Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 36, No. 6, 300-314, 2023
https://doi.org/10.5806/AST.2023.36.6.300

A survey on status of quality and risk assessment in dentifrices and mouthwashes

Jaeeun Kwak★, Wonhee Park, Hoejin Ryu, Jin Han, Jeongeun Choe, Sungdan Kim, Insook Hwang, and Yongseung Shin

Department of Food and Drug, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, 202-3, Yangjae-dong, Seocho-gu, Seoul 13818, Korea

(Received June 5, 2023; Revised July 2, 2023; Accepted July 9, 2023)

치약제 및 구중청량제의 품질 실태 조사 및 안전성 평가

곽재은★ · 박원희 · 류회진 · 한 진 · 최정은 · 김성단 · 황인숙 · 신용승

서울시보건환경연구원 식품의약품부

(2023. 6. 5. 접수, 2023. 7. 2. 수정, 2023. 7. 9. 승인)

Abstract: The quality of the products was investigated by analyzing fluorine content, pH, preservatives and tar colors in 31 dentifrice products (6 items for children) and 15 mouthwash products (2 items for children) marketed. It was intended to provide correct information to consumers by checking whether the standards and product indications match. As a result of measuring the fluoride concentration, 26 dentifrice and 15 mouthwash products contained from 48 to 1,472 ppm and from 85 to 225 ppm, respectively. Fluorine detection rates of dentifrice and mouthwash products were 83.9 and 83.3 %, respectively showing similar levels. Of the 41 fluoride-detected dentifrice and mouthwash products, 40 were 90.7~109.8 % of the displayed amount and suitable for the fluorine content standard of 90.0 to 110.0 %, but one dentifrice was found to be inappropriate at 36.3 % of the content indicated on the product. The pH of the dentifrice was 5.1~9.4, and the mouthwash was 4.2~6.2, which met all standards. As a result of simultaneous analysis of the concentration of six preservatives, benzoic acid was detected the most in 15 cases with a 30.6 % detection rate, sorbic acid was detected in 9 cases (detection rate of 18.4 %), and all four types of methyl p-hydroxybenzoate, ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate were not detected. As a result of analyzing the concentration of 10 types of tar colors, six types including red40, yellow4, yellow5, yellow203, green3, and blue1 were detected in a total of 9 cases (2 dentifrices and 7 mouthwashes) with blue1 being the most frequently detected. Detected fluorine concentration, added preservatives and tar colors were consistent with the product markings and it was well written on product packaging. The detected preservatives and tar colors were at a safe level due to low risk compared to Acceptable Daily Intake.

요 약: 유통되고 있는 치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함) 및 구중청량제 18품목(어린이구중청량제

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)2-570-3223 Fax : +82-(0)2-570-3229
E-mail : pinky0811@seoul.go.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.

2품목 포함)의 불소 함량, pH, 보존제와 타르색소의 함량을 분석하여 제품의 품질 실태를 조사하고 기준 및 제품의 표시 사항 일치 여부를 확인함으로써 소비자에게 올바른 정보를 제공하고자 하였다. 불소 함량을 측정한 결과 치약은 26건에서 48~1472 ppm, 구중청량제는 15건에서 85~225 ppm의 불소를 함유하고 있었고 치약제와 구중청량제의 불소 검출률은 각각 83.9 %, 83.3 %로 비슷한 수준을 나타냈다. 불소가 검출된 치약제와 구중청량제 41건 중 40건은 표시량의 90.7~109.8 %로 불소 함량 기준인 90.0~110.0 %에 적합하였으나, 치약 1건이 제품에 표시된 불소함량의 36.3 %로 부적합을 나타내었다. 치약의 pH는 5.1~9.4, 구중청량제의 pH는 4.2~6.2로 기준에 모두 적합하였다. 6종의 보존제 함량을 동시 분석한 결과 안식향산은 치약 6건과 구중청량제 9건 총 15건에서 30.6 %의 검출률로 가장 많이 검출되었고, 소르빈산은 구중청량제 9건(검출률 18.4 %)에서 검출되었으며, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸, 파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸 등 4종은 모두 검출되지 않았다. 황색4호 등 10종의 타르색소 함량을 분석한 결과 치약 2건, 구중청량제 7건 총 9건에서 적색40호, 황색4호, 황색5호, 황색203호, 녹색3호, 청색1호 등 6가지 종류가 검출되었으며, 청색 1호가 가장 많이 검출되었다. 치약제와 구중청량제에서 검출된 불소 농도, 첨가된 보존제와 타르색소는 제품의 표시사항과 일치하였고 표시면에 잘 기재되어 있었다. 검출된 보존제와 타르색소는 일일섭취량허용량과 비교하여 위해도가 낮아 안전한 수준이었다.

Key words: dentifrice, mouthwash, fluorine, preservatives, tar colors

1. 서 론

코로나19로 인한 마스크 착용 일상화 등으로 구취와 구강 청결을 관리해 주는 구중청량제, 치약제 등의 의약외품 수요가 증가하고 있고 구강관리 및 구강위생에 대한 인식 증가, 충치 및 기타 치주 질환의 발생률 증가, 구강관리 및 구강위생 용품의 기술적 진보와 같은 요소들이 구강관리 및 구강위생시장의 성장을 이끌 것으로 예상되고 있다.[1] 식품의약품안전처 고시 '의약외품 범위 지정'[2]에서 치약제는 이를 희게 유지하고 튼튼하게 하며 구중청결, 치아, 잇몸 및 구강내의 질환예방 등을 목적으로 하는 제제로서, 불소 1,500 ppm 이하 또는 과산화수소 0.75 % 이하를 함유하는 제제이고 구중청량제는 입냄새 기타 불쾌감의 방지를 목적으로 하는 내용제 및 양치제로 과산화수소로서 0.75 %를 초과하여 함유하는 제제는 제외한다고 정의하고 있다.

불소치약의 사용이 우식예방에 효과적이라는 연구결과가 보고됨에 따라 불소치약은 널리 사용되기 시작했고, 국내에서도 도입되었다.[3-6] 불소함유치약을 6세 미만의 어린이들이 사용하는 경우에는 연하 운동반사가 잘 조절되지 않기 때문에 불소를 삼킬 수 있는 위험성이 존재하며, 특히 3세 미만의 아이들에게는 반점치 발생의 위험요소가 된다. 또한 어린이들은 부모들이 구비해 놓은 치약을 아무런 의식 없이 사용하는 경우가 많고 치약의 맛이 좋으면 의도적으로 삼키는 경우가 종종 있어 국외의 여러 나라에서는 연령에 따라 불소치약의 불소함량과 사용량을 제한하고 그 기준을 명확하게 규정하고 있다.[7] 바쁜 일상생활 속에서 복잡한 칫솔질 대신 간편하게 사용할 수 있는 구중청량제를 대체하여 사용하는 경우가 많아지고 있다.[8] 특히 구중청량제는 구강질환을 예방하거나 관리할 뿐만 아니라 구취제거와 치아의 미백에도 효과가 있다고 알려지면서 소비자의 관심이 점점 늘어가고 있다.[9]

벤조산, 소르빈산, 파라벤류, 데히드로초산 등과 같은 합성보존제는 값이 싸고 광범위한 적용성 등으로 인하여 세균이나 곰팡이, 효모 등의 미생물 증식을 억제하여 제품의 변질과 분해를 방지하기 위한 목적으로 식품, 의약품, 화장품 등에 널리 사용되고 있다.[8] 벤조산은 정상적인 세포에도 영향을 미치는 화학적 작용기를 가지고 있어 두드러기 및 천식 등의 증상을 유발할 수 있으며[10-11] 소르빈산은 독성은 약하지만 두드러기, 천식, 비염, 과민성쇼크를 일으킬 수 있다. 파라옥시안식향산은 파라옥시안식향산메틸, -에틸, -프로필, -부틸에서 남성의 생식기능에 악영향을 끼친다는 연구가 발표되는 등 합성보존료의 섭취가 건강에 잠재적 위해를 끼칠 수 있는 것으로 보고되고 있다.[12-13]

타르색소는 국가별로 각각 허용과 규제, 사용범위가 다르며 식품, 의약품, 화장품 등의 착색을 위한 첨가제로 사용되고 있다.[14-17] 식품의약품안전처 고시 '의약품등의 타르색소 지정과 기준 및 시험방법'[18]에서는 적색3호와 [별표 1]의 적색40호, 황색4호, 황색5호, 황

색203호, 녹색3호, 청색1호, 청색2호 등 7종을 포함하여 총 8종의 타르색소가 내복용으로 가능하고 점막을 포함한 외용색소는 [별표 1]의 7종과 [별표 2]의 적색2호, 적색102호 등 32종의 타르색소를 포함하여 총 39종이 가능하며, 점막을 제외한 외용색소는 [별표 1]의 7종, [별표 2]의 32종, [별표 3]의 적색106호, 적색205호 등 22종의 타르색소를 포함하여 총 59종의 타르색소를 허용하고 있다. 적색2호와 적색102호는 구강 청결용 물휴지, 구중청량제, 치약제, 구강위생 등에 사용하는 제제, 가글제 등 구강 내 적용하는 제제에는 사용할 수 없다고 되어 있으나, 미국에서는 적색2호와 적색102호가 식품, 의약품, 의약외품 및 화장품 등 모든 용도에 사용하지 못하도록 금지되어 있고, 특히 적색2호의 경우 발암성 논란으로 이미 1970년대 이후로부터 사용이 금지되어 있다.[18] 반면 일본에서는 식용, 의약품, 의약외품 및 화장품 등 모든 영역에서 적색2호와 적색102호가 허용 중이다.[19]

본 연구는 유통되고 있는 치약제 및 구중청량제의 불소 함량, pH와 품목허가증의 기준 및 시험방법에 포함되지 않은 보존제와 타르색소의 함량을 분석하여 사용현황과 허용농도 기준 및 제품의 표시 사항 일치 여부를 확인함으로써 제품의 품질을 비교 평가하고 소비자에게 올바른 정보를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

유통되고 있는 치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함), 구중청량제 18품목(어린이구중청량제 2품목 포함)을 대상으로 실험에 사용하였다.

2.2. 표준품 및 시약

불소 표준액은 Mettler Toledo(Switzerland)사로부터, 보존제 표준품인 안식향산(benzoic acid), 파라옥시벤조산에틸(ethyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시벤조산프로필(propyl p-hydroxybenzoate), 파라옥시벤조산부틸(buthyl p-hydroxybenzoate)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Germany)사로부터, 소르빈산(sorbic acid), 파라옥시벤조산메틸(methyl p-hydroxybenzoate)은 Sigma(USA)사로부터 구매하여 사용하였다. 타르색소 표준품인 황색4호(Tartrazine), 황색5호(Sunset Yellow FCF), 황색203호(Quinoline Yellow WS), 적색2호(Amaranth), 적색3호(Erythrosine), 적색40호(Allura Red AC), 적색102호(New Coccine), 적색227호(Fast Acid Magenta), 녹색3호(Fast Green FCF), 청색1호(Brilliant Blue FCF) 등 10종은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(Germany)사로부터 구매하여 사용하였다. 전처리에 필요한 시약인 메탄올, 아세토니트릴은 Burdick & Jackson(Germany)사, 초산암모늄, 테트라부틸암모늄(40 %), 과염소산(70 %)과 인산은 Sigma (USA)사, 아세트산, 수산화나트륨은 Yakuric pure chemicals (Japan)사, 염화나트륨은 Merck (Germany), 시트르산나트륨은 Junsei(Japan)사의 제품을 사용하였다.

2.3. 불소 함량 측정

「대한약전외 의약품 등 기준」 중 “복방일플루오르인산나트륨·플루오르화나트륨·이산화규소 페이스트”와 “플루오르화나트륨 구강액”의 플루오르 정량법에 따라 측정하였다.

2.3.1. 표준액 조제

불소표준액(1,000 mg/L) 2 mL를 취하여 증류수를 넣고 100 mL로 하여 표준원액으로 하였다. 표준원액 1 mL, 2 mL, 4 mL, 8 mL를 취하여 pH 5.5 완충액 25 mL 및 증류수를 넣어 50 mL로 하여 표준액으로 하였다.

2.3.2. 시료처리

치약제와 구중청량제는 0.5~1.0 g을 정밀하게 달아 증류수 20 mL를 넣고 천천히 교반하여 분산시킨 후 증류수를 넣어 100 mL로 하고 거품이 일어나지 않도록 15분간 흔들어 섞고 이 액 2 mL를 취하여 평판접시 바닥에 옮기었다. 70 % 과염소산 4 mL를 한번에 조심하여 넣고 미리 만든 평판접시 뚜껑을 신속하게 덮고 60 ºC에서 12시간 방치하여 플루오르를 포집하였다. 평판접시를 꺼내어 식힌 다음 뚜껑의 내부를 증류수 2 mL씩 5회 세척하여 씻은 액을 50 mL 용량플라스크에 옮기고 pH 5.5 완충액 25 mL 및 증류수를 넣어 50 mL로 하여 검액으로 하였다.

2.3.3. 불소함량 측정법

불소이온전극(Thermo Orion, USA)이 연결된 불소이온측정기(Mettler Toledo AG-5KNX Plus, Switzerland)로 표준액의 전압을 측정한 후 검액의 불소이온농도를 측정하였다.

2.4. pH 측정

대한민국약전 일반시험법 중 pH 측정법에 따라 시험하였다. 치약제 1.0 g을 증류수 10 mL에 녹인 액과

구중청량제를 pH meter (Mettler Toledo AG-5KNX Plus, Switzerland)로 측정하였다.

2.5. 보존제 정량

2.5.1. 표준액 조제

소르빈산, 안식향산, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸, 파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸 등 6종의 표준품 약 20 mg을 정밀히 달아 메탄올에 녹여 50 mL로 한 것을 표준원액으로 하였다. 각각의 표준원액을 혼합하고 메탄올로 희석하여 6종의 보존제 혼합 표준액 농도가 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 mg/L가 되도록 제조하였다.

2.5.2. 검액 조제

치약제와 구중청량제는 약 1.0 g을 취하여 증류수 5 mL를 첨가하여 분산시킨 후 메탄올을 넣고 1시간 동안 초음파 처리하였다. 상온에서 식혀 메탄올을 넣어 100 mL로 하고 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

2.5.3. HPLC 기기분석

대한민국약전의 보존제시험법에서는 파라옥시벤조산에스테르류, 벤조산, 소르빈산 분석법이 각각 달라 보존제 6종의 동시 분석을 위해 식품공전의 식품 중 첨가물시험법의 데히드로초산, 소브산, 안식향산 및 그 염류, 파라옥시안식향산에스테르류 동시분석법에 따라 측정하였다. 소르빈산, 안식향산, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸, 파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸 등 6종을 HPLC-PDA (Thermofisher ultimate 3000RS)로 동시 분석하였고 기기분석에 사용된 조건은 *Table* 1에 나타냈다.

Table 1. HPLC conditions for simultaneous analysis of preservatives

Instrument	HPLC-PDA (Thermofisher ultimate 3000RS)		
Column	Capcell pak MF-C8 (4.6×150 mm, 5 μm)		
Detector	Diode Array Detector		
Wavelength	217, 235 nm, scan : 190~400 nm		
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection vol.	20 μL		
Mobile Phase	A : 0.1% TBA-OH (0.1 % phosphoric acid) B : Acetonitrile		
	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	75	25
	5.0	75	25
	10.0	65	35
	16.0	60	40
	19.0	70	30
	20.0	75	25

2.5.4. 유효성 검증

보존제 6종의 동시 분석법에 대한 유효성은 『식품의약품안전처 식품·의약품 분야 시험·검사기관 품질관리를 위한 시험방법의 유효성 확인 및 검증안내서(2021)』[20]에 따라 직선성, 정확성, 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 측정하여 검증하였다. 직선성은 6종의 보존제 혼합 표준액 농도 0.5~20 mg/L 범위내에서 6단계 농도로 희석하여 검량선을 작성하고 상관계수를 확인하였다. 정확성은 보존제가 검출되지 않은 시료에 보존제 혼합 표준액을 첨가하고 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 회수율과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)를 측정하였다. LOD와 LOQ는 보존제 혼합 표준액 각 6가지 농도에서 7회 반복하여 측정한 후 검량선의 기울기 값에 대한 y절편의 표준편차를 이용하여 구하였다.

2.6. 타르색소 정량

2.6.1. 표준액 조제

황색4호, 황색5호, 황색203호, 적색2호, 적색3호, 적색 40호, 적색 102호, 적색227호, 녹색 3호, 청색 1호 등 10종의 표준품 약 10 mg을 정밀히 달아 증류수에 녹여 100 mL로 한 것을 표준원액으로 하였다. 황색203호를 제외한 9종의 표준원액을 혼합하고 10 mM 아세트산암모늄용액으로 희석하여 9종의 타르색소 혼합 표준액과 황색203호의 농도가 0.25, 0.5, 1, 2, 5 mg/L가 되도록 제조하였다.

2.6.2. 검액 조제

치약제 약 1.0g을 취하여 증류수 5 mL를 첨가하고 분산시킨 후 1시간 동안 초음파 처리하고 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다. 구중청량제는 전처리 없이 0.45 μm 필터로 여과하여 사용하였다.

2.6.3. HPLC 기기분석

의약품등의 타르색소 시험방법은 각각의 타르색소 정량법 중 자외가시부흡광도측정법에 따라 실험하게 되어 있어서 타르색소의 동시 분석을 위해 식품공전의 일반시험법 중 착색료 타르색소 시험법에 따라 측

Table 2. HPLC conditions for simultaneous analysis of Tar colors

Instrument	HPLC-PDA (Thermofisher ultimate 3000RS)		
Column	Agilent TC-C18 (4.6×150 mm, 5 μm)		
Detector	Diode Arrary Detector		
Wavelength	254, 420, 520, 620 nm, scan : 190~700 nm		
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection vol.	20 μL		
Mobile Phase	A : 10 mM ammonium acetate B : Acetonitrile		
	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	95	5
	1.0	95	5
	25.0	50	50
	27.0	95	5
	30.0	95	5

정하였다. 황색4호, 황색5호, 적색2호, 적색3호, 적색40호, 적색102호, 적색227호 녹색3호, 청색1호 등 9종을 HPLC-PDA (Thermofisher ultimate 3000RS)로 동시 분석하였고 기기분석에 사용된 조건은 *Table* 2에 나타냈다. 황색203호는 다수의 피크가 확인되어 *Table* 2와 같이 동일한 조건으로 따로 분석하였다.

2.6.4. 유효성 검증

황색203호와 황색4호 등 타르색소 9종의 동시 분석법에 대한 유효성은 『식품의약품안전처 식품·의약품 분야 시험·검사기관 품질관리를 위한 시험방법의 유효성 확인 및 검증안내서(2021)』[20]에 따라 직선성, 정확성, 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)를 측정하여 검증하였다. 직선성은 황색203호와 9종의 타르색소 혼합 표준액 농도 0.25~5 mg/L 범위내에서 5단계 농도로 희석하여 검량선을 작성하고 상관계수를 확인하였다. 정확성은 타르색소가 검출되지 않은 시료에 황색203호와 9종의 타르색소 혼합 표준액을 첨가하고 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 회수율과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD%)를 측정하였다. LOD와 LOQ는 황색203호와 9종의 타르색소 혼합 표준액 각 5가지 농도에서 7회 반복하여 측정한 후 검량선의 기울기 값에 대한 y절편의 표준편차를 이용하여 구하였다.

2.7. 보존제와 타르색소의 안전성 평가

식품의약품안전처의 『식품첨가물 위해평가(2019)』[21]를 참고하여 치약과 구중청량제를 사용하였을 때 보존제와 타르색소의 일일추정노출량(EDI, Estimated Daily Intake)과 일일섭취허용량(ADI, Acceptable Daily Intake)을 비교하여 위해도를 산출하였다.

$$\text{위해도(\%)} = \frac{\text{일일추정노출량(EDI)}}{\text{일일섭취허용량(ADI)}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소 함량

치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함)과 구중청량제 18품목(어린이구중청량제 2품목 포함)의 불소 함량을 측정한 결과 치약제는 26건에서 48~1,472 ppm, 구중청량제는 15건에서 85~225 ppm의 불소를 함유하고 있었다(*Table* 3). 치약과 구중청량제의 불소 검출률은 각각 83.9 %, 83.3 %로 비슷한 수준을 나타냈다. 치약의 경우 1,000 ppm 이상의 불소를 함유하고 있는 제품은 10건(검출률 32.3 %)으로 1,472 ppm이 가장 높게 검출되었다. 900~1,000 ppm 12건(검출률 38.7%), 500~600 ppm 3건(검출률 9.7 %), 40~100 ppm은 48 ppm 1건(검출률 3.2 %)으로 가장 낮게 검출되었으며, 5건은 불소가 검출되지 않았다. 어린이치약 6건은 불소가 모두 검출되었고 그중 3건이 1,000 ppm 이상의 불소를 함유하고 있었고 3건은 500~600 ppm 이었으며, 6~12세 어린이가 사용 가능한 치약에서 불소함량이 가장 높게 검출되었다. 구중청량제의 경우 불소 농도 100~250 ppm 6건(검출률 33.3 %)으로 225 ppm이 가장 높은 불소를 함유하고 있었고, 어린이용 구중청량제(2건)는 220, 218 ppm으로 일반적으로 사용하는 구중청량제의 불소 농도와 비슷한 수준이었다. 40~100 ppm은 9건(검출률 50.0 %)이었고 3건은 불소가 검출되지 않았다. 치약의 불소 농도는 1건을 제외한 30건 모두 500 ppm 이상 검출된 것에 비해 구중청량제는 250 ppm 미만으로 구중청량제보다 치약의 불소 농도가 더 높음을 알 수 있었다(*Fig.* 1).

치약의 불소 함유량 기준은 플루오르화나트륨 0.33 % (불소로서 1,500 ppm)이하, 일불소인산나트륨 1.14 % (불소로서 1,500 ppm)이하, 성분이 복합될 때는 총 불소로서 1,500 ppm 이하로 정해져 있는데[22] 불소가 검출된 치약은 모두 1,500 ppm 이하로 기준에 적합하였다. 불소 농도가 500 ppm 이상의 치약을 사용할 경우 통계적으로 유의한 정도의 우식 예방 효과가 있으나, 이보다 낮은 500 ppm 미만의 불소를 사용한 모든 연구에서 불소치약을 사용하지 않은 대조군

Table 3. The concentration of fluoride and pH in dentifrices and mouthwashes

Manufacturer	Sample	Origin	Item	Fluoride compounds	The labeled concentration of fluoride (ppm)	Concentration of fluoride (ppm) (The percentage of labeled amount of fluoride (%))	pH
A	A-1	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	983(98.3)	7.8
A	A-2	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	979(97.9)	7.7
A	A-3	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	972(97.2)	6.7
A	A-4	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	1031(103.1)	7.9
A	A-5	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	1019(101.9)	8.0
A	A-6	Domestic	Kid dentifrice	NaF	597	596(99.8)	6.7
A	A-7	Domestic	Dentifrice	NaF/MFP	1000	967(96.7)	8.8
A	A-8	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	1056(105.6)	8.0
A	A-9	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	1098(109.8)	7.9
A	A-10	Domestic	Kid dentifrice	NaF	1000	1048(104.8)	7.4
A	A-11	Domestic	Kid dentifrice	NaF	597	541(90.7)	7.5
A	A-12	Domestic	Dentifrice	NaF	910	922(101.3)	8.1
A	A-13	Domestic	Dentifrice	-	-	-	7.1
B	B-1	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	952(95.2)	6.7
B	B-2	Domestic	Dentifrice	NaF	1000	1039(103.9)	8.4
C	C-1	Domestic	Dentifrice	MFP	1000	981(98.1)	8.6
C	C-2	Domestic	Dentifrice	MFP	1000	954(95.4)	9.4
C	C-3	Domestic	Dentifrice	MFP	1000	913(91.3)	8.7
C	C-4	Domestic	Dentifrice	-	-	-	5.1
D	D-1	Domestic	Dentifrice	MFP	1000	963(96.3)	6.9
D	D-2	Import	Kid dentifrice	NaF	500	543(108.5)	8.0
D	D-3	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	89(98.5)	4.9
D	D-4	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	91(100.2)	4.9
D	D-5	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	88(97.2)	4.9
D	D-6	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	91(100.3)	4.9
D	D-7	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	87(95.9)	5.8
D	D-8	Domestic	Kid mouthwash	NaF	220	218(99.2)	4.9
D	D-9	Domestic	Kid mouthwash	NaF	220	220(99.9)	4.9
E	E-1	Domestic	Dentifrice	MFP	132	48(36.3)	6.7
F	F-1	Domestic	Dentifrice	NaF	995	1054(105.9)	8.7
G	G-1	Domestic	Mouthwash	NaF	90.5	85(94.4)	6.5
H	H-1	Import	Mouthwash	NaF	220	224(101.8)	4.2
H	H-2	Import	Mouthwash	NaF	220	225(102.3)	4.4
H	H-3	Import	Mouthwash	NaF	220	206(93.6)	4.2
H	H-4	Import	Mouthwash	NaF	100	101(100.8)	4.3
H	H-5	Import	Mouthwash	-	-	-	4.3
H	H-6	Import	Mouthwash	-	-	-	4.3
H	H-7	Import	Mouthwash	-	-	-	4.2
I	I-1	Import	Dentifrice	MFP	1450	1330(91.7)	7.3
I	I-2	Import	Dentifrice	NaF	995	995(100.0)	7.8
I	I-3	Import	Mouthwash	NaF	90	90(99.9)	6.1
I	I-4	Import	Mouthwash	NaF	90	90(99.9)	5.8
J	J-1	Import	Kid dentifrice	NaF	1450	1472(101.5)	7.6
J	J-2	Import	Kid dentifrice	NaF	1000	1049(104.9)	7.8
K	K-1	Import	Dentifrice	NaF	923	927(100.4)	7.8
L	L-1	Import	Mouthwash	NaF	90	95(105.0)	6.3
L	L-2	Import	Dentifrice	-	-	-	6.4
L	L-3	Import	Dentifrice	-	-	-	6.4
L	L-4	Import	Dentifrice	-	-	-	6.4

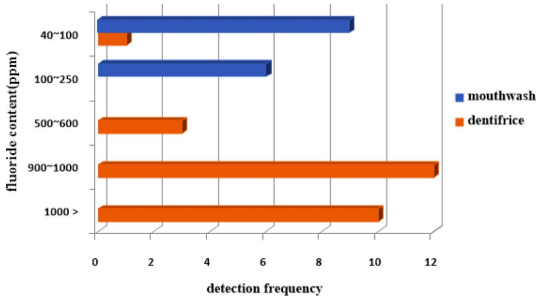

Fig. 1. Detection frequency of fluoride concentration in dentifrices and mouthwashes.

과 비교 시 우식 예방 효과의 유의한 차이가 없었다고 보고[4]하였는데 불소가 검출된 치약 중 1건을 제외한 모든 치약에서 500 ppm 이상의 불소 농도가 검출되었다.

불소가 검출된 치약(26건)과 구중청량제(15건)의 의약외품 표시사항에 기재되어 있는 유효성분의 불소원료는 플루오르화나트륨(Sodium fluoride, NaF)과 일불소인산나트륨(Sodium monofluorophosphate, MFP)이었다. 플루오르화나트륨을 사용한 경우는 치약 19건, 구중청량제 15건 총 34건으로 검출된 치약과 구중청량제의 83 %가 불소원료로 플루오르화나트륨을 사용하는 것을 알 수 있었다. 불소원료로 일불소인산나트륨인 것은 치약에서 6건(15 %), 플루오르화나트륨과 일불소인산나트륨을 혼합 사용한 것은 치약에서 1건(2 %)이었으며 불소가 검출된 어린이치약(6건)과 구중청량제(15건)는 모두 불소원료로 플루오르화나트륨을 사용하고 있었다(*Fig.* 2). 고 등[23]의 치약에 함유된 불소 함유량 실태 조사에 따르면 치약의 불소원료가 플루오르화나트륨인 경우는 40.8 %, 일불소인산나트륨인 것은 56.8 %이었고, 어린이치약은 플루오르화나트륨 14.8 %, 일불소인산나트륨 85.2 %로 플루오르화나트륨보다 일불소인산나트륨의 사용이 매우 높아 본 연구와 다른 결과를 보였지만 플루오르화나트륨을 함유한 치약이 일불 소인산나트륨을 함유한 치약보다 유의하게 높은 재광화 효과와 치아 우식증 예방 효과가 있다는 보고[24]에 따라 현재 플루오르화나트륨이 불소 원료로 더 많이 사용되고 있음으로 사료된다.

제품의 품목허가증에 표시된 불소의 원료약품 분량과 비교하였을 때 불소가 검출된 치약 26건과 구중청량제 15건 총 41건 중 40건이 표시량의 90.7~109.8 %로 자사기준 또는「대한약전외 의약품 등 기준」에 따른 불소 함량 기준인 90.0~110.0 %에 적합하였으나, 치약 1건이 제품에 표시된 불소함량(132 ppm)의 36.3 %로 부적합을 나타내었다. 불소 함유 구강 내에 사용하는 품목(치약제, 구중청량제 등)은 불소 함량과 '이 제품에는 불소가 함유되어 있어 어린이가 사용하는 경우 부모나 어른의 지도가 필요합니다.'라는 불소 관련 주의사항 문구 표시가 의무화되고 있는데 불소가 검출된 치약과 구중청량제의 표시기재사항을 확인한 결과 모두 불소 함량과 주의사항 문구가 잘 표시되어 있었다.

3.2. pH

치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함)과 구중청량제 18품목(어린이구중청량제 2품목 포함)의 pH를 측정한 결과(*Table* 3) 치약제는 pH 5.1~9.4, 구중청량제는 pH 4.2~6.2이었다. pH 9.0 이상은 치약 1건, pH 8.0~9.0 치약 9건, pH 7.0~8.0 치약 12건, pH 6.0~7.0 치약 8건과 구중청량제 3건, pH 5.0~6.0 치약 1건과 구중청량제 2건, pH 4.0~5.0 구중청량제에서 13건이었다(*Fig.* 3). 구중청량제는 모두 산성으로 약산성~약알칼리성인 치약에 비해 pH가 낮음을 알 수 있었고 치약과 구중청량제의 pH는 제품의 품목허가증에 명시된 기준에 모두 적합하였다.

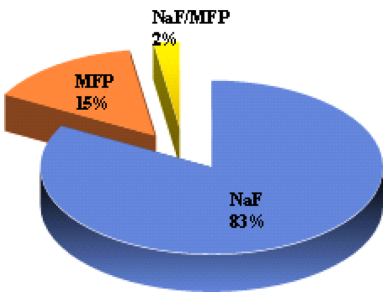

Fig. 2. Classification according to fluorine compound type in dentifrices and mouthwashes detected.

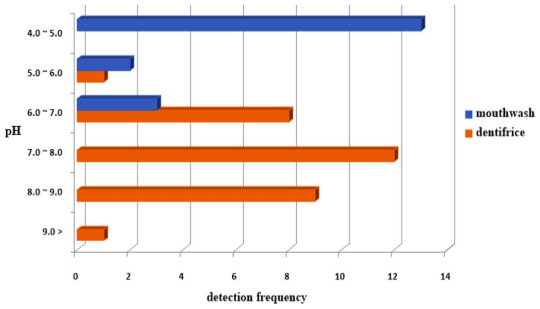

Fig. 3. Detection frequency of pH in dentifrices and mouthwashes.

3.3. 보존제 분석

3.3.1. 유효성 검증

보존제 6종을 HPLC-PDA로 동시 분석한 결과 소르빈산, 안식향산, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸, 파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸의 순서로 16분 이내로 검출되었고(*Fig.* 4) 0.50~20.64 mg/L 범위 내 6개의 농도에서 검량선을 작성하여 직선성을 확인하였으며 검량선의 결정계수는 각각 0.9999 이상으로 양호한 결과를 보였다(*Table* 4). 각 보존제의 검출한계와 정량한계는 소르빈산 0.023 mg/L, 0.070 mg/L, 안식향산 0.034 mg/L, 0.102 mg/L, 파라옥시벤조산메틸 0.013 mg/L, 0.038 mg/L, 파라옥시벤조산에틸 0.011 mg/L, 0.034 mg/L, 파라옥시벤조산프로필 0.023 mg/L, 0.069 mg/L, 파라옥시벤조산부틸 0.010 mg/L, 0.031 mg/L이었고, 6종의 보존제가 함유되어 있지 않은 구중청량제에 표준물질을 첨가하여 회수율을 실험한 결과, 소르빈산 101.29 %, 안식향산 99.90 %, 파라옥시벤조산메틸 99.69 %, 파라옥시벤조산에틸 101.94 %, 파라옥시벤조산프로필 102.08 %, 파라옥시벤조산부틸 101.32 %로 AOAC 가이드라인[25]의 회수율 범위인 80~115 %에 만족하였다.

3.3.2. 보존제 함량

치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함)과 구중청량제 18품목(어린이구중청량제 2품목 포함)을 대상으로 6종의 보존제 함량을 동시 분석한 결과 안식향산은 치약 6건과 구중청량제 9건 총 15건에서 30.6 %의 검출률로 가장 많이 검출되었고, 소르빈산은 구중청량제 9건(검출률 18.4 %)에서 검출되었다. 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸, 파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸 등 4종은 모두 검출되지 않았다. 치약은 31건 중 6건이 검출되어 검출률 19.4 %로 보존제 사용이 적은 편이었지만, 구중청량제는 18건에서 모두 검출되어 미생물오염에 대한 방지로 보존제를 많이 사용하고 있음을 알 수 있었다. 검출된 보존제의 농도는 치약에서 안식향산 0.050~0.254 %, 구중청량제에서 안식향산 0.145~0.197 %, 소르빈산 0.035 ~0.074 %이었으며(*Table* 5) 치약과 구중청량제에 검출된 안식향산의 함량이 소르빈산보다 대체적으로 높았다. 어린이치약(1건)에서 안식향산이 0.254 %로 가장 높게 검출되었

Table 4. LOD, LOQ and recovery rate of preservatives

Preservatives	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Linearity (R^2)	Recovery rate ± RSD (%)
Sorbic acid	0.023	0.070	0.9999	101.29 ± 0.21
Benzoic acid	0.034	0.102	0.9999	99.90 ± 0.08
Methyl *p*-hydroxybenzoate	0.013	0.038	0.9999	99.69 ± 0.24
Ethyl *p*-hydroxybenzoate	0.011	0.034	0.9999	101.94 ± 0.19
Propyl *p*-hydroxybenzoate	0.023	0.069	0.9999	102.08 ± 0.31
Butyl *p*-hydroxybenzoate	0.010	0.031	0.9999	101.32 ± 0.47

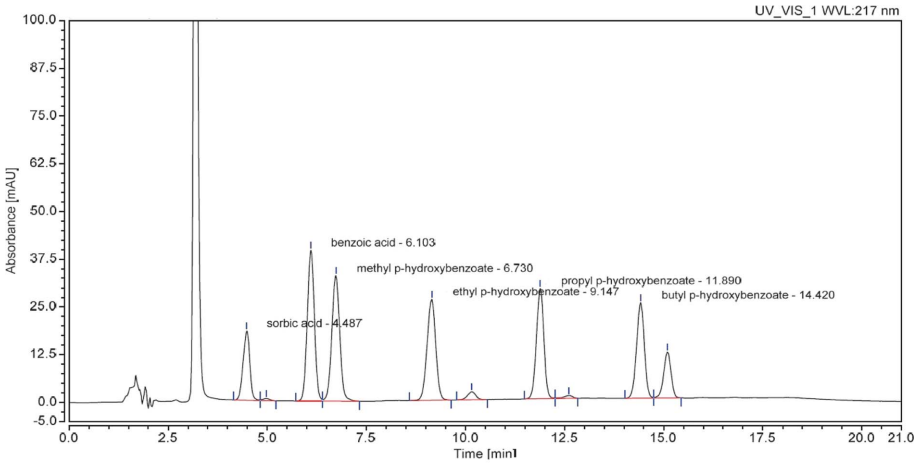

Fig. 4. Chromatogram of a spiked mouthwash with six preservatives.

Table 5. The concentration of preservatives in dentifrices and mouthwashes

Manufacturer	Sample	Origin	Item	Preservative type labeled on the product	Detected preservative	Concentration of preservative (%) (The percentage of labeled amount of preservative (%))
A	A-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-3	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-4	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-5	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-6	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-7	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-8	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-9	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-10	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-11	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-12	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-13	Domestic	Dentifrice	-	-	-
B	B-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
B	B-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-3	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-4	Domestic	Dentifrice	-	-	-
D	D-1	Domestic	Dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.050 ± 0.000(98.6)
D	D-2	Import	Kid dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.254 ± 0.006(100.0)
D	D-3	Domestic	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.072 ± 0.001(96.9)
D	D-4	Domestic	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.073 ± 0.000(98.4)
D	D-5	Domestic	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.035 ± 0.000(93.4)
D	D-6	Domestic	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.074 ± 0.001(99.7)
D	D-7	Domestic	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.072 ± 0.000(96.2)
D	D-8	Domestic	Kid mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.061 ± 0.001(82.2)
D	D-9	Domestic	Kid mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.060 ± 0.001(80.7)
E	E-1	Domestic	Dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.167 ± 0.001(98.8)
F	F-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
G	G-1	Domestic	Mouthwash	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.167 ± 0.003(98.8)
H	H-1	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.152 ± 0.002(97.4)
H	H-2	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.149 ± 0.005(96.3)
H	H-3	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.148 ± 0.002(98.6)
H	H-4	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.149 ± 0.002(99.6)
H	H-5	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.145 ± 0.005(957)
H	H-6	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.145 ± 0.004(92.6)
H	H-7	Import	Mouthwash	Sodium benzoate benzoic acid	Benzoic acid	0.146 ± 0.002(97.5)
I	I-1	Import	Dentifrice	-	-	-
I	I-2	Import	Dentifrice	-	-	-
I	I-3	Import	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.032 ± 0.002(85.6)

Table 5. Continued

Manufacturer	Sample	Origin	Item	Preservative type labeled on the product	Detected preservative	Concentration of preservative (%) (The percentage of labeled amount of preservative (%))
I	I-4	Import	Mouthwash	Potassium sorbate	Sorbic acid	0.031 ± 0.001(83.9)
J	J-1	Import	Kid dentifrice	-	-	-
J	J-2	Import	Kid dentifrice	-	-	-
K	K-1	Import	Dentifrice	-	-	-
L	L-1	Import	Mouthwash	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.197 ± 0.017(-)
L	L-2	Import	Dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.152 ± 0.015(-)
L	L-3	Import	Dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.148 ± 0.016(-)
L	L-4	Import	Dentifrice	Sodium benzoate	Benzoic acid	0.154 ± 0.001(-)

으며, 어린이구중청량제(2건)에서 소르빈산이 각각 0.060, 0.061 % 검출되었다. 의약외품 치약제의 보존제 및 사용범위는 안식향산나트륨 0.3 % 이하, 파라옥시벤조산메틸 0.2 % 이하, 파라옥시벤조산프로필 0.2 % 이하이고 구중청량제는 벤조산과 벤조산나트륨 0.3 % 이하, 파라옥시벤조산메틸 0.2 % 이하, 파라옥시벤조산프로필 0.2 % 이하, 소르빈산, 소르빈산칼륨과 소르빈산나트륨 0.6 % 이하(산으로서)로 규정[22]되어 있는데 검출된 치약과 구중청량제는 모두 보존료 기준 이내로 적합하였다.

보존제가 검출된 제품(치약 6건과 구중청량제 18건) 중 20개의 제품의 품목허가증에 기재되어 있는 원료약품의 보존제 함량과 비교해 보면 표시량의 80.7~100.0 %로 보존제의 함량 기준인 표시량의 80.0~120.0 %를 충족하였다. 이 등[26]의 연구결과에서는 치약 59품목 중 보존제로 파라옥시벤조산(메틸, 프로필)을 사용한 치약은 26품목, 벤조산나트륨을 사용한 치약은 14품목으로 파라옥시벤조산이 치약제품의 보존제로 많이 사용되고 있다고 하였고 정 등[8]의 연구결과에서는 구중청량제 28건 중 24건에서 파라옥시벤조산(메틸, 프로필), 안식향산이 검출되었고 김 등[27]의 연구결과에서는 구중청량제 25품목 중 파라옥시벤조산메틸 3품목, 소르빈산 3품목, 안식향산 7품목이 검출되었다고 하였다. 본 연구와 비교하였을 때 치약제와 구중청량제의 보존제로 파라옥시벤조산류의 사용이 감소하고 안식향산과 소르빈산의 사용이 증가하고 있음을 알 수 있었다.

치약제 31건(어린이치약 6건)과 구중청량제 18건(어린이구중청량제 2건) 중 제품에 사용된 보존제가 표시되어 있는 제품은 치약 6건과 구중청량제 18건 총 24건이었고 25건은 보존제가 함유되어 있지 않다고 표시되어 있었다. 치약과 구중청량제의 보존제를 분석하여 표시사항과 비교한 결과 제품에 보존제가 표시되어 있지 않은 제품 25건은 표시사항과 일치하게 검출되지 않았고 보존제가 검출된 제품 24건도 제품에 표시된 보존제의 종류가 일치하였다. 의약외품 표시에 관한 규정에 따르면 품목허가증 및 품목신고증에 기재된 원료명은 유효성분, 보존제, 타르색소, 기타 첨가제 항목 순으로 소비자가 구매할 때 통상적으로 보이는 주표시면을 제외한 정보 표시면의 가장 넓은 면에 기재[28]하도록 되어 있는데 시중에 유통되고 있는 치약제와 구중청량제는 보존제 표시가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

3.4. 타르색소 분석

3.4.1. 유효성 검증

황색4호 등 타르색소 9종을 HPLC-PDA로 동시 분석한 결과 황색4호, 적색2호, 적색102호, 황색5호, 적색40호, 적색227호, 녹색3호, 청색1호, 적색3호의 순서로 20분 이내로 검출되었고(*Fig*. 5) 0.20~4.67 mg/L 범위 내 5개의 농도에서 검량선을 작성하여 직선성을 확인하였으며, 검량선의 결정계수는 각각 0.9976 이상으로 양호한 결과를 보였다(*Table* 6). 황색203호는 6개의 피크가 18분 이내로 검출되었고(*Fig*. 5) 0.29~5.81 mg/L 범위 내 5개의 농도에서 검량선을 작성하여 직선성을 확인하였으며 검량선의 결정계수는 0.9998로 양호한 결과를 보였다(*Table* 6). 각 타르색소의 검출한계와 정량한계는 황색4호 0.020 mg/L, 0.060 mg/L, 적색2호 0.025 mg/L, 0.075 mg/L, 적색102호 0.010 mg/L, 0.032 mg/L, 황색5호 0.027 mg/L, 0.083 mg/L, 적색40호 0.047 mg/L, 0.143 mg/L, 적색227호 0.039 mg/L, 0.119 mg/L, 녹색3호 0.093 mg/L, 0.283 mg/L, 청색1호 0.089 mg/L, 0.271mg/L, 적색3호 0.315 mg/L, 0.954 mg/

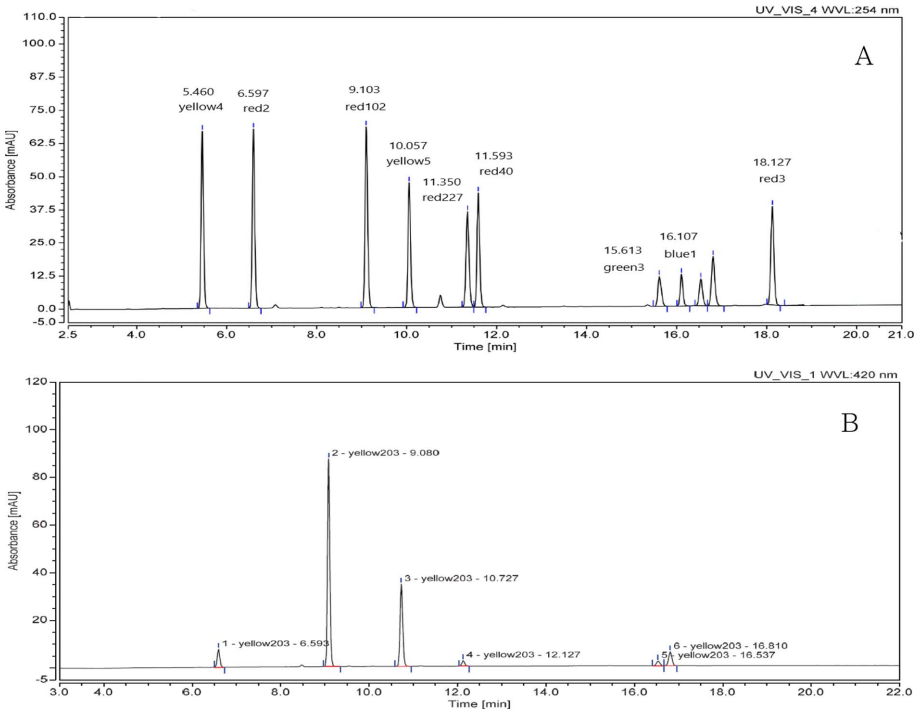

Fig. 5. Chromatogram of tar colors: A is a mixture of 9 tar colors and B is yellw203.

Table 6. LOD, LOQ and recovery rate of tar colors

Tar colors	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Linearity (R^2)	Recovery rate ± RSD (%)
Yellow4	0.020	0.060	1.0000	99.98 ± 1.57
Red2	0.025	0.075	0.9999	99.61 ± 1.29
Red102	0.010	0.032	0.9999	100.34 ± 1.25
Yellow5	0.027	0.083	0.9999	99.98 ± 1.14
Red40	0.047	0.143	1.0000	104.75 ± 1.55
Red227	0.039	0.119	0.9999	95.05 ± 2.74
Green3	0.093	0.283	0.9976	100.81 ± 2.12
Blue1	0.089	0.271	0.9999	100.97 ± 1.91
Red3	0.315	0.954	0.9999	100.42 ± 2.62
Yellow203	0.021	0.065	0.9998	93.74 ± 2.66

L, 황색203호 0.021 mg/L, 0.065 mg/L이었고, 10종의 타르색소가 함유되어 있지 않은 구중청량제에 타르색소 표준물질을 첨가하여 회수율(*Table* 6)을 실험한 결과 93.74~104.75 %로 AOAC 가이드라인[25]의 회수율 범위인 80~115 %에 만족하였다.

3.4.2. 타르색소 함량

치약제 31품목(어린이치약 6품목 포함)과 구중청량제 18품목(어린이구중청량제 2품목 포함)을 대상으로 황색4호 등 10종의 타르색소 함량을 분석한 결과 타르색소가 검출된 제품은 치약 2건, 구중청량제 7건으로 총 9건이었고, 어린이치약 1건에서 청색1호가 검출되었다. 검출된 색소는 적색40호, 황색4호, 황색5호, 황색203호, 녹색3호, 청색1호 등 6가지 종류였으며 이는 의약품 등에 내복용 및 점막을 포함한 외용색소로 사용이 가능한 색소이었다. 구중청량제의 타르색소 검출률은 38.89 %로 치약의 타르색소 검출률 6.45 %보다 6배 높았고 이는 구충청량제의 타르색소 사용 빈

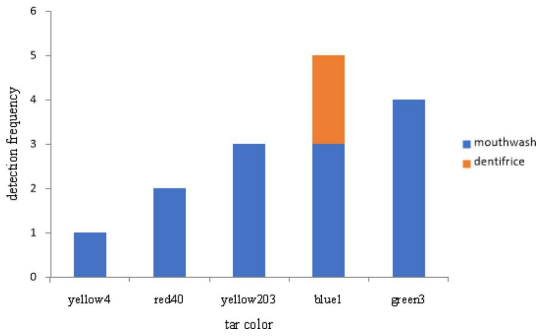

Fig. 6. Detection frequency of tar color in dentifrices and mouthwashes.

도가 더 높음을 알 수 있었다. 검출된 9건 제품 중 3건은 1종의 색소를 함유하고 있었고 나머지 6건은 2종의 색소를 혼합하고 있었다. 청색 1호가 치약 2건과 구중청량제 3건 등 제품 5개에서 가장 많이 검출되었고 녹색 3호가 제품 4개에서 검출되었으며 황색 203호가 제품 3개에서 검출되었다(*Fig*. 6). 치약제 및 구중청량제에 사용할 수 없는 적색 2호와 적색 102호가 검출된 제품은 없었다.

첨가된 타르색소가 제품에 표시된 제품은 치약 2건과 구중청량제 7건 등 총 9건이었고 타르색소가 첨가되지 않은 제품은 40건이었다. 분석한 결과와 비교하였을 때 타르색소가 검출되지 않은 제품은 표시사항과 일치하게 검출되지 않았고, 검출된 제품은 9건으로 표시된 타르색소의 종류가 일치하여 시중에 유통되고 있는 치약제와 구중청량제는 사용된 타르색소를 제품에 잘 표시하고 있음을 알 수 있었다.

검출량이 가장 높은 색소는 청색1호로 0.000024~0.000625 %이었고 녹색3호는 0.000003~0.000488 %, 황색203호는 0.000048~0.000458 % 검출되었으며, 검출된 색소 모두 내복용 의약품 등에 사용되는 타르색소의 배합한도인 원료약품 총 분량의 0.1 % 이하로 적합하였다(*Table* 7). 타르색소가 검출된 제품(치약 2건과 구중청량제 7건) 중 7개의 제품의 품목허가증에 기재되어 있는 원료약품의 타르색소 함량과 비교하였을 때 4개의 제품은 원료약품의 81.0~114.5 %로 적합하였지만, 3개의 제품은 청색1호 79.7, 10.0 %, 녹색3호 69.7 %로 원료약품의 함량보다 낮아 차이가 있었다.

3.5. 보존제와 타르색소의 안전성 평가

보존제가 검출된 최고 농도는 구중청량제에서 소르

Table 7. The concentration of tar colors in dentifrices and mouthwashes

Manufacturer	Sample	Origin	Item	Tar color type labeled on the product	Detected tar color	Concentration of tar color (%) (The percentage of labeled amount of tar color (%))
A	A-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-3	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-4	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-5	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-6	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-7	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-8	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-9	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-10	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-11	Domestic	Kid dentifrice	-	-	-
A	A-12	Domestic	Dentifrice	-	-	-
A	A-13	Domestic	Dentifrice	-	-	-
B	B-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
B	B-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-2	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-3	Domestic	Dentifrice	-	-	-
C	C-4	Domestic	Dentifrice	-	-	-
D	D-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
G	G-1	Domestic	Mouthwash	-	-	-

Table 7. Continued

Manufacturer	Sample	Origin	Item	Tar color type labeled on the product	Detected tar color	Concentration of tar color (%) (The percentage of labeled amount of tar color (%))
D	D-2	Import	Kid dentifrice	Blue1	Blue1	0.000024 ± 0.000003(10.0)
D	D-3	Domestic	Mouthwash	-	-	-
D	D-4	Domestic	Mouthwash	-	-	-
D	D-5	Domestic	Mouthwash	-	-	-
D	D-6	Domestic	Mouthwash	-	-	-
D	D-7	Domestic	Mouthwash	-	-	-
D	D-8	Domestic	Kid mouthwash	-	-	-
D	D-9	Domestic	Kid mouthwash	-	-	-
E	E-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
F	F-1	Domestic	Dentifrice	-	-	-
H	H-1	Import	Mouthwash	Red40 Blue1	Red40 Blue1	0.000117 ± 0.000001(85.8) 0.000025 ± 0.000001(79.7)
H	H-2	Import	Mouthwash	Green3 Yellow203	Green3 Yellow203	0.000003 ± 0.000000(69.7) 0.000213 ± 0.000001(103.6)
H	H-3	Import	Mouthwash	Red40 Blue1	Red40 Blue1	0.000290 ± 0.000002(85.4) 0.000065 ± 0.000000(81.0)
H	H-4	Import	Mouthwash	Green3 Yellow203	Green3 Yellow203	0.000099 ± 0.000000(98.6) 0.000048 ± 0.000000(96.4)
H	H-5	Import	Mouthwash	Green3	Green3	0.000488 ± 0.000002(97.7)
H	H-6	Import	Mouthwash	-	-	-
H	H-7	Import	Mouthwash	Green3 Yellow203	Green3 Yellow203	0.000196 ± 0.000005(103.0) 0.000458 ± 0.000001(114.5)
I	I-1	Import	Dentifrice	-	-	-
I	I-2	Import	Dentifrice	-	-	-
I	I-3	Import	Mouthwash	-	-	-
I	I-4	Import	Mouthwash	-	-	-
J	J-1	Import	kid dentifrice	-	-	-
J	J-2	Import	kid dentifrice	-	-	-
K	K-1	Import	Dentifrice	-	-	-
L	L-1	Import	Mouthwash	Yellow4 Blue1	Yellow4 Blue1	0.000412 ± 0.000001(-) 0.000300 ± 0.000003(-)
L	L-2	Import	Dentifrice	Blue1	Blue1	0.000625 ± 0.000012(-)
L	L-3	Import	Dentifrice	-	-	-
L	L-4	Import	Dentifrice	-	-	-

빈산 0.744 mg/mL, 안식향산 1.674 mg/mL, 치약에서 안식향산 2.542 mg/mL이었고, 성인평균체중 60.2 kg을 기준으로 제일 높게 검출된 구중청량제 1일 10 mL 씩 2회, 치약 1일 1 g씩 3회 사용 후 구강점막에 100 % 흡수된다고 가정하였을 때, 일일추정노출량은 구중청량제에서 소르빈산 0.247 mg/kgb.w./day, 안식향산 0.556 mg/kgb.w./day, 치약에서 안식향산 0.127 mg/kgb.w./day으로 일일섭취허용량 기준과 비교하였을 때 위해도가 2.25, 11.12, 2.53 %(*Table* 8)로 인체위해 우려가 없는 것으로 판단된다. 황색 4호 등 타르색소 5종의 검출된 최고 농도는 0.003~0.006 mg/mL이었고 성인평균체중 60.2 kg을 기준으로 구중청량제 1일 10 mL 씩 2회, 치약 1일 1 g씩 3회 사용 후 구강점막에 100 % 흡수된다고 가정하였을 때, 일일추정노출량은 0.000~0.002 mg/kgb.w./day로 매우 낮은 수준이었다. 점막을 포함한 외용색소의 일일섭취허용량의 기준이 없어 내복용 타르색소의 일일섭취허용량 기준과 비교하였을 때 위해도는 0.00~0.33 %로 매우 낮아 안전한 수준이라고 할 수 있다(*Table* 9). 치약은 사용 후 입안을 충분히 헹궈내고 구중청량제는 30초 정도 가

Table 8. Risk assessment of preservatives detected in dentifrices and mouthwashes

Preservatives	Item	Highest detection concentration (mg/mL)	ADI[a)] (mg/kgb.w./day)	EDI[b)] (mg/kgb.w./day)	%ADI[c)]
Sorbic acid	Mouthwash	0.744	11	0.247	2.25
Benzoic acid	Dentifrice	2.542	5	0.127	2.53
Benzoic acid	Mouthwash	1.674	5	0.556	11.12

a) Acceptable daily intake (mg/kgb.w./day)
b) Estimated daily intake (mg/kgb.w./day) = Highest detection concentration (mg/mL)×20 mL or 3 g/60.2 (kg)
c) % Acceptable daily intake = (EDI/ADI)×100

Table 9. Risk assessment of tar colors detected in dentifrices and mouthwashes

Tar colors	Item	Highest detection concentration (mg/mL)	ADI[a)] (mg/kgb.w./day)	EDI[b)] (mg/kgb.w./day)	%ADI[c)]
yellow4	mouthwash	0.004	7.5	0.001	0.02
red40	mouthwash	0.003	7	0.001	0.01
yellow203	mouthwash	0.005	0.5	0.002	0.33
blue1	dentifrice	0.006	12.5	0.000	0.00
blue1	mouthwash	0.003	12.5	0.001	0.01
green3	mouthwash	0.005	25	0.002	0.01

a) Acceptable daily intake (mg/kgb.w./day)
b) Estimated daily intake (mg/kgb.w./day) = Highest detection concentration (mg/mL)×20 mL or 3 g/60.2 (kg)
c) % Acceptable daily intake = (EDI/ADI)×100

글 후 뱉어 내므로 실제로 보존제와 타르색소의 위해도는 더 낮아질 것이라 생각된다.

4. 결 론

유통되고 있는 치약제 31품목과 구중청량제 18품목의 불소 함량을 측정한 결과 치약은 26건에서 48~1,472 ppm, 구중청량제는 15건에서 85~225 ppm의 불소를 함유하고 있었고, 검출된 치약의 불소 함유량은 모두 1,500 ppm 이하로 불소 함유량 기준에 적합하였다. 불소의 원료약품과 비교하였을 때 검출된 치약제와 구중청량제 41건 중 치약 1건이 36.3 %로 불소함량 기준인 90.0~110.0 %보다 매우 낮아 부적합을 나타냈고, 40건은 90.7~109.8 %로 기준에 적합하였다. 불소가 검출된 치약제와 구중청량제는 불소원료로 플루오르화나트륨을 많이 사용하고 있었다. 6종의 보존제 함량을 동시 분석한 결과 안식향산은 치약 6건과 구중청량제 9건 총 15건에서, 소르빈산은 구중청량제 9건에서 검출되었으며, 파라옥시벤조산메틸, 파라옥시벤조산에틸,파라옥시벤조산프로필, 파라옥시벤조산부틸 등 4종은 모두 검출되지 않았다. 치약에서 안식향산 0.050~0.254 %, 구중청량제에서 안식향산 0.145~0.197 %, 소르빈산 0.035~0.074 % 검출되었고, 검출된 보존료는 치약제와 구중청량제의 사용범위 이내로 사용하였으며 보존료 원료 표시량의 80.7~100.0 %로 적합하였다. 10종의 타르색소 함량을 분석한 결과 치약 2건, 구중청량제 7건 총 9건에서 적색40호, 황색4호, 황색5호, 황색203호, 녹색3호, 청색1호 등 6가지 종류의 타르색소가 검출되었으며 치약제 및 구중청량제에 사용할 수 없는 적색 2호와 적색 102호는 검출되지 않았다. 검출된 색소는 내복용 의약품 등에 사용되는 타르색소의 배합한도인 원료약품 총 분량의 0.1 % 이하로 나타났다. 제품마다 주성분인 불소농도와 제품 원료 배합시 사용된 보존료, 타르색소 등을 표시사항에 잘 나타내고 있었고, 분석하여 검출된 보존제와 타르색소의 종류도 표시사항과 일치하였다. 검출된 보존제와 타르색소는 일일섭취허용량과 비교하여 위해도가 낮아 안전한 수준이었지만 치약제와 구중청량제에 첨가된 보존제, 타르색소의 지속적인 모니터링이 필요할 것이다. 또한 제품의 품목허가증에 기재된 보존제와 타르색소의 원료 명칭 뿐만 아니라 첨가된 농도를 정보표시면에 표시할 수 있도록 하여 소비자들의 알권리와 제품선택권을 제공하고 어린이용 제품의 기준이 따로 설정되어 있지 않은데 기준 설정이 필요하다고

생각한다.

References

1. Marketsandmarkets, Oral Care/Oral Hygiene Market, 2017.
2. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2020-48(2020.05.29.), Republic of Korea.
3. T. M. Marthaler, DMO. Mullane, and V. Vrbic, *Caries Res*., **30**(4), 237-255 (1996). https://doi.org/10.1159/000262332
4. J. T. Wright, N. Hanson, and R. R. Zentz, *J. Am. Dent. Assoc*., **145**(2), 182-189 (2014). https://doi.org/10.14219/jada.2013.37
5. APP. Santos, P. Nadanovsky, and B. H. Oliveira, *Community Dent. Oral Epidemiol.*, **41**(1), 1-12 (2013). https://doi.org/10.1111/j.1600-0528.2012.00708.x
6. S. Twetman, S. Axelsson, and B. Soder, *Acta Odontol. Scand.*, **61**(6), 347-355 (2003). https://doi.org/10.1080/00016350310007590
7. K. H. Lee, C. H. Choi, and S. J. Hong, *J. Korean Soc. Dent. Hyg.,* **12**(5), 881-896 (2012). https://doi.org/10.13065/jksdh.2012.12.5.881
8. S. M. Jung, T. J. Moon, J. D. Kim, and G. W. Lee, *The Society of Digital Policy & Management*, **10**(6), 331-339 (2012). https://doi.org/10.14400/JDPM.2012.10.6.331
9. B. J. Lee, *J. Kor. Dent. Assoc.*, **55**(2), 180-188 (2017).
10. T. SAV and T. MCF, *Food Control*, **13**(2), 117-123 (2001). https://doi.org/10.1016/S0956-7135(01)00084-6
11. E. G. Arnau, 'Contact Urticaria Syndrome', 2nd Ed., 2015.
12. WHO, 'Benzoic acid and sodium benzoate', Concise International Chemical Assessment Document 26, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2000.
13. E. J. Routledge, J. Parker, J. Odum, J. Ashby, and J. P. Sumpter, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **153**(1), 12-19 (1998). https://doi.org/10.1006/taap.1998.8544
14. U. S. Food and Drug Administration Center for Industry, http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditiveInventories/ucm115641, 2017
15. Ministry of Health, Labour, and Welfare Notification No.112, http://kousei.active-reader.net/32/3241/046029/, 2004
16. Ministry of Health of the People's Republic of China, Hygienic Standard for Cosmetics, http://www.moh.gov.cn/open/web_edit_file/20070124145740, 2007
17. Korea Food & Drug Administration Notification No.2007-40, http://search.kfda.go.kr/Admin_rule/index.jsp?SEQPARAM=54, 2007
18. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2016-87(2016.08.23.), Republic of Korea.
19. K. J. Kim, 'Investigation for the management methods of pure tar color additives for drugs and quasi-drugs and study on the activities of nutrition support team in general hospital' Ph. D. Pharmacy, Chosun University, Gwangju, Korea, 2015.
20. Ministry of Food and Drug Safety, Validation and verification guide for test methods, Cheongju, Korea, 2021.
21. Ministry of Food and Drug Safety, Risk assessment of food additives, Cheongju, Korea, 2019.
22. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2022-37(2022.05.10.), Republic of Korea.
23. S. K. Ko, M. S. Lee, E. J. Han. H. K. Lee, J. G. Kim, A. H. Chung, J. H. Kim, and Y. Z. Chae, *Report of S.I.H.E*., **48**, 74-82 (2012).
24. J. H. Kim, S. S. Jeong, C. H. Choi, and S. J. Hong, *J. Korean Acad. Dent. Health*, **30**, 56-66 (2006).
25. A, International, 'Office Method of Analysis of AOAC international', AOAC International, 2012.
26. S. B. Lee, B. H. Kim, H. R. Jung, S. H. Lee, H. J. Kwon, H. J. Bae, and M. H. Yoon, *J. Food Hyg. Saf.*, **31**(4), 272-277 (2016). http://dx.doi.org/10.13103/JFHS.2016.31.4.272
27. J. G. Kim, W. H. Park, B. C. Choe, C. Y. Lee, S. J. Moon, and J. M. Lee, *Report of S.I.H.E*., **55**, 105-115 (2019).
28. Ministry of Food and Drug Safety Notification No. 2022-38(2022.05.10.), Republic of Korea.

Authors' Positions

Jaeeun Kwak	: Researcher
Wonhee Park	: Researcher
Hoejin Ryu	: Researcher
Jin Han	: Researcher
Jeongeun Choe	: Researcher
Sungdan Kim	: Department Head
Insook Hwang	: Department Head
Yongseung Shin	: Researcher Director