

乾燥製品에 있어 Epifume(Hydrogen phosphide)의 殘留量 分析과 品質에 미치는 影響에 관한 研究

하 재 호
(이화학연구소)

I. 서 론

식량에 관한 문제는 인류의 사회생활과 더불어 오랜 역사를 지니고 있다. 보다 많은 식량을 생산하고 생산된 식량을 장기간 안전하게 보관하기 위한 기술의 개발은 여러가지로 시도되었으며 그 중 식량의 생산과 저장에 커다란 손실을 입히는 여러가지 해충을 박멸시키는 합성유기물의 개발이 과학기술의 발달과 더불어 다양하게 이루어져 왔다. 이러한 유기합성물 중에는 유기염소계농약이나 유기인계농약 등이 있고 이 외에도 식량창고의 살충을 목적으로 사용되는 훈증제가 있다. 1) 훈증제로써 사용되고 있는 물질 중 인화수소훈증제는 여타의 훈증제와는 달리 정제로 되어있어 사용이 매우 간단하며 구미각국에서 저장곡물에 주로 사용되고 있는 것으로 추정분은 인화알루미늄(Aluminum phosphide)의 가루 56%에 탄산암모늄과 기타 발화방지제로 구성되어 있고 우리나라의 경우 영일화학공업(주)에서 자체 개발하여 상품명 「Epifume」으로 생산되고 있다.

이와같은 인화수소훈증제의 주원료인 Aluminium phosphide(ALP, Mw. 57.96, 상품명 Epifume)는 대기중의 수분과 반응하여 독성이 뛰어난 hydrogen phosphide(PH₃, Mw. 34.04)를 생성하며 이것은 사람이 7ppm농도의 기체를 6시간 정도 흡입하였을 때 중독 증상을 일으킬수 있는 가능성이 있으며 400ppm 이상의 농도이면 30-60분간 흡입하였을 때 위험하다고 알려져 있다. 1) hydrogen phosphide는 인체에 대하여 매우 유독하지만 가스의 발생속도를 조절할 수 있고 가스의 휘산소실 속도가 빠르기 때문에 정상적인 방법으로 사용할 경우 위생학적 위험이 거의

없으며 경계용 냄새물질이 포함되어 있기 때문에 발견하기도 용이하다고 한다. 2)

그러나 식품이나 곡류, 저장물품에 이러한 hydrogen phosphide를 사용하면 식품중에 잔류될 가능성이 있어 인화수소를 처리한 식품을 섭취한 사람에게 위해를 일으킬수 있으므로 이에 대한 철저한 연구가 이루어져야 하겠다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 훈증제로써 생산되어 농산물에 사용되고 있는 Epifume을 건조제품에 훈증하였을 때 훈증물품 중에 잔류되는 인화수소의 잔류량을 분석하고 이와 더불어 Epifume의 처리가 처리물품의 품질변화에 미치는 영향을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용된 고추가루는 수원 경동시장에서 건조마쇄된 상태로 구입하여 사용하였고, 건태는 노량진 수산시장(서울)에서 구입하였고, 건삼은 영일화학공업(주)에서 분양받아 사용하였다.

2. 방 법

1) 무기인의 정량

시료액 1ml을 10ml의 정용플라스크에 취하고 5N 황산 1ml을 가하여 교반한다. 여기에 2.5%의 ammonium molybdate 1ml, Fiske & Sabbarow reagent 용액을 0.4ml을 가한후 표선까지 채운다. 이것을 15분간 방치한 후 820nm에서 흡광도를 측정하였다.

2) 인화수소의 정량

가로, 세로, 높이가 각각 1m인 밀폐된 상자를 제작하고 내부는 poly vinyl(두께 0.2mm)로써 기밀을 유지한 다음 시료를 넣고 상자의 하단에 일정량의 Epifume정을 가하고 밀봉후 일정시간 경과시키고 100ml 주사기를 사용하여 기화된 기체를 채취하여 기밀이 유지된 반응조(그림 1)에 주사하여 인화수소의 양을 측정하였다. 이때 인화수소의 정량은 Bruce 등3)의 방법에 따라서 측정하였다.

3) 인화수소 회수율의 측정

Epifume정체를 100ml의 유리마개가 달린 플라스크에 넣고 -70℃의 동결고에서 동결시키고 2시간 간격으로 꺼집어 내어 세계 흔들어주면서 Epifume 정체를 미분화시켰다. 이 중 일정량을 신속히 취하여 500g의 시료가 들어있는 반응조에 넣고 기화시켜 발생되는 인화수소의 양을 정량시험법에 따라서 측정하여 회수율을 구하였다.

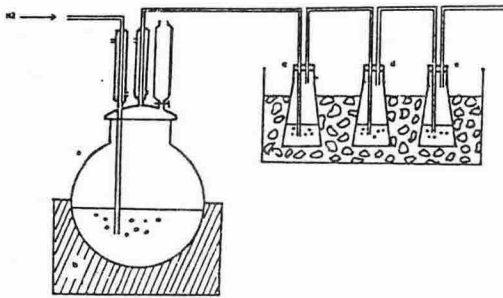


그림1. 인화수소 정량을 위한 분해흡수장치 모형도

- a: 반응조 b: 맨틀히터
- c: 제 1 흡수병 d: 제 2 흡수병
- e: 제 3 흡수병 f: 냉각조
- g: 열 음

4) 수분, 조단백질 및 휘발성염기질소의 정량

수분은 상압건조법으로 측정하였고 조단백질은 micro kjeldahl법으로 측정하였으며 휘발성염기질소는 미량확산법으로 정량하였다.4)

5) 색택의 측정

세절한 시료를 색차계(Color difference meter, Yasuda Seiki Co., No UC 600-IV)에 넣어 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였다. 이때 표준색은

L=89.2, a=0.921, b=0.78의 표준판을 사용하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 인화수소기체의 회수율의 측정

시료로 사용된 고추가루, 건태 및 건삼에 인화수소를 인위적으로 일정량 가한 후 회수율을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다. 회수율을 구하기 위하여 시료에 대하여 0.05ppm의 수준으로 Epifume을 가하였을 때 인화수소의 평균회수율은 90-95%이었고 이때의 검출한계는 0.01ppm이었다.

표1. Recovery yield of hydrogen phosphide

Samples	Level added(ppm)	Mean of recovery(%)
Red perpper	0.05	90*
Dried pollack	0.05	93
Dried ginseng	0.05	95

* : values are expressed as means for triplicate determination detecting level : 0.01ppm

2. Epifume을 상자내에서 혼증시킬 때 인화수소기체의 생성농도

Epifume정체에 함유되어 있는 인화알루미늄은 대기중의 수분함량과 온도에 따라서 매우 민감하게 영향을 받아 그 기화속도가 현저하게 달라진다고 한다. 川本 登(1976)4)은 인화알루미늄체에 의한 검역혼증시간 단축에 관한 시험에서 상대습도가 낮고, 온도가 낮을 수록 혼증시간이 길어지며 상대습도가 높고 온도가 높은 경우는 혼증시간이 짧아져 최고농도에 도달하는 시간이 24-48시간 정도라고 하였다. 최고농도에 도달하는 시간은 시료의 종류에 따라서 약간씩 차이가 생기는데 이는 시료가 지니고 있는 수분함량과 관계가 있을 것으로 사료된다.

표 2에는 0.5g의 Epifume을 기화시킨 결과인데 상자내의 온도가 약 27℃이고 상대 습도가 91% 정도일때 24시간 만에 기화가 거의 되었고 이 때의 농도는 310ppm 이었다.

이는 발생하는 인화수소의 양을 이론적인 생성농도(330ppm)의 약 94%로써 상당히 양호한 결과를

표2. Concentration of hydrogen phosphide as a function of fumigating time when fumigated in 1m³ wooden box

Number of Tablets	Times(hr)	Relative Humidity (%)	Temperature(°C)		Concentration of hydrogen phosphide (ppm)
			inside	outside	
0.5	0	92	25.7	27.2	0
	2	92	25.8	27.3	12
	24	91	25.1	27.0	310
	48	91	24.3	26.8	280
	72	89	25.6	27.5	240
1	0	91	24.2	26.0	0
	2	91	24.3	26.0	25
	24	91	24.6	26.5	640
	48	91	24.8	26.4	600
	72	91	24.5	26.0	530
2	0	91	24.6	26.0	0
	2	91	24.7	26.2	45
	24	88	23.8	25.5	1210
	48	88	25.6	27.1	1050
	72	91	25.7	27.3	970

보여주고 있으며 48시간째에 인화수소의 농도를 측정 한 결과 약간의 감소를 보였다.

한편, Epifume을 1정, 2정 처리한 결과를 보면 역시 24시간이 경과한 뒤 최고농도에 도달하였고 그후 농도가 약간씩 감소하는 것을 볼수가 있었다. 그리고 상자내에서 기화되는 양상은 0.5정을 처리한 결과와 비슷하였다.

3. Epifume처리 시료에 있어 인화수소기체의 잔류농도

여러가지 저장곡물에 기생하는 해충의 알, 번데기 유충 등을 사멸시키기 위하여 이용되는 훈증방법은 그 효과가 상당히 뛰어나고 간편하기 때문에 여러가지 저장곡물에 사용되고 있으나 훈증처리한 저장 곡물은 결국 사람이 식용으로 직접 섭취하거나 사료등으로 이용될 경우 간접적으로 섭취되기 때문에 훈증제를 처리한 곡물에 유독성의 물질이 잔류하게 되는 경우는 직접적으로 사람에게 해를 주는 외에 간접적으로도 사람의 건강에 위해가 될 수가 있다. 따라서 각국에서는 훈증 처리를 하였을 때 곡물중에 훈증제가 인간의 건강에 위해가 되는 수준이상으로 잔류되지 않도록 법으로 규제를 하고 있다. 5)-9)

표3. Residue concentration of hydrogen phosphide in dried products as a function of aerating time when Epifume was fumigated (ppm)

Samples	aerating time(hr)	Number of tablets		
		1	2	3
Red pepper	2	0.02	0.04	0.04
	24	*	-	-
	48	-	-	-
Dried pollack	2	0.02	0.03	0.04
	24	*	-	-
	48	-	-	-
Dried ginseng	2	0.01	0.02	0.06
	24	*	-	-
	48	-	-	-

*: below detecting level of 0.01ppm

표 3에는 고추가루, 건태 및 건삼에 「Epifume」정제를 1정, 2정, 3정을 가하여 72시간 동안 훈증한 후 통풍시켰을 때 고추가루내에 잔존하는 인화수소의 농도를 측정 한 결과를 나타내었다. 고추가루에 「Epifume」 후 자연통풍시킨 결과 2시간의 통풍에 의하여 대부분의 인화수소는 제거되어 1정 처리시는 0.02ppm, 2정 처리시는 0.04ppm, 3

정 처리시는 0.04ppm을 나타내었고 24시간의 통풍에 의하여 잔류되는 인화수소는 없었다. 이러한 결과로 부터 훈증후 2시간 통풍시켰을 때 0.01ppm에서 0.06ppm의 수준으로 처리정수가 많을 때 다소 잔류되는 인화수소기체의 양은 많았으나 통풍 24시간에 의하여 모든 시료에 있어 0.01ppm이상에서는 검출이 되지 않았다.

4. Epifume 처리가 저장곡물의 품질에 미치는 영향

1) Epifume 처리가 제품의 수분함량에 미치는 영향
「Epifume」과 같은 훈증제의 처리목적은 곡물에 기생하는 해충을 박멸하는데 있고 해충을 박멸함으로써 건조곡물의 저장중 상품적인 가치의 저하를 방지하여 상품성을 유지하는데 있으므로 「Epifume」을 처리함으로써 상품성이 저하되면 이는 훈증처리의 목적을 달성할 수 없게 된다. 따라서 훈증처리에 의하여 건조곡물의 품질이 어떻게 변하는가를 조사하는 것은 매우 의의가 있다고 하겠다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 고추가루, 건태, 및 건삼에 「Epifume」을 처리하였을 때 일어나는 여러가지의 품질변화를 살펴보았는데 먼저 훈증처리한 고추가루, 건태 및 건삼에 있어 수분의 변화를 표 4에 나타내었다. 고추가루에 「Epifume」을 1정, 2정, 3정을 처리하여 수분의 변화를 분석한 결과 처리하기전과 처리후에 있어 변화가 거의 없음을 알수가 있었다. 즉, 처리전에 수분함량이 각각 16.7-16.8% 이던것이 처리후 16.5-16.8%로써 차이가 거의 없음을 볼수가 있었다. 건태에 「Epifume」을 1정, 2정, 3정 처리하였을 때 수분의 변화를 보면 처리전에 13.3-13.5%이던 것이 처리후에는 13.2-13.6%로써 고추가루와 마찬가지로 거의 변화가 없었다. 또한 건삼을 「Epifume」처리하였을 때의 수분함량의 변화를 살펴본 결과 처리전에 12.4-12.8%이던 것이 처리후에는 12.5-12.6%로써 거의 변화가 없었다.

표4. Change of moisture in dried products when Epifume was fumigated(%)

Samples		Number of tablets		
		1	2	3
Dried pollack	Untreated	13.3	13.5	13.5
	Treated	13.2	13.6	13.5
Red pepper	Untreated	16.7	16.7	16.8
	Treated	16.5	16.8	16.7
Dried ginseng	Untreated	12.4	12.6	12.8
	Treated	12.5	12.5	12.6

2) Epifume처리가 제품의 색택에 미치는 영향

표 5에는 고추가루와 건삼에 「Epifume」을 처리하였을 때 일어나는 색택의 변화를 색차계를 사용하여 측정 한 것으로 고추가루에 있어서 명도(Lightness, L)의 경우 처리전에는 31.2-33.5이던 것이 처리후 30.6-33.6으로써 거의 변화가 없는 것을 알수가 있었다. 또한 적색도(redness, a)에 있어서도 처리전 12.2-17.6이던 것이 처리후에는 14.1-18.0으로 변화가 없었다. 황색도의 경우를 보면 처리전에 16.4-18.7 이던것이 처리후 16.6-18.1로 거의 변화가 없었다. 이로 미루어 고추가루에 Epifume처리를 하였을 때는 고추가루의 색택에는 전혀 손상이 없음을 볼수가 있었다. 한편 건삼의 경우 Epifume을 처리함에 따른 색택의 변화를 관찰한 결과 명도의 경

표5. Changes of color in dried products when Epifume was fumigated

Samples		Number of tablets			
		1	2	3	
Red pepper	Untreated	L	31.2	33.5	32.5
		a	17.6	12.2	15.6
		b	16.4	18.7	17.7
	Treated	L	30.6	33.6	32.6
		a	18.0	14.1	15.4
		b	16.6	18.1	17.3
Dried ginseng	Untreated	L	79.0	78.4	82.6
		a	3.6	6.5	4.5
		b	17.2	18.6	16.4
	Untreated	L	79.1	78.6	82.1
		a	3.6	6.4	4.3
		b	17.4	18.5	16.1

우 처리전에 78.4-82.6이던 것이 처리후 78.6-82.1로써 변화를 볼수가 없었고 적색도의 경우 3.6-6.5이던 것이 3.6-6.4로 변화가 없음을 알수가 있었다. 이러한 경향은 황색도에 있어서도 비슷하여 처리전에 16.4-18.6이던 것이 처리후에 16.1-18.5로 역시 변화가 없었다.

3) Epifume처리에 따른 건태의 단백질과 휘발성 염기질소함량의 변화

표6에는 건태에 「Epifume」을 1정, 2정, 3정 처리하여 훈증시킬 때 일어나는 단백질 함량의 변화를 측정하여 나타낸 것으로 처리전에 65.7-67.2%이던 것이 처리후에도 65.8%-67.3%로 거의 변화가 없음을

불수가 있었다. 한편 휘발성염기질소 함량의 변화를 측정하여 표 7에 나타내었는데 처리전에 136.6-137.7mg%이던 것이 처리후에는 136.8-138.1mg%로써 거의 변화가 없음을 볼 수가 있었다. 이러한 결과는 「Epifume」를 처리하는 기간이 3일 정도로 비교적 짧기 때문으로 사료되며 「Epifume」처리에 의한 품질의 악변은 일어나지 않음을 알 수가 있었다.

표6. Change of protein content in dried pollack when Eifume was fumigated(%)

	Number of tablets		
	1	2	3
Untreated	66.4	65.7	67.2
Treated	66.4	65.8	67.3

표7. Change of nonvolatile nitrogen content in dried pollack when Epifume was fumigated

	Number of Tablets		
	1	2	3
Untreated	137.5	137.7	136.6
Treated	137.8	138.1	136.8

IV. 요약

국내에서 훈증제로써 영일화학공업(주)에 의하여 생산되어 농산물에 사용되고 있는 「Epifume」을 건조물품에 훈증하였을 때 훈증대상품에 잔류되는 인화수소의 잔류량을 분석하고 「Epifume」의 처리가 처리물품의 품질변화에 미치는 영향을 검토하였다.

1) 인화수소의 회수율은 0.05ppm의 수준으로 처리한 결과 약 90-95%이었다.

2) 인화수소는 상대습도 88-91%, 온도 25-27°C 인 상자내에서 24시간 만에 기화가 최대에 도달하였고 0.5g을 가한 경우 310ppm, 1정을 가한 경우 640ppm, 2정을 가한 경우 1210ppm의 농도에 도달하였다.

3) 고추가루, 건태, 건삼에 「Epifume」를 처리하였을 때 24시간 통풍에 의하여 0.01ppm이상수준에서는 잔류되지 않았다.

4) 「Epifume」처리에 따른 고추가루, 건태, 건삼의 품질변화를 검토한 결과 수분함량, 설탕 등에는 변화가 거의 없었고 건태의 경우 단백질 함량과 휘발성염기질소 함량의 변화가 거의 없었다. 따라서 「Epifume」처리는 건조제품의 수분함량과 설탕 및 단

백질함량, 휘발성염기질소 등의 품질에는 영향을 미치지 않았다.

참고 문헌

1. 原田豊秋: 新くん 燻蒸劑 1962 「ホストキミン」(燻化水素)に関する研究. 東京食糧研究所研究報告, 16, 72-90
2. 영일화학공업(주) 기술자료 1989 곡물 및 저장물품의 훈증살충제 에피폼증제.
3. R.B. Bruce, A.J. Robbins and T.O. Tuft 1962: Phosphine Residues from Phostoxin Treated Grain. Agricultural and Food Chemistry. 10(1) 18-21.
4. 日本厚生省編 1960 食品衛生検査指針 IV. 揮發性鹽基窒素 pp.13-16.
5. 山本 登 1976 燻化 フルミニウム劑による燻殺くん 蒸時間短縮に関する試験. 植物防疫所 調査研究報告, 第 13號, 77-83.
6. Codex Alimentarius, 1976 Joint FAO/WHO Food Standards Programme Recommended international maximum limits for pesticide residues, Fourth series.
7. Summary of Registered Agricultural Pesticide Chemical Uses, 1972 Vol. III. 3th edition. Pesticide Regulation Division Research Service, United States Department of Agriculture.
8. Code of Federal Regulations, 1983 Food Drugs. Parts 500 to 599 Revised as of April 1
9. 環境廳告示 による残留基準(昭和62年 10月21日告示まで)1987, 残留農薬分析法, 増補, 後勝眞康, 加勝誠製著, ソフトサイソス社 發行.
10. Letter From Dr. J.R. Rangaswamy, 1990 Scientist EI Infestation Control and Protection Area, Central Food Technological Research Institute, Mysore 570, 013, India.
11. (財)日本穀物検定協會 中央研究所 試験成績書 1985 新くん 蒸劑 「エヒヒウム」のくん 蒸試験について. 研究報告書 No.87C38009, 1-9.