

네일에나멜 및 입술용 화장품 중 GC/MSD에 의한 프탈레이트 조사

화장품연구팀

이정숙 · 박애숙 · 김수언 · 박영혜 · 김진경 · 조한빈 · 오영희 · 정 권

Contents of Phthalates in Nail Enamel and Lip Cosmetic Products by GC/MSD

Cosmetics Research Team

**Jeong-sook Lee, Ae-suk Park, Su-un Kim, Young-hye Park,
Jin-kyoung Kim, Han-bin Jo, Young-hee Oh and Kweon Jung**

Abstract

Phthalates are multifunctional chemicals that are used in a various of consumer products including cosmetics and personal care products. This study aims to determine phthalate levels in nail enamel and lip cosmetic products. Overall eighty-one products, including 45 nail enamels and 36 lip cosmetic products, were collected from retail stores in Seoul in year 2017. The samples were extracted with using a hexane:acetone mixture(8:2), depending on the types of the products, followed by gas chromatography-mass spectrometer detector(GC-MSD) analysis. Seven phthalates(butyl benzyl phthalate (BBP), dibutyl phthalate(DBP), diethylhexyl phthalate(DEHP), diisopentylphthalate(DIPP), bis(2-methoxyethyl) phthalate(DMEP), n-pentyl-isopentylphthalate(DnIPP), di-n-pentyl phthalate(DnPP) were selected for analysis because they have been frequently used in cosmetics and have been reported as endocrine disruptors in humans and animals.

The recovery ranges were between 87.02% and 127.39%, and the relative standards deviations(RSD) were less than 9.0% in fortified nail lacquer and lip cosmetic products. The detection frequencies were in the following order: DBP(10 out of 81 products)> DEHP(9/81) > DnIPP(3/81) > BBP(2/81) > DMEP(1/81) > DIPP(1/81) >. The detected levels of phthalates were generally low in the products except in one nail enamel sample.

Key words : phthalates, nail enamel, lip cosmetics, GC/MSD

서 론

프탈레이트는 고무 또는 플라스틱의 가공성을 개선하는 동시에 유연성을 더하기 위해 비닐 플라스틱과 함께 사용되는 화학성분으로, 장난감과 유아용 제품 뿐만 아니라 일상 소비재(향수, 매니큐어, 샴푸, 페인트, 비닐봉투, 식품포장재)에 널리 사용되고 있다(1~3). 주로 사용되는 프탈레이트는 Diethylhexyl phthalate(DEHP), Dibutyl phthalate(DBP) 등이 있으며, 이중 DEHP는 구입비용이 저렴하여 플라스틱 가소제로 가장 흔히 쓰이는 성분이다. 화장품에서 프탈레이트는 특정 부위에 화장품이 흡착하기 쉽도록 하기 위해서 사용되어 지며, 특히 네일에나멜에서는 손톱에 광택이 나도록하며 갈라짐을 방지하는 목적으로 사용한다(4~7). 프탈레이트는 유사호르몬으로 작용하여 내분비계를 교란시키고, 에스트로젠 유사물질로 작용한다(8). 또한 프탈레이트에 노출되었을 때 male reproductive system의 교란, 프탈레이트 중 DnBP, DEHP와 BBP는 생식세포성장 및 정

자의 농도를 저해하는 것으로 알려져 있다(9~10). 또한 생활 환경속에서 프탈레이트에 노출시 인체의 면역체계에 부정적인 영향을 준다고 한다(11).

여러 연구들에서 프탈레이트는 화장품등 여러 가지 생활용품에서 인체로 이행되어 뇨, 혈액, 모유 등에 광범위하게 나타난다(12~14).

Diethyl phthalate(DEP), Di-n-butyl phthalate(DBP), Dimethyl phthalate(DMP) 등은 저분자 프탈레이트로 의약품, 화장품 등에 많이 사용되어진다(15).

세계 각국은 프탈레이트의 사용에 대하여 엄격한 정책과 규제를 하고 있다. 유럽연합, 미국, 캐나다는 DEHP와 DnBP을 포함한 여러 종류의 프탈레이트를 어린이용 제품 및 화장품에서 사용하는 것을 제한하고 있다(16, 17).

아시아와 유럽 등의 화장품에서의 프탈레이트에 대한 규제는 표와 같다(표 1).

우리나라는 화장품에서 프탈레이트 3종(DBP, BBP, DEHP)의 합을 100 ug/g 이하로 규제하고 있어(18), 그 외 저분자인 프탈레이트 4종의 분석

Table 1. Phthalates restriction in cosmetics

Chemicals	CAS No.	EU, ASEAN & China ¹⁾	Taiwan ²⁾	US ³⁾
BenzylButyl Phthalate	85-68-7	Prohibited ⁴⁾	Prohibited	<0.1%
Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate	117-81-7	Prohibited ⁴⁾	Prohibited	<0.1%
Dibuty Phthalate	84-74-2	Prohibited ⁴⁾	Prohibited	<0.1%
Di-n-Octyl Phthalate	117-84-0	-	Prohibited (as of 1 May 2009)	<0.1%
Diisononyl Phthalate	28553-12-0	-	-	<0.1%
Diisodecyl Phthalate	26761-40-0	-	-	<0.1%
Bis(2-Methoxyethyl) Phthalate	117-82-8	Prohibited	Prohibited	-
Di-n-Pentyl Phthalate	131-18-0	Prohibited	Prohibited	-
Diisopentyl Phthalate	605-50-5	Prohibited	Prohibited	-

1) 76/768/EEC for EU; ASEAN Cosmetics Directive(ACD); Hygienic Standard of Cosmetics for China;

2) The Department of Health, Taiwan;

3) US Consumer Product Safety Improvement Act(CPSIA)

4) Banned under the EU cosmetic Directive as CMR-substance.

조건을 확립하고 그 함유량을 조사하였다.

한국 여성들은 한 달 평균 27개의 화장품을 사용하며, 그 중 사용빈도가 높은 사용 5개 품목 중 립글로스나 립밤이며, 립스틱의 한국여성 일일 평균사용량은 13.7 mg이었다(19). 입술에 사용하는 제품은 직접 흡수되기 쉬우며, 초등학생 등 성장기의 청소년까지도 많이 사용하고 있다. 또한 외모에 대한 관심의 증가로 최근 몇 년 동안 네일샵은 꾸준히 증가 추세에 있으며, 손발톱에 사용하는 화장품도 많이 사용하고 있으며, 가격이 저렴한 제품도 많아 어른들은 물론 청소년, 어린이까지 소비층도 넓어지고 있다. 매니큐어 같은 손발톱용 화장품은 사람의 몸에 직접 바르고, 그 기간도 길게는 일주일 이상 지속적으로 사용하기 때문에 안전성 확보가 매우 중요하다.

본 연구에서는 유통 중인 손톱과 입술에 사용하는 화장품 중 프탈레이트류 함유량과 그 사용실태를 조사함으로써 손톱과 입술에 사용하는 화장품의 안전한 사용을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시험재료

2017년 6월부터 10월까지 서울 시내에서 유통 중인 손발톱용 화장품 네일에나멜 45건, 입술용 화장품 36건을 구입하여 시료로 하였다.

2. 시약 및 장비

프탈레이트 분석을 위한 표준품으로 Butylbenzyl phthalate(BBP) (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany), Dibutyl phthalate(DBP) (Sigma-Aldrich, USA), Diethyl hexyl phthalate(DEHP) (Sigma-Aldrich, USA), Diisopentyl phthalate (DIPP) (Toronto research chemicals, Canada) bis(2-Methoxyethyl) phthalate(DMEP) (Sigma-Aldrich, USA), n-Pentyl-isopentyl phthalate (DnIPP) (Toronto research chemicals, Canada), di-n-Pentyl phthalate(DnPP) (SUPELCO, USA)을 사용하였고, 내부표준물질은 Fluoranthene-d10(SUPELCO, USA)을 사용하였다.

시료추출 및 분석용매로 HPLC등급의 hexane 300, acetone 300(Kanto chemical, Japan)을 사용하였다. 초음파 진탕기(8510E-DTH, Branson, USA)를 사용하여 추출하고 GC-MSD(Agilent Technologies 7890A/5975C TAD, USA)을 이용하여 분석하였다.

3. 시험방법

유통화장품 안전관리 시험방법 9. 프탈레이트류 중 시험법(식품의약품안전처, 2016)에 따라 실험하였다. 프탈레이트류 7종(Benzylbutyl phthalate, Dibutyl phthalate, Diethylhexyl phthalate, Diisopentyl phthalate, Bis(2-methoxyethyl) phthalate, n-Pentyl-isopentyl phthalate, di-n-Pentyl phthalate)의 표준액을 만드는 방법은 다음과 같다. 표준품 약 10 mg을 각각 정밀하게 달아 hexan : 아세톤 혼합액(8:2)를 넣어 100 mL로 하여 표준원액으로 하였다. 일정량을 취해 내부표준액 1.0 ml를 넣고 hexan : 아세톤 혼합액(8:2)을 넣어 10.0 mL로 하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 µg/mL로 한다.

내부표준액은 플루오란센-d10 약 10 mg을 달아 hexan : 아세톤 혼합액(8:2)을 넣어 100 ml로 하였다.

검액은 검체 약 1.0 g를 hexan : 아세톤 혼합액(8:2)를 넣어 10 ml로 하고 초음파 30분 후 원심 분리하여 상등액 5.0 ml에 내부표준액 1.0 ml를 넣고 hexan : 아세톤 혼합액(8:2)를 넣어 10.0 ml로 하였다. 따로 시료를 제외하고 검액과 동일하게 조작하여 공시험액으로 하였다. 7종의 표준액과 검액의 GC-MSD 분석조건은 표 2와 같다

4. 확인 및 정량

표준액, 검액, 공시험액을 질량분석기에 주입하여, 선택이온모드를 이용하여 정량하였다. 분석대상 프탈레이트의 정량이온과 확인이온은 표 2와 같다.

5. 직선성, 회수율

직선성을 확인하기 위해 프탈레이트류 7종의 표준액 농도는 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 µg/mL가 되도록 하였다. 프탈레이트류 7종이 검출되

Table 2. Operation Condition for Analysis of Phthalates

Inlet	Inlet 280°C, Splitless		
Column	DB-5MS, 0.25 mm × 30 m × 0.25 mm		
Flow	He, 1.0 mL/min, constant flow		
Oven	150°C, 0.5 min→10°C/min→220°C, 3 min→10°C/min→260°C, 2 min→20°C/min→300°C, 1min		
Injection volume	1 μL		
Detector	Interface Temp. : 280°C		
	MS source Temp. : 230°C		
	MSD Quadrupole Temp.: 150°C		
	Ionization mode : EI		
	Ionization voltage : 70 eV		
	Dwell time : 100ms		
	Internal standard method using SIM mode		
	Analyte	Quantitative ion(m/z)	Confirmative ion(m/z)
Quantification	Dibutyl phthalate(DBP)	149	205, 223
	Bis(2-methoxyethyl) phthalate(DMEP)	59	149, 104
	Diisopentyl phthalate(DIPP)	149	71, 237
	n-Pentyl-isopentyl phthalate(DnIPP)	149	71, 237
	di-n-Pentyl phthalate(DnPP)	149	219, 237
	Benzyl butyl phthalate(BBP)	149	91, 206
	Diethylhexyl phthalate(DEHP)	149,	167, 279

지 않은 시료를 동일한 방법으로 전처리하여 50 mL로 한 액의 최종농도가 0.5, 1, 2 μg/mL가 되게 하여 각 농도별 3회 반복하여 회수율과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 측정하였다.

6. 검출한계, 정량한계

검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 총 7종의 표준품을 0.1~4.0 μg/mL의 농도로 만들어 5회 반복 분석하여 평균값으로 검량선을 작성하고 반응의 표준편차(σ)와 검량선의 기울기(S)를 이용하여 구하였다.

$$LOD = 3.3 \times (\sigma/S)$$

$$LOQ = 10 \times (\sigma/S)$$

결과 및 고찰

1. 확인 및 정량

프탈레이트 7종의 확인을 위해 GC-MSD 크로마토그램과 각 물질의 mass spectrum을 비교하였다.

정량이온과 정성이온의 % abundances 비율을 표준액과 회수율 시험 검액 과의 정량이온과 정성이온의 비율을 통해 비교하여 프탈레이트 7종을 확인하고 정량하였다(표 3).

2. 직선성, 회수율, 검출한계, 정량한계

표준용액과 검액의 크로마토그램과 스펙트럼은 그림 1, 2와 같다. 7종 프탈레이트의 상관계수(r^2)는 표 4에서 보는 바와 같이 0.997 이상으로 높은

Table 3. % Abundances¹⁾ of Confirming Mass Relative to Quantitative Mass

	DBP		DMEP		DIPP		DnIPP		DnPP		BBP		DEHP								
	%Abundance		%Abundance		%Abundance		%Abundance		%Abundance		%Abundance		%Abundance								
	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z					
	205	223	149	104	149	59	71	237	149	71	237	149	219	237	149	91	206	149	167	279	149
STD solution 1	3.6	4.2	100	16.2	17.1	100	33.4	10.1	100	13.8	7.5	100	2.3	5.3	100	77.6	21.5	100	31.6	9.2	100
STD solution 2	3.6	4.2	100	16.8	17.3	100	34.4	10.2	100	14.1	7.5	100	2.3	5.4	100	77.4	21.6	100	30.9	9.3	100
STD solution 3	3.6	4.3	100	16.6	15.0	100	33.7	10.2	100	13.7	7.5	100	2.3	5.4	100	78.2	22.1	100	30.7	9.1	100
STD solution 4	3.6	4.2	100	16.7	17.7	100	34.7	10.3	100	14.2	7.6	100	2.3	5.4	100	77.3	21.5	100	31.7	8.5	100
STD solution 5	3.6	4.1	100	16.7	17.7	100	34.8	10.3	100	14.4	7.6	100	2.3	5.4	100	76.8	21.4	100	32.1	8.6	100
STD solution 6	3.6	4.2	100	16.7	17.7	100	34.7	10.2	100	14.3	7.6	100	2.3	5.4	100	76.9	21.2	100	32.5	8.1	100
Nail lacquer (Fortified)	3.6	4.1	100	16.6	17.4	100	34.8	10.5	100	14.8	7.4	100	2.5	5.3	100	77.6	21.3	100	30.0	8.7	100
Cosmetics in use Lip (Fortified)	3.6	4.2	100	16.6	17.0	100	34.9	10.5	100	14.9	7.4	100	2.4	5.4	100	77.3	21.1	100	30.1	8.8	100

1) [% Abundance of Confirming Mass/abundance of quantitative Mass] × 100

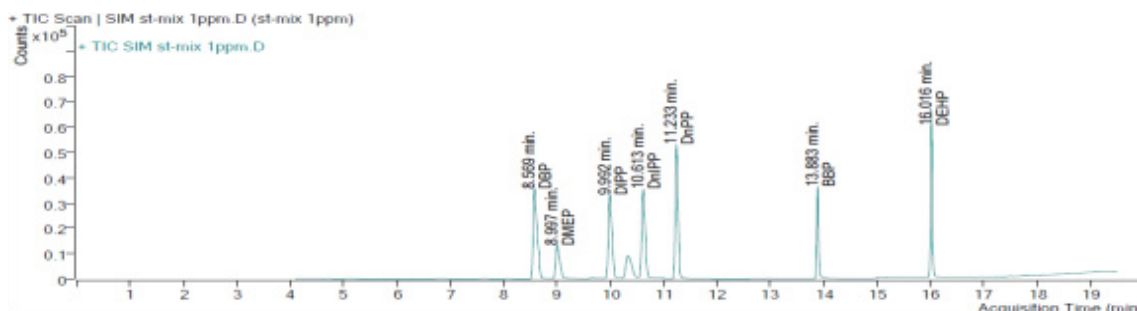


Fig. 1. Total ion chromatogram of 7 phthalates from standard solution.

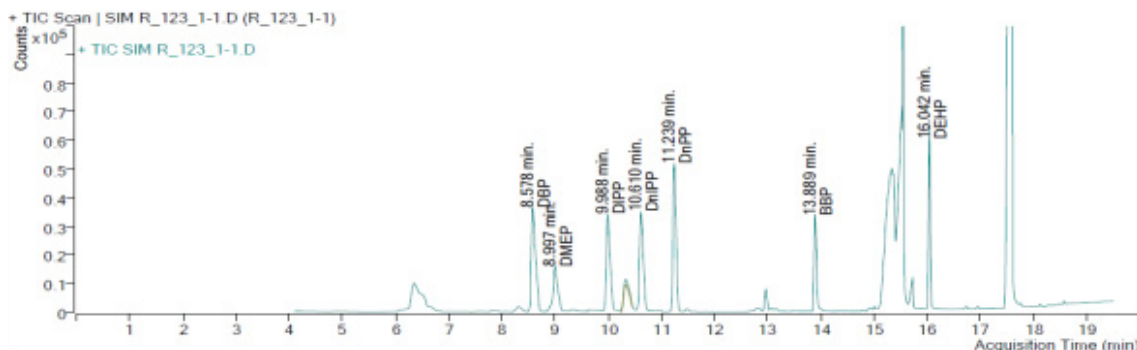


Fig. 2. Total ion chromatogram of 7 phthalates from fortified nail lacquer sample solution.

직선성을 보였고, 검출한계(LOD)는 0.034 $\mu\text{g/mL}$ ~0.391 $\mu\text{g/mL}$, 정량한계(LOQ)는 0.104 $\mu\text{g/mL}$ ~1.185 $\mu\text{g/mL}$ 이었다(표 4). 이는 김 등이 화장품 중에서 DBP의 LOD 0.06 $\mu\text{g/mL}$, LOQ 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 와 비슷하였다(20). 프탈레이트를 분석한 회수율은 평균 87.02~127.39%로 양호하였으며

분석오차는 9% 미만으로 확인되었다(표 5).

3. 화장품 중의 프탈레이트류 함량

네일에나멜 45건의 프탈레이트 분석 결과 표 6과 같이 검출은 DBP 7건 검출, DMEP 1건, DEHP 3건 검출에서 검출되었으며, 그 검출량은

Table 4. Parameters of Calibrations

Compound	Linearity(R^2)	LOD($\mu\text{g/mL}$)	LOQ($\mu\text{g/mL}$)
Dibutyl phthalate(DBP)	0.9994	0.063	0.192
Bis(2-methoxyethyl) phthalate(DMEP)	0.9978	0.391	1.185
Diisopentyl phthalate(DIPP)	0.9993	0.086	0.261
n-Pentyl-isopentyl phthalate(DnIPP)	0.9994	0.043	0.126
di-n-Pentyl phthalate(DnPP)	0.9966	0.099	0.301
Benzylbutyl phthalate(BBP)	0.9992	0.066	0.201
Diethylhexyl phthalate(DEHP)	0.9996	0.034	0.104

Table 5. Recovery(%) and RSD(%) of Fortified Sample(n=3)

Compound	Spiked level	Nail lacquer(Fortified)		Products in use lip(Fortified)	
		Recovery(%) ¹⁾	RSD(%) ¹⁾	Recovery(%)	RSD(%)
Dibutyl phthalate (DBP)	0.5	108.02	0.86	102.20	0.04
	1.0	102.29	3.90	103.36	0.29
	2.0	98.38	0.39	99.47	2.81
Bis(2-methoxyethyl) phthalate (DMEP)	0.5	116.47	2.88	110.00	2.27
	1.0	121.37	0.41	87.02	2.01
	2.0	105.97	0.32	102.92	1.85
Diisopentyl phthalate (DIPP)	0.5	91.51	0.38	113.80	5.74
	1.0	90.81	0.26	99.88	2.20
	2.0	84.49	0.16	98.72	2.84
n-Pentyl-isopentyl phthalate (DnIPP)	0.5	116.18	0.32	101.70	1.63
	1.0	113.41	0.33	105.03	0.64
	2.0	108.52	0.56	107.63	1.65
di-n-Pentyl phthalate (DnPP)	0.5	127.39	1.91	107.14	8.41
	1.0	120.13	0.65	102.34	1.62
	2.0	109.08	0.61	99.62	3.50
Benzylbutyl phthalate (BBP)	0.5	104.12	0.40	125.57	3.50
	1.0	104.79	1.97	106.37	0.46
	2.0	98.73	2.00	109.93	3.73
Diethylhexyl phthalate (DEHP)	0.5	109.12	1.04	122.63	2.51
	1.0	110.94	1.21	105.04	0.54
	2.0	104.99	1.43	97.87	0.47

1) average of n=3

Table 6. Phthalate concentrations($\mu\text{g/g}$) in cosmetics

Product Type(n)		DBP	DMEP	DIPP	DnIPP	DnPP	BBP	DEHP
Nail enamel(45)	Detection	7	1	0	0	0	0	3
	Range	0.47~0.73	1.92	ND	ND	ND	ND	34.67~445.42
Lip cosmetics(36)								
Lip stick(21)	Detection	1	0	1	3	0	2	2
	Range	5.55	ND	8.33	0.07~0.77	ND	0.18~0.34	0.46~0.91
Lip gloss(15)	Detection	2	0	0	1	0	0	4
	Range	0.20~0.33	ND	ND	0.14	ND	ND	0.20~1.53

n: the total number of samples.

DBP 0.43~0.73 $\mu\text{g/g}$, DMEP 1.92 $\mu\text{g/g}$, DEHP 34.67~445.42 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 네일에나멜 중 DEHP를 제외한 6종의 프탈레이트는 거의 검출되지 않았으며, DEHP의 경우 1건에서 우리나라 기준(DBP, BBP, DEHP의 총 합으로서 100 $\mu\text{g/g}$) (18)을 초과하였다.

입술용 화장품 중 립스틱 21건, 립글로스 15건 등 총 36건의 입술용화장품의 프탈레이트 분석 결과는 립스틱에서는 DBP 1건, DIPP 1건, DnIPP 3건, BBP 2건, DEHP 2건에서 검출되었으며, 립글로스는 DBP 2건, DEHP 4건에서 검출되었다(표 6). 립스틱의 검출량은 0.07~8.33 $\mu\text{g/g}$ 으로 미량 검출되었으며, 립글로스도 0.20~1.53 $\mu\text{g/g}$ 으로 미량 검출되었다. 화장품 중 프탈레이트 조사는 Diane Koniecki(20) 등이 2007년 캐나다에서 유통 중인 향수, 헤어스프레이 및 유아용 화장품 등에 대해서 프탈레이트 18종을 가스크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 분석하였다. 그 결과 Diethyl phthalate(DEP), di-n-butyl phthalate(DBP), diisobutyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) 순으로 검출률이 높았으며, DEP는 조사한 거의 모든 검체에서 검출되었으며 그 농도도 가장 높았다(2.6%). 이번 연구에서 네일에나멜 중 프탈레이트의 검출빈도는 DBP 9.8%, DEHP 6.2%이며, 이는 2007년 캐나다에서 연구한 DBP 15.0%, DEHP 10.0% 보다 낮은 빈도로 검출되었으며, 검출농도 또한 최고 DBP 0.73 $\mu\text{g/g}$, DEHP 445.42 $\mu\text{g/g}$ 로 캐나다 최고 DBP 24,304 $\mu\text{g/g}$ DEHP 1,045 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮게

검출되었다. 1998년 도입된 캐나다의 프탈레이트 규제 법안은 사용수치를 기업마다 자율적으로 결정하도록 했으나, 2017년 6월 Hazardous Products ACT 12를 통해 6종의 프탈레이트 화학성분(DEHP, DBP, BBP, DIDP, DINP, DNOP)을 모든 어린이 장난감과 관련제품에 1,000 mg/kg로 사용을 제한하였다. 우리나라의 경우 2010년 4월부터 화장품 중 프탈레이트의 안전 기준(식품의약품안전청 고시 제2010-24호)을 설정하여 프탈레이트의 사용을 제한하고 있으며, 우리나라에서 유통 중인 네일에나멜과 입술용 화장품에서는 네일에나멜 1건을 제외하고, 7종의 프탈레이트가 거의 검출되지 않았다.

결론

화장품 안전관리기준의 프탈레이트 3종(DBP, BBP, DEHP)과 저분자 프탈레이트 4종(DMEP, DIPP, DnIPP, DnPP)을 가스크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 분석방법을 수립하였다. 분석결과 7종의 상관계수는 0.997 이상으로 높은 직선성을 보였고, 회수율은 평균 87.02~127.39%, 분석오차는 9% 미만으로 확인되었다. 이 분석방법을 이용하여, 네일에나멜 45건, 입술용 화장품 36건의 프탈레이트 7종의 분석결과는 1건에서만 디에틸헥실프탈레이트가 기준에 초과되었으며, 나머지 80건의 프탈레이트 함량은 우리나라 기준에 적합하였다. 화장품 안전관리 기준의 프탈레이트

3종 이외의 4종의 프탈레이트 함량도 대부분 불검출 및 미량검출로 비의도적 유해물질인 프탈레이트로부터 안전한 것으로 사료된다. 대부분의 손발톱용 및 입술용 화장품은 비의도적으로 함유된 프탈레이트로부터 대부분 기준치 이내로 안전하나 일부제품에서 미량으로 검출되어 화장품 중 프탈레이트에 대한 관리 감독은 지속적으로 필요하다.

참고문헌

1. Ceresana. "Plasticizers - Study : Market, Analysis, Trends - Ceresana". ceresana.com.
2. Greenreport, 12:72~73, 2011.
3. Koch, HM and Calafat, AM : Human body burdens of chemicals used in plastic manufacture, hilos. Trans. R. Soc. B, 364:2063~2078, 2009.
4. DiGangi, J and Norin, H : Healthcare Without Harm, and in association with Women's Environmental Network and Swedish Society for Nature Conservation, Pretty Nasty-phthalates in European Cosmetics Products, 2002.
5. Duty, SM, Ackerman, RM, Calafat, AM and Hauser, R : Personal care product use predicts urinary concentrations of some phthalate monoesters, Environ. Health Perspect, 113:1530~1535, 2005.
6. Houlihan, J and Wiles, R : Beauty Secrets Does a Common Chemical in Nail Polish Pose Risks to Human Health?, Environmental Working Group, 2000.
7. Houlihan, J, Brody, C, Schwan, B and Not Too Pretty : Phthalates, Beauty Products and the FDA : Environmental Working Group, 2002.
8. Harris, CA, Henttu, P, Parker, MG and Sumpter, JP : The estrogenic activity of phthalate esters in vitro, Environ. Health Perspect, 105:802~811, 1997.
9. Foster, P : Distruption of reproductive development in male rat offspring following in utero exposure to phthalate esters, Int. J. Androl, 29:140~147, 2006.
10. Foster, RC and Cattley, E. Mylchreest : Effects of di-n-butyl phthalate(DBP) on male reproductive development in the rat implications for human risk assessment, Food Chem. Toxicol., 38:S97~S99, 2000.
11. Koralik, K, Naydenov, M, Larsson, CG and Bornehag, JS : The association between phthalates in dust and allergic diseases among Bulgarian children, Environ. Health Perspect, 116:98-103, 2008.
12. Koniecki, D, Wang, R, Moody, RP and Zhu, J : Phthalates in cosmetic and personal care products : concentrations and possible dermal exposure, Environ. Res, 111:329~336, 2011.
13. Huang, PC, Liao, KW, Chang, JW Chan, SH and Lee, CC : Characterization of phthalates exposure and risk for cosmetics and perfume sales clerks, Environmental pollution, ol, 233:577~587, 2018.
14. Schettler, T : Human exposure to phthalates via consumer products, Int. J. Androl, 29:134~139, 2006.