

향수 중 프탈레이트 함유량 분석

독성약품팀, 연구기획팀*

박원희 · 김유경 · 정희정 · 최부철 · 박경애 · 이재규* · 유인실* · 조남준

Analysis of Perfumes Products for Phthalate Esters

*Toxicopharmaceutical Team, Research and Planning Team**

Won-hee Park, Yoo-kyung Kim, Hee-jeong Jeong, Bu-chuhl Choe, Kyung-ai Park, Jae-kyoo Lee*, In-sil Yu* and Nam-joon Chough

Abstract

To estimate the total phthalate content in perfume products, the level of dimethyl phthalate(DMP), diethyl phthalate(DEP), butyl benzyl phthalate(BBP) and di-n-butyl phthalate(DBP) were determined by high-performance liquid chromatography(HPLC). Four phthalates were separately eluted within 13 minutes using a BEH C₁₈ column with photo diode array detection at 225 nm. DEP was found at the highest concentrations in a survey of 56 perfume samples. The average level of DEP in eau de perfume products was 11,727 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and that of eau de toilet products was 4,506 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Compared with total phthalate concentration, concentrations of DEP and BBP in eau de perfume are 2.6 times and 1.9 times higher than those in eau de toilet respectively; however, DBP concentrations are almost the same. The concentrations of these 4 phthalates in imported eau de toilet and eau de perfume are 5.6 times and 33 times higher than their respective domestic products.

Key words : cosmetics, perfumes, phthalate, HPLC

서 론

프탈레이트는 1, 2-benzenedicarboxylic acid의 dialkyl 또는 alkylaryl ester(phthalic acid

esters)로 가소제, 용제 및 색소와 향료의 안정화제로 공업적으로 널리 사용되고 있다. 즉 화장품, 약품, 페인트, 접착제 및 PVC 플라스틱으로 만든 의료장비 등 사용 범위가 광범위하다. 예로서

화장품 제조 시 프탈레이트가 보조성분으로 첨가되어 습윤제, 연화제 및 피부 침투 강화제로 쓰여지고 있으며 에어로졸제품에서는 소포제로 사용된다. 또한 손톱광택제 및 방수제 제조 시 부서지기 쉽거나 갈라지기 쉬운 성향을 방지하기 위하여 시약으로 사용되기도 하며 넓은 영역에서 용제로도 사용된다.

프탈레이트류는 그 종류가 다양하며 그 중 diethyl phthalate(DEP), butyl benzoyl phthalate(BBP) 및 di-n-butyl phthalate (DBP)는 personal care 제품에 함유되어 있다고 보고하였다(1). DEP는 화장품 및 향수류에서 용제 및 무취의 희석제로서 사용되고 있다. 또한 di(2-ethyl-hexyl) phthalate(DEHP) 및 DBP는 발암성이 의심되는 물질로 그리고 내분비계 장애 물질로 유독성이 문제가 되고 있다. 또한 BBP는 in vitro에서 estrogenic effect가 약하게 나타난 것으로 보고되었다(2). DMP와 DBP는 화학구조상 short chain을 가지고 있는 프탈레이트로서 이들은 가장 수용성이 큰 성질을 가지고 있다.

최근 들어 프탈레이트가 인체에 미치는 영향에 대한 관심이 증가되고 있으나 인체에 침투되는 경로는 명확히 밝혀지지 않았다. 그러나 가장 유효한 노출 경로는 프탈레이트 함유 제품을 섭취한다거나 실내 및 실외 공기에서의 흡입, 그리고 프탈레이트 함유 personal care 제품을 사용함으로써 피부 노출되는 경우 등이다. 그 중 화장품은 남녀 노소를 불문하고 미용에 관심이 고조되어 있음으로 해서 그 수요가 나날이 증가하고 있는 실정이다. 특히 젊은 연령대를 중심으로 급속도로 유행 시 되고 있는 화장품 중 향수는 아름다움을 추구하고자 하는 많은 사람들에게 있어 소비량이 빠르게 증가하고 있는 실정이다. 그리고 화장품의 중별 프탈레이트 함유량을 살펴보면 향수, 네일 및 헤어 제품 등에서 함유량이 높은 것으로 보고되었다(1, 3). 따라서 화장품 중 소비량이 증가하고 있고 프탈레이트 함유량이 비교적 높은 향수를 대상으로 하여 프탈레이트의 함유량을 조사함으로써 화장품의 안전 관리 및 위해성 평가에 중요한 기초 자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험재료

1) 재료

국내에서 유통되는 화장품 중 향수를 대상으로 구입하였으며 원산지별로 보면 국내산 17건 수입산 39건 등 총 56건을 실험에 사용하였다.

2) 시약

Dimethyl phthalate(99.5%, ChemService, USA), diethyl phthalate(99.5%, ChemService, USA), butyl benzyl phthalate(98.5%, ChemService, USA), di-n-butyl phthalate(99.5%, ChemService, USA), acetonitrile(HPLC grade, J.T.Baker, USA), methanol(HPLC grade, J.T.Baker, USA), acetone(GR, Wako, Japan), hexane(GR, Wako, Japan), 초순수(18.2 MΩ)

3) 기기

HPLC(Acquity UPLC[®], Waters, USA), ultrasonicator(FS7652H, Fisher, USA), vortex mixer(화신기기, HM77VM, Korea), water purifier(Elga, Purelab Option, USA), drying oven(Fisher, USA)

2. 실험방법

1) 초자 세척

실험에 사용되는 모든 초자는 프탈레이트류의 오염을 방지하기 위하여 사전에 유기용매로 세척하였다. 아세톤에 30분 이상 담가둔 후 꺼내어 아세톤으로 세척한 후 헥산으로 최종 헹구었다. 헹군 초자는 drying oven에서 120℃로 4시간 이상 건조한 후 사용하였다(4).

2) 표준액 조제

Dimethyl phthalate(DMP), diethyl phthalate(DEP), butyl benzyl phthalate(BBP), di-n-butyl phthalate(DBP) 약 50 mg을 각각 정밀하게 달아 아세토니트릴에 넣어 녹여 50 mL로 만든

액을 표준원액으로 한 후 4°C에서 보관하였다. 4종의 표준원액을 0.2~200 µg/mL의 농도로 아세트니트릴로 희석하여 표준액을 만들어 각각의 검량선을 작성하였다.

3) 검액 조제

시료는 0.1 g을 칭량한 후 아세트니트릴 10 mL를 가하여 vortex mixer로 1분간 혼화한 후 1시간 동안 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시킨 다음 여과하여 검액으로 하였다.

4) HPLC 분석

표준액과 검액을 가지고 표 1 및 표 2의 조건으로 HPLC를 사용하여 시험하였다. 이동상은 0.2 µm membrane으로 여과한 후 탈기하였고, 표준액 및 검액은 0.2 µm syringe filter로 여과한 후 사용하였다. 분석시간은 13분이었다.

결과 및 고찰

1. HPLC 분석법 검토

프탈레이트 4종에 대한 표준액을 표 1 및 표 2의 기기조건으로 얻은 검량선은 그림 1과 같다. 표준액의 농도를 횡축으로 하고 피크면적을 종축으로 작성한 결과 검량선의 상관계수는 DMP 0.999967, DEP 0.999904, BBP 0.999955, DBP 0.999874로서 우수한 직선성을 나타내었다.

또한 BEH C₁₈ 1.7 µm 칼럼을 사용하여 HPLC 방법으로 분석한 프탈레이트의 피크 유지 시간은 DMP 2.3분, DEP 3.2분, BBP 5.6분, DBP 5.9분으로 짧은 시간에 분석이 가능하였다. 표준액 및 검액의 크로마토그램은 그림 2 및 그림 3과 같다.

프탈레이트의 분석은 그 대상 시료에 함유된 프탈레이트 함유량에 따라 분석법이 다양한 것으로 조사되었다. 인체에 노출되는 프탈레이트의 함유

Table 1. Analytical conditions of high performance liquid chromatography for the determination of phthalates

Model	Acquity UPLC [®] , Waters USA
Column	BEH C18 1.7 µm, 2.1 × 100 mm
Mobile phase	A : 50% Acetonitrile B : 100% Acetonitrile
Detection	Photodiode Array Detector 225 nm
Flow rate	0.2 mL/min.
Injection volume	2 µL
Column temperature	30°C
Sample temperature	20°C

Table 2. The HPLC gradient program used to separate four phthalates

Time(min.)	Percent A (50 % Acetonitrile)	Percent B (100 % Acetonitrile)
0.0	100	0
7.0	0	100
10.0	0	100
13.0	100	0

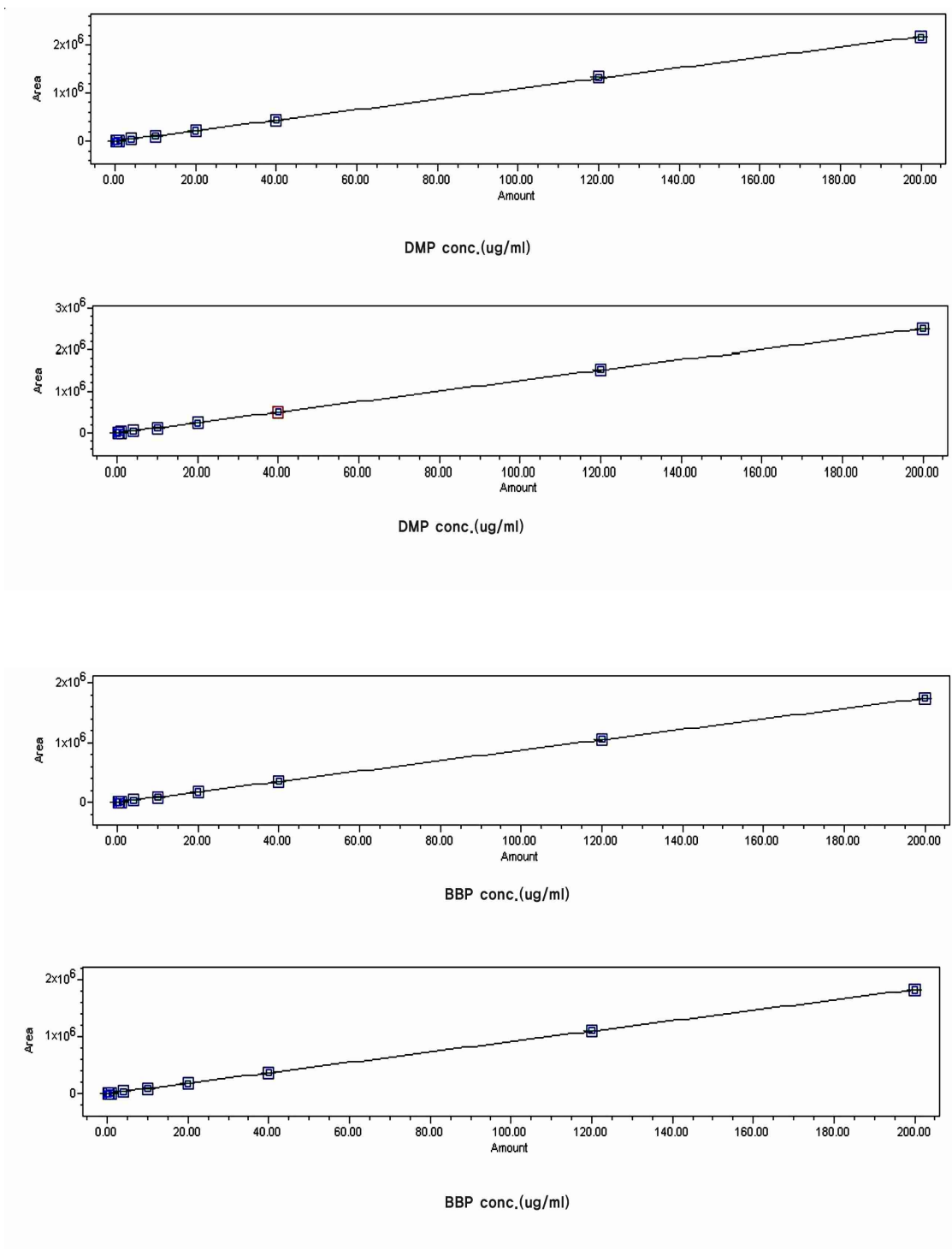


Fig. 1. Standard calibration plots for four kinds of phthalates.

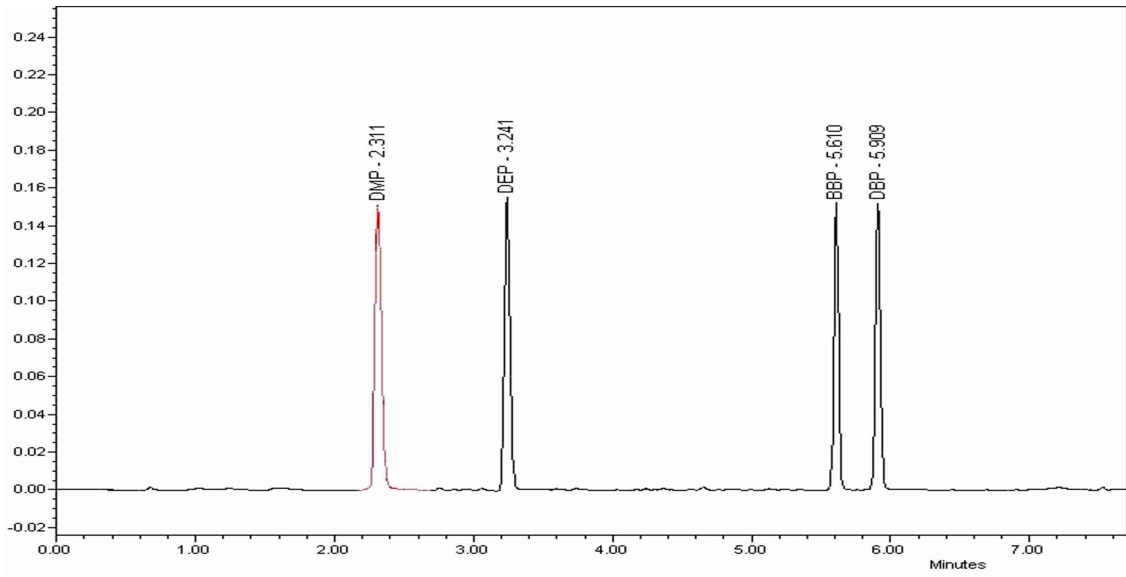


Fig. 2. Chromatogram of phthalates standard determined by HPLC.

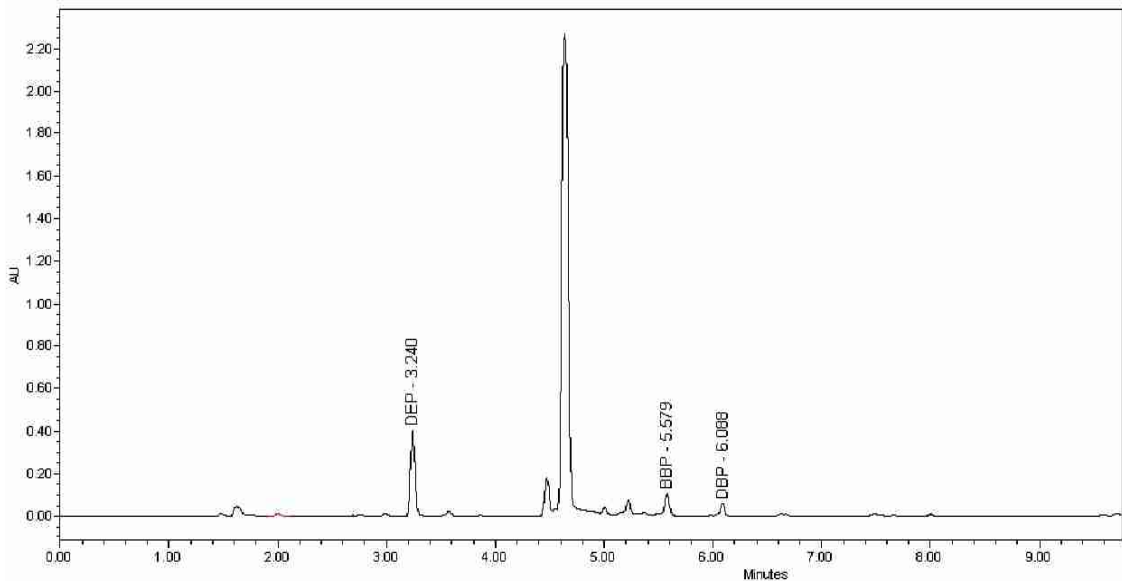


Fig. 3. Chromatogram of phthalates contained perfume sample.

량을 측정하기 위하여 뇨 및 모유 등 대사산물을 가지고 위해성 평가를 하는 경우 LC-MS-MS(5, 6, 7)등이 사용된다. 그리고 화장품 및 의약품 중 주사제 등에 함유된 프탈레이트 분석은 HP-TLC 및 HPLC 또는 GC-MS(1, 3, 4, 8, 9, 10)

를 사용하였으며 이 때 분석시간은 시료 등 분석 대상에 따라 다를 수 있으나 30분 이상 소요되었다. 그러나 BEH C₁₈ 1.7 μm 칼럼을 사용하여 분석한 결과 분석 시간을 13분 이내로 단축할 수 있었다.

2. 향수 중 프탈레이트 함유량

1) 향수별 프탈레이트 검출 현황

향수를 오드뚜알렛 40건 및 오드퍼퓸 16건으로 나누어 프탈레이트 함유량을 비교한 결과 표 3과 같다.

오드뚜알렛 중 프탈레이트 4종의 개별 평균 함유량은 DMP가 10 µg/mL 이하, DEP는 4,506 µg/mL, BBP는 1,758 µg/mL이었고 DBP는 85 µg/mL로 나타났다. 즉 오드뚜알렛의 프탈레이트 함유량은 DMP가 가장 낮았고 DEP가 가장 높은 검출량을 보였다.

오드퍼퓸에서의 프탈레이트 4종 개별 평균 함유량은 DMP가 10 µg/mL 이하의 검출량을 보였고 DEP는 11,728 µg/mL, BBP는 3,317 µg/mL 그리고

DBP는 94 µg/mL으로서 오드뚜알렛에서와 같이 DMP가 가장 낮은 검출량을 보였고 DEP가 가장 높은 검출량을 보였다.

오드뚜알렛 및 오드퍼퓸에 함유된 프탈레이트 총 함유량을 비교해 보면 오드퍼퓸이 오드뚜알렛에 비해 DEP는 2.6배, BBP는 1.9배 정도 함유량이 높았으나 DBP는 농도 차이가 거의 나지 않았다. 즉 향수의 종류별 프탈레이트 함유량을 비교한 결과 방향성분의 농도가 높은 오드퍼퓸에서 프탈레이트 함유량이 높게 나왔다.

2) 원산지별 프탈레이트 검출 현황

향수를 국내산 및 수입산으로 나누어 프탈레이트 함유량을 살펴보면 표 4와 같다.

Table 3. The contents of phthalates in perfumes

unit : ppm, µg/mL

Type of Perfumes	Number of Samples	Phthalates	Mean	Min.	Max.
Eau de toilet	40	DMP ¹⁾	ND ⁵⁾	ND	142
		DEP ²⁾	4,506	ND	23,004
		BBP ³⁾	1,758	ND	12,667
		DBP ⁴⁾	85	ND	376
Eau de perfume	16	DMP	ND	ND	123
		DEP	11,728	47	45,817
		BBP	3,317	ND	13,972
		DBP	94	ND	1,080

¹⁾ Dimethyl phthalate,

²⁾ Diethyl phthalate,

³⁾ Butyl benzyl phthalate,

⁴⁾ Di-n-butyl phthalate,

⁵⁾ None detected(<10 µg/mL)

Table 4. The mean contents of phthalates compared domestic perfumes with the imported perfumes

unit : µg/mL

Phthalates	Kind of perfumes		Eau de perfumes	
	Origin	Eau de toilet	Domestic	Imported
DMP ¹⁾		Domestic	Domestic	Imported
DEP ²⁾		Domestic	Domestic	Imported
BBP ³⁾		Domestic	Domestic	Imported
DBP ⁴⁾		Domestic	Domestic	Imported

¹⁾ Dimethyl phthalate,

²⁾ Diethyl phthalate,

³⁾ Butyl benzyl phthalate,

⁴⁾ Di-n-butyl phthalate,

⁵⁾ None detected(<10 µg/mL)

국내산 오드퍼프의 DMP 검출량은 $10 \mu\text{g/mL}$ 이하로 수입 오드퍼프의 검출량과 비교해 볼 때 차이가 없었다. 또한 국내 오드퍼프 중 DEP, BBP 및 DBP 검출량은 각각 $47 \mu\text{g/mL}$, $438 \mu\text{g/mL}$, $10 \mu\text{g/mL}$ 이하로 나타났고 수입산이 국내산 제품에 비해 8~260배 범위로 높게 검출되었다.

오드뚜알렛의 경우 국내 제품에서의 DMP, DEP, BBP 및 DBP 함유량은 각각 $10 \mu\text{g/mL}$ 이하, $433 \mu\text{g/mL}$, $1,129 \mu\text{g/mL}$, $131 \mu\text{g/mL}$ 로 검출되었고 수입산 제품이 국내 제품에 비해 0.4~16.7배 범위로 검출되었다. DMP는 수입산 및 국산의 농도가 모두 $10 \mu\text{g/mL}$ 이하이고 DEP 및 BBP는 수입산이 국내산 제품보다 각각 16.7배, 1.9배 정도 높게 검출되었다. 그러나 DBP의 경우는 국산에서의 농도가 2배 정도 높게 나타났다.

즉 수입산 향수에서의 4종 프탈레이트 총 함유량은 국내산 향수에 비해 오드뚜알렛의 경우는 5.6배 오드퍼프의 경우는 33배가 높은 것으로 나타났다.

미국에서 유통 중인 화장품에 함유된 프탈레이트 검출량 보고를 살펴보면 헤어스프레이, 헤어젤, 헤어 무스 등 헤어제품과 데오도란트 및 향수 등 방향성 제품, 그리고 네일 제품에서 주로 프탈레이트가 검출되었다. 그 중 프탈레이트 검출량이 가장 높은 제품들을 살펴보면 향수에서 DEP 함유량이 38,663 ppm, 네일 제품에서 DBP가 59,815 ppm으로 가장 높은 양을 나타내었다(3). 또한 국내 유통 화장품 중에 함유된 프탈레이트 조사에 의하면 퍼프에서 DEP가 3,044 ppm, DBP가 445 ppm 그리고 BBP가 2 ppm 함유된 것으로 발표되었다(1). 한편 본 실험 결과 국내산 및 수입산 향수 56종에 대한 프탈레이트 평균 농도는 DMP $10 \mu\text{g/mL}$ 미만, DEP $6,570 \mu\text{g/mL}$, BBP $2,203 \mu\text{g/mL}$ 그리고 DBP가 $87 \mu\text{g/mL}$ 으로 검출되었다. 이 중 BBP는 Koo 등(1) 및 Hubinger 등(3)의 연구자들 보다 높은 농도로 검출되었으며 이에 대하여 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

방향성 제품은 분류기준이 다양하며 향료의 함유량에 따라 분류를 해보면 15~30%의 향료를 함유 시에는 퍼프, 9~12% 함유한 제품은 오드퍼프

그리고 6~8%의 향료를 알코올에 부항시킨 제품은 오드뚜알렛이며 그 외에 3~5%의 낮은 함량의 향료를 함유하는 오드코롱으로 나뉘게 된다(11). 한편 방향성 화장품 이외의 화장품별 부항율을 살펴보면 기초화장품은 크림류가 0.05~0.8%, 화장수가 0.01~0.3%, 메이크업 제품은 파운데이션이나 립스틱 등 종별에 따라 약간씩 다를 수 있으나 0.5~2% 정도 함유되어 있다. 또한 모발 화장품 및 목욕용 화장품은 각각 0.2~1.0%, 0.2~2%의 부항율을 가진다(12). 따라서 화장품 제조 시 향료의 배합비율이 높아짐에 따라 향료를 용해할 목적으로 첨가되는 프탈레이트류는 화장품 중에 방향성분의 농도가 높을수록 그 함유량이 비례적으로 높아짐을 알 수 있다.

이번 실험에 사용된 향수의 용기는 유리제품이 51건으로 대부분을 차지하였고 알루미늄 용기가 1건, PETE 및 PET 재질의 용기가 4건이었다. 따라서 인위적 배합 목적이 아닌 용기와 부자재 등에서 자연 용출될 수 있는 가능성은 희박하다고 사료된다. 그러나 향수 및 오일 제품을 제외한 많은 화장품 용기는 그 재질이 플라스틱인 것을 고려해 본다면 용기에 대한 문제도 신중히 검토해 봐야 할 것으로 사료된다.

한편 화장품 제조 시 유입될 수 있는 프탈레이트 종류는 본 연구에서 선택한 4종 이외에 많은 화합물들이 존재할 수 있다. DEHP, DBP 및 DEP는 anti-androgenic effect 또는 estrogenic effect로 독성이 문제시 되고 있으므로 화장품 전반에 대한 프탈레이트 함유량 모니터링을 통해 화장품 사용으로 인한 인체노출량을 평가하는 것이 중요하다고 생각된다.

결론

국내 유통 중인 화장품 중 향수를 중심으로 오데토일렛 40건, 오데퍼프 16건 등 총 56건에 대하여 프탈레이트 4종의 함유량을 분석한 결과 다음과 같다.

1. BEH C₁₈ 1.7 μm 칼럼 및 PDA 검출기를 사

용하여 HPLC법으로 분석한 결과 피크 유지 시간은 DMP 2.3분, DEP 3.2분, BBP 5.6분 그리고 DBP 5.9분으로 나타났고 총 분석 시간은 13분이었다.

2. 향수별 프탈레이트 함유량을 살펴보면 오드뚜알렛에서는 DMP가 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하, DEP는 4,506 $\mu\text{g}/\text{mL}$, BBP는 1,758 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었고 DBP는 85 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 나타났다. 오드퍼폼에서는 DMP가 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하의 검출량을 보였고 DEP는 11,728 $\mu\text{g}/\text{mL}$, BBP는 3,317 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 그리고 DBP는 94 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로서 오드뚜알렛에서와 같이 DMP가 가장 낮은 검출량을 보였고 DEP가 가장 높은 검출량을 보였다.
3. 원산지별 향수 중 프탈레이트 함유량을 살펴보면 국내산 오드퍼폼의 DMP 검출량은 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하로 수입 오드퍼폼의 검출량과 비교해 볼 때 차이가 없었다. 또한 국내 오드퍼폼 중 DEP, BBP 및 DBP 검출량은 각각 47 $\mu\text{g}/\text{g}$, 438 $\mu\text{g}/\text{g}$, 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 미만으로 나타났다 수입산이 국내산 제품에 비해 8~260배 범위로 높게 검출되었다.
4. 오드뚜알렛의 경우 국내 제품에서의 DMP, DEP, BBP 및 DBP 함유량은 각각 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 미만, 433 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 1,129 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 131 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 검출되었고 수입산 제품이 국내 제품에 비해 0.4~16.7배 범위로 검출되었다. DMP는 수입산 및 국산의 농도가 모두 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이하이고 DEP 및 BBP는 수입산이 국내산 제품보다 각각 16.7배, 1.9배 정도 높게 검출되었다. 그러나 DBP의 경우는 국산에서의 농도가 2배 정도 높게 나타났다.

즉, 수입산 향수에서의 4종 프탈레이트 총 함유량은 국내산 향수에 비해 오드뚜알렛의 경우는 5.6배 오드퍼폼의 경우는 33배가 높은 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Koo HJ and Lee BM : Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *J. of Toxicol. Environ. Health A*, 67:1901~1014, 2004.
2. Zacharewski TR, Meek MD, Clemons JH, Wu ZF, Fielden MR and Matthews JB : Examination of the in vitro and in vivo estrogenic activities of eight commercial phthalate esters. *Toxicol. Sci.*, 46:282~293, 1998.
3. Hubinger JC and Havery DC : Analysis of consumer cosmetic products for phthalate esters. *J. of Cosmet. Sci.*, 57(2):127~37, 2006.
4. Shen HY, Jiang HL, Mao HL, Pan G, Zhou L and Cao YF : Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. *J. of Sep. Sci.*, 30:48~54, 2004.
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(11):1530~5, 2005.
6. Sorensen LK : Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20:1135~1143, 2006.
7. Mortensen GK, Main KM, Andersson AM, Leffers H and Skakkebaek NE : Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC-MS-MS). *Anal. Bioanal. Chem.*, 382(4):1084~92, 2005.
8. Mitani K, Narimatsu S, Izushi F and Kataoka H : Simple and rapid analysis of

- endocrine disruptors in liquid medicines and intravenous injection solutions. J. of Pharm. Biomed. Anal., 32(3):469~78. 2003.
9. Markovic G, Agbaba D, Stakic DZ and Vladimirov S : Determination of some insect repellents in cosmetic products by high-performance thin-layer chromatography. J. of Chromatogr. A, 847(1~2): 365~8, 1999.
10. Mitani K, Narimatsu S, Izushi F and Kataoka H : Simple and rapid analysis of endocrine disruptors in liquid medicines and intravenous injection solutions by automated in-tube solid-phase microextraction /high performance liquid chromatography. J. of Pharm. Biomed. Anal., 32(3):469~78, 2003.
11. 최경임, 허순득, 장정현, 오정선, 김소희, 이인애 : 화장품학, 광문사, p165~166, 2006.
12. 진종언, 김형률, 김기연, 유경수, 이해영, 채순임, 최은영, 한영숙 편저 : 화장품과학, 도서출판 정담, p117~118, 2000.