

밀과 밀가루 중 알루미늄포스파이드 잔류량 모니터링

최용훈* · 윤상현 · 홍혜미¹ · 강윤숙 · 채갑용² · 이종옥

경인지방식품의약품안전청 시험분석실, ¹인하대학교 식품영양학과, ²부산지방식품의약품안전청 시험분석실

Monitoring of Aluminium Phosphide Residues in Wheat and Wheat Flour

Yong-Hoon Choi*, Sang-Hyeon Yoon, Hye-Mi Hong¹, Yun-Sook Kang, Kab-Ryong Chae², and Jong-Ok Lee

Test and Analytical Laboratory, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

¹Department of Food and Nutrition, Inha University

²Test and Analytical Laboratory, Busan Regional Korea Food and Drug Administration

GC-NPD analysis was performed on residues of aluminium phosphide in raw wheat and wheat products by trapping gaseous phosphine in the headspace of vessel. In Australian wheat, over 95% of samples were detected below 1 ppb, considered as safe level, whereas in American wheat, about 70% of 58 samples were detected within 1-10 ppb with 4 showing over 10 ppb. About 14-22% phosphine residues of raw wheat were retained after milling process. Wheat samples of same origin showed significant varying levels of phosphine.

Key words: aluminium phosphide, phosphine, hydrogen phosphide, fumigation

서 론

알루미늄포스파이드는 1930년대부터 저장곡류등의 농산물을 포함한 광범위한 분야에서 훈증제로 널리 사용되어 왔다. 저장 곡류등의 훈증을 위해 주로 고체형태의 알루미늄포스파이드제제가 투여되며, 밀폐된 공간에서 알루미늄포스파이드(AIP)는 대기중의 수분과 서서히 반응하여 유효한 살충성분인 포스파인(PH₃) 가스가 된다(1).

곡류 등의 저장품은 발생된 포스파인가스를 물리적, 화학적으로 흡수하며, 흡착 정도는 대기의 온도와 습도, 기질의 입자 크기, 그리고 훈증시간에 따라 다르다(2).

그 동안 메틸브로마이드(CH₃Br)등 할로젠화합물류의 훈증제가 널리 사용되었으나, 근래에는 효과가 좋고 사용이 용이한 점 때문에 포스파인가스로 거의 대체되었다. 포스파인은 끓는점이 -88°C로 끓는점이 4°C인 메틸브로마이드에 비해 매우 휘발성이 강하고 확산속도가 빠르며, 벌크형태나 포장된 제품도 쉽게 투과한다(3). 그러나 포스파인은 독성이 매우 강하고 발암성이 있는 것으로 알려져 있으며 포스파인에 노출된 부위의 세포는 유전자 특정부위에 변형을 일으킨다는 보고가 있다(4-

8). 따라서 각국의 정부 및 세계기구에서는 그 잔류허용기준과 사용방법을 정하여 관리하고 있으며 우리나라도 알루미늄포스파이드의 잔류허용기준을 정하여 곡류는 100 ppb 이하, 건조채소는 10 ppb 이하로 엄격히 관리하고 있다.

우리나라의 다소비 식품 중 하나인 밀은 옥수수, 대두와 함께 수입의존도가 매우 높으며, 연간 약 2백만톤의 식용 밀을 미국(50%), 호주(40%), 캐나다(10%)로부터 수입하여, 제면용(60%), 제빵용(35%), 제과용(5%) 밀가루를 생산하는 데 사용한다. 이들 작물은 생산국에서의 저장 및 수송, 선박 수송, 통관 전후의 운반과 수송 등 유통과정이 매우 길고 복잡하다.

따라서 어느 단계에서든 살충·살사의 목적으로 훈증을 할 확률이 매우 높다. 포스파인은 휘발성이 매우 강하므로 개방(airing)등 훈증 후 처리를 적절히 할 경우 포스파인의 잔류량은 매우 낮아질 것이다. 하지만 대부분의 경우 곡물 저장의 특성상 밀폐된 공간에서 많은 양이 함께 보관되므로, 상당량의 포스파인이 오랜 기간 동안 잔류할 수 있다(2).

특히 밀의 제분공정이 옥수수를 이용한 전분 제조공정이나, 대두를 사용한 식용유의 제조과정에 비하여 비교적 짧고 단순하므로 원료 밀에 잔류하는 포스파인의 상당량이 제품인 밀가루에까지 이행될 것으로 우려된다. 따라서 본 연구에서는 우리나라에서 사용하는 수입원맥의 알루미늄포스파이드 잔류 실태를 파악하고자 수입원맥에 대한 모니터링을 실시하였으며 원맥과 함께 밀가루에 대하여도 포스파인의 잔류량을 모니터링 하였다. 또한 밀가루로의 포스파인 이행정도를 확인하고자 포스파인 잔류량을 알고 있는 시료를 "Test Mill"로 제분하는 모의실험을 진행하였다.

*Corresponding author: Yong-Hoon Choi, Test and Analytical Laboratory, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration, Juan-1dong, Nam-gu, Incheon 402-835, Korea
Tel: 82-32-442-4620
Fax: 82-32-442-4622
E-mail: cyhsfda@kfda.go.kr

Table 1. Distribution of monitored samples according to wheat type and supplier

Supplier	Wheat type	No. of samples
USA	Soft White (SW)	30
	Dark Northern Spring (DNS)	13
	Hard Red Winter (HRW)	15
Australia	Australian Hard	10
	Australian Soft	2
	Australian Standard White	15
Canada	Canadian Western	3
	Red Spring	

재료 및 방법

시료 및 재료

서울, 인천 및 충남에 소재하는 6개 제분회사에서 제분을 위해 보관중인 밀(원맥) 중에서 88건의 시료를 수집하였다. 동일 모선으로 운송된 동일 품종의 원맥을 여러 회사에서 나눠 가졌을 경우에도 가급적 많은 경우의 시료를 채취하기 위하여 각각의 회사에서 따로 시료를 수집하였다(Table 1). 밀가루는 시중 소매점에서 여러 종류의 제품을 골고루 구입하기 어려웠기 때문에 54건의 밀가루를 제분회사에서 직접 수집하였으며 알루미늄포스파이드는 상용제제인 에피훴(Ephifume, 0.6 g tablet, Youngil Chemical Inc., Ltd., Korea)을 사용하였다. 이 제제의 성분은 aluminium phosphide 56%, ammonium carbamate 40% 및 paraffin 4% 이다.

표준가스 조제

표준가스는 Kashi와 Bond(9)의 방법에 따라 조제하였다. 상용 제제(에피훴, 0.6 g 1정)를 초순수로 채워진 실린더에 넣어 포스파인가스를 발생시켰다. 발생된 가스는 실린더 안에 거꾸로 세워 둔 유리관에 포집되도록 하였으며 유리관 끝에는 고무마개를 달아 주사기를 이용하여 발생된 포스파인가스를 채취할 수 있게 하였다(Fig. 1). 포스파인가스의 순도를 높이기 위해 헬륨으로 30분 이상 탈기한 초순수를 사용하였다. 포스파인가스 일정량을 주사기로 취하여 고무마개로 막혀 있는 희석용 삼각플라스크에 주입하는 방법을 순차적으로 실시하여 10¹-10⁶배까지 희석하였다. 주사기와 삼각플라스크의 부피는 물의 무게를 이용하여 보정하였으며, 삼각플라스크의 내부는 질소로 채워두었다. 이와 같이 희석한 포스파인가스를 표준가스로 사용하여 검량선 작성에 이용하였다.

재현성 및 회수율 시험

재현성 실험을 위해 10 kg의 시료를 밀폐된 용기에서 72시간 훈증한 후 12시간과 36시간 동안 넓은 용기에서 개방하였다. 이 시료를 1일 간격으로 6회 분석하였다. 회수율 측정을 위해 막자사발에 알루미늄포스파이드제제와 부형제인 탈크를 1:100과 1:1000으로 넣은 후 분쇄하면서 골고루 혼합하여 희석하였다. 희석한 분말을 시료에 일정량 첨가하여 회수율을 시험하였다. 시료와 희석분말에 대하여는 각각 별도로 포스파인 함유량을 분석하였다.

시료 중 포스파인 포집

일정량(5-20 g)의 시료를 serum bottle에 넣고, 시료가 충분히

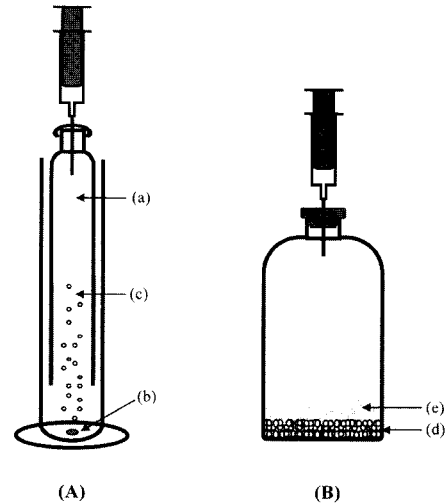


Fig. 1 Apparatus for standard phosphine gas preparation (A) and sample treatment (B).

Ephifume (b) was added into distilled water (c). Generated gaseous phosphine (a) was entrapped in head space and was taken by syringe for standard use. Wheat sample (d) was incubated at 60°C for 50 min in 10% sulfuric acid (e) and then headspace gas was analysed by GC.

잠기도록 일정량(20-100 mL)의 10% 황산을 넣은 후 즉시 마개를 단았다. 시료에 잔류하는 알루미늄포스파이드에 의해 발생된 포스파인가스가 용기의 헤드스페이스에 포집되도록 60°C 오븐에 50분간 넣어 둔 후 실온과 같아지도록 방냉하였다. 헤드스페이스의 부피는 용기의 부피, 사용한 시료와 황산용액의 부피를 별도로 측정하여 계산하였다.

기기분석(GC)

NPD가 장착된 Agilent 6890 GC를 사용하였다. 주입구는 split/splitless injector (split mode, split ratio 2:1)를 사용하였다. 컬럼은 개량된 PLOT(Porous Layer Open Tubular) column(CP-PoraBOND-Q, 10 m×0.53 mm, film thickness 10 μm, Varian, the Netherlands)을 사용하였다. 주입구, 검출기의 온도는 200, 250°C이었으며 오븐의 온도는 50°C로 일정하게 유지하였다. 이동상으로는 helium(15.0 mL/min)을 사용하였으며, 검출기에 사용한 수소와 공기의 유량은 각각 3.5, 60.0 mL/min이었다. 데이터처리를 위한 소프트웨어는 Agilent GC ChemStation(Rev.A. 06.03[509])를 사용하였다.

제분과정 모의실험

포스파인 잔류량을 알고 있는 3가지 밀 시료 10 kg을 제분한 후 밀가루에 잔류하는 포스파인을 분석하였다. 각각의 시료에서 생산된 산물은 식용(1B, 2B, 1M, 2M), 공업용(3B, 3M), 말분·피 3가지로 나누어 측정하였다(Fig. 2). 밀가루제조를 위해서 Test Mill (Bühler, Germany)을 사용하였다.

결과 및 고찰

정량성, 재현성 및 회수율

발생한 포스파인의 순도는 97-98%이었으며, GC-TCD 및 염화수은 혹은 브롬수를 이용한 화학적인 방법으로 확인하였다. 최소검출한계(Limit of detection, LOD)는 0.3 pg (S/N=3) 정도이다(Fig. 3). 이는 시료 10 g, 헤드스페이스 부피 300 mL, 주입

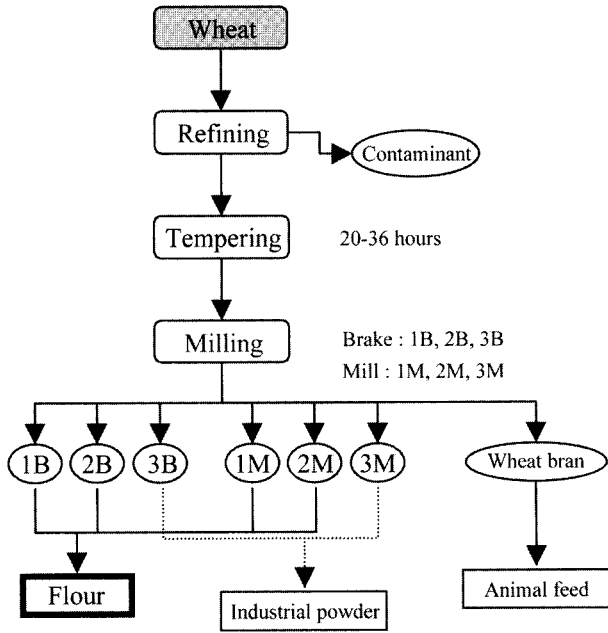


Fig. 2 Schematic diagram of wheat flour preparation procedure for the determination of phosphine residual rate through milling process.

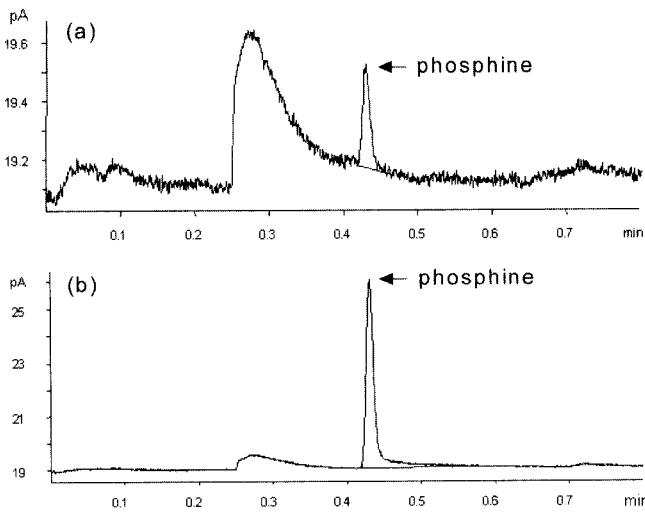


Fig. 3 Typical GC-NPD chromatogram of standard phosphine gas. Injection amount was 0.3 pg (a) and 16.9 pg (b).

량 100 μL일 때 검출한계 0.1 ppb 수준에 해당한다. 0.0004-5 ng 범위에서 검량선의 상관계수(R²)는 0.999 이상이었다. 동일 전처리 시료에 대한 반복 측정의 상대표준편차는 5%(n=6) 미만이었으며 회수율은 54-93%의 범위를 나타내었다. 회수율의 범위가 넓은 것은 실제 회수율이 불규칙하기 보다는 극소량의 알루미늄포스파이드를 시료에 첨가하는 과정이 재현성있게 이루어지지 않기 때문으로 보이며 1 ppm 수준인 적은 양의 알루미늄포스파이드를 첨가할 때 회수율의 편차가 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 회수율의 재현성이 비교적 양호한 7 ppm 이상인 경우만 계산할 경우, 회수율은 88±3%이었다(Table 2).

밀(원맥) 및 밀가루(제품) 중의 잔류량

시료당 포스파인 잔류량은 U3회 분석하여 평균값을 취하였다 (Table 3). 이때 상대표준편차는 시료의 97%가 3-35% 범위 안

Table 2. Recovery ratio test of phosphine measuring method

Amount of phosphine (ppm)		Recovery ratio (%)
Added	Recovered	
0.5 ¹⁾	0.4	77.8
1.0	0.6	53.9
1.1	0.6	56.9
7.1	6.2	87.3
7.1	6.0	84.5
8.2	6.9	84.1
13.8	12.6	91.3
13.8	12.9	93.4
14.0	12.0	85.7
27.3	24.5	89.7
29.9	26.6	88.9
35.0	30.6	87.4
Mean		88.0±3.1 ²⁾

¹⁾Added and recovered amounts were expressed as the amount of phosphine.

²⁾Mean value was calculated using the samples of which added amount was above 7.0 ppm.

Table 3. Distribution of detection concentration of phosphine

Detection range (ppb)	Detection frequency (%)			Wheat flour
	Wheat			
	USA	Australia	Canada	
0.0-0.3	4 (7%)	18 (67%)	1 (33%)	26 (48%)
0.3-0.5	3 (5%)	6 (22%)	1 (33%)	9 (17%)
0.5-1.0	6 (10%)	2 (7%)	1 (33%)	10 (19%)
1-2	20 (34%)	1 (4%)		8 (15%)
2-3	6 (10%)			1 (2%)
3-4	7 (12%)			
4-5	2 (3%)			
5-6	3 (5%)			
6-7	0 (0%)			
7-8	1 (2%)			
8-9	1 (2%)			
9-10	1 (2%)			
10-20	3 (5%)			
20-	1 (2%) ¹⁾			
Total	58	27	3	54

¹⁾80.9 ppb.

에 있었다. 편차가 비교적 크게 나타난 것은 불순물과 파쇄된 밀을 포함하는 불균질한 원맥을 시료로 사용했기 때문으로 사료된다. 호주산과 캐나다산 밀의 경우 30건 중 1건만이 1.75 ppb 검출되었으며, 나머지는 모두 1 ppb 이하로 검출되었다. 미국산의 경우 58건중 70% 정도가 1-10 ppb 범위에서 검출되었으며, 10 ppb가 넘는 시료도 4건 있었으나 모두 잔류허용 기준치인 100 ppb이하로서 안전성에는 문제가 없는 것으로 확인되었다. 최고 검출 수치를 나타난 미국산 밀 1건(80.9 ppb)은 우리나라에서 통관시 훈증소독을 실시한 것이 추후 확인되었다. 그러나, 동 건과 함께 훈증소독을 실시하였던 2건의 경우에는 비교적 낮은 농도(9.4 ppb, 6.0 ppb)의 포스파인(PH₃)이 잔류하였다. 이로서 훈증방법 이외에도, 개방시간 등의 훈증 후의 처리나 주

Table 4. Determination of residual ratio of phophine in products

Sample ID	Phosphine (ppb)		Residual ratio (%)
	Wheat	Wheat flour	
DS 806-1	2.9	0.6	22
DS 806-8	1.2	0.3	21
DS 909-3	1.3	0.6	44
DS 909-4	13.4	2.7	20
SH 813-1	3.7	0.6	15
SH 813-2	2.7	0.4	14
SH 813-3	5.4	0.4	7

위 환경이나 보관 여건 등에 따라 그 잔류량이 매우 달라짐을 알 수 있었다. 같은 선박으로 수입된 후 여러 곳에 나뉘어 보관중인 밀의 시료도 실험결과가 유의적인 연관성을 보이지 않았다. 그리고 산지가 같은 경우에도 실험결과가 아주 다양한 농도에서 불규칙하게 나타나고 있었다. 이는 밀의 복잡한 운송 경로 중 수회에 걸쳐 서로 다른 물량이 섞이고 나뉘며, 막대한 양이 동일 물량으로 취급되는 특성상 동일 물건이라 하더라도 안전성 면에서는 균질하다고 볼 수 없으며 대표성있게 시료를 채취하기가 현실적으로 매우 힘들기 때문으로 사료된다.

제분회사에서 수거한 밀가루 중 채취된 검체와 동일 원료를 이용하여 제조된 밀가루에 대하여 포스파인 잔류량을 확인하였다. 54건의 시료중 83%가 1 ppb 이하로 검출되었으며, 이중 26건(48%)은 검출한계에 가까운 0.3 ppb 이하였다. 8건(15%)이 1.0±0.08 ppb-1.4±0.06 ppb(n=6), 1건(2%)이 2.7±0.16 ppb(n=6)가 검출되었다.

밀가루에서의 잔류량이 0.2 ppb 이상이고, 원료 밀에서의 잔류량이 1 ppb 이상인 경우에 대해서 포스파인이 원료에서 제품으로 이행되는 정도를 계산하여 보았다. 70% 정도의 시료에서 이행률이 14-22%인 것으로 나타났으며 40%를 초과한 경우도 1건(44%) 있었다(Table 4). 제분회사에서 원맥이 제분 처리되기 까지 보관된 시간 및 환경과 실험검체의 보관 환경이 다르고, 포스파인의 잔류량은 훈증 후의 환경에 따라 달라질 수 있으므로(10,11) 정확한 이행률을 파악하기는 힘들지만 원맥의 포스파인 잔류량 중 일부는 식용밀가루에까지 이행되고 있음을 확인 할 수 있었다. 정확한 이행수준을 확인하기 위해 모의 제분실험을 시행하였다.

제분공정 모의실험

제분공정에 따른 포스파인 이행율은 6.0 ppb에서는 31.6%로 상당히 높은 편이었으나 9.4 ppb에서는 19.1%, 80.9 ppb에서는 13.3%로 감소하였다. 그러나 잔류량 면에서는 원맥의 포스파인 농도가 높은 샘플이 식용밀가루의 잔류량도 높게 나타나 원맥 관리의 중요성을 확인 할 수 있었다. 제분 후 포스파인의 총 잔류량은 제분 전의 12-39% 수준으로 포스파인의 상당부분은 제분공정 중에 휘발하며 소실되는 것으로 보이지만, 6.0 ppb와 9.4 ppb인 원맥에서 제품으로 이행한 포스파인의 총 잔류량은 서로 유의적 차이가 없어 제분공정 중에 제거되는 포스파인의 양에는 한계가 있음을 알 수 있었다(Table 5).

따라서, 원료밀을 철저히 관리하여 최종제품으로 이행되어 잔류하는 포스파인의 양을 최소화하여야 할 것으로 판단된다.

요 약

우리나라에서 사용하는 수입원맥에 잔류하는 알루미늄포스파이드에 대해 모니터링을 실시하였으며 원맥과 함께 밀가루에 대하여도 포스파인의 잔류량을 모니터링하였다. 붉은 황산과 시료 중의 잔류 포스파인을 반응시켜 발생된 포스파인가스를 GC-NPD를 이용하여 측정하였다. 호주산 밀의 경우 전체 27건의 시료 중 95% 이상이 1 ppb 이하로 검출되었다. 그러나 미국산 밀의 경우 58건중 70% 정도가 1-10 ppb 범위에서 검출되었으며, 10 ppb가 넘는 시료도 2건이나 되는 등 상대적으로 높은 수준의 알루미늄포스파이드 잔류량을 나타내었다. 원료에서 제품으로 포스파인이 이행되는 정도는 14-22%인 것으로 나타났으며 모의실험을 통하여 제분 중에 제거되는 포스파인의 양에는 한계가 있음을 알 수 있었다. 같은 산지의 밀이라도 다양한 농도 범위에서 불규칙한 잔류량을 보이고 있었으며 동일 물량이라 하더라도 포스파인의 잔류량은 균질하지 않음을 확인하여 알루미늄포스파이드제제를 사용하여 훈증소독을 실시할 경우, 훈증방법이나 훈증시간 이외에도 훈증 후의 개방시간, 주위환경 등이 매우 중요함을 알 수 있었다.

문 헌

1. Berck B. Sorption of phosphine by cereal products. J. Agric. Food Chem. 16: 419-425 (1968)

Table 5. Reduction of the amount of phosphine in each products after milling process

Sample	Wheat	Products			Total PH ₃ (µg)	Reduction rate (%)	
		a ¹⁾	b ²⁾	c ³⁾			
1	Weight (g)	2976	1902	114	878	6.9	61.2
	Amount (ppb)	6.0±0.7	1.9±0.1	4.9±0.1	3.1±0.2		
	PH ₃ (µg)	17.8	3.6	0.6	2.7		
2	Weight (g)	2977	1871	79	769	5.9	78.8
	Amount (ppb)	9.4±0.9	1.8±0.1	5.2±0.5	7.7±0.5		
	PH ₃ (µg)	27.8	3.4	0.4	2.1		
3	Weight (g)	2976	1873	117	832	29.0	88.0
	Amount (ppb)	80.9±8.0	10.8±0.1	10.6±0.1	9.0±0.4		
	PH ₃ (µg)	240.8	20.3	1.2	7.5		

¹⁾Wheat flour.

²⁾Industrial powder.

³⁾Wheat bran.

2. Carlson M, Thomson RD. Determination of phosphine residues in whole grains and soybeans by ion chromatography via conversion to phosphate. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 81: 1190-1201 (1998)
3. Gehring PJ, Nolan RJ, Watanabe PG, Shumann AM. Solvents, fumigants, and related compounds. pp.10-189. In: *Handbook of Pesticide Toxicology*. Hayes WJ, Laws ER (eds.). Academic Press, New York, NY, USA (1991)
4. Garry VF, Griffith J, Danzl TJ, Nelson RL, Whorton EB, Krueger LA, Cervenka J. Human genotoxicity: Pesticide applicators and phosphine. *Science* 246: 251-255 (1989)
5. Potter WT, Rong S, Griffith J, White J, Garry VF. Phosphine mediated Heinz body formation and hemoglobin oxidation in human erythrocytes. *Toxicol. Lett.* 57: 37-45 (1991)
6. Garry VF, Danzi TJ, Tarone RE, Griffith J, Cervenka J, Krueger LA, Whorton EJ, Nelson RL. Chromosome rearrangements in fumigant applicators: possible relationship to non-Hodgkin's lymphoma risk. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* 1: 287-291 (1992)
7. Garry VF, Tarone RE, Long L, Griffith J, Kelly JT, Burroughs B. Pesticide applicators with mixed pesticide exposure: G-banded analysis and possible relationship to non-Hodgkin's lymphoma. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* 5: 11-16 (1996)
8. Truker JD, Moore DH, Ramsey MJ, Kato P, Langlois RG, Burroughs B, Long L, Garry VF. Multi-endpoint biological monitoring of phosphine workers. *Mutat. Res.* 536: 7-14 (2003)
9. Kashi KP, Bond EJ. The toxic action of phosphine: Role of carbon dioxide on the toxicity of phosphine to *Sitophilus granarius*(L.) and *Tribolium confusum* DuVal. *J. Stored Prod. Res.* 11: 9-15 (1975)
10. Reed C, Pan H. Loss of phosphine from unsealed bins of wheat at six combinations of grain temperature and grain moisture content. *J. Stored Prod. Res.* 36: 263-279 (2000)
11. Williams P, Nickson PJ, Braby MF, Henderson AP. Phosphine fumigations of wheat in 2500 m³ steel bins without recirculation facilities. *J. Stored Prod. Res.* 32: 153-162 (1996)

(2005년 4월 30일 접수; 2005년 6월 24일 채택)