

## Fundamental study on the development of the testing method of Triclosan with GC/ECD and GC/MS

Hui-Jae Jeong<sup>1,2</sup>, Jae-In Lee<sup>1</sup>, Deok-Jun Kweon<sup>1</sup>, Hui-Jeong Eom<sup>1</sup>,  
Zel-Ho Choi<sup>1</sup> and Ki-In Choi<sup>1,★</sup>

<sup>1</sup>Test & standard center, Korea institute of ceramic engineering & technology, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, HanYang University

(Received November 23, 2012; Revised December 6, 2012; Accepted December 6, 2012)

## GC/ECD 및 GC/MS를 이용한 트리클로산 정량분석에 관한 기초 연구

정희재<sup>1,2</sup> · 이재인<sup>1</sup> · 권덕준<sup>1</sup> · 엄희정<sup>1</sup> · 최철호<sup>1</sup> · 최기인<sup>1,★</sup>

<sup>1</sup>한국세라믹기술원 시험표준센터, <sup>2</sup>한양대학교 화학공학과

(2012. 11. 23. 접수, 2012. 12. 6. 수정, 2012. 12. 6. 승인)

**Abstract:** In this study, a fundamental study was conducted to establish the method for quantitative analysis and pretreatment of triclosan, one of the chemicals to be used as bactericides, detergents, and sterilizers. The extraction efficiency of triclosan was the highest when it was extracted by soxhlet apparatus with n-hexane, and it showed a satisfactory result when the samples were analyzed with both GC/ECD and GC/MS. To evaluate the reproductivity of the results, each 30 reference samples made with paper filter and cotton wool was prepared in this study. From the results with high extraction effectiveness, low analysis deviation, and good statistical analysis data, the method for the extraction and analysis for triclosan were reasonable for the paper and textile samples applied in this study.

**요 약:** 본 연구에서는 현재 항균제, 세정제 및 살균제의 형태로 가장 많이 사용되는 물질 중 하나인 트리클로산에 대한 전처리 방법 및 정량분석 방법을 확립하기 위한 기초적인 연구를 수행하였다. 노말렉산을 추출용매로 하여 속실텐 추출기에서 8 시간 추출할 경우, 가장 높은 추출효율을 보였으며, 분석장비는 GC-ECD와 GC-MS 모두 양호한 분석결과를 보였다. 본 연구에서 조제한 종이 여과지 시료 및 솜 시료를 각각 30 개씩 분석한 결과, 높은 트리클로산 추출효율, 낮은 분석 편차, 일원배치법에 따른 분산분석 결과를 고려할 때, 본 연구에서 조제한 시료 및 본 연구에서 제시한 추출 및 분석방법은 종이 및 솜 시료 내 트리클로산 분석에 유효하게 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

**Key words:** Triclosan, GC-MS, GC-ECD, test method

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3282-7849, Fax : +82-(0)2-3282-2489

E-mail : kichoi@kicet.re.kr

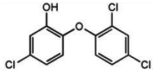
## 1. 서 론

21 세기 들어 전기·전자산업, IT 산업, 통신산업, 자동차산업 및 의료산업 등을 중심으로 첨단기술이 빠르게 발달함에 따라 인류는 보다 편리한 생활을 누릴 수 있게 되었으나, 이러한 대량소비 중심의 현대사회는 기후변화, 지구온난화, 폐기물 증가, 유해화학물질의 범람 등 전세계적으로 심각한 환경문제에 직면하게 되었다. 이에 세계 각 국에서는 이러한 환경문제가 향후 전 인류의 생존문제로 인식하고 쾌적한 지구 환경에서 인간의 생활을 영위하기 위한 지구환경 보호를 위한 범지구적 환경보호정책운동을 시작하게 된다. 특히, 유럽연합(European Union, 이하 EU)에서는 전기·전자장비에 대한 폐기물처리지침(Waste Electrical and Electronic Equipment; 이하 WEEE)과 유해물질사용제한지침(Restriction of Hazardous Substances; 이하 RoHS), 신화학물질관리제도(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, 이하 REACH)에 대해 최종 합의하면서 다양한 환경오염물질에 대하여 제품 생산에 사용을 금지하거나 제한물질 혹은 관심물질로 구분하여 사용을 억제하고 있으며, 이러한 EU의 환경규제 강화 정책은 미국, 일본, 중국, 한국 등 전기·전자제품 수출과 밀접한 관련이 있는 각 국으로 빠르게 확산되는 등 전세계적으로 제품 내 인체 독성물질 및 환경유해물질에 대한 관리를 강화되는 추세이다.

트리클로산(Triclosan)은 다양한 활용 범위를 가진 항균 및 살균제로써 우리가 사용하는 많은 물품 및 전문적인 건강관리용품, 즉 비누, 샤워젤, 방취 비누, 핸드로션 및 크림, 치약, 구강청결제, 겨드랑이 탈취제 등 건강 관리용품 뿐만 아니라, 컴퓨터 키보드, 장난감, 의복, 치약, 매트리스, 도마 등에도 첨가되어 있는 등 생활환경 전반에 사용되고 있는 화합물질이다.<sup>1,3</sup> Table 1에는 트리클로산의 물리화학적 성질을 나타내었다.<sup>4</sup>

최근 연구에 따르면 이러한 트리클로산이 높은 농도로 사용될 경우, 작용 대상이 되는 세균뿐만 아니라 미생물, 기타 생명체, 나아가 인간에게까지 영향을 미칠 수 있는 것으로 보고되는 등 환경독성학에서 관심의 초점이 되고 있는 신생오염물질(emerging pollutants)로 환경생태계나 인간의 건강과 안전성을 위협하는 화합물 중 하나로 분류되고 있다. 트리클로산이 생태계 중으로 배출될 경우, 생물의 생체대사과정에서 호르몬을 변형시켜 내분비 장애를 초래하여 인간에게도 영향을 미칠 수 있으며, 광반응 또는 수돗물에 함유되어 있는 염소와 반응하여 클로로폼이나 다이옥신으로 변형되어 발암, 내분비계장애 등 더 큰 독성을 유발하기도 한다. 또한, 유도체인 메틸트리클로산(methyl triclosan)은 트리클로산보다 더 생분해에 안정하여 지속적으로 수생생물에 독성을 유발하는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> 이에 유럽연합에서는 트리클로산을 유럽화학물질청(European Chemicals Agency, ECHA)의 신유해화

Table 1. Physico-chemical property of triclosan

Property	Value, name or structure
CAS No.	3380-34-5
Synonyms	2',4',4'-Trichloro-2-hydroxydiphenyl ether; 2'-Hydroxy-2,4,4'-trichlorodiphenyl ether; 2,2'-Oxybis(1',5'-dichlorophenyl-5-chlorophenol); 3-Chloro-6-(2,4-dichlorophenoxy)phenol; 4-Chloro-2-hydroxyphenyl 2,4-dichlorophenyl ether.
Molecular Formula	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Structural Formula	
Molecular Weight	289.541
Physical State	White crystalline powder
Specific Gravity	1.55 × 103 kg/m <sup>3</sup> at 22 °C
pKa	8.14 at 20 °C
Melting Point	56.5 °C
Boiling Point	N/A
Water Solubility	0.012 g/L at 20 °C
Vapor Pressure	5.2 × 10 <sup>-6</sup> mm Hg at 25 °C

학물질관리제도(Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, REACH)에 의거한 보건 및 환경 위험성 의심 화학물질 평가계획(Community Rolling Action Plan, Corap)에 현재 조사대상 목록으로 등재하고 있으며, 유럽 소비자연합 단체인 BEUC (Bureau Européen des Unions de Consommateurs)는 유럽집행위원회(European Commission)에 화장품에 사용되는 트리클로산에 대한 강력한 규제가 마련되어야 한다고 주장하고 있다.<sup>6</sup> 국내에서도 2009년 11월 신규화학물질 이외의 화학물질 유해성심사결과에 따라 트리클로산 및 트리클로산을 25% 이상 함유한 혼합물질은 피부에 자극성이 있으며, 수생생물에 매우 유독하고 수생환경에 장기적인 유해영향을 일으킬 수 있으므로 국립환경과학원의 유해화학물질 관리법 개정고시에 유독물로 추가하였으며, 이에 따라 트리클로산을 취급하는 사람은 유독물 수입 신고 규정 및 유독물영업의 등록 규정을 준수하여야 한다.<sup>7</sup>

제품 내 오염물질을 관리하기 위해서는 가장먼저 표준화된 시험분석 및 평가방법을 확립하는 것이 필요하지만, 아직까지 트리클로산에 대한 표준화된 분석 방법은 마련되지 않은 상태이다. 이에 본 연구에서는 최근 국제적으로 관리대상물질로 분류되고 있는 트리클로산에 대한 추출 조건 확립 및 가스크로마토그래피/전자포획검출기(Gas chromatography/Electron capture detector, 이하 GC-ECD)와 가스크로마토그래피/질량분석기(Gas chromatography/mass spectrometer, 이하 GC-MS)를 이용한 정량분석을 기초연구를 수행하였다.

## 2. 시험재료 및 분석방법

### 2.1. 시료의 조제

트리클로산의 추출조건 확립을 위하여 별도의 모의 시료를 제조하였다. 시험용 모의시료는 Fig. 1과 같이 아세톤으로 사전에 세척·건조한 종이 여과지와 솜의

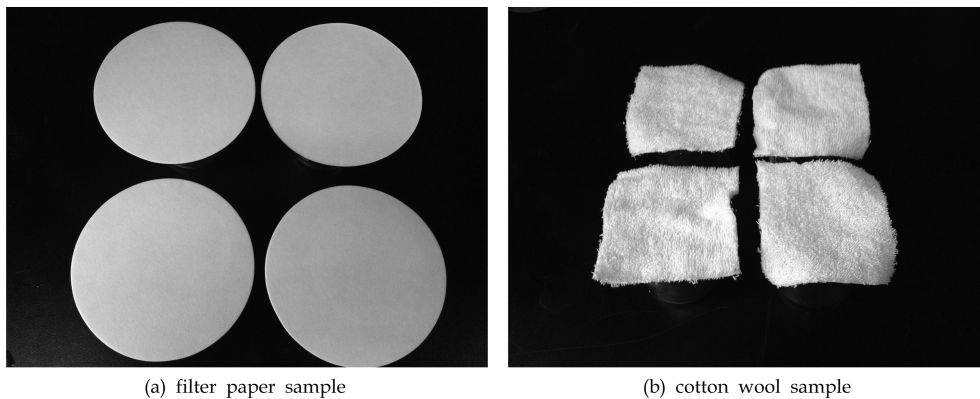


Fig. 1. Reference material for triclosan analysis.

Table 2. Analytical conditions for the determination of triclosan

Gas chromatograph	Agilent 6890 series GC/ECD & GC/MS	
Column	DB-5(MS) (30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm film thickness)	
Instrument Settings	Carrier gas	Nitrogen (ECD)/Helium(MS)
	Column head pressure	11 psi
	Injection type	splitless direct injection
	Carrier gas flow	1.0 mL/min
	Injection temp.	260 °C
	Detector temp.	280 °C
	Mode	Constant flow
Temperature Program	Initial temp.	2 min at 100 °C
	Initial rate	10 °C/min to 170 °C
	Final temp. increasing	5 °C/min to 280 °C
	Post run time	5 min at 280 °C

질량을 각각 달고, Accustandard사의 100 mg/L 트리클로산 표준원액을 100  $\mu$ L씩 주입하여 각 시료 당 10  $\mu$ g이 들어가도록 주입한 후, 약 80 °C의 건조기에서 1 시간 동안 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 갈색 유리병에 담아 트리클로산 분석용 시료로 하고, 4 °C 냉장고에서 보관하였다.

## 2.2. 분석조건 및 추출조건 확립

정량분석 조건 확립을 위해 GC-ECD 및 GC-MS를 이용하여 트리클로산 표준용액에 분석을 실시하였다. Table 2에는 트리클로산 분석을 위한 GC-ECD 및 GC-MS에서의 분석조건을 나타내었다. 시료주입방식은 전량주입방식(Splitless injection Mode)을 적용하였고 컬럼 내 헬륨가스 유속은 1.0 mL/min이고, 초기 오븐온도 100 °C, initial time은 0 min. 그리고 170 °C 까지 10 °C/min, 280 °C까지 50 °C/min으로 가열하였다. 한편, 질량분석기의 경우, EI 70 eV, Interface temp. 280 °C 등의 조건으로 설정하였다. Table 3에는 GC-MS 분석에 적용된 분석대상 모니터링이온 및 정량이온을 나타내었다.

시료에 함유된 트리클로산을 추출하기에 적합한 추출용매 및 추출시간을 선정하기 위해 2.1 시료의 조제에 따라 조제된 시험용 모의시료(종이 여과지 시료 및 습시료)를 이용하여 추출실험을 수행하였다. 추출방식은 미량 유기오염물질 추출을 위하여 일반적으로 많이 적용하는 속실텍 추출법(soxhlet extraction)을 적용하였다. 시험용 모의시료는 각 시료의 질량이 상이하고, 매트릭스 내 표준용액의 균질성이 확보되지 못한 점, 시료의 분쇄가 어렵다는 점을 고려하여 별도로 분취하지 않고 하나의 시료 전체를 속실텍 장치에 넣고, 추출 용매 150 mL를 넣고, 용매 순환 주기는 시간당 약 4 회에서 8 회 정도로 조정하였다. 추출 용매는 노말헥산, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 및 프로판올 등 총 5 개 용매를 사용하였으며, 용매별로 5 번씩 반복실험을 수행하였다. 추출시간은 각 추출 용매별로 2 시간, 3 시간, 6 시간, 8 시간, 12 시간, 14 시간 및 16 시간으로 추출시간을 늘여가며 추출효율을 비교하였다. 추출이 완료되면 실온까지 냉각한 다음 무수황산나트륨을

Table 3. Retention time and selected molecular ion of VCM chromatogram

Compounds	Retention time (min.)	Monitoring ion [m/z]	Selected ion [m/z]
Triclosan	15.5	290, 288	218

이용하여 탈수하고, 250 mL 부피 플라스크에 옮긴 후, 눈금까지 용매를 채워 추출액으로 하였다. 각 추출액은 50 mL를 분취하여 약 1 mL 정도가 되도록 회전식 농축기(rotary evaporator)와 질소가스로 농축하였다. 농축이 완료되면 GC용 바이알에 옮기고, 실린지 첨가용 내부표준물질인 PCB 209 표준용액(100 mg/L) 20  $\mu$ L을 주입하여 트리클로산 분석을 위한 최종 시료로 하였다. 시료의 분석은 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 한편, 트리클로산 분석용 모의시료에 대한 적합성 평가를 위하여 종이 여과지 시료와 습 시료는 무작위로 각각 30 개를 취하여 독립적으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분석 방법의 선정

GC-ECD 및 GC-MS를 이용하여 트리클로산 표준용액에 대한 검정곡선을 작성하고, 검출한계(Limit of Detection) 및 정량한계(Limit of Quantitation)를 구하였다. 트리클로산 표준용액 1, 2, 5, 10 mg/L를 GC-ECD 및 GC-MS로 분석하여 얻은 검정곡선은 Fig. 2에 나타내었다. GC-ECD를 이용하여 얻은 검정곡선은 일차방정식으로  $y=80.99x+98.79$ ,  $R^2=0.9989$ 로 나타났

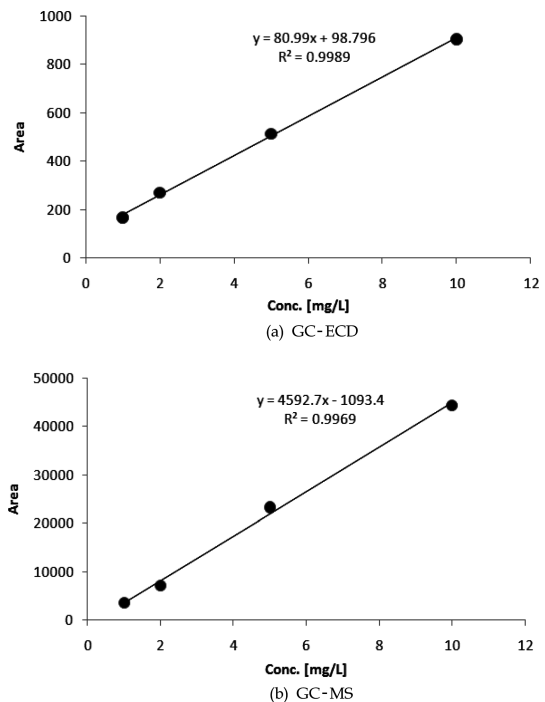


Fig. 2. Calibration curve of triclosan standard solution.

으며, GC-MS의 경우에는 검정곡선이  $y=4592x-1093$ ,  $R^2=0.996$ 으로 나타나 두 분석장비 모두 충분한 직선성이 확보되는 것으로 나타났다. 트리클로산 표준용액 분석결과를 바탕으로 계산한 검출한계 및 정량한계는 GC-ECD와 GC-MS 모두에서 각각 0.1 mg/L 및 0.3 mg/L로 나타났다. 본 연구에서 조제한 모의시료에 대한 분석용 최종시료의 트리클로산 농도가 2 mg/L 수준임을 고려한다면, 두 분석장비 모두 트리클로산 분석에는 유효할 것으로 판단되었다.

### 3.2. 추출 조건 확립

추출용매 및 추출시간의 확립하기 위하여 종이 여과지에 트리클로산 표준용액을 주입한 시험용 모의시료를 이용하여 속실텐 추출을 실시하였으며, 추출액은 농축 후 분석용 최종시료로 하였다. 트리클로산의 분석 결과를 살펴보면, GC-ECD 및 GC-MS 모두 시험분석 장비로 유효할 것으로 판단되었으나, 시료 내 존재할 수 있는 다른 유기오염물질의 간섭을 최소화 할 수 있도록 본 연구에서는 GC-MS를 이용한 분석법을 적용하였다.

Table 4에는 노말헥산, 톨루엔, 아세톤, 메탄올 및 프로판올에 대한 시간별 추출효율(5 mg/L 기준)을 나타내었다. 먼저 추출용매로 노말헥산을 사용한 경우, 8 시간 이상 속실텐 추출하였을 때, 92%~96%의 추출효율을 보여 추출 효율이 가장 높게 나타났다. 톨루엔의 경우에도 8 시간 추출하였을 때 평균 92%의 추출효율을 보였으나, 그 이후부터는 오히려 추출효율이 감소하는 것으로 나타났다. 한편, 아세톤, 메탄올, 프로판올은 추출시간에 관계없이 상대적으로 낮은 추출효율을 보여 트리클로산 추출을 위한 용매로는 적합하지 않은 것으로 판단되었다. Fig. 3에는 추출용매와 추출시간에 따른 평균 트리클로산 추출농도를 나타내었다. 추출시험 결과를 바탕으로 본 연구에서 진행된 시험용 모의시료 중 트리클로산에 대한 추출은 노말헥산을 이용하여 8 시간 이상 속실텐 추출하였다.

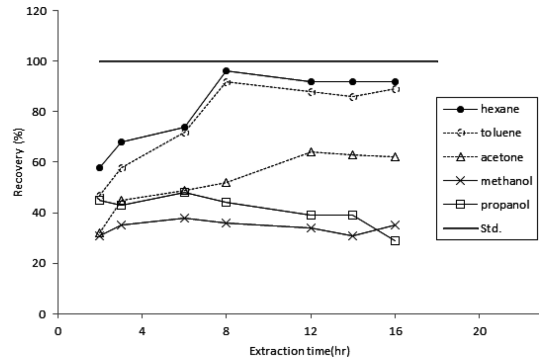


Fig. 3. Extraction concentrations of triclosan with various extraction solvents.

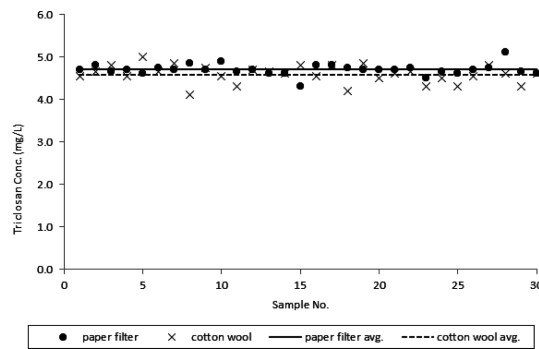


Fig. 4. Triclosan content in the artificial samples.

### 3.3. 트리클로산 분석용 모의시료에 대한 적합성 평가

Fig. 4에는 종이 여과지 시료 및 솜 시료를 무작위로 각각 30 개씩 채취하여 노말헥산으로 속실텐 추출 후, 추출액을 GC-MS로 분석한 결과를 나타내었다. 종이 여과지 시료에 대한 최종 분석액의 트리클로산 측정농도는 평균 4.7 mg/L (4.3 mg/L~5.1 mg/L, 표준편차 0.13 mg/L)으로 나타나 초기 주입농도 5.0 mg/L 기준 평균 회수율이 94%로 나타났다. 솜 시료에 대한 최종 분석액의 측정농도는 평균 4.6 mg/L (4.1 mg/L

Table 4. Extraction efficiency of triclosan with various extraction solvents (Unit: %)

Solvent Time(hr)	n-hexane	Toluene	Acetone	Methanol	Propanol
2	58 (56~62)	47 (45~49)	32 (28~35)	31 (28~34)	45 (42~49)
3	68 (64~71)	58 (55~62)	45 (41~48)	35 (31~37)	43 (41~46)
6	74 (71~77)	72 (69~74)	49 (46~53)	38 (35~41)	48 (45~52)
8	96 (94~97)	92 (90~94)	52 (50~53)	36 (34~38)	44 (41~46)
12	92 (90~94)	88 (85~92)	64 (61~68)	34 (31~37)	39 (34~52)
14	92 (90~94)	86 (83~89)	63 (61~66)	31 (27~34)	39 (35~42)
16	92 (89~95)	89 (87~92)	62 (59~68)	35 (29~38)	29 (26~33)

Table 5. Summary of ANOVA analysis for the determination of triclosan in the artificial samples

Sample Name	Group No.	Sample No.	Average.	Variance	F ratio	P-Value	F-value
Filter paper	1	10	4.735	0.0084	0.769	0.473	3.354
	2	10	4.66	0.021			
	3	10	4.7	0.026			
Cotton Wool	1	10	4.645	0.0586	0.887	0.424	3.354
	2	10	4.595	0.046			
	3	10	4.52	0.029			

L~5.0 mg/L, 표준편차 0.21 mg/L)으로 나타나, 평균 트리클로산 회수율이 92%로 나타났다. 종이 여과지 시료 및 흡시료에서의 높은 트리클로산 추출효율이나 분석값에 대한 편차를 고려할 때, 재현성의 측면에서 만족스러운 결과인 것으로 판단되었다.

각 시료에 대한 분석결과를 임의로 3개 그룹으로 나누어 일원배치법에 따른 분산분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 종이 여과지의 경우, F비가 0.769로 F 기각치인 3.354보다 작으며, P-값은 0.473으로 유의수준인 0.05보다 크기 때문에, 각 그룹간의 트리클로산 농도값은 통계적으로 볼 때 동일한 것으로 나타났다. 또한, 흡시료에 대한 분석결과 역시 F비가 0.887로 F 기각치인 3.354보다 작으며, P-값은 0.424로 유의수준인 0.05보다 크기 때문에, 종이 여과지 시료와 마찬가지로 각 그룹간의 트리클로산 농도값은 통계적으로 볼 때 동일한 것으로 확인되었다. 이러한 통계 결과를 살펴볼 때, 본 연구에서 조제한 시료는 향후 트리클로산 분석방법 확립을 위한 기초연구 과정에서 기준물질(reference material)로의 활용이 가능하며, 본 연구과정에서 제시한 추출조건 및 분석방법 역시 종이 및 섬유시료 내 트리클로산 분석에 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

최근 조류독감, 신종플루, 인플루엔자 등 계절성 독감이나 전염성 질병이 유행함에 따라 개인위생용품 및 향균제·세정제의 수요 역시 폭발적으로 증가하고 있다. 트리클로산은 현재 향균제, 세정제 및 살균제의 형태로 가장 많이 사용되는 물질 중 하나로 손세정제, 생활용품, 화장품, 건강관리용품, 의료용품, 공산품 등 생활환경 전반에 사용되고 있다. 하지만, 트리클로산은 수생독성 및 생체독성을 유발하는 것으로 보고되고 있어, 제품 내 트리클로산 농도관리가 필요한 상황이다. 본 연구에서는 아직까지 표준화된 전처리 방법이나 정량분석 방법이 정립되는 않은 종이 및 섬유시

료 내 트리클로산에 대한 추출 및 분석방법을 확립하기 위한 기초적인 연구를 수행하였다. 노말헥산을 추출용매로 하여 속실텍 추출기에서 8 시간 추출할 경우, 가장 높은 추출효율을 보였으며, 분석장비는 GC-ECD와 GC-MS 모두 양호한 분석결과를 보여, GC-ECD와 GC-MS 모두 트리클로산 분석에는 유효할 것으로 확인되었다. 본 연구에서 조제한 종이 여과지 시료 및 흡 시료를 각각 30 개씩 분석한 결과, 높은 트리클로산 추출효율, 유효한 분석 편차, 일원배치법에 따른 분산분석 결과를 고려할 때, 본 연구에서 조제한 시료 및 본 연구에서 제시한 추출 및 분석방법은 종이 및 섬유시료 내 트리클로산 분석에 유효하게 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 참고문헌

1. Aviva Glaser, "The Ubiquitous Triclosan: A common antibacterial agent exposed", Pesticides and You, vol. 24, No. 3, 2004.
2. US EPA, Triclosan Facts, pesticides, 2010. 3.
3. US FDA, "Triclosan: What Consumers Should Know", 2010. 4. 8. (<http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm205999.htm>)
4. Department of Health and Ageing, Australia, "Triclosan", Priority existing chemical assessment report, No. 30, 2009. 1.
5. The Alliance for the Prudent Use of Antibiotics (APUA), Triclosan(white Paper), 2011. 1.
6. 무역환경정보네트워크(TEN) 정책동향 게시판, "EU 소비자단체, 화장품의 트리클로산 사용에 대한 우려 표명", 2012. 10. 24.
7. 국립환경과학원, 유독물 등의 분류기준 및 표시방법에 관한 규정, 국립환경과학원고시 제2012-22호, 2012. 8. 22.