

목제 주방용품 및 위생용품에 잔류하는 유해물질에 관한 연구

이광호, 유승석, 윤혜정, 김길생
식품의약품안전청 용기포장과

Study on the Hazard Compounds from Wooden Kitchenwares and Sanitary Products

Kwang Ho Lee, Seung Seok Yoo, Hae Jung Yoon and Kil Saeng Kim
Packaging Division, Korea Food & Drug Administration

Abstract

The analysis of hazard compounds, including naphthalene, biphenyls (BP) and diethyl phthalate (DEP), was conducted from the wooden kitchenwares and sanitary products. Fifty samples of that wooden products in the local market were purchased for the study. All the samples were extracted by benzene and n-heptane, followed by the analysis through GC-MSD. As a result, neither naphthalene nor diethyl phthalate were found, however, trace amount of biphenyls were detected on all the samples ranged from 0.1 to 3.1 ppm. Biphenyls also contained both in the imported and the domestic of White Birch wood, as 0.25 ppm and 0.34 ppm, respectively. The concentration of biphenyls reduced with the process of the original woods, and especially the detection range was relatively low compared with the permission one of apples (110 ppm). The results suggested that biphenyls were contaminated into the products not by the addition during the process of manufacture, but as the component itself in raw wood materials. Also, the content of the residual biphenyls were not suspected to give the harmful effects.

Key words: biphenyls, hazard compounds, wooden products. GC-MSD,

서론

소비자들은 지속적으로 식품 혹은 식품용 용기등에 잔류하는 농약, 방충제, 살충제등의 유해물질에 노출되어져 왔다는 보고⁽¹⁻³⁾와 함께 식품과 관련한 유해성 여부의 논란은 그동안 소비자들의 주 관심사가 되어 왔다. 우리나라도 급격한 경제성장과 더불어, 특히 많은 양이 소비되는 식품의 경우 섭취에 의한 유해물질의 노출⁽⁴⁾뿐만 아니라 그 식품과 관련한 포장재 혹은 기구등에 관한 관심이 날로 증가하고 있는 추세이며, 소비자들은 다양한 유해물질의 노출에 따른 가능한 부작용에 대하여 주의를 기울이고 있다.

그러나 이러한 유해물질들은 대부분 구조적인 안정성으로 인해 환경오염을 유발하는 논란의 대상이 되기도 하지만, TV등의 대중매체를 통해 과장된 정보를 얻게됨으로서 잘못 인식되기도 한다. 최근 언론매체를 통하여 과일등의 식품을 섭취하는데 사용되거나 위생용품으로 사용하는 목제용 이쑤시개 등에서, 방향족 탄화수소이며 곰팡이 방지제^(5,6)로 사용하는 biphenyl (또는 diphenyl)이 검출되었다고 보도되었다. 이러한 biphenyl은 그동안 주로 polychlorinated biphenyls (PCBs)의 생성반응을 위한 시작물질 또는 오렌지류 과일의 살균제 (fungicides)로 사용되어져 왔다⁽⁷⁾. 대기 중에 존재하는 biphenyl은 토양에 흡수되어 미생물에 의해 분해되기도 하고⁽⁸⁾, 극히 미량이나 biphenyl 자체로 동식물에 축적되기도 한다⁽⁹⁾. Biphenyl의 독성은 쥐, 토끼, 고양이를 사용한 독성실

Corresponding author : Kwang Ho Lee Packaging Division,
Korea Food & Drug Administration, 5 Nokbun-dong,
Eunpyung-ku, Seoul 122-020, Korea

험의 결과 각각 LD₅₀이 3280, 2400, 2600 mg/kg으로 보고되었다^(10, 11).

본 연구에서는 시판 중인 목재 주방기구 및 위생용품에 잔류하는 biphenyl을 포함한 naphthalene, diethyl phthalate (DEP) 등의 유해물질을 GC-MSD를 통하여 분석함과 동시에, 이러한 유해물질의 오염원인 혹은 오염경로에 대하여 조사하여 그 안전성을 검토하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에서는 시중에 유통 중인 목재 주방용품 또는 위생용품인 이쑤시개 (11종), 나무젓가락 (5종), 아이스크림스틱 (18종), 산적꽃이 (6종), 도마 (5종) 와 나무주걱 (5종) 등 총 50 검체를 구입하여 재료로 사용하였다. 또한 자작나무 원목, 소나무, 아카시아, 싸리나무의 가지들은 산림청 임업시험장과 식품의약품안전청 인근 산에서 채취하였으며, 가공 전후의 수입원목은 아이스크림 스틱 제조회사인 대영산업 (경기도, 포천) 으로부터 공급 받았다.

추출에 사용한 용매는 시약 특급용인 n-heptane 과 benzene (Wako 사, 동경)을 사용하였으며, 표준품으로 naphthalene, biphenyl, diethyl phthalate를 Sigma사로부터 구입하여 사용하였다.

시료조제

각각의 목재용품 및 원목등의 재료를 2g 취하여 세 절한 후, 10 mL의 n-heptane과 benzene용액에 담그어 주기적으로 저어주면서 하룻동안 상온에서 방치하여 각 침출용액을 얻었다. Biphenyl의 휘발성을 고려하여⁽⁶⁾ 침출용매의 농축은 행하지 않았다. 각 침출용액들은 여과 후 GC-MSD 분석을 위한 시험용액으로 하였다.

GC-MSD분석

용출에 의해 얻어진 각 시험용액으로부터 naphthalene, biphenyl, DEP의 정성 및 정량을 위하여 GC-MSD를 사용하였으며, Fisons 8060 GC에 연결시킨 MD-800 MSD (Fisons Instrument, Inc., Manchester, UK)였다. 이때의 분석조건은 Table 1과 같다.

유해물질의 동정 및 정량

목재 주방용품, 위생용품 및 원목등에서 추출한 성분 중 naphthalene, biphenyl, DEP의 동정은 GC-MSD 결과로 얻어진 스펙트럼을 기준으로 하였다. 각 스펙트럼은 컴퓨터의 data base의 일종인 Wiley library와 기존의 발표문헌^(6,11) 등을 통하여 구조확인을 하였다. 정량은 GC-MSD에서 얻은 크로마토그램상의 각 표

Table 1. Analytical conditions fo hazard materials by GC/MSD.

Model	Fisons GC 8060 & MD 800
Column	HP-5MS (25 m, i.d=0.25 mm)
Carrier gas	Helium
Flow rate	1.0 mL/min
Injector Temp. & Mode	240°C with Splitless
Interface Temp.	280°C
Oven Temp.	100°C(3 min)→40°C/min →240°C(0 min) →5°C/min →280°C
Ionization Mode	EI(70eV)

준물질과 각 성분 피크의 면적비에 의하여 계산하였다.

결과 및 고찰

목재 주방용품 및 위생용품에서 유해물질 분석

시중에 유통 중인 50종의 목재 주방용품 및 위생용품을 한국소비자보호원의 방법에 따라 전처리 한 후, benzene과 식품공전의 기구 및 용기 포장에서 유지와 지방성 식품의 침출용액으로 사용하는 n-heptane에서 하루동안 방치하여 분석하였다. 우선 기기에 내장된 질량분석 spectrum과 목적 화합물인 naphthalene, biphenyl, diethyl phthalate 표준품의 chromatogram을 비교하여 확인하였다^(6,11). 또한 검체도 같은 방법을 통해 Fig. 1과 같은 biphenyl이 검출된 GC chromatogram 과 biphenyl에 대한 전형적인 mass spectrum을 얻을 수 있었다.

Table 2. The characteristics of hazard compounds from wooden products.

Chemicals	Formula	Mw ¹⁾	RT ²⁾ (min)	Uses
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	21.25	Insecticides, Vermicides
biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154	10.29	Pesticides, Fungicides
Diethyl phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	15.32	Insecticides, Vermicides

¹⁾Mw : molecular weight

²⁾RT : retention time

분석하고자 했던 유해물질의 구조식, 분자량, chromatogram 상의 용출시간 및 주 용도는 Table 2에 나타내었다. 용출 순서는 biphenyl이 가장 먼저 분리되었고, diethyl phthalate, naphthalene의 순이었다. 분석 결과, naphthalene과 diethyl phthalate의 경우 모

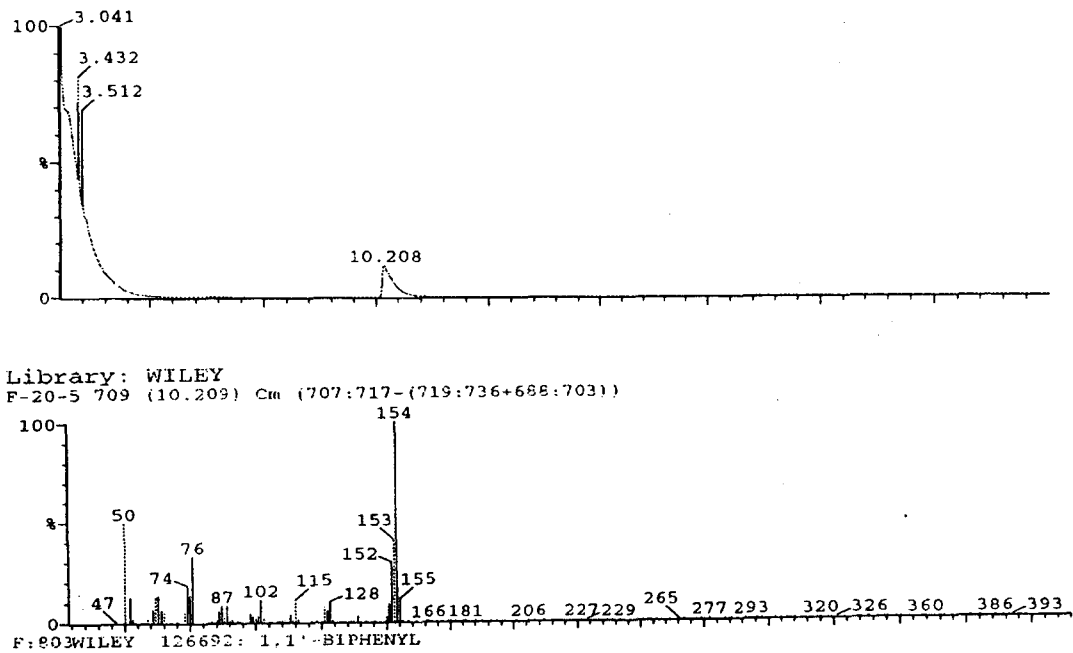


Fig. 1 The chromatogram and the mass spectrum of biphenyls from wooden products.

든 조건에서 검출되지 않았으나, biphenyl은 전 품목에서 0.1-3.1 ppm의 범위로 정량되었다 (Table 3). 용출용매를 n-heptane을 사용한 경우에 비해 benzene을 사용하였을 경우 용출 효율이 향상된 것으로 확인되었다⁽²⁾. 나무로 제작된 젓가락이나 도마, 주걱에 비해 이쑤시게와 산적꽃이는 약 5배 많은 biphenyl을 함유한 것으로 나타났다. 그러나 검출된 biphenyl의 함유량은 미국의 과일류 잔류농약 허용치인 110 ppm과

비교해 볼 때 매우 작은 수치인 것으로 나타났다⁽⁷⁾.

원목에서 biphenyl 분석

이쑤시게등 목제품의 경우 대부분이 중국, 동남아 등에서 수입되며, 국내 제조업체들도 대부분 수입원목을 증기로 100°C에서 12시간 쪼갠 것을 가공한 후 건조하여 사용한다. Biphenyl의 오염경로가 외부적인 첨가에 의한 것인지, 원목 자체에 함유되어 기인하는지를 확인하기 위하여, 수입산 자작나무 원목의 가공 전후의 biphenyl 함량을 분석하였다. Biphenyl의 함유량은 원목의 가공공정을 거치면서 그 양이 감소하였다 (Table 4). 또한 나무의 표피부분에서는 biphenyl이 검출되지 않았으나 Table 4와 같이 심재에서는 미량의 biphenyl이 검출되었다. 식품의약품안전청의 인근 산에서 채취한 소나무, 아카시아, 싸리나무의 어린 나뭇가지에서는 biphenyl이 검출되지 않았으나 산림청 임업연구원에서 수집한 자작나무의 심재에서는 0.34 ppm의 biphenyl이 검출되었다. 따라서 biphenyl은 목제품의 제조 및 생산과정 중 사용되었다기 보다는 제재자체에서 용출되었다고 추정된다. 미국 환경청 (US Environmental Protection Agency)은 1994년 OPPT Chemical Fact Sheets에서 biphenyl은 대부분 공기 중으로 방출되어 분해되거나 건조한 침전물 (dry deposits)로 토양에 쌓이거나 동식물에 축적된다고 보고하였다⁽⁹⁾.

Biphenyl의 안전성 검토

인체에 대한 위해성은 biphenyl의 노출도와 노출

Table 3. The quantity of naphthalene, biphenyl and diethyl phthalate from wooden kitchenwears and sanitary products.

Items	Benzene			n-Heptane		
	NP ^{a)} (ppm)	BP ^{b)} (ppm)	DEP ^{c)} (ppm)	NP (ppm)	BP (ppm)	DEP (ppm)
Icecream Stick	nd ^{d)}	0.1-0.8	nd	nd	nd-0.1	nd
Chopsticks	nd	0.1-0.5	nd	nd	nd	nd
Toothpick	nd	0.3-3.1	nd	nd	nd	nd
Skewer	nd	0.1-3.1	nd	nd	nd-0.4	nd
Chopping Board	nd	0.2-0.6	nd	nd	nd	nd
Wooden Scoop	nd	0.1-0.4	nd	nd	nd	nd

^{a)}NP: naphthalene

^{b)}BP: biphenyl

^{c)}DEP: diethyl phthalate

^{d)}nd; not detected

Table 4. The concentration of biphenyls from raw wood.

Raw Wood	Biphenyl(ppm)	Reference
White Birch Tree	0.25	Before Process
(Imported Raw Wood)	0.04	After Process ¹⁾
White Birch Tree	0.34	Core
(Forestry Research Institute)	nd ²⁾	Branch
Pine Tree	nd	Branch
Acacia Tree	nd	Branch
Bush Clover Tree	nd	Branch

¹⁾treated by steam with 100°C for 12 hr and dried.

²⁾nd ; not detected.

기간에 의존하는 것으로 보고되어 있다. Biphenyl에 단기간 노출 시에는 어지러움, 구토, 가려움증등 가벼운 증상이 나타나지만, 장기간 노출 시에는 간이 손상될 뿐만 아니라 신경계의 손상을 초래한다⁽¹⁰⁾. 그러나 Table 3 및 Table 4에 나타난 목제품 및 그 원자재로부터 용출된 biphenyl의 양은 매우 미량으로서 (0.1-3.1 ppm), biphenyl의 과일류 잔류허용치 (110 ppm) 및 동물실험 결과로부터 얻어진 LD₅₀ 수치와 비교할 때 인체에 대한 위해성은 극히 미미하다고 할 수 있다.

요 약

시중 유통되고 있는 50종의 목재 주방기구와 위생 용품을 각각 benzene과 n-heptane에 용출시켜 GC-MSD를 이용하여 분석한 결과, naphthalene과 diethyl phthalate는 모든 조건에서 검출되지 않았으나, biphenyl의 경우 전 제품에서 미량이 검출되었다. Biphenyl은 자작나무 수입 원목과 국산 원목에서도 각각 0.25 ppm, 0.34 ppm 함유되어 있는 것으로 확인되었다. 또한 biphenyl의 검출량은 목재를 가공하는 과정 중에 감소하며, 그 검출량은 과일의 잔류 허용치 (110 ppm)에 비해 극히 미량인 것으로 판단된다. 따라서 biphenyl의 유입경로는 제품의 제조 및 생산 과정에서 첨가되었다기 보다는 제제 자체에 잔존한다고 추정되며, 이러한 biphenyl의 잔존량은 인체에 영향을 미칠 수 있는 농도는 아닌 것으로 판단된다.

문 헌

1. Weigert, P., Gilbert, J., Patey, A. L., Key, P. E., Wood, R. and Pikielna, N. B.: Analytical quality assurance for the WHO GEMS/Food EURO programme-results of 1993/94 laboratory proficiency testing. *Food Addit. Contam.*, 14, 399-

410 (1997)
 2. Newsome, W. H., Davies, D. J. and Sun, W. F.: Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) in fatty foods of the Canadian diet. *Food Addit. Contam.*, 15, 19-29 (1998)
 3. Atuma, S. S., Hansson, L., Johnsson, H., Slorach, S., Wit, C. A. and Lindstrom, G.: Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and dioxins in human milk from Swedish mothers. *Food Addit. Contam.*, 15, 142-150 (1998)
 4. Burchat, C. S., Ripley, B. D., Leishman, P. D., Ritcey, G. M., Kakuda, Y. and Stephenson, G. R.: The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. *Food Addit. Contam.*, 15, 61-71 (1998)
 5. Anklam E. and Muller, A.: A simple method of sample preparation for analysis of biphenyl residues in citrus fruit peels by gas chromatography. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 198, 329-330 (1994)
 6. Czerski B. and Koszrewski, P.: Alkyl derivatives of benzene, indene, naphthalene, diphenyl and fluorene as a potential source of occupational and environmental exposure. *Med. Progr.*, 46, 359-368 (1995)
 7. Code of Federal Regulations (CFR 40): Protection of environment. Biphenyl; tolerances for residues (180.141). US Government Printing Office, Washington, DC, p. 359-360 (1995).
 8. Layton, A. C., Lajoie, C. A., Easter, J. P., Jernigan, R., Beck, M. J. and Sayler, G. S.: Molecular diagnostics for polychlorinated biphenyl degradation in contaminated soils. *Ann. NY Acad. Sci.*, 721, 407-422 (1994)
 9. EPA: OPPT Chemical Fact Sheets. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, EPA 749-F-95-003 (1994)
 10. Baker, J. T.: Material safety data sheets (MSDS). Biphenyl. Mallinckrodt Baker, Inc., Phillipsburg, NJ, USA (1996)
 11. Homung, M. W., Zabel, E. W. and Peterson, R. E.: Toxic equivalency factors of polybrominated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl and polyhalogenated diphenyl ether congeners based on rainbow trout early lifestage mortality. *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 140, 227-234 (1996)