pISSN 1229-1153 / eISSN 2465-9223 *J. Food Hyg. Saf.*
Vol. 33, No. 1, pp. 83~88 (2018)
https://doi.org/10.13103/JFHS.2018.33.1.83

Journal of Food Hygiene and Safety
Available online at http://www.foodhygiene.or.kr

유통 중인 물휴지의 안전성 조사 연구

배호정 · 정홍래 · 이소현 · 이성봉 · 송서현 · 홍미연 · 김범호* · 박광희 · 윤미혜
경기도보건환경연구원 약품화학팀

A Study on the Safety of Commercial Wet Tissues

Ho-Jeong Bae, Hong-Rae Jung, So-Hyun Lee, Seong-Bong Lee, Seo-Hyeon Song, Mi-Yeon Hong, Beom-Ho Kim*, Gwang-Hee Park, and Mi-Hye Yoon
Pharmaceutical Chemistry Team, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, Suwon, Korea
(Received May 31, 2017/Revised July 5, 2017/Accepted January 11, 2018)

ABSTRACT - The purpose of this study was to investigate and evaluate the safety of the wet tissues. In this study, we analyzed sterilizing preservatives and the presence of harmful substances in 62 wet tissue samples in the market. The contents of preservatives, formaldehyde and methanol were analyzed by HPLC and headspace-GC, respectively. Cetylpyridinium chloride was detected as 7-13 ppm in 5 samples. Sodium benzoate was detected in 46 samples ranging from 200 ppm to 3500 ppm, and 9 ppm of methylparahydroxy benzoate was detected in 1 sample. Propylparahydroxy benzoate was not detected in any samples. 5 ppm of methylchloroisothiazolinone and 140 ppm of methylisothiazolinone were detected in 1 sample. Formaldehyde was detected as 0.0069-1.796 μg/g in 59 samples. Methanol was detected ranging from 2 ppm to 51 ppm in 22 samples, and 4 samples showed more than 20 ppm of the legal limit. The pH of the wet tissues was 4.0 to 8.2. Continuous investigation and monitoring are necessary to ensure safe distribution of products.

Key words : Wet tissue, Preservatives, Methylchloroisothiazolinon, Methylisothiazolinon, Methanol

소득 수준의 향상에 따라 국민들의 위생 의식이 높아지면서 편리하게 사용하는 다양한 제품이 판매되고 있다. 그 중 물휴지는 생활에서 광범위하게 사용되고 있는 생활용품이다. 위생 및 청결유지에 용이하다는 장점 때문에 영유아부터 성인까지 다양한 소비층에서 사용하고 있다[1,2].

물휴지는 사용이 편리해 많이 이용되지만 안전성 문제로 논란이 되어왔다. 2011년 한 업체의 영유아물휴지에서 곰팡이가 발견되었고, 2014년에는 기준치 이상의 진균류 및 이물질이 발견되어 회수되었다. 이외에도 가습기 살균제 성분 등의 유해 화학성분 사용으로 큰 논란이 있었다. 이후 공산품으로 관리하던 물휴지를 2015년 7월 1일부터 화장품으로 전환하여 전 성분 표시가 의무화되면서 체계적인 모니터링이 가능하게 되었다.

화장품으로 분류된 물휴지는 화장품 유형 중 인체 세정용 제품으로 분류되고 있으며 만3세미만이 사용하는 영유아 물휴지와 그 외 일반 물휴지로 구분된다. 음식점에서 제공되는 물휴지는 공중위생법에 따라 위생관리용품으로 분류된다. 그리고 만2세이하 영유아의 이와 잇몸, 입안의 건강과 위생·청결을 위해 사용되는 구강청결용 물휴지는 의약외품으로 관리하고 있다. 물휴지는 부직포를 제외한 대부분이 물로 이루어져 있기 때문에 미생물의 오염 및 부패를 방지하기 위해 살균보존제를 함께 사용하고 있다.

안식향산나트륨은 식품 및 화장품에 많이 사용하는 살균보존제로 항균작용이 뛰어나며 물과 알코올류에 잘 녹고 가격이 저렴하며 독성이 낮다. 그러나 과량 사용할 경우 아토피 등의 피부질환을 유발하는 것으로 알려져 있다. 파라벤류는 제형화가 쉽고 활성 범위가 넓으며 pH에 화학적으로 안정하면서 저렴하여 화장품에 많이 사용되고 있는 살균보존제이다. 낮은 농도에서도 곰팡이에 대해 효과적인 살균작용을 나타내고 있다. 그러나 파라벤류의 구조 상 에스트로겐 유사활성을 가지기 때문에 유방암과의 상관관계 및 수컷 생식계의 기능을 방해하는 것으로 알려져 있다[3-5].

메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논은 미국에서 개발된 살균보존제로 물에 잘 녹고 휘발성이 높다.

*Correspondence to: Beom Ho Kim, Pharmaceutical Chemistry Team, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, 95, Pajangcheon-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16205, Korea
Tel: 82-31-250-2560, Fax: 82-31-250-2569
E-mail: ko5314@gg.go.kr

국내에서는 SK케미칼에서 개발 후 가습기 살균제, 치약, 샴푸 등에 사용되는데 흡입독성과 접촉성 피부염 등을 유발하는 것으로 알려져 있다[6,7].

일반화장품에서 메탄올은 2000 ppm, 포름알데히드는 2000 μg/g의 검출허용한도를 두고 있는데 이는 기술적으로 제거가 어렵거나 비의도적으로 혼입될 수 있기 때문이다[13]. 물휴지는 안전에 민감한 영유아에게 많이 사용하는 제품이기 때문에 화장품으로 전환관리 이후에도 일반화장품보다 백배 낮은 허용기준을 적용하고 있다.

이에 본 연구에서는 시중에 유통 중인 물휴지에 함유된 살균보존제의 함량을 분석하여 사용한도기준 준수 여부를 조사하고, 비의도적 유해물질인 메탄올과 포름알데히드의 잔류량 등을 분석하여 안전한 제품이 유통되고 있는지 확인하고자 하였다.

Materials and Methods

재료

경기도내에 유통 중인 물휴지 62 품목에 대하여 본 연구를 수행하였다. 이 중 경기도내 대형 마트에서 41 품목, 인터넷으로 판매되고 있는 제품 21 품목을 수거하였다.

표준품 및 시약

살균보존제 중 파라옥시안식향산메틸(Methyl parahydroxy benzoate, mPHBA)과 파라옥시안식향산프로필(Propyl parahydroxy benzoate, pPHBA), 메틸클로로이소치아졸리논(Methyl chloro isothiazolinone, CMIT)은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)사의 표준품을 구매하여 사용하였으며, 메칠이소치아졸리논(Methyl isothiazolinone, MIT)과 염화세틸피리디늄(Cetylpyridinium chloride), 포름알데히드(Formaldehyde)는 Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA)사의 표준품을 사용하였다. 안식향산나트륨(Sodium benzoate)은 U.S. Pharmacopeial Convention (Rockville, MD, USA)사의 제품을 구매하여 사용하였다. 메탄올과 전처리에 사용된 아세토니트릴은 Burdick & Jackson (Ulsan, Korea)사의 제품을 사용하였으며, 물은 증류하여 제조한 초순수를 사용하였다.

장비

시료 전처리에 사용된 초음파장치는 Branson 8510 (Branson Ultrasonics, Saint Louis, MO, USA)를 사용하였다. 안식향산나트륨, 파라옥시안식향산메틸, 파라옥시안식향산프로필의 분석에 사용된 분석기기는 Agilent 1260 Infinity Series HPLC system (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였으며, 메틸클로로이소치아졸리논, 메틸이소치아졸리논, 염화세틸피리디늄, 포름알데히드 분석은 Waters 2996/2998 Photo Array Detector (Waters Corporation, Milford, MA, USA)를 사용하였다. 메탄올 분석은 Agilent 6890N GC-FID (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) 및 Network Headspace sampler, Agilent G1888 (Agilent Technology, Santa Clara, CA, USA)를 사용하였다. 분석 컬럼은 메틸클로로이소치아졸리논, 메칠이소치아졸리논, 파라벤류, 안식향산나트륨, 포름알데히드 분석에는 Capcell Pak C18 (250 mm × 4.6 mm i.d. 5 μm)와 염화세틸피리디늄 분석에는 Hypersil BDS Cyano (250 mm × 4.6 mm i.d. 5 μm)을 사용하였고, 메탄올 분석에는 HP-INNOWAX (60 m × 0.32 mm i.d. 0.25 μm)를 사용하였다.

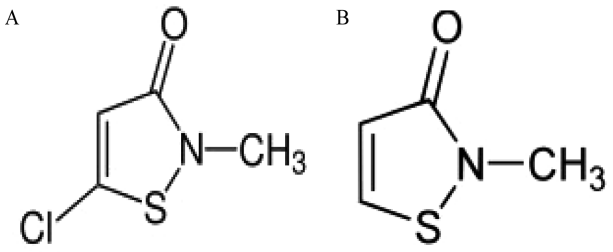

Fig. 1. The chemical structures of methyl chloro isothiazolinone (CMIT), A, and methyl isothiazolinone (MIT), B.

실험방법

시료 전처리

물휴지의 전처리는 화장품 안전 등에 관한 규정 중 별표 4. 일반사항에 따라 부자재를 제외한 액상만 취하였다. 물휴지를 10 mL 일회용 주사기에 한 장씩 넣고 눌러 액상만 모아 검체로 사용하였다.

안식향산나트륨과 파라벤류 정량

안식향산나트륨과 파라옥시안식향산메틸, 파라옥시안식향산프로필의 정량은 대한민국약전 일반시험법 보존제시험법에 따라 수행하였다. 안식향산나트륨, 파라옥시안식향산메틸, 파라옥시안식향산프로필 표준품을 메탄올을 가해 표준원액으로 하였다. 각 표준원액을 5~6 단계로 희석하여 표준액을 제조하여 검량선 및 회수율 시험에 사용하였다. 검체는 각각의 농도에 맞게 메탄올로 희석하고 여과하여 사용하였다. HPLC 분석조건은 Table 1과 같다.

염화세틸피리디늄 정량

염화세틸피리디늄 정량은 의약외품에 관한 기준 및 시험방법 중 염화세틸피리디늄액 항에 따라 시험하였다. 염화세틸리디늄 표준품을 메탄올로 희석하여 표준원액으로 하였으며 6 단계로 희석하여 표준액을 제조하여 검량선 및 회수율 시험에 사용하였다. 검체는 메탄올로 10 배 희석한 후 0.45 μm PDVF 필터를 사용하여 여과한 후 사용

Table 1. Operation conditions of HPLC

Parameter	Column	Detector	Mobile phase
Sodium benzoate	CAPCELL PAK C18 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)	PDA, 254 nm	MeOH of 0.01 M $NH_4H_2PO_4$·THF·D.W. (225:60:715), pH 3.4 with H_3PO_4
*mPHBA and **pPHBA	CAPCELL PAK C18 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)	PDA, 254 nm	ACN·D.W.·Acetic acid (55:44:1)
Cetylpyridinium chloride	BDS HYPERSIL Cyano (250 mm × 4.6 mm i.d. 5 μm)	PDA, 259 nm	0.01M CH_3COONH_4·ACN (25:75)
Formaldehyde	CAPCELL PAK C18 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)	PDA, 355 nm	0.01M HCl ACN (40:60)

*mPHBA : Methyl parahydroxy benzoate, **pPHBA : Propyl parahydroxy benzoate

Table 2. Operation conditions of HPLC

Parameter	*CMIT and **MIT		
Column	CAPCELL PAK C18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm)		
Detector	PDA, 276 nm		
Mobile phase	A : D.W, B : Methanol		
	Time	A	B
	0	70	30
	4	70	30
	8	5	95
	10	5	95
	13	70	30
	16	70	30

*CMIT : Methylchloroisothiazolinone,
**MIT : Methylisothiazolinone

하였다. HPLC 분석조건은 Table 1과 같다.

메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논 정량

정량에 필요한 시험법은 식품의약품안전처 2014년 용역연구개발과제보고서인 "생활화학용품 노출평가를 위한 노출인자 개발연구-세정제 및 물휴지 중심" 중 메칠클로로이소치라졸리논과 메칠이소치아졸리논 시험법에 따라 실험하였다. 메칠클로로이소치라졸리논과 메칠이소치아졸리논 표준품은 메탄올로 표준원액을 제조하여 6 단계로 증류수에 희석하여 표준액을 제조하여 검량선 및 회수율 시험에 사용하였다. 검체는 0.45 μm PDVF 필터를 사용하여 필터 후 HPLC로 분석하였다. 분석조건은 Table 2과 같다[7].

메탄올 정량

시험법은 유통화장품 안전관리 시험방법 중 메탄올항의 기체크로마토그래프법-물휴지에 따라 실험하였다. 메탄올 표준품 1 mL을 정확하게 취해 증류수에 넣어 정확하게 1.0 L로 하여 표준원액을 만든다. 이 액을 5 단계로 증류수에 희석하여 표준액을 제조하여 검량선 및 회수율 시험에 사용하였다. 검체 3 mL을 취하여 기체크로마토그래프-헤드스페이스법에 따라 시험하였다. 분석조건은 Table 3과 같다.

포름알데히드 정량

시험법은 유통화장품 안전관리 시험방법 중 포름알데히드 항에 따라 실험하였다. 포름알데히드 표준품을 증류수로 희석하여 5 단계로 만든 후 검액과 같은 방법으로 전처리하여 표준액으로 조제하였다. 이 표준액을 검량선 및 회수율 시험에 사용하였다. 검체 1.0 g을 취하여 포름알데히드 시험법으로 전처리한 후 검액을 HPLC로 분석하였다. 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 3. Operation conditions of Headspace and GC

Parameter	Headspace	Parameter	GC
Vial Equilibration temp.	70°C	Column	HP-INNOWAX (60 m × 0.32 mm, 0.25 μm)
Loop temp.	80°C	Inlet temp.	200°C
Transfer line temp.	90°C		
Equilibration time	10 min	Oven temp.	50°C (5min) → 10°C/min 150°C (2min)
Shake	High	Detector temp.	240°C
Pressurization time	0.5 min	Split ratio	10 : 1
Vent (loop fill) time	0.5 min		
Loop Equilibration time	0.1 min	Carrier flow	1 mL/min, N_2
Injection time	0.5 min		

pH 측정

유통화장품 안전관리 시험방법 중 pH 시험법 항에 따라 실험하였다. 검체는 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

Results and Discussion

시험법의 유효성 검토

직선성

각 각의 표준품을 희석용매를 이용하여 5~6단계로 희석하여 5회 반복 측정하여 검량선을 작성하였다. 1차 회귀방정식($y = Sx + b$)으로 상관계수(r^2)를 구하고 직선성(Linearity)을 검토하여 Table 1에 나타내었다. 상관계수(r^2)는 메칠클로로이소치아졸리논은 1.0000, 메칠이소치아졸리논은 0.9997, 염화세틸피리디늄 0.9999, 안식향산나트륨 0.9995, 파라옥시안식향산메틸 0.9995, 파라옥시안식향산프로필 0.9995, 메탄올 0.9991, 포름알데히드 0.9998로 1과 같거나 거의 유사한 값이 나와 우수한 직선성이 나타났다.

정밀도, 정확도

정밀도과 정확도 시험은 시험방법의 유효성검증으로서 정밀도를 확인하기 위해 살균보존제 및 메탄올, 포름알데히드 표준액을 5 회 반복 측정하여 유효성 검증을 하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. AOAC (Association of official analytical chemists)에 따르면 회수율은 80~110%, 상대표준편차는 11% 이하로 규정하고 있다. 메칠클로로이소치아졸리논, 메칠이소치아졸리논, 염화세틸피리디늄 각각 1 mg/L, 안식향산나트륨, 파라옥시안식향산메틸, 파라옥시안식향산프로필, 메탄올, 포름알데히드는 각각 5 mg/L에서 상대표준편차는 0.11~2.17%로 참값에 근접하게 분포함을 알 수 있었다[8].

대상물질이 검출되지 않은 시료에 표준품을 주입하여 회수율을 확인하여 정확성을 보았다. 살균보존제 및 메탄올, 포름알데히드의 사용한도가 되도록 표준품을 첨가하여 회수율을 확인하였다. 회수율은 95.89~108.08%로 양호한 결과를 확인하였으며 각각의 측정값이 이미 알고 있는 참값에 근접함을 알 수 있었다.

검출한계, 정량한계

검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 직선성 시험에서 구한 1차 회귀방정식으로 검량선의 기울기(S)를 구하고 반응의 표준편차(σ)를 이용하여 아래 식으로 구하였다. 각각의 검출한계와 정량한계는 Table 4에 나타내었다[9,10].

$$LOD = 3.3 \times \sigma/S$$
$$LOQ = 10 \times \sigma/S$$

정량한계는 메칠클로로이소치아졸리논 0.042 mg/L, 메칠이소치아졸리논 0.063 mg/L, 염화세틸피리디늄 0.042 mg/L, 안식향산나트륨 0.237 mg/L, 파라옥시안식향산메틸 0.318 mg/L, 파라옥시안식향산프로필 0.405 mg/L, 메탄올 4.837 mg/L, 포름알데히드 0.400 mg/L이었다.

살균보존제 정량 결과

유통 중인 물휴지 62 품목을 대상으로 살균보존제를 분석한 결과는 Table 5와 같다. 안식향산나트륨은 가장 많이 사용하는 보존제로 46 품목에서 사용한 것으로 나타났으며, 검출농도는 200~3500 ppm로 사용한도 5000 ppm를 초과한 제품은 없었다.

파라벤류는 파라옥시안식향산메틸만 1 품목에서 검출되었으며, 검출농도 9 ppm로 사용기준 이내였다. 안전성 문제로 자주 언급되고 있는 파라벤은 일반적인 화장품의 보존료로 많이 사용되고 있는 성분이다. 낮은 독성을 띠지만 접촉성 피부염이나 각종 알레르기를 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다[3,11]. 파라벤류의 사용한도는 단일 성분으로는 4000 ppm, 혼합성분으로는 8000 ppm 사용이 가능하다. 현재 국외 기준을 보면 일본은 의약외품 및 화장품에 혼합하여 10000 ppm 이하까지 사용할 수 있고, EU와

Table 4. Linearity and quantity values, precision and accuracy of standard solutions (n = 5)

Parameter	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Linearity (r^2)	Precision		Accuracy	
				Conc. (mg/L)	RSD (%)	Recovery (%)	95% confidence interval
CMIT	0.012	0.042	1	1	0.59	95.8	93.77~97.98
MIT	0.019	0.063	0.9997	1	0.73	98.3	97.30~99.27
Cetylpyridinium chloride	0.012	0.042	0.9999	1	0.79	98.3	97.59~98.91
Sodium benzoate	0.078	0.237	0.9995	5	0.53	101.6	101.20~101.94
mPHBA	0.105	0.318	0.9995	5	0.11	99.6	99.07~100.11
pPHBA	0.134	0.405	0.9995	5	0.23	97.9	97.73~98.04
Formaldehyde	0.105	0.400	0.9998	5	0.19	100.7	103.66~105.73
Methanol	1.451	4.837	0.9991	5	2.17	108.1	107.54~108.63

Table 5. Analytic results of six preservatives in wet tissues

	Detected samples No.	Content (ppm)	Legal limit (ppm)
CMIT	1	5	15
MIT	1	140	
Cetylpyridinium chloride	5	7~13	800
Sodium benzoate	46	200~3500	5000
mPHBA	1	9	4000
pPHBA	·	·	4000

*Results of total 62 samples.

Table 6. Analytic results of methanol and formaldehyde in wet tissues

	Detected samples No.	Content	Legal limit
Methanol	22	5~51 ppm	20 ppm
Formaldehyde	59	0.069~1.796 μg/g	20 μg/g

*Results of total 62 samples.

미국 CIR에서는 우리와 동일한 기준을 적용하고 있다.

가습기살균제로 사용해 문제가 되었던 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논이 1 품목에서 동시에 검출되었으며, 검출농도는 메칠클로로이소치아졸리논 5 ppm, 이소치아졸리논 140 ppm이었다. 메칠클로로이소치아졸리논은 독립적으로 사용이 허용되지 않아 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논(3:1) 혼합물을 사용한 것으로 보여지며, 메칠클로로이소치아졸리논 5 ppm를 근거로 메칠이소치아졸리논의 농도는 2 ppm 정도로 추정할 수 있다. 따라서 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논(3:1) 혼합물의 사용농도는 7 ppm 정도이며 추가로 이소치아졸리논 138 ppm를 사용했음을 알 수 있었다. 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논(3:1) 혼합물의 사용한도는 사용 후 씻어내는 제품에 대해서만 15 ppm 사용할 수 있고, 이소치아졸리논의 사용한도는 100 ppm이다.

염화세틸피리디늄은 62 품목 중 5 품목에서 7~13 ppm 검출되었으나, 모두 허용기준인 800 ppm 이내로 나타났다. 염화세틸피리디늄은 세균의 세포막을 구성하고 있는 인산과 결합하여 세포벽을 손상시켜 항균작용을 하는 것으로 알려져 있으며[12] 구강청결제에 많이 사용하는 살균보존제이다.

물휴지 62 품목 중 조사대상 살균보존제를 사용한 제품은 48 품목이었으며 그 중 안식향산나트륨만 사용한 제품은 42 품목이었고 안식향산나트륨과 염화세틸피리디늄을 혼합하여 사용한 제품은 3 품목, 안식향산나트륨과 염화세틸피리디늄, 파라옥시안식향산메틸등 총 3 가지의 살균보존제를 사용한 제품은 1 품목이었다. 또한 파라옥시안식향산메틸을 사용한 제품은 1 품목, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논(3:1) 혼합물을 사용한 제품도 1 품목이 있었다.

메탄올 및 포름알데히드 정량 결과

물휴지에서 메탄올과 포름알데히드를 분석한 결과는 Table 6과 같다. 메탄올과 포름알데히드는 화장품 원료로 사용할 수 없는 물질이다. 그러나 메탄올은 에탄올이 함유된 제품에서 불순물로 미량 검출될 수 있으며 향료 등의 용해물질로 사용 후 완전히 제거되지 않을 수 있다[13]. 포름알데히드는 일부 살균보존제가 수용성 상태에서 분해되어 생성되며 현재 배합금지 성분으로 규제하고 있다. 포름알데히드는 직접적으로 사용하지 않았을 때도 800 ppm 이하의 잔류량이 검출된다고 보고되고 있으며, 이는 제조공정이나 유통 중에 생성된 포름알데히드는 기술적으로 제거가 불가능한 경우가 있기 때문에 포름알데히드의 검출허용한도를 설정하고 있다[14].

물휴지는 2015년 7월부터 공산품에서 화장품으로 전환하여 관리되고 있다. 공산품이었을 때 잔류허용한도는 메탄올 20 ppm, 포름알데히드 20 μg/g이었으며, 화장품으로 전환되어서도 공산품의 잔류허용 기준을 동일하게 적용하고 있다. 일반화장품에서는 메탄올 2000 ppm, 포름알데히드 2000 μg/g의 잔류허용 한도를 두고 있다. 그러나 물휴지는 영유아에게 많이 사용되는 점을 고려하여, 물휴지의 메탄올과 포름알데히드는 다른 화장품보다 100배 더 엄격하게 적용하고 있다.

메탄올 검사결과 23 품목에서 검출되었는데 5~51 ppm 범위를 나타냈다. 이 중 4 품목은 42~51 ppm로 허용기준인 20 ppm보다 2 배정도 높게 검출되었다. 이 제품은 모두 동일한 제조사로 원료배합성분에 메탄올이 함유될 수 있는 에탄올이나 변성에탄올을 사용하지는 않은 것으로 확인되었다. 이는 일반화장품보다 다소 엄격한 기준이 적용된다는 점을 감안하면 유해수준이 높은 것은 아니지만, 영유아들이 많이 사용하므로 메탄올 잔류경로에 대한 지속적인 조사 및 모니터링이 필요하다고 판단된다.

포름알데히드는 59 품목에서 0.069~1.796 μg/g로 허용기준 20 μg/g에 비하여 미량 수준이었다.

pH 시험 결과

물휴지 62 품목의 pH를 측정한 결과 4.0~8.2의 범위를 나타냈다. 화장품의 pH 기준인 3.0~9.0에 적합함을 확인할 수 있었다. 화장품 중 영유아용제품, 눈화장용제품류, 색조화장품제품류, 두발용제품류, 면도용제품류, 기초화장용제품류 중 로션, 크림 및 이와 유사한 제형의 액상제품에 대해 pH 기준이 설정되어 있다. 그 중 물을 포함하지 않거나 사용 후 곧바로 물로 씻어내는 세정용 제품 등은 기준이 설정되어 있지 않다.

일반적으로 피부 표면에는 각질층은 얇은 피지막이 덮고 있다. 이 피지막은 pH 4.5~6.5정도의 약산성 상태로 유지시켜 세균의 침입 및 수분증발을 막아 인체를 보호한다. 산도가 높은 제품은 노폐물을 잘 제거한다는 장점이 있지

만, 유용한 피지막까지 제거해 피부가 건조해지는 부작용이 있을 수 있다. 알칼리성 제품은 각질층의 pH를 높여 병원균의 증식으로 피부 감염 등이 증가할 수 있다[15]. 물휴지는 인체 세정용 제품에 포함되어 있어 pH의 기준을 적용할 수 없는 실정이다. 물휴지를 사용하는 사람들은 대부분 얼굴이나 손 등의 신체부위에 사용하고 씻어내지 않는다. 안전관리를 위해 물휴지에도 pH 기준을 적용하는 고시개정이 필요하다고 판단된다.

국문요약

시중에 유통 중인 물휴지 62 품목을 선정하여 살균보존제 성분 및 유해물질 함유 여부 등의 안전성을 조사하였다.

일반적으로 화장품 및 식품에 가장 많이 사용하는 살균보존제인 안식향산나트륨은 46 품목에서 200~3500 ppm 검출되었고 파라벤류는 1 품목에서 파라옥시안식향산메칠이 9 ppm 검출되었다.

사용할 수 없는 살균보존제인 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논(3:1)혼합물이 1 품목에서 검출되어 부적합 판정되었으며, 메칠클로로이소치아졸리논 5 ppm, 메칠이소치아졸리논 140 ppm 검출되었다.

염화세틸피리디늄은 5 품목에서 7~13 ppm 검출되었으며, 모두 허용기준 이내로 나타났다.

잔류유해물질인 포름알데히드 검사결과는 0.069~1.796 μg/g로 허용기준인 20 μg/g 이하였다. 메탄올은 5~51 ppm 검출되었으며, 이 중 4 품목에서 허용기준인 20 ppm보다 2배 이상의 농도가 나타났다. 안전한 제품이 유통될 수 있도록 메탄올의 잔류경로에 대한 지속적인 조사 및 모니터링이 필요하다고 판단된다.

물휴지의 pH를 측정한 결과 4.0~8.2로 나타나 유통화장품의 pH 3.0~9.0 기준에 적합하였으나, 물휴지에는 pH 기준이 설정되어 있지 않으므로 안전관리를 위해서는 pH 기준을 설정하는 고시개정이 필요할 것이다.

References

1. Cosmetic Industry Analysis Report: Korea Health Industry Development Institute, (2015).
2. Yoo H.J., Hwang H.S.: Use pattern and safety pursuit behavior of consumers who using wet wipes for infants. Crisisonomy, **10**(9), 49-73 (2014).
3. Park J.E., Lee S.M., Jeong H.J., Chang I.S.: Simultaneous determination of 8 preservativers (6 parabens, 2-phenoxyethanol, and chlorphenesin) in cosmetics by UPLCTM. *J.Soc. Cosmet. Scientists Korea,* **33**(4), 263-267 (2007).
4. Darbre P.D., Byford J.R., Shaw L.E., Horton R.A., Pope G.S., Sauer, M.J.: Oestrogenic activity of isobutylparaben in vitro and in vivo. *J. Appl. Toxicol.*, **28**, 561-567 (2002).
5. Mizuno H., Hirai H., Kawai S., Nishida T.: Removal of estrogenic acitivity of iso-butylparaben and n-butylparaben by laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole. Biodegradation **20**, 533-539 (2009).
6. Korea Food & Drug Administration: A study on the development of analysis method of ingredients in cosmetics-UV filter ingredients and preservative ingredients. NIFDS research and service report. (2012).
7. Ministry of Food and Drug Safety: Exposure factor development study for exposure assessment of household product-cleaner and wet-tissue. KFDA research and service report. (2014).
8. AOAC: Peer verifided methods program AOAC. Manual on Polices Procedures, USA, (2011).
9. ICH Steering Committee: European agency for the evaluation of medicinal products, international commission on harmonisation. ICH Q2B Validation of Analytical Procedures: methodology, London (CPMP/ICH/281/95) (1996).
10. Shabir, G.A.: Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the international conference on harmonization. *J. Chromatogr. A*, **987**(1), 57-66 (2003).
11. Park J.S., Hwang L.H., Yang H.R., Jung S.Y., Kim N.Y., Park S.H., Chae H.S., Cho S.J., Lee S.M., Kim J.H.: Monitoring of preservatives in personal care products. *Report of S.I.H.E.*, **50**, 61-71 (2014).
12. Kim C.K., Choi B.K., Yoo Y.J., Kim S.N., Seok J.K., Kim M.M.: In vitro antibacterial effect of a mouthrinse containing CPC (Cetylpyridinium Chloride), NaF and UDCA (Ursodexoycholic acid) against major periodontopathogens. *J. Periodontal Implant Sci.*, **29**(2), 325-333 (1999).
13. Ministry of Food and Drug Safety: Analysis of harmful substances in cosmetics (II)-Methanol Analysis (2012).
14. Ministry of Food and Drug Safety: Analysis of harmful substances in cosmetics (III)-Formaldehyde Analysis (2012).
15. Jung H.H.: A study on the effect of fundamental cosmetics on pH level of the skin after use of slightly acid and alkalescent cleansers. Graduate School of Engineering Konkuk University (2015).