

세척제 세척 후 식기류와 과채류의 Linear Alkylbenzene Sulfonates 잔류량 변화

첨가물검사팀

김은희* · 정보경 · 손여준 · 김미선 · 이현경 · 김연천 · 오영희

Residual Linear Alkylbenzene Sulfonates on Tablewares, Fruits and Vegetables After Washing with Detergent

Food Additives Team

**Eun-hee Kim, Bo-kyung Jung, Yeo-joon Son, Mi-seon Kim,
Hyun-kyung Lee, Yeon-cheon Kim and Young-hee Oh**

Abstract

The factors affecting the levels of residual linear alkylbenzene sulfonates(LAS) on foods and food-contacting materials were evaluated.

After washing five times(15 s), the LAS residues of tablewares, fruits, and vegetables were as follows:

The amounts of residues of the second-class detergent on the tested tablewares were detected to be 53.04 μg (earthen bowl) when used for the labeling of detergents, and 222.92 μg (earthen bowl) and 22.46 μg (wooden rice paddle) when used for personal use. After washing five times(15 s) under flowing water, the amounts of residues of detergent on the wooden rice paddle were detected to be 10.26 μg when using a sponge and 21.32 μg when using warm water. The amounts of residues of the first-class detergent on vegetables and fruits were detected to be 39.44 μg (strawberry), 2.37 μg (shishitopepper) per 50 \pm 1g when used for the labeling of detergents, and 54.75 μg (strawberry) and 5.63 μg (shishitopepper) per 50 \pm 1g when used for personal use.

Key words : linear alkylbenzene sulfonates, detergent, tablewares, fruits and vegetables

서 론

최근 생활수준 향상과 더불어 위생적인 주거문화 시설 및 쾌적한 환경에 대한 관심이 증대됨에 따라 합성세제와 같은 위생용품은 필수불가결한 부분이 되었고, 소비량 증가와 함께 제품의 다양화에 이르렀다.

우리나라는 1966년에 축쇄 알킬벤젠 황산염(ABS) 합성세제가 최초로 개발되어 판매된 이래 그 사용량이 점차 증가하여 하천이나 공공수역에 수질오염을 가속화 시키는 문제가 야기되었다. 이와 같이 생분해가 매우 낮은 경성세제로 인한 공해 및 생태계 개연성이 인정됨에 따라 국내에서는 업계의 자구적인 노력으로 1981년에 직쇄 알킬벤젠 황산염(LAS) 연성세제로 전량 대체하였다. 2000년대에 들어 최근에는 제균을 필두로 한 인체 안전에 비중을 두고 경쟁력 있는 새로운 계면활성제의 개발사용이 이루어지고 있다(1).

계면활성제는 생성과정으로 분류하면 생계면활성제, 천연계면활성제, 합성계면활성제로 대별하며, 기능성 분자구조를 토대로 분류할 경우 수용액 중 해리상태에 따라 음이온, 양이온, 양성, 비이온성의 4가지 계면활성제로 분류한다. 판매되는 세제의 경우 기포안전성, 증점, 세정력, 용해성, 경제성 등 상호 보완 효과를 얻기 위해 다른 구조의 계면활성제를 혼합하여 사용하고 있다.

그 중 음이온 계면활성제인 Linear Alkyl Benzene Sulfonates는 C₁₀-C₁₄개의 알킬사슬을 포함하고 있으며, 국내는 물론 세계 각국에서 많이 사용되고 있는 계면활성제로서, 식기, 조리기구 등 식품용 기구에 사용되는 2종 세척제나 식기류와 야채 및 과일 등을 씻는데 사용되는 1종 세척제에도 비교적 광범위하게 사용되고 있다.

가정뿐만 아니라 식품접객업소와 집단급식시설에서 주방용 세제의 오남용과 불충분한 세척은 식기류, 음식물 및 식수 등을 통한 잔류 주방용 세척제의 섭취 흡수를 통해 건강상 악영향을 미칠 수 있으므로 주의가 필요하다. 합성세제 성분 중 Linear Alkylbenzene Sulfonate는 눈과 피부 자극 유발 가능성 등 일부 인체 미치는 영향에 대한 연구결과 보고가 있으며(2~3), 알킬 사슬이 길수록 독성이 강한 것으로 나타났다(3~5).

식품의약품안전처는 음식에 잔류하여 인체에 유입될 소지가 높은 세척제들은 별도 분류되어 관리 기준이 마련되어야 할 것이며, 세척 후 잔류량 테스트 등에 대한 연구를 선행하여 제품에 대한 규정을 설정해야 한다고 하였다(6). 그러나 식기 세척 후 세척제 잔류량에 관한 조사 등 기초적인 연구 자료가 거의 없을 뿐만 아니라 체계적으로 구축되어 있지 않은 형편이다. 시민의 우려와 문제제기에 대한 기초자료조차 마련되어 있지 않아, 대응책 마련은 고사하고 시민들의 불안감을 증폭시키고 식품 안전성에 대한 부정적인 이미지만 커지고 있다.

현재 계면활성제를 분석하기 위한 다양한 방법이 시도되고 있으며 그 중 음이온 및 비이온 계면활성제 분석에 가스크로마토그래피, 이온 크로마토그래피, 분광광도계 등을 이용한 방법이 보고되고 있다. 하지만 추출용매의 과다 사용, 긴 전처리 시간, 미량확인이 힘든 검출농도의 제한성 등으로 실질적인 활용에 여러 어려움이 있다. 이에 반하여 고속액체크로마토그래피를 이용한 분석은 간단한 전처리방법, 적은 유기용매 사용 등으로 음이온 계면활성제 분석이 가능하여 고속액체크로마토그래피/질량분석법과 함께 많이 이용되고 있는 분석방법이다(7~10).

본 논문은 설문조사를 통하여 세제사용량과 세척시간 등 소비자들의 평균사용 실태를 조사한 결과를 보고하였다. 그 설문조사를 토대로 유통 중인 2종 세척제로 용기별 세척 후 식품용 기구 및 용기·포장공전(11) 방법으로 용출하여 HPLC로 잔류량을 분석하였고, 1종 세척제로 과채류 세척 후 잔류량을 분석하였다. 이에 본 연구에서는 소비자들의 사용법으로 세척제 사용 시 잔류량 변화를 조사하여 세척제의 과다사용을 억제하고, 위해성 평가를 통한 안전성 확보 및 세척제 관리기준 설정에 필요한 기초자료로 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 표준품 및 시약

LAS 표준품은 1.0 mg/mL 농도로 5가지 동족계열[sodium decylbenzenesulfonate(C₁₀),

sodium undecylbenzenesulfonate(C₁₁), sodium dodecylbenzenesulfonate(C₁₂), sodium tridecylbenzenesulfonate(C₁₃), sodium tetradecylbenzene sulfonate(C₁₄)]을 각각 Wako사(Osaka, Japan) 제품으로 사용하였다. 내부 표준물질은 4-octylbenzenesulfonic acid sodium salt로 Sigma-Aldrich사(St. Louis, Mo, USA) 제품을 이용하였고, 시약은 HPLC 등급인 Methanol(J.T.Baker, Centerville, PA, USA)와 Ammonium acetate(Yakuri pure chemicals, Kyoto, Japan)로 사용하였다.

2. 기기장비 조건

LAS 측정 장비로는 fluorescence($\lambda_{ex}=230$ nm, $\lambda_{em}=310$ nm)가 장착된 1200 series Agilent(Santa Clara, CA, USA)사의 High-performance liquid chromatography 기기로 분석하였다. 분리용 칼럼은 Agilent사의 Eclipse XDB-C8(5 μ m, 4.6 \times 150 mm)를 사용하였다. 이동상 조건은 60% Methanol과 40% 0.01 M ammonium acetate를 gradient 조건으로 50 μ l 주입하여 분리 분석하였다.

3. 분석법 유효성 검증

기기분석 조건은 ISO 2001(12) 분석법으로 하였고, 표준품은 50% methanol로 조제하여 이에 대한 분석법 유효성 검증을 실시하였다. 시험방법의 유효화 중 직선성은 5농도를 5회 반복하여 수행하였고, 정확성과 정밀성은 3농도에 대하여 3회 반복하였다. 검출한계와 정량한계는 3.3 σ /S와 10 σ /S 방법으로 실시하였고, 기울기 S는 검량선에서 구한 값이며, 회기선(regression line) residual σ 의 표준편차를 이용하여 산출하였다.

4. 주방세척제 사용량 관련 설문조사

서울시에 거주하는 20~70대 여성 40명을 대상으로 설거지 소요시간, 1회 세척제 사용량, 세척방법 등의 설문조사를 실시하였다.

5. 주방세척제의 LAS 함유량 조사

시중에 유통되는 1종 세척제 10개 제품과 2종 세척제 9개 제품을 구입하여 LAS 함유량을 표 1의 조건으로 측정하였다.

6. 세척제로 세척 후 잔류추출 방법

식기, 조리기구 등 식품용 기구는 플라스틱컵, 사각유리그릇, 스테인리스그릇, 뚜껑, 나무주걱 등을 용기로 선택하였으며, 식품용 기구 및 용기·포장공전(11) 중 재질별 용출시험 방법을 근거로 하여 추출하였다. 세척제는 LAS 성분을 4.18% 함유한 2종세척제와 7.56% 함유한 1종 세척제로 실시하였다. 2종 세척제를 제품에 기재되어 있는 사용방법-1 L에 2 ml를 물에 풀어 사용(2 mL/L)-과 소비자들의 사용방법-평균사용량(6 mL)을 수세미에 덜어 충분한 거품을 낸 후 사용(6 ml/sponge)-으로 나누어 용기를 닦고 3분간 방치 후 흐르는 물(유량 70~80 mL/sec)에 세척 후 30초간 뒤집어 여분의 물기를 제거하고 내부표준물질이 첨가된 실온의 증류수를 가득 부어 30분간 추출하였다. 과채류는 딸기, 방울토마토, 파리고추로 선택하였고, 50 \pm 1 g씩 1종 세척제를 제품 표시에 기재되어 방법(1.5 mL/L)과 소비자들 평균사용량을 증류수 1 L에 거품을 낸 후 세척하는 방법(6 mL/L)으로 나누어 3분간 방치 후 흐르는

Table 1. Analytical condition of LAS by HPLC

Parameter	Operating conditions
Column	Eclipse XDB-C8(5 μ m, 4.6 \times 150 mm)
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	50 μ l
Wavelength	Fluorescence $\lambda_{ex}=230$ nm, $\lambda_{em}=310$ nm
Mobile phase	A) 0.01 M Ammonium acetate, B) Methanol(gradient mode) Time(min) : 0, 8, 16, 18, 19, 25 %B) : 40, 20, 5, 5, 40, 40

물(유량 70~80 mL/sec)에 세척 후 30초간 망에 올려 여분의 물기를 제거하고 내부표준물질이 첨가된 실온의 증류수 100 mL 부어 추출하였다.

7. 분석 시 사용된 sample 조건

분석용으로 사용된 sample 조건은 다음과 같다(표 2).

결과 및 고찰

1. 분석법 유효성 검증

ISO 2001 분석법으로 기기 분석 전 유효성 검증을 실시하였다(12). 직선성은 5농도로 5번 분석하였을 때 0.02~20.0 mg/L 농도에서 C₁₀~C₁₄ 모두 상관계수 R> 0.99 이상임을 확인하였다. 정밀성은 분석절차에 대해 선택된 범위에 걸쳐 최소9회 측정으로 Inter-day와 Intra-day 분석을 한 결과 변동계수(CV)< 15.0% 이었다. 정확성은 최소한 3농도에 대하여 3회 반복 실시하였을 때 80.0~120.0% 범위 안에 있음을 확인하였다. 검출한계와 정량한계는 0.02~1.0 mg/L 3농도를 7반복 분석한 결과 검출한계는 C₁₀, C₁₃은 0.003 mg/L, C₁₁, C₁₂는 0.01 mg/L, C₁₄는 0.02 mg/L이었으며, C₁₀, C₁₃은 0.01 mg/L, C₁₁, C₁₂는 0.03 mg/L, C₁₄는 0.05 mg/L에서 정량 가능하다고 판단되었다.

2. 주방용 세척제 사용실태

서울시 거주 여성을 대상으로 세척제의 평균사용량을 알기 위해 설문조사를 실시하였고 그 결과는 다음과 같다(표 3).

1회 설거지 소요시간은 40명 중 16명(40%)이 10분정도 걸린다고 응답하였으며, 1회 설거지 시 세척제 사용량은 수세미에 직접 2회 펌프하여 사용하는 것이 60%로 나타났다. 이는 집단급식소 세척제 사용도 조사에서 표준사용량보다 많이 사용하고 있다는 결과와 일치함을 보인다(13). 설거지 세척방법은 흐르는 물(유수)에 1그릇 당 5초 이내 세척이 45%, 10초 이내 세척이 35% 순서로 나타났다. 1종 세척제와 2,3종 세척제의 차이를 아는지에 대한 질문에는 잘 모르겠다(85%), 어느 정도 알고 있다(15%)로 응답하여 소비자들이 일상생활에 사용하고 있는 1종과 2,3종 세척제 용도의 차이를 대부분 모르고 있는 것으로 나타났다. 또한 세척제 용기에 기재되어 있는 표준 사용량을 알고 있는지에 대한 질문에 잘 모르겠다(75%), 어느 정도 알고 있다(25%)로 정확히 알고 있는 응답자는 없어 세척제의 표준사용량도 명확히 알지 못하고 사용하는 것으로 조사되었다. 행굼 시 수세미 사용유무에 관한 질문에는 70%가 사용한다고 대답하였으며, 과일이나 야채 세척 시 세척제 사용유무에 관한 질문에는 가끔씩 사용한다(45%), 사용하지 않는다(45%), 사용한다(10%)로 응답하였다. 이 중 가끔씩 사용한다는 일부 설문 응답자

Table 2. The list of investigated tableware and fresh food

	Sample name	Volume(mL)	
Dishes	Plastic cup	250	
	Stainless bowl	300	
	Earthen bowl	350	
	Glass bowl	350	
	Sample name	Surface area(cm ²)	
	Wooden rice paddle	58.5×2	
	Sample name	Total number	Sample(g)
Fruit vegetables	Strawberry	2	50±1
	Cherry Tomato	3	50±1
	Shishito pepper	5	50±1

중에는 과일이나 야채 세척에 세척제 사용을 선호하지는 않지만 단단한 과육이 있는 껍질의 이물질 제거를 위해 사용한다고 하였다. 또한 과일 채소에 세척제를 사용하는 대부분의 응답자들은 세척제를 물에 풀어 과일, 야채를 담근 후 살살 문지르듯 세

척한다고 대답하였다. 온수는 45%가 사용하는 것으로 조사 되었고, 필요시 사용은 55%로 나타나 이물질과 기름때 제거에 온수사용을 선호하는 것으로 보인다. 설문 결과를 볼 때, 청결한 생활환경 유지에 세척제는 큰 부분을 차지하고 있으나 응답

Table 3. The Survey result of usage habits of detergent

Average time of dishwashing							
within 10 minutes	40%	within 15 minutes	20%	within 20 minutes	20%	within 30 minutes	20%
Use moistened with a liquid detergent directly on the sponge							
No	0%	Yes	100%				
Dishwashing detergent usage in one time washing-up							
pump 1 time	20%	pump 2 times	60%	pump 3 times	10%	pump more than 4 times	10%
Rinse method-in flow state (secs)/one bowl							
within 5 seconds	45%	within 10 seconds	35%	within 15 seconds	10%	within 30 seconds	10%
The difference between first class, second class and third class detergent							
know exactly	0%	know roughly	15%	don't know	85%		
The amount used to record in dishwashing detergent container							
know exactly	0%	know roughly	25%	don't know	75%		
Use of sponge for washing dishes							
used	70%	unused	30%				
Use of detergent for washing fruits and vegetables							
used	10%	used sometimes	45%	unused	45%		
Use of warm water(40~50℃) for washing dishes							
used	45%	used sometimes	55%	unused	0%		

Table 4. The analysis results of LAS from detergents

Sample (n=3)	Contents(%)		Sample (n=3)	Contents(%)	
	First class detergent			Second class detergent	
A	7.56 ± 0.04		K	3.33 ± 0.08	
B	6.55 ± 0.43		L	4.18 ± 0.02	
C	1.55 ± 0.09		M	2.63 ± 0.10	
D	-		N	2.65 ± 0.04	
E	-		O	2.67 ± 0.05	
F	-		P	4.09 ± 0.09	
G	-		Q	6.32 ± 0.02	
H	-		R	5.70 ± 0.04	
I	-		S	1.64 ± 0.08	
J	-				

자는 제품표시라벨에 제품사용법, 사용용도 등의 기재 여부조차 모르는 경우가 많으므로 기업과 정부에서 공동으로 홍보와 교육에 나서고 문제 개선을 위한 대책을 제공해야한다.

3. 주방세척제의 LAS 함유량

시중에 유통중인 1종 세척제와 2종 세척제 중에서 각 회사별 대표 주방세제 1제품을 수거하여 분석한 결과 1종 세척제에서는 10개 제품 중 3개 제품에서 LAS 성분이 검출되었으며, 2종 세척제에서는 9개 제품 모두 LAS 성분이 확인되었다(표 4).

그간 점유율이 높았던 LAS 외에 AOS와 지방알킬유도체인 AS, AES, AE 및 Starch와 지방알킬을 이용한 APG(alkyl polyglucosides), 지방산계 유도체인 MES(methyl ester sulfonate)의 개발 및 제품 응용 등 다양한 계면활성제 개발로 LAS 성분이 대체되고 있는 것으로 보인다(1). 하지만 식품접객업소 및 집단급식소에서는 2종 세척제를 주로 사용하고 있으며 2종 세척제 9개 제품 모두 검출된 것으로 보아 LAS는 계면활성제 중 많은 사용 비율을 차지하고 있음을 알 수 있다.

분석 전 제품 6개를 선별하여 1회 펌프량을 실험한 결과(표 5), 5개 제품 회사에서는 제품표시대비 1.45~2.67배에 해당하는 높은 세척제량이 나오는 것으로 조사되었고, 1개 제품만이 0.87배 해당량을 보였다. 이는 표준사용량보다 과도한 세척제 사용을 유발하여 소비자들에게 불필요한 세척제 남용을 유도하므로 제조회사는 표시량에 맞는 1회 분량이 나올 수 있도록 해야 한다.

4. 세척제로 세척 후 LAS 잔류량

표 6는 제품에 기재되어 있는 제품 사용법과 설문조사 결과를 토대로 한 소비자 평균 사용법으로 나누어 실험하였고, 2종 세척제로 세척 후 잔류되어 있는 LAS 함량을 비교한 표이다. 제품 사용법보다 소비자들의 평균 사용법으로 세척했을 때 전반적으로 잔류량이 훨씬 높게 나타났다. 개별 용기 잔류량을 비교함에 있어 헹구거나 시간에 따라 잔류량이 감소되는 경향이나, 일부 잔류량이 다소 상회하는 이유는 세척제의 도포나 세척 방법에 따라 용기에 잔류되어 있는 정도가 다르기 때문이라고 판단된다. 소비자 평균 사용방법대로 세척할 경우 플라스틱컵과, 유리그릇, 스테인리스그릇은 1회 세척 후 잔류도가 제품 사용법보다 약 7~28배 높은 수치를 보였으나 두 군 모두 4회 세척 후에는 잔류하지 않는 것으로 나타났다. 이처럼 표면이 일정하고 매끄러운 용기는 세척효율을 향상시키고자 소비자 방법대로 하더라도 세척에 세심한 주의를 기울일 경우 잔류하지 않을 수 있다. 하지만 과도한 세척제의 사용은 보다 많은 수세 과정을 필요로 하며 이로 인한 환경오염과 경제손실이 있음을 인지하여야 한다. 뚜껑배기의 경우 세척제의 제품표시대로 유수에 세척할 경우 1회 세척 시 66.33 μg 정도 잔류하였고 5회 세척 후에도 53.04 μg 정도 LAS 성분이 검출되었다. 소비자 세척제 사용법대로 진행하였을 경우에 1회 세척 후 359.09 μg 수치를 나타내었고, 5회 세척 후에도 222.92 μg 으로 높은 잔류를 나타내었다. 세척제 사용농도가 높을수록 뚜껑배기 기면 속의 미세한

Table 5. The detergent amount of pump per usage habits

Sample	Pump capacity(mL) (n=3)	Products labeled amount (mL/L)	Ratio of pump capacity to products labeled amount
A	3.5	1.5	2.33
B	3.2	1.5	2.13
C	2.9	2.0	1.45
D	4.0	2.0	2.00
E	3.2	1.2	2.67
F	1.3	1.5	0.87

구멍으로 많은 양의 물질이 흡수·잔류될 수 있으므로 세척 시 주의를 요한다 할 수 있다. 나무주걱은 소비자 세척습관으로 실험을 하면 5회 세척 후에도 22.46 μg 으로 비교적 높은 잔류를 보였다. 거친 표면과 물을 흡수하는 성질을 가진 나무의 특징으로 인해 목기제품은 세제량의 사용농도가 잔류성에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 따라서 설거지 시 적절한 사용량과 사용법을 준수하여 세척해야하며, 용기의 특성이 15초 이상의 세척에도

세척제의 잔류가 있을 수 있으므로 보다 주의 깊은 세척을 요구한다.

다음 표 7은 용기 중 잔류량이 다소 높은 나무주걱을 선택하여 행굼 시 수세미 사용유무에 따른 세척 정도를 나타낸 것이다. 소비자 설거지 방식대로 세척제 사용 후 수세미를 사용한 유수세척은 80.50 μg 이 잔류하였으나 단순 유수 세척으로는 269.88 μg 잔류량을 보여 수세미 사용 시 초기에 약 3배 높은 제거율을 보였다. 또한 5회 세척 후

Table 6. The residual of LAS on the tablewares after washing with running water
(Unit : μg per tableware)

Tableware	Usage amount	Washing times/(sec) ^a				
		1 time/ (3 secs)	2 times/ (6 secs)	3 times/ (9 secs)	4 times/ (12 secs)	5 times/ (15 secs)
Plastic cup	Standard usage ¹⁾	8.50	8.50	-	-	-
	Consumer usage ²⁾	239.40	116.85	55.44	-	-
Glassware	Standard usage	56.34	52.27	17.96	-	-
	Consumer usage	382.96	95.11	-	-	-
Earthen bowl	Standard usage	66.33	71.76	41.47	42.22	53.04
	Consumer usage	395.09	244.27	223.31	215.26	222.92
Stainless bowl	Standard usage	17.99	-	-	-	-
	Consumer usage	225.71	51.29	28.89	16.65	-
Wooden rice paddle	Standard usage	9.69	10.09	-	-	-
	Consumer usage	269.88	53.36	45.10	68.17	22.46

a : The average value of three times

1) Standard usage : 2 mL/L

2) Consumer usage : 6 mL/sponge

The LAS content of the second class detergent used in the above experiment is 4.18%

Table 7. The Residual of second class detergent on the wooden rice paddle after washing by using sponge with running water

(Unit : μg per one wooden rice paddle)

Tableware	Washing condition	Washing times/(sec) ^a				
		1 time/ (3secs)	2 times/ (6secs)	3 times/ (9secs)	4 times/ (12secs)	5 times/ (15secs)
Wooden rice paddle	Sponge unused	269.88	53.36	45.10	68.17	22.46
	Sponge used	80.50	43.69	42.98	52.35	10.26

a : Average of the three values shown by experiments with consumer usage

에도 수세미를 사용하면서 유수에 세척을 할 경우 그냥 물로 세척하였을 때 보다 약 2배 정도 LAS 성분이 제거되었다. 4회 세척에서 다소 잔류가 높게 나타나는 것은 보통 흡착 성질이 높은 재질을 세척제 도포나 유수 세척하는 과정에서 기인하는 결과로 판단된다.

나무 주걱에 소비자 평균 사용량으로 충분한 거품을 낸 후 동일한 조건에서 세척 온도만을 달리한 결과이다(표 8). 온수로 1회 세척했을 때 62.33 μg 으로 냉수 269.88 μg 과 비교해 4배 높은 제거율을 보였고 5회 세척 후에는 큰 차이는 없었으나 온수 세척이 다소 낮은 잔류를 보였다.

OECD에서 LAS의 독성관련 자료에 의하면 최대무영향량(NOEL, No Observed Adverse Effect Level)은 약 85 mg/kg bw/day 이고,

Greim 등(14)에 의하면 최대무독성용량(No Observed Effect Level, NOEL)은 30~338 mg/kg bw/day 이라 하였다. 본 연구결과 소비자들의 다수 응답결과를 토대로, 한 그릇당 약 6초로 세척을 한다고 가정하면 식기의 개별 잔류량은 표 9와 같고, 1일 3회 식기 재질별로 3번 사용하면 추정되는 섭취량은 약 1.68 mg 정도이다. 보다 정확한 하루 섭취량을 위해서는 1인 1일당 재질별 식기사용량을 조사할 필요가 있으며, 위해성 평가 결과를 통한 안전성 검토가 반드시 수행되어야 할 것이다. 더 나아가 계면활성제는 LAS 외에도 많은 성분이 있고 음료나 음식물, 식기 또는 피부 등을 통하여 직·간접적으로 섭취되고 있으므로, 일본은 1970년부터 계면활성제 성분에 대한 잔류량 검사 및 안전성 검토를 수행하듯이 우리나라

Table 8. The Residual of second class detergent on the wooden rice paddle after washing with cold and warm water

		(Unit : μg per one wooden rice paddle)				
Tableware	Washing temperature	Washing times / (sec) ^a				
		1 time / (3secs)	2 times / (6secs)	3 times / (9secs)	4 times / (12secs)	5 times / (15secs)
Wooden rice paddle	Cold water(10~25°C)	269.88	53.36	45.10	68.17	22.46
	Warm water(40~50°C)	62.33	45.37	46.01	42.96	21.32

a : Average of the three values shown by experiments with consumer usage

Table 9. The Estimated residual amount of LAS per day by consumer's tableware detergent usage habit

Tablewares	Residual amount ¹⁾ (mg)	Estimated residual amount ²⁾ (mg)
Plastic cup	0.117	0.351
Glassware	0.095	0.285
Earthen bowl	0.244	0.733
Stainless bowl	0.051	0.154
Wooden rice paddle	0.053	0.160
Total	0.560	1.683

1) Residual amount : Based on the consumer questionnaire, the value obtained by selecting the approximate value(2 times/6 secs)

2) Estimated residual amount : Estimated residuals when used 3 times a day

라 역시 관리 기준이 마련되어야 한다(15~16).

지금까지 용기류의 LAS 잔류결과를 고찰해보면, 설거지를 할 경우 재질의 특성을 고려하여 세척할 필요가 있다. 앞서 언급했듯이 표면이 단단하고 매끄러운 플라스틱, 유리, 스테인리스 등은 15초 정도의 세척시간에는 잔류되지 않으나 과도한 세척제 사용은 피부에 악영향을 미치며 장시간의 수세과정으로 많은 세척 시간을 요하므로 환경오염과 경제손실이 유발 될 수 있음을 염두에 두어야 한다. 또한 딱배기나 목기류 같이 그릇 안팎으로 공기가 순환하는 다공질 표면이거나 거칠고 흡착되는 성질이 있는 용기는 베이킹소다나 식초 등의 사용을 권장하며, 물을 넣고 끓이는 등 세정에 세심한 주의를 필요로 한다. LAS 잔류가 높은 목기류를 선택하여 수세미 사용여부나 온도변화에 따른 실험 결과를 볼 때 수세미와 온수 사용이 LAS 성분 제거에 더 효율적이라 판단된다.

증류수 1L에 제품 표시량(1.5 mL)과 소비자 사용량(6 mL)으로 구별하여 침지하고 세척 후 나온 결과값이다(표 10). 딸기의 경우 제품 사용법으로 1회에서 5회까지 세척 하였을 경우 세척 횟수와 관계없이 약 50 ± 1 g에 $26.26 \sim 39.44 \mu\text{g}$ 잔류를 보였고, 소비자 사용량(6 mL/L)으로 침지 후 세척할 때는 $49.46 \sim 80.38 \mu\text{g}$ 잔류되었다. 표면에 씨

방이 있어 매끄럽지 않고 말랑한 딸기는 세척 시간과 상관없이 모두 잔류 하였고 일정하게 감소되는 경향을 보이지 않았다. 표면이 둥글고 매끄러운 방울토마토는 두 군의 잔류정도가 다르지만 다른 과채류에 비해 낮은 잔류를 보였고 3회 세척부터는 LAS 성분이 검출되지 않았다. 딸기에 비해 낮은 잔류를 보인 파리 고추는 세척 시간에 비례하여 감소하였지만 15초 세척 후에도 잔류하는 것으로 보인다. 파리고추는 제품 표시대로 세척 후 세정 횟수에 따라 $5.31 \mu\text{g}$ 에서 $2.37 \mu\text{g}$ 로, 소비자 사용량인 6 mL/L 세척제 사용 후에는 $8.66 \mu\text{g}$ 에서 $5.63 \mu\text{g}$ 로 감소하지만 일정량이 잔류하는 것으로 나타났다. 이는 딸기에 비해 단단한 표면으로 흡착이 덜 되며 나온 세척 결과를 보였으나 파리고추의 특성상 주글주글하고 굴곡이 있어 잔류량에 영향을 주는 것으로 생각된다. 과채류를 1L의 증류수에 제품 표시량과 소비자 사용량으로 침지한 두 군으로 비교하였을 때 소비자 사용량으로 실험하였을 경우 높은 잔류를 나타내었다.

올바른 세척제 선택과 세척방법은 각 제품에 사용용도와 방법이 기재되어 있으며, 표시사용량을 물에 풀어 충분히 거품을 낸 후 용기나 과일 및 야채를 세척하도록 기재되어 있다. 대부분 소비자들은 적정량 이상의 세척제로 충분한 거품을 유지하

Table 10. The Residual of first class detergent on the fruits and vegetables after washing with running water

(Unit : μg per 50 ± 1 g)

Fruits and Vegetables	Usage amount	Washing times / (sec) ^a				
		1 time / (3secs)	2 times / (6secs)	3 times / (9secs)	4 times / (12secs)	5 times / (15secs)
Strawberry	Standard usage ¹⁾	27.28	33.06	26.26	37.24	39.44
	Consumer usage ²⁾	49.46	80.38	56.58	56.23	54.75
Cherry Tomato	Standard usage	0.67	0.21	-	-	-
	Consumer usage	1.77	0.19	-	-	-
Shishito pepper	Standard usage	5.31	4.04	3.82	2.89	2.37
	Consumer usage	8.66	7.57	6.82	5.44	5.63

a : The average value of three times

1) Standard usage : 1.5 mL/L

2) Consumer usage : 6 mL/L

The LAS content of the second class detergent used in the above experiment is 7.56%

며 세척하기를 선호한다. 세척제의 과도한 사용은 시민들의 건강과 환경오염 및 생활용수이용량 증가 등 여러 유해요인이 될 수 있으므로, 제조업체는 표시기준에 맞는 1회 분량을 사용할 수 있도록 펌프용기를 제조해야 하며 리필제품에도 사용량에 맞는 컵과 같이 제공하는 등 오용을 하지 않도록 유도하여야 한다. 또한 올바른 세척제 사용은 국민 건강 증진과 환경 오염물질 저감에 매우 중요하므로 정부와 협력하여 제품 사용 표기법 개선과 지속적인 홍보가 필요하며 더불어 시민들의 관심과 의식 변화가 필수적이다.

요 약

서울시에 거주하는 40명 여성을 대상으로 하여 설거지 할 때 세척제 사용방법에 관한 설문조사를 실시하였다. 또한 이 조사를 근거로 하여 제품 사용법과 소비자 평균사용법으로 나누어 비교실험하였다. 식품용기 LAS 잔류량은 2종 세척제로, 과채류는 1종 세척제로 선택하였고 두 군 모두 3분간 방치 후 세척하여 잔류도를 비교하였다.

1. 40명의 여성을 대상으로 세척제 사용도 설문조사 실시결과 주방에서 설거지 할 때 세척제 사용량은 평균 6 mL(2회 펌프)정도 사용(60%)하는 것으로 나타났으며, 그릇 하나의 세척시간은 5초 이내로 한다는 응답자가 45%였다. 행굼 시 보통 행주나 수세미를 사용(70%)하여 거품 제거율을 높이는 응답자가 많았고, 과일이나 야채에 세척제 사용은 가끔 사용하거나 사용하지 않는다는 응답자가 각각 45%를 차지하였다. 온수는 필요시 사용한다는 응답이 55%로 나타났다. 1종 세척제와 2,3종 세척제 사용도의 차이와 세척제용기에 기재되어 있는 표준사용량 인식조사 결과, 잘 모르겠다는 결과가 85%와 75%로 나타나 실제로 소비자에게 세척제의 올바른 정보전달이 미약한 것으로 나타났다.
2. 2종 세척제로 세척 후 용기별 잔류시험결과, 표준사용법으로 2회(6초)이상 유수에 세척하였을

경우 뚜껑배기를 제외하고 LAS 성분이 모두 제거되었으며, 소비자 사용법으로 진행하였을 경우 뚜껑배기와 나무주걱을 제외하고 4회(12초)이상에서 제거되었다. 용기 재질 특성상 뚜껑배기와 나무주걱은 LAS 성분을 흡수, 흡착율이 높아 잔류량이 지속되므로 용기별 세척 방법에 각별히 주의하여야 한다. 나무주걱을 대상으로 수세미 사용유무에 따른 LAS 잔류량을 측정한 결과, 1회 세척 후 수세미를 사용하지 않았을 경우 269.88 μg 이었으나 수세미 사용시 80.50 μg 으로 3배 높은 제거율을 보였으며, 5회 세척시까지 수세미 사용이 상대적으로 적은 잔류량을 보인다. 세척 온도에 따른 잔류량 비교 시온수는 1회 세척 후 62.33 μg 으로 냉수 269.88 μg 과 비교해 빠른 제거를 보이다가 3회 세척에선 냉수 세척을 약간 상회하였으나 2회에서 5회 세척시까지 낮은 잔류율을 보였다.

3. 1종 세척제로 과채류 세척 후 잔류량을 측정한 결과 제품 표시대로 세척했을 때 비교적 낮게 잔류되었다. 딸기의 경우 제품 표시대로 1회에서 5회 세척 후 세척 횟수와 관계없이 약 50 \pm 1 g에 26.26~39.44 μg 잔류하였고, 소비자사용량(6 mL/L)으로 침지 후 세척할 때는 49.46~80.38 μg 잔류되었다. 방울토마토는 두 군의 잔류정도는 다르지만 3회 세척부터는 모두 잔류되지 않았다. 파리고추는 제품표시대로 세척할 경우 세척 횟수나 시간에 따라 5.31 μg 에서 2.37 μg 로, 소비자 사용량인 6 mL/L 세척제 사용 후에는 8.66 μg 에서 5.63 μg 로 세척 횟수에 따라 전반적으로 감소하지만 일정량이 잔류하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 김정식 : 합성세제 개발 동향 및 전망. 한국환경독성학회, 14:3~20, 1994.
2. SIDS, OECD : Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) SIDS Initial Assessment. UNEP Publ., France, p.4~50, 2005.

3. Madsen, T, Boyd, HB, Nylén, D, Pedersen, AR, Petersen, GI and Simonsen, F : Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Environ. Project, 615:28~36, 2001.
4. Hampel, M and Blasco, J : Toxicity of Linear Alkylbenzene Sulfonate and One Long-Chain Degradation Intermediate, Sulfophenyl Carboxylic Acid on Early Life-Stages of Seabream(Sparus Aurata). Ecotox. Environ. Safe., 51:53~59, 2002.
5. Jensen, J : Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates(LAS) in the terrestrial environment. Sci. Total Environ., 226:93~111, 1999.
6. 식품의약품안전청 : 세척제, 향균제 및 살균제 등의 기준 규격 개정을 위한 연구. 2000.
7. Xue, Y, Hieda, Y, Fujihara, J, Takayama, K and Takeshita, H : Specific Determination of Linear Alkylbenzene-sulfonates(LAS) in Commercial Detergents and Whole Blood by High-Performance Liquid Chromatography with Solid-Phase Extraction. J. Anal. Toxicol., 31:37~43, 2007.
8. Hirayama, Y, Ikegami, H, Machida, M and Tatsumoto, H : Simple and Rapid Determination of Linear Alkylbenzene Sulfonates by In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled with Liquid Chromatography. J. Health. Sci., 52: 228~236, 2006.
9. Villar, M, Callejon, M, Jimenez, JC, Alonso, E and Guiraum, A : Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction. Anal. Chim. Acta., 599:92~97, 2007
10. 김장미, 박정민, 김경태, 문경환, 박세중, 신동우, 김미혜, 김진만 : HPLC를 이용한 주방세제의 음이온 및 비이온 계면활성제 분석. 산업식품공학, 17:137~142, 2013.
11. 식품의약품안전처 : 식품용 기구 및 용기 포장 공전. 2015.
12. ISO : Soils, sludges and treated bio-waste - Organic constituents-LAS by HPLC with fluorescence detection(LC-FLD) and mass selective detection(LCMSD). 2006.
13. 황순녀 : 서울지역 일부 급식학교 편식기 중 합성세제 잔류량 및 미생물 오염도에 관한 연구. 한국식품위생학회, 8:241~249, 1993.
14. Greim, H, Ahlers, J, Bias, R, Broecker, B, Hollander, H, Gelbke, HP, Klimisch, HJ, Mangelsdorf, I, Paetz, A, Schon, N, Stropp, G, Vogel, R, Weber, C, ziegler-Skylakakis, K and Bayer, E : Toxicity and Ecotoxicity of Sulfonic acid : Structure-Activity Relationship. Chemosphere, 28:2203~2236, 1994.
15. Hiromi, S : Study on Residuel Amounts of LAS on Washed Tableware. Bunkyo University, 12:69~73, 1978
16. Hiromi, S : A Study on Synthetic Detergent : Research on Consciousness of Users and Actual State of Use of Synthetic Detergent. Bunkyo University, 1979.