

# 화장품 팩제 중 유해중금속류 분석

독성약품팀

홍윤정 · 정애희 · 김동규 · 한상운

## The Analysis of Hazardous Heavy Metals in Cosmetic Packs

*Toxicopharmaceutical Team*

**Yun-jung Hong, Ae-hee Chung, Dong-gyu Kim, and Sang-woon Han**

### Abstract

This study was carried out to determine the hazardous heavy metals in cosmetics especially in masks. 40 kinds of imported products and 31 kinds of domestic products were analyzed.

The obtained results were as follows;

1. Pb and Cd were analysed by flame atomic absorption spectrophotometer and As was treated by vapor generation accessory. Hg was analysed by mercury analyser.
2. For heavy metals, samples were treated by wet digestion method and for Pb, MIBK extraction method was followed.
3. In case of imported products, the mean value of Pb was  $4.38 \pm 10.70$ , Cd was  $0.26 \pm 1.36$ , As was  $0.11 \pm 0.14$  ( $\pm$ STD, ppm), Hg was  $8.08 \pm 11.02$  ( $\pm$ STD, ppb), whereas domestic products showed Pb  $2.42 \pm 5.29$ , Cd  $0.11 \pm 0.12$ , As  $0.05 \pm 0.07$  ( $\pm$ STD, ppm), Hg  $3.70 \pm 5.62$  ( $\pm$ STD, ppb) respectively.
4. Compared with domestic and imported products, domestic packs showed low heavy metal concentration and small variation range than imported ones.

Key words : heavy metals, packs

### 서론

화장품은 과거 계절, 기후, 환경 등의 외적 요소에 의해 변화된 피부를 정상적 상태로 보호하는데

도움을 주는 보습, 보호가 주 기능이었으나<sup>1)</sup>, 최근 소비자의 다양한 욕구와 원료 및 관련제조 기술의 발달로 다양한 기능을 갖는 화장품의 생산·공급이 증대되고 있으며, 화장품의 유효성을 증가

시키기 위하여 여러 가지 물질들이 복합적으로 사용되고 있어, 이들 물질의 부작용으로 접촉성 자극을 야기하기도 한다<sup>2~3)</sup>. 화장품 부작용은 자체 성분이나, 화장품을 사용하는 개인의 체질, 사용중의 이차적 오염 또는 방부제, 안료 및 염료 속의 중금속 등이 자극성분으로 작용하여 일어난다<sup>4)</sup>. 또 이러한 중금속이 함유된 화장품을 장기간 사용할 시에는 인체에 심각한 장애를 초래하기도 한다. Pb의 경우 고농도에 장기간 노출되면 신장장애, 고혈압, 생식기 장애를 초래하고, Cd의 경우는 면역기능 저하로 인한 백혈구 기능 불능 및 그로 인한 세균·바이러스 감염의 원인이 된다고 한다<sup>5~6)</sup>.

최근 시중에 유통되는 석고팩 에서 일반화장품 기준치(20ppm)의 5배를 초과한 납이 검출되었으며, 기준치 이내이긴 하나 수은도 검출된 조사결과가 보도되었다<sup>7)</sup>. 또한 사해, 흑해 등에서 생산한 진흙(머드)팩에서도 화장품 기준치 이내이나 상당한 양의 유해중금속이 검출된 적이 있는 점으로 미루어, 팩 제품 중에 원료에서 유래하였거나 오염으로 인한 유해중금속이 상당량 함유되었을 것으로 추정된다.

현재의 화장품 시험기준에는 팩 제품에서의 중금속 항목이 규정되어 있지 않아 부정·불량 화장품의 유통으로 부작용을 일으킬 가능성이 높다. 따라서 유통중인 팩 제품의 유해중금속 농도를 조사하여 이러한 부작용을 사전에 방지하고자 하며, 최신의 분석기기를 활용하여 과학적이고 체계적인 조사·연구를 통하여 기준 설정의 자료로 활용하고자 한다. 또한 각 나라별로 원료에 대한 규제가 다르므로 국산 및 외산 화장품을 비교 조사하여 안전성 평가의 자료로 활용하고자 한다.

## 實驗材料 및 方法

### 1. 器機 및 試藥

#### 1) 器 機

Pb, Cd : Varian spectr AA-800

As : Varian spectr AA-800

(vapor generation accessory)

Hg : Nippon Instruments의 Mercury SP

### 2) 試 藥

Pb, Cd, As, Hg 등의 표준액은 원자흡광광도용 표준액을 사용하였고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 등은 유해중금속 측정용 시약을 사용하였으며, 기타 시약은 특급시약을 사용하였다.

## 2. 試料 및 調製

### 1) 試 料

팩 제품을 중심으로 현재 국내에 유통되고 있는 수입화장품 40종, 국산화장품 31종을 무작위로 수집하여 실험에 사용하였다(Table 1 참조).

### 2) 標準液의 調製

상기의 원자흡광광도용 표준액(1000ppm)을 3차 증류수로 희석하여 Pb는 1, 2, 5ppm, Cd는 0.2, 0.5, 1.0ppm, As는 20, 40ppb, Hg는 100ppb의 농도로 각각 표준액을 조제하여 사용하였다.

### 3) 試料의 前處理 및 調製

#### ① Cd 및 As 측정용 검액의 조제

식품의약품안전청 고시 제 2000-27호 화장품 기준 및 시험방법 중 납 향의 디티존법 검액의 조제 제2법에 따라 검체 2~3g을 취하여 분해플라스크에 넣고 진한 황산 5ml 및 진한 질산 10ml를 넣은 후 흰 연기가 발생할 때까지 가열하고, 진한 질산 5ml 씩을 추가하며 흰 연기가 발생할 때까지 가열하여 내용물이 무색~엷은 황색이 될 때까지 이 조작을 반복하였다. 분해가 끝나면 포화수산암모늄용액((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) 5ml를 넣고 다시 가열하여 질산을 제거하고, 분해물을 50ml 용량플라스크에 옮기고 증류수 적당량으로 분해플라스크를 씻어 넣고 증류수로 전체량을 50ml로 하였다. 따로 위의 검액과 같이 조작하여 공시험액으로 하였다.

#### ② Pb의 검액 조제

①과 같은 방법으로 조제한 검액 및 공시험액 25ml를 각각 취하여 구연산암모늄용액(1→4)

10ml 및 치몰블루시액 2방울을 넣고 액의 색이 황색에서 녹색이 될 때까지 암모니아시액을 가하였다. 여기에 황산암모늄용액(2→5) 10ml 및 물을 가하여 100ml로 하고 디에칠디치오카르바민산 나트륨용액 (1→20) 10ml를 넣어 섞고 몇 분간 방치한 다음 메칠이소부틸케톤 (MIBK) 20ml를 넣어 세게 흔들어 섞어 방치하였다. 메칠이소부틸 케톤층을 취하여 여과한 후 검액으로 하였다.

③ Hg의 경우는 특별한 전처리 과정을 거치지 않고 검체 50mg~100mg을 직접 수은분석기로 측정하였다.

### 3. 實驗方法

상기 조제한 시료용액을 Atomic Absorption Spectrophotometer(Varian spectrAA-800)를 이용하여 Table 2와 같은 분석 조건에서 각 금속의 함량을 측정하였고, As는 vapor generation accessory를 이용하여 측정하였다. Hg는 수은분석기(Nippon Instruments Mercury SP)를 이용하여 그 함량을 구하였다.

**Table 2.** Analytical conditions of A.A.S.

Elements	Pb	Cd	As
Wavelength (nm)	217.0	228.8	193.7
Slit width (nm)	1.0	0.5	0.5
Lamp current (mA)	10.0	4.0	10.0
Air flow rate (L/min)	13.5	13.5	13.5
Acetylene flow rate (L/min)	2.00	2.00	2.00

## 結果 및 考察

본 실험은 수입 팩 제품 40종 및 국산 팩 제품 31종 등 총 71종에 대한 유해중금속 함유량을 측정하였다. 실험에 사용된 제품들은 유통중인 제품을 무작위로 선정하였고, 각 제품이 표방하는 효과에 따라 크게 4가지로 나누었다. Table 1에서 보여지듯이 팩 제품은 원료에 따라서 진흙이나 머드, 식물추출물, 각종 미네랄, 해조류 추출물로 크

**Table 1.** The classifications and countries of samples

Countries	Classifications	Clay, Mud	Herb extract	Mineral	Seaweed extract
Austria		-	1	-	-
Belgium		-	-	-	1
Canada		-	-	1	-
France		3	9	4	-
Germany		-	6	1	1
Italy		-	-	2	-
Japan		1	1	1	-
Spain		-	3	-	-
Swiss		1	-	-	-
USA		1	-	2	1
Korea		6	17	6	2
		12	37	17	5



게 나눌 수 있다. 주원료에 따라서 각 제품이 나타내는 효능에도 차이가 있다. 즉, 진흙이나 머드를 주성분으로 하는 제품은 주로 과도한 피지성분이나 각질을 제거하고 피부에 남아있는 메이크업 잔여물이나 잡티를 제거하는 효능을, 식물추출물을 주성분으로 하는 제품들은 피부에 영양을 공급하고 잔주름을 방지하며 보습이나 피부탄력을 유지하는 기능을, 각종 미네랄 성분 및 해조류 추출물을 함유한 제품들은 피부에 생기를 주고 세포대사를 활성화하는 효능을 가진다.

수입 제품들은 용기에 함유하고 있는 전 성분을 대부분 표기하기 때문에 원료의 종류나 함유량을 파악하기 용이하였으나, 국산제품의 경우는 성분내용을 제품명이나 용기에 표기하지 않아 함유성분 및 함유량을 파악하기 어려웠다. 나타내는 효능도 추상적이거나 모호한 경우가 많아 소비자가 판단하기 어려운 경향을 보였다. 또한 수입 제품들은 Peel-Off 타입(얼굴에 고루 펴 바르고 일정시간이 경과한 후 떼어내는 제품)이 40제품 중 2제품에 불과하였으나, 국산 제품은 31제품 중 9제품에 달해 국내 소비자들이 Wash-Off 타입(얼굴에 고루 펴 바르고 일정시간 경과 후 물로 씻어내는 제품)이나 Tissue-Off 타입보다는 Peel-Off 타입을 더 선호하는 경향을 나타내었다.

수입 팩 제품 40종 및 국산 팩 제품 31종 등 총 71종에 대한 유해중금속 함유량을 측정한 결과는 Table 3~4와 같다.

Pb의 경우 수입 팩 제품은 0~50.90ppm 검출되었으며, 국산 팩 제품은 0~24.52ppm 검출되어, 수입 제품이 제품간 검출범위 및 변동폭이 큰 것으로 나타났다. 즉, 수입 제품의 경우  $4.38 \text{ ppm} \pm 10.70(\text{STD})$ , 국산 제품의 경우  $2.42 \text{ ppm} \pm 5.29$ 의 평균치를 보였다. 수입 제품 중 검출농도는  $50.90 > 45.07 > 8.98 \text{ ppm}$  순으로 높았고, 국산 제품은  $24.52 > 12.55 > 0.72 \text{ ppm}$ 의 순이었다.

대표적인 유해중금속인 Pb에 대한 독성은 혈액학적 장애, 위장 및 신경기능 장애를 초래하며 고농도에 장기간 노출 시에는 만성 신장장애, 고혈압, 생식기 장애를 초래하고, 저농도에서도 임신성 장애를 초래한다고 한다<sup>5)</sup>. 특히 납이 함유된 화장품 사용자와 비사용자를 대상으로 혈중 납의 농도

를 조사한 바에 의하면, 사용자의 혈중 납의 농도가 비사용자의 납의 농도보다 유의하게 높은 평균치를 보였다고 보고된 바 있다<sup>6)</sup>. 또한 많은 양의 납을 함유한 화장품 사용이 납의 혈중 농도와 밀접한 관련이 있다는 보고도 있었다<sup>9)</sup>.

현행 화장품 기준에서는 눈 화장용 제품이나 메이크업제품, 두발용 제품 중 샴푸, 린스, 헤어스프레이 등은 납 시험항목을 적용하고 있으나, 기초화장품류인 팩 제품은 납 항목의 기준 및 시험방법이 제외되어 있다. 따라서 팩 제품 중의 Pb 허용 한도는 설정되어 있지 않으나, 눈 화장용, 메이크업, 두발용 화장품 기준에 규정하고 있는 납 허용 한도인 20ppm<sup>8)</sup>을 초과하는 제품이 수입제품에서 2종, 국산제품 1종에서 검출되었다. 수입제품 1종은 식물추출물을 주 효능으로 하는 제품이었다고, 나머지 1종은 미네랄을 주로 하는 제품이었다. 국산 제품 1종은 식물추출물을 함유한 제품이었다. 국산 제품 중 석고 팩에서는 국내 화장품 기준치 이내인 소량만이 검출되었다.

Cd은 수입제품은 0~8.63ppm, 국산제품은 0~0.45ppm 검출되었다. 수입제품의 경우는 평균치가  $0.26 \text{ ppm} \pm 1.36$ 였으며, 국산제품의 경우는  $0.11 \text{ ppm} \pm 0.12$ 로 역시 수입 제품의 경우가 검출범위 및 변동폭이 크게 나타났다. Cd은 납보다 5배나 더 해롭다고 한다. 카드뮴이 일으키는 병적 증상을 살펴보면 태아의 비정상적 성장, 학습불능, 저능, 고혈압, 면역기능 저하로 인한 백혈구 기능 불능 및 그로 인한 세균과 바이러스 감염, 전립선 비대증과 전립선암, 폐암의 근거가 될 수 있다고 한다.<sup>10)</sup> 수입 제품 중 높은 농도로 검출된 제품의 순서는  $8.63 > 0.65 > 0.35 \text{ ppm}$  이었고, 국산 제품은  $0.45 > 0.32 > 0.31 \text{ ppm}$ 의 순이었다.

As의 경우 수입제품은 0~0.57ppm, 국산제품은 0~0.24ppm 검출되었다. 수입제품의 평균치는  $0.11 \text{ ppm} \pm 0.14$ 였고, 국산 제품은  $0.05 \text{ ppm} \pm 0.07$  이었다. As는 눈 점막에 자극을 유발하고 피부에 장기간 노출 시 색소 침착, 각화, 표피암을 유발할 수 있으므로<sup>10)</sup> 원료와 제품을 나누어 각 나라에서 규제하고 있으며 우리나라의 경우 원료는 2~10ppm 이하로 한도를 규제하고 있으며<sup>11)</sup>, 메이크업 제품류, 눈화장용 제품류, 샴푸, 린스 및 헤어스

**Table 3.** Concentrations of heavy metals in imported samples

sample No.	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppb)	sample No.	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppb)
1	0.32	0.03	0.11	6.49	21	0.00	0.00	0.03	4.09
2	45.07	0.25	0.04	3.68	22	0.77	0.04	0.17	4.95
3	1.15	0.04	0.02	20.70	23	0.00	0.00	0.20	57.20
4	1.57	0.00	0.04	14.70	24	0.00	0.00	0.06	2.57
5	2.06	0.00	0.04	2.55	25	0.22	0.00	0.05	0.31
6	3.05	0.02	0.00	1.69	26	0.00	0.00	0.02	1.61
7	3.17	0.00	0.03	16.10	27	0.00	0.00	0.48	1.43
8	3.06	0.35	0.05	23.70	28	0.00	0.00	0.02	1.52
9	5.52	0.00	0.17	4.36	29	0.00	0.00	0.04	1.17
10	4.49	0.02	0.15	6.67	30	0.71	0.00	0.02	1.73
11	2.31	0.02	0.03	8.58	31	0.00	0.00	0.01	6.80
12	50.90	8.63	0.02	5.35	32	0.00	0.11	0.30	6.06
13	2.98	0.00	0.00	2.42	33	0.00	0.00	0.45	3.92
14	3.63	0.00	0.26	8.60	34	9.07	0.00	0.10	10.40
15	1.71	0.00	0.04	0.65	35	18.98	0.15	0.06	5.53
16	2.59	0.65	0.14	39.70	36	5.39	0.02	0.05	15.00
17	1.80	0.00	0.02	3.57	37	0.00	0.02	0.57	3.70
18	2.22	0.00	0.00	2.49	38	0.00	0.02	0.14	0.00
19	1.21	0.00	0.02	6.56	39	0.00	0.00	0.15	9.90
20	0.00	0.04	0.00	4.25	40	1.17	0.00	0.13	2.38

**Table 4.** Concentrations of heavy metals in domestic samples

sample No.	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppb)	sample No.	Pb (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppb)
1	0.00	0.00	0.16	4.85	17	0.00	0.00	0.01	2.82
2	0.41	0.04	0.03	1.06	18	0.00	0.00	0.04	3.34
3	0.00	0.00	0.10	0.50	19	0.00	0.12	0.02	1.94
4	0.63	0.00	0.00	0.31	20	0.00	0.12	0.00	0.40
5	12.55	0.05	0.02	0.00	21	0.00	0.00	0.02	1.34
6	0.00	0.02	0.03	6.80	22	0.00	0.45	0.00	1.89
7	0.00	0.06	0.24	3.44	23	0.00	0.17	0.04	4.41
8	0.00	0.02	0.03	4.13	24	10.72	0.09	0.05	5.79
9	5.67	0.08	0.02	5.38	25	0.00	0.32	0.02	1.20
10	0.00	0.31	0.01	3.12	26	0.00	0.27	0.00	1.62
11	3.50	0.09	0.03	31.30	27	0.00	0.27	0.00	9.90
12	6.00	0.00	0.21	1.93	28	7.86	0.23	0.01	0.67
13	0.00	0.00	0.01	1.71	29	0.90	0.25	0.00	1.22
14	0.00	0.02	0.08	2.60	30	24.52	0.16	0.01	0.62
15	0.00	0.00	0.22	2.59	31	2.21	0.20	0.01	6.82
16	0.00	0.00	0.01	1.08					



프레이에 대하여는 허용한도를 5~10ppm 이하로 규제하고 있다.<sup>8)</sup> 수입 제품 중 높은 농도로 검출된 제품은 0.57>0.48>0.45ppm의 순이었고, 국산 제품은 0.24>0.22>0.21ppm의 순이었다.

Hg은 수입제품은 0~57.20ppb, 국산제품은 0~31.30ppb가 각각 검출되었다. 수입제품은 8.08ppb±11.02, 국산제품은 3.70ppb±5.62의 평균치를 보였다. Hg의 경우 수은농도가 높을 경우에는 신경계에 영향을 미쳐 만성피로와 어지럼증, 우울증, 불안, 초조, 불면증, 식욕상실 등을 유발할 수 있다고 한다. 국내에서는 크림류에서 1ppm 이하의 농도로 허용하고 있다<sup>8)</sup>. 수입 제품 중 높은 농도로 검출된 제품의 순서는 57.2>39.70>23.70ppb 이었고, 국산 제품은 31.30>9.90>6.80ppb의 순이었다.

Fig. 1~2에는 수입 및 국산 팩 제품의 Pb, Hg, Cd, As이고 평균 검출농도를 나타내었다. 그림과 같이 전반적으로 수입 제품이 국산 제품보다 높은 검출농도를 나타내고 있다.

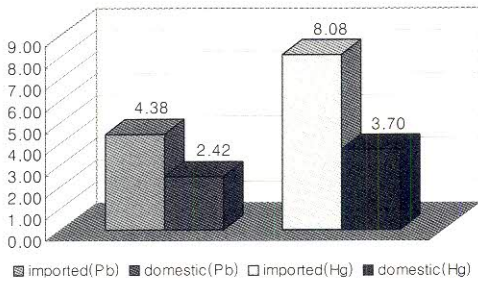


Fig. 1. Concentrations of Pb(ppm) and Hg (ppb) in imported and domestic masks.

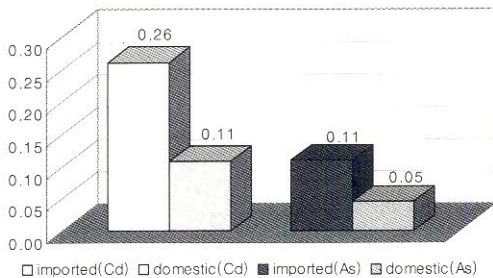


Fig. 2. Concentrations of Cd and As(ppm) in imported and domestic masks.

## 結 論

국내에서 유통중인 수입 팩 제품 40종과 국산 팩 제품 31종을 대상으로 Pb, Cd, As, Hg 등 4종의 유해중금속 함유 농도를 비교 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Pb의 경우 수입 팩제품은 0~50.90ppm 검출되었으며, 국산 팩제품은 0~24.52ppm 검출되었다. 화장품 기준에는 팩 제품 중의 Pb 허용 한도가 설정되어 있지 않으나, 일반化粧品の 납 허용 한도인 20ppm을 초과하는 제품이 수입제품 2종, 국산제품 1종이었다. Cd은 수입제품은 0~8.63ppm, 국산제품은 0~0.45ppm, As는 수입제품은 0~0.57ppm, 국산제품은 0~0.24ppm, Hg은 수입제품은 0~57.2ppb, 국산제품은 0~31.3ppb가 각각 검출되었다.
2. 국산 팩 제품의 유해중금속 함유량은 수입 팩 제품 보다 비교적 낮게 나타났고, 검출 변동폭도 적었다.
3. 유해중금속의 농도는 사용된 원료에 따른 것인지, 유해물질의 오염에 의한 것인지는 명확하게 밝혀지지 않았으나 검출 변동폭이 크게 나타났으며, 그 원인에 대한 조사와 연구가 향후 지속 되어야 할 것으로 사료된다.

## 參考文獻

1. 김종대, 전선경, 최현수 : 피부관리학. 고문사, p10(1994)
2. 北村公一 : 思春期, 成人形의 아토피性皮膚炎의治療, 特に 顔面濕疹について. 第9回 日本皮膚科學會 紀錄集, 醫科學 出版社, p75(1993)
3. 項見哲郎 : 아토피性皮膚炎에對する化粧品, 醫藥部外品 開發의 問題. Fragrance J., 22:66(1994)
4. 황정원 : 化粧品학, 현문사, p55(1995)
5. Lockiteh, G. : Perspectives on lead toxicity. Clin-Biochem., 26:371(1993)

6. Nir, A. : Is eye cosmetics a source of lead poisoning? Ist. J Med. Sci., 28:417 (1992)
7. 한국경제 (2001. 8. 3)
8. 식품의약품안전청고시 제 2000-27호. 화장품 기준 및 시험방법 (2002)
9. Gogte, S.T. : Blood lead levels of children with pico an surma use Indian. J. Pediatric., 58:513(1991)
10. National Library of Medicine : Fact street NLM on line databases and data banks. IRIS, TRIFACTS, HSDB, RTECS
11. 식품의약품안전청 : 화장품 원료기준 원료각 조. (2000)