

Simultaneous determination of aromatic material causing allergic in children's products by Gas Chromatography

Kyeong Mok Ko, Chan Joo Rhu[★], Jong Won Kim, and Seok Ki Lee¹

Plastic Reliability Center, Korea Conformity Laboratories, Daejeon 34027, Korea

¹Department of Applied Chemistry, Woosuk University, Wanju 55338, Korea

(Received July 10, 2017; Revised January 10, 2018; Accepted January 11, 2018)

어린이 제품 중 가스 크로마토그래피를 이용한 알러지 유발 방향성 물질의 동시분석법

고경목 · 유찬주[★] · 김종원 · 이석기¹

한국건설생활환경시험연구원 플라스틱신뢰성센터, ¹우석대학교 응용화학과

(2017. 7. 10. 접수, 2018. 1. 10. 수정, 2018. 1. 11. 승인)

Abstract Twenty-two allergy-induced aromatics in children were analyzed using a gas chromatography flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography mass spectrometer (GC-MSD). Analytes were extracted using an automatic Soxhlet extractor and centrifuged for 10 min in a fast freezing centrifuge, and the supernatant was transferred into a 2 mL vial and injected in split mode. Under the established conditions, the calibration curve showed linearity with a correlation coefficient of 0.996 or more. A wide range of sensitivity of 6.7 to 1,859,839 depending on the device characteristics and detector used was shown. The detection limit of the device was 0.0032 to 0.0335 $\mu\text{g/mL}$, and the maximum detection limit was less than 0.1 $\mu\text{g/mL}$. The detection limit of the method ranged from 0.0033 to 0.1161 $\mu\text{g/mL}$. In addition, the limit of quantification ranged from 0.0100 to 0.5422 $\mu\text{g/mL}$, with a level of precision ranging from 0.21 % to 4.89 % and a degree of accuracy ranging from 89 % to 111 %. The analytical method developed in this study was applied to commercial products.

요약 어린이 제품 중 22종의 알러지 유발 방향성 물질들을 기체 크로마토그래피 불꽃 이온화 검출기(GC-FID)와 기체 크로마토그래피 질량 분석기(GC-MSD)를 사용하여 분석하였다. 분석물질들은 자동 속슬렛 추출장치를 사용하여 추출하였으며, 고속 냉동 원심분리기에서 10분동안 원심분리 후 상징 액을 2 mL vial 옮겨 Split mode로 주입하여 분석하였다. 확립된 조건에서 검정곡선은 0.996 이상의 상관계수를 갖는 직선성을 보였으며, 감도의 경우는 6.7~1,859,839로서 물질별로 기기특성 및 검출기에 따라 상당히 넓은 범위의 감도를 나타내었다. 기기검출한계는 0.0032~0.0335 $\mu\text{g/mL}$ 로서 최대 약 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 기기검출한계를 나타내었고, 방법검출한계는 0.0033~0.1161 $\mu\text{g/mL}$ 의 범위를 나타내었다. 또한 정량한계는 0.0100~0.5422 $\mu\text{g/mL}$ 의 범위를 보였고, 정밀도는 0.21~4.89%, 정확도는 89~111%의 범위를 나타내었다. 본 연구에서 개발한 분석법으로 시판품에 실제 적용하였다.

Key words: allergy, aromatic material, children's products, GC-FID, GC-MSD

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)42-723-3051 Fax : +82-(0)42-723-3062

E-mail : rhu123@kcl.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

화학제품의 생산·유통량이 크게 늘어나('02, 2억9천만톤 → '06, 4억2천만톤 45% 증가)' 화학제품을 장기간 반복 사용함에 따른 어린이 건강피해 우려가 증가되고 있으며 이에 따라 국내외적으로 안전취약계층인 어린이 건강보호를 위하여 어린이 제품 안전관리가 강화되고 있다. 대표적으로는 어린이제품의 세계 주요 시장을 차지하는 미국 CPSIA, EU의 Directive 2009/48/EC, 일본 ST 2012 등 주요선진국은 제품의 출시 전 안전성 확인이 강화되고 있는 추세이며, EU의 경우 신 완구 지침인 Directive 2009/48/EC에서, 기존의 8대 금속 안전기준을 강화하여 19대 유해 금속에 대한 안전기준이 제시되고 있고, 이와 더불어 알러지를 유발하는 방향성 물질(Alanroot oil 등 55 물질)의 함유를 금지 또는 일부 방향성 추출물(Anisyl alcohol 등 11종)의 경우 배합 한도 및 포장표시를 정하여 규제하고 있다.²

이물질들은 주로 화장품 원료로 사용될 경우 피부접촉에 의한 알러지 발현 가능성이 높기 때문에 금지 또는 사용이 제한된 물질로 알려져 있다.^{3,7} Directive 2009/48/EC의 조항에 따라 19대 유해 금속은 2014년에 시험방법을 개발하여 EN 71-3⁸을 개정·반영하고 있으나, 알러지 유발 방향성 물질의 경우는 현재까지 이를 확인하기 위한 시험검사방법이 제시되어 있지 않고, BN 71, ISO 등에서도 제시된 시험방법이 없으며, 다만 제조 또는 수입자로 하여금 의도적으로 사용하지 않도록 지침을 두고 있다.

한편 일부 독일, 네덜란드와 같은 국가에서는 d-Limonene, Linalool, Citronellol 등 일부 물질에 대한 안전기준(안)을 제정하기 위한 위해성 평가와 함께 시험검사 방법 개발이 진행 중인 것으로 알려져 있어 이들 물질의 안전기준이 강화될 것으로 판단된다.

우리나라도 대부분의 어린이제품에 대하여 어린이 제품 안전 특별법⁹ 등의 사전 인증 제도를 운영하고 있으며, 특히 최근에는 어린이제품 안전성 확보 및 관리의 사각지대에 있는 어린이제품 관리를 위하여 어린이제품 안전 특별법이 제정되고 2015년 6월 4일부터 시행되기 시작하였다.

어린이제품 안전 특별법은 어린이제품에 대하여 통관 전/출고 전 안전성을 확인 받도록 하고 있으며, 어린이 위해도에 따라 안전인증, 안전확인, 그리고 공급자적합성 확인대상 어린이제품으로 구분하고 어린이제품의 안전성 확보, 어린이 건강 유지 및 증진에 기

여함을 목적으로 제정 되었다. 어린이제품 안전 특별법 대상품목은 그 동안 품질경영 및 공산품 안전관리법으로 관리되던 대부분의 어린이제품을 포함하여 13세 이하의 어린이가 사용하는 전 제품이 대상이며 관리의 사각지대에 있던 품목도 포함되어 있으며, 어린이제품 안전에 관하여 다른 규정보다 우선하여 적용되는 등 어린이제품 안전관리가 강화되고 있다.

이렇듯 어린이제품 안전 특별법 시행에 따라 안전관리가 강화되고 있음에도 불구하고, 국내 제조/수입 환경 등 여러 이유 때문에 개별기준이나 공통안전 기준에 반영되지 않고 있으며, 특히 알러지 방향성 물질의 안전기준 및 시험검사 방법도 없는 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 알러지 유발 방향성 물질 중 우선적으로 22종의 시험 및 분석방법¹⁰⁻¹⁵을 개발하고 관련 규정 제정과 관리방안 마련을 위한 기초자료로 제공하여 어린이 건강 유지 및 증진에 기여함을 목적으로 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 표준물질은 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함하여 Accustandard사(U.S.A)에서 제조된 고농도 표준용액을 사용하였고, 분석용 MeOH과 Hexane은 J.T. Baker사(U.S.A)의 시약을 사용하였다. 작업표준용액의 제조는 분석용 MeOH에 희석하여 사용하였다.

추출장치는 자동 속슬렛 추출장치(DE/SOX 416, Gerhardt, Germany)를 사용하였고, Thimble Filter는 Soxtherm Extraction Thimbles (33 × 80 mm, Gerhardt, Germany)제품을 사용하여 추출하였다. 고속 냉동 원심분리기는 Supra 22k (Anyteck, Korea)를 사용하였고, 원심분리관은 Oak Ridge Centrifuge tube (50 mL, Thermo Fisher Scientific, U.S.A)를 사용하였다.

2.2. 시료 선정 및 전처리

시료는 대형마트, 학교 앞 상점 등에서 현재 시판되고 있는 어린이 제품 중 문구 및 완구 제품 13종을 선정하였다. 제품은 본 연구의 주요 분석대상 물질이 함유될 가능성을 고려하여, 향기나는 제품을 선정하였으며, 문구류 9종, 완구 4종을 구매하였다.

전처리 방법은 어린이 제품 중 고상시료가 많은 점을 고려하여 속슬렛 추출법을 선택하였으며, 추출용매는 MeOH과 Hexane을 우선적으로 선정하여, 분석대상

물질 중 13 종을 혼합한 표준용액으로 목적성분이 검출되지 않는 깨끗한 시료에 소량 첨가한 후(1 µg/mL), 동일한 전처리 과정에서 추출용매로 사용한 MeOH과 Hexane을 비교 분석하였다.

시료의 전처리는 균질화한 시료 약 2 g을 취하여 Thimble Filter에 넣고 속슬렛 추출장치 내부에 장착하였다. 추출용매는 50 mL를 사용하였으며 내부표준물질로 4,4-dibromobiphenyl(1 µg/mL)를 첨가하였다. 속슬렛 추출장치에서 2시간동안 추출한 후, 추출이 끝나면 곧바로 고속 냉동 원심분리기에서 20,000 rpm으로 -10 °C에서 10분동안 원심분리 하였다. 원심분리가 끝난 후 상침액을 2 mL vial에 옮겨 GC로 분석하였다.

2.3. GC 분석

가스 크로마토그래프 불꽃 이온화 검출기(GC-FID)는 7890B (Agilent, U.S.A)를 사용하였고, 운반가스는 N₂를 사용하였다. 가스 크로마토그래프 질량분석기(GC-MSD)는 5977A MSD (Agilent, U.S.A)를 사용하였으며, EI (70 eV) mode를 사용하였고, 운반가스인 He의 유속은 1.0 mL/min였다. 컬럼은 DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, Agilent, U.S.A)와 ZB-WAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm, Phenomenex, U.S.A)를 사용하였고, 분석물질 별로 각각의 검출기 및 컬럼 특성에 따른 감도 및 분리능 등의 분석효율을 비교 하였다.

시료주입방식은 Split mode로 1 µL 주입하였고, 초기온도는 50 °C로 설정하여 5분간 유지 후, 8 °C/

min씩 승온하여 최종적으로 250 °C에서 10분간 유지 하였다. 자세한 기기분석조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석조건 최적화

추출용매는 고상시료가 많은 어린이 제품의 매질 특성상 시료의 팽윤 및 추출 가능성을 고려할 때, MeOH과 Hexane을 우선적으로 고려하였다. 분석대상 물질 중 13 종을 혼합한 표준용액으로 깨끗한 시료에 소량 첨가한 후, 동일한 전처리 과정에서 추출용매로 사용한 MeOH과 Hexane을 비교 분석 한 결과, Hexane에 비해 분석물질에 대한 감도가 전반적으로 뛰어났던 MeOH을 추출용매로 최종 선택하였다(Table 3).

22 종의 분석대상 물질을 혼합한 표준용액을 제조하여 검출기 및 컬럼 특성에 따른 분석효율 등의 비교에 사용하였고, 컬럼 중 DB-5로 분석 시 ZB-Wax에 비해 용출속도가 빨라 분석시간이 빨라지는 장점은 있으나, 일부 물질들에 대한 분리가 제대로 이루어 지지 않았으며, 그에 반해 ZB-Wax는 분석시간이 전반적으로 길어지는 단점은 있으나, 분리능 등에서 뛰어난 퍼포먼스를 보여주었다. 검출기별로는 GC-FID에 비해 GC-MSD가 뛰어난 감도 등을 보여주었으나, d-Limonene, Linalool, Hexyl Cinnamal 등 3종은 GC-MSD로 분석 시 peak split이 심하고 base line이 지저분해지는 등의 현상을 나타내었다.

Table 1. Analytical condition of GC-FID

Parameters	Condition
Injector	230 °C, split [10:1], 1.0 µL
Column	DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Carrier Gas	N ₂ , 1.0 mL/min
Oven Temp.	50 °C (5 min)→8 °C/min→250 °C (10 min)
Detector	FID, 270 °C

Table 2. Analytical condition of GC-MSD

Parameters	Condition
Injector	230 °C, split [10:1], 1.0 µL
Column	ZB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Carrier Gas	He, 1.0 mL/min
Oven Temp.	50 °C (5 min)→8 °C/min→250 °C (10 min)
Aux Temp.	320 °C
MS Source	230 °C
Ionization	EI mode, 70 eV
Detection	Scan and SIM

Table 3. Comparison of extraction solvent using wax column by GC-MSD

Compounds	Response	
	Hexane	MeOH
Methyl trans-2-butenoate	2,484,031	4,458,472
trans-2-Hexenal dimethyl acetal	5,127,924	9,530,451
trans-2-Hexenal diethyl acetal	874,767	1,260,689
trans-2-Heptenal	5,851,946	6,138,845
Allyl isothiocyanate	4,310,319	4,816,997
Dimethyl citraconate	5,631,276	7,827,321
Geraniol	4,900,383	7,462,039
Benzyl cyanide	11,763,038	13,562,272
6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	4,858,359	5,959,486
Cinnamyl alcohol	6,758,865	9,425,031
Coumarin	8,276,035	10,061,605
4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	9,790,122	11,102,562
1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	10,528,725	11,339,761

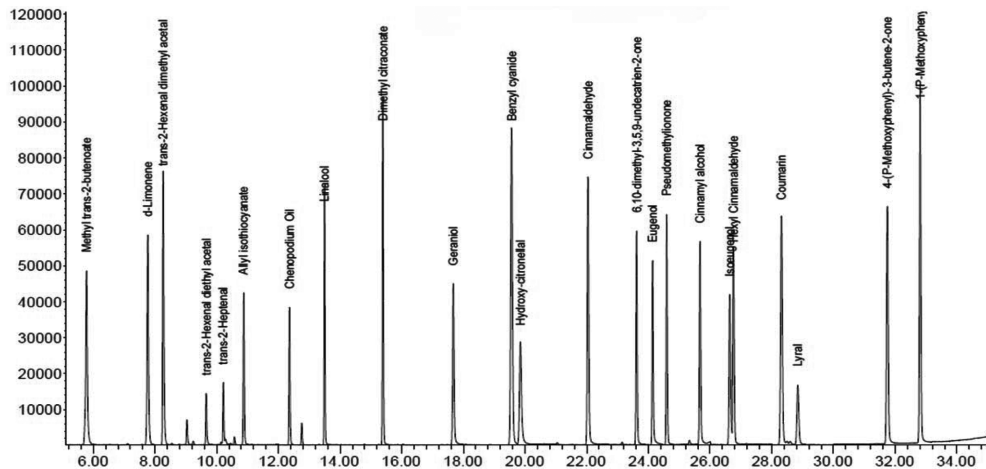


Fig. 1. Chromatogram of target compounds using the standard solution by GC-MSD.

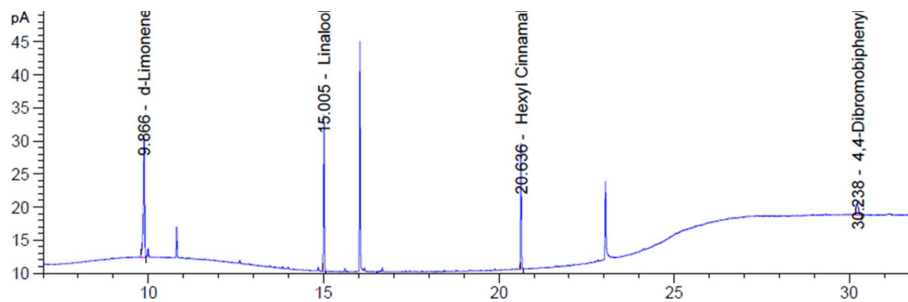


Fig. 2. Chromatogram of target compounds using the standard solution by GC-FID.

따라서 컬럼은 동시분석을 진행하기에 보다 적합한 것으로 판단되는 Wax컬럼을 선택하였고, 분석대상 물질 22종 중 Methyl trans-2-butenate을 포함한 19종은 GC-MSD를 사용하여 동시분석을 진행하였으며 (Fig. 1), d-Limonene, Linalool, Hexyl Cinnamal 등의 분석물질 3종은 별도로 분류하여 GC-FID로 동시분석을 진행하였다(Fig. 2). 지금까지 확립된 분석조건을 기준으로 분석대상 물질들을 Table 4에 정리하여 나타내었으며, 통계적 기법을 사용하여 분석방법에 대한 타당성 검증을 진행하고, 실제 시료에도 적용하였다.

3.2. 검출한계 및 정량한계

기기검출한계(instrument detection limit, IDL)는 목적성분이 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 준비하고, 10회 반복측정 후 표준편차에 3.14를 곱한 값을 기기검출한계로 계산하였다. 측정결과 0.0032~0.0335 $\mu\text{g/mL}$ 로서 최대 약 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 이하의 기기검출한계를 나타내었다.

방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 정제수가 아닌 매질효과를 고려한 분석물질이 검출되지 않은 사인펜액을 이용하여 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고, 각 시료를 시험절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 얻은 후, 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산하였다. 측정결과 방법검출한계의 경우 0.0033~0.1161 $\mu\text{g/mL}$ 를 나타내었고, 정량한계의 경우 0.0100~0.5422 $\mu\text{g/mL}$ 를 나타내었다(Table 5).

3.3. 검정곡선과 직선성 및 감도

검정곡선 작성 및 검증은 정량범위 내의 5개 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선 결정계수(R^2)가 0.98이상이어야 하며 결정계수가 허용범위를 벗어나면 재 작성 하도록 하였다. 측정결과 Table 6과 같이 검출되는 농도범위 내에서 모든 검정곡선의 직선성(R^2)이 0.996 이상으로 좋은 결과를 나타내었고,

Table 4. Formula and molecular weight of 22 target compounds

No.	Compounds	CAS No.	Formula	Molecular Weight	Instrument
1	Methyl trans-2-butenate	623-43-8	C ₅ H ₈ O ₂	100.12	
2	trans-2-Hexenal dimethyl acetal	18318-83-7	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	
3	trans-2-Heptenal	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	112.17	
4	Allyl isothiocyanate	57-06-7	C ₄ H ₅ NS	151.9	
5	Chenopodium Oil	8006-99-3	N/A	N/A	
6	Dimethyl citraconate	617-54-9	C ₇ H ₁₀ O ₄	158.15	
7	Geraniol	106-24-1	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	
8	Benzyl cyanide	140-29-4	C ₈ H ₇ N	117.15	
9	6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	141-10-6	C ₁₃ H ₂₀ O	192.29	
10	Eugenol	97-53-0	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	GC-MSD
11	Cinnamyl alcohol	104-54-1	C ₉ H ₁₀ O	134.18	
12	Coumarin	91-64-5	C ₉ H ₆ O ₂	146.14	
13	4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	943-88-4	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176.21	
14	1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	104-27-8	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190.24	
15	trans-2-Hexenal diethyl acetal	67746-30-9	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	
16	Hydroxy-citronellal	107-75-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	
17	Pseudomethylionone	26651-96-7	C ₁₄ H ₂₂ O	206.32	
18	Isoeugenol	97-54-1	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	
19	Lylal	31906-04-4	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210.31	
20	d-Limonene	5989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	
21	Linalool	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	GC-FID
22	Hexyl Cinnamal	101-86-0	C ₁₅ H ₂₀ O	216.32	

Table 5. IDL, MLD and LOQ results for the analysis of 22 target compounds by GC-MSD and GC-FID

Compounds	Unit	IDL	MDL	LOQ
Methyl trans-2-butenate	µg/mL	0.0156	0.0164	0.0512
trans-2-Hexenal dimethyl acetal	µg/mL	0.0119	0.0155	0.0495
trans-2-Heptenal	µg/mL	0.0110	0.0139	0.0442
Allyl isothiocyanate	µg/mL	0.0130	0.0144	0.0458
Chenopodium Oil	µg/mL	0.0083	0.0141	0.0450
Dimethyl citraconate	µg/mL	0.0128	0.0162	0.0515
Geraniol	µg/mL	0.0083	0.0121	0.0386
Benzyl cyanide	µg/mL	0.0141	0.0158	0.0505
6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	µg/mL	0.0153	0.0164	0.0522
Eugenol	µg/mL	0.0150	0.0450	0.1432
Cinnamyl alcohol	µg/mL	0.0106	0.0156	0.0498
Coumarin	µg/mL	0.0134	0.0180	0.0575
4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	µg/mL	0.0154	0.0228	0.0727
1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	µg/mL	0.0152	0.0230	0.0732
trans-2-Hexenal diethyl acetal	µg/mL	0.0108	0.0267	0.0849
Hydroxy-citronellal	µg/mL	0.0112	0.0650	0.2070
Pseudomethylionone	µg/mL	0.0057	0.0886	0.2820
Isoeugenol	µg/mL	0.0214	0.1161	0.3699
Lylal	µg/mL	0.0335	0.0366	0.1166
d-Limonene	µg/mL	0.0187	0.0581	0.1850
Linalool	µg/mL	0.0225	0.0719	0.2289
Hexyl Cinnamal	µg/mL	0.0232	0.0659	0.2100

Table 6. Calibration ranges and regression equation of 22 target compounds analyzed by GC-MSD and GC-FID

Compounds	Cal. range	Regression eqn.	R ²
	µg/mL		
Methyl trans-2-butenate	0.1 – 2.0	y=932,778x – 30,290	0.9985
trans-2-Hexenal dimethyl acetal	0.1 – 2.0	y=630,799x – 22,490	0.9990
trans-2-Heptenal	0.1 – 2.0	y=295,164x – 16,673	0.9987
Allyl isothiocyanate	0.1 – 2.0	y=603,586x – 39,543	0.9987
Chenopodium Oil	0.1 – 2.0	y=377,402x – 15,708	0.9985
Dimethyl citraconate	0.1 – 2.0	y=1,394,708x – 48,212	0.9984
Geraniol	0.1 – 2.0	y=835,751x – 66,347	0.9985
Benzyl cyanide	0.1 – 2.0	y=622,828x – 26,188	0.9987
6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	0.1 – 2.0	y=329,637x – 22,923	0.9990
Eugenol	0.1 – 2.0	y=660,862x – 42,637	0.9989
Cinnamyl alcohol	0.1 – 2.0	y=379,919x – 24,724	0.9990
Coumarin	0.1 – 2.0	y=983,369x – 30,043	0.9984
4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	0.1 – 2.0	y=1,145,618x – 50,265	0.9987
1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	0.1 – 2.0	y=1,859,839x – 79,815	0.9987
trans-2-Hexenal diethyl acetal	0.1 – 2.0	y=882,322x + 7,767	0.9994
Hydroxy-citronellal	0.1 – 2.0	y=1,023,379x – 5,547	0.9997
Pseudomethylionone	0.1 – 2.0	y=796,213x – 26,508	0.9997
Isoeugenol	0.1 – 2.0	y=1,586,365x + 1,455	0.9996
Lylal	0.1 – 2.0	y=689,953x – 4,290	0.9999
d-Limonene	0.2 – 5.0	y=8.6949x + 0.4093	0.9982
Linalool	0.2 – 5.0	y=7.6174x + 0.6577	0.9981
Hexyl Cinnamal	0.2 – 5.0	y=6.6598x + 0.5954	0.9980

Table 7. Precision and Accuracy results for the analysis of 22 target compounds by GC-MSD and GC-FID

Compounds	Unit	Spiked conc.	Mean ± SD	Precision (%)	Accuracy (%)
Methyl trans-2-butenate	µg/mL	1.00	0.9980 ± 0.0091	0.91	99.80
trans-2-Hexenal dimethyl acetal	µg/mL	1.00	1.0322 ± 0.0086	0.83	103.22
trans-2-Heptenal	µg/mL	1.00	0.9936 ± 0.0092	0.92	99.36
Allyl isothiocyanate	µg/mL	1.00	1.0009 ± 0.0113	1.13	100.09
Chenopodium Oil	µg/mL	1.00	1.0039 ± 0.0101	1.00	100.39
Dimethyl citraconate	µg/mL	1.00	1.0204 ± 0.0083	0.82	102.04
Geraniol	µg/mL	1.00	0.9944 ± 0.0124	1.24	99.44
Benzyl cyanide	µg/mL	1.00	1.0065 ± 0.0081	0.81	100.65
6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	µg/mL	1.00	0.9562 ± 0.0153	1.60	95.62
Eugenol	µg/mL	1.00	0.9690 ± 0.0294	3.04	96.90
Cinnamyl alcohol	µg/mL	1.00	0.9922 ± 0.0072	0.72	99.22
Coumarin	µg/mL	1.00	0.9809 ± 0.0047	0.48	98.09
4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	µg/mL	1.00	0.9583 ± 0.0468	4.89	95.83
1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	µg/mL	1.00	0.9515 ± 0.0345	3.63	95.15
trans-2-Hexenal diethyl acetal	µg/mL	1.00	1.1091 ± 0.0268	2.42	110.91
Hydroxy-citronellal	µg/mL	1.00	1.0737 ± 0.0260	2.42	107.37
Pseudomethylionone	µg/mL	1.00	1.0391 ± 0.0286	2.75	103.91
Isoeugenol	µg/mL	1.00	0.8921 ± 0.0361	4.04	89.21
Lylal	µg/mL	1.00	1.0879 ± 0.0289	2.66	108.79
d-Limonene	µg/mL	2.00	2.0182 ± 0.0480	2.38	100.91
Linalool	µg/mL	2.00	2.0374 ± 0.0368	1.81	101.87
Hexyl Cinnamal	µg/mL	2.00	1.9981 ± 0.0751	3.76	99.90

Table 8. Results for the analysis of commercial products by GC-MSD and GC-FID

Compounds	Samples (mg/kg)												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Methyl trans-2-butenate	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2.48	N.D	N.D	2.99
trans-2-Hexenal dimethyl acetal	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
trans-2-Heptenal	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	4.56	N.D	N.D	N.D	10.45
Allyl isothiocyanate	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chenopodium Oil	N.D	0.23	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.25	3.80	N.D	N.D	N.D	162.19
Dimethyl citraconate	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	4.98
Geraniol	2.47	16.17	16.53	4.68	N.D	2.20	N.D	N.D	2,646.08	94.00	3.03	N.D	19,830.35
Benzyl cyanide	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.99
6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2.78	2.73	2.77	N.D	51.24
Eugenol	2.96	N.D	1.53	11.33	N.D	N.D	N.D	N.D	212.15	4.22	6.05	N.D	159.70
Cinnamyl alcohol	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2.99
Coumarin	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.49	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4-(P-Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2.99
1-(P-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	0.49	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
trans-2-Hexenal diethyl acetal	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	43.78
Hydroxy-citronellal	18.53	3.05	1.27	1.72	2.22	38.54	4.02	1.99	2.28	1.49	N.D	N.D	429.35
Pseudomethylionone	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	204.48
Isoeugenol	1.98	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	25.37
Lylal	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	508.10	N.D	N.D	N.D	39.30
d-Limonene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	271.32	1,031.77	N.D	N.D	50,020.30
Linalool	82.66	82.63	18.12	9.31	51.31	74.89	74.43	N.D	104.97	N.D	N.D	N.D	3,820.69
Hexyl Cinnamal	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	57.92	213.94	N.D	8.70	N.D

감도의 경우 6.7~1,859,839로 물질 별로 기기특성 및 검출기에 따라 상당히 넓은 범위의 감도를 나타내었다.

3.4. 정밀도와 정확도 및 선택성

정밀도(precision)와 정확도(accuracy) 및 선택성(selectivity)은 분석물질이 검출되지 않은 사인펜 액을 이용하여 1 µg/mL가 되도록 분석물질을 첨가하고, 동일한 시험 절차를 거쳐 5 개의 시료를 반복측정 후 정밀도는 상대표준편차(%)를 이용하여 구하였고, 정확도 및 선택성은 실측값과 참값과의 상대백분율을 이용하여 구하였다. 측정결과 0.21~4.89%의 정밀도와 89~111%의 정확도 및 선택성을 나타내었다(Table 7).

3.5. 시판품 분석결과

구해진 13 종의 시판품에 대하여 자동 속슬렛 추출 장치를 이용하여 다성분 동시 분석법으로 22 종의 대상물질에 대하여 분석을 실시하고 함유량을 계산 하였다. 분석결과 대상물질 중 Hydroxy-citronellal의 경우 총 13 종의 시판품 중 11 종의 시판품에 대하여 검출이 되어 가장 높은 검출빈도를 나타내었다. 검출농

도 별로는 d-Limonene이 50,020.30 mg/kg으로 가장 높은 검출농도를 나타내었고, 시판품 별로는 13 번 Sample이 대상물질 22 종 중 17 종에 대하여 검출이 되어 가장 높은 검출빈도를 나타내었다. 분석결과에 대한 자세한 사항은 Table 8에 정리하여 나타내었다.

4. 결 론

국내외적으로 안전취약계층인 어린이 건강보호를 위하여 어린이 제품 안전관리가 강화되고 있으며, 이와 더불어 어린이 제품 중 알러지를 유발하는 방향성 물질(Alanroot oil 등 55 물질)의 함유를 금지 또는 제한하고 있으나, 아직까지 안전기준 및 시험검사 방법도 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 어린이 제품 중 22 종의 알러지 유발 방향성 물질들을 우선적으로 선정하여 GC-MSD와 GC-FID를 이용한 다성분 동시 분석법을 개발하고, 실제 시료에 적용하였다. 시료의 전처리는 속슬렛 추출장치를 이용하였고, 분석기기는 GC-MSD와 GC-FID를 이용하여 각각 19종과 3종의 동시분석을 진행하였다. 분석방법의 타당성 검증을 통

해 동시분석법의 신뢰성을 확인하였으며, 방법검출한계는 0.0033 µg/mL, 정량한계는 0.0100 µg/mL까지 달성하였고, 정밀도와 정확도 역시 89~111%와 0.21~4.89%로 높은 달성율을 보였다. 시판품 분석결과 총 13종의 시판품 중 11종에서 대상물질이 검출이 되었고, 그 중 d-Limonene이 가장 높은 검출농도를 보였으며, Hydroxy-citronellal은 가장 높은 검출빈도를 나타내었다. 본 연구의 분석법은 향후 어린이제품 관련 규정 제정과 관리방안 마련, 시험검사 방법 등을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. Korea Ministry of Environment, 'Final Report of the Survey on the third Chemical Substance Distribution', 37, 2007.
2. Directive 2009/48/EC, 'OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 June 2009 on the safety of toys', *Off. J. Eur. Union*, 2009.
3. Directive 2003/15/EC, 'OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 February 2003', *Off. J. Eur. Union*, 2003.
4. Regulation (EC) No 1223/2009, 'OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 November 2009 on cosmetic products', *Off. J. Eur. Union*, 2009.
5. SCCNFP, 'An Initial List of Perfumery Materials which must not form part of Fragrance Compounds used in Cosmetic Products', 2000.
6. SCCNFP, 'The 1st Update of the Inventory of Ingredients Employed in Cosmetic Products, SECTION II: Perfume and Aromatic Raw Materials', 2000.
7. SCCNFP, 'An Update of the Initial List of Perfumery Materials which must not form part of Fragrance Compounds used in Cosmetic Products', 2003.
8. EN 71-3, 'Migration of certain elements', 2014.
9. Korea Ministry of Government Legislation (<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=180383&efYd=20170128#0000>).
10. F. David, C. Devos and P. Sandra, *LC-GC Eur.*, **19**(11), 602-616 (2006).
11. Y. Uda and Y. Maeda, *Agric. Biol. Chem.*, **50**(1), 205-208 (1986).
12. L. H. Wang and H. J. Liu, *J. Bioequiv. Availab.*, **2**(3), 72-76 (2010).
13. B. Desmedt, M. Canfyn, M. Pype, S. Baudewyns, V. Hanot, P. Courselle, J. O. De Beer, V. Rogiers, K. De Paepe, and E. Deconinck, *Talanta*, **131**, 444-451 (2015).
14. H. Leijts, J. Broekmans, L. Van Pelt and C. Mussinan, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 5487-5491 (2005).
15. IFRA, 'Analytical Procedure Version 3, GC/MS Quantitation of potential fragrance allergens in fragrance compounds', 2007.