

두발용 화장품의 살균·보존제 함량 조사

화장품연구팀

박영혜 · 고속경 · 박애숙 · 정삼주 · 김동규 · 박건용 · 오영희 · 정 권

Contents of Preservatives in Hair Cosmetic Products

Cosmetics Research Team

**Young-hye Park, Suk-kyung Ko, Ae-suk Park, Sam-ju Jung,
Dong-gyu Kim, Geon-yong Park, Young-hee Oh and Kweon Jung**

Abstract

This study was performed to investigate the contents of preservatives in hair cosmetic products. The concentration of preservatives [methyl paraben(MP), ethyl paraben(EP), propyl paraben(PP), isopropyl paraben(IPP), butyl paraben(BP), isobutyl paraben(IBP), benzyl alcohol(BAL), phenoxyethanol(PE), chlorphenesin(CL), benzoic acid(BA), methylisothiazolinone(MIT), methylchloroisothiazolinone(CMIT)] were analyzed in 80 hair cosmetic products by using HPLC. The preservatives were detected in 79%(63) of the samples: shampoo(88%), conditioner(including rinse)(79%), treatment (71%), cream lotion(63%), and wax(33%). The concentration range of preservative in the detected samples was 0.01~0.69% for PE(25), 0.10~2.18% for BA (24), 0.00029~0.00144% for a combination of MIT and CMIT(24), 0.01~0.90% for BAL (7), 0.16~0.34% for MP(4), 0.0020~0.0060% for MIT(4). The most frequently detected preservatives in samples were phenoxyethanol, benzoic acid, and a combination of MIT and CMIT. Benzoic acid is a preservative used only in shampoo and conditioner (including rinse). Phenoxyethanol, combination of MIT and CMIT in shampoo, conditioner(including rinse) and treatment was found to be similar in detection in each type. A combination of MIT and CMIT was detected in cream lotion that exceeded allowable limits in 1.3%(1). The almost content of detected preservatives in hair cosmetic products did not exceed the allowed maximum limit.

Key words : benzoic acid, methylisothiazolinone(MIT),
methylchloroisothiazolinone(CMIT), preservatives, hair cosmetics products

서 론

두발용 화장품은 두피와 모발을 청결하고 아름답게 유지하기 위해 사용되는 화장품이다. 피부에 사용하는 기초 및 색조 화장품에 못지 않게 모발을 청결하고 아름답고 건강하게 유지하기 위해 사용하는 두발용 화장품의 중요성은 크다고 볼 수 있다(1). 화장품에서 보존제는 주로 제품 생산에서 미생물학적 오염을 막고 두번째로는 소비자가 사용하는 동안에 오염을 막아주어 소비자들의 잠재적인 건강상의 위험을 감소시켜 준다(2~4).

보존제로써 파라벤은 단일 혹은 혼합된 형태로 화장품이나 식품, 세면용품과 조제 약품용 물질에 널리 쓰인다. 이는 무향과 무미이며 값이 싸고 작용이 광범위하여 화학적으로나 고온에 안정하고 pH 적용 범위가 넓다(5~7). 독성은 낮으나 여성에게 있어서 유방암을 증가시키고 남성과 여성의 생식계 기능을 방해하고(8~11) 내분비교란화학물질로 작용한다(12). 안전성의 문제와 발암성에 대해서는 논쟁중이다(13,14). 벤조산은 화학, 제약, 농약등에 유용한 보존제이고(15) 식품업과 제약업에 미생물의 성장을 억제하지만(16) 천식, 두드러기, 대사성산증을 일으킨다(17). 이소치아졸리논계의 살균제는 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논이 사용되고 있다. 이들의 3:1 화합물은 Kathon이란 이름으로 판매되고 있으며 씻어내는 것과 사용후 씻어 내지 않는 제형으로 넓은 범위에서 공통적으로 사용되며(18) 낮은 농도에서 사용해도 높은 효과를 볼 수 있다(19). 그러나 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논은 알레르기성 접촉성 피부염과 관계가 깊다(20). 또한 박 등(21)에 따르면 가습기 살균제로 사용되어 폐손상자 221명 중 3명의 폐손상을 야기한 것으로 나타났다. 박 등(22)의 연구에서 보면 이들 살균제의 호흡기 흡수량은 하루 평균 27 μ g로 다른 가습기 살균제에 비해서 흡수량은 낮고, 적은양으로도 충분한 살균력을 지닌 독성이 높은 물질이거나 상대적으로 독성이 낮아 살균력이 낮은 제품일수도 있다고 하였다.

본 연구에서는 유통중인 두발용 화장품을 대상으로 메칠파라벤, 에칠파라벤, 프로필파라벤, 이소프로필파라벤, 부틸파라벤, 이소부틸파라벤, 벤질

알콜, 페녹시에탄올, 클로페네신, 벤조산, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논 등 12종의 보존제를 분석하여 보존제 함량과 그 사용실태를 조사함으로써 두발용 화장품의 안전한 사용을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

1. 재료

2016년 4월부터 8월까지 서울 시내에서 유통중인 두발용 화장품 80건을 구입하여 시료로 하였다. 샴푸 41건, 컨디셔너(린스 포함) 14건, 트리트먼트 14건, 크림·로션 8건, 왁스 3건 등 5종류로 분류하였다. 화장품의 유형 중 두발용 화장품 유형에 따르면 헤어 컨디셔너제품에 컨디셔너류와 트리트먼트류가 속하며 린스와 헤어컨디셔너 제품이 따로 분류되거나 린스는 컨디셔너라 부르기도 하며 빗질이 쉽고 정전기를 방지하는 효과를 한다고 하여 컨디셔너(린스 포함)로 분류하였고 주로 손상된 모발에 영양을 공급하기 위해 쓰이는 제품인 트리트먼트류는 따로 분류하였다(1).

2. 시약 및 장비

살균·보존제 분석을 위한 표준품으로 methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, isopropyl paraben, butyl paraben, phenoxyethanol, methylisothiazolinone, methylchloroisothiazolinone(Dr. ehrenstorfer, Germany)제품을 사용하였고 isobutyl paraben(Tokyo Chemical Industry Co., LTD, JAPAN), chlorphenesin(Johnson Matthey Company, UK), benzyl alcohol, benzoic acid와 내부표준물질로서 acetaminophen(Sigma, USA)을 사용하였다. 시료추출 및 분석용매로 HPLC등급의 acetonitrile, methanol(Merck, Germany)과 phosphoric acid(Wako, Japan)을 사용하였다. 초음파 진탕기(8510E-DTH, Branson, USA)를 사용하여 추출하고 HPLC-DAD(Agilent 1100series, USA)을 이용하여 분석하였다.

3. 시험방법

화장품 중 배합한도성분 분석법 가이드라인(식품의약품안전처, 2015)에 따라 실험하였다. 메칠 파라벤, 에칠파라벤, 프로필파라벤, 이소프로필파라벤, 부틸파라벤, 이소부틸파라벤, 벤질알콜, 페녹시에탄올, 클로페네신, 벤조산 등 10종의 표준액을 만드는 방법은 다음과 같다. 표준품 약 100 mg을 각각 정밀하게 달아 추출용매인 1% 인산 함유 50% 아세토니트릴을 넣어 녹여 25 mL로 한 액을 표준원액으로 하였다. 내부표준용액으로는 아세트아미노펜 약 100 mg을 달아 추출용매에 녹여 50 mL로 하였다. 표준원액 0.0125 mL, 0.05 mL, 0.125 mL, 1 mL, 2 mL을 각각 취하여 내부 표준원액 1 mL씩과 추출용매를 넣고 50 mL로 하여 표준액으로 하였으며 최종 표준액 농도는 1, 4, 10, 80, 160 µg/mL로 하였다. 검액을 만들기 위해서는 시료 약 2.0 g을 추출용매에 넣고 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시켰다. 그리고 내부

표준액 1 mL 및 추출용매를 넣어 50 mL로 한 액을 0.45 µm 필터로 여과해 검액으로 하였다. 10종의 표준액과 검액의 HPLC-DAD 분석조건은 표 1과 같다. 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논 등 2종의 표준액을 만들기 위해서는 표준품 약 10 mg에 메탄올을 넣어 100 mL로 하여 표준원액으로 하였다. 표준원액 2 mL, 1 mL, 0.5 mL, 0.2 mL, 0.1 mL를 취하여 메탄올로 100 mL로 한 액을 표준액으로 하였으며 최종 표준액 농도는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 µg/mL로 하였다. 검액을 만들기 위해서는 시료 약 1.0 g을 정밀하게 달아 메탄올을 적당량 넣어 60분간 초음파 진탕하여 추출하고 상온에서 식힌 다음 메탄올을 넣어 10 mL로 하였다. 그 액을 0.45 µm 필터로 여과하여 검액으로 하였다. 따로 시료를 제외하고 검액과 동일하게 조작하여 공시험액으로 하였다. 2종의 표준액과 검액의 HPLC-DAD 분석조건은 표 1과 같다.

Table 1. HPLC operating conditions for preservatives analysis

Parameters	Conditions					
	a ¹⁾			b ²⁾		
Detector	Diode Array Detector					
Detection	220 nm			275 nm		
Column	Capcellpak C ₁₈ UG 120(5 µm, 4.6 × 250 mm)					
Mobile phase	A : Acetonitrile 20% (in 1% Phosphoric acid)			① solution-0.1% Phosphoric acid		
	B : Acetonitrile 70% (in 1% Phosphoric acid)			② Acetonitrile		
Gradient	Time	A(%)	B(%)	Time	A(%)	B(%)
	0	100	0	0	100	0
	8	75	25	8	100	0
	15	60	40	15	20	80
	25	40	60	20	20	80
	30	0	100	25	100	0
Flow rate	1.0 mL/min			0.8 mL/min		
	Injection volume			20 µL		

1) methyl paraben(MP), ethyl paraben(EP), propyl paraben(PP), isopropyl paraben(IPP), butyl paraben(BP), isobutyl paraben(IBP), benzyl alcohol(BAL), benzoic acid(BA), phenoxyethanol(PE), chlorphenesin(CP), benzoic acid(BA)

2) methylisothiazolinone(MIT), methylchlorisothiazolinone(CMIT)

4. 직선성, 회수율

직선성을 확인하기 위해 파라벤류 등 10종의 표준액 농도는 1, 4, 10, 80, 160 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되도록 하였다. 파라벤류 등 10종의 보존제가 검출되지 않은 시료를 동일한 방법으로 전처리하여 50 mL로 한 액의 최종농도가 4, 16, 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되게 하여 각 농도별 3회 반복하여 회수율과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 측정하였다. 메칠클로로이소치아졸리논 등 2종의 검량선의 농도는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되도록 하였다. 메칠클로로이소치아졸리논 등 2종의 보존제가 검출되지 않은 시료를 동일한 방법으로 전처리하여 10 mL로 한 액의 최종농도가 0.2, 0.5, 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 가 되게 하여 회수율과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 측정하였다.

5. 검출한계, 정량한계

검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantitation, LOQ)는 총 12종의 표준품을 0.1~40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 만들어 5회 반복 분석하여 평균값으로 검량선을 작성하고 반응의 표준편차(σ)와 검량선의 기울기(S)를 이용하여 구하였다.

$$\text{LOD} = 3.3 \times (\sigma/S)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times (\sigma/S)$$

결과 및 고찰

1. 직선성, 회수율, 검출한계, 정량한계

12종 보존제의 상관계수(r^2)는 표 2에서 보는 바와 같이 0.999이상으로 높은 직선성을 보였고 각 크로마토그램과 스펙트럼은 그림 1, 2와 같다. 회수율은 평균 83.20~106.10%로 양호하였으며 분석오차는 8%미만으로 확인되었다. 저농도보다는 고농도에서 회수율이 높게 나왔으며 benzoic acid는 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도에서 회수율이 83.20%로 가장 낮았고 benzyl alcohol는 16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도에서 106.10%로 가장 높은 회수율을 보였다. 검출

한계 농도는 0.008~0.298 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 정량한계의 농도는 0.023~0.897 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 범위로 확인할 수 있었다.

2. 두발용 화장품의 유형별 보존제 함량

두발용 화장품 유형에 따라 샴푸, 컨디셔너(린스 포함), 트리트먼트, 크림·로션, 왁스 등으로 분류한 검출률은 그림 3와 같다. 샴푸는 전체 41건의 제품 중 36건이 검출되어 88%의 검출률을 보였고 컨디셔너(린스 포함)는 14건 중 11건에서 검출되어 79%, 트리트먼트는 14건 중 10건에서 검출되어 71%, 크림·로션은 8건 중 5건이 검출되어 63%의 검출률을 보였다. 왁스는 3건 중 1건만 검출되었다(33%). 총 80건의 제품 중 63건의 제품에서 보존제가 검출되어 79%의 제품이 보존제를 사용하고 있는 것으로 나타났으며 보존제가 검출된 63건을 제외한 17건의 제품은 본 연구에서 분석한 12종의 보존제를 사용하지 않는 것으로 나타났다.

국내에서 생산된 제품과 수입된 제품을 비교해 보면 표 3과 같이 국내산 61건 중 47건이 검출되었고(77%), 수입산 19건 중 16건이 검출되어 84%의 검출률로 국내산보다 수입산 제품의 보존제 검출률이 높은 것으로 나타났으나 이는 수입된 제품에서 보존제 검출률이 높은 샴푸, 컨디셔너(린스 포함), 트리트먼트류가 국내산 제품 대비 건수에 비해 수입산 제품 대비 건수가 많았기 때문인 것으로 보여진다.

총 12종의 보존제의 배합한도 기준과 보존제별 검출건수 및 그 검출농도 범위는 표 4와 같다. 페녹시에탄올과 벤조산은 각각 25건으로 가장 많이 검출되었으며 이는 정 등(23)의 어린이용화장품에서 페녹시에탄올과 벤조산의 사용 빈도가 높았다는 결과와 일치하고 그 사용농도는 0.01~0.69%와 0.10~2.18%로 배합한도 이내에서 검출되었다. 또한 박 등(24)의 연구에서 보면 천연 물질 사용 화장품의 보존제 검출 성분은 벤조산이 가장 많았고 배합한도를 초과한 성분도 벤조산이었다. 벤조산은 두발용 제품에서 배합한도 허용기준이 가장 높은 보존제이며 검출된 농도 역시 최대 2.18%로 가장 높은 것으로 볼 때 앞으로 지속적인

Table 2. Method validation parameters for 12 preservatives of preservatives in hair cosmetic products

Compound	R ²	Spiked level	Recovery ±RSD(%)	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
Benzyl alcohol(BAL)	0.9994	4	84.54 ± 0.73	0.013	0.040
		16	106.10 ± 2.10		
		80	105.76 ± 0.33		
Phenoxyethanol(PE)	0.9996	4	84.54 ± 1.99	0.298	0.897
		16	100.96 ± 2.66		
		80	102.37 ± 1.22		
Benzoic acid(BA)	0.9997	2	83.20 ± 1.03	0.124	0.376
		8	93.46 ± 1.03		
		40	97.13 ± 0.96		
Methyl paraben(MP)	0.9997	4	84.27 ± 0.31	0.088	0.268
		16	100.94 ± 0.98		
		80	101.65 ± 1.09		
Chlorphenesin(CP)	0.9999	2	84.21 ± 1.58	0.088	0.265
		8	94.33 ± 1.37		
		40	96.75 ± 1.47		
Ethyl paraben(EP)	0.9998	4	88.04 ± 0.14	0.015	0.045
		16	101.30 ± 0.19		
		80	100.98 ± 1.98		
Isopropyl paraben(IPP)	0.9998	4	93.47 ± 1.43	0.011	0.035
		16	99.82 ± 1.18		
		80	99.44 ± 0.23		
Propyl paraben(PP)	0.9998	4	89.29 ± 0.20	0.011	0.035
		16	97.82 ± 1.02		
		80	99.93 ± 1.62		
Isobutyl paraben(IBP)	0.9999	4	92.63 ± 1.42	0.011	0.034
		16	99.12 ± 1.17		
		80	98.74 ± 0.23		
Butyl paraben(BP)	0.9999	4	92.76 ± 0.70	0.043	0.131
		16	99.75 ± 0.79		
		80	99.12 ± 1.39		
Methylisothiazolinone(MIT)	0.9994	0.2	85.53 ± 7.95	0.014	0.044
		0.5	94.47 ± 1.49		
		1	98.57 ± 1.48		
Methylchloroisothiazolinone(CMIT)	0.9996	0.2	89.29 ± 5.78	0.008	0.023
		0.5	97.88 ± 4.28		
		1	104.96 ± 0.39		

조사가 필요하다. 유 등(25)의 유통 화장품 보존제 연구에서는 페녹시에탄올과 파라벤류의 검출률이 각각 62.5%로 높은 것으로 나타났고, 황 등(26)의 유통 화장품 보존제 조사에서도 페녹시에탄올과 파라벤류가 78건 중 36건에서 검출되었다. 본 연구에서는 페녹시에탄올의 검출률은 31%, 파라벤류의 검출률은 8%로 낮았고 총 80건 중 31건에서 검출되었다. 또한 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물도 24건이 검출되어 높은 빈도수를 나타내었다. 이들 혼합물은 사용 후 씻어내는 제품에는 0.0015% 사용한다가 정

해져있고 사용 후 씻어내지 않는 제품에는 사용이 금지된 보존제이다. 본 실험에서는 사용 후 씻어내지 않는 크림·로션제품에서 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물이 1건 검출되어 배한한도 허용기준을 초과하였다.

Marta Lores(27) 등에 따르면 화장품에서 자주 쓰이는 보존제로 파라벤류와 페녹시에탄올, 벤조산등이 자주 사용된다고 하였으며 이는 페녹시에탄올과 벤조산이 자주 쓰인 것과 일치하나 파라벤류는 드물게 사용되었다. 또한 EU에서는 강한 알레르기반응과 민감성 때문에 이소치아졸리논계는

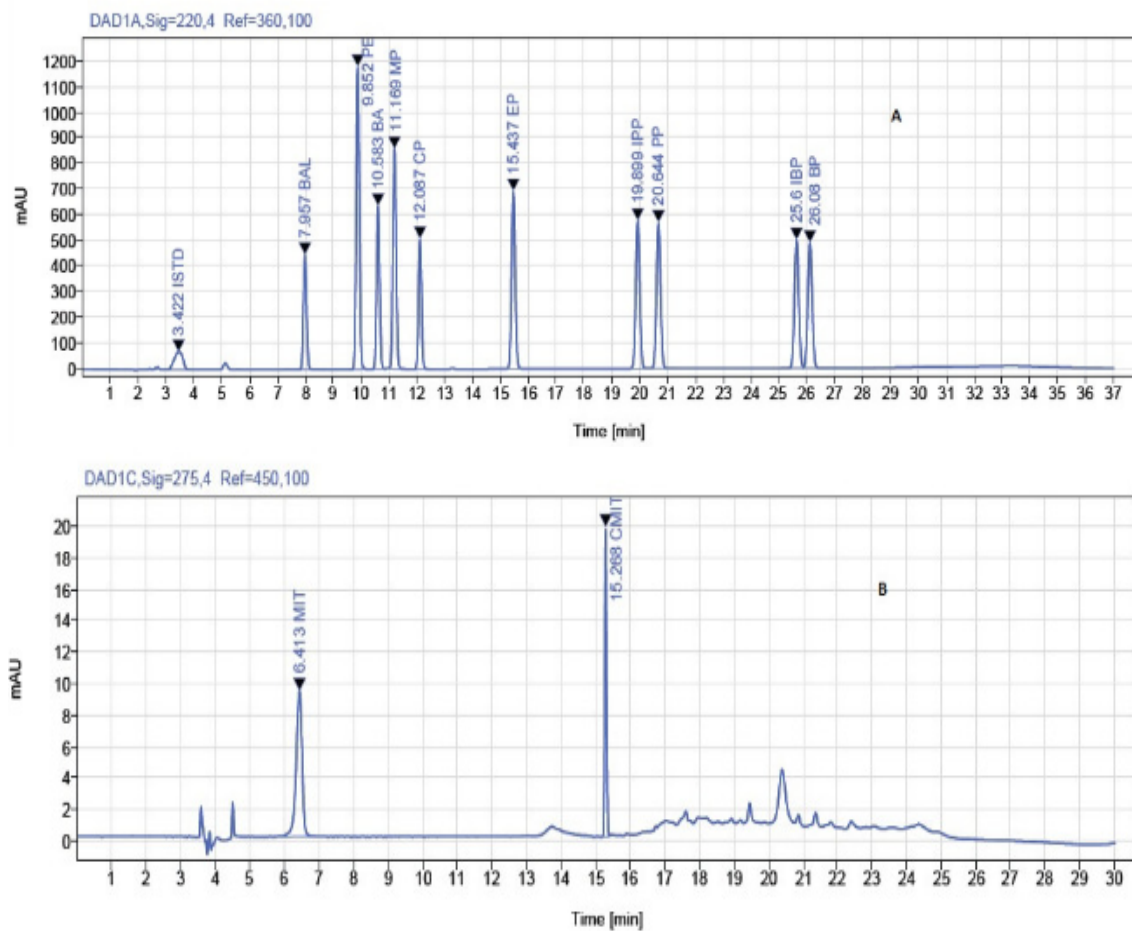


Fig. 1. Chromatogram of 12 preservatives from standard solution.

- A : methyl paraben(MP), ethyl paraben(EP), propyl paraben(PP), isopropyl paraben(IPP), butyl paraben(BP), isobutyl paraben(IBP), benzyl alcohol(BAL), benzoic acid(BA), phenoxyethanol (PE), chlorphenesin(CP), benzoic acid(BA)
- B : methylisothiazolinone(MIT), methylchloroisothiazolinone(CMIT)

Table 3. Number of hair cosmetics preservatives detected in cosmetics item

Cosmetic Item	Domestic		Imported	
	No. of sample	No. of detection sample	No. of sample	No. of detection sample
Shampoo	30	27	11	9
Conditioner (including rinse)	12	9	2	2
Treatment	9	5	5	5
Cream, Lotion	8	5	-	-
Wax	2	1	1	0
Total	61	47	19	16

1) oncentration range(minimum~maximum)

규제가 강화되고 있다고 하였다(28). 식품의약품 안전처 고시 제2017-12호에 따르면 메칠이소치아졸리논은 사용 후 씻어내는 제품에 한해 0.01% (그외 사용금지, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물과 병행사용금지)로 기준이 개정되었다. 따라서 사용 후 씻어내지 않는 제품인 크림·로션제품에서 메칠이소치아졸리논이 검출되어 기준을 초과하였으나 본 연구는 개정 이전 기준이 적용되어 0.01% 기준을 적용하였다.

벤질알콜은 0.01~0.90%의 농도로 검출되었고 최대 농도가 0.90%로 배합한도가 1%임을 감안할 때 사용농도가 높은 것을 알 수 있었다. 메칠이소치아졸리논은 0.0020~0.0060%(4건), 메칠파라벤 0.16~0.34%(4건), 프로필파라벤 0.05~0.22%(2건), 클로페네신 0.21%(1건)의 순으로 검출되었다. 파라벤류는 혼합 사용시 파라옥시안식향산으로서 0.8% 한도이다. 2건에서 메칠파라벤과 프로필파라벤이 혼합 사용되었으나 그 한도는 0.8% 이내로 적합하였다.

두발용 화장품 유형별 보존제 검출현황을 표 5에서 살펴보면 샴푸에서 벤조산이 21건 검출되었으며 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물 13건, 페녹시에탄올 12건의 순으로 나타났다. 컨디셔너(린스 포함)에서는 페녹시에탄

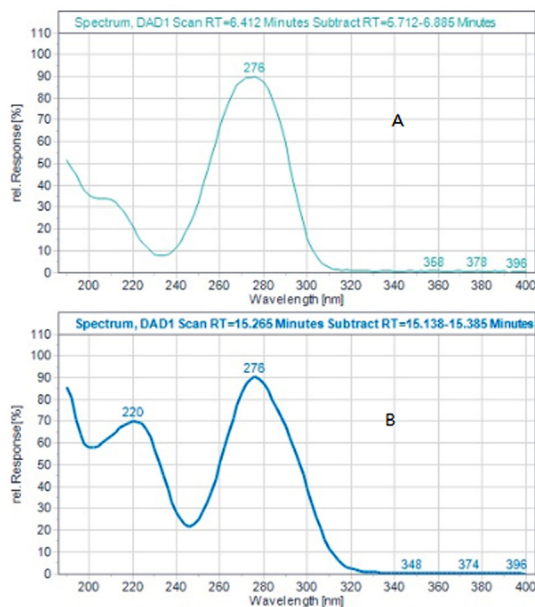


Fig. 2. UV spectrum of MIT and CMIT.

A : methylisothiazolinone(MIT)

B : methylchloroisothiazolinone(CMIT)

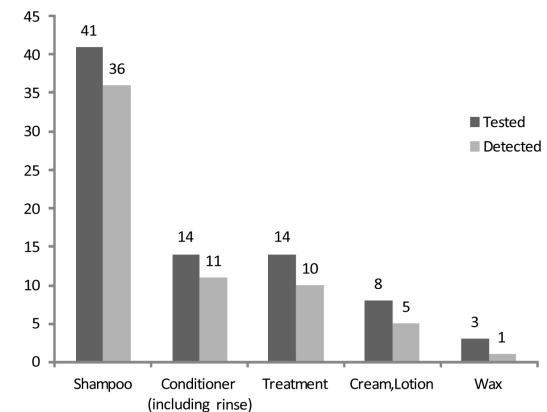


Fig. 3. Detected results of preservatives according to cosmetic item.

Table 4. Maximum allowed concentration and concentration range of twelve preservatives in hair cosmetic products

Compound	Maximum allowed conc.(%)	No. of detection sample	No. violation sample	Concentration range(%) ¹⁾
Benzyl alcohol(BAL)	1	7	-	0.01~0.90
Phenoxyethanol(PE)	1	25	-	0.01~0.69
Benzoic acid(BA)	2.5	25	-	0.10~2.18
Methyl paraben(MP)	0.4	4	-	0.16~0.34
Chlorphenesin(CP)	0.3	1	-	0.21
Ethyl paraben(EP)	0.1	0	-	-
Isopropyl paraben(IPP)	0.4	0	-	-
Propyl paraben(PP)	0.4	2	-	0.05~0.22
Isobutyl paraben(IBP)	0.4	0	-	-
Butyl paraben(BP)	0.4	0	-	-
Methylisothiazolinone(MIT)	0.01	4	-	0.0020~0.0060
Methylchloroisothiazolinone (CMIT) + methylisothiazolinone(MIT) = 3:1	0.0015 (washing products), 그 외 사용금지	24	1	0.00029~0.00144

1) Concentration range(minimum~maximum)

Table 5. Concentration of eight preservatives in hair cosmetic products(%)

Cosmetic Item		BAL ¹⁾	PE	BA	MP	CP	PP	MIT	CMIT + MIT
		No. of detection sample							
Shampoo	Range	0.01~0.82	0.01~0.42	0.38~2.18	0.34~0.32	-	-	0.00015~0.00599	0.00038~0.00144
	No.	5	12	21	2	-	-	2	13
Conditioner (including rinse)	Range	0.90	0.09~0.32	0.19~1.00	-	0.21	-	0.00595	0.00052~0.00103
	No.	1	4	4	-	1	-	1	5
Treatment	Range	0.09	0.12~0.69	-	-	-	-	-	0.00029~0.00106
	No.	1	6	-	-	-	-	-	5
Cream, Lotion	Range	-	0.22~0.64	-	0.16	-	0.05	0.00018	0.00081
	No.	-	3	-	1	-	1	1	1
Wax	Range	-	-	-	0.20	-	0.22	-	-
	No.	-	-	-	1	-	1	-	-

1) Concentration range(minimum~maximum)

Table 6. Detected results of preservatives in hair cosmetic products

Cosmetic Item	BAL	PE	BA	MP	CP	PP	MIT	CMIT+ MIT
Shampoo	1	○	○					○
	2		○	○				
	3		○				○	
	4	○	○		○			
	5	○	○	○				
	6	○						○
	7		○					○
	8		○	○				
	9			○				○
	10		○	○				
	11			○				○
	12			○				○
	13		○	○				
	14		○	○				
	15		○	○				
	16		○	○				
Conditioner (including rinse)	1	○	○	○				
	2		○	○				
	3		○	○				
	4		○			○		
Treatment	1		○					○
	2	○						○
Cream, Lotion	1				○	○		○
Wax	1				○	○		

올과 벤조산 4건, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물 5건으로 검출건수가 비슷했고 트리트먼트에서 페녹시에탄올 6건과 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물 5건으로 검출건수가 비슷했으나 벤조산은 검출되지 않았다. 본 연구에서 샴푸 중 벤조산이 가장 많이 검출된 것은 Raffaele 등(29)이 연구한 기초화장용, 체취 방지용, 두발용 제품 등의 보존제를 분석한 결과 샴푸 4건에서 벤조산이 모두 검

출된 것과 일치한다. 샴푸, 컨디셔너(린스 포함), 트리트먼트에서 페녹시에탄올과 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물은 각 유형에서 검출건수가 비슷함을 확인하였다.

보존제의 유형별 사용현황을 보면 벤질알콜, 페녹시에탄올, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물의 경우 다양한 유형에서 검출되었다. 그러나 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물은 사용 후 씻어내지

않는 제품인 크림·로션제품에서 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물이 사용되었다. 벤조산은 샴푸와 컨디셔너(린스 포함)에서만 사용된 보존제로 나타났다. 클로페네신은 컨디셔너(린스 포함)에서만 1건 검출되었으며 파라벤류는 컨디셔너(린스 포함)와 트리트먼트를 제외한 제품에서 사용된 보존제로 검출되었다. 파라벤류는 혼합 사용시 파라옥시안식향산으로서 0.8% 한도이다. 2건에서 메칠파라벤과 프로필파라벤이 혼합 사용되었으나 그 한도는 0.8% 이내로 적합하였다.

총 80건의 제품 중 63건의 제품에서 보존제가 검출되었고 그중 24건 제품은 표 6에서와 같이 2개 이상의 보존제가 사용되었다. 3가지 이상의 보존제가 사용된 5건의 제품 중 벤질알콜, 페녹시에탄올, 벤조산의 보존제 사용이 2건으로 나타났으며 샴푸와 컨디셔너(린스 포함) 각각 1건이었다. 벤질알콜, 페녹시에탄올, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물의 사용, 벤질알콜, 페녹시에탄올, 메칠파라벤의 혼합물의 사용이 샴푸에서 2건, 메칠파라벤, 프로필파라벤, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물이 크림·로션류에서 1건 사용되었다. 페녹시에탄올과 벤조산의 성분이 동시에 검출되는 경우가 11건으로 두 보존제가 같이 사용되는 경우가 많은 것을 알 수 있었다. 메칠파라벤과 프로필파라벤의 혼합사용은 2건으로 메칠파라벤과 프로필파라벤이 일반적으로 화장품에서 자주 사용되며 (30) 메칠파라벤과 프로필파라벤의 혼합물이 주로 사용된다(31).

메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물이 검출된 제품은 총 24건이었으나 (표 5) 다른 보존제와 같이 사용하는 경우는 8건 (표 6)으로 볼 때 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물은 단독으로 사용(16건)하는 경우가 많은 것으로 보여진다. 대부분의 두발용 화장품은 1종류만 사용하는 경우보다는 2종류 이상의 화장품을 사용하는 것을 볼 때 보존제에 노출되는 경우는 더욱 많아지며 행굴 때 입이나 눈에 들어가지 않도록 조심해야하며 잔류감이 없도록 헹구어내는 것이 바람직할 것이다.

결 론

시중 유통되는 두발용 화장품 중 샴푸, 컨디셔너(린스 포함), 트리트먼트, 크림·로션, 왁스 등 80건을 대상으로 총 12종의 보존제 함량을 조사하였다. 총 80건의 제품 중 샴푸 41건 중 36건(88%), 컨디셔너(린스 포함) 14건 중 11건(79%), 트리트먼트 14건 중 10건(71%), 크림·로션 8건 중 5건(63%), 왁스는 3건 중 1건(33%)이 검출되어 63건의 제품 79%의 제품이 보존제를 사용하고 있는 것으로 나타났으며 그 중 24건은 2개 이상의 보존제가 사용되었다. 보존제별 검출건수는 페녹시에탄올(0.01~0.69%)과 벤조산(0.10~2.18%)이 각각 25건, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물(0.00029~0.00144%)이 24건 검출되었고 벤질알콜(0.01~0.90%)은 7건, 메칠이소치아졸리논(0.0020~0.0060%)과 메칠파라벤(0.16~0.34%)은 4건씩 검출되어 페녹시에탄올, 벤조산, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물의 검출이 많았다. 유형별로 검출된 보존제를 보면 샴푸, 컨디셔너(린스 포함)에서만 벤조산이 검출되었으며 특히 샴푸에서 벤조산이 21건으로 많았다. 샴푸, 컨디셔너(린스 포함), 트리트먼트에서 페녹시에탄올과 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물은 각 유형에서 검출건수가 비슷함을 확인하였다. 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물은 사용 후 씻어내는 제품에서 배합한도 기준 0.0015%이며 최고 0.00144% 농도로 검출되었다. 사용 후 씻어내지 않는 제품인 크림·로션제품 1건에서 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논의 혼합물의 배합한도 기준은 불검출이나 이들 혼합물이 검출되어 허용기준을 초과하였다.

대부분의 두발용화장품은 살균·보존제 배합한도 기준을 준수하는 것으로 나타났다. 그러나 두피의 청결을 위해 누구나 매일 쓰고 있는 두발용 화장품의 살균·보존제 연구는 지속적으로 필요하다. 본 연구에서 적용하지 못한 식품의약품안전의 고시 개정 중 메칠이소치아졸리논의 기준강화에 따른 새로운 기준을 적용한 추후 연구가 필요하겠

다. 특히, 가슴기살균제 폐손상 원인물질인 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논에 대한 관리 및 이들 이소치아졸리논계에 대한 연구도 계속되어야 한다.

참고문헌

1. 조완구, 랑문정, 배덕환 : 현대 화장품학, 한국학술정보(주) p.293~312, 2007.
2. D.K. Brannan, J. Soc. Cosmet. Chem. 46:199~220, 1995.
3. Handa, O, Kokura, S, Adachi, S, Takagi, T, Naito, Y and Tanigawa, T et al : Methylparaben potentiates UV-induced damage of skin keratinocytes. Toxicology, 227:62~72, 2006.
4. Ishiwatari, S, Suzuki, T, Hitomi, T, Yoshino, T, Matsukuma, S and Tsuji, T : Effects of methyl paraben on skin keratinocytes. J Appl Toxicol., 27:1~9, 2007.
5. Neidig, CP and Burrell, H : The esters of *p*-hydroxybenzoic acids as preservatives. Drug Cosmetic Indust., 54:408~410, 1944.
6. Soni, MG, Carabin, IG and Burdock, GA : Safety assessment of esters of *p*-hydroxybenzoic acid(parabens), Food Chem. Toxicol., 43:985~1015, 2005.
7. Eriksson, E, Andersen, HR and Ledin, A : Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities. J. Hazard. Mater., 156:240~259, 2008.
8. Oishi, S : Effects of propyl paraben on the male reproductive system, Food Chem. Toxicol., 40:1807~1813, 2002.
9. Golden, R, Gandy, J and Vollmer, G : A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health. Crit. Rev. Toxicol., 35:435~458, 2005.
10. Tavares, RS, Martins, FC, Oliveira, PJ, Ramalho-Santos, J and Peixoto, FP : Parabens in male infertility-is there a mitochondrial connection. Reprod. Toxicol., 27:1~7, 2009.
11. Shanmugam, G, Ramaswamy, BR, Radhakrishnan, V and Tao, H : GC - MS method for the determination of paraben preservatives in the human breast cancerous tissue. Microchem. J., 96:391~396, 2010.
12. Chen, J, Ahn, KC, Gee, NA, Gee, SJ, Hammock, BD, Lasley and BL : Antiandrogenic properties of parabens and other phenolic containing small molecules in personal care products. Toxicology Appl Pharmacol., 221(3):278~284, 2007.
13. Soni, MG, Carabin, IG and Burdock, GA : Safety assessment of esters of *p*-hydroxybenzoic acid(parabens). Food Chem. Toxicol., 43:985~1015, 2005.
14. Darbre, PD, Aljarrah, A, Miller, WR, Coldham, NG, Sauer, MJ and Pope GS : Concentrations of parabens in human breast tumors. J. Appl. Toxicol., 24:5~13, 2004.
15. Guo, HB, He, F, Gu, B, Liang, L and Smith JC : Time-dependent density functional theory assessment of UV absorption of benzoic acid derivatives. J. Phys. Chem., A 116:11870~11879, 2012.
16. Karabacak, M, Cinar, Z, Kurt, M, Sudha, S and Sundaraganesan, N : FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis spectra, vibrational assignments and DFT calculations of 4-butyl benzoic acid. Spectrochim., Acta A 85:179~189, 2012.

17. Tfouni, SAV and Toledo, MCF : Determination of benzoic and sorbic acid in Brazilian food. *Food Control*, 13(2):117~123, 2002.
18. Fewings, J and Menne, T : An update of the risk assessment for methylchloroisothiazolinone/ methylisothiazolinone (MCI/MI) with focus on rinse-off products. *Contact Dermatitis*, 41:1~13, 1999. 19.
E. Reinhard, R. Waeber, M. Niederer, T. Maurer, P. Maly and S. Scherer : Preservation of products with MCI/MI in Switzerland. *Contact Dermatitis*, 45:257~264, 2001.
20. Sehgal, V, Srivastava, G, Sharma, S, Sehgal, S and Verma, P : Lichenoid tissue reaction/interface dermatitis. Recognition, classification, etiology and clinicopathological overtones. *Indian J Dermatol Venereol Leprol*, 77:418~429, 2011.
21. 박동욱, 류승훈, 임홍규, 김선경, 안종주, 노현석, 최예용, 차원선, 이은, 홍상범, 도경현, 조재림, 배문주, 신동천, 백도명, 홍수종: 가슴기 살균제 폐 손상 피해자의 살균제 노출 특성. *한국환경보건학회지*, 42(3):147~159, 2016.
22. 박동욱, 류승훈, 임홍규, 김선경, 노현석, 차원석, 박두용: 가슴기 살균제 피해자 호흡기로 흡입된 가슴기 살균제 양 추정. *한국환경보건학회지*, 42(3):141~146, 2016.
23. 정삼주, 황영숙, 최채만, 박애숙, 김수연, 김현정, 김정현, 정권 : 어린이용 화장품에 사용되는 보존제 및 함유량 조사. *대한화장품학회지*, 41(3):219~227, 2015.
24. 박은미, 엄미나, 김범호, 조상훈, 박신희, 조현례, 윤미혜, 이정복 : 천연물질 사용 화장품의 잔류농약과 보존제 모니터링. *한국식품위생안전성학회지*, 27(3):257~263, 2012.
25. 유용재, 김진탁, 김종숙, 이병화, 윤건목, 이보영, 윤방한, 이미경, 민필기 : 유통 화장품 중 보존제 함량 조사. *충청북도보건환경연구원보*, 21:29~47, 2012.
26. 황인숙, 정희정, 박원희, 정보경, 이명숙, 김동규, 김리라, 채영주 : 유통 화장품 중 보존제 사용실태 조사. *서울시특별시보건환경연구원보*, 45:77~87, 2009.
27. Marta, Lores, Maria Llompart, Gerardo Alvarez-Rivera, Eugenia Guerra, Marlene Vila, Maria Celeiro, J. Pablo Lamas and Carmen Garcia-Jares : Positive lists of cosmetic ingredients : Analytical methodology for regulatory and safety controls-A review. *Ana. Chim. Acta.*, 915:1~26, 2016.
28. Thyssen, JP, Johansen JD and Menne, T : Contact allergy epidemics and their controls, *Contact Dermat*, 56:185~195, 2007.
29. Raffaele Lecce, Luca Regazzoni, Carlo Mustazza, Gimpaolo Incarnaro, Rita Porra and Alessia Panusa : Screening of preservatives by HPLC-PDA-ESI/MS : A Focus on both allowed and recently forbidden compounds in the new EU cosmetics regulation. *J. Pharm. Biomed Anal.*, 125:260~269, 2016.
30. Soni, MG, Burdock, GA, Taylor, SL and Greenberg, NA : Safety assessment of propyl paraben : a review of the published literature. *Food Chem Toxicol*, 39:513~32, 2001.
31. Jackson EM : *Moisturizers of Today*. *J Toxicol Cutaneous Ocul Toxicol*, 11:173~8 1992.