

## 국내 유통 위생용품 중 포름알데히드 잔류량 모니터링

나영란\* · 권현정 · 조현노 · 김현진 · 박연경 · 박성아 · 이승주 · 강정미  
부산광역시 보건환경연구원 식품분석팀

### Formaldehyde Monitoring of Hygiene Products in Domestic Market

Young-Ran Na\*, Hyeon-Jeong Kwon, Hyun-Nho Cho, Hyeon-Jin Kim, Yon-Koung Park, Sung-Ah Park,  
Seong-Ju Lee, Jung-Mi Kang

Busan Metropolitan City Health and Environment, Food Analysis Team, Busan, Korea

(Received March 13, 2020/Revised April 7, 2020/Accepted April 17, 2020)

**ABSTRACT** - By the standards and specifications for hygiene products, three test methods for formaldehyde are specified for each item type of hygiene product. After derivatization using acetylacetone and 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH), formaldehyde is analyzed by spectrophotometer and high-performance liquid chromatography (HPLC). Validation of the three test methods was performed on tissue, diaper lining and waterproof layer, and panty liner products. The results of linearity ( $R^2$ ), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery rate (%) and reproducibility (%), showed that all three methods are suitable for analyzing formaldehyde in hygiene products. After derivatization with 2,4-DNPH and acetylacetone, formaldehyde was analyzed at 0, 3, 6, 9, 24 and 48 hours by HPLC. Formaldehyde derivatized with 2,4-DNPH showed no statistically significant change in formaldehyde peak area over time ( $P>0.05$ ). But, acetylacetone-derivatized formaldehyde showed a negative correlation coefficient ( $r$ ) over time ( $P<0.01$ ). We investigated the residual amounts of formaldehyde in 205 hygiene products distributed in Busan. Among 74 disposable diaper products tested, 73 had low concentrations of formaldehyde (0.13-29.87 mg/kg). Moreover, formaldehyde was not detected in any of 78 tissue, 27 disposable paper towel, 12 disposable dishcloth, 7 paper cup, one brand of paper straw and 6 disposable napkin products.

**Key words** : Formaldehyde, Hygiene products

포름알데히드(formaldehyde, HCHO)는 강한 자극성의 향을 가진 무색투명한 액체로 35-37% 수용액을 포르말린이라고 한다<sup>1)</sup>. 포름알데히드는 다른 화학물질과 쉽게 반응하기 때문에 합성수지의 원료, 플라스틱 제품, 전자제품, 장난감 등에 사용되며, 가구의 접착제, 건물의 단열재, 바닥재 및 건축자재, 아교 등 건축물 자재에 널리 사용된다<sup>2)</sup>. 또한, 폐지를 재생하는 과정에서 잉크를 제거하거나 종이 강도를 높이기 위해 사용하며, 소독제, 방부제, 조식고정제 등의 용도로 다양하게 사용되는 물질이다<sup>3)</sup>.

포름알데히드는 오염된 실내에서 피부로 노출되는 경우가 많으며, 가구, 단열제, 페인트, 새옷, 새 침구류 등과 피부접촉으로 체내로 흡수될 수 있다. 인체 내에서 포름산염으로 대사되어 소변으로 배출되고 인체 내 반감기는 1-

1.5분이다. 포름알데히드에 단기 노출 시에는 코, 인후, 눈에 급성 자극이 있으며, 두통, 메스꺼움, 구토, 설사, 어지러움, 기억상실, 수면 장애 등이 발생한다. 장기 노출 시에는 눈 자극과 눈꺼풀에 염증, 피부 알레르기 발진, 눈에 화상, 호흡기 질환 등이 유발된다. 대부분의 역학연구에서 포름알데히드 노출과 호흡기계 암의 연관성에 관한 연구가 이루어졌으며, 다발성골수종이나 악성흑색종과 같은 비호흡기계 암의 위험도가 증가하는 등 주로 호흡기계에 암을 일으키는 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>. 또한 인간과 동물에서 발암성이 입증되어 WHO 산하 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 ‘확인된 인체 발암물질’ 즉, Group 1로 규정하고 있다<sup>5)</sup>.

위생용품이란 보건위생을 확보하기 위하여 특별한 위생관리가 필요한 용품으로, 우리나라에서는 2018년 4월 19일 위생용품 관리법이 본격시행 되어 관리되고 있다<sup>6)</sup>. 위생용품 기준 및 규격에는 화장지, 일회용 기저귀, 일회용 타월, 일회용 행주 및 냅킨, 종이컵, 종이빨대 등에 포름알데히드 기준이 마련되어 있다<sup>7)</sup>. 그러나 위생용품 관리

\*Correspondence to: Young-Ran Na, Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea  
Tel: +82-51-309-2823, Fax: +82-51-309-2829  
E-mail: na9502@korea.kr

법 시행 이전에 서로 다른 법으로 관리되던 품목들을 위생용품 관리법으로 통합관리하면서 기존의 기준 및 시험법을 옮겨왔기 때문에 위생용품의 유형에 따라 포름알데히드 시험을 위한 전처리방법 및 분석법이 다르게 규정되어 있다. 기존에 종이컵과 종이빨대는 식품용 기구로서 식품위생법의 관리를 받고 있었고, 기구 및 용기포장의 기준 및 규격에 따라 시험하고 있었다. 또한 화장지와 성인용 기저귀는 안전확인대상 생활용품으로 전기용품 생활용품 안전관리법, 어린이용 기저귀는 어린이제품 안전 특별법의 규제를 받았으며 안전·품질표시기준 부속서에 따라 시험하고 있었다. 위생용품 팬티라이너는 기존에 비관리 품목이었는데, 의약외품 팬티라이너는 의약외품에 관한 기준 및 시험방법에 따라 시험하고 있었다<sup>8)</sup>.

위생용품 기준 및 규격에 규정된 위생용품의 포름알데히드 분석법은 물이나 4% 초산으로 위생용품에서 포름알데히드를 추출한 후 2,4-디니트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine, 2,4-DNPH) 시액으로 유도체화시킨 후 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)로 분석하는 방법, 아세틸아세톤 시액을 이용한 분광광도계(spectrophotometer)법, 아세틸아세톤 시액을 이용한 HPLC법 등 3종으로 규정되어 있다<sup>7)</sup>.

포름알데히드 함량 조사는 수산물, 의약품, 생리처리용 위생대, 의약외품 팬티라이너, 팩 및 마스크 등의 화장품, 기저귀, 종이, 멜라민 수지 식품용기 등에서 활발히 진행되고 있다<sup>9-16)</sup>. 그러나 포름알데히드 기준 규격이 마련되어 있는 위생용품 전반에 대한 연구 결과는 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 규격서 상의 포름알데히드 시험법을 비교하고, 시중 유통 중인 위생품을 대상으로 포름알데히드 함량을 조사하여 위생용품 관리를 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## Materials and Methods

### 실험재료

부산지역에서 유통 중인 위생용품 205건을 대상으로 포름알데히드 잔류량 모니터링을 실시하였다. 위생용품 유형별로는 화장지 78건(미용 화장지 40건, 화장실용 화장지 38건), 일회용 기저귀 74건(어린이용 기저귀 45건, 성인용 기저귀 26건, 성인용 위생깔개 3건), 일회용 타월 27건(키친타월 24건, 핸드타월 3건), 일회용 행주 12건, 일회용 종이컵 7건, 일회용 종이냅킨 6건, 일회용 종이빨대 1건이었다. 원산지별로는 일회용 기저귀 제품은 국산 67건, 일본산 4건, 태국산 2건, 미국산 1건이었고, 나머지 유형은 모두 국산 제품으로 나타났다(Table 1). 시중에 유통되는 팬티라이너 제품은 대부분이 의약외품으로 허가된 제품으로 나타나, 위생용품으로 신고된 일회용 팬티라이너의 수거건수가 없었다.

### 표준물질 및 시약

표준용액과 시약 제조에는 ELGA water purification system (ELGA, High Wycombe, UK)로 생산된 정제수를 사용하였고, 유도체화 시약 제조 및 HPLC 분석에 사용한 이동상 용매는 acetonitrile (HPLC grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany)을 사용하였다. 전처리에는 acetylacetone (Wako Pure Chemical industries Ltd, Osaka, Japan), acetic acid (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), ammonium acetate (Sigma-aldrich, St. Louis, MO, USA), 2,4-DNPH (Aldrich, St. Louis, MO, USA), citric acid monohydrate (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), dimethyldihydroresorcinol (Sigma-aldrich, St. Louis, MO, USA), ethyl alcohol (HPLC grade, Merck KGaA, Darmstadt, Germany), trisodium citrate (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), dimethyldihydroresorcinol (Sigma-aldrich, St. Louis, MO, USA)을 이용하였다. 포름

**Table 1.** List of hygiene products used for analysis

Item type	No. of samples	No. of imported products
Toilet papers	Tissue	40
	Toilet paper	38
Disposable diapers	Diapers for children	45
	Diapers for adults	26
	Adult sanitary rug	3
Disposable paper towels	Kitchen towel	24
	Hand towel	3
Disposable dishcloth	12	
Disposable paper cups	7	
Disposable paper napkins	6	
Disposable paper straws	1	
Total	205	

**Table 2.** Analytical conditions of HPLC for formaldehyde detection

Column	4.6×150 mm, 5 μm (Capcellpak, Shiseido, Osaka, Japan)
Column temperature	40°C
Detector	Acetylacetone-derivatization : UV, 412 nm 2,4-Dinitrophenylhydrazine-derivatization : UV, 354 nm
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 55 : 45
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 μL

알데히드 표준물질은 AccuStandard (New Haven, CT, USA)사의 1,000 mg/mL 농도를 사용하였다.

### 분석조건 및 사용장비

시중 유통 중인 위생용품의 포름알데히드 시험법은 식품의약품안전처 고시 위생용품의 기준 및 규격 제5.위생용품 시험법 4. 포름알데히드 제1법, 제2법, 제3법 2)액체크로마토그래프에 준하였다<sup>9)</sup>. 시험액 준비에는 진탕 항온수조 (Jeio Tec., Dae-Jeon, Korea)를 사용하였고, 함량 분석에는 분광광도계(UV-1900, Shimadzu, Kyoto, Japan)와 HPLC-PDA (Acquity UPLC I-class, Waters, Miford, MA, USA)를 사용하였다. 위생용품 유형별 시험방법은 다음과 같다.

화장지, 일회용 타월 등 제1법을 적용받는 위생용품은 1 cm<sup>2</sup>당 2 mL의 비율로 25°C로 미리 온도를 맞춘 증류수 (일회용 행주의 경우 4% 초산)를 가하고, 종이컵의 경우 증류수를 가득 채우고 시계접시를 덮어 25°C에서 10분간 방치한 액을 시험용액으로 하였다. 시험용액 및 표준용액 25 mL, 구연산완충액 4 mL 및 2,4-DNPH 시액 2 mL를 가하여 40°C에서 1시간 방치하여 상온으로 식힌 후 물을 가하여 50 mL로 하여 HPLC로 분석하였다(Table 2).

일회용 기저귀는 제2법에 따라 안감과 방수층을 분리하여 각각 잘게 자른 후 1-2.5 g씩을 250 mL 플라스크에 넣고 40°C로 가온한 증류수 100 mL를 가한 후 40°C 항온수조에서 흔들어 주며 60분간 용출 후 여과하였다. 여액 5 mL를 시험관에 넣고 아세틸아세톤 시액 5 mL를 가해 섞은 후 40°C에서 30분간 흔들어 주고 상온에서 30분간 방치 후 분광광도계 412 nm에서 흡광도를 측정하였다.

팬티라이너는 제3법 2)액체크로마토그래피에 따라 바리지를 제거하고 무게를 달고 잘게 자른 후 시료 무게의 40배의 증류수(고분자 쉬트 함유제품의 경우 60배)를 넣은 후 40°C항온수조에서 60분간 추출 후 여과하여 사용하였다. 시험용액 10 mL과 아세틸아세톤 시액 10 mL를 섞은 후 40°C에서 30분간 가온하여 급냉한 후 HPLC로 포름알데히드 함량을 분석하였다(Table 2).

### 시험방법 유효성 확인

위생용품 기준 및 규격에 고시된 포름알데히드 3종 시험

법의 유효성확인을 위한 바탕시료로 수거된 위생용품 중 포름알데히드가 불검출 된 티슈, 기저귀의 안감과 방수층을 사용하였다. 또한 수거가 안 된 일회용 팬티라이너의 경우 의약품 제품 중 포름알데히드가 불검출 된 것을 바탕시료로 하였다. 바탕시료별로 용출한 액에 포름알데히드를 첨가한 액을 시험방법 유효성 확인을 위한 시험액으로 하였다.

각 시험방법의 유효성은 식품의약품안전평가원의 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인에 따라 확인하였다. 시험법의 검증요소 및 기준범위는 동 가이드라인의 기구 및 용기포장 중 이행물질 시험법의 검증요소 및 기준범위에 준하여 확인하였다. 검량선 작성용 표준용액을 농도별로 분석기기에 주입하여 얻어진 분석결과로부터 검량선을 작성하였으며, 각각의 상관계수(R<sup>2</sup>) 값을 통하여 직선성을 확인하였다. 표준용액을 시료의 용출용액에 첨가한 후 각 농도를 구한 다음 첨가 농도 대비 측정된 농도를 계산하여 회수율을 검토하였다. 4회 반복실험으로 얻어진 표준편차를 평균치로 나눈 상대표준편차를 반복성(RSD%)으로 나타내었다. 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 표준용액을 바탕시료에 첨가한 후 얻어진 측정값의 표준편차를 검량선 기울기로 나눈 값에 각각 3.3, 10배를 곱하여 산출하였다.

### 통계처리

측정값은 Microsoft Office Excel 2007 (Microsoft, Redmond, WA, USA)을 이용하여 코딩 및 편집을 하였고, 통계 처리는 R ver 3.6.1 (The R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria)을 이용하였다. 통계적 유의성 검증을 위하여 상관관계분석(Pearson correlation analysis) 및 일반선형회귀분석(Regression analysis)을 하였다. 통계 분석의 유의성은  $P < 0.05$ 의 범위에서 검토하였다.

## Results and Discussion

### 분석방법에 따른 평가

위생용품 기준 및 규격에 규정된 위생용품의 포름알데히드 분석법은 2,4-DNPH시액으로 유도체화 시킨 후 HPLC로 분석하는 방법, 아세틸아세톤 시액을 이용한 분광광도

계법, 아세틸아세톤 시액을 이용한 HPLC법 등 3종의 방법이 있다. 화장지나 냅킨은 2,4-DNPH/HPLC법, 일회용 기저귀는 아세틸아세톤/분광광도계법, 팬티라이너에는 아세틸아세톤/HPLC법이 적용된다.

아세틸아세톤 시액과 2,4-DNPH 시액을 이용하여 유도

체화 시킨 후 HPLC로 분석한 결과, 포름알데히드의 머무름 시간은 2,4-DNPH 시액 유도체화의 경우 3.3분, 아세틸아세톤은 1.2분이었고, 표준용액의 PDA match plot을 비교하여 시료의 포름알데히드 검출여부를 판정할 수 있었다(Fig. 1). 표준용액을 아세틸아세톤 시액으로 유도체화

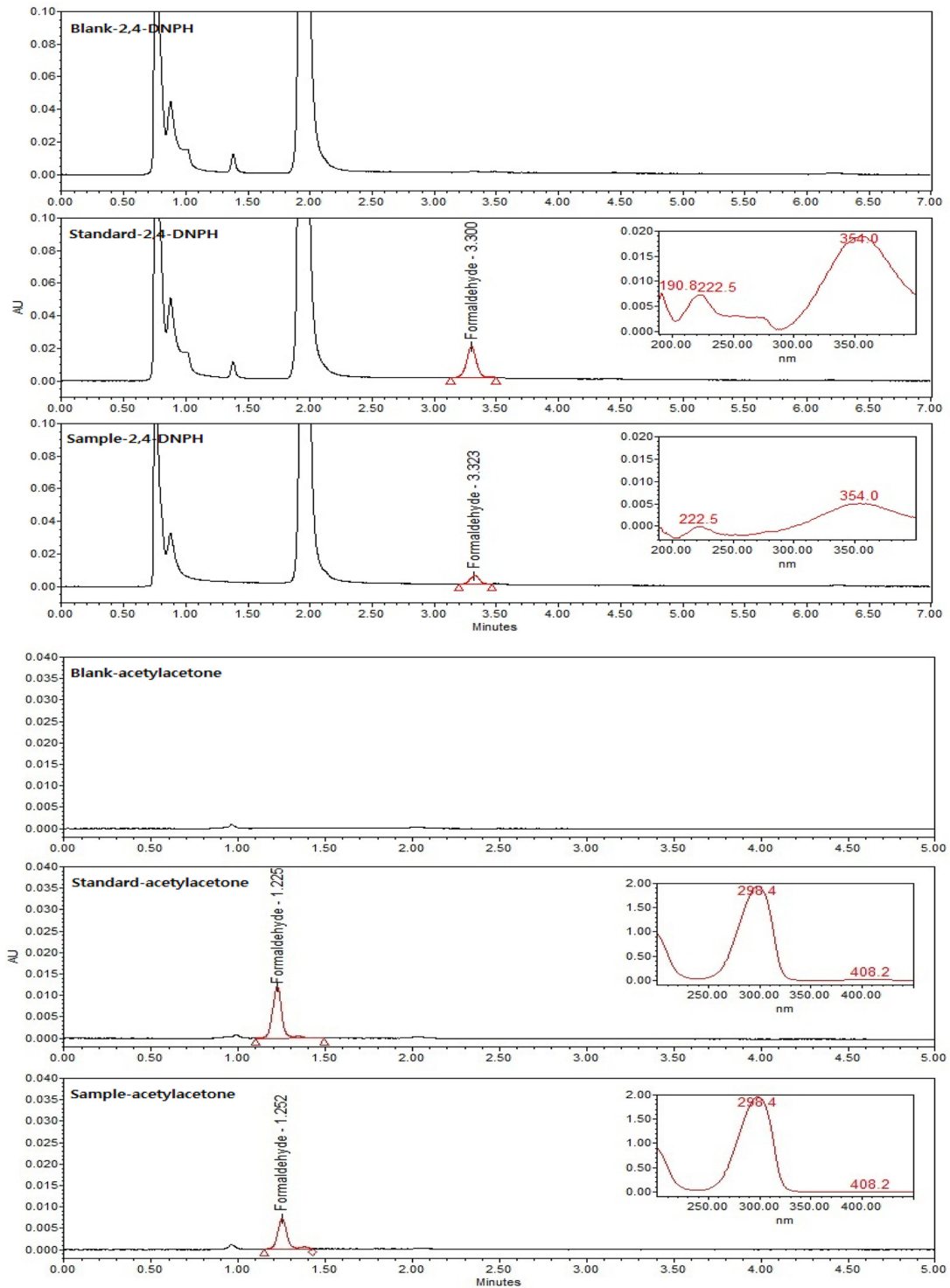


Fig. 1. Chromatogram and match plot of formaldehyde standard by HPLC.

하여 HPLC와 분광광도계법으로 분석 한 결과에서는 HPLC 분석의 경우 칼럼을 통하여 시료의 성분을 분리하여 염료, 유도체화 시약 등 다른 물질로부터 포름알데히드만 특징적으로 분리한 후 PDA match plot을 통하여 포름알데히드를 확인함으로써 보다 정확한 정성·정량 분석이 가능하였다(Fig. 1). 반면, 아세틸아세톤은 포름알데히드 외에도 추출된 염료에 반응할 수 있으므로, 분광광도계에서 단순히 측정된 흡광도로는 포름알데히드 잔류량의 정확한 측정이 어렵다. 특히 일회용 기저귀의 방수층의 용출과정 중에 대부분의 경우 염료가 함께 추출되었다. 그러므로 방수층 용출액을 아세틸아세톤으로 유도체화 한 경우에는 추후 디메돈 확인시험으로 포름알데히드 이외의 물질과 반응한 측정값을 보정해주는 과정이 필요한 경우가 있었다. HPLC는 유도체화 시료를 차광 및 저온 상태를 유지하면서 자동으로 분석되므로 편의성이 높은 장점이 있는 반면 분광광도계법은 유도체화 반응 후 투명 큐빅에 시험액을 넣는 과정에서 저온 및 차광을 유지할 수 없었다.

**직선성, 검출한계 및 정량한계**

분석법의 유효성 검증을 위하여 검량선 직선성에 대한 상관계수(R<sup>2</sup>), 검출한계, 정량한계를 구하였다(Table 4). 포름알데히드 표준용액으로 검량선을 작성 한 결과 2,4-DNPH/HPLC법에서는 0.9991, 아세틸아세톤/분광광도계 0.9999, 아세틸아세톤/HPLC에서는 0.9995로 나타나, 3가지 시험방법에서 모두 상관계수(R<sup>2</sup>)가 0.999이상으로 높은 직선성을 나타내었다.

대표적인 위생용품에 대한 포름알데히드의 검출한계와 정량한계는 Table 4와 같다. 본 시험에서 포름알데히드 시험법 3종의 검출한계 및 정량한계는 위생용품의 기준 및 규격에 규정된 최대잔류허용기준(Maximum Residue Level, MRL)에 비해 매우 낮게 나타나, 포름알데히드의 정량 분석을 위한 적합한 시험법으로 나타났다. 화장지에서의 검출한계 정량한계를 제시한 논문은 찾을 수 없었으나 Kang<sup>15)</sup>은 종이제 기구 용기에서 포름알데히드의 검출한계, 정량한계를 2,4-DNPH/HPLC법 0.006 mg/L, 0.018 mg/L, 아세틸아세톤/분광광도계법 0.035 mg/L, 0.117 mg/L로 보고하였고, 화장지에서 시험한 본 시험에서도 유사한 결과를 확인할

수 있었다. 일회용 기저귀에서 수행한 조 등의 연구에서는 2,4-DNPH/HPLC법 0.024 mg/L, 0.081 mg/L, 아세틸아세톤/분광광도계법 0.009 mg/L, 0.029 mg/L, 아세틸아세톤/HPLC법 0.005 mg/L, 0.018 mg/L로, 아세틸아세톤/HPLC가 가장 낮은 농도에서 정성과 정량이 가능하다고 보고하였다<sup>14)</sup>. 그러나 본 연구에서는 2,4-DNPH/HPLC법과 아세틸아세톤/HPLC법 사이에는 차이가 없는 것으로 나타나, 유도체화 시약 별 시험방법 유효성 연구가 좀 더 필요할 것으로 생각된다. 팬티라이너의 아세틸아세톤/HPLC 분석에서는 검출한계 0.006 mg/L, 정량한계 0.017 mg/L로 확인되어, 김 등의 연구와 같은 결과로 나타났다<sup>12)</sup>.

**위생용품 유형 및 분석방법에 따른 회수율 및 반복성 평가**

위생용품 유형별 분석방법에 따른 회수율과 재현성을 비교하기 위하여, 티슈, 일회용 기저귀(안감, 방수층), 일회용 팬티라이너를 바탕시료로 하여 용출한 액에 위생용품의 기준 및 규격에 규정된 MRL 농도로 각각 첨가한 후, 유도체화 하여 4회 반복하여 분석하였다. 그 결과 시험법 모두 80%이상의 양호한 회수율을 확인할 수 있었고, 측정값 사이의 상대표준편차(%RSD)인 반복성(repeatability)도 20% 이내로 양호하였다(Table 5).

**유도체화 시약에 따른 포름알데히드 안정성 평가**

포름알데히드는 자체에 발색단을 가지고 있지 않으므로 분광광도계 및 HPLC 분석을 위하여 아세틸아세톤 시액이나 2,4-DNPH 시액으로 유도체화 시킨 후 검출하여야 한다. 시간의 변화에 따른 유도체화 시약별 포름알데히드의 안정성을 평가하기 위하여, 0.25, 0.375, 4 mg/L 포름알데히드 표준용액을 이용하였다. 표준용액을 각각의 시액으로 유도체화 시킨 후, 차광 및 10°C 저온을 유지하면서 0, 3, 6, 9, 24, 48시간에 HPLC로 3회 반복 측정하여 상관분석을 실시하였다. 2,4-DNPH로 유도체화 된 포름알데히드의 경우 시간의 경과에 따른 포름알데히드 피크면적의 통계적 유의성은 보이지 않았다(P>0.05). 반면, 아세틸아세톤으로 유도체화 한 포름알데히드 면적은 시간과 유의적인 상관관계를 보였는데 (P<0.01), 아세틸아세톤-포름알데히드 면적과 시간과의 상관계수(r)은 0.25 mg/L에서는 -0.959, 0.375 mg/L는

**Table 4.** Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for formaldehyde by test method

Item type	Unit	2,4-DNPH/HPLC		Acetylacetone/spectrophotometer		Acetylacetone/HPLC		
		LOD <sup>1)</sup>	LOQ <sup>2)</sup>	LOD	LOQ	LOD	LOQ	
Tissue	(mg/L)	0.003	0.012	0.027	0.083	0.004	0.012	
Disposable diapers	Lining	(mg/kg)	0.004	0.011	0.024	0.072	0.003	0.011
	Waterproof layer	(mg/kg)	0.006	0.018	0.032	0.096	0.007	0.024
Disposable panty liner	(mg/kg)	0.004	0.011	0.029	0.098	0.006	0.017	

<sup>1)</sup> LOD : 3.3×σ/S.

<sup>2)</sup> LOQ : 10×σ/S.

**Table 5.** Recovery rate (%) for formaldehyde by final concentration and sample type

Item type	Final concentration	Concentration (mean±SD mg/L or mg/kg)		
		Recovery (%)		
		2,4-DNPH/HPLC	Acetylaceton/spectrophometer	Acetylaceton/HPLC
Tissue	4 mg/L	4.052±0.033	3.949±0.014	3.910±0.013
		101.3	98.7	95.1
		0.32	0.37	0.57
Lining	0.2 mg/kg	0.187±0.007	0.186±0.014	0.188±0.003
		93.5	91.3	93.9
		4.24	5.31	1.24
	0.25 mg/kg	0.218±0.004	0.242±0.012	0.228±0.002
		95.0	96.8	91.3
		2.00	3.15	0.48
3 mg/kg	2.881±0.006	2.920±0.011	2.885±0.009	
	96.0	97.3	93.3	
	0.22	0.011	0.31	
Disposable diapers	0.2 mg/kg	0.189±0.007	0.200±0.015	0.187±0.004
		94.4	100.1	93.5
		3.55	4.90	1.29
	Waterproof layer	0.234±0.005	0.239±0.013	0.230±0.004
		93.6	95.6	91.9
		2.12	3.98	1.08
3 mg/kg	2.953±0.045	2.940±0.006	2.926±0.008	
	98.4	98.0	97.5	
	1.58	0.21	0.26	
Disposable panty liner	0.375 mg/kg	0.369±0.004	0.360±0.013	0.370±0.010
		98.4	96.0	98.6
		0.004	3.03	1.96

**Table 6.** Formaldehyde peak area (mean±SD) of formaldehyde by time after derivatization

Time	0.25 mg/L		0.375 mg/L		4 mg/L	
	2,4-DNPH	Acetylaceton	2,4-DNPH	Acetylaceton	2,4-DNPH	Acetylaceton
0	80823±204.8	34458±117.3*	113738±420.3	44669±212.0*	925240±648.0	359902±392.2*
3	80748±348.0	33465±280.1*	113431±306.4	42724±35.8*	923781±2336.8	357714±463.7*
6	80326±234.8	33048±218.9*	111750±903.5	42856±143.7*	924803±1190.4	357315±161.3*
9	80175±32.5	33059±40.3*	112479±1094.3	40330±141.5*	924573±1612.2	357025±156.4*
24	80808±550.2	29711±254.5*	113485±285.9	39798±161.7*	923576±1622.0	355866±289.4*
48	81071±514.7	28446±281.2*	111514±1089.5	36303±114.9*	923536±975.5	342679±269.8*

Value were significantly different by regression analysis. \* $P=0.001$ .

-0.944, 4 mg/L는 -0.950으로서 음의 상관계수를 보였다. 이는 포름알데히드 분석의 유도체화 시액으로 아세틸아세톤을 사용한 경우, 시간의 경과에 따라 피크면적이 감소한다고 추측되었다. 보다 정확한 통계분석을 위해 단순회귀식에

대입하여 분석하였다. 시간과 피크면적의 연관성은 유의적이었으며 (0.25 mg/L 표준액의 경우  $B$  value = -125.680,  $T$  value = -13.471,  $P$  value = 0.001, 0.375 mg/L 표준액에서는  $B$  value = -153.514,  $T$  value = -11.391,  $P$  value = 0.001, 4 mg/

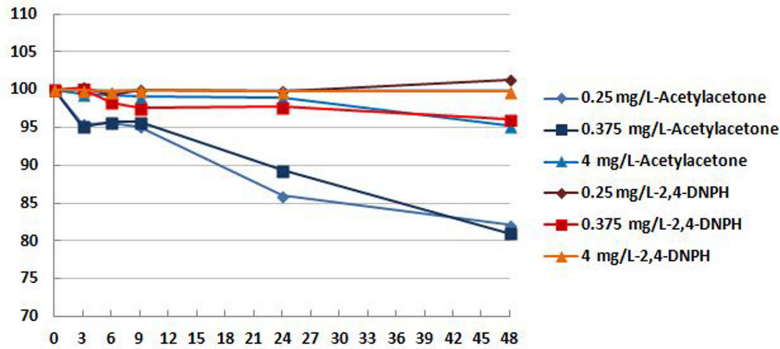


Fig. 2. Formaldehyde peak area (%) by time after derivatization.

L 표준액은  $B\ value = -324.822$ ,  $T\ value = -12.116$ ,  $P\ value = 0.001$ , 시간이 경과할수록 피크면적이 감소될 것으로 예측할 수 있다(Table 6).

최초로 측정된 포름알데히드 피크면적평균 대비 시간대별 피크면적평균을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 아세틸아세톤 시액이나 2,4-DNPH 시액으로 유도체화가 된 포름알데히드의 농도는 6시간까지는 초기 면적평균 대비 95%수준 이상으로 안정하였다. 이후에는 시간의 경과에 따라 2,4-DNPH 시액으로 유도체화 한 경우에는 98.0-100.3 % 수준으로 미세한 변화를 보였으나 면적비의 특별한 증감은 관찰되지 않았다. 그러나 아세틸아세톤으로 유도체화 한 경우에는 시간의 경과에 따라 감소 경향을 보이다가 48시간 경과 후에는 81.3-95.2% 수준으로 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 2).

아세틸아세톤 시액이 포름알데히드와 선택적으로 반응하면 diacetyldihydrolutidine이 생성되어 노란색을 나타내게 된다. 발색된 노란색은 일광에 잠시 동안이라도 직접 노출되면 색이 변화하게 된다. 본 실험의 결과 포름알데히드가 아세틸아세톤시액으로 발색된 경우 차광을 하더라도 시간의 경과에 따라 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 그러므로 발색 후 즉시 분석해야 하며, 시료수가 많을 때에도 식품의약품안전처 위생용품의 기준 및 규격에 규정된 시간(하룻밤 정도)을 넘기지 않고 분석이 끝날 수 있도록 하는 것이 중요하다고 생각된다.

**위생용품 중의 포름알데히드 분석결과**

국내에서는 위생용품 중의 포름알데히드를 관리하기 위하여 위생용품의 기준 및 규격에 따라 종이를 원료로 하는 화장지, 냅킨 및 일회용 행주 등에 4 mg/L이하로 규정하고 있다. 또한 일회용 기저귀 제품은 36개월 미만 영유아용 기저귀 20 mg/kg, 성인용 기저귀 75 mg/kg, 위생 깔개 300 mg/kg 이하로 관리되고 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 부산지역에 유통 중인 위생용품 205건을 대상으로 포름알데히드 잔류함량 모니터링을 수행하였다. 화장지 78건, 일회용 타월 27건, 일회용 행주 12건, 종이컵 7건, 일회용 종이냅킨 6건, 종이빨대 1건에서는 포름알데히드가 모두 불검출로 나타나, 안전하게 관리되고 있음을 알 수 있었다.

또한 시중 유통 중인 일회용 기저귀 제품 74건(어린이용 기저귀 45건, 성인용 기저귀 26건, 성인용 위생깔개 3건)을 대상으로 포름알데히드 함량을 조사하였다. 조사 대상 일회용 기저귀 제품 74건 중 73건에서 0.13-29.87 mg/kg(평균 함량 4.47±4.36 mg/kg)의 포름알데히드가 검출되어 위생용품 기준 및 규격에서 정하는 기준에 비해 상당히 낮은 수준으로 나타났다. 다만 시중에 유통 중인 어린이용 기저귀의 경우 사용 연령이 표시되어 있지 않고 체중을 기준으로 표시되어 있어 36개월 미만 영유아용 기저귀의 구분이 어려워 기준 적용 시 애로점이 있었다. 향후 36개월 미만의 영유아가 사용하는 기저귀 제품의 경우 표시사항에 ‘36개월 미만 어린이용’ 표시가 추가되는 것이

Table 7. Formaldehyde content (mg/kg) of disposable diaper lining and waterproof layer

Item type (No. of samples)	Lining	Waterproof layer	Total
Diapers for children (45)	0.00-15.65(4.09±3.57)*	0.13-15.42(5.88±4.12)	0.00-15.65(4.98±3.94)
Diapers for adults (26)	0.00-15.21(3.44±3.55)	0.00-29.87(3.34±5.92)	0.00-29.87(3.39±4.84)
Sanitary rug for adults (3)	2.27-15.50(6.76±7.57)	4.25-6.98(5.87±1.43)	2.27-15.50(6.32±4.90)
Total (74)	0.00-15.65(3.97±3.74)	0.00-29.87(4.98±4.88)	0.00-29.87(4.47±4.36)

\*Min-Max (mean±SD).

필요하다고 보인다.

기준 품목별 포름알데히드 검출량은 위생깁개 제품에서  $6.32 \pm 4.90$  mg/kg으로 가장 높게 검출되었으며 어린이용 기저귀  $4.98 \pm 3.94$  mg/kg, 성인용 기저귀  $3.39 \pm 4.84$  mg/kg 순으로 나타났고, 위생깁개 제품에서 가장 높은 농도로 검출되었다고 보고한 Cho 등<sup>14)</sup>의 연구와 유사한 결과로 나타났다. 어린이용 기저귀에서는 안감보다 방수층에서 높게 검출되었고, 성인용 기저귀와 위생깁개 제품에서는 방수층보다 안감에서 높게 검출되었다. 일회용 기저귀는 안감, 흡수층, 방수층, 고정 테이프 4가지 부분으로 구성되어 있고, 각 층들을 붙여주는데 접착제가 사용되고 있어 포름알데히드가 잔류될 가능성이 있다. 또한 포름알데히드가 나무에서 방부제로 사용되므로 목재를 기본 원료로 하는 부직포를 사용하는 안감에서도 포름알데히드가 잔존하는 것으로 보인다<sup>14)</sup>. 본 연구에서도 대부분의 일회용 기저귀 제품에서 낮은 농도의 포름알데히드가 잔류되고 있음을 확인하였고, 기저귀 제품은 신체부위에 직접적으로 접촉하기 때문에 장기간의 노출로 인한 인체에 영향을 줄 가능성이 있으므로, 피부에 직접적으로 접촉되는 부분을 중심으로 지속적인 관리가 필요할 것으로 생각된다.

## 국문요약

위생용품의 기준 및 규격서에는 포름알데히드 함량 시험법이 위생용품 유형별로 다르게 규정되어 있다. 위생용품 유형별로 미용티슈, 기저귀 안감 및 방수층, 팬티라이너를 대표 시료로 하여, 2,4-DNPH/HPLC법, 아세틸아세톤/분광광도계법, 아세틸아세톤/HPLC법을 비교 분석하였다. 시험방법의 유효성 확인을 위하여 위생용품 유형별로 직선성과 검출한계, 정량한계, 회수율, 반복성 등을 검토하였다. 포름알데히드 표준용액으로 검량선을 작성한 결과 3가지 시험방법에서 모두 상관계수( $R^2$ )가 0.999이상이었으며, 검출한계와 정량한계는 위생용품의 기준 및 규격에 규정된 각각의 최대잔류허용기준(Maximum Residue Level, MRL)에 비해 매우 낮게 나타났다. 또한 80%이상의 양호한 회수율을 확인할 수 있었고, 반복성(repeatability)도 20%이내에 해당하여 양호하였다. 분석장비 별 비교에서는 분광광도계에 비하여 HPLC는 낮은 검출한계 및 정량한계를 나타내어 정밀한 것으로 나타났다. 또한 유도체화 후 차광을 유지하면서 분석이 가능한 장점이 있었다. 유도체화 시액별 시간 경과에 따른 포름알데히드 안정성 평가를 위하여 2,4-DNPH와 아세틸아세톤으로 유도체화 한 후 0, 3, 6, 9, 24, 48 시간에 HPLC로 포름알데히드를 분석하였다. 2,4-DNPH로 유도체화 된 포름알데히드의 경우 시간의 경과에 따른 포름알데히드 피크면적의 통계적 유의성은 보이지 않았다( $P > 0.05$ ). 반면, 아세틸아세톤의 경우 유의적인 상관관계를 보였는데( $P < 0.01$ ), 아세틸아세톤-포름

알데히드 면적과 시간과는 음의 상관계수( $r$ )를 보였다. 최초로 측정된 포름알데히드 피크면적평균 대비 시간대 별 피크면적평균 비교에서는 2,4-DNPH 시액으로 유도체화한 경우에는 면적비의 특별한 증감이 관찰되지 않아 안정한 것으로 나타났다. 그러나 아세틸아세톤으로 유도체화한 경우에는 시간의 경과에 따라 감소 경향을 보이다가 48시간 경과 후에는 81.3-95.2% 수준으로 감소하는 것으로 나타났다. 위생용품은 대부분 일회용으로 제조가 용이한 종이와 부직포 재질로 만드는 경우가 많고, 제조과정 중 접착제를 사용한다. 따라서 위생용품 최종제품에도 포름알데히드가 잔존할 가능성이 있다. 우리나라에서도 위생용품관리법으로 위생용품 중의 포름알데히드 기준을 마련하여 관리하고 있으나 시행 초기로 국내 유통 제품에 대한 포름알데히드 잔류 실태조사는 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서는 부산지역에서 유통 중인 위생용품 총 205건을 대상으로 포름알데히드 함량 모니터링을 실시하였다. 일회용 기저귀 74건 중 73건에서  $0.13$ - $29.87$  mg/kg의 수준으로 낮은 농도의 포름알데히드가 잔류되어 있음을 확인하였다. 이에 일회용 기저귀는 피부에 직접 접촉하는 부분을 중심으로 지속적인 관리가 필요할 것으로 생각된다. 반면 화장지 78건, 일회용 타월 27건, 일회용 행주 12건, 종이컵 7건, 일회용 종이냅킨 6건, 종이빨대 1건에서는 포름알데히드가 모두 검출되지 않아 안전하게 관리되고 있음을 알 수 있었다.

## References

1. Chung, K.C., 1995. Industry addiction handbook, Shinkwang Publish, Seoul. Korea, pp. 442-445.
2. KFDA, 2016. Formaldehyde. Risk profile, KFDA, Chungbuk. Korea, pp. 4-9.
3. Bin, S.I., Study on improvement of safety management of sanitary products, R&D Annual Report of KFDA, **22**, 38-39 (2018).
4. WHO, 2002. Formaldehyde. Concise international chemical assessment document 40, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
5. Klassen C.D., 2001. The basic science of poisons. Toxicology, 6th edition, McGraw-Hill, New York, NY, USA, pp. 734-812.
6. KFDA, 2018. Hygiene Products Control Act., Chungbuk, Korea.
7. KFDA, 2019. Sanitary products standards and specifications., Chungbuk, Korea.
8. Jang, M.S., A survey on the actual condition of new designated hygiene products and research on regulatory measures, R&D Annual Report of KFDA, **22**, 215 (2018).
9. Kim, H.A., Jang, J.W., Kim, D.H., Lee, H.J., Lee, S.M., Chang, H.W., Lee, K.S., Lee, C.H., Jang, Y.M., Kang, C.S., Analysis of formaldehyde in fisheries products, Korean J.



- Soc. Food Sci.*, **43(1)**, 17-22 (2010).
10. Lee, Y.M., Kim, K.H., Choi, Y.S., Risk assessment and quantitation of non-intentional contaminant in drug – Formaldehyde, R&D Annual Report of KFDA, **19**, 96-107 (2014).
  11. Nam, S.W., A Study on the amount of formaldehyde and the consumer's recognizability - on the basis of disposable napkins, *Fam. Environ. Res.*, **26(2)**, 15-27 (1988).
  12. Kim, H.S., Park, W.H., Lee, C.Y., Han, E.J., Kim, N.Y., Moon, S.J., Hwang, I.S., Oh Y.H., Formaldehyde content and pH of panty liners, *Report of S.I.H.E.*, **54**, 142-148 (2018).
  13. Jung, B.K., Park, W.H., Kim, D.G., Choi, E.J., Kim, Y.C., Hwang, I.S., Chae Y.Z., Monitoring of formaldehyde in cosmetic products *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **87**, 51-55 (2012).
  14. Cho, S.J., Chang, M.S., Lee, H.K., Kim, J.Y., Cha, J.H., Kim, D.G., Lee S.D., Oh Y.H., Formaldehyde content of disposable diapers, *Report of S.I.H.E.*, **54**, 135-141 (2018).
  15. Kang, T.H., Comparison of formaldehyde contents in utensils, container and packing materials according to analysis methods master's thesis, Pukyong National University, Busan, Korea (2012).
  16. Kim, H.J., Cho, E.K., Quantitative analysis of formaldehyde on paper using instrument analysis. *J. Korea TAPPI*, **37**, 240-247 (2005).
  17. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, 2016. Guidelines for standard procedures for preparing food test methods, KFDA, Chungbuk, Korea, pp. 7-14.