)	11-33 (22)	87-186 (117)	94-214 (135)	70-100 (87)	[83]
polished	China	45-198 (107)	0-24 (4.7)	49-211 (112)	50-253 (129)	-	[85]
polished	India	20-40 (27)	-	-	30-50 (46)	-	[39]
polished	Japan	71	13	-	95	-	[81]
polished	Taiwan	110-510 (247)	< 12	-	190-760 (383)	-	[39]
polished	Taiwan	61.6	4.3	-	116.2	-	[48]
polished	USA	20-100 (76)	32-51 (42)	-	170-400 (277)	-	[39]
polished	USA	20-100 (76)	32-51 (42)	-	170-400 (277)	-	[39]
polished	USA	110	-	-	280	-	[119]
polished, boiling	Brazil	45-127 (87)	24-60 (43)	-	108-367 (215)	-	[80]

**Table 4. (continued)** Total (TAs) and inorganic (iAs) arsenic in rice

Grain type	Origin	As(III) (ug/kg)	As(V) (ug/kg)	iAs (ug/kg)	TAs (ug/kg)	iAs/TAs (%)	Ref.
unpolished	-	-	-	71-567 (209)	83-739 (255)	-	[47]
unpolished	Bangladesh	280	-	-	610	-	[119]
unpolished	Brazil	139-151 (146)	37-51 (42)	-	271-428 (348)	-	[80]
unpolished	China	210	-	-	360	-	[119]
unpolished	India	40	-	-	70	-	[39]
unpolished	Taiwan	104	2	-	216	-	[48]
unpolished	USA	60-140 (105)	-	-	110-340 (225)	-	[39]
unpolished	USA	170	-	-	440	-	[119]
short, unpolished, glutinous	Japan	114-397	< 8-15	114-412	114-542	76-100	[118]
short, unpolished, glutinous	Japan	105-275	< 8-27	105-302	136-425	71-107	[118]
short, unpolished, glutinous	Japan	118-166	8-10	126-176	135-156	93-113	[118]
short, unpolished, glutinous	Japan	86	< 8	86	105	82	[118]
short, unpolished, non-glutinous	Japan	107-257	< 8-9	107-260	112-321	79-109	[118]
whole grain	China	87	9	-	260	-	[73]
wild	-	-	-	84	92	91	[89]
wild	Canada	10-80 (45)	-	-	20-110 (65)	-	[39]
wild	China	5.55	< 1.3	-	6.50	-	[73]
-	Bangladesh	10-210 (83)	-	-	30-300 (131)	-	[39]
-	Bangladesh	-	-	-	80-1,120 (340)	-	[122]
-	China	-	-	48-217 (82)	65-274 (114)	-	[91]
-	India/ bangladesh	110-341 (240)	0-137 (40)	-	143-637 (354)	-	[87]
-	Italy	-	-	141	211	-	[88]
-	Japan	54-188 (97)	2-22 (5)	56-197 (102)	83-322 (149)	58-83 (71)	[82]
-	Korea	38-112 (71)	2-18 (6)	-	-	-	[41]
-	Spain	80	-	-	170	-	[39]
-	Spain	126	< 2	-	149	-	[72]
short, red	China	16	6	-	-	-	[116]
short, red	India	50	-	-	80	-	[39]
rice, near the mining areas	Korea	-	-	-	< 10-6,580 (90)	-	[40]
rice, near the mining areas	Korea	-	-	-	20-350 (90)	-	[121]
rice, near the mining areas	Brazil	40-156 (78)	16-61 (34)	-	109-376 (223)	-	[80]
infant food, rice-base	-	-	-	33-183	72-335	31-58	[90]
infant food, baby rice	-	-	-	56-268	63-334	51-85	[79]
infant food, rice cereals	-	-	-	8-323	49-396	14-90	[79]
infant food, rice crackers	-	-	-	32-212	19-328	45-100	[79]
rice cakes	China	-	-	86-322 (152)	-	-	[117]
rice crackers	China	18	< 2	-	-	-	[116]
drinks, rice-base	-	-	-	5-20	10-34	48-68	[101]
drinks, rice-base	China	-	-	5-10 (8)	-	-	[117]

( ), average

준이었다(Table 4-5).

인디카 아종에 속하는 장간종 백미의 경우 무기비소 함량이 21~280 µg/kg으로 전체 비소의 11~100%에 해당하였

으며<sup>39,72,73,76,88,89,116-118</sup>), 자포니카 아종에 속하는 단간종 백미는 무기비소 함량이 41~120 µg/kg이었으며 전체비소의 56~120%에 해당하였다<sup>118</sup>). 품종이 확인되지 않는 백미와

**Table 5.** Total (TAs) and inorganic (iAs) arsenic in seaweeds

Name	(Scientific)	Origin	As(III) (mg/kg)	As(V) (mg/kg)	iAs (mg/kg)	TAs (mg/kg)	iAs/TAs (%)	Ref.
laver	<i>Porphyra dentata</i>	-	< 0.0003	< 0.0002	-	31.6	-	[96]
laver	<i>Porphyra sp.</i>	China	< 0.010	< 0.002	-	1.4	-	[116]
laver	<i>Porphyra tenera</i>	Korea	< 0.008	< 0.003	-	2.07	-	[63]
laver, dried	-	-	ND	ND	-	1.5-179.0	-	[92]
laver, dried	-	-	-	-	< 0.300	18.0-32.0	< 1-2	[124]
laver, dried	<i>Porphyra sp.</i>	-	-	-	0.134	33.8	-	[112]
laver, dried	<i>Porphyra sp.</i>	-	-	-	0.09-0.16 (0.11)	-	-	[55]
laver, dried	<i>Porphyra umbilicalis</i>	Japan	< 0.019	< 0.028	-	14.0	-	[99]
laver, dried	<i>Porphyra umbilicalis</i>	Spain	< 0.019	< 0.028	-	25.0	-	[99]
sea mustard	<i>Undaria pinnatifida</i>	-	< 0.0003	< 0.0002	-	24.4	-	[96]
sea mustard	<i>Undaria pinnatifida</i>	Korea	< 0.008	< 0.003	-	1.84	-	[63]
sea mustard	<i>Undaria pinnatifida</i>	Japan	< 0.010	< 0.002	-	4.70	-	[116]
sea mustard, dried	-	-	-	-	< 0.3	29.0-42.0	< 1	[124]
sea mustard, dried	<i>Undaria pinnatifida</i>	-	-	-	0.16-0.20 (0.18)	-	-	[55]
sea mustard, dried	<i>Undaria pinnatifida</i>	Japan	< 0.019	4.5	-	18.0	-	[99]
sea mustard, dried	<i>Undaria pinnatifida</i>	Spain	< 0.019	2.2	-	27.0	-	[99]
sea tangle	<i>Laminaria japonica</i>	-	< 0.0003	< 0.0002	-	32.6	-	[96]
sea tangle	<i>Laminaria japonica</i>	Korea	< 0.008	< 0.003	-	3.0	-	[63]
sea tangle	<i>Laminaria japonica</i>	China	< 0.010	< 0.002	-	6.3	-	[116]
sea tangle	<i>Laminaria sp.</i>	China	< 0.010	< 0.002	-	5.5	-	[116]
sea tangle, dried	-	-	ND	ND	-	13.1-33.8	-	[92]
sea tangle, dried	-	-	-	-	< 0.3	19.0-7.5	< 1	[124]
sea tangle, dried	<i>Laminaria japonica</i>	-	-	-	0.16-0.33 (0.22)	-	-	[55]
sea tangle, dried	<i>Laminaria ochroleuca</i>	France	< 0.019	24.0	-	39.0	-	[99]
sea tangle, dried	<i>Laminaria ochroleuca</i>	Japan	< 0.019	32.0	-	72.0	-	[99]
sea tangle, dried	<i>Laminaria ochroleuca</i>	Spain	< 0.019	11.0	-	40.0	-	[99]
sea tangle, dried	<i>Laminaria digitata</i>	France	< 0.019	77.0	-	92.0	-	[99]
seaweed fusiforme	<i>Hizikia fusiforme</i>	Korea	0.22	2.13	-	4.49	-	[63]
seaweed fusiforme	<i>Hizikia fusiforme</i>	Korea	< 0.01	10.3	-	19.0	-	[116]
seaweed fusiforme	<i>Sargassum cristaefolium</i>	-	0.152	0.533	-	4.73	-	[96]
seaweed fusiforme	<i>Sargassum fulvellum</i>	Korea	0.067	5.28	-	6.48	-	[63]
seaweed fusiforme, dried	-	-	-	-	67.0-96.0	95.0-124.0	68-73	[124]
seaweed fusiforme, dried	-	Japan	< 0.10-5.32	16.55-111.62	17.06-116.34	46.44-147.1	37-77	[97]
seaweed fusiforme, dried	-	Korea	0.04-0.84 (0.37)	17.06-92.91 (40.36)	17.06-93.74 (40.46)	20.91-96.51 (45.65)	-	[61]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	-	-	-	54.3	99.4	-	[112]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	-	-	-	7.8	-	-	[55]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	China	0.10	27.61	27.7	80.9	34.3	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.08	51.10	51.2	86.7	59.0	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.13	50.93	51.1	86.3	59.2	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.79	70.52	71.3	118.6	60.1	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.26	8.94	9.2	37.1	24.8	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.09	13.55	13.6	48.7	28.0	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.25	17.15	17.4	59.3	29.3	[62]

**Table 5. (continued)** Total (TAs) and inorganic (iAs) arsenic in seaweeds

Name	(Scientific)	Origin	As(III) (mg/kg)	As(V) (mg/kg)	iAs (mg/kg)	TAs (mg/kg)	iAs/TAs (%)	Ref.
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	0.16	17.21	17.4	72.8	23.9	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Japan	< 0.019	50.3	-	72.0	-	[99]
seaweed fusiforme, dried	<i>Hizikia fusiforme</i>	Korea	0.44	55.33	55.8	112.6	49.5	[62]
seaweed fusiforme, dried	<i>sargassum fosiforme</i>	-	-	-	0.32	-	-	[55]
sea oak, dried	-	-	-	-	< 0.3	28.0-32.0	< 1	[124]
sea oak, dried	<i>Eisenia arborea</i>	Japan	< 0.019	7.0	-	20.0	-	[99]
fucus, dried	<i>Fucus vesiculosus</i>	France	< 0.019	11.0	-	36.0	-	[99]
green laver, dried	<i>Enteromorpha sp.</i>	-	-	-	0.59	2.9	-	[112]
sea spaghetti, dried	<i>Himanthalia elongata</i>	Spain	< 0.019	2.0	-	18.0	-	[99]

( ), average; ND, not detected

**Table 6.** Total (TAs) and inorganic (iAs) arsenic in beverages

Type	Origin	As(III) (ug/L)	As(V) (ug/L)	iAs (ug/L)	TAs (ug/L)	iAs/TAs (%)	Ref.
white wine	France	5-9	ND	5-9	5-8	100	[103]
white wine	Italy	12	4	16	16	100	[103]
red wine	Germany	9	1	10	10	100	[103]
wine	Spain	0.6-3.8 (0.8)	0.7-6.7 (0.8)	-	2.1-14.6 (8.3)	-	[114]
Apple cider	USA	1-4	3-11	4-15	5-15	72-100	[102]
Apple juice	USA	2-4	4-21	7-25	11-30	65-90	[102]
Apple juice	USA	-	-	4	-	-	[125]
Grape juice	USA	2-36	2-15	5-51	7-48	55-100	[102]

( ), average

현미의 무기비소 함량은 각각 28~510 µg/kg, 40~567 µg/kg이었다<sup>39,47,48,80,81,83,85,119</sup>. 단간종 현미의 무기비소 함량은 86~412 µg/kg으로 전체 비소의 71~113%에 해당되어 백미에 비해 무기비소 함량이 높았다<sup>118</sup>. 요컨대, 쌀의 무기비소 함량은 재배국가, 지역, 품종, 수확시기 등에 따라 큰 편차를 보여 유의적 차이를 확인할 수 없었지만 백미에 비해 현미의 무기비소 함량이 높았으며 이는 무기비소가 쌀겨쪽으로 많이 분포하고 있기 때문이다<sup>120</sup>. 국내 생산 및 유통된 쌀의 무기비소 함량은 As(III) 71 µg/kg (38~112 µg/kg), As(V) 6 µg/kg (2~18 µg/kg) 수준이었으며<sup>41</sup>, 폐광지역 인근지역에 재배된 쌀의 총비소함량은 90 µg/kg (20~6,580 µg/kg)이었다<sup>40,121</sup>.

해조류 중 김(영명 laver, 일명 nori) 중 무기비소는 전체 비소의 1% 미만으로 대부분 정량한계 미만이었으며, 조사된 자료 중 건조품의 최대 함량인 0.16 mg/kg은 김의 수분함량 90.5%, 건조품 수분함량 11.5%<sup>123</sup>을 고려하면 생물 환산농도는 0.02 mg/kg 이다<sup>55,63,92,96,99,112,116,124</sup>. 한편, 우리나라에서 재배되고 소비되는 김은 *Porphyra tenera*로 무기비소는 정량한계 미만, 총비소 함량은 2.07 mg/kg이었다<sup>63</sup>.

미역(영명 sea mustard, 일명 wakame) 중 무기비소 함량은 대부분 정량한계 미만으로 미량이지만<sup>55,63,96,116,124</sup>, 조

사된 품목 중 일본산 건조 미역에서 최대 4.5 mg/kg이 검출되었고 미역의 수분함량 88.8%, 건조품 수분함량 16.0%<sup>123</sup>을 고려한 생물 환산농도는 0.6 mg/kg 이었다<sup>99</sup>. 국내에서 유통되는 미역(*Undaria pinnatifida*)의 무기비소 함량은 모두 정량한계 미만이었다<sup>63</sup>.

다시마(영명 sea tangle, 일명 kombu) 중 국내에서 재배되고 소비되는 다시마는 *Laminaria japonica*로써 무기비소 함량은 모두 정량한계 미만으로 극미량 존재하는 것으로 조사되었다<sup>63,92,96,116,124</sup>. 일부 건조품에서 최대 0.33 mg/kg 검출되었지만, 다시마의 수분함량 91.0%, 건조품 수분함량 12.3%<sup>123</sup>을 고려한 생물 환산농도는 0.03 mg/kg 이었다<sup>55</sup>. 한편, *Laminaria ochroleuca*의 건조품 중 무기비소 함량은 As(V) 11.0~32.0 mg/kg이었고 *Laminaria digitata*의 건조품은 77.0 mg/kg으로 *Laminaria japonica*보다 높은 무기비소 함량은 보였다<sup>99</sup>. 수분함량을 고려한 생물 환산농도는 각각 1.13~3.28 mg/kg, 7.90 mg/kg이었다.

툫(영명 seaweed fusiforme, 일명 hijiki)의 무기비소 함량은 김, 미역, 다시마와 다르게 수 mg/kg 수준으로 높은 함량을 보였다(Table 5). 국내에서 생산되고 소비되는 툫인 *Hizikia fusiforme* 중 무기비소는 주로 As(V)형태로 함량이 2.35~10.3 mg/kg이었으며<sup>63,116</sup>, 건조품의 경우 무기비

소 함량이 7.8~93.74 mg/kg으로 툫의 수분함량 88.1%, 건조품 수분함량 15.8%<sup>123)</sup>을 고려한 생물 환산농도는 1.10~13.25 mg/kg 이었다<sup>55,61,62,97,99,112,124)</sup>. 툫의 원산지에 따른 무기비소 함량 차이는 큰 편차로 인하여 확인할 수 없었으며, 총비소 중 23.9~77.0%가 무기비소에 해당되었다. 툫과 함께 모자반과에 속하는 모자반(*Sargassum fulvellum*)은 제주도 연안에 자라는 해조류로 무기비소 함량이 5.23 mg/kg으로 툫처럼 높은 함량을 보인 반면<sup>63)</sup>, *Sargassum cristaefolium*은 무기비소 함량이 0.68 mg/kg, *Sargassum fosiforme*은 0.32 mg/kg(건조)으로 같은 모자반과임에도 불구하고 국내에서 소비되는 툫과 모자반에 비해 무기비소 함량이 낮았다<sup>55,96)</sup>.

기타 해조류의 무기비소 함량을 살펴보면, 대황(영명 sea oak, 일명 arame) 중 국내에서 자라는 대황 종류는 *Eisenia bicyclis*으로 이에 대한 무기비소 함량 자료는 보고된 바가 없다. Rose 등<sup>124)</sup>이 조사한 대황의 무기비소 함량은 <0.3 mg/kg(건조)으로 낮은 수준인 반면, Garcia-Salgado 등<sup>99)</sup>이 조사한 대황 *Eisenia arborea*의 무기비소 함량은 7.0 mg/kg(건조)으로 높은 수준이었다. 북해나 발트해 연안에서 자라는 갈조류인 푸커스(*Fucus vesiculosus*)의 무기비소 함량은 11.0 mg/kg(건조), 갈조류인 *Himantalia elongata*의 무기비소 함량은 2.0 mg/kg(건조) 수준이었다<sup>99)</sup>.

음료류 중 와인의 무기비소 함량은 Moreno 등<sup>103)</sup>에 따르면 5~16 µg/kg으로 모든 비소가 무기비소 형태로 존재하였지만, Herce-Pagliai 등<sup>114)</sup>에 따르면 As(III) 0.6~3.8 µg/kg, As(V) 0.7~6.7 µg/kg으로 대부분이 유기비소 형태로 존재하였다. 주스류의 무기비소는 4~51 µg/kg 수준으로 총비소의 55~100%가 무기비소 형태이었다<sup>102,125)</sup>. 음료류 중 무기비소는 주요 무기비소 화학종 형태를 결정할 수 없었다(Table 6).

### 식품 중 무기비소 노출 및 위해성 평가

2009년 EFSA 보고서에 따르면, 유럽인의 총비소 평균 노출량은 0.65~4.57 µg/kg bw/day인 반면, 무기비소 평균 노출량은 0.13~0.56 µg/kg bw/day이었으며 성인집단의 무기비소 극단(95<sup>th</sup>)섭취수준은 0.37~1.22 µg/kg bw/day으로 추정되었다. 또한, 3세 이하의 어린이의 무기비소 노출량은 성인에 비해 약 2~3배 높은 수준이었다<sup>8)</sup>. 유럽국가 중 노르웨이 국민에게서 총비소 식이노출량이 가장 높았으며, 노르웨이 국민의 수산물 섭취수준이 타 국가에 비해 높았기 때문인 것으로 판단하였으나, 노르웨이에 대한 식이자료는 수산물 및 수렵육을 많이 섭취하는 집단의 자료로 정확한 비교평가가 될 수 없었다. 2014년 EFSA 보고서<sup>56)</sup>에서는 무기비소 노출수준이 성인의 경우 평균 0.09~0.38 µg/kg bw/day, 95<sup>th</sup> 극단 0.14~0.64 µg/kg bw/day으로 2009년에 비해 감소하였으며, 청소년의 경우 평균 0.12~0.48 µg/kg bw/day, 95<sup>th</sup> 극단 0.23~0.84 µg/kg bw/day

이었고 10세 미만 어린이는 평균 0.20~1.37 µg/kg bw/day, 95<sup>th</sup> 극단 0.36~2.09 µg/kg bw/day이었다. 2014년 조사에서는 유럽 국가간에 무기비소 노출수준이 큰 차이를 보이지 않았으며 유럽인들의 총비소 식이노출 주요 노출원은 곡류가공품(쌀 제외), 쌀, 우유 및 가공품, 식수 순인 반면, 영유아의 주요 노출원은 우유 및 가공품, 식수, 곡류가공품(쌀 제외), 영유아식품 순이었다<sup>56,57)</sup>. 어류 및 해산물은 총비소 함량이 높지만 무기비소 함량은 매우 낮아 주요 노출기여 식품으로 분류되지 않았으며, 툫은 무기비소 함량이 높기 때문에 섭취제한을 권고하였다<sup>57)</sup>. 앞서, 2014년 조사에서는 2009년 조사에 비해 무기비소 노출량이 감소하였지만 유럽인들의 식이를 통한 무기비소 노출량은 BMDL<sub>01</sub> 범위내에 존재하기에 건강위해 가능성이 존재하고 있다<sup>8,56)</sup>.

핀란드의 쌀 및 쌀 가공품 섭취에 의한 무기비소 1일 노출량은 남성이 0.38~0.46 µg/kg b.w., 여성이 0.36~0.43 µg/kg b.w.이었고 1~6세 남자 어린이는 0.57~0.67 µg/kg b.w.인 반면 여자 어린이는 0.30~0.54 µg/kg b.w.이었다<sup>76)</sup>. 미국인의 무기비소 노출은 주로 식품과 식수의 섭취를 통해 이루어졌으며<sup>126)</sup>, 식품을 통한 무기비소 노출수준은 여성 0.027~0.084 µg/kg bw/day, 남성 0.023~0.072 µg/kg bw/day으로 여성이 다소 높았고 2세 어린이에게서 가장 높은 노출량 0.11~0.24 µg/kg bw/day이 관찰되어 일반인보다 3.3~4.8배 높은 수준을 보였다<sup>127)</sup>. 주요 노출기여 식품은 곡류, 콩류, 음료류, 수산물 순이었다. 이들 노출수준은 EPA에서 제시한 RfD 0.3 µg/kg bw/day보다 낮은 수준이었다. 호주/뉴질랜드 주민의 총비소 노출량은 평균 0.4~1.4 µg/kg bw/day, 극단 90<sup>th</sup> 1.2~3.2 µg/kg bw/day로 추정되었으며 무기비소 노출은 0.3~0.7 µg/kg bw/day 수준이었다<sup>55)</sup>.

중국의 1일 무기비소 노출량은 2011년 연구자료에 따르면 5 µg/kg b.w.로 쌀을 통한 노출이 전체의 60%를 차지하고 있다. 아시아 국가의 1일 쌀 소비량은 약 200~900 g인데 반해 중국은 238 g을 소비하고 있다<sup>47)</sup>. 홍콩의 1일 무기비소 노출량은 평균 식이섭취 시 0.22 µg/kg b.w., 극단 식이섭취 시 0.38 µg/kg b.w.으로 추정되었으며 전체 노출량의 53.5%가 곡류 및 가공품으로부터 유래되었으며 그 다음으로 음료류 13.0%, 채소류 및 가공품 10.4%, 해산물 7.9% 순이었다<sup>129)</sup>. 노출량 추정에 사용된 식품 중 무기비소 함량이 타 국가자료에 비해 낮고 특히, 곡류의 무기비소 평균 함량이 8 µg/kg이어서 중국 및 타 아시아 국가에 비해 추정된 노출량이 낮았다.

국내의 식이에 따른 무기비소 노출량 추정 연구는 현재까지 보고된 바가 없다. 다만, Paik 등<sup>40)</sup>과 Lee 등<sup>121)</sup>은 폐광 주변지역에서 재배된 쌀을 섭취할 경우 총비소 노출량을 각각 0.13, 0.22 µg/kg bw/day으로 추정하였다. Ryu 등<sup>61)</sup>은 조사된 무기비소 최대 함유량 3.63 mg/kg인 툫을 매일 0.1 g 섭취 시 60 kg 체중을 가진 사람의 무기비소 노출량



을 0.006 µg/kg bw/day으로 추정하였다.

## 무기비소의 위해관리 (Risk Management of Inorganic Arsenic)

각 국가에서는 식품 중 위해물질 잔류량 실태를 조사하고 ALARA(As Low As Reasonably Achievable) 원칙에 따라 가능한 낮은 수준에서 법적 잔류허용기준을 설정하고 있다<sup>130</sup>. 최근 JECFA에서는 백미(polished rice) 중 무기비소 최대잔류허용기준을 0.2 mg/kg으로 설정하기를 제안하였다<sup>15</sup>. 유럽의 무기비소 기준은 백미 0.20 mg/kg, 현미 0.25 mg/kg, 쌀 과자류(waffles, wafers, crackers, cakes) 0.30 mg/kg, 영유아식품 제조를 위해 사용되는 쌀 0.10 mg/kg으로 설정되어 있다<sup>131</sup>. 미국은 쌀을 이용한 영유아식품에 대한 무기비소 권고기준(action level)을 유럽과 같은 100 µg/kg (=0.100 mg/kg)으로 제시하였다<sup>132</sup>. 아시아 국가 중 중국은 현미 및 쌀에 무기비소 0.2 mg/kg을 설정하고 있으며, 수산물 및 그 제품에 무기비소 0.5 mg/kg 설정하고 있다<sup>133</sup>. 호주에서는 해조류(툇 제외)에 대해 무기비소 기준 1 mg/kg으로 설정하고 있다<sup>55</sup>. 한편, 음료류 중 사과주스에 대한 무기비소 기준은 미국에서 권고기준(action level)으로 10 µg/kg으로 제시한 바 있다<sup>67</sup>.

벼의 재배환경을 관리함으로써 쌀 중 비소함량을 저감화시키는 방안이 전 세계적으로 수행되고 있다. 벼 재배 중 물 관리, 개량제 투여, 비소 저흡수 품종개발, 조리 또는 가공을 통한 저감화 등이 있다. 철 함유 물질이나 인산질 비료 등의 토양 개량제 및 비료를 사용하고, 벼 재배 시 상시담수가 아닌 관개용수 공급 시기를 조절함으로써 상당량의 쌀 비소 흡수를 저감화할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>134</sup>. 또한, 쌀의 비소오염을 저감화하기 위한 방법으로 고사리(*Pteris vittata*)를 이용한 효과적인 정화법이 제시된 바 있다<sup>122</sup>.

쌀 섭취 시 쌀 중 무기비소가 체내로 흡수되는 생체이용률은 가공하지 않은 쌀의 경우 36~69%, 쌀을 찌거나 익힐 경우 59~99%로, 섭취를 위해 가공할 경우 생체이용률은 증가하였다. 다만, 가공하기 위한 과정 중 세척 등을 통해 쌀 중 무기비소 함량은 감소하였다<sup>75,135,136</sup>.

Zn, Cu와 같은 mineral은 쌀 외피쪽으로 갈수록 풍부한 반면, 비소는 배아쪽으로 갈수록 함량이 증가한다<sup>39,50,137</sup>. 따라서, 현미보다는 백미가 비소함량이 낮고 도정도를 높일수록 비소함량을 낮출 수 있다<sup>75,82</sup>. 현미를 도정하여 중량 10%가 감소할 경우 현미 중 무기비소는 30~49%가 감소하고 백미를 3번 세척할 경우 무기비소 함량을 17~29% 감소시킬 수 있으며<sup>75</sup>, 밥을 할 때 쌀 부피보다 6배가량 많은 부피의 물을 이용할 경우 35% 정도의 무기비소 함량을 줄일 수 있지만<sup>138</sup>, 밥을 할 때 사용되는 물의 비소 농도가 높을수록 밥의 비소농도가 유의적으로 증가한다<sup>37</sup>.

즉, 도정도를 높일수록, 세척을 많이 할수록 그리고 많은 물을 넣고 가열할수록 쌀의 무기비소를 감소시킬 수 있다.

해조류는 요오드 및 다양한 미네랄이 풍부한 식품으로 그 동안 국내에서는 건강식으로 소비되어 왔다<sup>124,139</sup>. 캐나다, 유럽 및 홍콩에서는 툇(hijiki)의 높은 무기비소 함량 때문에 소비자에게 섭취를 하지 말도록 권고하고 있으며<sup>128,129,140,141</sup>, rat에 3% 툇 분말을 7주간 섭취시켰을 때 혈액 및 조직에 비소가 축적되고 체온이 상승하고 혈액 중 효소활성의 이상증상이 관찰된 사례가 있다<sup>142</sup>. 반면, 툇을 섭취하는 우리나라와 일본의 경우, 툇 1일 섭취량은 약 1 g으로<sup>143,144</sup>, 툇 섭취로 인한 비소 중독 및 건강 피해 사례가 없으며 지나치게 많이 섭취하는 것이 아닌 균형잡힌 식생활을 유지한다면 섭취로 인한 건강위해성은 크지 않다고 판단하고 있다<sup>61,143</sup>.

해조류를 생물로 섭취 시 해조류 내의 무기비소가 체내로 흡수되는 비율은 툇 54~75%, 김 49%, 파래 77% 정도이며, 끓는 물에 데치는 과정을 거치면 생체이용률은 툇 78~88%, 김 73%로 증가한다<sup>112,145</sup>. 한편, 미역을 통해 체내로 유입된 무기비소는 5일 내에 소변으로 30%가 배출되며 배출된 비소중의 60%가 유기비소인 DMA이었다<sup>93</sup>.

해조류 중 무기비소 함량이 높은 툇의 경우, 끓이는 과정에서 툇 중 무기비소는 46~65%이 제거될 수 있으며<sup>112,145</sup>, 끓는 물에 3~4번 데침으로써 비소의 86~92%까지 제거가 가능하고 20°C 물에 30분 담가두어도 많은 양의 비소를 제거할 수 있다<sup>146</sup>.

## Acknowledgements

이 논문은 2015학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 국문요약

비소는 화학적 형태에 따라 독성이 상이하며 무기비소의 독성이 강하며 피부병변이나 피부암을 유발시키는 발암물질로 알려져 있다. 무기비소의 인체섭취한계량으로, JECFA에서는 기존의 무기비소의 주간잠정섭취허용량 15 µg/kg b.w./week을 철회하였으며, EFSA에서는 폐, 피부암, 피부병변 등에 대한 BMDL<sub>0.1</sub> 0.3~8 µg/kg b.w./day를 제시하였다. 식품 중 쌀, 해조류 및 음료류는 무기비소 함량이 높은 식품으로 알려져 있다. 식품 중 쌀, 해조류 및 음료류는 무기비소 함량이 높은 식품으로 알려져 있다. 쌀을 재배하는 논 토양은 혐기성으로 주요 무기비소 화학종이 As(III)이기 때문에 쌀에서도 주요 무기비소 화학종이 As(III)인 반면, 수계에서는 주로 As(V)로 존재하기에 해조류에서의 주요 무기비소 화학종은 As(V)이다. 식품 중 무기비소 분석은 증류수, 메탄올, 질산용액 등을 이용해 가온 또

는 상온조건에서 추출한 후 이온교환크로마토그래피와 액체크로마토그래피를 활용하여 비소화합종을 분리하고 원자흡광광도계, 유도결합플라즈마 질량분석기를 통하여 정량 및 정성분석이 이루어지고 있으나, 국제적으로 통용되는 보편화된 방법은 아직 제시되지 않고 있다. 유럽, 미국인 등의 무기비소 노출수준은 0.13~0.7 µg/kg bw/day인 반면, 우리나라를 포함한 아시아인의 무기비소 노출수준은 0.22~5 µg/kg bw/day인 것으로 추정되고 있다. 각 국가에서는 식품 중 무기비소 기준을 설정하고 있으며 국내에서도 관련 기준 설정을 준비 중에 있다. 현재까지 식품 중 무기비소 저감화를 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 쌀의 경우 도정도를 높이거나 세척을 많이 할수록, 해조류는 끓이는 과정을 통해 무기비소 함량을 크게 줄일 수 있다. 식품 중 무기비소 안전관리 강화를 위해서는 관련 시험법의 국제적 조화, 실태조사를 통한 무기비소 노출에 관한 지속적인 연구가 요구된다.

## References

- Holmgren, G.G., Meyer, S.M., Chaney, R.L. and Daniels, R.B.: Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *J. Environ. Qual.*, **22**, 335-348 (1993).
- Smith, S.R.: Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. WRC Marlow Buckinghamshire, UK. (1996).
- Vulava, V.M., James, B.R. and Torrentsm, A.: Copper solubility in Myersville B horizon soil in the presence of DTPA. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 44-52 (1997).
- World Health Organization (WHO): 17th Report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Technical Report Series No. 539, World Health Organization, Geneva, Switzerland (1974).
- GEMS/Food Programme: Instructions for electronic submission of data on chemical contaminants in food and the diet, World Health Organization, Geneva, Switzerland (2011).
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS): Food Code, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea (2015).
- The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA): Arsenic, In JECFA Monographs 658 (WHO Food Additives Series 24), World Health Organization, Geneva, Switzerland (1988).
- European Food Safety Authority (EFSA): Scientific opinion on arsenic in food. *EFSA J.*, **7**, 1351 (2009).
- International Agency for Research on Cancer (IARC): Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic, In IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans (v. 84), International Agency for Research on Cancer, Lyon, France (2004).
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicology profile for arsenic. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia (2007).
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P. and Rahmann, M.: Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, **395**, 338 (1998).
- Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R. and Giger, W.: Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2621-2626 (2001).
- Christen, K.: The arsenic threat worsens. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 286A-291A (2001).
- Joseph, T., Dubey, B. and McBean, E.A.: Human health risk assessment from arsenic exposures in Bangladesh. *Sci. Total Environ.*, **527-528**, 552-560 (2015).
- Codex Alimentarius Commission: Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on Contaminants in Foods: Proposed draft maximum levels for arsenic in rice. Maastricht, Netherlands (2012).
- Munoz, O., Velez, D., Montoro, R., Arroyo, A. and Zamorano, M.J.: Determination of inorganic arsenic [As(III)+As(V)] in water samples by microwave assisted distillation and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 711-714 (2000).
- Devesa, V., Martinez, A., Suner, M.A., Benito, V., Velez, D. and Montoro, R.J.: Kinetic study of transformations of arsenic species during heat treatment. *Food. Chem.*, **49**, 2267-2271 (2001).
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, Jr, W.H.: Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414-1419 (1991).
- Choi, Y.M., Choi, W.H., Kim, J.H. and Park, J.Y.: Adsorption of arsenate on the synthesized layered double hydroxide materials. *J. Korean Soc. Civil Eng.*, **29**, 91-96 (2009).
- Stiboller, M., Raber, G. and Francesconi, K.A.: Simultaneous determination of glycine betaine and arsenobetaine in biological samples by HPLC/ICPMS/ESMS and the application to some marine and freshwater fish samples. *Microchem. J.*, **122**, 172-175 (2015).
- European Food Safety Authority (EFSA): 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 (2005).
- Wi, H.S., Lee, S.H., Seo, Y.H., Kim, J.G., Kim, G.C., Jang, C.S. and Roh, H.K.: A fetal case of acute arsenic poisoning. *Korean J. Med.*, **69**, 101-106 (2005).
- Milstein, L.S., Essader, A., Murrell, C., Pellizzari, E., Fernando, R.A., Raymer, J.H. and Akinbo, O.: Sample preparation, extraction efficiency, and determination of six arsenic species present in food composites. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 4180-4184 (2003).
- The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA): Evaluation of certain contaminants in food (WHO Technical Report Series 959), World Health Organization, Geneva, Switzerland (2011).
- DeStefano, A.J., Zaidi, K., Cecil, T.L., Giancaspro, G.I. and the USP Elemental Impurities Advisory Panel: Elemental

- Impurities-Information. *Pharmacopeial Forum*, **36**, 2-9 (2010).
26. U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Arsenic, inorganic (CASRN 7440-38-2) In: U.S. Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System (IRIS), U.S. Environmental Protection Agency, USA (1995) [https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance\\_nmbr=278](https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=278).
  27. Li, J.H., and Rossman, T.G.: Inhibition of DNA ligase activity by arsenite: a possible mechanism of its comutagenesis. *Mol. Toxicol.*, **2**, 1-9 (1989).
  28. Tabocova, S., Hunter, E.S., and Gladen, B.C.: Developmental toxicity of inorganic arsenic in whole embryo: culture oxidation state, dose, time, and gestational age dependence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **138**, 298-307 (1996).
  29. Wlodarczyk, B.J., Bennett, G.D., Calvin, J.A., and Finnell, R.H.: Arsenic-induced neural tube defects in mice: alterations in cell cycle gene expression. *Reprod. Toxicol.*, **10**, 447-454 (1996).
  30. World Health Organization (WHO): Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food. World Health Organization, Geneva, Switzerland (2008).
  31. World Health Organization (WHO): Specifications for the identify and purity of food additives and their toxicological evaluation (Tenth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 373, Geneva, Switzerland, pp. 15 (1967).
  32. The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA): Summary and conclusions of seventy-second meeting (JECFA/72/SC), Geneva, Switzerland (2010).
  33. Tseng, W.P., Chu, H.M., How, S.W., Fong, J.M., Lin, C.S. and Yen, S.: Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan. *J. Natl. Cancer Inst.*, **40**, 453-463 (1968).
  34. Tseng, W.P.: Effects and dose-response relationships of skin cancer and Blackfoot disease with arsenic. *Environ. Health Perspect.*, **19**, 109-119 (1977).
  35. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM): Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels (RIVM report 711701 025), Bilthoven, Netherlands (2001).
  36. Das, H.K., Mitra, A.K., Sengupta, P.K., Hossain, A., Islam, F. and Rabbani, G.H.: Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study. *Environ. Int.*, **30**, 383-387 (2004).
  37. Ohno, K., Matsuo, Y., Kimura, T., Yanase, T., Rahman, M.H., Magara, Y., Matsushita, T. and Matsui, Y.: Effect of rice-cooking water to the daily arsenic intake in Bangladesh: results of field surveys and rice-cooking experiments. *Water Sci. Tech.*, **59**, 195-201 (2009).
  38. Lee, J.S. and Chon, H.T.: Risk assessment of arsenic by human exposure of contaminated soil, groundwater and rice grain. *Econ. Environ. Geol.*, **38**, 535-545 (2005).
  39. Williams, P.N., Price, A.H., Raab, A., Hossain, S.A., Feldmann, J. and Meharg, A.A.: Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5531-5540 (2005).
  40. Paik, M.K., Kim, W.I., Yoo, J.H., Kim, J.K., Im, G.J. and Hong, M.K.: A probabilistic assessment of human health risk from arsenic-contaminated rice grown near the mining areas of Korea. *J. Fd. Hyg. Safety*, **25**, 143-147 (2010).
  41. Choi, J.Y., Khan, N., Nho, E.Y., Choi, H., Park, K.S. and Kim, K.S.: Speciation of arsenic in rice by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Letters*, **49**, 1926-1937 (2016).
  42. Food and Agriculture Organization (FAO): FAOSTAT Database - Production (updated 17 May, 2011). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy (2011) <http://faostat.fao.org/default.aspx>.
  43. Kennedy, G. and Burlingame, B.: Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resources perspective. *Food Chem.*, **80**, 589-596 (2003).
  44. Food and Agricultural Organization (FAO): FAO rice information (Vol. 2). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy (2000).
  45. Sun, G.X., Williams, P.N., Zhu, Y.G., Deacon, C., Carey, A.M., Raab, A., Feldmann, J. and Meharg, A.A.: Survey of arsenic and its speciation in rice products such as breakfast cereals, rice crackers and Japanese rice condiments. *Environ Int.*, **35**, 473-475 (2009).
  46. Rahman, M.A., Rahman, I.M.M. and Hasegawa, H.: Cooking: effects on dietary exposure to arsenic from rice and vegetables. *Encyclopedia Environ. Health*, **6**, 828-833 (2011).
  47. Li, X., Xie, K., Yue, B., Gong, Y., Shao, Y., Shang, X. and Wu, Y.: Inorganic arsenic contamination of rice from Chinese major rice-producing areas and exposure assessment in Chinese population. *Sci. China Chem.*, **58**, 1898-1905 (2015).
  48. Chen, H.L., Lee, C.C., Huang, W.J., Huang, H.T., Wu, Y.C., Hsu, Y.C. and Kao, Y.T.: Arsenic speciation in rice and risk assessment of inorganic arsenic in Taiwan population. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, 4481-4488 (2016).
  49. Meharg, A.A. and Hartley-Whitaker, J.: Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytol.*, **154**, 29-43 (2002).
  50. Kramar, U., Norra, S., Berner, Z., Kiczka, M. and Chandrasekharan, D.: On the distribution and speciation of arsenic in the soil-plant-system of a rice field in West-Bengal, India: A  $\mu$ -synchrotron techniques based case study. *Applied Geochem.*, available online 26 November 2015, In press (2015).
  51. William, P.N., Villada, A., Deacon, C., Raab, A., Figuerola, J., Green, A., Feldmann, J. and Meharg, A.A.: Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice lead to elevate grain levels compared to wheat and barley. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6854-6859 (2007).
  52. Kim, J.Y., Lee, J.H., Kunhikrishnan, A., Kang, D.W., Kim, M.J., Yoo, J.H., Kim, D.H., Lee, Y.J. and Kim, W.I.: Transfer factor of heavy metals from agricultural soil to agricultural products. *Korean J. Environ. Agric.*, **31**, 300-307 (2012).
  53. Meharg, A.A. and Zhao, F.J.: Arsenic and rice. Springer (2012).

54. Choi, H., Kim, H.S. and Park, S.H.: Risk assessment of heavy metals through modified milk powder and formulas. *Korean J. Food Sci. An.*, **33**, 617-625 (2013).
55. Food Standards Australia New Zealand (FSANZ): Survey of inorganic arsenic in seaweed and seaweed-containing products available in Australia. Food Standards Australia New Zealand, Canberra, Australia (2013).
56. European Food Safety Authority (EFSA): Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA J.*, **12**, 3597 (2014).
57. Norwegian Scientific Committee for Food Safety (Viten-skapskomiteen for mattrygghet, VKM): Dietary exposure to inorganic arsenic in the Norwegian population. Assessment of the Panel on Contaminants of the Norwegian Scientific Committee for Food Safety. VKM, Oslo, Norway (2016).
58. Munoz, O., Velez, D. and Montoro, R.: Optimization of the solubilization, extraction and determination of inorganic arsenic [As(III)+A(V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **124**, 601-607 (1999).
59. Munoz, O., Devesa, V., Suner, M.A., Velez, D., Montoro, R., Urieta, I., Macho, M.L. and Jalon, M.: Total and inorganic arsenic in fresh and processed fish products. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 4369-4376 (2000).
60. Sloth, J.J., Larsen, E.H. and Julshamn, K.: Survey of inorganic arsenic in marine animals and marine certified reference materials by anion exchange high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 6011-6018 (2005).
61. Ryu, K.Y., Shim, S.L., Hwang, I.M., Jung, M.S., Jun, S.N., Seo, H.Y., Park, J.S., Kim, H.Y., Om, A.S., Park, K.S. and Kim, K.S.: Arsenic speciation and risk assessment of Hijiki (*Hizikia fusiforme*) by HPLC-ICP-MS. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **41**, 1-6 (2009).
62. Shimoda, Y., Suzuki, Y., Endo, Y., Kato, K., Tachikawa, M., Endo, G. and Yamanaka, K.: Speciation analysis of arsenic in commercial Hijiki by high performance liquid chromatography-tandem-mass spectrometry and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Health Sci.*, **56**, 47-56 (2010).
63. Khan, N., Ryu, K.Y., Choi, J.Y., Nho, E.Y., Habte, G., Choi, H., Kim, M.H., Park, K.S. and Kim, K.S.: Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea. *Food Chem.*, **169**, 464-470 (2015).
64. Ministry of Health and Welfare (MOHW): Korea Health Statistics 2014: Korea National Health & Nutrition Examination Survey (KNHANES VI-1), MOHW, Seoul, Korea (2015).
65. Food Standards Australia New Zealand (FSANZ): Survey of total arsenic and inorganic arsenic in apple and pear juice. Food Standards Australia New Zealand, Canberra, Australia (2013).
66. Consumer Report: Consumer reports tests juices for arsenic and lead. Consumer Report News (2011) <http://www.consumerreports.org/cro/news/2011/11/consumer-reports-tests-juices-for-arsenic-and-lead/index.htm>.
67. U.S. Food and Drug Administration (FDA): FDA proposes "action level" for arsenic in apple juice. U.S. Food and Drug Administration, Silver Spring, MD, USA (2013) <http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm360466.htm>.
68. Brooke, P.J. and Evans, W.H.: Determination of total inorganic arsenic in fish, shellfish and fish products. *Analyst*, **106**, 514-520 (1981).
69. Maher, W.A.: Determination of inorganic and methylated arsenic species in marine organisms and sediments. *Anal. Chim. Acta.*, **126**, 157-165 (1981).
70. Holak, W. and Specchio, J.J.: Determination of total arsenic, As(III) and As(V) in foods by atomic absorption spectrometry. *At. Spectrosc.*, **12**, 105-108 (1991).
71. Nearing, M.M., Koch, I. and Reimer, K.J.: Complementary arsenic speciation method: A review. *Spectrochimica Acta Part B*, **99**, 150-162 (2014).
72. Sanz, E., Muñoz-Olivas, R. and Cámara, C.: A rapid and novel alternative to conventional sample treatment for arsenic speciation in rice using enzymatic ultrasonic probe. *Anal. Chimica Acta.*, **535**, 227-235 (2005).
73. Huang, J.H., Ilgen, G. and Fecher, P.: Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 800-8025 (2010).
74. Cerveira, C., Pozebon, D., Moraes, D.P. and Fraga, J.C.S.: Speciation of inorganic arsenic in rice using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). *Anal. Methods*, **7**, 4528-4534 (2015).
75. Naito, S., Matsumoto, E., Shindoh, K. and Nishimura, T.: Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan. *Food Chem.*, **168**, 294-301 (2015).
76. Rintala, E.M., Ekholm, P., Koivisto, P., Peltonen, K. and Venalainen, E.R.: The intake of inorganic arsenic from long grain rice and rice-based baby food in Finland - Low safety margin warrants follow up. *Food Chem.*, **150**, 199-205 (2014).
77. Musil, S., Petursdottir, A.H., Raab, A., Gunnlaugsdottir, H., Krupp, E. and Feldmann, J.: Speciation without chromatography using selective hydride generation: Inorganic arsenic in rice and samples of marine origin. *Anal. Chem.*, **86**, 993-999 (2014).
78. Raab, A. and Ducos, S.M.: Determination of inorganic arsenic in rice using IC-ICP-MS. Application Note 43255, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany (2015).
79. Signes-Pastor, A.J., Carey M. and Meharg, A.A.: Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children. *Food Chem.*, **191**, 128-134 (2016).
80. Batista, B.L., Souza, J.M.O., De Souza, S.S. and Barbosa, F.Jr: Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. *J. Hazard Mat.*, **191**, 342-348 (2011).
81. Narukawa, T., Inagaki, K., Kuroiwa, T. and Chiba, K.: The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, **77**, 427-432 (2008).
82. Narukawa, T., Hioki, A. and Chiba, K.: Speciation and mon-

- itoring test for inorganic arsenic in white rice flour. *J. Agri. Food Chem.*, **60**, 1122-1127 (2012).
83. Ma, L., Wang, L., Tang, J. and Yang, Z.: Optimization of arsenic extraction in rice samples by Plackett-Burman design and response surface methodology. *Food Chem.*, **204**, 283-288 (2016).
  84. Amaral, C.D.B., Nobrega, J.A., and Nogueira, A.R.A.: Sample preparation for arsenic speciation in terrestrial plants - A review. *Talanta*, **115**, 291-299 (2013).
  85. Ma, L., Wang, L., Jia Y. and Yang, Z.: Arsenic speciation in locally grown rice grains from Hunan Province, China: Spatial distribution and potential health risk. *Sci. Total Environ.*, **557-558**, 438-444 (2016).
  86. D'Amato, M., Forte, G. and Caroli, S.: Identification and quantification of major species of arsenic in rice. *J. AOAC Int.*, **87**, 238-243 (2004).
  87. Sanz, E., Muñoz-Olivas, R., Cámara, C., Sengupta, M.K. and Ahamed, S.: Arsenic speciation in rice, straw, soil, hair and nails samples from the arsenic-affected areas of Middle and Lower Ganga plain. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, **42**, 1695-1705 (2007).
  88. Raber, G., Stock, N., Hanel, P., Murko, M., Navratilova, J. and Francesconi, K.: An improved HPLC-ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: Application to rice, wheat and tuna fish. *Food Chem.*, **134**, 524-532 (2012).
  89. Heitkemper, D., Vela, N.P., Stewart, K.R. and Westphal, C.S.: Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 299-306 (2001).
  90. Vela, N.P. and Heitkemper, D.T.: Total arsenic determination and speciation in infant food products by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **87**, 244-252 (2004).
  91. Liang, F., Li, Y., Zhang, G., Tan, M., Lin, J., Liu, W., Li, Y. and Lu, W.: Total and speciated arsenic levels in rice from China. *Food Additi. Contam. Part A*, **27**, 810-816 (2010).
  92. Li, W., Wei, C., Zhang, C., Hulle, M.V., Cornelis, R. and Zhang, X.: A survey of arsenic species in chinese seafood. *Food Chem. Toxicol.*, **41**, 1103-1110 (2003).
  93. Hata, A., Yamanaka, K., Endo, G., Yamano, Y., Haba, R., Fujitani, N. and Endo, Y.: Arsenic metabolites in humans after ingestion of wakame seaweed. *E3S Web of Conference*, **1**, 26006 (2013).
  94. Wangkarn, S. and Pergantis, S.A.: High-speed separation of arsenic compounds using narrow-bore high-performance liquid chromatography on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 627-633 (2000).
  95. Choi, H., Park, S.K., Kim, D.S. and Kim, M.: Determination of 6 arsenic species present in seaweed by solvent extraction, clean-up, and LC-ICP/MS. *Food Sci. Biotechnol.*, **20**, 39-44 (2011).
  96. Hsieh, Y.J. and Jiang, S.J.: Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS procedures for arsenic speciation in seaweeds. *J. Agri. Food Chem.*, **60**, 2083-2089 (2012).
  97. Narukawa, T., Hioki, A. and Chiba, K.: Aqueous extraction of water-soluble inorganic arsenic in marine algae for speciation analysis. *Anal. Sci.*, **28**, 773-779 (2012).
  98. Nischwitz, V. and Pergantis, S.A.: Improved arsenic speciation analysis for extracts of commercially available edible marine algae using HPLC-ES-MS/MS. *J. Agri. Food Chem.*, **54**, 6507-6519 (2006).
  99. Garcia-Salgado, S., Quijano, M.A. and Bonilla, M.M.: Arsenic speciation in edible algae samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.*, **714**, 38-46 (2012).
  100. Petursdottir, A.H., Gunnlaugsdottir, H., Krupp, E.M. and Feldmann, J.: Inorganic arsenic in seafood: Does the extraction method matter? *Food Chem.*, **150**, 353-359 (2014).
  101. Food Standard Agency (FSA): Arsenic in rice drinks. Food Standard Agency, London, UK (2009).
  102. Roberge, J., Abalos, A.T., Skinner, J.M., Kopplin, M. and Harris, R.B.: Presence of arsenic in commercial beverages. *American J. Environ. Sci.*, **5**, 688-694 (2009).
  103. Moreno, E., Camara, C., Corns, W.T., Bryce, D.W. and Stockwell, P.B.: Arsenic speciation in beverages by direct injection-ion chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *J. Automated Methods Manage. Chem.*, **22**, 33-39 (2000).
  104. Song, M.J., Park, K.S., Kim, Y.M. and Lee, W.: Effects and optimum conditions of pre-reductant in the analysis of inorganic arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci. Technol.*, **18**, 396-402 (2005).
  105. Choi, S.H., Choi, J.W., Cho, Y.M. and Bae, M.J.: Comparisons of urinary arsenic analysis by pre-reductant for preconditioning via the FI-HG-AAS method. *J. Environ. Health Sci.*, **41**, 289-298 (2015).
  106. Øygaard, J.K., Lundebye, A.K. and Julshamn, K.: Determination of inorganic arsenic in marine food samples by hydrochloric acid distillation and flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry. *J. AOAC Int.*, **82**, 1217-1223 (1999).
  107. Lim, H.S. and Lee, S.G.: Effects of acid and pre-reductant in the analysis of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci. Technol.*, **13**, 151-157 (2000).
  108. Gurkan, R., Kir, U. and Altunay, N.: Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrometry. *Food Chem.*, **180**, 32-41 (2015).
  109. Altunay, N., Gurkan, R. and Kir, U.: Spectrophotometric determination of low levels arsenic species in beverages after ion-pairing vortex-assisted cloud point extraction with acridine red. *Food Additi. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo Risk Assess.*, **33**, 259-270 (2016).
  110. Yalcin, S. and Le, X.C.: Speciation of arsenic using solid phase extraction cartridges. *J. Environ. Monit.*, **3**, 81-85 (2001).
  111. Bralatei, E., Lacan, S., Krupp, E.M. and Feldmann, J.: Detection of inorganic arsenic in rice using a field test kit: a

- screening method. *Anal. Chem.*, **87**, 11271-11276 (2015).
112. Laparra, J.M., Velez, D., Montoro, R., Barbera, R. and Farre, R.: Estimation of arsenic bioaccessibility in edible seaweed by an in vitro digestion method. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 6080-6085 (2003).
  113. Garcia-Rico, L. and Tejeda-Valenzuela, L.: Total and inorganic arsenic in dietary supplement supplies in northern Mexico. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 6111-6117 (2013).
  114. Herce-Pagliai, C., Moreno, I., Gonzalez, G., Repetto, M. and Camean, A.M.: Determination of total arsenic, inorganic and organic arsenic species in wine. *Food Addi. Contam.*, **19**, 542-546 (2002).
  115. Yang, H., Christison, T. and Lopez, L.: Determination of total inorganic arsenic in fruit juice using high-pressure caillary ion chromatography (Technical Note 145), Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany (2014).
  116. Brandon, E.F.A., Janssen, P.J.C.M. and Wit-Bos, L.: Arsenic: bioaccessibility from seaweed and rice, dietary exposure calculations and risk assessment. *Food Addi. Contam. Part A*, **31**, 1993-2003 (2014).
  117. Kollander, B. and Sundstrom, B.: Inorganic arsenic in rice and rice products on the Swedish market 2015, Part I- A survey of inorganic arsenic (Rapport 16). The Swedish National Food Agency, Uppsala, Sweden (2015).
  118. Nishimura, T., Nagaoka, M.H., Sakakibara, N., Abe, T., Maekawa, Y. and Maitani, T.: Determination method for total arsenic and partial-digestion method with nitric acid for inorganic arsenic speciation in several varieties of rice. *Food Hygi. Safety Sci.*, **51**, 178-181 (2010).
  119. Meharg, A.A., Sun, G., Williams, P.N., Adomako, E., Deacon, C., Zhu, Y.G., Feldmann, J. and Raab, A.: Inorganic arsenic levels in baby rice are of concern. *Environ. Pollut.*, **152**, 746-749 (2008).
  120. Choi, S.H., Kim, J.S., Lee, J.Y., Jeon, J.S., Kim, J.W., Russo, R.E., Gonzalez, J., Yoo, J.H., Kim, K.S., Yang, J.S. and Park, K.S.: Analysis of arsenic in rice grains using ICP-MS and fs LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1233-1237 (2014).
  121. Lee, J.H., Kim, W.I., Jeong, E.J., Yoo, J.H., Kim, J.Y., Paik, M.K., Park, B.J., Im, G.J. and Hong, M.K.: Arsenic contamination of polished rice produced in abandoned mine areas and its potential human risk assessment using probabilistic techniques. *Korean J. Environ. Agric.*, **30**, 43-51 (2011).
  122. Islam, J.M., Kim, B.C., Laiju, N., Nasirullah, T. and Miah, M.N.: Arsenic concentrations of groundwater and rice grains in Bangladesh and phytoremediation. *J. Korean Soc. Water Qual.*, **26**, 116-124 (2010).
  123. National Institute of Fisheries Science (NIFS): Chemical composition of marine products in Korea, 2th Ed. National Institute of Fisheries Science, Pusan, Korea (2009).
  124. Rose, M., Lewis, J., Langford, N., Baxter, M., Origgi, S., Barber, M., MacBain, H. and Thomas, K.: Arsenic in seaweed-Forms, concentration and dietary exposure. *Food Chem. Toxicol.*, **45**, 1263-1267 (2007).
  125. Carrington, C.D., Murray, C. and Tao, S.: A quantitative assessment of inorganic arsenic in apple juice. Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S. Food and Drug Administration, College Park, MD (2013).
  126. Meacher, D.M., Menzel, D.B., Dillencourt, M.D., Bic, L.F., Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, J.C. and Farr, C.H.: Estimation of multimedia inorganic arsenic intake in the U.S. population. *Human Ecolo. Risk Assess.*, **8**, 1697-1721 (2002).
  127. Jara, E.A. and Winter, C.K.: Dietary exposure to total and inorganic arsenic in the United States, 2006-2008. *International J. Food Contam.*, **1**, 1-12 (2014).
  128. Food Standards Australia New Zealand (FSANZ): Australian consumers are advised to avoid hijiki seaweed. News Release 18 November 2004, Food Standards Australia New Zealand, Canberra, Australia (2004) <http://www.foodstandards.gov.au/newsroom/mediareleases/mediareleases2004/australianconsumers2778.cfm>.
  129. Hong Kong Centre for Food Safety (CFS): Risk in brief: hijiki and arsenic. Hong Kong Centre for Food Safety, Hong Kong (2005) [http://www.cfs.gov.hk/english/programme/programme\\_rafs/programme\\_rafs\\_fc\\_02\\_08.html](http://www.cfs.gov.hk/english/programme/programme_rafs/programme_rafs_fc_02_08.html).
  130. World Health Organization (WHO): Evaluation of certain food additives and contaminants (Fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 896, Geneva, Switzerland (2000).
  131. European Commission (EC): Commission regulation (EU) 2015/1006 of 25 June 2015- amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of inorganic arsenic in foodstuffs. *Official J. European Union*, L161/14-L161/16 (2015).
  132. U.S. Food and Drug Administration (FDA): FDA proposes limit for inorganic arsenic in infant rice cereal. U.S. Food and Drug Administration, Silver Spring, MD, USA (2016) <http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm493740.htm>.
  133. Ministry of Health of the People's Republic of China (MOH): Food safety national standard for maximum levels of contaminants in food (GB2762-2012). Ministry of Health of the People's Republic of China, Beijing, China (2012).
  134. Kim, W.I., Yoo, J.H. and Cho, N.J.: Current issues on the safety management of heavy metal(loid)s in the production stage of agricultural products. *Safe Food*, **9**, 8-12 (2014).
  135. Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Sansom, L. and Naidu, R.: In vivo assessment of arsenic bioavailability in rice and its significance for human health risk assessment. *Environ. Health Persp.*, **114**, 1826-1831 (2006).
  136. Signes-Pastor, A.J., Al-Rmalli, S.W., Jenkins, R.O., Carbonell-Barrachina, A. and Haris, P.I.: Arsenic bioaccessibility in cooked rice as affected by arsenic in cooking water. *J. Food Sci.*, **77**, T201-T206 (2012).
  137. Norton, G.J., Pinson, S.R., Aldexander, J., McKay, S., Hansen, H., Duan, G.L., Rafigul Islam, M., Islam, S., Stroud, J.L., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Zhu, Y.G., Lahner, B., Yakubova, E., Guerinot, M.L., Tarpley, L., Eizenga, G.C., Salt, D.E.,

- Meharg, A.A. and Price, A.H.: Variation in grain arsenic assessed in a diverse panel of rice (*Oryza sativa*) grown n multiple sites. *New Phytol.*, **193**, 650-654 (2012).
138. Raab, A., Baskaran, C., Feldmann, J. and Meharg, A.A.: Cooking rice in a high water to rice ratio reduces inorganic arsenic content. *J. Environ. Monitor.*, **11**, 41-44 (2009).
139. Rural Development Administration (RDA): In Food composition table, 7th revision. National Rural Resource Development Institute, Rural Development Administration, Jeonju, Korea (2006).
140. Canadian Food Inspection Agency (CFIA): Inorganic arsenic and hijiki seaweed consumption. Canadian Food Inspection Agency, Ottawa, Canada (2012) <http://www.inspection.gc.ca/food/information-for-consumers/fact-sheets/specific-products-and-risks/chemical-hazards/inorganic-arsenic/eng/1332268146718/1332268231124>.
141. Food Standard Agency (FSA): Consumers advised not to eat hijiki seaweed. Food Standard Agency, London, UK (2010) [http://tna.europarchive.org/20130513091226/http://www.](http://tna.europarchive.org/20130513091226/http://www.food.gov.uk/news-updates/news/2010/aug/hijikiseaweed)
142. Yokoi, K. and Konomi, A.: Toxicity of so-called edible hijiki seaweed (*Sargassumfusiforme*) containing inorganic arsenic. *Regulatory Toxicol. Pharm.*, **63**, 291-297 (2012).
143. Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW): Q&A: Arsenic in hijiki. Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare, Tokyo, Japan (2004) <http://www.mhlw.go.jp/topics/2004/07/tp0730-1.html>.
144. Ministry of Health and Welfare (MOHW): Korea Health Statistics 2008: Korea National Health & Nutrition Examination Survey (KNHANES IV-2), MOHW, Seoul, Korea (2009).
145. Laparra, J.M., Velez, D., Montoro, R., Barbera, R. and Farre, R.: Bioaccessibility of inorganic arsenic species in raw and cooked *Hizikia fusiforme* seaweed. *Appl. Organometallic Chem.*, **18**, 662-669 (2004).
146. Yamashita, Y.: Method of removing inorganic arsenic from dried hijiki seaweed products. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **80**, 973-978 (2014).