

Method comparison for analyzing formaldehyde in marker pen ink

Kwang Seo Park^{1,2}, Yong Shin Kim^{1,★}, and Eun Kyung Choe^{2,★}

¹Department of Applied Chemistry, Hanyang University, 55 Hanyangdaehak-ro, Ansan 15588, Korea

²Regulatory Chemical Analysis Center, Korea Institute of Industrial Technology, 143 Hanggaul-ro, Ansan 15588, Korea

(Received November 4, 2019; Revised January 23, 2020; Accepted January 23, 2020)

마킹펜 잉크 내 폼알데하이드 분석법 비교

박광서^{1,2} · 김용신^{1,★} · 최은경^{2,★}

¹한양대학교 응용화학과, ²한국생산기술연구원 환경규제기술센터

(2019. 11. 4. 접수, 2020. 1. 23. 수정, 2020. 1. 23. 승인)

Abstract: Marker pens belong to school things that are controlled by the regulation system called safety confirmation under special act on the safety of products for children with the formaldehyde criteria of 20 mg/kg. With nine marker pens available commercially, formaldehyde in marker pen ink was analyzed by present test standard where marking on a fabric swatch with a pen and extracting the swatch in water and derivatization with Nash reagent followed by UV/Vis spectrophotometric measurement (Nash-UV/Vis method), giving not detected results or a false positive result in case of a colored water extract. However, the contents of formaldehyde in ink of nine marker pens were determined to range between 3.2 ~ 93.2 mg/kg with three results above the safety criteria of 20 mg/kg by HPLC/DAD measurements on DNPH derivatives of formaldehyde (DNPH-HPLC/DAD method) in ink dissolved directly in water using an ultrasonic bath. Therefore, the DNPH-HPLC/DAD method with the extraction of ultrasonic dissolving ink in water is proposed as a proper method for analyzing formaldehyde in ink. The proposed method has advantages of lower detection limit and accuracy with colored extracts as well as a simple and fast extraction. The accuracy and precision of this method was estimated to be 90.1 ~ 105.4 % and 0.6 ~ 3.3 %, respectively by spiking tests in the ranges of 20 mg/kg and 40 mg/kg using matrixes such as highlighter pen ink, board marker ink, chalk marker pen ink and painter marker ink.

요약: 마킹펜류는 어린이제품법의 안전확인으로 관리되는 학용품 품목으로서, 폼알데하이드 함유량에 대한 안전기준은 20 mg/kg이다. 시중에 유통되는 마킹펜 9종을 현행 시험법인 백포 필기 후 증류수 추출액을 UV/Vis 흡광광도계로 분석(이하 Nash-UV/Vis 방법)한 결과 폼알데하이드가 검출되지 않았고 수성 잉크와 같이 항시 추출액이 유색을 띠는 경우 거짓 양성 결과를 보였다. 반면, 잉크를 직접 초음파를 이용하여 용해한 증류수 액을 DNPH 유도체화 한 후 HPLC/DAD로 분석(이하 DNPH-HPLC/DAD 방법)한 결과, 최소 3.2 mg/kg ~ 최고 93.2 mg/kg이었고, 3종 제품이 안전기준 20 mg/kg을 초과하였다. 따라서,

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-400-5507, +82-(0)31-8040-6211 Fax : +82-(0)31-400-5457; +82-(0)31-8040-6230

E-mail : yongshin@hanyang.ac.kr; ekchoe@kitech.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.

추출과정이 빠르고 용이하도록 잉크를 직접 증류수에 용해한 후 DNPH-HPLC/DAD 분석 방법으로 잉크 내 폼알데하이드 안전기준 20 mg/kg 이하 여부를 판단할 수 있도록 제안하고자 하며, 이 방법은 Nash-UV/Vis 방법의 검출한계 및 색상 물질 추출 시의 거짓 양성 결과의 한계를 극복할 수 있다. 형광펜, 보드마카, 물백묵, 페인트마카의 잉크 매트릭스를 사용하여 20 mg/kg 및 40 mg/kg의 범위에서 스파이킹 방법으로 산출한 DNPH-HPLC/DAD 분석방법의 정확도 및 정밀도는 각각 90.1 ~ 105.4 % 및 0.6 ~ 3.3 %이다.

Key words: Formaldehyde, marker pen ink, safety criteria, Nash-UV/VIS, DNPH-HPLC/DAD

1. 서 론

화학물질의 안전관리는 화학물질 자체의 안전관리 및 화학물질이 함유된 제품의 안전관리 관점에서 살펴볼 수 있는데, 국내에서 시행되어 온 화학물질 및 제품 관리제도를 정리해 보면 Fig. 1(a)와 같다. 국가 기술표준원에서는 전기용품과 생활용품의 효율적인 안전관리를 위해 2001년부터 공산품에 적용해오던 품질경영 및 공산품 안전관리법 (약칭: 공산품안전법 혹은 품공법)과 1974년부터 전기용품에 적용해오던 전기용품 안전관리법을 개정하여 전기용품 및 생활용품 안전관리법(Electrical Appliances and Consumer Products Safety Control Act) (약칭: 전기생활용품안전법)으로 통합한 법을 2017년 1월 28일 시행하였고, 공산품을 생활용품으로 용어를 변경하여 현재 안전인증, 안전확인, 공급자적합성확인, 안전기준준수의 4 가지 방법으로 안전관리를 하고 있다.^{1,5} 어린이제품안전특별법 (Special Act for Child Product Safety Controls) (약칭: 어린이제품법)은 2017년 1월 시행되었으며, 13세 이하의 어린이가 사용하는 어린이제품을 대상으로 안전인증, 안전확인, 공급자적합성확인의 3가지 방법으로 안전관리를 하고 있으며, 기본적으로 어린이제품 공통 안전기준을 적용하고 있다.⁶ 전기생활용품안전법 및 어린이제품법이 제품출시 전의 인증제도라고 하면, 제품안전기본법(Framework Act on Product Safety, 2011년 2월 시행)은 제품 출시 후의 안전관리를 위한 결함 제품 리콜 및 시장 감시 제도이다.² 2009년 시행된 환경보건법(Environmental Health Act)에서도 2013년 9월부터 어린이용품 환경유해인자 사용제한 등에 관한 규정이 시행되어 다이-n-옥틸프탈레이트(DNOP)와 다이이소노닐프탈레이트(DINP), 트라이뷰틸 주석(TBT), 노닐페놀(NP)의 4 종을 어린이용 플라스틱 제품(장난감 및 문구용품), 어린이용 목재 제품 및 어린이용 잉크제품 등에서 각각 사용제한하고 있다.⁷

이러한 화학물질 및 제품 관리제도에서 폼알데하이드

드는 생활용품 및 어린이제품 뿐만 아니라 화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률(Act on the Registration and Evaluation, etc. of Chemical Substances) (약칭: 화학물질등록평가법)의 제한물질, 생활화학제품 및 살생물제의 안전관리에 관한 법률(약칭: 화학제품안전법)의 안전확인대상 생활화학제품(세정제, 제거제, 섬유유연제, 광택코팅제, 특수목적코팅제, 녹 방지제, 다림질보조제, 접착제, 접합제, 방향제, 탈취제, 미용접착제, 문신용 염료, 살균제, 살조제, 기피제, 초), 화장품법 (Cosmetics Act)의 화장품과 물티슈, 위생용품 관리법 (Hygiene Products Control Act)의 위생용품(일회용 종이컵, 일회용 기저귀, 화장지, 일회용 행주 등), 환경보건법의 어린이용품 환경유해인자 및 어린이활동공간 실내오염물질 시험항목으로서 각각의 안전 기준에 따라 규제되고 있다(Fig. 1(b)).^{8,11}

학용품 (School things)은 어린이제품법의 안전확인으로 관리되는 품목으로서, 학용품 품목에 속하는 보드마카, 형광펜, 사인펜 등을 통칭하는 마킹펜류는 부속서 11의 안전확인 안전기준에 의해 관리된다. 폼알데하이드는 학용품 품목 중에서 마킹펜류의 잉크와 문구용 풀에 규제하는 유해물질 항목으로 그 허용치는 20 mg/kg 이하이다.¹² 부속서 11에 제시된 표준시험법은 Table 1의 시험법 2에 요약하였으며, 본 연구에서는 마킹펜류의 잉크 내 폼알데하이드를 분석하는 현재 표준시험법의 한계를 검토하고 이를 대체하여 사용할 수 있는 폼알데하이드 분석법을 제안하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

폼알데하이드는 인증표준물질(Accustandard, 1,001 mg/L in water, US)과 분석용 표준시약(Sigma-Aldrich, 37.2 %, US)을 사용하였고, ammonium acetate (Sigma-Aldrich, 99 %, US), acetic acid (J.T. Baker, 100 %, US),

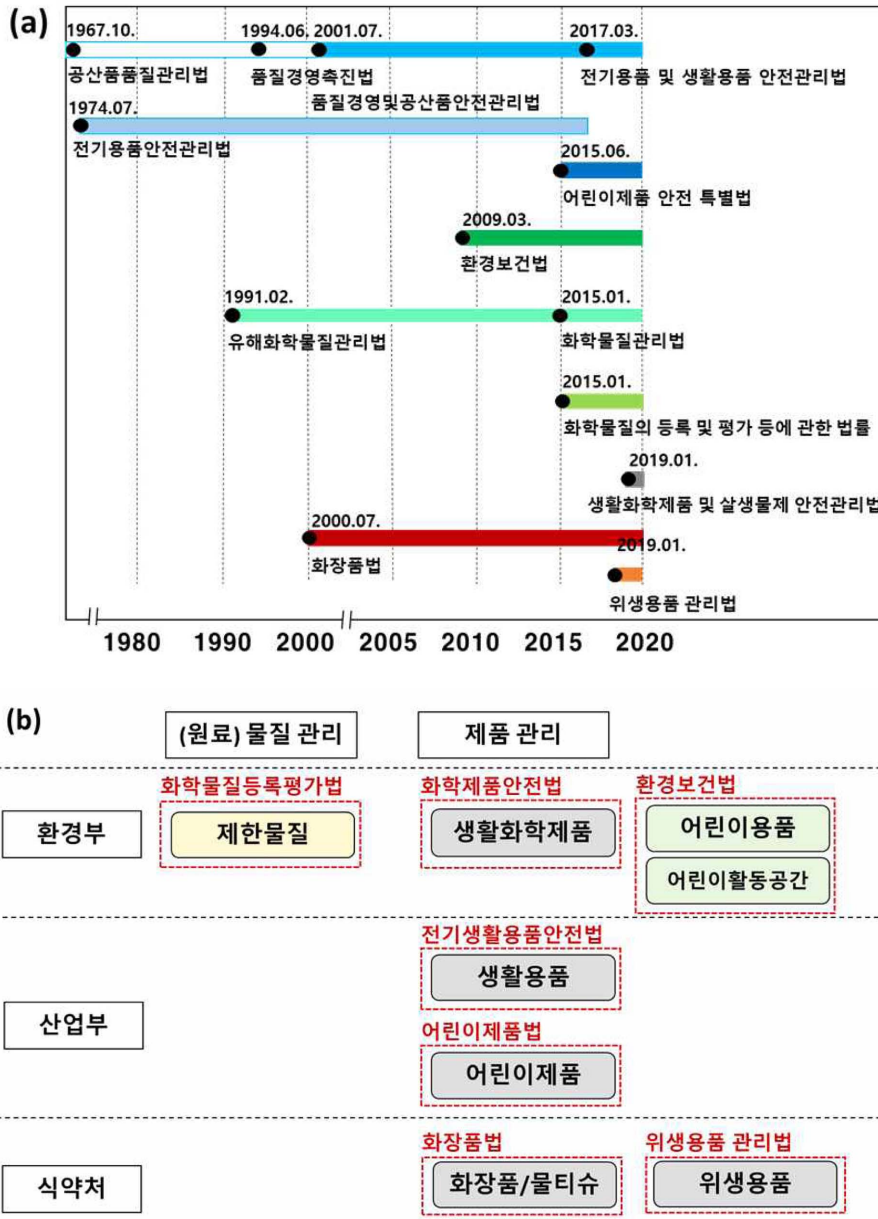


Fig. 1. (a) History of regulations related to safe management of chemical substance and products in South Korea and (b) Mapping of safe management of formaldehyde in the regulations.

acetylacetone (Sigma-Aldrich, 99%, US), 2,4-dinitrophenylhydrazine (Sigma-Aldrich, 97%, US), o-phosphoric acid (Samchun, 85%, KR), dimedone (Sigma-Aldrich, 99%, US), ethanol (Honeywell, 99.9%, US) 및 acetonitrile (J.T. Baker, 99.9%, US)을 시약 그대로 사용하였다. 증류수는 초순수 제조장치(aquaMAX™ Ultra 371,

YL, KR)를 이용하여 제조하였다.

2.2. 마킹펜 시료

시중에 유통 중인 문구류 가운데 수성 잉크 기반의 형광펜(노란 색상) 3종과 유성 잉크 기반의 보드마카(검정 색상) 3종, 물백묵(흰 색상) 1종 및 페인트 마커(흰

Table 1. Test methods for analyzing formaldehyde in marker pen ink

Test method	Extraction	Derivatization	Measurement
1	Dissolving ink in water using an ultrasonicator	Reaction with DNPH reagent	HPLC/DAD (detection at λ_{\max} : 360 nm)
2	(1) Marking 5 lines of 10 cm with a pen on a white fabric swatch washed and ironed at 80 °C (2) Shaking a fabric swatch using a water bath (40 °C, 60 min)	Reaction with Nash reagent	UV/Vis (detection at λ_{\max} : 412 nm)

색상) 2 종을 대형마트에서 구매하여 수행하였다.

2.3. 장비 및 기기

마킹펜 잉크에서 폼알데하이드를 용해하기 위하여 온도 조절이 가능한 초음파 추출기(8510, Branson, US)를 사용하였고, 마킹펜으로 필기한 백포에서 폼알데하이드를 추출하고 유도체화 반응의 진행을 위하여 온도 조절이 가능한 항온수조 교반 장치(BS-31, JEIO TECH, KR)를 사용하였다. 폼알데하이드의 정량분석에는 UV/Vis spectrophotometer (Cary 5000, Varian, Agilent, US)와 High-performance liquid chromatography/diode-array detector (HPLC/DAD) (Alliance 2690 HPLC, 2996 DAD, Waters, US)를 사용하였다.

2.4. 시료 준비 및 폼알데하이드 추출

폼알데하이드 추출은 Table 1과 같이 현행 표준 방법과 비교 시험 방법으로 구분하여 준비하였다. 현행 표준 방법은 마킹펜으로 필기한 섬유 백포를 증류수로 추출액한 액을 이용하는 것으로, 백포에 10 cm의 직선 5줄을 필하기 전 및 후의 무게를 측정하여 도입된 잉크의 양을 기록하였다. 필기된 백포는 상온·상습에서 1시간 방치한 후 마킹펜이 필기된 부분을 가위로 자른 시험편 0.5 g을 삼각플라스크에 넣고 50 mL의 증류수를 첨가하여 (40 ± 2)°C의 항온수조 교반 장치에서 (60 ± 5) 분 동안 유지시켜 추출한 후 필터를 사용하여 여과하였다. 비교 시험 방법으로는 마킹펜에서 분리된 잉크 0.5 g을 25 mL 부피 플라스크에 넣고 증류수를 첨가하여 (40 ± 2)°C의 초음파 추출기에서 (60 ± 5) 분 동안 유지시켜 잉크를 용해한 후 필터로 여과하여 준비하였다.

2.5. 시료 준비 및 폼알데하이드의 유도체화

2.4에 따라 준비된 두 가지 폼알데하이드 추출 시료액으로 Nash 시약과의 유도체 반응 및 2,4-dinitro-

phenylhydrazine (이하 DNPH)와의 유도체 반응을 수행하였다. Nash 시약은 ammonium acetate 150 g과 acetic acid 3 mL, acetylacetone 2 mL를 넣고 전체 양이 1 L가 되도록 증류수에 희석하여 제조하였다. Nash 반응은 백포의 증류수 추출액 5 mL에 Nash 시약 5 mL를 50 mL 바이알에 각각 넣어 혼합한 후 (40 ± 2)°C의 항온수조 교반 장치에서 (30 ± 5) 분 동안 진행하였다. DNPH 시약은 DNPH 0.1 g을 acetonitrile에 완전히 녹인 후 *o*-phosphoric acid 2 mL를 첨가하여 전체 양이 100 mL가 되도록 acetonitrile을 표선까지 채워 제조하였다. DNPH 반응은 시료액 5 mL에 DNPH 시약 0.5 mL와 acetonitrile 3 mL를 50 mL 바이알에 각각 넣어 혼합한 후 (40 ± 2)°C의 항온수조 교반 장치에서 (30 ± 5) 분 동안 진행하였다.

2.6. 기기분석

폼알데하이드와 Nash 시약이 반응하여 생성된 3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine(이하 Nash-formaldehyde)을 UV/Vis spectrophotometer로 200 nm에서 800 nm까지 스캔하여 관찰하였고, 이 과정에서 확인한 최대 흡수 파장인 412 nm를 정량 파장으로 사용하였다. 검량 곡선은 폼알데하이드 분석용 표준시약을 증류수에 희석하여 제조된 농도 범위 5 개(0.3, 0.9, 1.5, 3, 6 mg/L)를 Nash 시약과 반응시킨 Nash-폼알데하이드 표준용액의 흡광도를 측정하여 작성하였고 증류수를 바탕용액으로 이용하였다. Formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazine (이하 formaldehyde-DNPH)는 HPLC/DAD로 정량하였다. Capcell Pak C18 UG120 컬럼 (4.6 × 150 mm, 5 μm, Shiseido, JP)을 사용하여 acetonitrile과 증류수의 비율을 60 : 40으로 용출하여 분리하였고, 검량 곡선과 바탕 용액은 Nash 반응에서 사용된 농도 범위 5 개 및 증류수를 각각 이용하였다. 이 과정에서 확인된 formaldehyde-DNPH의 최대 흡수 파장인 360 nm를 정량 파장으로 사용하여 다이오드 배열 검출기

로 검출하였다.

2.7. 유색 시료의 디메돈 반응

마킹펜으로 필기한 섬유 백포를 증류수로 추출한 액이 색을 띠는 경우, 추출액과 Nash 반응한 액 및 추출액과 디메돈 반응 후 Nash 반응한 액의 두 시료를 마련하였다. 디메돈 1 g을 에탄올 100 mL에 완전히 녹여 제조한 디메돈에탄올 용액을 제조하였고, 증류수 추출액 5 mL와 디메돈에탄올 용액 1 mL를 50 mL 바이알에 각각 넣어 혼합한 후 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 의 항온수조 교반 장치에서 (10 ± 5) 분 동안 유지시킨 후 5 mL의 Nash 시약을 첨가한 후 혼들어서 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 의 항온수조 교반 장치에서 (30 ± 5) 분 동안 유지시킨 후 실온에서 방냉하였다.

2.8. DNP-HPLC/DAD 방법의 정확도 및 정밀도

폼알데하이드 인증표준물질을 증류수에 100배 및 200 배 희석한 두 가지 폼알데하이드 용액을 준비하여 각 용액 1 mL와 형광펜, 보드마카, 물백묵, 페인트 마카의 잉크 각 0.25 g을 넣고 총 25 mL 시료액이 되도록 증류수를 첨가하여 2.4에 따라 초음파 추출기에서 용해한 후 DNP-HPLC/DAD 분석을 수행하였다. 2.6 으로부터 얻은 검량 곡선을 이용하여 스파이킹한 후의 폼알데하이드 농도를 측정하였다. 이 농도에서 스파이킹 전 측정된 폼알데하이드 농도를 뺀 값을 스파이킹한 폼알데하이드와 스파이킹 전의 폼알데하이드를 더한 농도로 나누어 회수율을 계산하였다. 마킹펜 시료별로 증류수 추출액을 매트릭스로 사용하여 전처리부터 기기분석까지 3회 반복 분석하여 회수율 평균과 표준편차를 계산하여 DNP-HPLC/DAD 방법의 정확도 및 정밀도로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. DNP-HPLC/DAD 방법 및 Nash-UV/Vis 방법에 의한 잉크 내 폼알데하이드 함량 분석

폼알데하이드 분석을 위한 Nash-UV/Vis 방법 및 DNP-HPLC/DAD 방법의 검량곡선은 Fig. 2와 같으며 두 곡선 모두 직선성 상관계수가 0.9999로 확인되었다. 시중에 유통되고 있는 제품으로부터 수집된 시료는 노란색 형광펜의 수성 잉크 3종 및 검정색 보드마카펜, 흰색 물백묵, 흰색 페인트마카의 유성 잉크 6종이었고 Table 1의 두 가지 방법으로 총 9종 잉크를 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다, 잉크를 증류수에

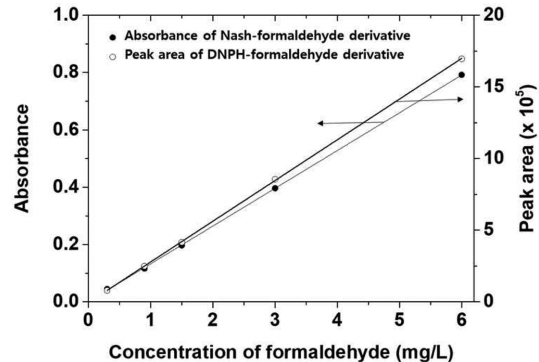


Fig. 2. Calibration curves for Nash-UV/Vis and DNP-HPLC/DAD measurements of formaldehyde.

용해하여 DNP-HPLC/DAD 방법으로 폼알데하이드를 정량한 값은 5 종이(3.2~8.4) mg/kg 범위에 속했으며, 3종이(14.5~29.9) mg/kg 범위에 속했고 1 종이 93.2 mg/kg으로 최고값을 보였다. 어린이제품법 안전확인에 의해 관리되고 있는 학용품의 마킹펜 잉크 내 폼알데하이드 기준인 20 mg/kg를 참고하면 9종 중 3 종이 안전기준을 초과하였다. 그러나, 백포에 통상의 필기 상태에서 10 cm의 직선을 5 개 필기한 후 증류수로 백포를 추출한 후 Nash-UV/Vis 방법으로 폼알데하이드를 측정해보면 9종 모두 미검출 혹은 100~1000 mg/kg 단위의 거짓 양성 결과가 나왔다. 거짓 양성 결과를 갖는 시료의 UV/Vis 스펙트럼을 보면 최대 흡수 파장 412 nm를 갖는 피크가 관찰되지 않는다. 폼알데하이드를 추출한 시료액이 노란색을 띠는 노란색 형광펜의 수성 잉크 3 종이 이에 속했다.

잉크 내 폼알데하이드의 근원은 점도 조절을 위해 사용되는 phenol-formaldehyde, acetophenone-formaldehyde, cyclohexanone-formaldehyde 등의 레진으로 알려져 있으며,¹³ formaldehyde releaser 형태의 방부제에도 기인함이 알려져 있다.^{14,15}

3.2. 마킹펜 잉크 시료의 Nash-폼알데하이드의 UV/Vis 스펙트럼

폼알데하이드가 Nash 시약과 반응하여 생성된 Nash-폼알데하이드 유도체는 Fig. 3(a)와 같이 최대 파장 412 nm를 갖는 스펙트럼을 보이며, 폼알데하이드 농도가 1.5 mg/L 일때 약 0.23의 흡광도를 갖는다. 그러나, Fig. 3(b)~3(f)에서 볼 수 있듯이 최대 파장 412 nm를 갖는 UV/Vis 스펙트럼은 없으며, 이 들 시료 중에는 DNP-HPLC/DAD 방법으로는 29.9 mg/kg (Fig. 3(e)) 혹은 93.2 mg/kg (Fig. 3(f))의 폼알데하이드

Table 2. Comparison of present test standard and alternative test method proposed for analysing formaldehyde in marker pen ink

No	Related regulation		Samples			Concentration of formaldehyde measured (n=3) (mg/kg)		
	Regulation	Safety confirmation Annex 11	Products	Test part	Matrix/Color	Color of extract	Test method 1, alternative method Direct dissolving of ink in water using an ultrasonicator/ DNPH-HPLC/DAD	Test method 2, present standard Marking on a swatch with a pen and water extraction/ Nash-UV/Vis
1			Highlighter pen A	Ink	Water-based/ Yellow	Yellow	14.5 ± 0.2	not detected ^{a,b}
2			Highlighter pen B	Ink	Water-based/ Yellow	Yellow	3.2 ± 0.8	not detected ^{a,b}
3			Highlighter pen C	Ink	Water-based/ Yellow	Yellow	4.8 ± 0.2	not detected ^a (2,389 ± 249) ^b
4	Special act on the safety of children	School things (Marker pen) Safety criteria for HCHO : 20 mg/kg	Board marker A	Ink	Oil-based/ Black	Pale grey	26.6 ± 0.9	not detected ^a
5			Board marker B	Ink	Oil-based/ Black	Pale grey	8.4 ± 0.6	not detected ^a
6			Board marker C	Ink	Oil-based/ Black	Pale grey	7.3 ± 1.0	not detected ^a
7			Chalk marker	Ink	Oil-based/ White	Colorless	5.3 ± 0.2	not detected ^a
8			Paint marker A	Ink	Oil-based/ White	Colorless/ Turbid	29.9 ± 1.5	not detected ^a
9			Paint marker B	Ink	Oil-based/ White	Colorless/ Turbid	93.2 ± 12.9	not detected ^a

^aAbsorbance peak having λ_{max} of 412 nm was not observed.

^bFalse positive results might be resulted from careless routine readings at 412 nm, for an example in No.3. High value shown in No.3 was due to yellow color of water extract.

함유량을 갖는 시료도 포함되어 있다. 증류수 추출액이 유색 시료인 형광펜의 UV/Vis 스펙트럼(Fig. 3(b) 및 Fig. 3(c)에서 관찰할 수 있듯이 노란색 물질이 흡수하는 443 nm 근방의 최대흡수파장을 갖는 피크가 있다. Fig. 3(b)에서 보면 흡광도 0.5 범위대의 흡수가 Nash 반응 후에 부피가 2개가 되어 흡광도가 반으로 줄었을 뿐 Nash-폼알데하이드 피크는 새로이 생성되지 않았다. 디메돈 반응을 진행하면 디메돈이 폼알데하이드와 모두 반응하여 무색의 유도체를 만들면서 폼알데하이드를 모두 소모한다.^{16,17} 이후 Nash 반응 후의 흡광도는 추출액의 색상에 기인한다고 할 수 있다. Fig. 3(b) 및 Fig. 3(c)에서 추출액의 Nash 반응액 흡광도와 디메돈 반응 후 Nash 반응한 액의 흡광도가 거의 비슷하며 폼알데하이드의 흔적은 보이지 않았다.

페인트 마커의 경우도 DNPH-HPLC/DAD 방법에 의하면 폼알데하이드 함유량이 29.9 mg/kg 및 93.2 mg/kg으로 측정되었지만 Fig. 3(d) 및 Fig. 3(f)에서와 같이 최대 파장 412 nm의 피크는 관찰되지 않았고

같은 방법으로 폼알데하이드 함유량이 7.3 mg/kg으로 측정된 보드마카의 스펙트럼(Fig. 3(e))과 흡광도가 비슷한 수준이었다. 잉크 시료의 양을 늘리기 위해 현 표준의 5줄에 더하여 10줄 및 15줄로 펼기한 시료에 대한 결과를 Fig. 3(e) 및 Fig. 3(f)에서 볼 수 있는데 이 정도 범위로 증가한 잉크에 대해서는 여전히 폼알데하이드가 검출되지 않았다. Nash-폼알데하이드 유도체의 피크를 갖는 유일한 스펙트럼은 폼알데하이드 표준용액과 표준용액을 0.2 mg/L 스파이크한 용액이었다. 1.5 mg/L의 폼알데하이드 표준용액의 경우 흡광도는 바탕액 0.07 AU를 빼면 0.168이었다.

3.3. 마킹펜 잉크 시료의 폼알데하이드 DNPH 유도체의 HPLC/DAD 크로마토그램

DNPH-HPLC/DAD 방법은 대기 시료, 화장품, 가죽, 섬유 등 다양한 시료 내 폼알데하이드를 정량하는 잘 정립되고 보편적인 시험방법이다.^{18,22} 본 논문에서는 같은 무게의 9종 잉크를 같은 양의 증류수에 초음파

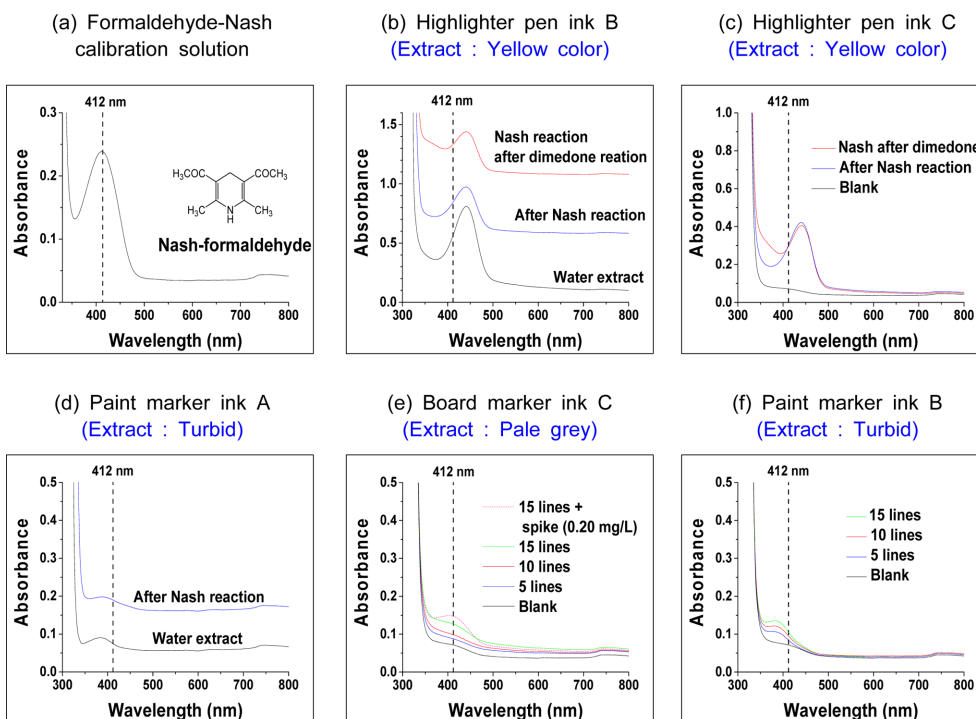


Fig. 3. UV/Vis Spectra of various marker pen ink after Nash reaction with water extract of a fabric swatch marked with each pen showing cases why the Nash-UV/Vis method is not proper for measuring formaldehyde in ink using the condition of the test method 2 : Contrarily, formaldehyde concentrations were 1.5 mg/L for (a) and 3.2 mg/kg, 4.8 mg/kg, 29.9 mg/kg, 7.3 mg/kg, and 93.2 mg/kg for (b), (c), (d), (e), and (f), respectively as measured by DNPH-LC/DAD.

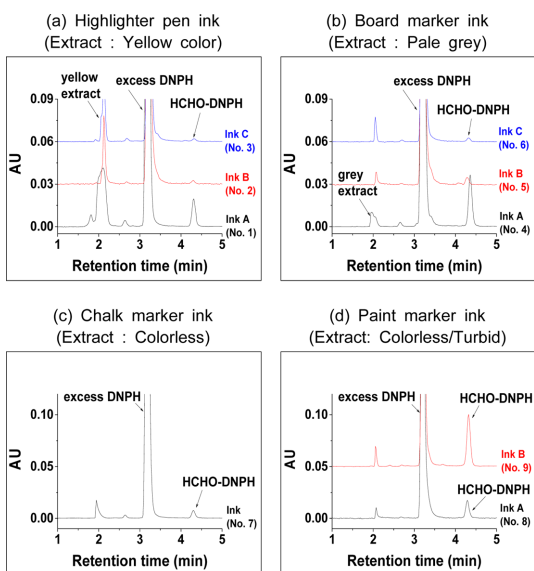


Fig. 4. HPLC/DAD chromatograms of various marker pen ink dissolved in water using an ultrasonicator and derivatized with DNPH : (a) Highlighter pen ink, (b) Board marker ink, (c) Chalk marker ink, and (d) Paint marker ink.

를 이용하여 용해함으로써, 잉크로부터 추출된 폼알데하이드를 DNPH 유도체화하여 HPLC/DAD로 정량하는 방법을 시도하였다. Fig. 4에 나타난 크로마토그램의 특징은 9개 크로마토그램 모두에서 formaldehyde-DNPH의 피크가 4.2 분대에 용출되었고 이에 앞선 3.1 분대에 반응하지 않은 과량의 DNPH가 용출되었다. 그리고 추출액이 노란색을 띠는 노란색 형광펜 시료는 2.1 분대에 미지 피크가 관찰되었는데 DAD 검출기에서 최대 흡수파장 약 440 nm을 갖음이 확인되어, 노란색 잉크 성분 물질로 사료되며(Fig. 4(a)) 추출액이 회색을 띠는 보드마커 시료는 2.0 분대에 미지 피크가 관찰되었다(Fig. 4(b)). 다이오드 배열 검출기로 formaldehyde-DNPH의 최대 흡수 파장인 360 nm에서¹⁸⁻²² 정량하였기 때문에 이 유도체가 최적으로 검출되었고 이 파장대에서 흡수가 없는 물질들은 크로마토그램에 나타나지 않는다.

3.4. 현행 Nash-UV/Vis 방법의 한계점 및 이유

Fig. 3에서와 같이 잉크 시료의 Nash 반응액의 UV/

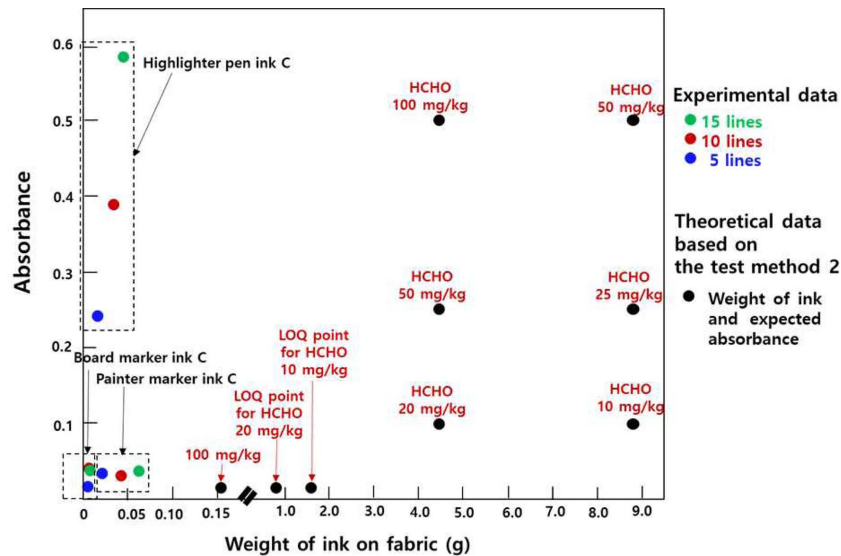


Fig. 5. Diagram showing the ranges of marker pen ink weight on each fabric and their resulting absorbances measured by the Nash-UV/Vis method (the test method 2 in Table 1) and theoretical relationship between them to detect formaldehyde of (10 ~ 100) mg/kg in ink.

Vis 스펙트라 모두 최대 파장 412 nm의 피크를 보이지 않는 근본적인 이유에 대한 고찰을 하기 위해 천에 필기한 잉크 무게, 흡광도, 잉크에 함유된 폼알데하이드의 양을 본 논문에서 실험한 측정값과 이론값을 Fig. 5에 나타내었다.

Nash-UV/Vis 방법에 의한 정량한계는 0.158 mg/L로 측정되었고 DNP-HPLC/DAD 방법은 이보다 약 3.3배 낮은 농도의 검출한계 및 정량한계를 갖는다.²⁴ 그러나, 후자의 방법으로 폼알데하이드를 분석하면 Table 2에서처럼 최소 3.2 mg/kg ~ 최고 93.2 mg/kg 폼알데하이드가 분석되고 전자의 방법으로는 미검출이 되는 이유는 단순히 전자의 검출한계가 더 높기 때문이 아님을 Fig. 5에서 볼 수 있도록 도표화 하였다.

필기한 잉크의 무게는 현 표준에 따라 10 cm 길이의 선을 5 개 그었을 때 형광펜과 페인트 마카는 0.023 g 범위로 측정되고 각 10줄 및 15줄을 그어도 최대 0.065 g 이었다. 보드마카의 경우, 0.0014~0.005 g으로 형광펜과 페인트 마카 무게의 십분의 일보다 적은 양으로 측정되었다. 잉크로 백포에 필기한 후 다음 과정은 잉크를 모두 포함하도록 섬유 부분을 취하고 어린이제품 안전확인 기준 유아용 섬유제품의 폼알데하이드 시험법을 따르도록 되어있는데, 이 때 샘플링하는 백포 무게는 0.5 g 이고 50 ml 증류수로 추출한다. 마카펜 종류에 따라 잉크를 10줄 ~20줄 혹은 그

이상 필기하여 0.05 g을 백포에 필기할 수 있다고 가정하면 샘플링된 백포 무게의 약 10% 범위가 잉크 무게가 된다. 백포 시료를 증류수로 추출한 액의 잉크 농도는 1.0 g/L가 되고 추출액과 Nash 시약을 같은 부피비로 섞어 유도체 반응을 마친 최종액은 0.5 g/L 농도가 된다. 폼알데하이드가 잉크에 10 mg/kg으로 함유되었다면, 흡광도 측정을 하게 될 최종액의 폼알데하이드 농도는 0.005 mg/L가 된다. 이 농도를 Nash-UV/Vis 방법의 정량한계 0.158 mg/L (흡광도 약 0.0177)와 비교하면²⁴ 사용한 잉크 무게의 약 32배 정도 많은 1.6 g 잉크를 백포에 필기해야만 정량 한계를 넘을 수 있다. UV/Vis의 흡광도는 소수점 3째자리에서 흔들리므로, 정확도를 높이도록 흡광도가 0.1 범위로 측정하려면²⁵ 약 8.9 g의 잉크가 필요하다. Fig. 5에 Nash-UV/Vis 방법의 정량한계와 현재의 전처리 조건을 기반으로 계산한 잉크 무게와 흡광도, 잉크 내 폼알데하이드 농도의 이론 수치를 표시하였고, 실험값과 비교할 수 있도록 하였다. 보드마카 및 페인트 마카 잉크는 폼알데하이드 100 mg/kg을 함유하더라도 Table 1의 test method 2에 해당하는 현재 추출조건에 의해서는 검출될 수 없음을 Fig. 5에서 판단할 수 있도록 나타내었다. 형광펜 잉크의 경우 검출될 수 없는 농도에서 큰 흡광도를 보이는 이유는 노란색상의 물질이 같이 추출되어 이에 의한 흡광도이고, Nash-폼알데하이

드 유도체에 의한 흡광도가 아님을 Fig. 3(c)에서 이미 확인하였다.

현행 시험방법으로 폼알데하이드가 검출되지 않는 원인은 Nash-UV/Vis 방법이나 DNPH-HPLC/DAD 방법에 있는 것이 아니라, 시료준비 방법에 있을 수 있다. Nash-UV/Vis 방법에 있어 백포에 줄을 긋는 방식으로 잉크를 도입한 후 추출 및 유도체화를 거쳐 흡광도를 측정하기 위한 최종액을 현행 조건에 의해 마련할 때 잉크 시료는 2000 배 희석이 된다(추출 시 1000 배, 유도체화 시 2 배). 반면, DNPH-HPLC/DAD 방법으로 측정할 최종액을 본 연구에서 제안한 조건으로 마련할 때 잉크 시료는 85 배 희석이 된다(잉크를 증류수에 직접 용해 시 50 배, 유도체화 시 1.7 배).

3.5. DNPH-HPLC/DAD 방법의 정확도 및 정밀도

DNPH-HPLC/DAD 방법의 정확도를 폼알데하이드 인증표준물질의 회수율 산출로 측정하였고, 형광판, 보드마카펜, 물백물, 페인트마카의 9종 매트릭스를 사용하여 잉크 내 폼알데하이드 안전기준값인 20 mg/kg¹² 근방 농도와 2 배 되는 농도가 되도록 소량 첨가(spiking)하여 전체 과정을 3회씩 반복 측정한 결과 Table 3에서와 같이 (90.1~105.4) %의 회수율 및 편차 (0.6~3.3) %이 측정되었고 사용한 매트릭스와 소량 첨가한 양에 따라 차이는 없었다. 회수율은 100 % 회수율 편차가 ± 15 %에 있어야 함을 만족하였고,²⁶ 분석대상물질(analyte)의 농도에 따른 허용가능한 회수율은 10 ppm일 때 (80~110) %이고 100 ppm일 때 (90~107) %임을 참조할 때²⁷ 본 논문에서 산출한 회수율은 만족할 수 있는 결과로 사료된다.

4. 결 론

폼알데하이드 측정 시 섬유제품에 대표적으로 적용되는 Nash-UV/Vis 방법으로 잉크 내 폼알데하이드를 분석할 때 폼알데하이드가 검출되지 않았던 원인이 시료준비방법에 있음을 규명하였고, 백포를 사용하지 않고 잉크를 직접 증류수에 용해하도록 시료준비방법을 개선하여 환경시료에 대표적으로 적용되는 DNPH-HPLC/DAD방법으로 측정하면 안전기준치 이하의 수 ppm도 측정할 수 있고, 유색 시료도 분리분석으로 정량 가능함을 제시하였다. 학용품 품목 마킹펜류의 잉크 내 폼알데하이드 현행 시험법인 백포 필기 후 증류수 추출한 액을 Nash-UV/Vis로 분석하는 방법은 Nash-UV/Vis 방법의 색상 물질 추출 시의 거짓 양성 결과뿐만 아니라, 백포 시료 마련 시 도입되는 잉크의 양이 너무 적음에 기인함을 알 수 있었다. 즉, 이론상 백포에 필기되는 잉크의 양이 현재보다 수십배 정도의 범위가 되어야 안전기준 20 mg/kg의 정량이 가능함을 알 수 있었다. 따라서, 추출과정이 빠르고 용이하도록 비교적 많은 양의 잉크를 직접 증류수에 용해한 후 DNPH-HPLC/DAD 분석 방법으로 잉크 내 폼알데하이드 안전기준 20 mg/kg을 판단할 수 있도록 대체하여 사용할 것을 제안하였다. 시중에 유통되는 마킹펜 9종을 현행 방법과 제안한 대체 방법으로 분석하여 비교한 결과, 현행 방법으로는 잉크 내 폼알데하이드가 검출되지 않거나, 추출액이 유색을 띠는 경우 거짓 양성 결과를 보인 반면, 잉크를 후자의 방법으로 분석하면 최소 3.2 mg/kg~최고 93.2 mg/kg의 폼알데하이드 함유량을 측정할 수 있었고, 3종 제품이

Table 3. Accuracy and precision of the DNPH-HPLC/DAD method for analyzing formaldehyde in ink of various marker pens by measuring recoveries from spiked samples

Samples used as matrix	Amounts of formaldehyde spiked	20.4 mg/kg		40.8 mg/kg	
		Accuracy (%)	Precision (%) (n=3)	Accuracy (%)	Precision (%) (n=3)
Highlighter pen ink A		101.7	1.0	-	-
Highlighter pen ink B		-	-	97.9	1.0
Highlighter pen ink C		-	-	94.7	1.5
Board marker ink A		95.5	0.6	-	-
Board marker ink B		-	-	102.2	1.4
Board marker ink C		-	-	105.4	0.7
Chalk marker ink		90.1	1.2	-	-
Paint marker ink A		-	-	98.3	1.1
Paint marker ink B		-	-	94.6	3.3

안전기준 20 mg/kg을 초과함도 알 수 있었다. 형광펜, 보드마카, 물백묵, 페인트마카의 잉크 매트릭스를 사용하여 20 mg/kg 및 40 mg/kg의 범위에서 스파이킹 방법으로 산출한 DNP-HPLC/DAD 분석방법의 정확도 및 정밀도는 각각 (90.1~105.4)% 및 (0.6~3.3)%로서 분석법 유효화의 조건을 만족하였다.

감사의 글

본 연구는 2019년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP-17-01-KIST Europe)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. '전기용품 및 생활용품 안전관리법 가이드북', http://www.motie.go.kr/motie/ne/Notice/bbs/bbsView.do?bbs_cd_n=83&cate_n=1&bbs_seq_n=4474826, Assessed 25 October 2019.
2. 'Product Safety Control System', <http://kats.go.kr/content.do?cmsid=37>, Assessed 25 October 2019.
3. 'Consumer Products', <http://kats.go.kr/content.do?cmsid=49>, Assessed 25 October 2019.
4. 'Children's Products', <http://kats.go.kr/content.do?cmsid=496>, Assessed 25 October 2019.
5. Korean Agency for Technology and Standards '국가기술표준원 고시 제2017-14호(2017.1.26), 전기용품 및 생활용품 안전관리 운용요령', Republic of Korea.
6. Ministry of Trade, Industry and Energy '산업통상자원부 고시 제2017-18호(2017.1.31), 어린이제품 공통 안전기준', Republic of Korea.
7. Ministry of Environment '환경부 고시 제2016-199호(2016.10.12), 어린이용품 환경유해인자 사용제한 등에 관한 규정', Republic of Korea.
8. Ministry of Environment 'Act No.11789 (22 May 2013), Act on the Registration and Evaluation, etc. of Chemical Substances', Republic of Korea.
9. Ministry of Environment 'Act No.15511 (3 March 2018), 생활화학제품 및 살생물제의 안전관리에 관한 법률' Republic of Korea.
10. Ministry of Food and Drug Safety '식품의약품안전처 고시 제2019-27호, 화장품 안전기준 등에 관한 규정' Republic of Korea.
11. Ministry of Environment 'Act No.14837 (18 April 2017), Hygiene Products Control Act' Republic of Korea.
12. Korean Agency for Technology and Standards '어린이제품 안전확인 안전기준 부속서 Annex 11 (School thing) (2017.1.31)' Republic of Korea.
13. R. L. Brunelle and K. R. Crawford, 'Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink', Charles C Thomas Publisher Ltd., Springfield, USA, 31 (2003).
14. S. Everts, *C&EN*, **94**(33), 24-26, 2016.
15. M. Ash and I. Ash, 'Handbook of Preservatives', Synapse Information Resources Inc., Endicott, NY, USA, 6 (2004).
16. T. Saitoh, K. Taguchi and M. Hiraide, *Anal. Sci.*, **18**, 1267-1268 (2002).
17. Y.-M. Jeon, Y.-K. Kim and H.-M. Choi, *AATCC Review*, **10**(6), 46-50 (2010).
18. Y.-J. Hong and K.-H. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **18**(1), 43-50 (2005).
19. A. Salvador and A. Chisvert, 'Analysis of Cosmetic Products', 2nd ed., Elsevier B.V. Cambridge, USA, 76, 2018.
20. J.-P. Kim, S.-S. Park and M.-S. Bae, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **34**(4), 616-624 (2018).
21. 'GB/T 19941-2005, Leather and fur-Chemical tests-Determination of formaldehyde content', 2005.
22. 'SO/TS 17226:2003, Leather-Chemical tests-Determination of formaldehyde content in leather', 2003.
23. 'B/T 2912.3-2009, Textiles-Determination of formaldehyde-Part 3: High performance liquid chromatography method', 2009.
24. K. S. Park, Y. D. Cho, E. K. Choe and Y. W. Lee, *Proceedings of the 59th Biannual Conference of Korean Society of Analytical Sciences*, 320 (2017).
25. D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, 'Principles of Instrumental Analysis', 7th ed., Cengage Learning, Boston, USA, 2018.
26. '환경 시험·검사 QA/QC 핸드북', 국립환경과학원, 2005.
27. I. Taverniers, M. De Loose and E. Van Bockstaele, *Trends Anal. Chem.*, **23**(8), 535-552 (2004).

Authors' Positions

Kwang Seo Park : Senior Technician
 Yong Shin Kim : Professor
 Eun Kyung Choe : Principal Researcher