

팬티라이너의 산·알카리 및 포름알데히드 함량 조사

의약품분석팀

김희선 · 박원희 · 이춘영 · 한은정 · 김나영 · 문수진 · 황인숙 · 오영희

Formaldehyde Content and pH of Panty Liners

Pharmaceutical Analysis Team

**Hee-sun Kim, won-hee Park, Chun-yeong Lee, Eun-jeong Han,
Na-young Kim, Su-jin Moon, In-sook Hwang and Young-hee Oh**

Abstract

This study was performed to examine and evaluate the formaldehyde content and pH of panty liners. Formaldehyde, one of the VOCs, is a colorless gas and its aqueous solution is called formalin. For this study, Twenty-four commercial panty liners were purchased from Seoul. We analyzed their contents by using a high performance liquid chromatography(HPLC) system consisting of a diode array detector monitoring at 415nm, C18 column, and solvent system of acetonitrile/water. The analytical method was validated to evaluate its linearity, limit of detection(LOD) and limit of quantification (LOQ). The limit of detection(LOD) and limit of quantification(LOQ) values were 0.006 $\mu\text{g/mL}$ and 0.017 $\mu\text{g/mL}$, respectively, with the coefficient of calibration correlation(R^2) as 0.9998. Under this analysis condition, formaldehyde content ranged from 0.030 to 0.160 $\mu\text{g/mL}$ and pH was measured at 5.43~7.32.

Key words : formaldehyde, panty liner, pH

서론

팬티라이너는 의약외품으로 분류되며 생리 직전·끝날 무렵의 생리혈의 위생처리 및 질 분비물의 위생적 처리를 목적으로 하는 것을 말한다(1).

생리를 하는 가임 여성이라면 주기적으로 민감한 신체 부위에 사용하게 되는 제품으로 시중에는 다양한 재료와 형태의 팬티라이너가 생산 및 유통되고 있다.

전 세계적으로 생리대 및 팬티라이너의 관리 기

준은 다르다. 일본은 우리나라와 같이 약사법에 의거 의약외품으로 관리하고 있으며(2), 미국은 「Guidance for Industry and Food and Drug Administration staff」에 따라 의료기기 Class I Devices로 분류되어 21 CFR section 중 884.5435 Unscented menstrual pad로 Pad, Menstrual, Reusable은 상품코드 NUQ로, Pad, Interlabial은 NUR로 관리하고 있다(3). 유럽은 생활용품(General product)로 분류하고 있으며 Tissue & Hygiene 제품 분류의 Feminine hygiene에 포함되어 「General Product Safety Directive(2001/95/EC)」에 따라 관리하고 있다(4). 이와 같이 우리나라와 일본에서만 의약외품으로 관리하고 있으며 의약외품에 관한 기준 및 시험방법(1)에 따라 성장, 순도시험(색소, 산 및 알카리, 형광증백제, 포름알데히드), 질량, 흡수량, 삼출, 강도 항목에 대한 관리가 이루어지고 있는 실정이다.

최근 문제가 된 생리대의 휘발성유기화합물(VOCs)에 대해서는 인체에 유해한 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌지만(5), 가임 여성의 생활과 밀접한 관련이 있는 여성용품에 대한 사회적 관심은 계속 증가하면서 그 수요 및 범위가 확대되고 있다.

휘발성유기화합물(VOCs) 중의 하나인 포름알데히드는 실온에서 자극성이 강한 냄새를 띤 무색의 기체로 수용액을 포르말린이라고 한다(6). 노출 시 상기도, 눈 등의 점막과 피부에 자극을 일으키며 구토, 설사, 기관지염의 원인으로 작용할 수도 있으며 호흡기성 질환, 중추신경 질환, 여성의 생리불순 등을 일으키기도 한다(7). 미국 EPA (Environment Protection Agency)에서는 발암등급 B1(Probable human carcinogen)로 분류하였고, 미국 산업위생전문가협회(American Conference of Government Industrial Hygiene Association, ACGIH)에서는 발암성 물질로 A2 그룹(발암성 의심 물질, Suspected human carcinogen)으로 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)에서는 발암성물질(Ca)로 분류하고 있다(8~10). 또한 국제암연구소(Intern-

ational Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 확인된 인체 발암물질로 Group 1으로 규정하고 있다(11).

휘발성유기화합물(VOCs)에 속하는 포름알데히드와 관련하여 생리대에 비해 팬티라이너의 안전성에 대한 인식은 다소 부족한 실정이다. 의약외품에 관한 기준 및 시험방법 ‘팬티라이너’ 순도시험 중 4) 포름알데히드 분석방법은 비색법인 제1법과 HPLC법인 제2법으로 구분되어 있으나, 대다수 제품의 기준 및 시험방법은 비색법인 제1법을 따르게 되어있다. 따라서 본 연구에서는 제2법으로 실험하여 팬티라이너 중 포름알데히드 함량 수준을 조사하고자 하였고, 2) 산 및 알카리 항목 또한 지시약을 이용한 색변화가 아닌 pH meter를 이용하여 pH를 측정하였다. 구체적인 수치로 분석함으로써 팬티라이너의 품질관리에 기초 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

서울시에서 유통되고 있는 팬티라이너 24건을 구입해서 실험에 사용하였다. 형태별로 보면 길이에 따라 일반 10건, 롱 11건, 슈퍼롱 3건이고 제조업체 수는 표 1과 같다. 상품의 이미지를 위하여 제조사별 A부터 J까지 불특정 이니셜을 사용하였으며, 동일 제조사별 제품은 일련번호로 나타내었다.

Table 1. Commercial panty liner sample's information

Type	No. of Manufacturers	No. of Items
General	7	10
Long	6	11
Super long	2	3

2. 시약 및 기기

표준물질은 Formaldehyde Solution(Sigma

Aldrich Co, USA)을 사용하였고, HPLC용 용매로서 Acetonitrile은 HPLC grade(Merck KGaA, Germany)를 사용하였다. 시약은 Ammonium acetate(Sigma Aldrich Co, USA), Acetic acid(Merck KGaA, Germany), Acetyl aceton(Wako, Japan)을 사용하였다. 표준액 및 분석시액 전처리를 위해 Water Bath(Grant Instruments Ltd, England)를 사용하였고, 분석기기는 DAD가 장착된 HPLC(Shimadzu Nexera XR, Japan)를 사용하였다.

3. 시험방법

식품의약품안전처 고시 의약외품에 관한 기준 및 시험방법 '펜티라이너'에 따라 시험하였고, 포름알데히드 HPLC 분석조건은 표 2와 같다.

1) 표준원액 조제

포름알데히드로서 4.0 g에 해당하는 양의 포름알데히드액을 정밀하게 달아 물을 넣어 정확하게 100 ml로 하였다. 이 액 10 mL를 정확하게 취하여 물을 넣어 100 mL로 하고 이 조작을 4회 반복하여 0.4 µg/mL의 농도가 되도록 물로 희석하여 조제하였다.

2) 표준액 조제

표준원액 5 mL를 정확하게 취하여 마개달린 시험관에 넣고 아세틸아세톤시액 5.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 40°C 수욕 중에서 30분간 가온하

고 30분간 방치한다. 0.45 µm 필터로 여과하여 HPLC로 분석하였다.

3) 검액원액 조제

박리지를 제외한 펜티라이너 1개를 취하여 그 질량을 정확하게 달고 이것을 가늘게 잘라 1 L 마개달린 플라스크에 넣고 검체 질량의 40배량의 물을 정확하게 넣은 다음 마개를 하고 40°C 수욕 중에서 때때로 흔들어 섞으면서 1시간 추출한다. 다음에 이 액을 유리여과기를 써서 따뜻할 때 여과하여 이것을 검액원액으로 하였다.

4) 검액 조제

검액원액 5 mL를 정확하게 취하여 마개달린 시험관에 넣고 아세틸아세톤시액 5.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 40°C 수욕 중에서 30분간 가온하고 30분간 방치한다. 0.45 µm 필터로 여과하여 HPLC로 분석하였다.

5) pH

박리지를 제외한 펜티라이너 1개를 취하여 그 질량의 10배량의 새로 끓여 식힌 물에 5분간 담그고 저어 섞어서 여과하고 여액을 검액으로 하여 pH meter로 측정하였다.

4. 포름알데히드 분석법 유효성 검증

본 시험방법의 유효성을 검증하기 위해서 대한민국의약품 제 11개정 '의약품등 시험방법 밸리데이

Table 2. Analytical conditions of HPLC-DAD

Detector	Diode array detector
Wavelength	UV415 nm
Column	Waters C ₁₈ (4.6 × 250 mm, 5µm)
Column temperature	35°C
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 µL
Mobile phase	A: Acetonitrile(20%) B: Water(80%)

선 가이드라인'에 따라 검출한계, 정량한계 및 직선성을 이용하여 분석법의 유효성을 확인하였다. 표준품을 0.05~1.0 µg/mL 농도로 단계별 희석하여 HPLC 분석 후 검량선을 구하고, 반응의 표준편차와 검량선 기울기에 근거하는 방법에 따라 검출한계와 정량한계를 구하였다. 사용된 식은 아래와 같다.

$$\text{LOD}(\text{limit of detection}) = 3.3 \times \sigma/s$$

$$\text{LOQ}(\text{limit of quantitation}) = 10 \times \sigma/s$$

(s : slope of the calibration curve,
σ : standard deviation of the response)

결과 및 고찰

1. 생리대 및 팬티라이너의 국내 유통 현황

의약품 생리대 및 팬티라이너는 다양한 제품들이 생산 유통 되고 있으며 식품의약품안전처 의약품 등 정보에 따르면 현재까지 신고 및 허가 받은 업체 수는 103개, 품목 수는 2,310개인 것으로 조사되었다(12). 그 중 수입 업체는 64개이며 621

품목이었으며 국내 제조업체는 39개이며 1,689품목이었다. 이와 같이 제조 및 수입 업체에서 각각의 제형별로 다양한 제품들이 유통되고 있음을 확인할 수 있었다.

2. 분석법의 검출한계, 정량한계 및 직선성

포름알데히드 표준액을 5단계 0.05 µg/mL, 0.1 µg/mL, 0.2 µg/mL, 0.5 µg/mL, 1.0 µg/mL로 희석하고 단계별로 3회 반복 측정하여 평균값으로 검량선을 작성하였고, 결과에 따른 correlation coefficient(R^2) 값은 0.9998로 우수한 직선성을 나타내었다. 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 각각 0.006 µg/mL, 0.017 µg/mL이며 표준액의 크로마토그램은 그림 1과 같다.

3. 팬티라이너의 포름알데히드 함량 및 pH

서울 시내에서 유통되고 있는 의약품 팬티라이너 24건을 구입하여 실험하였다. 형태(길이)에 따라 구분하였을 때 일반 10건, 롱 11건, 슈퍼롱 3건이었으며, A~J까지 10개 제조업체의 제품이였다. 포름알데히드의 분석은 의약품에 관한 기

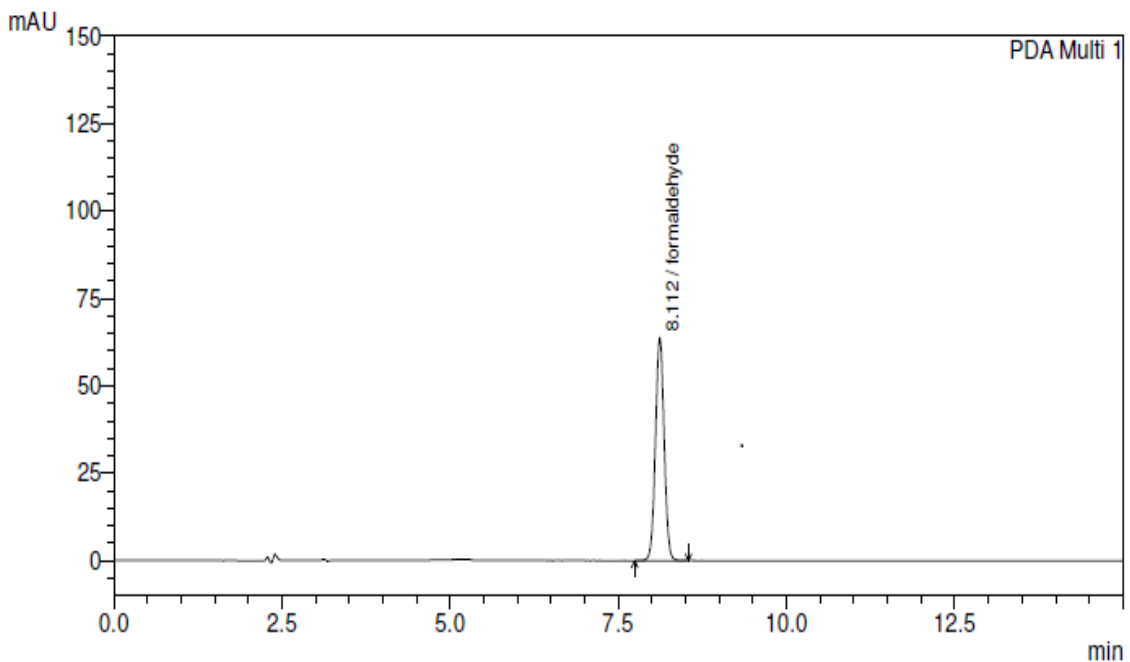


Fig. 1. HPLC chromatogram of formaldehyde standard solution.

준 및 시험방법 '펜티라이너' 순도시험 중 4) 포름알데히드 제2법에 따라 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도의 포름알데히드 표준원액과 검액 원액을 각각 아세틸아세톤 시액을 넣어 40°C 수욕 중에서 30분간 가온하고 30분간 방치하여 반응시킨 후 HPLC로 분석하였다. 그 면적을 비교하여 포름알데히드 표준액의 피크면적보다 검액의 피크면적이 크지 않다면 적합으로 판정할 수 있으며 표준액 및 검액 중 포름알데히드의 피크면적을 계산식에 따라 분석한 결과는 표 3과 같다. 포름알데히드 검출의 아세틸아세톤법은 알데히드가 케톤과 아민에 반응하여 디히드로피리딘유도체를 형성하는 Hantzsch 반응을 이용하는 방법으로 포름알데히드는 아세틸아세톤 및 암모늄 이온과 반응하여 노란색의 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine 이라는 화합물로 유도체화 되어 검출된다(13, 14). 결과를 보면 길이별로 비교하였을 때 포름알데히드 함량에는 큰 차이를 보이지 않았으며 적부의 기준이 되는 포름알데히드 표준액 농도 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하로 검출되는 것으로 확인할 수 있었다. 하지만 펜티라이너는 신체부위에 직접적으로 접촉하기 때문에 장기간 노출로 인체에 영향을 줄 가능성도 고려하여 이에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

순도시험 중 2) 산 및 알칼리 항목은 지시약을 이용한 색변화를 보는 것으로 검액 5 mL에 페놀프탈레인시액 2 방울을 넣을 때 홍색을 나타내지 않으며 메틸오렌지시액 1 방울을 넣을 때 적색을 나타내지 않는 것이다. 이는 페놀프탈레인이 홍색이 되는 변색시점 pH 8.3과 메틸오렌지가 적색이 되는 변색시점 pH 4.4를 의미하는 것으로 이 수치를 기준으로 하여 측정하였다. pH 측정 결과 또한 표 3에 나타내었으며 pH 4.4~8.3 범위 안에 들어가는 5.43~7.32의 수치로 측정되었다. 포름알데히드 함량과 마찬가지로 길이에 따른 큰 차이는 보이지 않았으며 pH 7을 기준으로 크게 벗어나지 않는 것으로 나타났다.

최근 문제가 되었던 휘발성유기화합물(VOCs)은 검출량이 위해 우려 수준이 아니라고 밝혀졌으며 생리대의 VOCs 저감화를 위해 국내 생리대 제조업체와 제조공정 개선 방안을 논의하는 등의 지속적인 모니터링과 관리를 통해 안전성을 확보해

나가고 있는 실정이다(5). 저감화 방안에 따르면 자체적으로 접착제나 포장재 변경, VOCs 자연회탈 시간 부여, 환기시설 보강 등이 있으며 이러한 방안을 마련하고 권고함으로써 소비자들에게 안전한 제품을 제공할 수 있을 것으로 보인다(15). 본 연구에서는 VOCs에 속하는 포름알데히드의 함량을 조사하고자 하였고 그 수준은 기준에 부합되는 것으로 파악되었지만 앞으로는 모든 여성용품에 있어 여성들이 안심하고 사용할 수 있도록 시험 기준에 포함되어있지 않은 유해물질에 대해서도 관리가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

결론

휘발성유기화합물(VOCs)에 속하는 포름알데히드는 실온에서 자극성이 강한 냄새를 띤 무색의 기체로 노출 시 상기도, 눈 등의 점막과 피부에 자극을 일으키며 호흡기성 질환, 중추신경 질환, 여성의 생리불순 등을 일으키기도 한다. 포름알데히드와 관련하여 펜티라이너의 안전성에 대한 연구는 다소 부족한 실정으로 식품의약품안전처 고시 의약외품에 관한 기준 및 시험방법 '펜티라이너'에 따라 시험하여 포름알데히드 함량 수준과 pH를 구체적인 수치로 분석하고자 하였으며 결론은 다음과 같다.

1. 서울 시내에서 유통되고 있는 의약외품 펜티라이너 24건을 구입하여 실험하였다. 제품 형태별로 보면 길이에 따라 일반 10건, 롱 11건, 슈퍼롱 3건이었으며, A~J까지 10개 제조업체의 제품이었다. 적부의 기준이 되는 포름알데히드 표준액 농도 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하로 검출되어 기준에 부합되는 것으로 확인되었으며, pH 측정 결과 또한 4.4~8.3 기준 범위 안에 들어가는 5.43~7.32로 측정되었다.
2. 포름알데히드 HPLC 분석법의 유효성을 검증한 결과 상관계수(R^2)는 0.9998로 우수한 직선성을 나타내었으며, 검출한계(LOD)는 0.006 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 정량한계(LOQ)는 0.017 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

Table 3. Content of formaldehyde and pH in commercial products of Panty liner

Type	Manufacturer	Formaldehyde($\mu\text{g}/\text{mL}$) ¹⁾	pH
General	A-1	0.073 \pm 0.002	6.09
	A-2	0.062 \pm 0.001	6.38
	A-3	0.066 \pm 0.001	6.08
	A-4	0.065 \pm 0.001	6.55
	B-1	0.054 \pm 0.001	6.87
	C-1	0.051 \pm 0.001	6.85
	D-1	0.077 \pm 0.001	7.07
	E-1	0.060 \pm 0.000	6.63
	F-1	0.036 \pm 0.001	5.90
Long	G-1	0.030 \pm 0.001	7.32
	A-5	0.078 \pm 0.002	6.06
	A-6	0.071 \pm 0.001	6.29
	A-7	0.070 \pm 0.001	6.17
	A-8	0.160 \pm 0.001	6.48
	B-2	0.048 \pm 0.001	6.73
	B-3	0.072 \pm 0.001	6.94
	D-2	0.048 \pm 0.001	7.15
	E-2	0.066 \pm 0.001	6.69
	H-1	0.077 \pm 0.001	6.06
Super long	H-2	0.038 \pm 0.001	5.43
	I-1	0.076 \pm 0.001	5.96
	A-9	0.058 \pm 0.001	6.44
Super long	J-1	0.065 \pm 0.002	6.57
	J-2	0.069 \pm 0.001	6.29

1) Mean \pm SD

참고문헌

1. 의약품외품에 관한 기준 및 시험방법. 식품의약품안전처 고시 제 2017-67호, 2017.
2. <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite>
3. <http://www.fda.gov/MedicalDevices>
4. www.sgs.com
5. 식품의약품안전백서. 식품의약품안전처, 2018.
6. <https://en.wikipedia.org/wiki/Formaldehyde>
7. KFDA : Formaldehyde. Risk profile. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea, 2007.
8. Ministry of Environment : A Study on Indoor Air Pollution Characterization and Management. Ministry of Environment, Korean Literature, 2002.
9. American Conference of Governmental Industrial Hygienists : 2004TLVs AND BELs : threshold limit values for chemical substances and physical agents. Cincinnati, OH : ACGIH, 2004.
10. National Institute for Occupational Safety and Health : NIOSH pocket guide to chemical hazards. DHHS(NIOSH) pub, MO. 97~140, Cincinnati, OH: NIOSH, 1997.
11. WHO : Formaldehyde. Concise International Chemical Assessment Document 40. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2002.
12. <https://ezdrug.mfds.go.kr>
13. Nsah, T : The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. Biochem. J. 55:416~421, 1953.
14. Dong, S and Dasgupta, PK : Fast fluorometric flow injection analysis of formaldehyde in atmospheric water. Environmental Science & Technology 21:581~588, 1987.
15. 생리대 휘발성 유기화합물(VOCs) 저감화 요령 가이드라인. 식품의약품안전처, 2018.