서울特別市 保健環境硏究院報 第53號 (2017)
Report of S.I.H.E., 53:125~130 (2017)

탈모방지 샴푸에 함유된 중금속 조사

의약품분석팀

정윤경 · 박원희 · 이춘영 · 한은정 · 김희선 · 황인숙 · 오영희 · 정 권

Monitoring of Heavy Metals in Shampoo Used for Hair Loss Prevention

Pharmaceutical Analysis Team

Yoon-kyung Jeong, Won-hee Park, Chun-yeong Lee, Eun-jeong Han, Hee-sun Kim, In-sook Hwang, Young-hee Oh and Kweon Jung

Abstract

This study was performed to investigate the concentration of heavy metals in shampoo used for hair loss prevention. The concentration of the heavy metals(Pb, As, Cd and Hg) were analyzed in 30 shampoos used for hair loss prevention using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry(ICP-OES) and a direct mercury analyzer. The mean concentration of Pb and Hg in total shampoo were 0.770± 0.275(0.333~1.535) ㎍/g and 0.002±0.002(0.001~0.007) ㎍/g, respectively, while As and Cd were not detected. There was no statistically significant difference in the mean concentrations of each heavy metal in shampoo in terms of principal ingredients. As shown above, there was very low concentration of heavy metals in shampoo used for hair loss prevention. However, we use these shampoos everyday, therefore, we are susceptible to chronic exposure to heavy metals. Thus, a protocol to prevent health impairment due to heavy metals must be developed.

Key words : shampoo used for hair loss prevention, heavy metals

서 론

현대인의 탈모는 다양한 원인이 있지만 최근에는 유전적 요인과 함께 각종 환경 오염, 업무 스트레스, 식생활의 변화에 따른 호르몬 분비 이상 등 후천적인 요인의 영향이 증가하고 있다. 탈모의 상징으로 여겨졌던 40~50대 중장년층 이외에도 젊은 층과 여성에게서 탈모가 급증하고 있어, 탈모와 두피 관리에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다(1). 이러한 국내 탈모 인구의 증가로 탈모 시

장은 급팽창 하고 있으며 탈모 관련 산업은 성장기에 들어섰고, 국내 탈모 시장 규모는 2002년 2천억 원에서 2015년에는 4조에 가깝게 성장한 것으로 추정되고 있다(2).

탈모를 해결하기 위해 탈모치료제, 가발, 모발이식제, 탈모방지 샴푸 등 다양한 방법이 있지만 아직 획기적인 치료 방법은 없는 실정이며, 여러 치료를 복합적으로 하는 경우가 단일 치료에 비해 효과적임이 경험적으로 증명 되었다. 치료 약물로는 국소 도포제인 미녹시딜 및 경구 치료제인 프로페시아 등이 처방되고 있으나 수반되는 부작용인 심혈관계 장애, 피부 자극, 성기능 감소 및 심각한 기형 유발 등의 이유로 한계점을 드러내고 있다(3). 하지만 탈모 샴푸의 경우 두피의 피지를 조절하고 청결도를 유지하기 위해 필수적으로 시행해야 하며, 탈모 환자들에게 친숙하기 때문에 다른 치료에 비해 순응도가 높다(4).

인터넷이나 마트 등에서 흔하게 구할 수 있는 탈모방지 샴푸는 식품의약품안전처에서 허가받은 의약외품으로 광고를 하고 있었으며, 가격대도 만 원대에서부터 오만 원 이상까지 다양했다. 하지만 제품에 표시되어 있는 주성분은 살리실산, 비오틴, 니코틴산아미드, 덱스판테놀, 피리티온아연 등으로 거의 같았으며, 여기에 인삼, 감초, 어성초, 자소엽, 하수오 추출물 등이 추가된 한방 탈모 샴푸 제품도 있었다. 한방 추출물이 외용의 방법으로 탈모방지에 미치는 효과에 대해 긍정적인 결과를 보고하는 다양한 연구 결과들이 발표되어 있지만(5~8) 이는 천연 산물을 그대로 또는 가공하여 사용하므로 품질 관리를 위하여 유효성이나 안전성의 확보가 우선적으로 고려되어야 한다(9). 특히 중금속은 인체에 영향을 미치는 지속성 오염물질로(10) 수은, 납, 카드뮴 등은 생물에서 전혀 필요성이 없고 자체 독성 뿐 아니라 축적성도 있어 미량일지라도 체내에 축적되는 것이 많다(11~13). 그러므로 이에 대한 실태 조사와 모니터링 등을 통하여 유통 탈모 샴푸의 위해성 평가 및 안전성 확보를 위해 좀 더 세부적으로 중금속 기준을 설정하여 관리하는 것이 필요하다.

식품의약품안전처에서는 2017년 5월부터 최신 소비 트렌드를 반영하고 프리미엄 화장품 육성을 위하여 염모, 탈모방지 등 4종을 의약외품에서 기능성 화장품으로 전환 시켰다. 하지만 현재까지 판매되고 있는 탈모방지 샴푸는 의약외품으로 허가를 받았으며 약사법으로 관리되고 있어 유해성분 배합한도 및 규격 기준이 설정되어 있지 않았기 때문에 그 실태조사를 통하여 유통 제품의 안전성을 확보함에 이 연구의 첫 번째 목적이 있다. 두 번째는 일반 탈모 샴푸와 한방 추출물이 함유된 탈모 샴푸의 중금속 함량을 비교하여 주성분 차이에 의한 탈모 샴푸의 유해성을 평가, 비교해 보고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료

인터넷에서 의약외품으로 표시하여 판매되고 있는 탈모방지 샴푸 30건을 대상으로 하였으며, 이 중 한방 추출물이 주성분으로 들어간 제품이 18건, 나머지는 일반 성분으로 12건이었다. 제품의 표시사항으로 정리한 탈모방지 샴푸의 주성분들은 표 1과 같다.

2. 표준품 및 시약

금속원소 표준품은 납, 비소, 카드뮴 혼합 표준액 100 μg/mL(Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA)을 0.5 N 질산에 희석하여 사용하였고, 수은 분석을 위한 표준품은 NIST(National Institute of Standards & Technology, Gathersburg, MD, USA)에서 구입한 1566 b를 사용하였다. 분석에 사용된 시약은 유해 중금속 분석용 질산(62%, Osaka Co. Ltd., Osaka, Japan)을 사용하였고, 실험에 사용되는 증류수는 초순수제조장치(Barnstead, USA)를 통과한 여과수로 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다.

3. 실험방법

1) 시료 전처리

시료의 전처리는 극초단차분해법에 따라 시료 약 0.2 g을 마이크로웨이브 분해 용기에 넣고 질산

10 mL를 가한 후 용기를 후드 안에 정치시켜 발생 가스를 제거하고 용기를 밀폐한 후 마이크로웨이브(MARS6, CEM, USA)를 사용하여 분해하였다. 분해가 끝난 시료 용액을 방랭한 후 탈기 하였으며, 초순수를 가하여 20 mL로 정용하고 여과 후 시험 용액으로 사용하였다. 수은은 휘발성을 갖는 금속으로 산으로 전처리 없이 자동시료주입기가 부착된 수은분석기를 사용해 시료 30 mg을 정밀하게 달아 고온으로 가열 분해하여 수은을 기화시켜 수은 포집기에 포집, 농축하여 측정하는 가열기화금아말감법으로 분석 하였다.

2) 기기 분석

탈모 샴푸의 중금속 정량은 납, 비소, 카드뮴의 3종류의 중금속에 대해 ICP-OES(OPTIMA 5300 DV, Perkin-Elmer, shelton, CT, USA)를 사용하였으며, 기기 분석 조건은 표 2와 같다. 중금속 분석용 표준원액을 질산 용액으로 희석하여 검량선을 작성하고, 공시험액으로 보정하여 시료의 중금속 함량을 구하였다. 수은 분석은 Direct Mercury Analyzer(DMA 80, Milestone, Italy)를 이용하여 분석 하였으며 분석 조건은 표 3과 같다.

Table 2. The conditions of ICP-OES spectrometer

Parameter	Condition
Wavelength(nm)	Pb : 220.353 Cd : 228.802 As : 188.979
RF power(Watts)	1,450
Plasma gas flow(mL/min)	15
Nebulizer gas flow(L/min)	0.82
Auxiliary gas flow(mL/min)	0.2
Sample flow rate(mL/min)	1.50

Table 3. The conditions of mercury analyzer

Parameter	Condition
Drying temperature	200℃
Drying time	150 sec
Decomposition temperature	850℃
Decomposition time	180 sec
Purse time	60 sec
Amalgam Heating time	12 sec
Record time	60 sec

3) 통계 처리

자료의 통계 처리는 IBM SPSS statistics 20을 이용하여 평균, 표준 편차, 범위를 구하였다. 탈모 샴푸 주성분의 차이에 따른 유의성은 독립표본 t-test로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 분석법 검증

분석의 타당성을 검증하기 위하여 검출한계, 정량한계, 직선성을 이용하여 평가하였다. 납 등 3종

Table 1. Main components in shampoo for hair loss prevention

Group	Main components
Shampoo for hair loss prevention	피리티온아연액, 살리실산, 덱스판테놀, 니코틴산아미드, L-멘톨, 비오틴
Herb based shampoo for hair loss prevention	피리티온아연액, 살리실산, 덱스판테놀, 니코틴산아미드, L-멘톨, 비오틴, 상백피추출물, 자초추출물, 어성초추출물, 인삼추출물, 감초추출물, 자소엽추출물, 녹차추출물, 하수오추출물, 고삼추출물, 단삼추출물, 당귀추출물, 백수오추출물, 쑥추출물, 의이인추출물, 복령추출물, 지황추출물, 구절초추출물, 구기자추출물, 박하추출물, 천궁엑스 등

금속 원소 표준품을 0.01~1.0 mg/L 농도로 단계별 희석하여 ICP-OES로 분석 후 검량선을 구하였고, 수은은 표준인증물질 1566 b를 약 30 mg을 수은분석기로 측정하여 검량선을 구한 후 각각 반응의 표준편차와 기울기를 이용하여 검출한계 및 정량한계를 아래의 식으로 구하였다.

LOD(limit of detection) = 3.3σ/S
LOQ(limit of quantitation) = 10σ/S
(σ : Standard deviation of the blank,
S : The slope of the calibration curve)

납, 비소, 카드뮴의 검량선은 0.01~1.0 mg/L의 농도에서 모두 R^2=0.999 이상, 수은은 0~3.4763 ng 농도에서 R^2=0.999 이상으로 양호한 직선성을 보였으며, 이 직선식으로부터 구한 각 원소별 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 Pb이 0.002, 0.006 μg/kg, As 0.003, 0.009 μg/kg, Cd 0.001, 0.003 μg/kg, Hg 0.0047 ng, 0.0141 ng으로 나타났다(표 4).

납, 비소, 카드뮴의 중금속에 대한 회수율은 한국표준과학연구원 표준인증물질(Certified Reference Materials, CRM 093과 132)을 이용하였고, 수은은 1566 b를 이용하여 시료와 동일한 전처리 및 측정 조건에서 3회 반복 실험하여 회수율을 측정하였다. 그 결과는 표 5에 나타내었다.

Table 4. LOD, LOQ and Linearity(R^2) of consitituent elements

Element	LOD	LOQ	R^2
Hg	0.0047 ng	0.0141 ng	0.9996
Pb	0.002 μg/kg	0.006 μg/kg	0.9996
As	0.003 μg/kg	0.009 μg/kg	0.9996
Cd	0.001 μg/kg	0.003 μg/kg	0.9999

2. 탈모샴푸의 중금속 함량

인터넷에서 의약외품으로 표시하여 판매되고 있는 탈모방지 샴푸 30건에 대하여 중금속 함량을 측정한 결과는 표 6와 같다. 납의 평균 검출량은 0.770±0.275(0.333~1.535) μg/g, 비소와 카드뮴은 검출되지 않았다. 수은은 0.002±0.002(0.001~0.007)μg/g으로 이는 화장품 안전기준 등에 관한 규정(식품의약품안전처고시 제2017-114호)에서 제시한 납 20 μg/g, 비소 10 μg/g, 카드뮴 5 μg/g, 수은 1 μg/g 기준에도 훨씬 못 미치는 값이었다(14).

결 론

모발의 먼지, 노폐물을 제거하여 두발 및 두피를 청결하게 유지하는 동시에 건강하게 유지하는 목적으로 사용하는 것으로 현대인들은 모발 세정용 화장품을 거의 매일 이용하고 있다. 다른 모발 제품과 마찬가지로 모발 세정용 화장품에도 중금속이 함유되어 있으며, 케라틴에 의해 모발에 흡수된다(15). 그러므로 함유된 중금속의 농도에 따라 세발의 횟수, 세정수의 경도에 따라 흡수 정도도 달라질 수 있으며 모발 중의 중금속 함유량은 변동한다. 뿐만 아니라 이들 중금속이 체내에 흡수될 경우 수포, 습진, 다형홍반, 육아종, 구진, 소양증 등을 동반한 알레르기나 접촉성 피부염을 초래할 수 있는 것으로 알려져 있다(16).

Table 5. The measurement of certified reference material(CRM) and Recovery

Element	Material	No.	Certified(mg/kg)	Measured(mg/kg)	Recovery(%)
Hg	NIST 1566b	3	0.0371 ± 0.013	0.0376 ± 0.01	99
Pb	CRM 093	3	24.55 ± 0.29	22.56 ± 0.081	92
As	CRM 132	3	15.12 ± 0.60	13.91 ± 0.095	92
Cd	CRM 132	3	24.8 ± 1.2	22.52 ± 0.231	91

Table 6. Heavy metal concentration in shampoo for hair loss prevention classified by herb based

(unit : mg/kg)

	Shampoo for hair loss prevention (n = 12)	Herb based shampoo for hair loss prevention (n = 18)	Total (n = 30)
Pb	0.717 ± 0.325[1)] (0.335~1.535)[2)]	0.805 ± 0.240 (0.333~1.183)	0.770 ± 0.275 (0.333~1.535)
As	ND[3)]	ND	ND
Cd	ND	ND	ND
Hg	0.001 ± 0.001 (0.001~0.005)	0.002 ± 0.002 (0.001~0.007)	0.002 ± 0.002 (0.001~0.007)

1) Data were expressed as mean ± Standard deviation
2) Data were expressed as minimum ~ maximum
3) ND : Not detected

일반 모발 세정용 화장품보다 고가로 판매되는 탈모방지 샴푸의 중금속 조사로 안전성에 관한 품질 관리 자료를 확보하고자 인터넷에서 의약외품으로 표시하여 판매되고 있는 탈모방지 샴푸 30건 중에서 납, 비소, 카드뮴, 수은의 함량 측정과 주성분으로 한방 추출물이 들어간 제품과 아닌 제품의 중금속 함량을 비교해 보았다.

1. 납의 평균 검출량은 0.770±0.275(0.333~1.535) mg/kg, 비소와 카드뮴은 검출되지 않았다. 수은은 0.002±0.002(0.001~0.007) mg/kg으로 이는 화장품 안전기준 등에 관한 규정 기준에도 훨씬 못 미치는 값이었다.

2. 일반 탈모 샴푸보다 주성분으로 한방 추출물이 함유된 탈모 샴푸가 납, 수은 함량에서 조금 높은 경향을 보였지만 통계적으로는 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).

3. 시험 결과 모든 제품에서 허용 기준에 못 미치는 값으로 안전한 수준이었다. 하지만 탈모 샴푸의 경우 환자들이 거의 매일 사용하므로 중금속이 아주 미량일지라도 체내에 축적되어 잘 배설되지 않고 장기간에 걸친 부작용을 나타내기 때문에(17) 지속적인 모니터링과 허용 기준 강화 등이 필요하다 사료된다.

참고문헌

1. 이정란, 임은진 : 대한피부미용학회지, 국내 탈모관리 시장의 분석 및 전망 p.155, 2009.
2. 박재영 : 건국대학교, 서비스 품질에 의한 관계형성이 고객충성도에 미치는 영향 p.28, 2012.
3. Kim, JW, Lee, SM, Choi, JE and Son SW : Study of the efficacy of Korean Red Ginseng in the treatment of androgenic alopecia, J. Ginseng Res., 33(3):223, 2009.
4. 현무열 외 : 대한피부미용학회지, 홍삼사포닌 Rg3가 함유된 샴푸의 탈모방지와 양모개선 효과, p.188, 2013.
5. 김무영, 안봉전 : 대한본초학회지, 한약재 배합에 따른 탈모 방지 및 발모 촉진에 관한 연구. 19(2):9~20, 2004.
6. 김재환, 이상민, 최재은, 손상옥 : 고려인삼학회지, 고려 홍삼의 탈모증 개선 효과에 대한 임상 연구. p.223~228, 2009.
7. 박원석 외 : 대한한의학회지, 5종의 한약 추출물이 함유된 헤어 에센스제품(HHRHG 0202-80)이 in vitro 및 in vivo에서육모 및 탈모방지에 미치는 효과, p.152~160, 2004.

8. 이재근 외 : 한방안이비인후과피부과학회지, 한방모발제품이 탈모증상에 미치는 영향, p.145~152, 2009.
9. Park MK, Kim SY and Hwang HU : A study on the heavy metal contents in herbal medicine-Cultivated herbal medicines at north Gyeongbuk area-. Journal of the Environmental Sciences. 13:1117~1122, 2004.
10. Yim, OK, Han, EJ, Chung, JY, Park, KS, Kang, IH, Kang, SJ and Kim, YJ : The monitoring of some heavy metals in oriental herbal medicines and their intake rates. Analytical Science & Technology, 22:128~135, 2009.
11. Lagerwerff, JV : Lead mercury and Cadmium as contaminants In Micronutrients in Agriculture, Soil Sci. Soc., America, Madison, Wisconsin, p.593~ 636, 1972.
12. Kang, SJ and HS, Choi. : Effect of Road side soil and vegetation with Lead and Zinc by motor vehicles, Korea J. Bot., 15(3):55~61,1972.
13. Kim, BS, Yun, HC and Ko, YS : A study on the Lead content in the air of Seoul and in the soil and cabbage a long Kyung-In and Kyung-Bu Highways, J. Korean Resource Institute for better Living, p.11~17, 1993.
14. 식품의약품안전처고시 제2017-114호 : 화장품 안전기준 등에 관한 규정
15. 문정아 외 : 인제 메디컬 저널, 수입 외국산 모발세정용 화장품의 중금속 농도에 관한 연구, p.569, 2002.
16. Flower SF. : Allergic contact dermatitis from nickle in eyeshadow. Contact. Dermatitis. 20:380-1, 1998.
17. 박덕만, 조선대학교 대학원 : 녹차를 이용한 모발 속 중금속 배출에 관한 연구, p.25, 2009.