

Monitoring of arsenic and arsenic species in fish collagen in Korea

Yeo-Jae Shin^{1,*}, Mi-Ra Jang¹, Eun-Hee Kim¹, Yun-Hee Kim¹, Min-Jung Kim¹, Min-Jung Kim¹,
Jae-Hoon Cha¹, Mi-Hyun Choi¹, Seok-Ju Cho², In-Sook Hwang¹, Yong-Seung Shin¹

¹Department of Food and Drug, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health
and Environment, 30, Janggunmaeul 3-gil, Gwacheon 13818, Korea

²Department of Water Quality Analysis, Seoul Water Institute, 716-10, Cheonhodaero,
Gwangjin-gu, Seoul 04981, Korea

(Received March 24, 2023; Revised April 11, 2023; Accepted April 20, 2023)

국내 유통 어류 콜라겐의 총비소 및 비소화합종 함량 모니터링

신여재^{1,*} · 장미라¹ · 김은희¹ · 김윤희¹ · 김민정A¹ · 김민정B¹ · 차재훈¹ ·
최미현¹ · 조석주² · 황인숙¹ · 신용승¹

¹서울시보건환경연구원 식품의약품부, ²서울물연구원 수질분석부
(2023. 3. 24. 접수, 2023. 4. 11. 수정, 2023. 4. 20. 승인)

Abstract: The total arsenic and 6 arsenic species were investigated in 56 fish collagen products using ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometer) and HPLC-ICP-MS (High performance liquid chromatography-Inductively coupled plasma-mass spectrometer). The mean concentrations of total arsenic and arsenic species were $40.103 \pm 81.133 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~586.686) and $30.070 \pm 50.378 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~313.871), respectively. The mean concentration of inorganic arsenic was $24.610 \pm 32.706 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~129.331), and the As(V) (Arsenate) was the most dominant. The standards and specifications of arsenic have not been established for fish collagen products. Our study presents that arsenic levels are relatively safe compared with not only previous studies but also domestic and international standards. However, in one sample, the total arsenic concentration was $586.686 \mu\text{g/kg}$, showing the inorganic was $8.119 \mu\text{g/kg}$, and the DMA was $305.752 \mu\text{g/kg}$, which was high than the Canadian standard for organic arsenic. In conclusion, it is necessary to monitor arsenic levels consistently and establish standards and specifications of arsenic in fish collagen products to assure consumer safety.

요약: 어류콜라겐 56건을 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometer)를 이용한 총비소 분석과 HPLC-ICP-MS (High performance liquid chromatography-Inductively coupled plasma-mass spectrometer)를 이용한 비소화합종 분석을 진행하였다. 그 결과 총비소 평균농도는 $40.103 \pm 81.133 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~586.686), 비소화합종 평균농도는 $30.070 \pm 50.378 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~313.871), 비소화합종 중 무기비소(As(III)와 As(V)의 합)의 평균농도는 $24.610 \pm 32.706 \mu\text{g/kg}$ (N.D.~129.331)이었으며, As(V)가 가장 높은 비율을 차지했다.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-570-3264 Fax : +82-(0)2-570-3243

E-mail : shinyj11@seoul.go.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

콜라겐 제품 유형은 비소에 대한 기준·규격이 없으며, 본 연구 결과는 국내의 비소 기준과 기존 연구결과와 비교하였을 때 상대적으로 안전한 수준이라고 판단되었다. 그러나 1개 제품에서 총비소 586.686 µg/kg, 무기비소 8.119 µg/kg, 유기비소인 Dimethyl arsenate (DMA)가 305.752 µg/kg으로 캐나다의 유기비소 기준과 비교하였을 때 높게 검출되었다. 따라서 콜라겐 제품의 비소 안전을 확보하기 위해 지속적인 모니터링과 기준·규격 설정이 필요할 것으로 판단된다.

Key words: fish collagen, total arsenic, arsenic species (inorganic As, organic As), HPLC-ICP-MS

1. 서 론

비소(Arsenic, As)는 금속과 비금속의 중간적인 성질을 나타내는 준금속(metalloid)으로 지구상에서 다양한 장소에 다양한 형태로 존재하며, 호흡, 피부 접촉, 경구 섭취 등 다양한 경로로 노출되지만 특히 오염된 물과 식품을 통해 비소에 노출될 가능성이 가장 크고, 생체 내에서 축적 경향성이 강하기 때문에 위생학적으로 중요한 원소 가운데 하나이다.^{1,2}

비소는 무기비소(inorganic arsenic)와 유기비소(organic arsenic)로 나뉘며, 서로 다른 물리, 화학적 성질과 독성을 가진다.³ 무기비소는 산소, 염소, 황 등과 결합한 형태로, 산화상태에 따라 As(III) (Arsenite)와 As(V) (Arsenate)로 나뉘며, 유기비소는 탄소, 수소 등과 안정한 공유결합을 한 형태로, Arsenobetaine (AsB), Arsenocholine (AsC), Methyl arsonate (MMA), Dimethyl arsenate (DMA) 등이 있다.^{2,18} 일반적으로 유기비소보다 무기비소의 독성이 더 강하며, 특히 무기비소 중에도 As(III)가 As(V)보다 독성이 크다.⁴ 유기비소인 MMA, DMA는 암 촉진제(cancer promoter)로 작용하는 것으로 확인되었으며, 메틸화된 AsB와 AsC는 거의 독성이 없는 것으로 알려져 있다.⁵ 이와 같은 비소의 위해성으로 인해 국제 암 연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 무기비소를 피부암 및 폐암 등을 유발할 수 있는 인체 발암물질인 Group 1 (carcinogenic to humans)으로, MMA와 DMA는 인체 발암 가능 물질인 Group 2B (possibly carcinogenic to humans)로, AsB와 다른 유기비소는 발암물질로 구분할 수 없는 물질인 Group 3 (not classifiable as to its carcinogenicity to humans)으로 지정하여 관리하고 있다.⁶ 따라서 비소와 결합된 화학종에 따라 독성이 다르기 때문에 비소에 오염된 식품이 어떤 형태의 비소화학종인지 분석하는 것이 중요하다.

콜라겐은 피부의 진피층 및 다양한 결합 조직에 분포하며, 인체에서 가장 풍부한 선섬유상 구조 단백질

이다.^{7,8} 국내 건강기능식품으로 분류된 콜라겐 제품의 매출액은 2017년 60억에서 2021년 331억으로 증가하였으며, 식품안전나라의 ‘국내식품 검색’에서 콜라겐 제품은 건강기능식품 147개, 가공식품 3435개(기타가공품 51.6%, 음료류 18.5%, 캔디류 13.2%, 과·채가공품 5.4%, 당류가공품 2.1%, 추출가공식품 0.3% 및 그 외 유형 8.9%)가 등록되어 있다(2023.01월 기준).^{9,10} 소 또는 돼지에서 추출한 동물성 콜라겐은 광우병(bovine spongiform encephalopathy, BSE), 전염성 해면상 뇌병증(transmissible spongiform encephalopathy, TSE) 및 구제역(foot-and-mouth disease, FMD)등으로 인한 인체 전이 위험성이 있고, 이미진⁸ 등의 연구에 따르면 돈피젤라틴의 콜라겐 펩타이드는 1,000~9,900 Da의 고분자 콜라겐이므로 흡수가 어렵다는 단점이 있어 인체 전이 위험성이 없고 저분자 펩타이드로 흡수 효율이 좋은 어류 콜라겐이 각광받게 되었다.^{7,11} 그러나 어류 콜라겐 역시 수계가 중금속에 오염되어 영향을 받을 수 있기 때문에 안전성 문제에서 자유로울 수 없다. 해산물은 일반적으로 AsB와 arsenosugars (비소에 5-deoxypentose 부분과 C5에 부착된 arsinoyl 또는 arsinothioyl group을 포함하는 화합물)와 같은 유기비소 농도가 높기 때문에 해산물 섭취로 인한 비소 위해성이 낮다고 평가되지만, arsenosugars와 arsenolipids와 같은 일부 유기비소는 methylation 되어 DMA나 MMA로 변환됨으로써 잠재적인 독성을 나타내기도 한다.¹²⁻¹⁴

현재 어류 및 수계환경에 대한 중금속 분석에 관한 연구¹⁵⁻¹⁷와 비소 및 무기비소 기준이 설정된 식품에 대한 비소 및 비소화학종 분석¹⁸⁻²²은 많이 연구되어 왔으나, 콜라겐 제품에 대한 유해중금속 분석에 관련된 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 어류콜라겐 제품에 대해 유해중금속 중 총비소 함량을 분석하고 비소화학종을 분리하여 콜라겐 제품의 비소 조성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2022년 4월부터 10월까지 서울시 내 유통 판매점 및 온라인에서 판매되고 있는 콜라겐 제품 56건을 수거하여 분석에 사용하였다. 수거한 제품은 기타가공품 43건, 건강기능식품 10건, 캔디류 2건 및 과·채가공품 1건이었다.

2.2. 시약 및 초자

유리 초자는 비소의 간섭이 있을 수 있으므로 모든 초자는 폴리에틸렌(PE.) 재질을 사용하였으며, 분석 전에 10% 질산에 하루 이상 침지한 후 3차 증류수로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 실험에 사용된 증류수는 18.2 MΩ·cm 저항값을 갖는 초순수 제조 장치(ultrapure water purification system, ELGA, PURELAB Chorus)를 이용해 초순수 품질로 정제된 3차 증류수를 사용하였고 시료의 산 분해를 위해 반도체급인 68±2% 질산(JKC, Korea)을 사용하였다. 총비소 정량을 위해 표준원액(IV-ICPMS-71A, Inorganic ventures, USA) 10 mg/L를 0.5 N 질산 용액으로 희석하여 조제하였고, 비소화학종 정량을 위해 Arsenic(III) (Inorganic ventures, USA)와 Arsenic(V) (Inorganic ventures, USA)는 각각 1007 mg/kg, 1002 mg/kg으로 조제된 Standard solution을 사용하였으며, Arsenobetaine (AsB) (Sigma-aldrich, USA), Arsenocholine bromide (AsC) (Wako, Osaka, Japan), Disodium methyl arsonate hydrate (MMA) (Chem service inc., West chester) 및 Dimethyl arsenate (DMA) (Chem

service inc., West chester)는 1000 mg/kg (w/w)으로 stock solution을 제조하여 사용하였다.

2.3. 총비소 시험법 및 분석

총비소 분석을 위해 「식품공전 제8. 일반시험법. 9. 식품 중 유해물질 시험법. 9.1 중금속. 9.1.4 비소」 시험법에 따라 전처리 하였다. 마이크로웨이브용 분해용기(vessel)에 시료를 약 0.5 g 취하여 질산 7 mL을 넣고 하룻밤 방치한 후 microwave digestion system으로 135 °C에서 20분, 165 °C에서 20분, 210 °C에서 20분 조건으로 분해시킨 후 증류수로 희석한 시험용액을 Table 1과 같은 조건으로 ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometer, iCAP RQ, ThermoFisher scientific)로 분석하였다. ICP-MS 분석 시 간섭물질을 제거하기 위해 collision/reaction cell에서 다원자이온(polyatomic ion)을 제거할 수 있는 KED mode(Kinetic energy discrimination)를 사용하였다.²³

2.4. 비소화학종 시험법 및 분석

비소화학종 분석을 위해 「식품공전 제8. 일반시험법. 9. 식품 중 유해물질 시험법. 9.1 중금속. 9.1.5 무기비소」 시험법에 따라 전처리 하였다. 시료 약 1 g에 0.1% 질산 5 mL을 넣고 진탕배양기(BS-31, JEIO TECH)에서 90 °C로 90분동안 증탕추출 한 후 3차 증류수로 25 mL 정용하였다. 그 후 3000×G로 10분간 원심분리하여 상층액을 취하고, 이 상층액을 같은 조건으로 한번 더 원심분리 하여 얻은 상층액을 0.45 μm syringe filter로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다.

Table 1. Operating condition for ICP-MS and HPLC-ICP-MS

HPLC	
Mobile Phase	0.05 % (v/v) methanol, 10 mM sodium 1-butane sulfonate, 4 mM malonic acid, 4 mM tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAH) (pH 2.7)
Flow rate	0.5 mL/min
Column	Capcell Pak C18 MG II column (250 × 4.6 mm, Shiseido, Japan)
Column Temp.	20 °C
Injection volume	50 μl
ICP-MS	
RF power	1550.0 W
Nebulizer	PFA-ST MicroFlow Nebulizer
Nebulizer gas flow	1.05 L/min
Auxillary gas flow	0.75~0.8 L/min
Cool gas flow	14.0 L/min
Focus lens voltage	-7.50 V
Ion monitored	As 75 m/z, KED mode

비소화학종 분석은 Table 1과 같은 조건으로 HPLC (High performance liquid chromatography, DIONEX UltiMate 3000, RS, ThermoFisher scientific)와 ICP-MS를 coupling하여 분석하였다.

2.5. 유효성 확인

총비소 및 비소화학종 표준용액을 5회 반복 측정하여 ICH(International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)에서 제시한 계산식에 따라 검량선의 기울기 평균 및 기기반응(response)의 표준편차로 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 구하였다.²⁴

$$\text{LOD} = 3.3 * \sigma/S$$

$$\text{LOQ} = 10 * \sigma/S$$

σ : 반응의 표준편차, S : 검량선의 기울기

직선성은 각 농도별 표준용액을 5회 반복 측정하여

작성한 검량선의 상관계수(Correlation coefficient, R^2)로 확인하였다. 회수율은 비소가 검출되지 않은 시료를 선정해 총비소와 비소화학종의 최종농도가 각각 0.5, 2.0, 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 및 3.0, 5.0, 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 되도록 첨가한 후 총비소 및 비소화학종 시험법과 동일한 방법으로 처리하여 3회 반복 측정된 결과값을 이론값으로 나누어 회수율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험법 검증

총비소는 0.1, 0.5, 10, 25, 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 비소화학종은 0.5, 1, 2, 5, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 농도로 검량선을 작성한 결과 모든 원소는 R^2 값이 0.999이상으로 우수한 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 0.094~0.278 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 정량한계는 0.284~0.843 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 낮은 농도에서도 검출 및 정량이 가능함을 확인하였다. 총비소와 비소화학종의 평균회수율은 86.8~108.3%, 결정계수(Coefficient of

Table 2. Limit of Detection (LOD), Limit of Quantitation (LOQ), coefficient of determination (R^2), recovery and coefficient of variation (C.V.) of total arsenic and arsenic species

	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery				C.V. (%)
				Spiked conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Measure conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery (%)	Mean of recovery (%)	
Total As ^{a)}	0.123	0.371	0.9999	0.585	0.539	92.1	95.8	3.497
				2.107	2.047	97.2		
				10.249	10.058	98.1		
As III ^{b)}	0.140	0.424	0.9998	3.363	3.707	110.2	108.3	3.336
				5.382	5.828	108.3		
				8.194	8.721	106.4		
As V ^{c)}	0.094	0.284	0.9998	3.367	3.139	93.2	93.4	1.520
				5.377	4.985	92.7		
				8.174	7.696	94.2		
AsB ^{d)}	0.109	0.329	0.9998	3.123	2.748	88.0	86.8	2.148
				5.030	4.350	86.5		
				7.691	6.611	86.0		
AsC ^{e)}	0.148	0.448	0.9996	3.347	3.112	93.0	91.8	1.859
				5.439	4.973	91.4		
				8.368	7.620	91.1		
MMA ^{f)}	0.142	0.432	0.9995	3.302	3.170	96.0	93.4	3.725
				5.365	4.989	93.0		
				8.254	7.531	91.2		
DMA ^{g)}	0.278	0.843	0.9991	3.642	3.740	102.7	101.0	2.328
				5.918	5.945	100.5		
				9.105	9.098	99.9		

^{a)}Total As: Total arsenic, ^{b)}As III: Arsenite, ^{c)}As V: Arsenate, ^{d)}AsB: Arsenobetaine, ^{e)}AsC: Arsenocholine bromide, ^{f)}MMA: Disodium methyl arsonate hydrate, ^{g)}DMA: Dimethyl arsenate

variation, C.V.)는 1.520~3.725 %로 식품의약품안전처의 「식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인」에서 준용한 FDA의 중금속 시험법 기준범위를 만족하여 해당 시험법이 적합함을 확인하였다^{25,26} (Table 2).

3.2. 어류콜라겐의 총비소 분석

콜라겐 제품의 유형은 건강기능식품, 기타가공품, 음료류, 캔디류 등으로 「식품공전」에는 해당 유형의 비소 기준·규격이 설정되어 있지 않으며, 단지 식물성유지류, 기타동물성유지, 혼합식용유, 향미유, 가공유지, 쇼트닝, 마가린에 대해 0.1 mg/kg 이하 기준만 설정되

어 있다.²⁷ 「식품첨가물의 기준 및 규격」에서는 글루코사민, 구아검/구아검가수분해물, 글루코만난(곤약, 곤약만난), 아라비아검(아카시아검), 키토산/키토올리고당 5종에 대해 4.0 mg/kg 이하로 설정되어 있으며,²⁸ CODEX 기준·규격에도 일부 식용유지류 0.1 mg/kg, 천연암반수(natural mineral waters) 0.01 mg/kg, 식염 0.5 mg/kg 기준만 설정되어 있다.²⁹ 국내에서 건강기능식품으로 분류된 콜라겐 제품은 개별인정형 원료(「건강기능식품 공전」에 고시되지 아니한 원료 또는 성분으로, 식품의약품안전처장이 영업자 등이 제출한 자료를 검토하여 인정한 기능성 원료)로 분류되어 있는데, 개별인정형 원료로 인정받기 위해 중금속 등 유

Table 3. Concentration and ratio of total arsenic and arsenic species for fish collagen products

	Other Processed Products	Health Functional Foods	Candies	Processed Fruit/vegetable products	Total Sample	
N ^{a)}	43	10	2	1	56	
Total As	44.859±90.061 (N.D.~586.686) ^{e)} sample5: 103.138 sample28: 102.667 sample31: 102.742 sample35: 108.696 sample56: 586.686	23.452±39.046 (N.D.~133.802)	41.134±12.723 (29.639~52.629)	N.D.	40.103±81.133 (N.D.~586.686)	
Inorganic As Conc. (µg/kg)	As(III)	4.748±12.582 (N.D.~60.749)	5.373±16.400 (N.D.~53.726)	N.D.	N.D.	4.605±13.012 (N.D.~60.749)
	As(III)/As _t ^{b)} %	6.007±15.138 (0.000~59.137)	4.016±12.258 (0.000~40.158)	N.D.	N.D.	5.330±14.280 (0.000~59.137)
	As(V)	21.298±24.960 (N.D.~101.712)	15.227±22.164 (N.D.~75.605)	26.095±0.449 (25.838~26.352)	N.D.	20.005±24.016 (N.D.~101.712)
	As(V)/As _t %	50.350±37.340 (0.000~98.664)	42.552±37.702 (0.000~93.615)	68.673±20.392 (50.157~87.190)	N.D.	48.712±37.334 (0.000~98.664)
	As _i ^{c)}	26.046±32.419 (N.D.~106.548)	20.599±37.205 (N.D.~129.331)	26.095±0.449 (25.838~26.352)	N.D.	24.610±32.706 (N.D.~129.331)
	As _i /As _t %	56.357±40.333 (0.000~98.738)	46.568±41.084 (0.000~96.664)	68.673±20.392 (50.157~87.190)	N.D.	54.042±40.333 (0.000~98.738)
	AsC	N.D. ^{f)}	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	AsB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	DMA	7.111±46.262 (N.D.~305.752) sample56: 305.752	N.D.	N.D.	N.D.	305.752
As _s ^{d)}	33.157±54.169 (N.D.~313.871)	20.599±37.841 (N.D.~129.331)	26.095±0.449 (25.838~26.352)	N.D.	30.070±50.378 (N.D.~313.871)	
As _s /As _t %	57.570±39.429 (0.000~98.738)	46.568±41.084 (0.000~96.664)	68.673±20.392 (50.157~87.190)	N.D.	54.974±39.700 (0.000~98.738)	

^{a)}N: Number of samples. ^{b)}As_t: Total arsenic. ^{c)}As_i: Sum of inorganic arsenic. ^{d)}As_s: Sum of arsenic species.

^{e)}Mean±Standard deviation(minimum~maximum value). ^{f)}N.D.: Not detected.

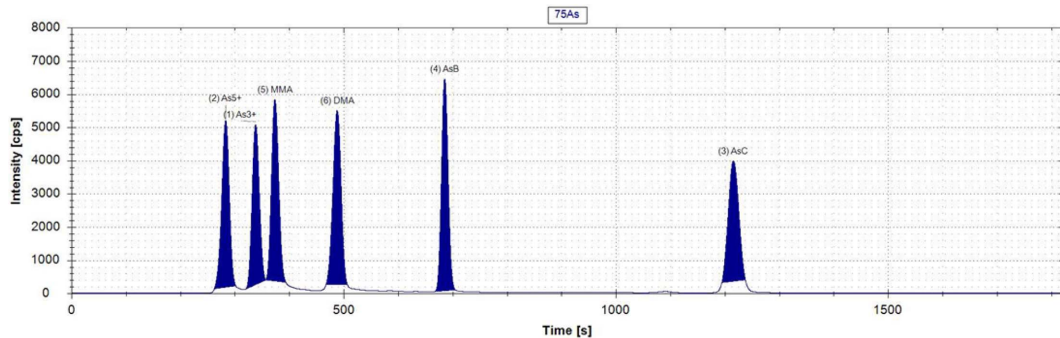


Fig. 1. HPLC-ICP-MS chromatogram for a standard mixture of 6 arsenic species. [As5+: As(III)(Arsenate), As3+: As(V) (Arsenite), MMA: Disodium methyl arsonate hydrate, DMA: Dimethyl arsonate, AsB: Arsenobetaine 및 AsC: Arsenocholine bromide].

해물질에 관한 기준 및 규격으로 「건강기능식품 기능성 원료 및 기준·규격 인정에 관한 규정」에 따라 중금속 기준을 정하고 있고, ‘수입식품정보마루’에 건강기능식품으로 등록된 어류 콜라겐 제품의 총비소 규격은 0.5 mg/kg 또는 1.0 mg/kg 이하이다.^{30,32} 또한 건강기능식품에 대한 총비소 국제 규격은 미국 5 mg/kg, 캐나다의 「Quality of Natural Health Products Guide」에는 0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$ (한국 성인 여성 평균체중을 57.64 kg,³³ 콜라겐 일일 섭취량을 5 g/day로 가정하면 1.61 mg/kg), 일본 0.2~4 mg/kg (구아검/구아검가수분해물, 난소화성말도텍스트린, 폴리텍스트로스, 포락토올리고당에 한해 적용) 및 싱가포르 0.2~1 mg/kg으로 설정되어 있다.^{34,35}

ICP-MS를 이용하여 분석한 어류콜라겐 제품의 총비소 농도는 평균 $40.103\pm 81.133 \mu\text{g}/\text{kg}$ (N.D.~586.686)이었다. 총 16개 제품에서 총비소가 검출되었으며, 그 중 6개 제품에서 평균 $189.622\pm 183.220 \mu\text{g}/\text{kg}$ (102.667~586.686) 농도로 검출되어 「식품공전」과 CODEX의 일부 유제품의 비소 기준인 0.1 mg/kg 보다 다소 높았고, 특히 586.686 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 검출된 한 개 제품은 「식품첨가물의 기준 및 규격」의 기준인 4.0 mg/kg과 일부 다른 나라의 건강기능식품 기준 보다 높았다. 기존 총비소 분석 결과와 비교하면, 최훈 등¹⁸에서 쌀 $169\pm 51 \mu\text{g}/\text{kg}$, 대두 $175\pm 28 \mu\text{g}/\text{kg}$, 팥 $123\pm 358 \mu\text{g}/\text{kg}$ 과 황영옥 등¹⁵에서 해산 어류 $240\pm 2208 \mu\text{g}/\text{kg}$ 의 결과와 한 개 제품을 제외하고 유사하게 검출되었으며, 김진아 등³⁶에서 어류 $1760\pm 13608 \mu\text{g}/\text{kg}$, 연체류 $3380\pm 24208 \mu\text{g}/\text{kg}$, 해조류 $1990\pm 13308 \mu\text{g}/\text{kg}$, 감각류 $6620\pm 25008 \mu\text{g}/\text{kg}$ 과 황영옥 등³⁷에서 건포류 $5282\pm 61588 \mu\text{g}/\text{kg}$ 보다는 현저히 낮았다.

3.3. 어류콜라겐의 비소화학종 분석

HPLC-ICP-MS를 이용해 비소화학종 6종을 분석한 결과 Fig. 1과 같이 분리되었다. 비소화학종에 대한 기준·규격은 총비소와 마찬가지로 설정되어 있지 않으며, 「식품공전」에는 무기비소 기준으로 곡류에 0.2 mg/kg 이하, 가공식품 중 어유, 특수영양식품 및 특수의료용도식품에 0.1 mg/kg 이하, 현미, 미강, 쌀눈, 톳 또는 모자반을 사용한 모든 가공식품에 1 mg/kg 이하만 설정되어 있고,²⁷ 캐나다의 「Quality of Natural Health Products Guide」에는 무기비소와 유기비소 기준을 각각 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$ (한국 성인 여성 평균체중을 57.64 kg, 일일 섭취량을 5 g/day로 가정하면 0.35 mg/kg), 20 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$ (한국 성인 여성 평균체중을 57.64 kg, 일일 섭취량을 5 g/day로 가정하면 230.56 mg/kg)으로 설정되어 있다.³⁵

HPLC-ICP-MS를 이용하여 어류콜라겐의 비소화학종 분석을 진행한 결과 비소화학종 6종의 평균함량은 $30.070\pm 50.378 \mu\text{g}/\text{kg}$ (N.D.~313.871), 무기비소(As(III)와 As(V)의 합)는 평균 $24.610\pm 32.706 \mu\text{g}/\text{kg}$ (N.D.~129.331)으로 검출되었으며, 기타가공품, 건강기능식품, 캔디류의 무기비소는 각 $26.046\pm 32.419 \mu\text{g}/\text{kg}$ (N.D.~106.548), $20.599\pm 37.205 \mu\text{g}/\text{kg}$ (N.D.~129.331), $26.095\pm 0.449 \mu\text{g}/\text{kg}$ (25.838~26.352) 이었고, 과·채·가공품에서는 검출되지 않았다. 또한 유기비소보다 무기비소 농도가 더 높았으며, 총비소 대비 무기비소 평균 함량은 As(III)가 5.330%, As(V)가 48.712%로 As(III)보다는 As(V)가 더 높은 비율을 차지했다. 총비소가 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이상 검출되었던 6개 제품 중 5개 제품의 무기비소 평균함량은 $107.988\pm 12.240 \mu\text{g}/\text{kg}$ (100.979~129.331)으로 「식품공전」의 무기비소 기준 중 가장 낮은 기

준·규격인 0.1 mg/kg 보다는 다소 높았으나 다른 기준 보다는 낮았다. 이는 안재민 등¹⁹에서 현미와 백미의 무기비소 평균함량인 77±38, 47±20 µg/kg 보다는 높았지만, 류근영 등²¹에서 해조류 중 무기비소 함량이 높은 것으로 알려진 톳의 비소화합물 평균함량인 40460±21170 µg/kg 보다는 현저히 낮았다. 유기비소는 한 개 제품 외에는 검출되지 않았거나 검출한계 미만으로 나왔으며, 총비소가 586.686 µg/kg으로 검출되었던 제품에서 무기비소가 8.119 µg/kg, 유기비소인 Dimethyl arsenate(DMA)가 305.752 µg/kg으로 비소 함량 중 대부분이 유기비소임을 확인하였다.

4. 결 론

서울시내 또는 온라인에서 유통 및 판매되고 있는 어류콜라겐 56건 수거하여 ICP-MS를 이용한 총비소 분석 및 HPLC-ICP-MS를 이용한 As(III), As(V), AsC, AsB, MMA 및 DMA 분석을 수행하였다. 총비소 분석 결과 5개 제품에서 평균 110.209±12.072 µg/kg (102.667-133.802)로 검출되었으며, 이 제품들의 무기비소 평균 농도는 107.988±11.825 µg/kg (100.979-129.331), 유기비소는 검출되지 않았다. 현재 우리나라에는 콜라겐 제품 유형에 비소 기준·규격이 설정되어 있지 않으며, 비소 기준이 설정된 식품에 대한 기존의 연구와 비교하였을 때 유사하거나 낮은 농도로 검출되었다. 총비소가 586.686 µg/kg 검출된 제품은 무기비소가 8.119 µg/kg, 유기비소인 Dimethyl arsenate(DMA)가 305.752±2.280 µg/kg으로 비소 함량 중 대부분이 유기비소임을 확인하였고 이는 한국 성인여성의 몸무게와 수거한 콜라겐 제품의 일일 섭취량의 평균함량을 적용하여 계산한 캐나다의 유기비소 기준과 비교하였을 때 높은 수치이며, DMA는 IARC에서 인체 발암 가능 물질로 관리되고 있는 만큼 콜라겐 제품에 대한 총비소 및 비소화합물에 대한 지속적인 모니터링이 필요하고 총비소, 무기 및 유기비소에 대한 기준·규격 설정이 필요하다고 판단하였다.

References

1. K. T. Sim, D. H. Kim, J. W. Lee, C. H. Lee, S. Y. Park, K. S. Seok, and Y. H. Kim, *J. Environ. Impact Assess.* **28**(2), 152-168 (2019). <https://doi.org/10.14249/eia.2019.28.2.152>
2. O. N. Bae, M. Y. Lee, S. M. Chung, J. H. Ha, and J. H. Chung, *J. Environ. Toxicol.*, **21**(1), 1-11 (2006).
3. S. T. Kim, Y. R. Lim, K. S. Park, and J. H. Chung, *Anal. Sci. Technol.*, **13**(2), 189-193 (2000).
4. Y. R. Lim, K. S. Park, Y. H. Yoon, S. T. Kim, and J. H. Chung, *Anal. Sci. Technol.*, **13**(4), 423-427 (2000).
5. H. Shizuko, T. Hideki, and A. Masato, *Anal. Sci.*, **22**, 39-43 (2006). <https://doi.org/10.2116/analsci.22.39>
6. WHO International Agency for Research on Cancer, <http://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>, Assessed 7 Sep 2022.
7. H. Jafari, A. Lista, M. M. Siekapen, P. Ghaffari-Bohlouli, L. Nie, H. Alimoradi, and A. Shavandi, *Polym.*, **12**(10), 1-37 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12102230>
8. M. J. Lee and N. H. Jeong, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **26**(4), 457-466 (2009). <https://doi.org/10.12925/jkocs.2009.26.4.12>
9. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 11-1470000-001922-10(2022.07.29), Republic of Korea.
10. Ministry of Food and Drug Safety, https://www.food-safetykorea.go.kr/portal/specialinfo/searchInfoProduct.do?menu_grp=MENU_NEW04&menu_no=2815, Assessed Jan 2023.
11. M. Safandowska and K. Pietrucha, *Int. J. Biol. Macromol.*, **53**, 32-37 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.10.026>
12. Y. M. Hsueh, M. K. Hsu, H. Y. Chiou, M. H. Yang, C. C. Huang, and C. J. Chen, *Toxico. Lett.*, **133**, 83-91 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00087-5](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00087-5)
13. C. Niegel and F. M. Matysik, *Anal. Chim. Acta.*, **657**, 83-99 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.041>
14. S. W. Jeong, C. H. Lee, J. W. Lee, and B. K. Jang, *J. Environ. Health Sci.*, **47**(5), 496-503 (2021). <https://doi.org/10.5668/JEHS.2021.47.5.496>
15. Y. O. Hwang and S. G. Park, *Anal. Sci. Technol.*, **19**(4), 342-351 (2006). <https://doi.org/10.5806/AST.2006.19.4.342>
16. H. Y. Kim, J. C. Kim, S. Y. Kim, J. H. Lee, Y. M. Jang, M. S. Lee, J. S. Park, and K. H. Lee, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**(4), 353-359 (2007).
17. Y. S. Sho, J. S. Kim, S. Y. Chung, M. H. Kim, and M. K. Hong, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **29**(4), 549-554 (2000).
18. H. Choi, S. K. Park, D. S. Kim, and M. H. Kim, *Korean J. Environ. Agric.*, **29**(3), 266-272 (2010). <https://doi.org/10.5338/KJEA.2010.29.3.266>

19. J. M. An, D. H. Park, H. R. Hwang, S. Y. Chang, M. J. Kwon, I. S. Kim, I. R. Kim, H. M. Lee, H. J. Lim, J. O. Park, and G. H. Lee, *Korean J. Environ. Agric.*, **37**(4), 291-301 (2018). <https://doi.org/10.5338/KJEA.2018.37.4.35>
20. S. H. Yang, J. S. Park, M. J. Cho, and H. Choi, *J. Food Hyg. Saf.*, **31**(4), 227-249 (2016). <http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2016.31.4.227>
21. K. Y. Ryu, S. L. Shim, I. M. Hwang, M. S. Jung, S. N. Jun, H. Y. Seo, J. S. Park, H. Y. Kim, A. S. Om, K. S. Park, and K. S. Kim, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **41**(1), 1-6 (2009).
22. J. M. An, K. S. Hong, S. Y. Kim, D. J. Kim, H. J. Lee, and H. C. Shin, *Korean J. Environ. Agric.*, **36**(2), 119-128 (2017). <http://dx.doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.2.20>
23. Y. Noriyuki, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **110**(1), 31-44 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.05.008>
24. ICH Steering Committee, <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>, Assessed Nov. 2005.
25. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 안내서-0116-01(2017.06.01), Republic of Korea.
26. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 안내서-1106-01(2021.03.02), Republic of Korea.
27. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2022-84(2022.12.01), Republic of Korea.
28. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2023-11(2023.02.14), Republic of Korea.
29. Codex Alimentarius Commission Notification No. CODEX STAN 193-1955(2019), E.U.
30. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2022-69(2022.09.15), Republic of Korea.
31. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2021-66(2021.07.29), Republic of Korea.
32. Imported Food Information Maru, <http://impfood.mfds.go.kr/CFCMM01F01?page=1&limit=10&srchCode=7&srchText=콜라겐&srchTstiemText=비소>, Assessed Jan 2023.
33. Korean Statistical Information Service, https://kosis.kr/statHtml/statHtml.do?orgId=115&tblId=DT_115019_503&vw_cd=MT_ZTITLE&list_id=F_59_007&seqNo=&lang_mode=ko&language=kor&obj_var_id=&itm_id=&conn_path=MT_ZTITLE, Assessed 30 May 2022.
34. J. S. Yang, 'Standard evaluation for functional ingredient of functional health food' Report, Korea Institute of Science and Technology, 2015.
35. Government of Canada, <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/drugs-health-products/natural-non-prescription/legislation-guidelines/guidance-documents/quality-guide.html>, Assessed 1 may 2015.
36. J. A. Kim, I. S. Jo, Y. Shin, J. I. Jang, S. J. Kim, J. H. Jung, S. D. Lee, and G. Y. Shin, *J. Food Hyg. Saf.*, **36**(2), 135-140 (2021). <https://doi.org/10.13103/JFHS.2021.36.2.135>
37. Y. O. Hwang, S. U. Kim, S. H. Ryu, H. J. Ham, G. Y. Park, and S. G. Park, *Anal. Sci. Technol.*, **22**(4), 336-344 (2009). <https://doi.org/10.5806/AST.2009.22.4.336>

Authors' Positions

Yeo-Jae Shin	: Researcher
Mi-Ra Jang	: Researcher
Eun-Hee Kim	: Researcher
Yun-Hee Kim	: Researcher
Min-Jung Kim	: Researcher
Min-Jung Kim	: Researcher
Jae-Hoon Cha	: Researcher
Mi-Hyun Choi	: Researcher
Seok-Ju Cho	: Department Head
In-Sook Hwang	: Department Head
Yong-Seung Shin	: Research Director