

세척제를 사용한 과일 및 채소의 세척단계별 계면활성제 잔류량

이소정¹ · 박나연² · 고영림² · 김정환^{1,*}

¹울지대학교 식품산업외식학과, ²울지대학교 보건환경안전학과

Determining the residual surfactants in the fruits and vegetable washed with detergent

So Jeong Lee¹, Na-Youn Park², Young Lim Kho², and Jung Hoan Kim^{1,*}

¹Department of Food Technology & Service, Eulji University

²Department of Health, Environment & Safety, Eulji University

Abstract This study was conducted to determine the washing conditions in which surfactants were not detected after washing fruits and vegetables with detergent. Residual surfactants were analyzed using LC-MS/MS. The analyzed surfactants were LAS, SLES, AOS, SLS, CAPB, and LDAO. The survey found that 14% of the respondents used detergent correctly according to the directions indicated. After soaking the samples with 0.2% detergent, the average residual surfactant content was 2.61%. Soaking under 1% and 5% of the detergent, 4.68-5.50% of surfactant remained in the sample. In cherry tomatoes, the surfactants were below the LOD after rinsing twice. However, lettuce was rinsed three times. These results suggest that when using detergent for washing fruits and vegetables, following the labelled usage and rinsing at least three times in 30 seconds could minimize residual surfactants.

Keywords: dishwashing detergent, fruits and vegetable, surfactants, LC-MS/MS

서 론

최근 국민들의 생활 수준이 향상됨에 따라 식품의 위생과 안전에 대한 관심과 의식이 높아지고 있으나 국내 식중독 발생 건수와 환자 수는 증가하고 있다(MFDS, 2021). 식품의약품안전처에 따르면 2019년 기준 지난 5년간 병원성 대장균에 의한 식중독에 원인 식품은 채소류가 29%로 제일 높았으며, 미국의 경우 1998-2008년 발생한 식중독의 원인 중 약 46%가 채소와 과일류에 의한 것으로 가장 높은 비율을 차지하였다(MFDS, 2021; Painter 등, 2013).

신선한 상태로의 섭취하는 경우가 많은 과채류의 세척은 수도물만을 사용하기도 하지만 세척제를 사용할 수도 있다. 현재 우리나라는 세척제를 3가지 종류로 분류하며 그중 1종 세척제는 채소 및 과일의 세척에 사용할 수 있다(MFDS, 2019). Kim 등(2004)의 연구에 따르면 1종 세척제를 이용하여 샐러드 야채를 세척을 한 경우 세균 감소효과가 나타나 샐러드의 미생물 오염 방지에 효과적이었다. 또한 물을 사용하여 채소와 과일을 세척하는 것보다 1종 세척제를 희석하여 채소 및 과일을 세척하는 것이 잔류농약의 제거율이 더 높았다고 보고하였다(Ko, 1996; Ku, 2005; Wang, 2013).

*Corresponding author: Jung Hoan Kim, Department of Food Technology & Service, Eulji University, Seongnam, Gyeonggi 13135, Korea

Tel: +82-31-740-7218

Fax: +82-31-740-7349

E-mail: peterkim@eulji.ac.kr

Received October 7, 2021; revised November 8, 2021;

accepted November 8, 2021

세척제의 주성분은 계면활성제인데, 계면활성제는 하나의 분자에 친수성과 소수성 작용기가 동시에 존재하는 유기화합물로 비이온, 음이온, 양이온 및 양성 계면활성제로 분류되며, 세척제에서는 주로 sodium laureth sulfate (SLES), linear alkylbenzene sulfonate (LAS), α -olefin sulfonate (AOS), sodium lauryl sulfate (SLS) 등의 음이온계와 비이온계 계면활성제가 사용된다(Farn, 2008; Ivanković 등, 2010; Broze, 1999).

이중 일부는 식품첨가물로도 사용될 수 있는데, SLS의 경우 유화제로 식품첨가물공전에 등재되어 있다(MFDS; 2020). SLES는 3.125-100 μ M 농도에서 막을 크게 손상시키고 세포 대사 활동을 방해하며 미토콘드리아 활동과 단백질 합성 속도를 감소시키는 중증도 독성도를 보였고 NOAEL은 100 mg/kg/day (랫드)이었다(MFDS, 2018; Song 등, 2012). 또한 음이온 계면활성제에 의한 단백질 구조 변형과 효소 및 인지질막의 기능장애는 사람과 동물의 장기에서 독성증상을 일으키고, 음이온 계면활성제의 양전하 특성은 생물체에서의 체내 축적을 용이하게 한다고 보고된 바 있다(Hrabák 등, 1982; Tolls 등, 1994). 따라서 계면활성제의 사용은 인체에 대한 안전이 확인된 경우에만 사용되어야 하며, 세척제에 사용할 수 있는 계면활성제는 위생용품의 기준 및 규격에서 정하고 있다(MFDS, 2019). 아울러, 과일 과 채소를 세척제를 사용하여 세척한 경우, 과일과 채소의 표면에 계면활성제의 잔류 수준을 평가해볼 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 과일 및 채소 등의 세척방법과 1종 세척제의 사용에 대한 인식을 조사하였으며, 1종 세척제의 사용하여 과일 및 채소를 세척하였을 때, LC-MS/MS를 이용하여 세척단계별로 계면활성제 성분이 과일 및 채소에 잔류하는 정도를 알아보고자 하였다. 이를 위하여 과채류의 종류, 세척제의 사용량 및

행균의 횡수에 따른 계면활성제의 잔류량을 확인하여 계면활성제 성분이 잔류하지 않는 세척조건을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

설문조사

2020년 5-7월까지 수도권 지역 성인 503명을 대상으로 과일 및 채소 등의 세척 방법, 세척제의 포장에 표시되어 있는 표준사용량의 인지 여부, 행균 방법에 대하여 설문조사를 실시하였다.

세척제 및 시약

실험에 사용된 세척제는 다양한 종류의 계면활성제가 포함되도록 1종 세척제 3종을 혼합하였다. 사용된 1종 세척제 3종은 Table 1에서 보는 바와 같으며 동일한 비율로 혼합한 세척제 혼합액으로 실험에 사용하였다. 계면활성제 분석 대상 물질은 LAS, SLES, SLS, AOS, CAPB, Lauryldimethylamine oxide (LDAO)으로 하였다. 계면활성제 표준품은 LAS (TCI, Tokyo, Japan), SLES (BOC sciences, New-York, NY, USA), AOS (Avention, Incheon, Korea), SLS (Supelco, Darmstadt, Germany), CAPB (BOC sciences, New-York, NY, USA), LDAO (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용하였다. 내부표준물질은 SLS-d25 (TRC, ON, Canada)와 betaine-d₃ (TRC)를 사용하였다. 그 외 계면활성제 분석에 ammonium formate (Sigma-Aldrich)와 formic acid (Sigma-Aldrich), acetonitrile (Honeywell, Muskegon, MI, USA)를 사용하였다.

세척방법 및 시료 채취

방울토마토와 상추는 세척제 혼합액으로 세척하였으며, 행균에는 3차 증류수를 사용하였다. 세척제 혼합액을 3차 증류수를 사용하여 세척제의 일반적인 제조사의 표시사용농도 수준(0.2%)과 과다 사용농도 수준(1% 및 5%)으로 희석하였으며, 각 세척액 250 mL에 방울토마토 250 g 또는 상추 50 g을 3분간 침지한 후 세척액을 버리고 여기에 3차 증류수 500 mL를 행균수로 사용하여 30초간 행구었다. 행균 과정은 총 5회 동일한 방법으로 실시하였다. 계면활성제의 농도 분석을 위하여 방울토마토와 상추를 세척하기 전후의 세척액 및 각 단계별 행균수를 분석용 시료를 채취하였다. 실험의 신뢰도를 높이기 위해 동일한 조건에서 동일한 방법으로 3회 반복 실험을 진행하였다.

Table 1. Ingredients of detergents for detergent mixture used

Detergent	Ingredient compounds
A	Glycerin
	Sodium citrate
	Alkyl glucoside
	Sodium benzoate
	Ethanol
	Sodium chloride
B	Lemon flavor
	Glycerin
	Citric acid
	Sodium carbonate sodium bicarbonate
C	Alkylpolyglucoside
	Urea
	Citric acid
	α -olefin sulfonate (AOS)
	Sodium Lauryl Ether Sulfate
	Alkyl dimethyl amine oxide
	Alkylbenzene sulfonic acid
	Alkylpolyglucoside
	Cocoamidopropyl betaine
	Polyethylene glycol
	Sodium benzoate
	Sodium chloride
	Apple fragrance
Ethylene diamine tetra acetic acid	

계면활성제 분석

계면활성제 성분 분석에는 Park 등(2021)의 분석방법에 따라 진행하였으며, 분석조건은 Table 2와 같다. 시료는 LC-MS/MS (Liquid chromatography-mass spectrometry)로 분석하였으며 LC는 Nexera-X2 (Shimadzu, Tokyo, Japan)와 MS/MS는 TQ4500 (AB Sciex, Framingham, MA, USA) 장비를 사용하였다. 컬럼은 XBridge BEH C8 Column (4.6 mm×100 mm, 2.5 μ m, Waters, Milford, MA, USA), 이동상은 50 mM ammonium formate와 0.1% formic acid가 함유된 증류수(A)와 acetonitrile (B)이었으며, 시료 주입량은 3 μ L으로 하여 경사용매 조성법으로 분석하였다.

Table 2. LC-MS/MS parameter for determining 6 surfactants

Parameter	Condition		
UPLC (Nexera X2, Shimadzu)	Column	XBridge BEH C8 XP Column (4.6 mm×100 mm, 2.5 μ m, Waters)	
	Mobile Phase	A: 50 mM ammonium formate and 0.1% formic acid in water B: ACN	
	Gradient	Time (min)	0 1.5 7.0 7.5 7.6 11.5
		B(%)	60 75 98 98 60 60
	Flow rate	400 μ L/min Injection volume 3 μ L	
MS/MS (TQ 4500, Sciex)	Mode	ESI (Negative/Positive) Curtain gas 20 psi	
	Ion source	-4500 V / 5500 V	
	Gas1	40 psi Gas2 60 psi	
	TEM	450°C CAD 8 eV	

결과 및 고찰

과일 및 채소 세척방법 설문조사 결과

2020년 5-7월까지 성인 503명을 대상으로 설문조사를 실시한 결과, 과일 및 채소 세척 시 약 81%가 물로만 세척한다고 응답하였으며, 1종 세척제 9.6%, 베이킹 소다 4.6%, 알칼리 이온수 1.4%, 칼슘 1%, 식초 0.6% 등의 순으로 사용하는 것으로 조사되었다. 또한 대부분의 응답자들은 과일 및 채소 세척 시 수돗물 이용하며, 수돗물로 약 20초 동안 2회 헹굼 하였으며, 세척제(1종 세척제, 베이킹 소다, 알칼리 이온수, 칼슘, 식초 등)를 사용하는 경우 세척액에 약 5분 동안 담가 두었다가 수돗물로 약 2회 헹구는 것으로 조사되었다.

야채과일에 1종 세척제를 사용한다고 응답한 경우, 제조사의 표시사용량 인지 여부에 대한 응답에는 14%만 표시사용량에 따라 사용하고 있으며, 38%는 표시사용량이 표시되어 있는지를 몰랐으며, 35%는 표시사용량은 알지만 따르지 않았으며, 13%는 응답하지 않았다.

담금 단계의 계면활성제 잔류량

세척제를 사용한 야채과일의 세척에 따른 계면활성제 잔류 정도를 평가하기 위하여 본 실험에 사용한 세척제 혼합액의 계면활성제 6종의 함량을 분석한 결과는 Table 4와 5에서 보는 바와 같다. 세척제 혼합액에는 음이온 계면활성제인 SLES의 농도가 가장 높았고, 그 외에 LAS, SLS, LDAO, CAPB, AOS순이었다. 계면활성제 중 세척의 효과는 음이온 계면활성제가 우수한 것으로 알려져 있으나, 피부에 대한 자극성과 물의 경도에 영향을 적게 받는 비이온 계면활성제의 사용도 증가하고 있다(Seweryn, 2019).

세척액 농도별로 시료를 3분간 담근 후 세척수의 계면활성제 농도를 세척 전 세척수내의 계면활성제 농도로 나누어 계면활성제 성분의 잔류율을 계산한 결과, 방울토마토의 경우 표시사용농도 수준인 0.2%로 희석하여 세척액을 사용했을 때 잔류율은 0.00-7.50%였으며 이중 AOS가 가장 낮은 잔류율을 보였고, LAS C₁₂

가 가장 높은 잔류율을 보였다. 과다사용농도에서는, 1% 세척액에서의 잔류율은 1.65-6.39%였고, SLES N₃이 가장 낮았으며 SLS가 가장 높았다. 5% 세척액에서의 잔류율은 0.67-8.86%로 SLES N₁이 가장 낮았으며 LAS C₁₀가 가장 높았다.

상추에서 0.2%로 희석한 세척액의 잔류율은 0.00-6.56%였으며 AOS가 가장 낮은 잔류율을 보였고, LDAO가 가장 높았다. 1% 세척액 잔류율은 1.10-7.09%로 AOS가 가장 낮은 잔류율을 보였으며 LAS C₁₁이 가장 높은 잔류율을 보였다. 5%로 희석한 세척액은 1.45-8.90%로 CAPB가 잔류율이 가장 낮았으며, SLES N₂가 가장 높은 잔류율을 보였다.

이상으로 볼 때, 일반적인 1종 세척제의 표시 사용 수준인 0.2%로 희석하여 담근 경우 평균 2.61%의 계면활성제 잔류율을 보였으며, 표시 사용량의 5배 및 25배 수준으로 과다 사용하여 세척할 때의 조건으로 가정된 1%와 5% 세척액의 경우 평균 4.68-5.50%로 표시사용수준에 비하여 잔류율은 약 1.5배 정도로 높았다. 이는 세척제 사용농도가 증가함에 따라 계면활성제의 잔류율이 증가하는 것을 의미하며, 본 연구의 설문조사 결과에서 나타난 바와 같이 세척제의 표준사용량에 대한 인지도가 낮고 과다 사용하는 사례가 많음을 감안하면, 세척제의 사용자 표준 사용량에 대한 소비자 홍보가 필요한 것으로 사료되었다.

헹굼단계의 계면활성제 잔류량

세척제의 사용농도를 달리하여 방울토마토와 상추를 세척할 때, 헹굼 단계별 계면활성제의 잔류량은 Table 6와 7에서 보는 바와 같다. 각 계면활성제 성분 별 검출한계(limit of detection, LOD)는 검출한계는 LAS_C10 8.3 µg/L, LAS_C11 10.2 µg/L, SLES_N0 11.5 µg/L, SLES_n1 11.5 µg/L, SLES_n2 16.4 µg/L, SLES_n3 29.0 µg/L, AOS 11.7 µg/L, SLS 7.0 µg/L, CAPB 18.8 µg/L, LDAO 10 µg/L였으며, 헹굼수의 계면활성제 농도가 LOD 미만일 시 잔류하지 않는 것으로 간주하였다.

방울토마토를 0.2% 세척액으로 세척한 경우, 헹굼수의 계면활성제 잔류량은 1차 헹굼수에서 LDAO가 0.02 µg/mL이었으며 그 외의 계면활성제 5종은 잔류하지 않았다. 2-5차 헹굼수에서는 계

Table 3. The survey results of usage habits of washing for fruits and vegetable

Fruits or vegetable		Use of water	Use of detergent	Non-response
Strawberry	N	385	58	60
	%	77%	12%	12%
Apple, oriental melon	N	380	76	47
	%	76%	15%	9%
Grape	N	335	79	89
	%	67%	16%	18%
Plum, apricot, cucumber, tomato and red pepper	N	398	60	45
	%	79%	12%	9%
Peach, kiwi	N	430	38	35
	%	85%	8%	7%
Lettuce, perilla leaf	N	442	27	34
	%	88%	5%	7%
Cabbage	N	454	26	23
	%	90%	5%	5%
Sprout vegetables	N	448	21	34
	%	89%	4%	7%

Table 4. Level of the residual surfactants on cherry tomato after soaking according to the concentration of detergents (unit: µg/mL)

Surfactants	0.2%				1%				5%				
	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	
LAS	C10	0.97±0.037	0.95±0.028	0.02	2.06	5.93±0.0211	5.82±0.025	0.11	1.85	34.20±1.908	31.17±2.810	3.03	8.86
	C11	0.47±0.004	0.46±0.027	0.01	2.13	4.00±0.035	3.86±0.324	0.14	3.50	20.70±1.646	18.93±1.518	1.77	8.55
	C12	0.40±0.019	0.37±0.018	0.03	7.50	3.98±0.331	3.75±0.474	0.23	5.78	16.04±1.509	15.51±1.294	0.53	3.30
ΣLAS	1.84±0.060	1.79±0.073	0.05	2.72	13.91±0.577	13.43±1.048	0.47	3.38	71.30±5.063	65.61±5.622	5.71	8.01	
SLES	N1	11.40±0.036	11.03±0.603	0.37	3.25	77.30±6.684	73.87±4.536	3.43	4.44	346.00±32.187	343.67±33.843	2.33	0.67
	N2	14.03±1.102	13.87±1.079	0.15	1.07	87.43±0.737	84.73±0.611	2.60	2.97	345.33±23.007	329.67±32.130	15.66	4.53
	N3	15.37±1.484	14.97±1.361	0.40	2.60	92.60±2.252	91.07±2.065	1.53	1.65	344.00±11.930	326.50±66.516	17.50	5.10
	N4	16.77±2.285	16.40±2.008	0.37	2.21	94.47±13.701	90.33±14.709	4.14	4.38	307.00±1.333	288.00±5.568	19.00	6.19
ΣSLES	57.57±4.907	56.27±5.501	1.30	2.26	351.80±23.374	340.00±21.921	11.80	3.35	1342.33±68.457	1287.84±138.057	54.50	4.10	
SLS	1.59±0.035	1.55±0.029	0.04	2.52	9.55±0.968	8.94±0.564	0.61	6.39	54.33±1.286	50.13±3.439	4.20	7.73	
AOS	0.03±0.001	0.03±0.002	0.00	0.00	0.17±0.007	0.16±0.005	0.01	5.88	1.28±0.808	1.22±0.076	0.06	4.69	
CAPB	0.59±0.021	0.58±0.013	0.01	1.69	3.57±0.312	3.44±0.437	0.17	4.76	17.31±0.556	16.95±0.391	0.36	2.08	
LDAO	1.28±0.029	1.20±0.020	0.08	6.25	6.22±0.647	5.91±0.473	0.31	4.98	27.23±1.595	26.10±2.055	1.13	4.22	

Table 5. Level of the residual surfactants on lettuce after soaking according to the concentration of detergents (unit: µg/mL)

Surfactants	0.2%				1%				5%				
	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	Before (A)	After (B)	Residue (A-B)	%	
LAS	C10	0.90±0.034	0.89±0.287	0.01	1.1	5.94±0.257	5.75±0.407	0.19	3.2	27.87±4.102	27.03±3.943	0.84	3.01
	C11	0.43±0.243	0.42±0.026	0.01	2.3	3.81±0.170	3.54±0.248	0.27	7.09	23.75±5.424	22.15±0.762	1.6	6.74
	C12	0.35±0.042	0.33±0.036	0.02	5.71	3.72±0.237	3.47±0.265	0.25	6.72	20.10±1.513	19.50±1.513	0.6	2.99
ΣLAS	1.68±0.319	1.64±0.349	0.34	2.40	13.47±0.664	12.76±0.920	0.71	5.27	71.72±11.055	68.68±6.218	3.04	4.24	
SLES	N1	10.91±0.849	10.72±0.999	0.19	1.74	71.37±4.941	66.40±3.509	4.97	6.96	335.67±12.662	329.33±10.693	6.34	1.89
	N2	14.17±1.747	13.97±1.747	0.2	1.41	85.80±2.307	81.83±3.353	3.97	4.63	404.33±14.572	368.33±26.274	36	8.9
	N3	16.03±1.210	15.17±1.124	0.86	5.36	93.13±4.600	89.87±4.796	3.26	3.5	368.67±24.007	350.00±37.749	18.67	5.06
	N4	16.27±1.450	15.93±1.528	0.34	2.09	94.03±9.059	93.00±8.464	1.03	1.1	300.67±17.010	294.33±18.771	6.34	2.11
ΣSLES	57.38±5.256	55.79±5.398	1.59	2.77	345.23±20.907	331.20±20.122	14.03	4.06	1,409.34±68.251	1,341.99±93.487	67.35	4.78	
SLS	1.45±0.046	1.44±0.095	0.01	0.69	8.89±0.382	8.57±0.230	0.32	3.6	46.70±5.716	45.33±5.065	1.37	2.93	
AOS	0.03±0.001	0.03±0.001	0.00	0.00	0.17±0.004	0.16±0.005	0.01	5.88	1.27±0.093	1.21±0.021	0.06	4.72	
CAPB	0.53±0.020	0.51±0.031	0.02	3.77	3.46±0.272	3.31±0.197	0.15	4.34	14.51±0.456	14.30±0.589	0.21	1.45	
LDAO	1.22±0.035	1.14±0.121	0.08	6.56	5.89±0.619	5.62±0.580	0.27	4.58	24.07±1.069	23.30±1.311	0.77	3.2	

Table 6. Level of the residual surfactants on cherry tomato during the rinsing according to the concentration of detergents (unit: µg/mL)

Compounds	0.20%					1%					5%						
	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	
LAS	C10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.03±0.003	<LOD	<LOD	<LOD	
	C11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
	C12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
ΣLAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03±0.003	-	-	-	
SLES	N1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.05±0.021	<LOD	<LOD	0.02±0.004	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.35±0.049	<LOD	<LOD	<LOD
	N2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.06±0.026	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.41±0.057	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	N3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.07±0.031	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.45±0.015	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	N4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.50±0.041	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΣSLES	-	-	-	-	0.18±0.078	0.02±0.004	-	-	-	-	-	-	1.71±0.162	-	-	-	-
AOS	SLS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.01±0.004	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.07±0.004	<LOD	<LOD	<LOD
	AOS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	CAPB	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.05±0.004	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	LDAO	0.02±0.003	<LOD	<LOD	<LOD	0.05±0.008	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.12±0.006	0.01±0.003	<LOD	<LOD	<LOD

Table 7. Level of the residual surfactants on lettuce tomato during the rinsing according to the concentration of detergents (unit: µg/mL)

Compounds	0.20%					1%					5%					
	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th	1 st	2 nd	3 rd	4-5 th
LAS	C10	0.05±0.049	0.01±0.015	<LOD	<LOD	0.12±0.010	<LOD	<LOD	<LOD	0.97±0.284	<LOD	<LOD	<LOD	0.03±0.020	<LOD	<LOD
	C11	0.02±0.025	<LOD	<LOD	<LOD	0.02±0.003	<LOD	<LOD	<LOD	0.39±0.130	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	C12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.30±0.160	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΣLAS	0.07±0.074	0.01±0.015	-	-	0.14±0.013	-	-	-	1.66±0.574	0.03±0.020	-	-	-	-	-	-
SLES	N1	0.34±0.086	<LOD	<LOD	<LOD	1.30±0.308	<LOD	<LOD	0.10±0.034	11.97±3.508	<LOD	<LOD	<LOD	0.43±0.192	0.04±0.015	<LOD
	N2	0.44±0.128	0.02±0.016	<LOD	<LOD	1.50±0.387	<LOD	<LOD	0.16±0.041	13.77±4.234	<LOD	<LOD	<LOD	0.50±0.297	0.05±0.024	<LOD
	N3	0.49±0.131	<LOD	<LOD	<LOD	1.78±0.344	<LOD	<LOD	0.17±0.055	13.76±5.237	<LOD	<LOD	<LOD	0.52±0.298	0.06±0.016	<LOD
	N4	0.63±0.127	0.03±0.023	<LOD	<LOD	1.68±0.337	<LOD	<LOD	0.11±0.000	16.71±6.231	<LOD	<LOD	<LOD	0.45±0.329	0.09±0.320	<LOD
ΣSLES	1.90±0.472	0.05±0.039	-	-	6.26±1.383	0.54±0.130	-	-	56.21±19.210	1.87±1.116	-	-	0.08±0.039	0.24±0.357	<LOD	
AOS	SLS	0.05±0.010	<LOD	<LOD	<LOD	0.24±0.230	<LOD	<LOD	0.03±0.002	1.68±0.396	<LOD	<LOD	<LOD	0.08±0.039	<LOD	<LOD
	AOS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.03±0.006	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	CAPB	0.07±0.013	<LOD	<LOD	<LOD	0.14±0.025	0.03±0.009	<LOD	<LOD	0.47±0.177	<LOD	<LOD	<LOD	0.03±0.009	0.02±0.009	<LOD
	LDAO	0.12±0.022	0.04±0.005	<LOD	<LOD	0.05±0.012	0.02±0.002	<LOD	<LOD	0.55±0.091	0.04±0.007	<LOD	<LOD	0.04±0.007	0.02±0.007	<LOD

면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 1% 세척액의 세척 후 1차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였고 그 외에 SLS와 LDAO가 잔류하였으며, 나머지 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 2차 헹굼수에서는 SLES만 잔류했으며 2-5차 헹굼수에서는 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 5% 세척액의 세척 후 헹굼수의 계면활성제 잔류량은 1차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류했고 LAS, SLS, CAPB, LDAO가 잔류하였으며 AOS는 잔류하지 않았다. 2차 헹굼수에서는 LDAO 0.01 µg/mL 잔류하였고, 3-5차 헹굼수에서는 계면활성제 성분이 잔류하지 않았다. 방울토마토는 0.2% 세척액으로 세척 후 30초간 1회 헹굼을 하면 계면활성제가 잔류하지 않았으며 1%와 5% 세척액은 2회 반복 시 잔류하지 않았다.

상추를 0.2% 세척액으로 세척한 경우, 헹굼수의 계면활성제 잔류량은 1차 헹굼수에서 SLES가 가장 높게 잔류하였고 AOS는 잔류하지 않았다. 2차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였고, LAS와 LDAO 또한 잔류하였고 나머지 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 3-5차 헹굼수에서는 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 1% 세척액의 세척 후 헹굼수의 계면활성제 잔류량은 1차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였고 LAS, SLS, CAPB, LDAO가 잔류하였으며 AOS는 잔류하지 않았다. 2차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류했으며 SLS, CAPB, LDAO가 잔류하였다. 3-5차 헹굼수에서는 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 5% 세척액의 세척 후 헹굼수의 계면활성제 잔류량은 1차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였고 SLS, AOS, CAPB, LDAO가 잔류하였다. 2차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였고 LAS, SLS, CAPB, LDAO 또한 잔류하였으며 AOS는 잔류하지 않았다. 3차 헹굼수에서는 SLES가 가장 높게 잔류하였으며 CAPB, LDAO가 잔류하였으며 나머지 계면활성제 성분은 잔류하지 않았다. 4-5차 헹굼수에서는 계면활성제 성분이 잔류하지 않았다. 상추는 0.2%와 1% 세척액으로 세척 후 30초간 2회 헹굼을 하면 계면활성제가 잔류하지 않았으며 5% 세척액은 3회 반복 시 잔류하지 않았다.

본 실험에서 상추가 헹굼횟수를 늘려야 하는 결과는 방울토마토와 파리고추를 비교한 Kim 등(2016)의 연구에서도 유사하게 나타났는데, 1중 세척제를 0.15%와 0.6%로 희석하여 방울토마토에 잔류하는 LAS 0.15%와 0.6% 세척액으로 희석하여 세척하여 9초 헹굼을 진행한 후에는 불검출되었고 파리고추의 15초 헹굼을 때 2.89-5.63 µg per 50±1 g 잔류하였는데, 방울토마토보다 파리고추에 더 높은 잔류량을 보였으며 표면이 굴곡이 있기 때문에 잔류량이 많은 것으로 보고하였다. Hong 등(1990)에 따르면, LAS, AOS, SLS, SLES를 각각 0.4%로 희석하여 토마토와 상추를 세척하여 30초씩 정수에서 5회 헹굼 씻고 상추 같은 입상의 과채류에서 잔류성이 높다고 보고하였다. 일본에서 조사한 세척제로 과채류 세척 시 계면활성제는 LAS의 경우 야채가 37 µg/g, 과일이 18 µg/g, alkyl ethoxy sulfate (AES)의 경우 야채가 22.0 µg/g, 과일이 20.1 µg/g, Amine Oxide (AO)는 야채가 5.6 µg/g, 과일이 0.96 µg/g이 최대 잔류하였다(Bureau of Social Welfare and Public Health, Tokyo Metropolitan Government, 1973; Kim 등, 1994) 이는 Kim 등(1994)의 연구결과 계면활성제 최대잔류량(LAS 19.06 ppm, AOS 11.96 ppm, SLES 5.74 ppm, SLS 3.96 ppm)과 비슷한 수준이었다.

이상의 결과로 볼 때, 세척제를 표시 사용량으로 희석하여 세척 후 표면이 굴곡지지 않은 과채류의 경우 물에 30초씩 2회 헹굼, 표면이 굴곡지거나 입상의 과채류의 경우에는 물에 30초씩 3회 헹굼을 진행하면 계면활성제가 잔류하지 않을 것으로 사료된다.

요 약

과일 및 채소의 세척방법에 대한 실태와 세척제를 야채과일의 세척에 사용하는 경우 계면활성제 6종(LAS, SLES, AOS, SLS, CAPB, LDAO)의 잔류 정도를 LC-MS/MS를 이용하여 조사하였다. 설문조사 결과, 과일 및 채소 세척 시 세척제를 사용하는 경우는 4-16%이며, 이중 세척제의 표시사용 농도를 인지하고 이를 실제로 사용하는 경우는 14%에 불과하였다. 표시 사용량인 0.2%로 세척제를 희석하여 야채와 과일을 담근 경우 평균 2.61%의 계면활성제 잔류율을 보였으며, 표시사용농도의 5배와 25배로 희석한 1와 5% 세척액의 경우 평균 4.68-5.50%의 계면활성제 잔류율을 보였다. 헹굼과정에서 방울토마토는 0.2% 세척액으로 세척 후 30초간 1회 헹굼을 하면 계면활성제가 잔류하지 않았으며 1%와 5% 세척액은 2회 반복 시 잔류하지 않았다. 상추의 경우 0.2%와 1% 세척액으로 세척 후 30초간 2회 헹굼을 하면 계면활성제가 잔류하지 않았으며 5% 세척액은 3회 반복 시 잔류하지 않았다. 따라서 1중 세척제를 사용하여 과채류를 세척할 경우 제품에 표기되어 있는 표시사용량을 준수하고, 깨끗한 물로 30초씩 3회 이상 헹구는 것이 계면활성제의 잔류량을 최소화할 수 있을 것으로 보였다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 식품의약품안전처의 연구개발비(20163MFDS 021)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Broze G. Handbook of detergents, Part A: Properties, surfactants: Classification. CRC Press. NY, USA (1999)
- Bureau of Social Welfare and Public Health, Tokyo Metropolitan Government. Results of a Survey on Neutral Detergent. Bureau of Social Welfare and Public Health, Tokyo Metropolitan Government. Tokyo, Japan. (1973)
- Farn RJ. In Chemistry and Technology of Surfactants. Blackwell, Oxford, United Kingdom (2008)
- Hong SU, Lee HW, Yu YH. Toxicological studies on surfactants and synthetic detergents. Korea. J. Environ. Toxicol. 5: 37-44 (1990)
- Hrabák A, Antoni F, Szabo MT. Damaging effect of detergents on human lymphocytes. B Environ Contam Tox. 28: 504-511 (1982)
- Ivanković T, Hrenović J. Surfactants in the environment. Arh Hig Rada Toksikol. 61: 95-110 (2010)
- Kim JS, Bang OK, Chang HC. Examination of microbiological contamination of ready-to-eat vegetable salad. J. Food Hyg. Saf. 19: 60-65 (2004)
- Kim EH, Jung BK, Son YJ, Kim MS, Lee HK, Kim YC, Oh YH. Residual linear alkylbenzene sulfonates on tablewares, fruits and vegetables after washing with detergent. Report of S.I.H.E. 52: 23-33 (2016)
- Kim HS, Nam SW, Lee HW, Hong SU. Study on the residual amounts and its safety of synthetic detergents and commercial surfactants on the surfaces of fruits, vegetables and tableware. Korea J. Environ. Toxicol. 9: 1-11 (1994)
- Ko BS, Jeon TH, Jung KS, Lee SK. Removal Effects of Organic-Phosphorus Pesticide Residue in lettuce by washing methods. Korean J of Rural med. 21: 159-171 (1996)
- Ku PT, Jin SH, Kang JM, Kwon HD, Park SH, Lee JY. A study on the removal efficiency of pesticide residues in fruits and vegetables treated by additional materials. Appl Biol Chem. 48: 388-393 (2005)
- MFDS. Risk Assessment of Cosmetics. Ministry of Food and Drug Safety. Osong, Korea. pp. 195-214 (2018)
- MFDS. The standards and specifications for cleansing and hygiene. Ministry of Food and Drug Safety. Osong, Korea. pp. 10-12

- (2019)
- MFDS. Food Additives Code. Ministry of Food and Drug Safety. Osong, Korea. P. 1714 (2020)
- Ministry of Food and Drug Safety (MFDS). Foodborne disease outbreak. Available from: <https://www.foodsafetykorea.go.kr/main.do>, Accessed Jul. 20, 2021.
- Painter JA, Hoekstra RM, Ayers T, Tauxe RV, Braden CR, Angulo FJ, Griffin PM. Attribution of foodborne illnesses, hospitalizations, and deaths to food commodities by using outbreak data, United States, 1998-2008. *Emerg Infect Dis* 19: 407-415 (2013)
- Park NY, Lee SJ, Kim JH, Kho YL. Analysis method of surfactants for identification of residue dishwashing detergent. *J. Korean Chem. Soc.* In press (2021)
- Seweryn A, Klimaszewska E, Ogorzalek M. Improvement in the safety of use of hand dishwashing liquids through the addition of sulfonic derivatives of alkyl polyglucosides. *J. Surfact. Deterg.* 22: 743-750 (2019)
- Song HY, Kim YH, Seok SJ, Gil HW, Yang JO, Lee EY, Hong SY. Cellular toxicity of surfactants used as herbicide additives. *J. Korean Med. Sci.* 27: 3-9 (2012)
- Tolls J, Kloepper-Sams P, Sijm THM. Surfactant bioconcentration—A critical review. *Chemosphere* 29: 693-717 (1994)
- Wang Z, Huang J, Chen J, Li F. Effectiveness of dishwashing liquids in removing chlorothalonil and chlorpyrifos residues from cherry tomatoes. *Chemosphere* 92: 1022-1028 (2013)