

곡류 및 그 가공품 중 아플라톡신과 데옥시니발레놀의 안전성 평가

김영수* · 김영숙 · 김명길 · 이성봉 · 이주예 · 오상현 · 정유정 · 서미영 · 성진희 · 이완¹ · 이정복 · 윤미혜
경기도보건환경연구원 식품분석팀, ¹강원도보건환경연구원 식의약품분석과

The Safety Assessment of Aflatoxins and Deoxynivalenol in Cereals and Their Products

Young-Su Kim*, Young-Sug Kim, Myeong-Gil Kim, Seong-Bong Lee, Ju-Ye Lee, Sang-Hun Oh, You-Jung Jung,
My-Young Seo, Jin-Hee Sung, Woan-Lee¹, Jong-Bok Lee, and Mi-Hye Yoon

Food Analysis Team, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

¹Food and Drug Analysis Division, Gangwon-do Institute of Health and Environment

(Received February 22, 2013/Revised March 26, 2013/Accepted May 13, 2013)

ABSTRACT - This study was carried out to assess the safety of cereals and their products (20 species, 205 samples) distributed in Gyeonggi province by analyzing contamination levels such as exposure frequency of Aflatoxins and Deoxynivalenol (DON). Aflatoxins were detected in 16 (8%) samples in total with a range of 0.01~27.88 µg/kg, including 3 of 9 bake flour (33%), 2 of 6 dried corn (33%), 3 of 12 frying flour (25%) and 2 of 11 sorghum (18%). DON was found in 56 (27%) samples including 11 of 13 adlay (85%), 6 of 8 wheat (75%), 6 of 10 processed corn for popcorn (60%), 6 of 11 sorghum (55%) and 7 of 16 barley (44%) with a range of 2.2~754.4 µg/kg. In particular, both Aflatoxins and DON were detected in 8 samples (2 millet, 2 wheat, 1 sorghum, 1 adlay, 1 dried corn, 1 bake flour) simultaneously. As a result of this study, we found that an adult is exposed to Aflatoxins of 0.80 (×) 10⁻³ µg/kg b.w./day and DON of 0.18 µg/kg b.w./day. The quantity of exposure to DON amounted to 18.5 percentage level compared with PMTDI 1 µg/kg b.w./day suggested on JECFA, therefore we can assess that the possibility of health risks by intake cereals distributed in Gyeonggi province is low. However the concentration of Aflatoxins in one dried corn was 27.88 µg/kg which was over the maximum residue limits (MRL) suggested on internal and external level, the monitoring about mycotoxin should be conducted on continuously.

Key words: Aflatoxins, Deoxynivalenol, Cereals, Safety assessment, PMTDI

서 론

지구의 기후변화로 열대지역 또는 아열대 지역이 광범위하게 형성됨에 따라 곰팡이독소 생성 및 오염 가능성이 높아지고 있다. 식품 중 발생하는 곰팡이독소는 *Aspergillus*속(aflatoxins, cyclopiazonic acid, ochratoxin, sterigmatocystin 생성), *Penicillium*속(ochratoxin, patulin 생성) 및 *Fusarium*속(deoxynivalenol, T-2 toxin, fumonisin, zearalenone 생성) 곰팡이에 의해 생성되며, 주로 곡류, 견과류 등 곰팡이가 번식하기 쉬운 식품에서 빈번하게 발생한다. 곰팡이독소(mycotoxin)는 곰팡이가 생산하는 2차대사 산물로서 사람과 가축에 질병이나 이상 생리작용을 유발하는 물

질이다. 따라서 세계보건기구(World Health Organization, WHO), 국제식량농업기구(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) 등은 곰팡이독소를 식품안전 측면에서 식품첨가물이나 잔류농약보다 더 위험한 물질로 논의하였다¹⁾. 특히 아플라톡신(aflatoxins)은 곰팡이독소 중 가장 강력한 독성물질로서 장기간 고농도를 섭취할 경우 면역체계 저하²⁾, 간경변과 간암을 유발시켜 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)의 Group 1군으로 분류된 “(확인된) 인체 발암물질”이다³⁾.

아플라톡신은 *Aspergillus*속 *A. flavus*, *A. pa rasiliticus*와 *A. nomius* 세 가지 곰팡이에 의해 생성된다고 알려져 있다. 일반적으로 *A. flavus*는 아플라톡신 B1과 B2를, *A. parasiticus*는 아플라톡신 B1, B2, G1과 G2를 생성한다. 지역적으로 미국과 아프리카 지역은 *A. flavus*, 동남아시아 지역은 *A. parasiticus*가 주로 분포되어 있는 것으로 보고되었다⁴⁾. 현재 아플라톡신은 20여종이 알려져 있으나⁵⁾,

*Correspondence to: Young-Su Kim, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment, 95, Pajangcheon-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-290, Korea
Tel: 82-31-250-2573, E-mail: ys37k@korea.kr

*A. flavus*와 *A. parasiticus* 등에 의하여 생성되는 아플라톡신 B1, B2, G1과 G2가 흔히 발견되며, 그 중 아플라톡신 B1의 독성이 가장 큰 것으로 보고되어 있다⁶⁾. 일단 생성된 아플라톡신은 열에 안정하여 일반적인 조리법에서 감소되거나 분해되지 않기 때문에 오염된 식품을 섭취하지 않는 것이 최선의 방법으로 알려져 있다⁷⁻⁸⁾.

데옥시니발레놀(deoxynivalenol, DON)은 *Fusarium*속 곰팡이에 의해 생성되는 독소들 중에서 가장 빈번히 발생하는 독소이다. *Fusarium*속 곰팡이는 북부 온대 지역에서 가장 빈번히 발생하고, 미국, 유럽, 아시아와 같은 온대지역에서 재배되는 곡류에서 주로 발견된다. 특히 데옥시니발레놀은 여러 곰팡이 중 *Fusarium*속의 *F. graminearum*과 *F. culmorum*에 의해 생성되며, 주로 밀, 보리, 귀리, 옥수수 등 곡류에서 발견된다. 데옥시니발레놀은 수용성이고 대부분의 식품의 가공 조건하에서 화학적으로 매우 안정하며, 사람과 동물에 있어 구토, 설사, 체중감소를 일으키고 면역체계에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹⁰⁾. 또한 곰팡이독소 가운데 전 세계적으로 가장 빈번하게 발생하는 독소로도 알려져 있다¹¹⁾.

데옥시니발레놀은 중국에서 2007년부터 2008년 사이에 수확된 밀 22.9%, 옥수수 50.5%에서 검출되었고¹²⁾, 우리나라에서는 1968년 한국인의 건강과 곰팡이독소와의 연관성이 대두된 이래로 여러 가지 곰팡이독소에 관한 연구가 이루어지고 있으나 데옥시니발레놀에 관한 연구는 외국에 비해 많이 부족한 실정이다¹³⁾. 주로 90년대에 제한된 수의 보리와 옥수수 시료를 대상으로 분석되었으나 그 이후에는 검출 및 체계적인 모니터링에 관한 보고가 거의 없는 실정이다¹⁴⁻²⁰⁾.

작물의 수확 전 재배과정에서 침입하는 곰팡이들은 포장곰팡이(field fungi)라 일컬어지며 흔히 토양 중에 서식한다. 포장곰팡이가 작물에 침입하기 위해서는 온도, 습도, 강우량 등의 기상조건과 밀접한 관계를 가지며, 이미 작물의 포장단계에서 곰팡이독소들을 생성하기 때문에 곡류에서의 곰팡이독소 오염은 생산지에 따라서 널리 발생하게 된다. 또한 포장곰팡이는 수확 후 처리과정 중 소멸되는 경우도 많으나 이미 생산된 독소들은 화학적으로 안정하기 때문에 식품 원료에 일단 오염되면 가공 후에도 소실되지 않고 잔존한다. 특히 아플라톡신과 데옥시니발레놀이 대표적인 예라 할 수 있다²¹⁾.

Speijers 등은 식품 중 곰팡이독소의 동시발생으로 인하여 독소들이 함께 섭취되었을 때 독성의 상승효과를 가져올 수 있다고 보고하였다²²⁾. 곡류를 주식으로 하고 있고 많은 식품과 원료 농산물을 수입에 의존하고 있는 우리나라의 경우 아플라톡신과 데옥시니발레놀에 노출될 가능성이 높을 것으로 예상된다²³⁾. 그러므로 유통되는 식품에 대한 곰팡이독소 오염도 조사는 식품안전성 측면에서 매우 중요하다고 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 아플라톡신과 데옥시니발레놀에 쉽게 오염되는 곡류 및 그 가공품에 대해서 검출빈도, 검출농도 등 오염수준을 알아보고 곡류의 안전성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

2012년 1월부터 10월까지 경기도 내 대형유통매장에서 판매되고 있는 곡류 11종 114건(기장 16건, 메밀 7건, 밀 8건, 보리 16건, 수수 11건, 백미 14건, 생 옥수수 4건, 건조옥수수 6건, 울무 13건, 찹쌀 8건, 현미 11건) 및 그 가공품 9종 91건(누룽지 12건, 미숫가루 9건, 부침가루 9건, 밀가루 14건, 팝콘용옥수수가공품 10건, 엿기름 8건, 옥수수통조림 8건, 튀김가루 12건, 후레이크 9건) 총 20종 205건을 2~2.5 kg씩 수집하여 재료로 사용하였다. 재료는 구입 즉시 신속하게 운반하여 24시간 이내에 전처리 과정을 수행하였다.

표준품, 시약 및 기기

곰팡이독소 분석을 위한 aflatoxin B1, B2, G1, G2와 deoxynivalenol의 표준품은 Sigma Aldrich (USA)사에서 구입하였다. 추출용액에 사용된 acetonitrile, water와 methanol은 HPLC grade로 Burdick & Jackson사에서 구입하였다. Tween 20 solution은 Sigma사, Sodium Chloride는 Daejung사, 그리고 유도체화 시약 trifluoroacetic acid는 Wako사 제품을 각각 사용하였다. 정제용 immunoaffinity column은 Vicam사(AflaTest[®] WB, DONTest[™] WB), 유리섬유여과지(GF/A)와 여과지(No. 4)는 Whatman사에서 구입하여 사용하였다.

시료 전처리를 위해 후드믹서는 Daesung사(Artlon, DA282-2, Korea), 균질기는 Dahan사(MS-MD4, Korea) or Jeio Tech사(Multi-position magnetic stirrer MS-33M, Korea), 질소농축기는 Caliper Life Science사(Turbo-Vapr[®]LV, USA), 원심분리기는 Hanil사(Combi-514R, Korea)를 각각 사용하였고, 분석기기는 정성분석을 위해 Shisheido사 HPLC-FLD (High Performance Liquid Chromatograph-FLD, SP3023, Japan)와 HPLC-PDA (High Performance Liquid Chromatograph-PDA, SP3023, Japan)를 정량분석을 위해 LC-MS/MS는 Thermo Fisher사(TSQ Quantum Ultras, USA)를 사용하여 최종 확인하였다.

실험방법

시료 준비

곡류 및 그 가공품의 전처리는 식품공전²⁴⁾에 따라 시료를 후드믹서로 균질하게 분쇄한 다음 분석하기 전까지 밀

봉하여 -20°C에서 보관하였다.

아플라톡신

아플라톡신 분석은 식품공전²⁴⁾(6.1.1.2. 아플라톡신 액체 크로마토그래피에 의한 시험)의 분석법에 따라 실시하였다. 검체를 분쇄하여 균질화한 시료 25 g을 250 mL 삼각

플라스크에 정밀히 무게를 달아 추출용액(1% NaCl 첨가된 70% MeOH) 100 mL를 가하고, 균질기로 1,200 rpm~1,500 rpm 속도로 20분간 균질화한 후 여과지로 여과하였다. 여액 10 mL를 100 mL 플라스크에 취하고, 1% tween 20 용액 30 mL를 가하여 흔들어서 섞은 후 유리섬유여과지로 여과한 것을 추출액으로 하였다. 추출액 20 mL를 정제용 칼럼에 주입하여 초당 1 방울을 초과하지 않는 속도로 통과시키고, 물 10 mL로 유출시킨 후 칼럼 내에 남아 있는 수분은 완전히 제거하고, acetonitrile 3 mL로 용출시켰다. 용출액을 50°C에서 질소농축기로 건조시키고 잔류물에 trifluoroacetic acid 0.2 mL를 가하여 어두운 곳에서 15분간 방치시켰다. Acetonitrile/water (20/80, v/v) 혼합용액 0.8 mL를 가하여 혼합하고, 0.45 µm syringe filter로 여과한 것을 시험용액으로 하였다.

Table 1. Analysis condition for aflatoxins by HPLC-FLD

Parameter	Condition
Column	Capcellpak UG-120 C18 (4.6 × 250 mm, 5 µm)
Detector	Fluorescence detector Ex 360 nm, Em 450 nm
Flow rate	1.0 mL/min
Injection vol.	10 µL
Mobile phase	Acetonitrile/Water 20/80 (v/v)

Table 2. Analysis condition for aflatoxins by LC-MS/MS

Parameter	Condition			
Column	Xterra® MS C18 (2.1 × 150 mm, 3.5 µm)			
Flow rate	200 µL/min			
Injection volume	10 µL			
IS(Ion spray voltage)	+ 4500.00			
Mobile phase	Time	Flow rate (µL/min)	A(%)	B(%)
	Init.	200	90	10
	2.0	200	90	10
	14.0	200	20	80
	16.0	200	20	80
	17.0	200	90	10
	20.0	200	90	10
	* A = 100% Water			
	* B = 100% Acetonitrile			
Ionization mode	ESI +			
Capillary temperature	330°C			
Sheath gas	40.00			
Aux gas	10.00			
SRM detection				
Parent mass (m/z)	Product ions (m/z)	Collision energy(V)	Pol	Name
312.96	241.01	37	+	B1
312.96	269.04	30	+	B1
314.97	258.98	26	+	B2
314.97	287.06	27	+	B2
328.94	243.01	26	+	G1
328.94	311.04	21	+	G1
330.95	313.07	24	+	G2
330.95	245.03	14	+	G2

검량선 작성을 위한 표준용액은 aflatoxin B1, B2, G1 및 G2 각각 1 mg을 acetonitrile에 녹여 각각 25 mL로 하여 aflatoxin stock solution으로 하였다. Aflatoxin stock solution을 acetonitrile로 희석하여 각각 4 µg/mL가 되도록 혼합표준원액을 조제한 후 최종농도가 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 30.0 ng/mL가 되도록 검량선 작성을 위한 혼합표준용액을 조제하였다.

아플라톡신 분석은 표준용액과 시험용액을 HPLC-FLD로 분석 후, LC-MS/MS를 사용하여 최종 확인하였다. 기기 분석조건은 Table 1~2와 같다.

데옥시니발레놀

데옥시니발레놀 분석은 식품공전²⁴⁾(10.6.1.6 데옥시니발레놀 액체 크로마토그래피에 의한 시험)의 분석법에 따라 실시하였다. 분쇄한 시료 20 g을 250 mL 삼각플라스크에 무게를 단 다음 water 100 mL를 가하고 균질기로 1,200~1,500 rpm 속도로 20분간 균질화하였다. 이를 원심분리기로 4,000~4,500 rpm으로 20분간 원심분리하고, 상등액을 취하여 유리섬유여과지로 여과한 액을 추출액으로 하였다. 추출액 2 mL를 정제용 칼럼(DONTest™ WB)에 주입하여 초당 1 방울 정도의 속도로 통과시켰다. 이어서 water 5 mL를 같은 유속으로 유출시키고, 칼럼 내에 남아 있는 용액을 잘 제거한 후 acetonitrile 3 mL로 용출시켰다. 용출액을 50°C에서 질소로 건조시키고 이동상 1 mL를 가하여 녹인 다음 0.45 µm syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

데옥시니발레놀 표준품은 약 5 mg을 정밀히 달아 acetonitrile에 녹여 50 mL으로 한 액을 표준원액(100 µg/mL)으로 하고, 17% acetonitrile으로 희석하여 500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500 ng/mL의 농도로 검량선 작성을 위한 표준용액을 조제하였다.

데옥시니발레놀 분석은 표준용액과 시험용액을 HPLC-PDA로 분석 후, LC-MS/MS를 사용하여 최종 확인하였다.

기기 분석조건은 Table 3~4와 같다.

검출 · 정량한계 및 회수율 등 유효성 검증

아플라톡신과 데옥시니발레놀에 대한 검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)는 ICH (International Conference on Harmonisation)에서 제시한 산출방법으로 구하였다.

아플라톡신의 회수율은 아플라톡신이 검출되지 않은 바탕시료 백미 25 g을 250 mL 삼각플라스크에 정밀히 무게를 달아 추출용액(1% NaCl 첨가된 70% MeOH) 100 mL를 가하고, 최종농도가 각각 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 30.0 µg/kg이 되도록 아플라톡신 혼합표준용액을 각각 첨가한 뒤 20분 정도 방치 후 상기 아플라톡신 분석법에 따라 3회 반복하여 실험하였다.

Table 3. Analysis condition for DON by HPLC-PDA

Parameter	Condition
Column	Capcellpak UG-120 C18 (4.6 × 250 mm, 5 µm)
Detector	Photo Diode Array 220 nm
Flow rate	1.0 mL/min
Injection vol.	20 µL
Mobile phase	Acetonitrile/Water 17/83 (v/v)

Table 4. Analysis condition for DON by LC-MS/MS

Parameter	Condition			
Column	UK-C18 (2 × 75 mm, 3 µm)			
Flow rate	250 µL/min			
Injection volume	5 µL			
IS(Ion spray voltage)	- 3500.00			
Mobile phase	Time	Flow rate (µL/min)	A(%)	B(%)
	Init.	250	90	10
	4.0	250	5	95
	4.5	250	5	95
	5.0	250	90	10
	7.0	250	90	10
	* A = 100% Water * B = 100% Acetonitrile			
Ionization mode	ESI -			
Capillary temperature	330°C			
Sheath gas	40.00			
Aux gas	10.00			
SRM detection				
Parent mass (m/z)	Product ions (m/z)	Collision energy(V)	Pol	Name
295.07	247.19	14	-	DON
295.07	265.19	14	-	DON

데옥시니발레놀의 회수율은 데옥시니발레놀이 검출되지 않은 바탕시료 백미 20 g을 250 mL 삼각플라스크에 정밀히 무게를 달아 물 100 mL를 가하고, 최종농도가 500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500 µg/kg이 되도록 데옥시니발레놀 표준용액을 각각 첨가한 뒤 20분 정도 방치 후 상기 데옥시니발레놀 분석법에 따라 3회 반복하여 실험하였다.

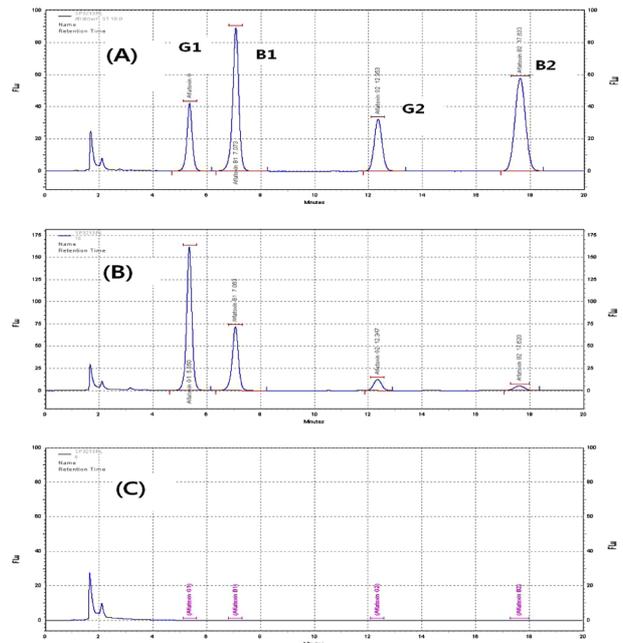


Fig. 1. Representative HPLC chromatogram of aflatoxins ((A): standard 10 µg/kg, (B): dried corn sample 27.88 µg/kg, (C): dried corn blank).

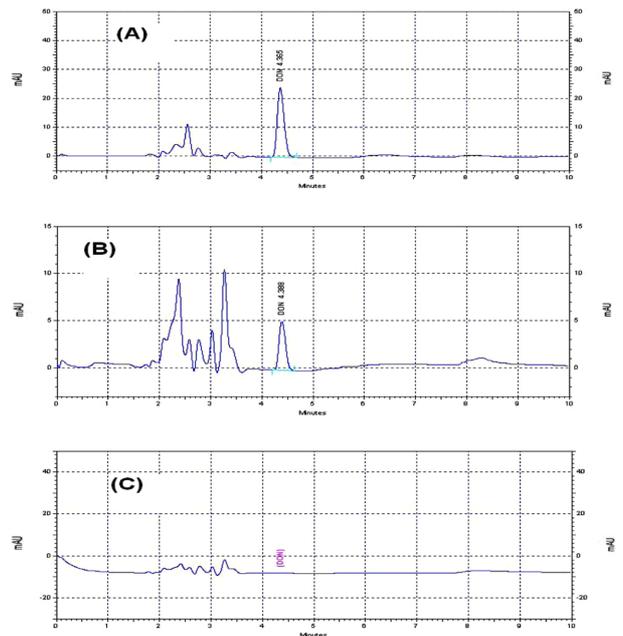


Fig. 2. Representative HPLC chromatogram of DON ((A): standard 1,500 µg/kg, (B): adlay sample 317.0 µg/kg, (C): adlay blank).

결과 및 고찰

선택성

Fig. 1~2에서 보는 바와 같이 아플라톡신 B1, B2, G1, G2 및 데옥시니발레놀의 대표적인 크로마토그램은 peak가 명확하게 분리되었다.

직선성

Fig. 3~4에서 보는 바와 같이 아플라톡신과 데옥시니발레놀의 혼합표준용액을 각각 5단계로 첨가하여 반복 실험한 sample calibration 검량선의 R² 값은 아플라톡신 B1 0.9991, 아플라톡신 B2 0.9993, 아플라톡신 G1 0.9988, 아플라톡신 G2 0.9997과 데옥시니발레놀 0.9990로 직선성을 나타내었다.

아플라톡신과 데옥시니발레놀의 분석법의 유효성을 검증한 결과는 Table 5~6과 같다.

검출한계, 정량한계

아플라톡신의 검출한계와 정량한계는 각각 0.006~0.019

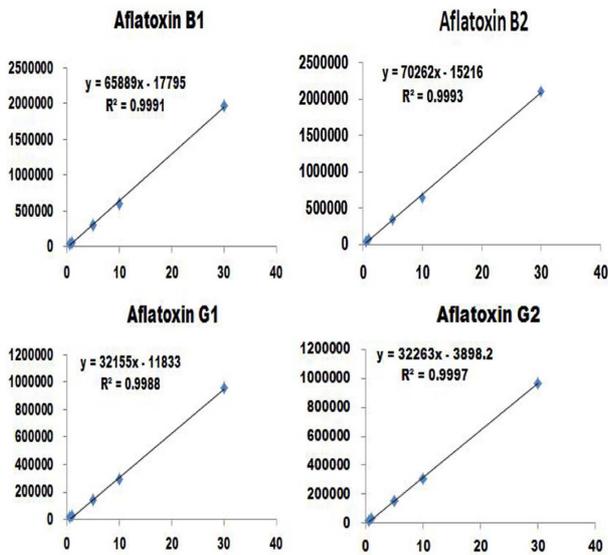


Fig. 3. Sample calibration curve of aflatoxin B1, B2, G1 and G2 by HPLC-FLD.

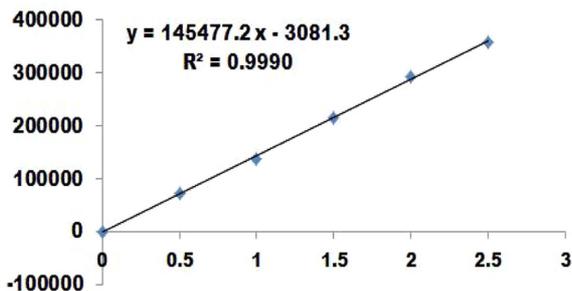


Fig. 4. Sample calibration curve of DON by HPLC-PDA.

µg/kg와 0.021~0.064 µg/kg이었고, 데옥시니발레놀의 검출한계와 정량한계는 500~2,500 µg/kg 농도범위에서 각각 1.6 µg/kg와 5.4 µg/kg이었다.

회수율

아플라톡신의 회수율은 0.5~30 µg/kg의 농도범위에서 3회 반복 실험한 결과 74.8~111.6% 이었는데 아플라톡신 B2와 아플라톡신 G2에서 다소 낮은 값을 나타내었다. RSD로 나타난 재현성은 1.0~5.1% 이었다. 데옥시니발레놀의

Table 5. Determination of recoveries, reproducibility, limit of detection and limit of quantification in blank rice samples spiked with aflatoxins

Mycotoxins	Spiked concentration (µg/kg)	Mean recovery (%)	RSD (%)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
AFB1	0.5	80.0	4.3	0.006	0.021
	1.0	85.0	3.2		
	5.0	110.3	1.5		
	10.0	111.6	1.7		
	30.0	95.7	2.4		
AFB2	0.5	83.6	2.3	0.011	0.037
	1.0	84.4	4.0		
	5.0	84.3	3.0		
	10.0	81.3	2.7		
	30.0	88.1	3.6		
AFG1	0.5	77.2	1.0	0.015	0.050
	1.0	87.3	5.1		
	5.0	97.5	2.4		
	10.0	100.3	3.0		
	30.0	88.8	3.4		
AFG2	0.5	80.2	3.6	0.019	0.064
	1.0	84.7	4.3		
	5.0	76.5	4.3		
	10.0	74.8	3.9		
	30.0	79.0	4.9		

RSD (%): relative standard deviation (n = 3)

AFB1: aflatoxin B1, AFB2: aflatoxin B2, AFG1: aflatoxin G1, AFG2: aflatoxin G2

Table 6. Determination of recoveries, reproducibility, limit of detection and limit of quantification in blank rice samples spiked with DON

Mycotoxin	Spiked concentration (µg/kg)	Mean recovery (%)	RSD (%)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
DON	500	101.3	1.6	1.6	5.4
	1,000	96.2	1.2		
	1,500	98.2	2.2		
	2,000	98.2	1.6		
	2,500	97.9	1.5		

RSD (%): relative standard deviation (n = 3)

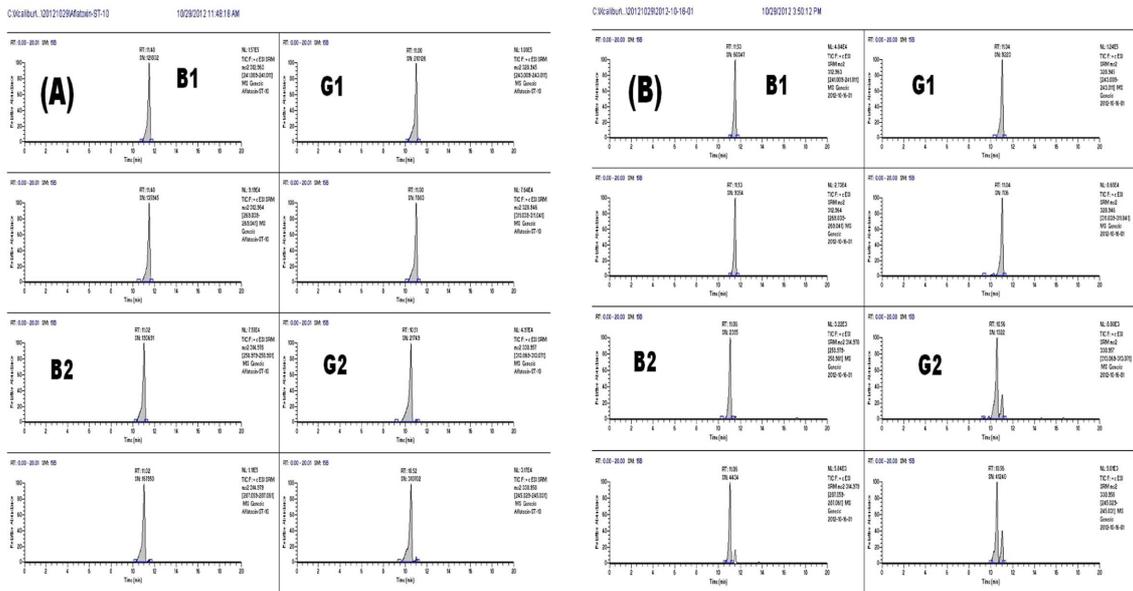


Fig. 5. LC-MS/MS spectrum of aflatoxins in ESI positive mode ((A): standard 10 µg/kg, (B): dried corn sample 27.88 µg/kg).

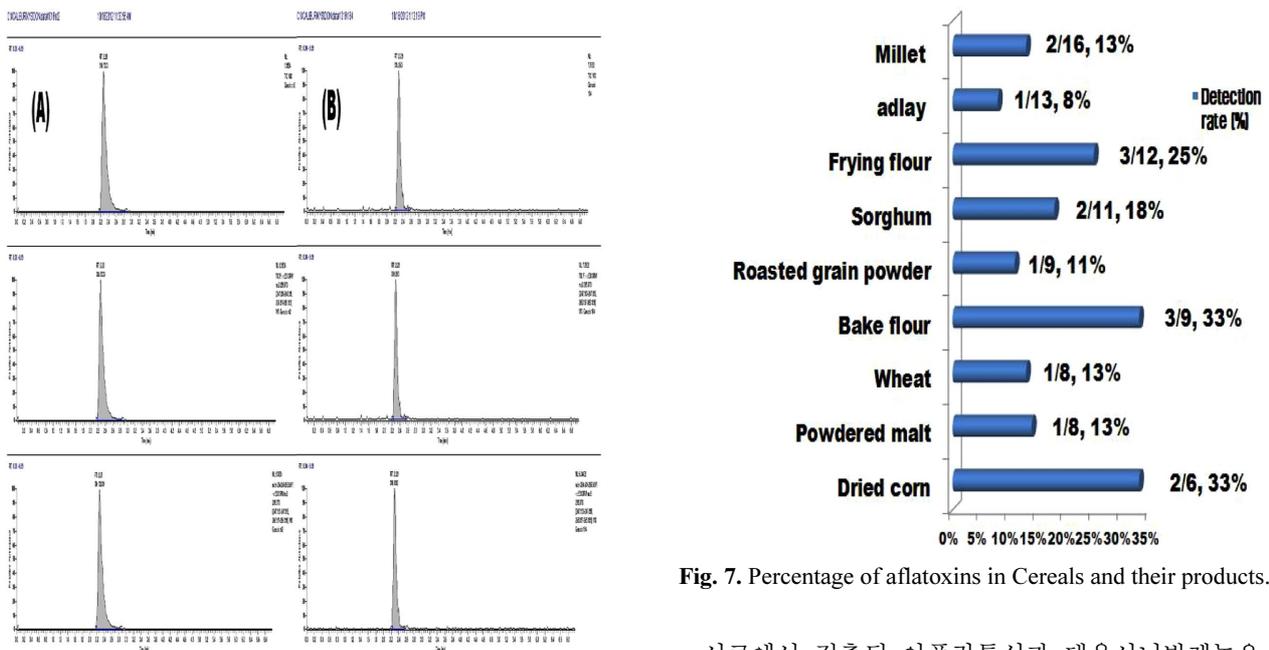


Fig. 6. LC-MS/MS spectrum of DON in ESI negative mode ((A): standard 1,000 µg/kg, (B): adlay sample 754.4 µg/kg).

회수율은 500~2,500 µg/kg 농도범위에서 3회 반복 실험한 결과 96.2~101.3% 이었다. 재현성은 1.2~2.2% 로 나타났다. 본 연구에서 실행한 방법은 코덱스 식품첨가물 및 오염 물질 분과위원회(Codex Committee on Food Additives and Contaminants, CCFAC)에서 데옥시니발레놀분석법에 대해 제시한 성능기준(performance criteria)인 회수율 60~110% (100~500 µg/kg 농도), 70~120% (500 µg/kg 초과농도)와 RSDr 20% 이하를 만족하였다²⁵⁾.

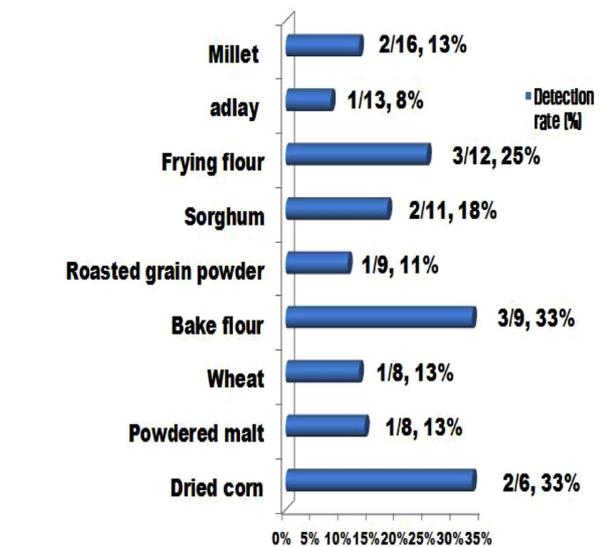


Fig. 7. Percentage of aflatoxins in Cereals and their products.

시료에서 검출된 아플라톡신과 데옥시니발레놀은 LC-MS/MS를 사용하여 확인하였으며, Fig. 5~6에 나타내었다. 상기 유효성이 검증된 두 분석법을 이용하여 곡류 및 그 가공품 20종 205개 시료를 분석한 결과를 Table 7~8에 나타내었다. 총아플라톡신은 205개 시료 중 16개(20종 중 9종) 시료(8%)에서 검출되었고, 검출된 시료의 오염범위는 0.01~27.88 µg/kg 이었다. 아플라톡신이 검출된 시료는 건조옥수수 6건 중 2건(33%), 부침가루 9건 중 3건(33%), 튀김가루 12건 중 3건(25%), 수수 11건 중 2건(18%), 밀 8건 중 1건(13%), 기장 16건 중 2건(13%), 엿기름 8건 중 1건(13%), 미숫가루 9건 중 1건(11%)과 울무 13건 중 1건(8%)이었다(Fig. 7).

Table 7. Incidence and range of total aflatoxins levels in cereals and their products

Sample	Incidence		Range of aflatoxins levels ^a (µg/kg)					Average ^a (µg/kg)
	No	%	AFG1	AFB1	AFG2	AFB2	AFs	
Millet	2/16	13		0.01~0.15	0.02	0.02	0.01~0.18	0.10
Wheat	1/8	13		0.02			0.02	0.02
Buckwheat	0/7	0						
Barley	0/16	0						
Sorghum	2/11	18	0.18	0.06~0.22	0.04	0.01	0.22~0.30	0.26
Rice	0/14	0						
Corn	0/4	0						
Adlay	1/13	8		0.02			0.02	0.02
Glutinous rice	0/8	0						
Hulled rice	0/11	0						
Parched rice	0/12	0						
Roasted grain powder	1/9	11		0.01			0.01	0.01
Bake flour	3/9	33	0.05	0.02~0.07	0.02	0.01	0.02~0.13	0.06
Powdered malt	1/8	13			0.02		0.02	0.02
Dried corn	2/6	33	0.01~19.94	0.04~5.44	1.93	0.57	0.05~27.88	13.97
Cereal flakes	0/9	0						
Canned corn	0/8	0						
Wheat flour	0/14	0						
Frying flour	3/12	25		0.06~0.30	0.02		0.02	0.12
Popcorn for corn	0/10	0						
Total	16/205	8	0.01~19.94	0.01~5.44	0.02~1.93	0.01~0.57	0.01~27.88	1.83

No: Number of positive samples/Number of samples analyzed

AFB1: aflatoxin B1, AFB2: aflatoxin B2, AFG1: aflatoxin G1, AFG2: aflatoxin G2, AFS: total aflatoxin

a: in positive samples

Table 8. Incidence and range of deoxynivalenol levels in cereals and their products

Sample	Incidence		Range of deoxynivalenol levels ^a (µg/kg)	Average ^a (µg/kg)	Aflatoxins co-occurrence
	No	%			
Millet	6/16	38	7.5~422.0	10.6	2
Wheat	6/8	75	7.5~94.9	5.2	2
Buckwheat	1/7	11	20.0	20.0	
Barley	7/16	44	7.5~202.9	80.6	
Sorghum	6/11	55	45.0~202.4	119.4	1
Rice	0/14	0			
Corn	0/4	0			
Adlay	11/13	85	60.0~754.4	204.9	1
Glutinous rice	2/8	25	39.7~110.0	74.9	
Hulled rice	0/11	0			
Parched rice	0/12	0			
Roasted grain powder	1/9	11	112.5	112.5	
Bake flour	2/9	22	137.5~147.5	142.5	1
Powdered malt	1/8	13	27.5	27.5	
Dried corn	2/6	33	167.4~380.0	273.7	1
Cereal flakes	2/9	22	37.4~47.8	42.6	
Canned corn	0/8	0			
Wheat flour	3/14	21	54.9~181.8	97.8	
Frying flour	0/12	0			
Popcorn for corn	6/10	60	2.2~175.8	73.7	
Total	56/205	27	2.2~754.4	115.1	8

No: Number of positive samples/Number of samples analyzed

a: in positive samples

우리나라는 2000년도 곡류 및 그 단순가공품에서 아플라톡신 B1으로서 10.0 µg/kg 이하로 허용기준을 신설한 후 2009년도에 총아플라톡신(B1, B2, G1 및 G2의 합) 15.0 µg/kg 이하로 기준을 강화하여(아플라톡신 B1은 그대로 10.0 µg/kg 이하) 허용농도를 설정하고 있다²⁴⁾.

본 연구는 외국에서 규제하는 최고 농도 20.0 µg/kg를 초과하는 시료는 건조옥수수 1건으로 27.88 µg/kg (Fig. 1)이었는데 아플라톡신 B1 5.44 µg/kg, 아플라톡신 B2 0.57 µg/kg, 아플라톡신 G1 19.94 µg/kg, 아플라톡신 G2 1.93 µg/kg으로 아플라톡신 4종 모두 검출되었다. 그러나 그 외 모든 시료는 가장 낮은 최저 허용농도인 1.0 µg/kg에 못 미쳤으며, 생 옥수수 4건과 백미, 보리, 현미, 밀가루, 옥수수통조림, 후레이크, 누룽지 등 205건 중 11건 113건(55%)의 시료에서 아플라톡신이 검출되지 않았다.

아플라톡신 오염수준은 Table 7에서와 같이 시료 205건 중에 아플라톡신 G1은 4건(2%) 0.01~19.94 µg/kg, 아플라톡신 B1은 13건(6%) 0.01~5.44 µg/kg, 아플라톡신 G2은 6건(3%) 0.02~1.93 µg/kg, 아플라톡신 B2은 4건(2%) 0.01~0.57 µg/kg으로 나타났다. 아플라톡신 중 독성이 제일 강한 아플라톡신 B1이 가장 높은 오염 빈도를 나타내었다.

곰팡이독소의 오염은 곡물의 원산지와 환경에 따라 달라진다. 1988년 미국 중서부에서 생산되는 옥수수는 아플라톡신이 오염되었는데 통상적으로 이 지방은 매년 *Fusarium* 독소가 일반적으로 훨씬 더 문제가 되었으나 그 해 이 지방의 극심한 가뭄으로 인하여 포장 단계에서 곰팡이가 오염된 것이었다. 반면 미국 남동부 지방에서 생산되는 옥수수는 *Fusarium*독소보다 아플라톡신 오염도가 높았던 사례가 있다²²⁾. 본 연구에서 총아플라톡신이 27.88 µg/kg 검출된 옥수수의 경우 생산·포장 당시 고온 다습한 환경에 노출되었을 가능성과 원산지와 유통지가 다른 점으로 미루어 보아 유통·보관 과정 중 부주의로 인하여 오염되었을 가능성도 추측할 수 있다. 그러므로 곰팡이독소에 오염가능성이 있는 식품은 원산지로부터 소비에 이르기까지 어느 시점에서 독소가 오염되는지를 파악하고 이에 대한 예방 관리를 하여야 한다고 사료된다.

데옥시니발레놀은 1,000 µg/kg (미국), 750~1,750 µg/kg (EU)과 1,100 µg/kg (일본)으로 각국에서 규제하고, 우리나라는 2010년 곡류 및 그 가공품에서 1,000 µg/kg, 옥수수 및 그 가공품에서 2,000 µg/kg로 규격을 설정하고 있다¹⁴⁾.

본 연구에서 조사된 데옥시니발레놀은 Table 8과 같이 205개 시료 중 56개(20종 중 14종)의 시료(27%)에서 검출되었으며 검출된 시료의 종별 평균 오염범위는 5.21~273.69 µg/kg 농도이었다. 데옥시니발레놀의 검출빈도는 울무 13건 중 11건(85%) 이었으며 밀 8건 중 6건(75%), 팥콩용옥수수가공품 10건 중 6건(60%), 수수 11건 중 6건(55%), 보리 16건 중 7건(44%), 건조옥수수 6건 중 2건(33%), 찹쌀 8건 중 2건(25%), 시리얼 후레이크 9건 중 2건(22%) 순이

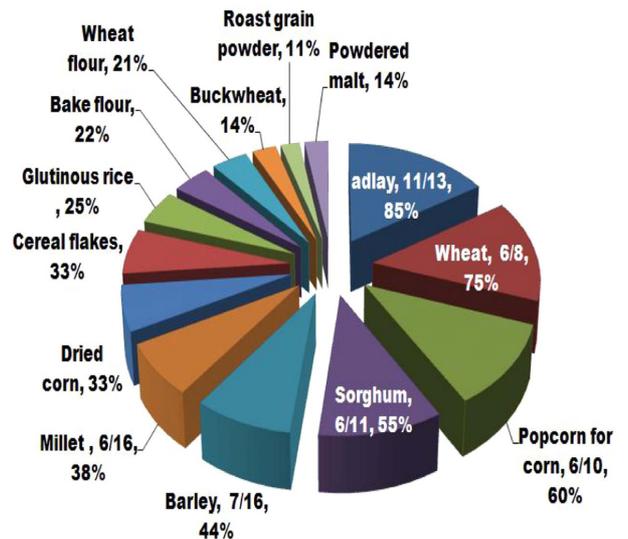


Fig. 8. Percentage of DON in cereals and their products.

었다(Fig. 8). 오염농도가 가장 높은 시료는 울무로 754.4 µg/kg이었으며, 영국, 프랑스, 독일, 오스트리아 등 19개국에서 설정¹⁵⁾하고 있는 750 µg/kg을 초과한 수준이었다. 그러나 이 시료를 제외한 모든 시료는 허용농도 이하의 수준을 나타내었다(Table 8).

데옥시니발레놀의 오염에 대한 연구는 외국의 경우, 2006년 CODEX 보고¹⁵⁾에 의하면 곡류 중 데옥시니발레놀 오염은 전 세계적으로 보고되고 있으며, 밀, 보리, 옥수수가 가장 민감한 곡물로 보고되고 있다. 1990년과 2000년 사이에 세계 여러 지역에서 수행한 곡류와 곡류가공품 중 데옥시니발레놀을 분석한 자료를 살펴보면 밀 48.1% (평균 531 µg/kg), 옥수수 20% (평균 230 µg/kg), 밀 가공품 18.5% (평균 314 µg/kg)가 오염되었다¹⁵⁾고 보고되었다. 또한 벨기에의 유기농 밀 농도는 2002년 101~1,184 µg/kg, 2003년 106~226 µg/kg이었고¹⁶⁾ 2010년 말레이시아의 유통 밀 중 25%가 5.5~18.62 µg/kg로 검출되었다는 보고가 있다¹⁷⁾. 국내의 경우, 90년대 제한된 수의 보리와 옥수수에 분석한 결과가 대부분¹⁵⁾인데 1993년 보리의 89.7%가 검출되었고, 오염농도는 170 µg/kg이었으며,¹⁹⁾ 옥수수는 65.2% 검출되었고, 평균오염농도는 310 µg/kg이었다. 또한 손 등의 곰팡이가 발생한 옥수수와 발생하지 않은 옥수수에 각각 94.4%와 22.9%로 검출되었다는 보고¹⁸⁾와 2005년~2006년 밀가루 7건 중 2건에서 데옥시니발레놀이 3.3~17.8 µg/kg로 검출된 보고가 있다¹⁹⁾.

본 연구에서 분석한 밀가루 14건 중 데옥시니발레놀이 검출된 3건은 모두 우리밀로 만든 밀가루이었다. 밀가루에서 검출은 원료 밀에서 유래되었다고 추측되므로 향후 우리밀에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다. 팥콩용옥수수는 동일회사 동일제품 2건 중 한 제품에서는 데옥시니발레놀이 175.8 µg/kg 검출되었으나, 다른 한 제

품에서는 검출되지 않아 시료를 보관, 운송하는 방법 등에 따라 오염의 차이가 나타날 수 있다는 것을 알 수 있었다.

아플라톡신과 데옥시니발레놀이 동시에 검출된 시료는 8개 시료로 기장, 밀 각각 2건과 수수, 울무, 건조옥수수, 부침가루가 각각 1건이었다(Table 8). 그러나 백미(14), 현미(11), 생옥수수(4), 누룽지(12), 옥수수껍(8) 등 5종 49(24%)개 시료는 아플라톡신과 데옥시니발레놀 모두 검출되지 않았다. 아플라톡신이 검출된 14개의 시료 중 8건(57%)이 데옥시니발레놀이 검출되어 아플라톡신에 의한 곰팡이독소 오염의 동시발생률이 높았으나, 본 연구에서 아플라톡신이 높게 검출된 건조옥수수의 경우 데옥시니발레놀은 검출되지 않았다. 아플라톡신은 수분함량이 13~18%, 온도 12~40°C인 조건에서 많이 발생하고, 데옥시니발레놀은 수분함량 20~21%, 온도 5~25°C인 저온다습에서 많이 발생한다²⁶⁻²⁸). 앞으로 아플라톡신과 데옥시니발레놀의 연관성에 대한 연구가 더욱 이루어져야 할 것이며 아플라톡신과 데옥시니발레놀 곰팡이독소는 기후, 수확 전후 관리, 저장, 유통 등의 여러 요인의 영향을 받기 때문에 동일 식품이라도 검출 빈도는 달리 나타날 수 있어 정확한 노출 평가를 위하여 지속적인 모니터링이 요구된다.

Boeira 등은 데옥시니발레놀과 제랄레논(zearalenone)의 상승작용에 대한 연구에서 낮은 농도에서 별 다른 영향을 끼치지 않았으나, 높은 농도에서 효모의 성장을 저해하는 부작용을 초래하였다고 보고하였다²⁹). 아플라톡신과 데옥시니발레놀의 복합노출이 사람의 건강에 미치는 위해서는 아직 많은 연구가 필요하다.

현재 아플라톡신에 대한 세계적으로 조화된 인체노출 안전기준은 제정되어 있지 않으나²⁷), 데옥시니발레놀은 JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)에서 PMTDI (Provisional maximum tolerable daily intake, 잠정최대일일섭취허용량) 1 µg/kg b.w./day로 제정하고 있다^{14,20}).

본 연구 결과인 곡류 20종 205개의 전체 시료에 대한 총아플라톡신과 데옥시니발레놀의 평균오염도인 0.14 µg/kg, 32.24 µg/kg과 2011년 국민건강통계³⁰의 곡류 일일섭취량인 315.2 g/day을 기초로하여 성인(55 kg) 1일 인체노출량을 평가하였다. 그 결과 총아플라톡신과 데옥시니발레놀의 성인 1일 인체노출량은 0.80 (×) 10⁻³ µg/kg b.w./day 과 0.18 µg/kg b.w./day 이었다. 데옥시니발레놀의 성인 1일 인체노출량은 PMTDI 1 µg/kg b.w./day 대비 18.5% 수준으로 경기도 내 유통 곡류 섭취를 통한 데옥시니발레놀의 건강상의 위해 가능성은 낮은 것으로 나타났다.

결론

곡류에서 오염되는 곰팡이독소인 아플라톡신과 데옥시니발레놀을 경기도 내 유통 곡류 및 그 가공품 205개 시

료에서 분석하였다. 총아플라톡신은 16개 시료(8%)에서 0.01~27.88 µg/kg 농도로 검출되었고, 데옥시니발레놀은 56개 시료(27%)에서 2.2~754.4 µg/kg 농도로 검출되었으며, 8개 시료는 아플라톡신과 데옥시니발레놀이 동시에 검출되었다.

아플라톡신의 검출빈도는 건조옥수수와 부침가루 각각 33%, 튀김가루 25%, 수수 18%, 밀과 기장에서 각각 13%로 나타났고, 데옥시니발레놀의 검출빈도는 울무 85%, 밀 75%, 팜콘용옥수수가공품 60%, 수수 55%, 보리 44%와 건조옥수수 33%로 나타났다.

본 연구 결과를 기초로 한 곡류의 총아플라톡신과 데옥시니발레놀의 성인 1일 인체노출량은 0.80 (×) 10⁻³ µg/kg b.w./day과 0.18 µg/kg b.w./day 이었으며, 데옥시니발레놀의 성인 1일 인체노출량은 JECFA에서 제정된 PMTDI 1 µg/kg b.w./day 대비 18.5%에 해당하는 농도로 곡류 섭취를 통한 건강상의 위해 가능성은 미약한 것으로 평가되었다.

그러나 총아플라톡신이 가장 높게 검출된 건조옥수수(27.88 µg/kg)와 데옥시니발레놀이 가장 높게 검출된 울무(754.4 µg/kg)의 경우 총아플라톡신은 국내·외 규제 최고 농도를 초과한 수준이었으며, 데옥시니발레놀은 일부 국외 규제 최고농도를 초과한 수준이었다.

따라서 지구온난화로 우리나라의 기후조건이 곰팡이가 생육하기 좋은 환경으로 변해가므로 곡류제품이 원산지로 부터 소비에 이르기까지 생산·유통과정 중 어느 시점에서 곰팡이독소가 오염되는지에 대한 연구·관리가 더욱 활발히 수행되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 강길진, 김혜정, 이연경, 정경희, 한상배, 박선희, 오혜영: 식품 중 곰팡이독소 안전기준 관리, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **25**(4), 281-288 (2010).
2. Conner, D.E.: Naturally occurring compounds. In: Davinson, P.L., Branen, A.L. (Eds.), *Antimicrobials in Foods*, Marcel Dekker, New York, pp. 441-486, (1993).
3. International Agency for Research on Cancer. Some traditional medicines, Some mycotoxins, naphthalene and styrene. *IARC Mongr Eval Carcinog Risks Hum, Suppl 7*, pp. 1-440, (1987).
4. 정덕화: 곰팡이독소의 국가안전관리 체계구축을 위한 연구-아플라톡신을 중심으로-, 국립독성연구원 용역연구사업 연구결과보고서, pp 7-8, (2005).
5. Reiter, E., Zentek, J. and Razzazi, E.: Review on sample preparation strategies and methods used for the analysis of aflatoxins in food and feed. *J. Mol. Nutri. Food Res*, **53**, 508-524 (2009).
6. Eaton, D.L. and Groopman J.D.: *The toxicology of aflatoxins: Human health, Veterinary and Agricultural Significance*, 1st edn, Academic Press, San Diego, CA, (1994).
7. Mido, A.F., Campos, R.R. and Sabino, M.: Occurrence of

- aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in cooked food components of whole meals marketed in fast food outlets of the city of Sao Paulo, SP, Brazil. *Food Addit. Contam.*, **18**, 445-448 (2001).
8. 이성득, 김연선, 김남훈, 정희정, 정삼주, 김화순, 김경식, 한기영: 한약재 중 아플라톡신 분석에 관한 연구, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **26**(4), 424-434 (2011).
 9. Larsen, J.C., Hunt, J., Perrin, I., and Ruckebauer, P.: Workshop on trichothecenes with a focus on DON. summary report. *Toxicol. Lett.*, **153**, 1-22 (2004).
 10. FAO: Worldwide regulations for mycotoxins in food and feeds in 2003. *FAO food and nutrition paper*, **81**, (2004).
 11. 옥현이, 장현주, 강영운, 김미혜, 전향숙: 면류에서 HPLC를 이용한 데옥시니발레놀 분석법의 검증과 불확도 산정, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **26**(2), 142-149 (2011).
 12. Li FQ, Yu CC, Shao B, Wang W and Yu HX.: Occurrence of masked deoxynivalenol and multi-mycotoxins in cereals from China harvested in 2007 and 2008, Institute of Nutrition and Food Safety, China Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China, **45**(1), 57-63 (2011).
 13. Sohn, H.B., Seo, J.A., and Lee, Y.W.: Co-occurrence of *Fusarium* mycotoxins in mouldy and healthy corn from Korea. *Food Addit. Contam.*, **16**, 153-158 (1999).
 14. 식품의약품안전청: 데옥시니발레놀, 유해물질 총서, (2010).
 15. 전향숙: 식품 중 데옥시니발레놀에 대한 안전성평가, 식품의약품안전청 용역연구사업 연구결과보고서, pp 9-19, (2007).
 16. Larondelle, Y., Motte, J-C., Peeters, J., Van Peteghem, C., and Schneider, Y-J.: Mycotoxin contamination of regular and organic foodstuffs, Scientific Support Plan for a Sustainable Development Policy, Project CP/30, Belgium, (2005).
 17. F. Soleimany, S. Jinap, A. Faridah and A. Khatib.: A UPLC-MS/MS for simultaneous determination of aflatoxins, ochratoxin A, zearalenone, DON, fumonisins, T-2 toxin and HT-2 toxin, in cereals, *Food Control* **25**, 647-653 (2012).
 18. Sohn, H. B., Seo, J.A., and Lee, Y.W.: Co-occurrence of *Fusarium* mycotoxins in mouldy and healthy corn from Korea, *Food Addit. Contam.*, **16**, 153-158 (1999).
 19. 옥현이, 장현주, 최성욱, 이나리, 김현정, 구민선, 전향숙: 곡류와 그 가공품에서 Deoxynivalenol과 Zearalenone의 분석, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **22**(4), 375-381 (2007).
 20. Ok H.E., Chang H.J., Choi S.W., T.Y., Oh K.S. and Chun H.S.: Occurrence and intake of deoxynivalenol in cereal-based products marketed in Korea during 2007-2008. *Food Addit. Contam. Part B*, **2**(2), 154 -161 (2009).
 21. 이인원, 김진철: 곡류에서의 *Fusarium*속 곰팡이독소의 오염, *Korean J. Food Hygiene*, **8**(2), S23-32 (1993).
 22. Speijers, G.J.A. and Speijers, M.H.M.: Combined toxic effects of mycotoxins. *Toxicol. Lett.*, **153**, 91-98 (2004).
 23. 박민정, 윤미혜, 홍해근, 조태석, 이인숙, 박정화, 고환욱: 식품 중 아플라톡신 오염도 조사, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **23**(2), 108-112 (2008).
 24. Korea Food and Drug Administration: Food Standards Codex, (2012).
 25. European Community Comments for the CC-FAC, 37th Session: Deoxynivalenol contamination in cereals (CX/FAC 05/37/25). The Hague, The Netherlands, (2005).
 26. 식품의약품안전청: 아플라톡신, 유해물질 총서, (2010).
 27. Jelka Pleadina, Marijana Sokolovičb, Nina Peršia, Manuela Zdravecc, Vesna Jakid and Ana Vulića: Contamination of maize with deoxynivalenol and zearalenone in Croatia, *Food Control*, Volume 28, Issue 1, pp 94-98, (2012).
 28. 송혁환, 김진, 이찬: *Fusarium*속 곰팡이독소의 일반적 특성 및 오염현황, *Korean J. Food Hyg. Safety*, **1**(3), 19-20 (2006).
 29. Boeira, L.S., Bryce, J.H., Stewart, G.G., and Flannigan, B.: The effect of combinations of *Fusarium* mycotoxins (deoxynivalenol, zearalenone and fumonisin B1), on growth of brewing yeasts. *J Appl. Microbiol.*, **88**, 388-403 (2002).
 30. 보건복지부 질병관리본부: 국민건강영양조사 제5기 1차년도, 2011 국민건강통계, pp 256-259, (2011).