

세제 중 파라벤류, DHA, 트리클로산 및 중금속 실태조사

첨가물 검사팀

이은순 · 김태랑 · 김미선 · 김수언 · 김창규 · 김리라 · 신기영 · 김정현 · 채영주

Determination of Parabenoates, DHA, Triclosan by HPLC and Heavy Metals using ICP-MS in Commercial Detergents

Food Additives Team

**Eun-soon Lee, Tae-rang Kim, Mi-sun Kim, Su-un Kim, Chang-ku Kim,
Li-ra Kim, Ki-young Shin, Jung-hun Kim and Young-zoo Chae**

Abstract

The study was designed to analyze parabenoates, DHA, triclosan and heavy metals in commercial detergents. The analyses were performed using HPLC and ICP-MS. The recoveries for parabenoates, DHA and triclosan were 100.64~106.35%, 102.65%, 102.90%, respectively. The limit of quantitation(LOQ) ranged from 9.45×10^{-2} mg/kg to 9.93×10^{-2} mg/kg by HPLC method. The contents of methylparaben, triclosan were 269.53 mg/kg, 37.24 mg/kg for first detergents and 119.89 mg/kg, 145.20 mg/kg for second detergents. The contents of ethylparaben, isopropylparaben, isobutylparaben, butylparaben for first detergents were 0.90 mg/kg, 0.33 mg/kg, 7.32 mg/kg, 6.69 mg/kg. The contents of isobutylparaben, butylparaben for second detergents were 10.91 mg/kg, 10.99 mg/kg. No further chemicals are not detected. For heavy metals, the contents of lead, chromium, manganese, nickel, arsenic, cadmium were 0.17 mg/kg, 0.20 mg/kg, 0.15 mg/kg, 0.12 mg/kg, 0.03 mg/kg, 0.00 mg/kg respectively.

Key words : parabenoates, triclosan, detergent, heavy metals

서론

세제란 희석된 용액에서 세척의 특징을 가진 계면활성제나 그 화합물로서(1), 주로 그 성분은 알킬벤젠설포산으로 구성되어 있다. 세척은 화합물적으로 친수성기(hydrophilic(polar))와 소수성기(hydrophobic)를 가진 양쪽성의 화합물이 물과 소수성인 기름이나 오물부분을 접촉하게 하여 제거하게 하는 메커니즘을 갖는다. 그러므로 세제에는 주성분인 친수성기와 소수성기를 가진 계면활성제와 그 이외의 화합물이 첨가되어 있다. 계면활성제로는 알코올계(음이온), 알파올레핀계(음이온), 직쇄 알킬벤젠계(음이온), 지방산계(비이온) 등이 있다. 그 이외의 화합물은 시트르산, 정제수, 베이킹소다, 알코올, 식용색소 등이 있으며, 세척기능 이외의 상품가치를 높게 해주기 위해 색소나 향료 그리고 세제 사용에 따른 사용자의 피부를 보호하기 위하여 피부보호제 및 천연성분을 첨가하는 추세이다. 이러한 천연성분의 추가로 세제의 유통이나 장기보관에 따른 미생물오염이나 변질방지를 위한 기능이 필요하며, 그 방부기능으로 파라벤류 등의 보존료가 널리 이용되고 있다. 보건복지부의 고시(제 2009-159호)에 의하면 1종 세제는 사람이 그대로 먹을 수 있는 채소 또는 과일 등을 씻는데 사용되는 세제이고, 2종 세제는 음식기, 조리기구 등 식품용 기구(자동식기세척기용 및 산업용 식기류 포함)를 씻는데 사용되는 세제를 말한다. 3종 세제는 식품의 제조장치, 가공장치 등 제조·가공용 기구 등을 씻는데 사용되는 세제를 말한다. 제조기준으로는 1종 세제의 경우 효소 또는 표백작용이 있는 성분을 사용하여서는 아니되며, 1~3종 세제에 사용할 수 있는 성분은 「보건복지부의 고시(제 2009-159호) 별표 가」에 명시되어 있으며, 그 이외의 경우 우리나라에서 허용된 식품첨가물이거나 식품성분으로 인정된 경우에 사용할 수 있다라고 하여 예외 규정을 두었으며 파라벤류와 트리클로산은 사용이 허용되어 있다.

식품에 관련된 오물이나 기름이외의 미생물부분은 식기나 조리기구용 세척이외의 채소 과일의 세척을 고려할 때, 소독 및 살균처리가 필요하다. 트

리클로산은 polychloro-phenoxy phenol이며 항균성 및 항곰팡이성의 특징을 가진 물질로 1972년 이래로 비누성분에 0.10~1.00% 정도로 사용되고 있으며 샴푸, 탈취제(deodorants), 치약, 구강세제 등에 이용되고 있다(2). 그 이외에도 화장품, 손세정제, 유아용장난감, 가구 등에도 사용되고 있다. 트리클로산은 세균의 지방산 합성에 관여하는 효소인 bacterial enoyl-acyl carrier protein reductase enzyme(ENR)과 결합하여 세포질이나 세포벽을 분해함으로써 지방산합성을 저해하여 항세균 역할을 한다(3). 인간은 그 효소를 가지고 있지 않아서 biocide로의 영향을 끼치지 않지만, 2010년 유럽연합(EU)은 세균의 유전자를 변형시켜 건강을 해치는 작용을 할 수 있다고도 하였다(4,5). 우리나라에서도 2013년 1월부터 물휴지에 트리클로산 기준을 신설하는 등 위해성에 대한 의문점들이 제기되고 있다. 가정용품에서의 트리클로산은 지표수에서 비독성-타입의 다이옥신으로 분해되며 햇빛이나 폐수에 염소처리로 침전물 중심부에서 검출되어진다는 보고가 있다(6). 미환경부(EPA)와 세계보건기구(WHO)는 트리클로산으로부터 생성된 다이옥신은 포유류, 조류, 어류 등에 독성학적 관심의 대상이 아니라고도 인식하고 있다(7,8).

세제의 중금속기준은 납으로서 1 ppm 이하로 규정되어 있으며 비소는 0.05 ppm 이하로 되어 있다. 중금속의 시험방법은 비색법으로 규정되어 있으나, 납, 비소이외의 다른 중금속에 대한 정확한 자료와 시험방법에 대한 고찰이 필요한 부분이라 할 수 있다.

파라벤류 및 트리클로산 그리고 중금속은 세제의 오물제거나 미생물제거를 위한 사용 후 인간의 직접적인 섭취 및 흡수로 인한 위험보다는 세척 후 수질오염이나 물의 순환으로 인한 생태계 축적으로 인간에게 영향이 있을 것으로 보인다. 특히 중금속은 토양 내에서 수년에서 수십 년의 반감기를 가지면서 쉽게 분해되지 않고 축적되는 특징이 있으며, 유해금속 중 납, 카드뮴, 비소는 발암물질 및 발암가능성이 높은 물질로 분류되어 있다(9). 본 연구에서는 시중에 유통되고 있는 세제를 중심으로 파라벤류 및 트리클로산, 중금속의 함유량을

조사하여 기준설정이나 안전성관리를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

시중에 유통 중인 세제 70건을 대상으로 사용하였으며, 채소 또는 과일용 세제인 1종 세제 54건, 식기류용 세제인 2종 세제 16건이었다. 제품의 표시사항으로 정리한 세제의 성분들은 표 1과 같다.

Table 1. Components in detergents

| Group | Components |
|-----------------------|--|
| Artificial components | 계면활성제(식물성고급알코올계, 식물성고급아민계, 식물성비이온계가용화제), 정제수, 베이킹소다, 구연산, 에탄올, 증점제, 구연산나트륨, 알코올, 식용색소청색1호, 식용색소황색4호 |
| Natural components | 식류식초성분, 매실성분, 녹차추출물, 편백나무추출물, 허브에센스, 유기농올리브성분, 레몬, 라임추출물, 대나무숯죽추출물, 대나무수액, 녹차세정성분, 유기농허브, 녹차레몬알로에성분, 자몽에센스, 이천쌀뜨물, 아세로라추출물, 들국화추출물, 오렌지에센스오일, 모과식초성분, 원두커피분말, 천연숫가루, 오곡추출물, 목초액, 발아현미, 식용인진쑥추출물, 유기농보리추출물, 허브민트추출물, 애플민트추출물, 천연생강추출물, 천연라임추출물, 과실초 |

2. 시약 및 기구

methylparaben, DHA, ethylparaben, isopropylparaben, propylparaben, isobutylparaben, butylparaben, triclosan, Pb, Cd, Cr, Mn, Ni, As의 표준품과 초순수제조장치(Milli-Q Direct 16 system, Millipore, USA)로 제조한 저항값 18M Ω 이상인 정제수를 사용하였다.

3. 실험방법

1) 시료전처리

parabenzoates 및 DHA, triclosan의 LC 분석을 위한 시료 전처리는 시료를 취한 후 초순수로 희석하여 초음파처리 후 0.45 μ m 나일론 멤브레인 필터로 여과한 후 시험용액으로 사용하였다. 필요시 이를 희석하여 분석하였으며 3회 반복 실시하였다. 중금속 분석을 위한 시료 전처리 방법은 식품공전(10)방법에 따라 시료를 회화용기에 취하여 탄화시킨 후 450 $^{\circ}$ C의 온도에서 여러 시간 가열하여 백색~회백색의 회분이 얻어질 때까지 회화하였다. 이를 방지하여 냉각한 후 주의하여 물로 적신 후 염산용액을 가해 수용상에서 완전 증발건고한 후 메스플라스크에 여과하여 시험용액으로 사용하였다.

2) 표준용액 조제

parabenzoates 및 DHA, triclosan의 LC 분석을 위한 표준용액조제는 표준물질 0.1 g을 정확히 취해 메탄올에 녹여 표준용액(1,000 mg/L)을 조제한 후 필요한 양을 취하여 원하는 농도의 혼합 표준용액을 만들고, 단계적으로 희석하여 검량선을 작성하였다. 중금속 분석을 위한 ICP-MS 분석을 위한 표준용액 조제는 혼합 표준용액을 희석하여 10 μ g/L, 50 μ g/L, 100 μ g/L, 500 μ g/L의 농도로 사용하여 검량선을 작성하였다.

3) 기기분석

분석에 사용한 HPLC는 Agilent 1100 series (Agilent technologies, USA)는 DAD detector (G315B), binary solvent manager(G1312A), autosampler(G1329A), degasser(G1379A)로 구성된 것으로서 분리용 칼럼은 Eclipse XDB-C18(4.6 mm I.D. \times 150 mm, 5 μ m, Agilent, USA)을 사용하였다. HPLC 분석조건은 표 2와 같으며 이동상으로는 20 mM Ammonium acetate 과 Acetonitrile을 70:30으로 하여 gradient로 하여 분석하였다.

Table 2. Analytical condition of parabenoates, DHA, triclosan

| | | |
|------------------------|---|---------|
| Column | Eclipse XDB-C18(4.6 mm I.D. × 150 mm, 5 μm) | |
| Flow rate | 1.0 mL/min | |
| Injection volume | 10 μL | |
| Wavelength | 230, 254 nm | |
| Mobile phase(gradient) | | |
| Time(min) | 20 mM Ammonium acetate(%) | AcCN(%) |
| 0 | 70 | 30 |
| 8 | 50 | 50 |
| 10 | 30 | 70 |
| 15 | 10 | 90 |
| 20 | 70 | 30 |

중금속분석은 ICP-MS Spectrometer(ELAN DRC-E, Axial Field Technology, Perkinelmer)를 사용하였으며 기기분석 조건은 표 3과 같다.

Table 3. Operating conditions of ICP-MS Spectrometer

| Parameter | Operating conditions |
|---------------------|----------------------|
| Rf power | 1,500 W |
| Argon gas flow rate | 3.0 L/min |
| Plasma | 15.0 L/min |
| Auxiliary | 1.25 L/min |
| Carrier | 13.0 L/min |
| Argon gas flow rate | 3.0 mL/min |
| Replicates | 3 |

4) 회수율, 검출한계 및 정량한계

parabenoates, DHA 및 triclosan의 회수율은 세제 각각에 표준용액을 첨가하여 조제하였으며, 시료와 동일한 전처리 및 실험조건으로 3회 반복하여 구하였다. 검출한계와 정량한계는 표준용액을 5단계로 희석하여 표준편차와 기울기를 구하고 다음 식에 의하여 구하였다.

LOD(limit of detection) = $3\sigma/S$

LOQ(limit of quantitation) = $10\sigma/S$

(σ : standard of deviation, S: calibration curve slope)

4. 통계처리

통계프로그램(SPSS 20.0, SPSS Inc, Chicago, IL, USA)을 사용하여 실험결과의 평균과 표준편차를 구하였다.

결과 및 고찰

1. 회수율, 검출한계 및 정량한계

고속액체프로마토그래피를 이용하여 분석한 파라벤류, DHA와 Triclosan의 회수율은 표 4에서와 같고, 세제 매트릭스 실험의 경우 100.6~106.4%로 양호하였다. 검출한계는 0.028~0.030 mg/kg이었으며, 정량한계는 0.094~0.099 mg/kg으로 나타났다. 또한 상대표준편차는 0.01~0.04%의 범위를 보여 세제중의 보존료를 분석하는데 있어서 HPLC 분석방법에 대한 적합성을 확인할 수 있었다.

Table 4. Method validation of preservatives by HPLC

| Preservatives | Calibration range (mg/kg) | R ² | Recoveries (%) | LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) | RSD (%) |
|------------------|---------------------------|----------------|----------------|-------------|-------------|---------|
| methylparaben | 0.51~51.00 | 0.9999 | 103.14 | 0.0291 | 0.0969 | 0.01 |
| ethylparaben | 0.52~51.50 | 0.9999 | 103.69 | 0.0289 | 0.0964 | 0.01p |
| isopropylparaben | 0.64~57.00 | 0.9998 | 106.35 | 0.0282 | 0.0940 | 0.01 |
| propylparaben | 0.57~57.00 | 0.9999 | 103.02 | 0.0291 | 0.0971 | 0.02 |
| isobutylparaben | 0.64~63.50 | 0.9987 | 105.70 | 0.0283 | 0.0945 | 0.02 |
| butylparaben | 0.56~56.00 | 0.9994 | 100.64 | 0.0298 | 0.0993 | 0.01 |
| triclosan | 1.2~122.00 | 0.9999 | 102.90 | 0.0292 | 0.0972 | 0.02 |
| DHA | 1.10~110.00 | 0.9999 | 102.65 | 0.0292 | 0.0974 | 0.04 |

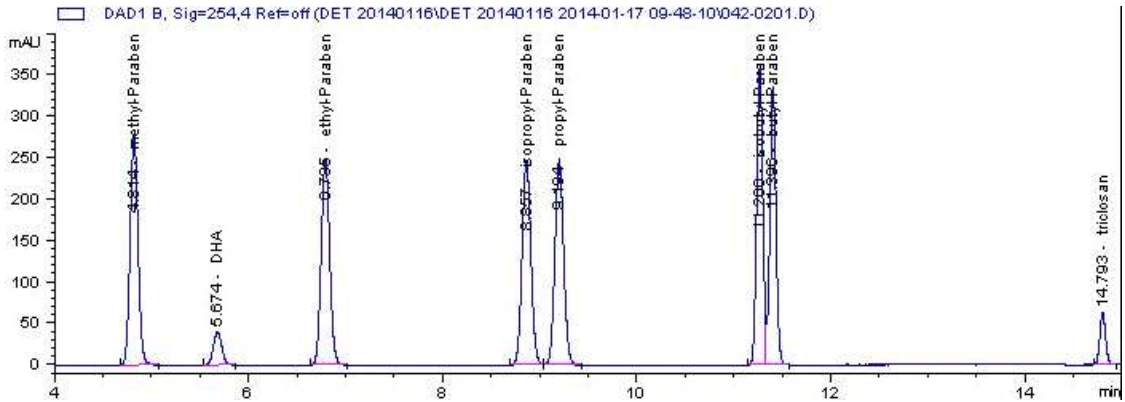


Fig. 1. Chromatogram of parabenoates, DHA, triclosan mixtures.

그림 1은 파라벤류와 DHA, triclosan을 동시분석한 크로마토그램을 나타낸 것으로 양호한 분리도를 보이고 있다.

2. 세제의 parabenoates, DHA, triclosan의 함량

계면활성제가 포함된 세제중의 parabenoates 및 DHA, triclosan의 분석을 위한 추출은 일반적인 보존료 추출방법인 수증기 증류법으로 하기는 추출 효율면에서 어렵다(11). 그러므로 추출효율이 낮은 수증기증류법보다 효율이 높은 회석하여 측정하는 방법을 택하였다. 파라벤류의 분석 방법은 IR-Spectrophotometer에 의한 방법, Gas Chromatography에 의한 방법 등(11)이 보고되

어 있으나 본 연구에서는 HPLC를 이용하여 측정하였다.

서울시내에서 유통되는 세제의 파라벤조에이트, DHA, 트리클로산의 검출범위와 평균함량은 표 5와 같다. 1종 세제의 파라벤조에이트의 검출결과는 메틸파라벤 269.53 mg/kg(불검출~1598.40 mg/kg, 검출율 27.78%), 에틸파라벤 0.90 mg/kg(불검출~26.18 mg/kg, 검출율 3.70%), 이소프로필파라벤 0.33 mg/kg(불검출~17.39 mg/kg, 검출율 1.85%), 프로필파라벤 불검출, 이소부틸파라벤 7.32 mg/kg(불검출~48.83, 검출율 33.33%), 부틸파라벤 6.69 mg/kg(불검출~42.32 mg/kg, 검출율 42.59%), DHA 불검출, triclosan 37.24 mg/kg(불검출~497.15 mg/kg,

Table 5. The levels of parabenoates, DHA, triclosan in detergents

(unit : mg/kg)

| Items | 1st detergent | | 2nd detergent | |
|------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| | range (Min~Max)(n) | Mean ± SD | range (Min~Max)(n) | Mean ± SD |
| methylparaben | 0~1598.40(15) | 269.53 ± 485.50 | 0 ~ 1466.86(2) | 119.89 ± 0.0 |
| ethylparaben | 0~26.18(2) | 0.9 ± 4.24 | 0 | 0 |
| isopropylparaben | 0~17.39(1) | 0.33 ± 2.39 | 0 | 0 |
| propylparaben | 0 | 0 | 0 | 0 |
| isobutylparaben | 0~48.83(18) | 7.32 ± 11.93 | 0 ~ 39.49(6) | 10.91 ± 15.49 |
| butylparaben | 0~42.32(23) | 6.69 ± 10.49 | 0 ~ 32.58(8) | 10.99 ± 13.41 |
| triclosan | 0~497.45(19) | 37.24 ± 95.66 | 0 ~ 1668.89(8) | 145.20 ± 408.62 |
| DHA | 0 | 0 | 0 | 0 |

SD : standard deviation

n : number of sample detected

35.18%)와 같다. 2종 세제의 파라벤조에이트의 검출결과는 메틸파라벤 119.89 mg/kg(불검출~1466.86 mg/kg, 검출율 12.50%), 에틸파라벤 불검출, 이소프로필파라벤 불검출, 프로필파라벤 불검출, 이소부틸파라벤 10.91 mg/kg(불검출~39.49, 검출율 37.50%), 부틸파라벤 10.99 mg/kg(불검출~32.58 mg/kg, 검출율 50.00%), DHA 불검출, 트리클로산 145.20 mg/kg(불검출~1668.89 mg/kg, 검출율 50.00%)이 각각 함유되어 있는 것으로 분석되었다.

1, 2종 세제 모두 대부분 메틸파라벤이 검출되었고 평균농도도 높은 것으로 보아 세제의 보존을 위하여 메틸파라벤이 주로 사용되어지고 있는 것으로 보인다. 세제에 향균 및 향콤폡이 기능을 위한 트리클로산의 검출율이 1종 세제의 경우 35.18%, 2종 세제는 50.00%이었고, 세척 기능이 외의 제세균 및 제콤폡이의 기능이 추가되어 사용되는 추세임을 알 수 있었다.

3. 세제의 중금속 함량

서울시내에서 유통되는 세제의 중금속의 검출범위와 함량은 표 6과 같다. 세제의 경우 납 0.17 mg/kg(0.02~1.16 mg/kg), 카드뮴 0.00 mg/kg(0~0.03 mg/kg), 크롬 0.20 mg/kg(0.03~0.84 mg/kg), 망간 0.15 mg/kg(0.01~1.31 mg/kg),

니켈 0.12 mg/kg(0.02~1.30 mg/kg), 비소 0.03 mg/kg(0.00~0.31 mg/kg)이 함유되어 있는 것으로 분석되었다. 세제의 규격기준은 중금속(납으로서) 1 mg/L으로 세제 모두 적합하였고, 다른 중금속류도 1 mg/L 미만으로 검출되었다. 세제는 500~1000배 희석하여 사용하므로 위의 중금속 함량은 세제의 실제 사용 시에 극미량으로 검출될 것으로 보인다. 위의 중금속함량이 여러 가지 식품이나 용기에 잔존하여 인체에 영향을 끼치는 부분은 거의 미약할 것으로 보이며, 수질오염 등으로 생태계에 끼치는 영향은 미약할 것으로 생각된다.

Table 6. The contents of heavy metals in detergents

(unit : mg/kg)

| Items | range(Min~Max) | Mean ± SD |
|-------|----------------|-------------|
| Pb | 0.03~0.95 | 0.17 ± 0.20 |
| Cd | 0~0.03 | 0.00 ± 0.02 |
| Cr | 0.03~0.84 | 0.20 ± 0.14 |
| Mn | 0.01~1.32 | 0.15 ± 0.22 |
| Ni | 0.02~1.30 | 0.12 ± 0.17 |
| As | 0.00~0.31 | 0.03 ± 0.05 |

SD : standard deviation

n : number of sample detected

결 론

본 연구에서는 세제중의 파라벤조에이트, DHA, 트리클로산 및 중금속을 조사하여 기준설정이나 안전성관리를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다. 시중에 유통 중인 1, 2종 세제 70건을 대상으로 각 시료를 회석 및 여과하여 HPLC로 파라벤조에이트 및 DHA, 트리클로산을 분석하였다. 각각의 회수율은 100% 이상으로 양호한 회수율을 보였고, 검출한계(limit of detection, LOD)는 $2.82 \times 10^{-2} \sim 2.98 \times 10^{-2}$ mg/kg으로 비슷한 수준이었고 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 $9.45 \times 10^{-2} \sim 9.93 \times 10^{-2}$ mg/kg이었다. 메틸파라벤은 1종 세제의 경우 269.53 mg/kg, 2종 세제 119.89 mg/kg이 검출되었고, 트리클로산은 1종 세제의 경우 37.24 mg/kg, 2종 세제 145.20 mg/kg이 검출되었으며, 이소부틸파라벤은 7.32 mg/kg, 10.91 mg/kg이 검출되었고, 부틸파라벤 6.69 mg/kg, 10.99 mg/kg로 검출되어 비슷한 경향을 보였다. 세제에는 주로 메틸파라벤과 트리클로산을 첨가하여 천연성분의 사용으로 인한 방부기능과 항세균의 기능을 위해 쓰여지는 것으로 보인다. 중금속분석은 각 시료를 건식회화법으로 전처리한 후 ICP-MS Spectrometer 로 측정하였다. 세제의 경우 납은 0.170 mg/kg이고, 카드뮴은 0.004 mg/kg, 크롬 0.199 mg/kg, 망간 0.147 mg/kg이며, 니켈 0.116 mg/kg, 비소 0.027 mg/kg가 검출되었다. 세제 중의 중금속의 납은 규격기준대로 적합하며 세제의 사용농도인 500~1000배 희석비율로 환산할 때 그 중금속의 농도는 미비하여 잔류 및 환경오염의 측면에서 볼 때 미비한 것으로 보인다.

참고문헌

1. "IUPAC Gold Book-detergent". Goldbook. iupac.org. 2012-08-19. Retrieved 2013-01-12.
2. Thompson, A, Griffin, P, Stuetz, R and Cartmell, E: The fate and removal of triclosan during wastewater treatment. *Water Environ. Res.*, 77(1):63~67, 2005.
3. Russell, AD: Whither triclosan. *J. Antimicrob. Chemother.*, 53(5):693~695, 2004.
4. Singer, H, Müller, S, Tixier, C and Pillonel, L: Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments.
5. Heidler, J and Halden, RU: Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, 66(2):362~369, 2007.
6. Buth, JM, Steen, PO and Sueper, C: Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* 44(12): 4545~51, 2010.
7. Environmental Protection Agency: Docket. 27 March 2013.
8. Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake(TDI): Executive Summary. *Food Additives and Contaminants*, 17(4):223~240, 2000.
9. Kim, JS, Hwang, SW, Kim, JM and Ma, JY: Monitoring research for heavy metals as endocrine disruptors in herbal medicines and Ssangwha-Tang. *Korean J. of Oriental Medicine*, 6:117~122, 2000.
10. 식품공전: 식품의약품안전청, 2013.
11. 성기춘, 김기준: 파라옥시 안식향산 유도체가 유화계의 계면활성제 및 무기분말재료에서 방부효능저하에 관한 연구. *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 16(3):1~7, 1999.