

The analysis of endocrine disruptors in commercial cosmetics

Heesoo Koo[★], Youngran Na, Seungju Lee, Sangkee Min, Jungmi Kang and Sung Hyun Jin

*Busan Metropolitan City Institute of Health and Environment
Department of Health Research
Drug Analysis Division*

(Received March 24, 2015; Revised May 10, 2015; Accepted June 15, 2015)

유통 화장품 중 내분비계 장애물질 탐색 및 규명에 관한 연구

구희수[★] · 나영란 · 이승주 · 민상기 · 강정미 · 진성현

부산광역시 보건환경연구원 보건연구부 약품분석과
(2015. 3. 24. 접수, 2015. 5. 10. 수정, 2015. 6. 15. 승인)

Abstract: This study aims to identify the characteristics of phthalates (DMP, DEP, DBP, DEHA, BBP, DEHP, and DNOP) and heavy metals such as lead (Pb), cadmium (Cd), and mercury (Hg) in cosmetics and their containers. Phthalates and heavy metals may be endocrine disruptors. Sixty-five cosmetics were purchased from online and offline stores in Busan. This study developed a simultaneous method for the analysis of phthalates by GC-FID. The results showed that among the 65 cosmetics, DBP, DEHP, and DEP were detected at 20.0%, 7.7%, 1.5%, respectively. The amounts of DBP and DEHP detected in 18 samples were less than 100 µg/g, which satisfies the Regulations of Cosmetic Safety Standards in Korea. In order to detect phthalates in cosmetic containers, a dissolution test was conducted by extracting solutions, such as water, n-heptane, 20% ethanol, 50% ethanol and 4% acetic acid, which were prepared with different levels of pH, alcohol content, and fat content following the Korea Standards and Specifications for Utensils, Containers, and Packaging. The results showed that DMP, DBP, DEHA, BBP, DEHP, and DNOP were not detected, DEP was detected in plastics such as PE, PP, and others, when a 50% alcohol solvent was used. Phthalates may not be detected in cosmetic containers if they are not packaged with the above 20% alcohol constituent. We also analyzed the concentration of heavy metals, such as Pb, Cd, and Hg, by using ICP-OES and a mercury analyzer. The ranges of concentration were ND~2.71 µg/g for Pb, ND~0.31 µg/g for Cd, and ND~0.01 µg/g for Hg, which are below the regulated level.

Key words: cosmetics, phthalate, heavy metal, endocrine disruptors, GC-FID

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)51-309-2815 Fax : +82-(0)51-309-2819

E-mail : hskoo@korea.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.

1. 서 론

내분비계 장애물질로 알려진 프탈레이트는 플라스틱에 유연성을 증가시키기 위해 사용되는 유기화합물의 한 종류이며, 현재 약 30 여종이 사용되고 있으며, 열전도율이 높아 쉽게 녹아나오며 기화성이 높아서 환경 속에 쉽게 방출된다.^{1,2} 폴리머 산업에서 가소제, 용제 및 색소와 향료의 안전화제로 공업적으로 널리 사용되고 있다. 화장품, 약품, 페인트, 접착제 및 PVC 플라스틱으로 만든 의료장비 등 사용 범위가 광범위하다.³ 그러나 프탈레이트는 환경과 먹이연쇄에서 호르몬으로 작용할 수 있고 인체의 자연적인 내분비 반응을 자극하여 호르몬의 정상 작용을 방해하여 신체의 가장 기본적인 생리 조절 작용에 영향을 준다. 그래서 프탈레이트는 발암유발, 기형유발, 돌연변이유발 등을 일으키는 내분비계 장애물질로 사람에게 미치는 영향에 대해 우려가 큰 물질이다. 내분비계 장애물질은 당대 뿐만 아니라 다음세대까지 악영향을 줄 가능성이 있다는 것 때문에 프탈레이트류 등의 내분비계 장애물질에 대한 안전성 논란은 아직도 전 세계적으로 계속되고 있다.^{3,4} 화장품은 남녀노소 불문하고 미용에 대한 관심이 고조되고 있어 그 수요가 나날이 증가하고 있는 실정이며 실제로 많은 사람들에게 매일 사용되는 생활필수품이 되었지만, 간간히 언론보도를 통해 화장품에 내분비계 장애물질인 프탈레이트, 중금속 등이 함유되었다는 소식은 모든 시민들의 불안요소가 되었다. 과거에 프탈레이트는 화장품 제조 시 보조성분으로 첨가되어 희석제, 연화제 및 피부 침투 강화제로 사용되었다.^{3,5} 특히, 일부 향수제품, 네일제품, 헤어스프레이제품에서 프탈레이트 검출 사례가 있었다.⁶ 지금은 사용할 수 없는 원료로 지정되어 있지만, 화장품의 용기나 부자재에서 용출될 경우가 있고, 제조 공정상에 오염가능성도 있기 때문에 식품의약품안전처는 기존 2009년의 고시를 폐지하고 전면 개정하여 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 프탈레이트 3종(Benzyl butyl phthalate, Dibutyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) phthalate)을 추가하고 그 잔류기준을 총 합으로서 100 µg/g 이하로 설정하였다.⁷ 또한 일본 국립의약품식품위생연구소 분류에 따르면 내분비계 장애물질 140 여종 납, 카드뮴, 수은 3종 내분비계 장애유발물질인 중금속이다. 중금속에 적은 양이라도 노출되면 체내 흡수 시 각종 신경 독성 등을 유발한다는 것이 보고되었다.⁴ 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」의 중금속 허용기준은 납은 20 µg/g,

카드뮴 5 µg/g, 수은 1 µg/g로 설정되어 관리되고 있다. 이에 본 연구에서는 납, 카드뮴, 수은의 3종 중금속을 내분비계장애유발 중금속으로 선정하고, Dibutyl phthalate, Benzyl butyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) phthalate, Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) adipate, Di-n-octyl phthalate(이하 DBP, BBP, DEHP, DMP, DEP, DEHA, DNOP) 7종을 내분비계장애유발 프탈레이트로 선정하였다. 화장품 내 잔류량을 조사하기 위해 Gas Chromatography-Flame ionization detector (GC-FID) 및 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrophotometer (ICP-OES), Mercury analyzer 분석 장비를 사용하여 정성 정량 조건을 탐색하였다. 이를 토대로 부산시 관내에 유통되고 있는 화장품을 대상으로 내분비계 장애물질의 함유량을 모니터링함으로써, 유통 전후 화장품의 품질 관리에 활용하고, 관련 분야에 기초자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 연구재료

본 연구에 사용된 검체는 부산지역 제조화장품 및 인터넷 쇼핑몰에서 판매 중인 화장품 65 건을 조사대상으로 하였다. 화장품 유형별로는 방향용 제품(샤워코롱, 향수 등) 18 건, 두발용 제품(헤어스프레이, 헤어미스트 등) 12 건, 영유아용 제품 11 건, 네일 제품 10 건, 체취 방지용 제품(데오드란트) 8 건, 기초화장용 제품(스킨, 로션 등) 6 건이다.

2.2. 표준품 및 시약

프탈레이트 표준물질은 Dibutyl phthalate (Sigma, USA), Benzyl butyl phthalate (Fluka, Germany), Bis(2-ethylhexyl) phthalate (Fluka, Germany), Dimethyl phthalate (Fluka, Germany), Diethyl phthalate (Fluka, Germany), Di-n-octyl phthalate (Fluka, Germany), Bis(2-ethylhexyl) adipate (Fluka, Germany)을 사용하였고, 시료 준비 및 기기분석을 위하여 n-hexane (Merck, Germany, GC grade), Acetone (Merck, Germany, GC grade), Acetic acid (Merck, Germany), Ethanol (Merck, Germany), n-Heptane(Junsei, Japan)을 사용하였다. 중금속 표준품은 ICP-multi-element standard solution XVI (As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn 100 mg/L, Merck KGaA, Germany)을 사용하였고, Hg은 Mercury standard solution 1000

mg/L (Kanto Chemical, Japan)을 사용하였다. 중금속 전처리에는 질산, 염산(Matsunoen Chemicals LTD, Japan, 유해금속분석용), 황산(Merck, Germany)을 사용하였다. 시험에 사용한 증류수는 ELGA water purification system (ELGA, UK)을 통하여 제조하였다.

2.3. 기기 및 분석조건

프탈레이트 분석에 사용되는 모든 실험 기구는 유리로 된 제품을 사용하였고, 이를 미리 아세트, 헥산으로 세정하고 200 °C에서 수 시간 가열해 건조한 것을 사용하였다. 용출시험에 사용하는 유리기구는 미리 침출용액으로 n-헥탄으로 세정하거나 또는 180~200 °C에서 수 시간 가열한 것을 사용하였다.⁸ GC-FID 분석은 Agilent 7890A GC (Agilent, USA)를 사용하여 실험을 실시하였으며 ChemStation 소프트웨어를 사용하여 크로마토그램과 분석결과를 산출하였다(Table 1).

화장품의 프탈레이트 분석은 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 따라 수행하였고⁷ 화장품 용기별 프탈레이트 분석은 「식품용 기구 및 용기포장 공전」 중 IV. 기구 및 용기포장의 시험법의 ‘디부틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트, 디에틸헥실프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 및 디에틸헥실아디페이트 시험법’을 참조하여 시험용액을 제조하였다.⁸ 시료의 전처리에는 초음파세척기(Powersonic 420, 화신테크), 원심분리기(MF-80, 한일), pH 측정기(SevenCompact pH/Ion, Mettler-toledo AG, Switzerland)를 사용하였다.

중금속 분석에 사용된 기구들은 중금속 오염을 방지하기 위하여 세척 후 30% 질산에 6시간 담근 뒤 1차 및 3차 증류수로 세척 후 건조시켜 사용하였다. 중금속 분석을 위하여 시료는 Microwave 장치(CEM MARS 6, Agilent, USA)를 이용하여 시료 전처리하였고, ICP-OES (Optima 7000 DV, PerkinElmer, USA) 및 수은 자동분석기(MA-3000, Nippon Instrument Co.,

Table 1. The analytical conditions of GC-FID

Instrument	Agilent GC 7890
Column	DB-1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	N ₂ 1.0 mL/min
	H ₂ 35 mL/min
	Air 350 mL/min
Inlet temp.	250 °C
Oven temp.	120 °C (1 min) → 50 °C/min → 150 °C (2 min) → 10 °C/min → 260 °C (15 min)

Table 2. The analytical conditions of ICP-OES and Mercury analyzer

Instrument	Parameter	Operating conditions
ICP-OES	RF Power	1,400 watts
	Nebulizer flow	0.55 L/min
	Auxiliary flow	0.2 L/min
	Plasma flow	17.0 L/min
	Sample flow	1.5 L/min
	Plasma viewing	Axial
	Processing mode	Area
	Wavelength	Pb (220.353 nm), Cd (228.802 nm)
Mercury	Drying temp	150 °C
	Drying time	60 sec
	Decomposition temp	550 °C
	Decomposition time	120 sec
	Wavelength	253.7 nm
	Carrier gas	O ₂ gas, 0.2 L/min

Japan)를 사용하여 분석하였다(Table 2).

2.4. 검량선 작성

각각의 프탈레이트 표준물질을 헥산·아세트 혼합액(8:2)에 녹여 표준원액을 만든 후, 각각의 표준품을 혼합 희석하여 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0 μg/mL 범위의 혼합표준액을 제조하여 GC-FID로 분석하고, 검량선을 작성하였다. 분석기기의 데이터 분석 프로그램(ChemStation) 상에서 신호 대 잡음비(S/N, signal to noise)이 10이 되는 농도를 예상 정량 한계농도로 설정하였다. 이후 예상 정량 한계농도를 포함하여 그것의 10 배 농도 사이에서 3 개 농도의 혼합 표준용액을 제조하였고, 이를 분석하여 얻은 검량선의 기울기(S)와 예상정량한계농도를 7 회 연속 분석하여 얻은 피크면적의 표준편차(δ)로 하여 정량한계(LOQ, limit of quantification, $10\delta \times S^{-1}$)와 검출한계(LOD, limit of detection, $3.3\delta \times S^{-1}$)를 산출하였다. 중금속 분석을 위하여 Pb, Cd를 포함하는 ICP-multi-element standard solution XVI 100 mg/L (Merck KGaA, Germany)을 3% 질산으로 희석하여 25, 50, 100, 200, 500 μg/L로 각각 조제하여 검량선을 작성하였다. 작성된 검량선으로 부터 각 성분에 대하여 검출한계와 정량한계를 산출하였다. Hg는 Mercury standard solution 1000 mg/L (Kanto Chemical, Japan)을 0.01% L-cysteine용액으로 희석하여 0.01 mg/L 표준용액을 만들고 30 μL, 60 μL, 90 μL을 주입하여 3, 6, 9 ng 농도로 검량선을 작성하

였고 검출한계와 정량한계를 산출하였다.

2.5. 시료 전처리

식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 따라 화장품 약 1 g을 달아 헥산·아세톤 혼합액(8:2)을 넣어 정확히 10 mL로 하고 초음파로 충분히 분산시킨 다음 3,000 rpm으로 20 min 원심분리하였다. 그 상등액 5 mL를 취해 헥산·아세톤 혼합액(8:2)을 넣어 정확히 10 mL로 하여 시험액으로 하였다. 스프레이의 경우 분사제인 가스를 제거한 후 내용물만을 시험하였다.

화장품 용기별 시험은 침출용액을 지방 함유 화장품과 지방 함유 이외의 화장품으로 구분한 후 지방 함유 많은 화장품과 접촉하여 사용되는 용기에는 n-헵탄을 침출용액으로 하여 「식품용 기구 및 용기포장공진」 중 IV. 기구 및 용기·포장의 시험법의 2-6 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액을 시험용액으로 하였다. 또한 지방 함유하는 화장품 이외의 화장품과 접촉하여 사용하는 기구 및 용기·포장의 경우는 20% 에탄올, 50% 에탄올, 4% 초산, 물을 침출용액으로 사용하여 재질별 용출시험용액의 조제에 따라 조제한 액 25 mL를 분액여두에 옮겨 아세톤·헥산혼합액[1:1(v/v)] 50 mL를 가하여 5분간 격렬하게 진탕한 후 정치하여 아세톤·헥산층을 250 mL 플라스크에 옮기고 남은 여액에 아세톤·헥산혼합액 50 mL를 가하고 위와 동일하게 2 회 조작하여 아세톤·헥산층을 위의 플라스크에 합하여 감압농축한 후 잔류물을 아세톤에 녹여 25 mL로 한 액을 시험용액으로 하였다. 따로, 시료 대신 침출용액을 사용하여 동일하게 조작하여 얻은 액을 공시험 용액으로 하였다.

중금속 중 납은 시료 200 mg을 microwave 전용용기에 취하고 질산 7 mL, 염산 2 mL, 황산 1 mL를 첨가한 후 4 시간 이상 방치한 후, microwave 장비를 이용하여 최대파워 1,000 w, 최고온도 200 °C, 분해시간 35 min의 조건으로 분해하였다. 카드뮴은 시료 200 mg을 microwave 전용용기에 취하고 질산 7 mL, 불화수소산 2 mL를 첨가한 후, microwave 장비를 이용하여 최대파워 1,000 w, 최고온도 200 °C, 분해시간 20 min의 조건으로 분해하였다. 상온으로 식힌 다음 뚜껑을 열고 희석시킨 4% 붕산 20 mL를 넣고 뚜껑을 닫은 다음 용기를 microwave 장비에 장착하여 최대파워 1,000 w, 최고온도 180 °C, 분해시간 10 min의 조건으로 분해하여 불소를 불활성화시켰다. 증류수로 용기 및 뚜껑을 씻은 후 침전물이 있을 경우 여과하

고 전체량을 50 mL로 하여 시험용액으로 하였다. 중금속 중 수은은 시료 50 mg을 정밀히 달아 검액으로 하였다. 따로 시료 없이 검액과 동일하게 조작하여 공 시험액으로 하여 결과 보정에 사용하였다.

2.6. 회수율

프탈레이트 7 종 모두 검출되지 않은 검체 중 로션 타입 화장품 1 건과 스킨타입 화장품 1 건을 바탕 시료로 하여 바탕시료 100 mg에 표준용액 20 µg/mL 1 mL과 중금속 3 종이 모두검출되지 않은 로션타입 화장품 1 건과 스킨타입 화장품 1 건을 바탕 시료로 하여 중금속 혼합표준액 100 µg/mL 100 µL를 각각 첨가한 시험액과 바탕시료의 시험액에 대하여 확립된 전처리와 분석방법으로 동일하게 처리하여 프탈레이트와 중금속의 회수율을 구하였으며, 3 회 반복 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내분비계장애물질 프탈레이트 검출

3.1.1. 동시분석조건

본 연구에서는 「화장품 안전기준 등의 관한 규정」에 기준규격으로 설정된 프탈레이트류(Dibutyl phthalate, Benzyl butyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) phthalate)와 기준규격 미설정 프탈레이트류(Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, Di-n-octyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) adipate)의 7 종 프탈레이트를 동시 분리하기 위하여 GC-FID를 이용하여 검체 도입부, 컬럼 등의 적절한 온도 조건을 탐색하였다(Table 1). 기존 규정에 따른 분석조건은 150 °C에서 2 분 동안 유지한 다음 260 °C까지 매분 10 °C씩 상승시킨 다음 15 분 동안 이 온도를 유지한다는 조건이었다. 그러나 이는 초기 오븐온도가 150 °C로 시작되어 DBP보다 상대적으로 Retention Times (RT)이 빠른 DMP, DEP가 용매피크에 겹쳐 검출이 되지 않았다. 따라서 초기 오븐온도를 120 °C으로 1 min 유지 후 분당 50 °C로 150 °C까지 승온시킨 후 2 min 유지 후 분당 10 °C로 150 °C까지 승온시키는 조건으로 DMP, DEP를 분리할 수 있었다. 또한 초기 온도조건이 낮음으로 상대적으로 분석시간이 길어질 수 있는 부분을 적절한 승온 조건을 탐색함으로써 7 종 분리하는데 28 분의 상대적으로 짧은 분석시간에 분석할 수 있는 조건을 설계하였다.

3.1.2. 정량 및 검출한계, 회수율 측정

혼합표준액 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0 µg/mL

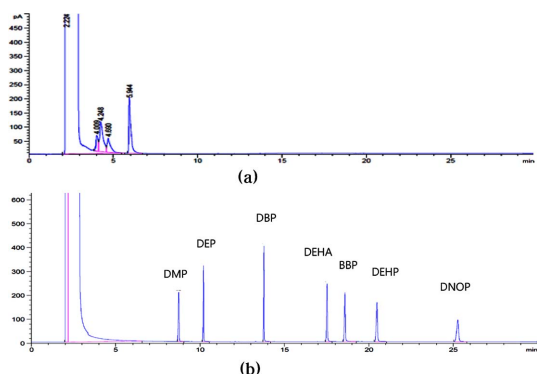


Fig. 1. The chromatogram of blank(a) and 25.0 ug/mL standards by GC-FID.

농도를 가지고 작성된 검량선의 직선상관계수(R^2)는 모두 0.999 이상이었다. 또한 각 프탈레이트의 LOD는 0.0013~0.0093 $\mu\text{g/mL}$, LOQ는 0.0048~0.0281 $\mu\text{g/mL}$ 로 나타났다(Table 3). 프탈레이트 7종 모두 미검출된 바탕시료(Fig. 1(a))에 프탈레이트 표준용액을 첨가하여 샘플과 동일한 전처리 조건으로 회수율을 확인한 결과 로션제형 화장품 82.3~91.6%, 스킨제형 화장품 86.1~94.8%로 확인되었다(Table 3). 확립된 분석조건으로 7종의 성분을 28 min 이내에 동시분석 할 수 있었다(Fig. 1(b)).

3.1.3. 화장품 중 프탈레이트의 확인

시중에서 유통되는 화장품 65 건 중 18개 제품

Table 3. The regression data of phthalates by GC-FID

Phthalates	$R^{2a)}$	LOD ^{b)} ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ^{c)} ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery rate ^{d)} (mean \pm RSD, %)	
				Lotion	Skin
Dimethyl phthalate	0.99979	0.0016	0.0048	88.6 \pm 0.4	93.2 \pm 0.4
Diethyl phthalate	0.99973	0.0080	0.0243	88.5 \pm 0.5	91.2 \pm 0.6
Dibutyl phthalate	0.99980	0.0013	0.0039	90.8 \pm 0.4	94.8 \pm 0.3
Bis(2-ethylhexyl)adipate	0.99980	0.0015	0.0046	91.6 \pm 0.5	94.3 \pm 0.4
Benzyl butyl phthalate	0.99957	0.0093	0.0281	91.1 \pm 0.6	92.8 \pm 0.7
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	0.99980	0.0029	0.0088	84.8 \pm 0.4	89.4 \pm 0.9
Di-n-octyl phthalate	0.99979	0.0033	0.0101	82.3 \pm 0.6	86.1 \pm 0.7

^{a)}Coefficient of correlation(R^2)

^{b)}Limit of Detection, LOD ($\text{LOD} = 3.3 \times \delta/S$)

^{c)}Limit of Quantification, LOQ ($\text{LOQ} = 10 \times \delta/S$)

δ : the standard deviation of the response

S : the slope of the calibration curve

^{d)}RSD : Relative Standard Deviation

Table 4. Detected phthalates according to 6 different types of cosmetics

Phthalates	Type						
	Total	Basic	Hair	Perfumes Colognes	Nail	Infant	Deodorant
No. of specimen	65	6	12	18	10	11	8
No. of detection (%)	18* (27.7%)	2 (33.3%)	3 (25.0%)	5 (27.8%)	6* (60.0%)	1 (9.1%)	1 (12.5%)
Dimethyl phthalate	0	0	0	0	0	0	0
Diethyl phthalate	5	1	3	0	0	1	0
Dibutyl phthalate	13	1	0	5	6	0	1
Bis(2-ethylhexyl)adipate	0	0	0	0	0	0	0
Benzyl butyl phthalate	0	0	0	0	0	0	0
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	1	0	0	0	1	0	0
Di-n-octyl phthalate	0	0	0	0	0	0	0

*SA1(Nail cosmetics) detected DBP & DEHP

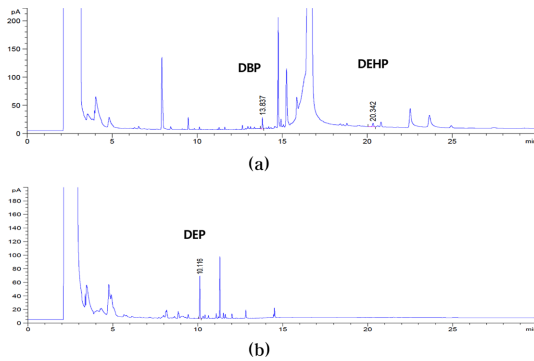


Fig. 2. The chromatogram of phthalates in nail cosmetics (a) and hair cosmetics (b) by GC-FID.

(27.7%)에서 DBP, DEP, DEHP 3 종의 프탈레이트가 검출되었으나 그 외 DMP, BBP, DEHA, DNOP는 모든 시료에서 불검출로 나타나 오염이 없는 것으로 나타났다(Table 4). 프탈레이트가 검출된 시료의 프탈레이트 농도는 식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등의 관한 규정」에 규정된 DBP, BBP, DEHP의 합으로써 100 µg/g 이하인 기준에 모두 기준이하로 검출되었다.

화장품 유형별로 볼 때 네일 제품의 경우 전체 10건 중 6건(60.0%)에서 DBP 검출 및 1건에서 DEHP 검출(Fig. 2(a)), 기초화장품의 경우 전체 6건 중 2건(33.3%)에서 DEP 및 DBP가 각각 검출, 방향용 제품의 경우 전체 18건 중 5건(27.8%)에서 DBP가 검출, 두발용 화장품의 경우 전체 12건 중 3건(25.0%)에서 DEP가 검출(Fig. 2(b)), 체취방지용화장품의 경우 전체 8건 중 1건(12.5%)에서 DBP검출, 영유아용 화장품의 경우 전체 11건 중 1건(9.1%)에서 DEP가 검출되었다. 조사대상 프탈레이트류 중 DBP가 전체 화장품 중에서 가장 많이 검출되었으며, DEP는 헤어 제품(헤어스프레이)에서 가장 높은 농도로 검출되었다.

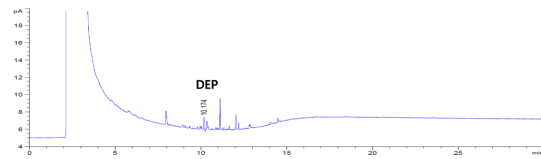


Fig. 3. The chromatogram of phthalates in cosmetics container by GC-FID.

따라서 DBP, DEP가 화장품으로 인한 피부접촉을 통해 인체 노출 가능성이 가장 큰 물질인 것으로 판단되었다(Table 5).

3.1.4. 화장품 용기 중 프탈레이트의 확인

화장품의 용기에서 용출된 프탈레이트류의 함유 가능성을 알아보기 위해, 화장품 용기 재질별, 화장품의 지방 함유, 알코올 함량, pH에 따른 침출용액별 프탈레이트 분석을 하였다.

화장품 용기에서 용출된 시험용액으로 7종의 프탈레이트 분석결과 DMP, DBP, DEHA, BBP, DEHP, DNOP의 6종은 불검출이었으며, DEP 1종만 검출되었다(Fig. 3).

검출된 화장품 용기는 플라스틱 중 PE, PP, OTHER로 표기된 용기이었으며, 이때의 용출시험액은 50% 알코올 용매로 용출시험한 액에서 검출되었고, 그 농도는 0.3~0.6 µg/g이었다. 본 연구대상 검체 중 알코올 함유 20% 이상인 제품은 대부분 유리용기를 사용하였고 그 외 몇 건은 알루미늄용기, PET용기를 사용하였다. 따라서 알코올 함유 20% 이상 제품은 플라스틱 용기에 포장되지 않는다면, 화장품 용기로부터의 화장품 내용물로의 오염은 거의 없다고 볼 수 있었다(Table 6).

3.2. 내분비장애유발물질 중금속 검출

3.2.1. 분석법의 정량 및 검출한계, 회수율 측정

Pb, Cd은 중금속 혼합표준액 25, 50, 100, 200, 500

Table 5. The amount of phthalates detected in cosmetics by GC-FID (unit : µg/g)

Phthalates	Basic	Hair	Perfumes Colognes	Nail	Infant	Deodorant
Diethyl phthalate	96.3 ^{a)}	228.0 (209.1~255.1) ^{b)}	ND ^{c)}	ND	70.2	ND
Dibutyl phthalate	9.1	ND	24.2 (11.5~36.9)	31.7 (10.3~68.0)	ND	7.4
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	ND	ND	-	39.2	ND	-

^{a)}Data were expressed as mean

^{b)}Data were expressed as (minimum-maximum)

^{c)}ND : Not detected

Table 6. Detected phthalates according to extraction solution and types of cosmetics container by GC-FID

Extraction solution	Type of cosmetics container					
	OTHER	PET	PE	PP	Glass	Aluminum
Water	N.D ^{a)}	N.D	N.D	-	-	N.D
4% Acetic acid	N.D	N.D	N.D	-	-	-
20% EtOH	N.D	N.D	-	N.D	N.D	-
50% EtOH	DEP	N.D	DEP	DEP	N.D	-
n-Hetane	N.D	N.D	-	-	-	N.D

^{a)}ND : Not detected

Table 7. Regression data of heavy metals by ICP-OES and Mercury Analyzer

Heavy metals	R ^{2a)}	LOD ^{b)} (µg/L)	LOQ ^{c)} (µg/L)	Average recovery rate (% , n=3)	
				Lotion	Skin
Pb	0.99994	0.0089	0.0269	94.5	99.1
Cd	0.99993	0.0019	0.0057	98.9	100.8
Hg	0.99990	0.0009	0.0026	99.3	100.6

^{a)}Coefficient of correlation (R²)

^{b)}Limit of Detection, LOD (LOD = 3.3 × δ/S)

^{c)}Limit of Quantification, LOQ (LOQ = 10 × δ/S)

δ: the standard deviation of the response

S : the slope of the calibration curve

µg/L의 농도로 조제 후 ICP-OES기기로 분석하여 작성된 검량선은 모두 0.9999 이상의 직선상관계수(R²)를 보였다. 각각의 검출한계(LOD)는 Pb 0.0089 µg/L, Cd 0.0019 µg/L이었고, 정량한계(LOQ)는 Pb 0.0269 µg/L, Cd 0.0057 µg/L이었다. Hg은 휘발성을 갖는 금속으로¹¹ 산으로 전처리 없이 자동 시료주입기가 부착된 Mercury analyzer를 사용하였다. 0.01 mg/L 수은 표준용액을 만들어 30 µL, 60 µL, 90 µL을 주입하여 검량선을 작성하였고 0.9999의 직선상관계수(R²)를 나타냈다. 회수율은 중금속이 검출되지 않은 바탕시료에 중금속 혼합 표준용액을 첨가하고 시료와 동일한 조건으로 시험하여 측정하였다. 로션제형과 스킨제형을 바탕시료로 하여 분석한 Pb의 회수율은 94.5~99.1%, Cd의 회수율은 98.9~100.8%, Hg의 회수율은 99.3~100.6%로 확인되었다(Table 7).

3.2.2. 시료에서의 Pb, Cd, Hg의 검출

Pb는 포장지, 화장품, 학용품 등 산업계에서 다양하게 이용되며, 물, 식품, 대기 등의 다양한 경로를 통해 노출된다.⁴ 납은 특히 신장과 면역체계에 손상을 가져다주며 신경조직에 가장 심각한 손상을 일으킨다. 인체의 축적 독성이 강하고, 헤모글로빈 결핍으로 인한 빈혈, 신경장애 등을 일으키며 일본 국립의약품식

품위생연구소에서 내분비계장애 추정물질로, 국립암연구기관(IARC)에서는 Group 2B(사람에 대해 발암성이 의심됨)으로 분류되었다.⁹⁻¹¹ 이번 조사한 화장품 중의 납 함량은 식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 규격 설정된 기준(20 µg/g)에 낮은 수준으로 나타났다. 조사된 화장품의 납에 대한 분석결과는 평균값 0.061 µg/g이며 최대값 2.7 µg/g으로 기준의 7 배 이하로 안전한 수준이었다(Table 8).

Cd은 인체에 급성 또는 만성질환을 일으키는 중금속으로써 적은 양으로도 신장독성을 일으키며, 초기증상은 단백뇨를 일으키며 장기간 노출시 골조직에서 칼슘과 인 대사 불균형을 초래하며 골다공증, 비장의 기능장애, 기형발생 등을 일으키는 것으로 알려져 있다. 특히, 카드뮴은 반감기가 대단히 길기 때문에 체내에 들어오면 배출되지 않고 몸속에 남아있게 되므로 비록 적은 양이라도 장기간 지속적으로 노출될 경우 건강상 위해를 일으킬 수 있다.¹¹ 또한 일본 국립의약품식품위생연구소에서 내분비계장애 추정물질로, 국립암연구기관(IARC)에서는 Group 1(사람에 대해 발암성 있음)으로 분류되었다.⁹⁻¹¹ 본 연구결과, 화장품 중의 카드뮴 함량은 식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 규격 설정된 기준(5 µg/g)에 낮은 수준으로 나타났다. 조사된 화장

Table 8. Heavy metal concentrations by 6 cosmetics types (unit : $\mu\text{g/g}$)

No. of sample	Basic 6	Hair 12	Perfumes	Nail 10	Infant 11	Deodorant 8
			Colognes 18			
Pb	0.220±0.129 ^{a)} (0.027~0.429)	0.212±0.103 (0.034~0.352)	0.237±0.104 (0.084~0.463)	0.342±0.168 (0.077~0.573)	0.441±0.759 (0.074~2.710)	0.171±0.145 (ND~0.335)
Cd	0.036±0.042 (ND ^{b)} ~0.092)	0.056±0.034 (ND~0.126)	0.067±0.049 (ND~0.156)	0.002±0.006 (ND~0.020)	0.079±0.078 (0.027~0.310)	0.032±0.037 (ND~0.098)
Hg	0.006±0.004 (ND~0.011)	0.002±0.002 (ND~0.008)	0.002±0.003 (ND~0.0011)	0.003±0.003 (ND~0.010)	0.005±0.005 (ND~0.014)	0.001±0.001 (ND~0.003)

^{a)}Data were expressed as mean ± Standard deviation (minimum~maximum)

^{b)}ND : Not detected

폼의 카드뮴에 대한 분석결과는 평균값 0.011 $\mu\text{g/g}$, 최대값 0.31 $\mu\text{g/g}$ 로 기준 이하 수준 이었다(Table 8).

Hg에 의한 급성독성은 설사, 신장 기능장애 등이 올 수 있으며, 만성중독시 과민증상, 손 떨림 등의 증상이 보고된 바 있다.¹¹ 수은의 섭취는 중추신경계 이상을 초래하여 보행 장애, 수족마비, 중추신경계 이상 등을 초래한다. 일본 국립의약품식품위생연구소에서 내분비계장애 추정물질로, 국립암연구기관(IARC)에서는 Group 3(사람에 대한 발암성 여부에 대해 분류할 수 없음)으로 분류되었다.^{9,11} 본 연구결과 수은 함량은 식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 규격 설정된 기준(1 $\mu\text{g/g}$)에 낮은 수준으로 나타났다. 조사된 화장품의 수은에 대한 분석결과는 평균값 0.003 $\mu\text{g/g}$, 최대값 0.014 $\mu\text{g/g}$ 로 기준 이하로 안전한 수준 이었다(Table 8).

4. 결 론

유통 화장품 중 내분비계 장애물질의 탐색 및 검출 실태를 확인하여 화장품 관련분야에 기초자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다. 내분비계 장애물질의 수많은 종류 중에 프탈레이트류 7종과 중금속 3종을 선정하여 분석하였으며, 프탈레이트 7종의 경우는 신속한 동시 분석방법을 확립하였다. 연구대상 화장품 65건의 중금속 결과는 납의 경우 ND~2.71 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴의 경우 ND~0.31 $\mu\text{g/g}$, 수은의 경우 ND~0.01 $\mu\text{g/g}$ 에서 모두 기준값 이하로 나타나 중금속 오염에 대해서는 안전한 수준임을 확인하였다. 프탈레이트 분석은 식품의약품안전처 고시 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 기준규격 설정된 3종 외에 4종을 추가하여 7종 프탈레이트에 대한 동시분석 가능한

기기 조건의 정량법을 확립하였다. 기존 방법의 분석 조건은 초기 오븐온도가 150 °C로 시작되어 DMP, DEP가 용매피크에 겹쳐 분석이 되지 않았으나, 오븐 초기 온도를 낮추고 적절한 승온 조건을 탐색함으로써 7종을 동시분석할 수 있는 조건을 설계하였다. 이 조건으로 분석결과 DBP는 전체 화장품에서 13건으로 가장 많이 검출되었으며, DEP는 헤어스프레이 제품에서 가장 높은 농도로 검출되었다. 기존 연구 중 국내 유통화장품 중에 함유된 프탈레이트 조사에 의하면 퍼퓸에서 DEP가 3,044 $\mu\text{g/g}$, DBP가 445 $\mu\text{g/g}$, BBP가 2 $\mu\text{g/g}$ 로 검출된 보고가 있다.¹² 또한 미국 사례의 경우, 화장품에 함유된 프탈레이트 검출량 보고에 따르면 헤어스프레이, 헤어무스 등의 헤어제품과 향수, 네일제품에서 주로 프탈레이트가 검출되었다. 그 중 프탈레이트 검출량이 가장 높은 제품은 향수에서 DEP 함유량이 38,663 $\mu\text{g/g}$, 네일제품에서 59,815 $\mu\text{g/g}$ 이었다.¹³ 본 연구의 프탈레이트 검출 평균농도는 DEP가 170.1 $\mu\text{g/g}$, DBP가 25.2 $\mu\text{g/g}$, DEHP가 39.2 $\mu\text{g/g}$ 로 Koo 등¹²와 Hubinger등¹³의 연구보다 훨씬 낮은 농도로 검출 되었으나 검출된 화장품 유형이 주로 헤어제품과 네일제품에서 검출되는 점은 유사하였다. 현재, DEP는 기준규격 설정되어 관리되는 항목이 아니지만 관련 제조업체에서는 DEP의 오염원을 추적 관리할 필요가 있으며, 앞으로 추가적인 DEP에 대한 지속적인 모니터링 연구를 진행함으로써 위해성 평가 및 관리를 위한 노출 수준을 설정하고 그 결과에 따라 추가기준 규격 설정이 필요한 것으로 판단된다. 화장품 용기별 용출시험액에 대한 7종의 프탈레이트 분석 결과, 6종 프탈레이트는 불검출이었으며 DEP 1종만이 검출되었으나 그 검출수준은 아주 낮은 수준이었다. 향후 화장품 용기에 대한 연구가 더 필요하겠

으나, 본 연구의 결과로 볼 때 화장품의 원료배합 비율에서 알코올이 20% 이상일 때, 플라스틱보다 유리나 알루미늄 용기를 사용한다면 용기로 부터의 프탈레이트 오염은 거의 없을 것으로 사료되어진다.

References

1. K. K. Kim, Contents character of phthalates in school supplies, *Analytical Science & Technology*, **25**(1), 69-75 (2012).
2. K. Becker, M. Seiwert, J. Anerer, W. Heger, H. M. Koch, R. Nagorka, E. Rokamp, C. Schluter, B. Seifert and D. Ullrich, *International J. of Hygiene and Environ. Health*, **207**(5), 409-417 (2004).
3. W. H. Park, Y. K. Kim, H. J. Jeong, B. C. Choe, K. A. Park, J. K. Lee, I. S. Yu and N. J. Chough, *Seoul Institute of Health and Environment*, **43**, 174-182 (2007).
4. S. R. Choi, Endocrine disruptors of heavy metals and Food, *Bulletin of Food Technology*, **20**(4), 3-10 (2007).
5. F. Mendes and J. Amaral, The endocrine disruptors: a major medical challenge. *Food Chem Toxicol*, **40**(6), 781-788 (2002).
6. M. K. Kim, H. J. Jung and I. S. Chang, Simple Method in Trace Analysis of Phthalates in Cosmetics : Analytical Conditions and Skills for Better Results, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **34**(1), 51-55 (2008).
7. Ministry of Food and Drug Safety No. 2014-199 (2014. 12. 23.), Republic of Korea.
8. Ministry of Food and Drug Safety No. 2014-27 (2014. 2. 13.), Republic of Korea.
9. H. A. Cha, S. H. Kang, S. B. Choe, H. K. Kim and S. T. Kang, Hazardous Heavy Metal Contents of Mushrooms from Retail Markets in Seoul, *Korean J Food Sci Technol*, **46**(3), 283-287 (2014).
10. J. S. Kim, S. W. Hwang, J. M. Kim and J. Y. Ma, Monitoring Research for Heavy Metals as Endocrine Disruptors in Herbal Medicines and Ssangwha-Tang, *Korean Journal of Oriental Medicine*, **6**(1), 117-122 (2000).
11. Y. S. Kim, H. J. Jeong, I. S. Chang, Heavy Metals and Cosmetics, *J. Soc. Cosmet Scientists Korea*, **28**(1), 15-30 (2002).
12. H. J. Koo and B. M. Lee, Estimated exposue to phthalates in cosmetics and risk assessment, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **67**, 1901-1014 (2004).
13. J. C. Hubinger and D. C. Havery, Analysis of consumer cosmetic products for phthalate esters, *Journal of Cosmetic Science*, **57**(2), 127-137 (2006).