

유통 화장품 중 보존제 사용실태 조사

독성약품팀

황인숙 · 정희정 · 박원희 · 정보경 · 이명숙 · 김동규 · 김리라 · 채영주

Examination of Preservatives in Cosmetic Products

Toxicopharmaceutical Team

**In-sook Hwang, Hee-jeong Jeong, Won-hee Park, Bo-kyung Jung,
Myung-sook Lee, Dong-gyu Kim, Li-la Kim and Young-zoo Chae**

Abstract

This study was conducted to determine the 2-phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben, isopropylparaben and isobutyl paraben levels in seventy-eight commercial cosmetic products by HPLC. The HPLC method was modified from Korean FDA guideline involved Luna(2) C₁₈ column, photo diode array detector(λ ; 270 nm) and a gradient of 20% acetonitrile + 1% phosphoric acid(Elute A) and 70% acetonitrile + 1% phosphoric acid(Elute B). The calibration curves were linear from 25.2 to 200 mg/L. The repeatability was satisfactory(RSD values < 5.0%). The % deviation with respect to accuracy ranged from ± 0.1 to ± 6.6 . Incorrect labeling for 2-phenoxyethanol in one imported and parabens including 2-phenoxyethanol in two domestic products were found, but the contents of all of the target presevatives in seventy-eight commercial cosmetics were within the maximum allowed amounts for the respective substances.

Key words : preservatives, paraben, 2-phenoxyethanol, HPLC, cosmetics

서 론

인체의 청결 또는 미화를 목적으로 사용되는 화장품은 그 품질을 확보하고 미생물로부터의 오염 및 부패를 방지하기 위하여 다양한 살균·보존제

를 사용하고 있으며, 그 효과를 높이기 위해 보통 2개 이상의 보존제가 혼용되고 있다(1~3). 국내에서는 화장품에 사용가능한 살균·보존제를 파라벤류 및 페녹시에탄올 등 약 50종으로 한정하고 있고, 이들 살균·보존제는 세포독성 및 접촉성알

레르기 등 안전성에 문제가 있는 성분들이므로 화장품 원료기준 고시로 그 종류와 사용량을 규제하고 있다(4, 5). 특히 파라벤류는 동물실험 중 암컷 랫트에서 자궁의 증식을 유도하였을뿐 아니라 in vitro 시험에서도 유방암 세포주인 MCF-7 세포를 유의적으로 증가시키고, 에스트로겐 수용체와의 결합시험에서 높은 결합력을 보여 내분비계 장애 작용 능력이 있음이 확인되었으나(6), 현재 유통되는 대부분의 화장품에 단독 또는 다른 보존제와 혼용되어 널리 사용되고 있다. 한편 염모제 및 잉크의 용제, 어류의 마취제 및 국소소독제(7)로 사용되고 있는 페녹시에탄올은 in vitro 실험에서 'human skin'에서 6시간 동안 59.3% 이상 흡수되고, 다량으로 사용할 경우 피부괴사까지 초래할 수 있는(5) 성분으로 '파라벤프리' 표시제품에서 보존제로 많이 활용되고 있다. 의약품 및 식품에 사용되는 보존제에 대한 기준 및 시험법은 식품공전 및 대한약전에 수록되어 있으나 화장품 중 보존제에 대한 공정시험법은 따로 마련되어 있지 않고, 배합 한도만 설정되어 있다. 그러나 분석기를 활용한 화장품 중 보존제에 대한 분석에 대한 연구들이 꾸준히 증가하고 있고(8~10), 비록 배합한도 설정된 살균·보존제 전부는 아니지만 일부 살균·보존제에 대해 식품의약품안전청에서 2006년 화장품 살균·보존제에 대한 가이드라인(11)을 발표함은 보존제 성분에 대한 안전성을 우려하며 과학적 분석을 원하는 소비자 혹은 국민들의 요구에 기여한 바 크다. 최근 국내에서는 화장품법 개정으로 화장품에 사용되는 모든 원료성분을 제품의 용기에 표시하도록 함(12)에 따라 소비자들은 화장품에 첨가된 원료, 살균·보존제 종류에 대한 상세정보를 화장품용기, 첨부문서 또는 해당회사의 홈페이지를 통해서 얻을 수 있다. 최근 보존제를 사용하지 않았다는 식물추출물을 이용한 화장품, '파라벤 프리', '무방부제' 광고제품도 등장하고 있어 이들 제품에서의 보존제 함유여부 실태조사가 필요할 것으로 판단된다. 시중 유통 화장품의 용기·표시사항을 육안으로 검토한 결과 대부분의 화장품들은 보존제로 파라벤류를 단독으로 사용하거나 다른 보존제와 혼용하였고, 이에 본 연구에서는 가장 많이 사용된 것으로 표시된

파라벤류와 페녹시에탄올을 선택하여 분석기기를 활용한 과학적인 분석을 통해 도출된 결과와 화장품용기 또는 첨부문서에 표시된 사항을 비교하여 보고하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

서울시내 대형마트, 시장 및 지하철 판매점 등에서 유통되는 78건의 제품을 구입하였으며, 그 유형으로는 로션이 47건, 크림이 6건, 팩이 16건, 클렌저(두발용 포함)가 9건이다. 표시사항에 파라벤, 페녹시에탄올 표시가 있는 제품은 33건, 표시가 없는 제품은 45건이고, 그 중 수입화장품 10건이 포함되어 있다.

2. 표준품 및 시약

Methyl p-hydroxybenzoate(99.0%, Wako, Japan), ethyl p-hydroxybenzoate(99.0%, Wako, Japan), propyl 4-hydroxybenzoate(99%, Fluka, Switzerland), butyl 4-hydroxybenzoate(99%, Fluka, Switzerland), 2-phenoxyethanol(99.5%, Fulka, Germany), isopropyl 4-hydroxybenzoate(Sigma-aldrich, USA), isopbutyl 4-hydroxybenzoate(Tokyo chemicals, Japan), acetaminophen(KFDA), acetonitrile(HPLC grade, J.T.Baker, USA), methanol(HPLC grade, J.T.Baker, USA).

3. 기기

HPLC(Acquity UPLC, Waters, USA, PDA Detector, Data Analysis(Empower 2)), Ultrasonicator(FS765H, Fisher, USA), Water purifier(Elga, Purelab Option, USA).

4. 실험방법

1) 분석조건

식품의약품안전청 「화장품 살균·보존제 분석법 가이드라인」의 이동상조건을 응용하였으며, Luna

(2) C₁₈ 컬럼(5 μm, 4.6 × 250 mm), 검출과장 270 nm, 이동상 A(1% 인산함유 20% 아세트니트릴), 이동상 B(1% 인산함유 70% 아세트니트릴), 농도구배조건은 25% B 8분, 40% B 15분, 60% B 25분, 100% B 30분 0% B 37분, 주입 대기시간 3분, 유속 1.0 mL/min, 주입량 20 μL 조건으로 실시하였다.

2) 표준액 조제, 검량 및 정량한계

페녹시에탄올(2-phenoxyethanol), 메칠파라벤(methyl p-hydroxybenzoate, Methylparaben), 에칠파라벤(ethyl p-hydroxybenzoate, Ethylparaben), 이소프로필파라벤(isopropyl 4-hydroxybenzoate, Isopropylparaben), 프로필파라벤(propyl 4-hydroxybenzoate, Propylparaben), 이소부틸파라벤(isobutyl 4-hydroxybenzoate, Isobutylparaben), 부틸파라벤(butyl 4-hydroxybenzoate, Butylparaben) 100 mg을 각각 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 녹여 25 mL로 한 액을 표준원액으로 하였다. 내부표준액은 아세트아미노펜 약 400 mg을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 녹여 200 mL로 하였다. 표준원액 0.63 mL, 1.25 mL, 5.0 mL를 각각 취하여 내부표준액 1.0 mL를 넣고 메탄올로 희석하여 100 mL가 되게 하여 표준액으로 하고 0.45 μm 필터로 여과한 후 HPLC에 주입하였다. 이들의 농도는 각각 25.2, 50, 200 mg/L 이다. 이 3가지 농도 표준액을 분석조건에 따라 주입하여 얻은 peak area를 이용하여 검량선을 작성하였다.

3) 검액 조제

시료 약 2.0 g을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 초음파 진탕하여 충분히 분산시킨 다음 내부표준액 1.0 mL 및 메탄올을 넣어 100 mL로 한 액을 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

4) 반복성 및 정확성

각각의 표준액 25.2, 50, 200 mg/L을 7회 반복 주입하여 머무름시간, 검출된 양의 평균, 상대표준차, 분산정도를 구하여 분석방법의 반복성 및 정확성을 측정하였다.

5) 회수율

페녹시에탄올, 파라벤류(6종) 등을 함유하지 않는 시료 중 팩제, 로션제 각 1건을 선택하여 각각 약 2.0 g을 정밀하게 달아 용량플라스크에 넣고, 페녹시에탄올, 파라벤류 각각의 표준원액 0.63 mL, 5.0 mL을 넣고, 메탄올로 희석하여 초음파 진탕하여 충분히 분산시킨 다음 내부표준액 1.0 mL 씩을 첨가한 후 최종농도가 각각 25.2, 200 mg/L가 되도록 하였다. 각각의 시료에 대하여 3회 반복실험을 실시하여 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

1. 검량선 작성 및 검출 · 정량한계

페녹시에탄올, 파라벤류(6종)에 대한 농도별 표준액을 이용하여 HPLC에서 얻은 peak area를 이용하여 얻은 검량선은 표 1과 같다. 정량은 내부표준물질법에 따라 실시하였다. 25.2~200 mg/L 범위에서 얻어진 검량선의 r값은 0.99997 이상으로 양호한 직선성을 나타내었다. 분석기기 내의 데이터 분석프로그램(Empower 2)의 시스템적합성 프로그램을 이용하여 S/N ratio를 3으로 하였을 때 적분 되어지는 한계를 검출한계(LOD)로, 10으로 하였을 때를 정량한계(LOQ)로 정하여 보존제별 검출한계와 정량한계를 측정하였다. 화장품원료기준고시에서의 페녹시에탄올의 배합한도는 1%, 파라벤류는 단일인 경우 0.4%, 혼합사용의 경우 0.8% 이며, 실험결과 정량한계는 메칠파라벤이 0.136, 페녹시에탄올 0.768 mg/L로 나타났으며, 전체적으로 0.136~0.768 mg/L이다.

2. 정확성 및 반복성

측정값이 이미 알고 있는 표준값에 근접한 정도(정확성)를 알기 위해 25.2, 50, 200 mg/L의 표준액 3개로 얻은 peak area를 기준으로 검량선을 작성하고 각각의 표준액을 7회 반복 주입하여 검액과 동일한 내부표준물질법으로 정량한 평균 측정값을 표 2 'Average of observed amount'로 표시하였다. 정확성의 분산편차를 의미하는 %

Table 1. Linearity and quantity values of the standard solutions of seven preservatives

Compound ¹⁾	Linearity equation	Correlation coefficient(R ²)	LOD(mg/L) ²⁾	LOQ(mg/L) ³⁾
PE	$Y = 1.40 \times 10^4 X - 6.9 \times 10^2$	1.00000	0.230	0.768
MP	$Y = 7.65 \times 10^4 X + 7.4 \times 10^4$	1.00000	0.041	0.136
EP	$Y = 7.15 \times 10^4 X - 3.7 \times 10^3$	0.99999	0.047	0.158
IPP	$Y = 6.54 \times 10^4 X + 8.9 \times 10^3$	0.99995	0.055	0.182
PP	$Y = 6.66 \times 10^4 X + 9.2 \times 10^3$	0.99995	0.053	0.177
IBP	$Y = 5.99 \times 10^4 X - 3.6 \times 10^3$	1.00000	0.058	0.193
BP	$Y = 6.17 \times 10^4 X - 4.5 \times 10^3$	0.99999	0.056	0.188

¹⁾ PE : 2-Phenoxyethanol, MP : Methylparaben, EP : Ethylparaben, IPP : Isopropylparaben, PP : Propylparaben, IBP : Isobutylparaben, BP : Butylparaben.

²⁾ The limit of detection(LOD) is an estimation of 3 x noise.

³⁾ The limit of quantitation(LOQ) is an estimation of 10 x noise.

deviation of accuracy 범위는 대부분 $\pm 5\%$ 이내 였으나, 페녹시에탄올 25.2 mg/L와 이소프로필파라벤, 이소부틸파라벤 50 mg/L를 주입하였을 때 분산정도가 각각 -6.3%, +6.6%, +6.6%로 나타났다. 그러나 검량선의 직선성을 나타내는 R²값이 0.99995 이상이므로 본 연구에서는 이 검량선을 이용하여 시료 중 7가지 보존제 함유량을 조사하였다. 또한 검량선을 작성한 3가지 농도에서 얻은 7종류 표준액의 농도별 7회 반복주입에 따른 오차를 측정하기 위한 반복성 자료도 조사하였다. 반복주입에 따른 머무름시간의 상대표준편차는 7종류의 표준액에서 농도에 관계없이 0.1% 이하로 전체적으로 분석기기의 병행정밀성은 우수하였다. 본 조건에서의 머무름시간은 식품의약품안전청 「화장품중 살균·보존제 분석법 가이드라인」과 유사하였다. Luna(2) C₁₈ 컬럼(5 μ m, 4.6 \times 250 mm)에서 분리되는 보존제를 평균 머무름 시간(분) \pm 표준편차 형태로 표현할 때, 페녹시에탄올 10.267 \pm 0.01, 메칠파라벤 11.566 \pm 0.01, 에칠파라벤 15.723 \pm 0.01, 이소프로필파라벤, 19.990 \pm 0.02, 프로필파라벤 20.662 \pm 0.02, 이소부틸파라벤 25.328 \pm 0.02, 부틸파라벤 25.758 \pm 0.02으로 페녹시에탄올이 가장 먼저 분리·용출되었으며, 부틸파라벤이 25분대에 마지막으로 분리되었다. 참고로 내부표준액 아세트아미노펜의 머무름 시간

은 약 3.9분 이었고, 추출용매로 사용한 메탄올은 약 1.8분이었다. 표준액을 농도별로 7회 주입하여 얻은 검출량의 재현성 결과는 표 2와 같다. 7회 반복 주입할 때 평균 검출량과 표준편차를 구하여 상대표준편차를 계산한 결과 25.2 mg/L에서는 3.2~3.3%, 50 mg/L에서는 4.5~4.6%, 200 mg/L에서는 1.1~1.5% 로 모두 5.0% 이내였다.

3. 회수율

가이드라인에서 제시한 50% 인산함유 아세트니트릴용액 대신 추출용매로 100% 메탄올을 사용하여 추출하였으므로, 추출용매 변경에 따른 회수율을 측정하였다. 100% 메탄올을 사용하였을 때 내부표준물질인 아세트아미노펜 피크의 비대칭성 @4.4 측정값이 0.949인데 비해 식품의약품안전청에서 제시한 50% 인산함유 아세트니트릴용액은 0.7 이하로 아세트아미노펜 내부표준물질을 이용한 정량단계에서 좀 더 신뢰할 만한 정보를 얻고자 추출용매를 변경하였다. 회수율 측정방법은 분석 결과 보존제가 검출되지 않은 시료 중 액체, 로션제, 각 1개를 선정하여, 각각 약 2.0 g을 정밀하게 달아 용량플라스크에 넣고, 페녹시에탄올, 파라벤류 총 7가지 표준원액 0.63 mL, 5.0 mL을 구분하여 첨가하고, 메탄올로 희석하여 초음파 진탕하여 충분히 분산시킨 다음 내부표준액 1.0 mL 씩을

첨가한 후 최종농도가 25.2, 200 mg/L되도록 하였다. 총 4개의 회수율용 시료를 3회 반복실험을 실시하여 회수율을 구하였다. HPLC에 주입하여 얻은 면적을 검액과 동일한 방법으로 정량하여 제형별, 농도별 회수율을 측정하여 표 3 결과를 얻었다. 팩 제형의 회수율은 97.8~102.0%, 로션제형은 96.4~99.3%으로 제형에 따른 큰 차이는 없었으며, 96% 이상으로 전반적으로 양호하였다.

4. 시료의 보존제 함유량

화장품의 품질을 확보하고 그 유용성을 높이기 위해 사용되는 보존제 중 가장 빈번히 사용되는 페녹시에탄올과 파라벤류를 선정하여 로션제 47건 (세럼 포함), 팩제 16건, 크림제 6건, 클렌저 9건 (두발용 포함) 등 78건을 가지고 분석조건에 따라 시험한 결과 42건에서는 본 연구에서 분석하고자 하는 페녹시에탄올, 파라벤류 보존제는 사용하지

Table 2. Accuracy and Reproducibility of the standard solutions of seven preservatives (n=7)

Compound ¹⁾	Theoretical amount(mg/L)	Average of observed amount(mg/L)	Standard deviaton.	RSD(%) ²⁾	% Deviation of Accuracy ³⁾
PE	25.2	23.6	0.78	3.3	-6.3
	50.0	51.1	2.32	4.5	+2.2
	200.0	199.3	2.22	1.1	-0.3
MP	25.2	24.6	0.78	3.2	-2.4
	50.0	52.5	2.35	4.5	+5.0
	200.0	199.8	2.74	1.4	-0.1
EP	25.2	24.5	0.78	3.2	-2.8
	50.0	52.3	2.37	4.5	+4.6
	200.0	199.5	2.86	1.4	-0.1
IPP	25.2	24.5	0.78	3.2	-2.8
	50.0	53.3	2.42	4.5	+6.6
	200.0	199.8	2.92	1.5	-0.3
PP	25.2	24.5	0.78	3.2	-2.8
	50.0	52.2	2.42	4.6	+4.4
	200.0	199.8	2.92	1.5	-0.1
IBP	25.2	24.4	0.78	3.2	-3.2
	50.0	53.3	2.39	4.5	+6.6
	200.0	199.5	2.97	1.5	-0.3
BP	25.2	24.4	0.79	3.2	-3.2
	50.0	52.2	2.42	4.6	+4.4
	200.0	199.8	3.00	1.5	-0.1

¹⁾ PE : 2-Phenoxyethanol, MP: Methylparaben, EP: Ethylparaben, IPP: Isopropylparaben, PP : Propylparaben, IBP : Isobutylparaben, BP : Butylparaben.

²⁾ RSD(%) : $100 * \text{Standard deviation of individual observed amount} / \text{average observed amount(mg/L)}$.

³⁾ % Deviation of accuracy : $(\text{Average of observed amount} - \text{Theoretical amount}) / \text{Theoretical amount} * 100$.

않았음을 알 수 있었다. 78건 중 보존제가 검출된 시료 36종을 제형별로 도표화하였다(그림 1). 로션제의 64%에서 보존제가 검출되었고, 팩제는 38%, 크림제와 클렌저(두발용 포함)에서는 본 연구에서 분석하고자 하는 보존제는 검출되지 않았다. 파라벤류 또는 페녹시에탄올이 검출된 시료는 36건으로, 용기표면 또는 첨부서류에 파라벤, 페녹시에탄올 표시가 있는 제품이 33건임을 고려할

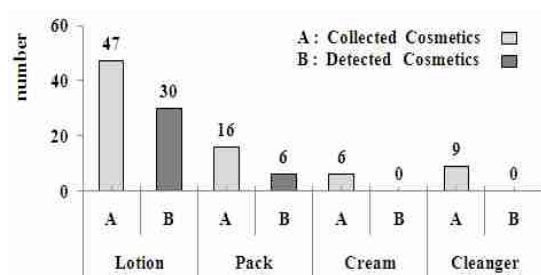


Fig. 1. Detected results of preservatives according to cosmetic type.

때 3건은 표시사항과 일치하지 않았다. 표시사항과 일치하지 않은 제품 중 1개는 일본제품이고, 2개는 국산제품으로 동일회사의 제품이었다. 일본제품 '○○○세럼' 1건(표 4 ; No.3)에서 검출된 페녹시에탄올 함량은 0.02%였으며, 국내제품 '○○○에센스' 2개(표 4 ; No.1, No.2)에서 검출된 양은 각각 페녹시에탄올 0.68%, 0.77%로 모두 배합한도 기준 1% 미만이었다. 그림 2, 3에 보존제 표준액과 페녹시에탄올과 파라벤류가 동시에 검출된 시료 2(표 4)의 흡수스펙트럼을 나타내었다. 210~400 nm까지 스펙트럼을 관찰한 결과 페녹시에탄올은 269 nm에서, 파라벤류는 256 nm에서 'Max Plot'을 확인할 수 있었다. 표준액과 시료의 머무름시간에 따른 크로마토그램을 그림 4~6에 나타내었다. 동일농도에서 페녹시에탄올의 검출감도가 파라벤류 보다 낮아 동시분석을 위해 검출과장은 페녹시에탄올의 최대흡수파장 값을 활용하여 270 nm로 하였다. 이들 2개 제품의 파라벤류 검출량

Table 3. Recovery of spiked preservatives from two types of cosmetics (n=3)

Compound ¹⁾	Spiked amount (mg/L)	Pack		Lotion	
		Found amount ± SD (mg/L)	recoveries (%)	Found amount ± SD (mg/L)	recoveries (%)
PE	23.6	23.3±0.02	98.7	23.3±1.84	96.4
	199.3	197.2±1.27	98.9	197.3±2.41	98.9
MP	24.6	24.3±0.05	98.8	24.2±1.90	98.0
	199.8	198.3±0.19	99.2	198.9±2.12	99.3
EP	24.5	24.2±0.05	98.8	24.1±1.88	97.9
	199.8	197.5±1.20	98.8	199.1±2.20	98.8
IPP	24.5	24.9±0.06	101.6	24.2±1.88	98.4
	199.5	195.4±1.19	97.9	197.8±2.21	98.0
PP	24.5	24.1±0.06	98.4	24.1±1.88	97.8
	199.8	196.9±1.18	98.5	199.1±2.19	98.5
IBP	24.4	24.9±0.05	102.0	24.2±1.91	98.2
	199.5	195.2±1.22	97.8	197.8±2.25	97.8
BP	24.4	24.1±0.05	98.8	24.1±1.92	97.7
	199.8	196.6±1.19	98.4	199.2±2.22	98.3

¹⁾ PE : -Phenoxyethanol, MP : Methylparaben, EP : Ethylparaben, IPP : Isopropylparaben, PP : Propylparaben, IBP : Isobutylparaben, BP : Butylparaben.

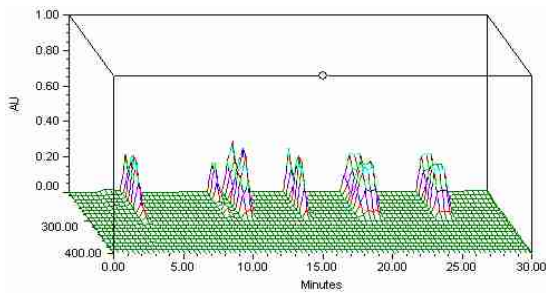


Fig. 2. 3D plot of standard solutions of seven preservatives. (210~400 nm)

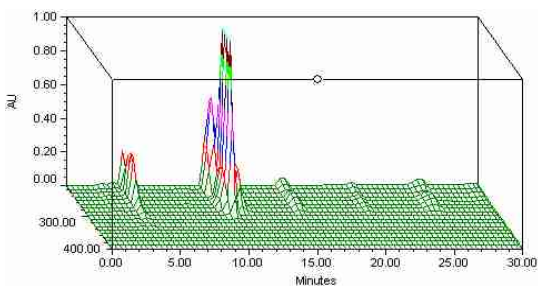


Fig. 3. 3D plot of sample solution. (210~400 nm)

은 화장품 원료기준의 배합한도에 따라 계산할 때 총 p-하이드록시에씨드로써 각각 0.22%, 0.27%이며 이 수치는 규정된 배합한도 0.8% 미만이었다. 수입화장품 10건 중 일본제품을 제외한 미국, 독일, 이탈리아에서 수입한 9건의 시료에서는 표시사항과 분석결과가 일치하였다. 대부분의 제품은 표시치와 분석결과가 일치하였지만 3건에서 보존제 표시가 없음에도 불구하고 분석결과 페녹시에탄올 또는 파라벤류가 검출됨에 따라 이 문제점에 대한 구체적인 논의가 필요하리라 생각된다.

보존제가 사용된 36건의 제품 중 페녹시에탄올만 검출된 제품은 2건이었으며, 15건은 파라벤류만 검출되었다. 19건의 제품은 페녹시에탄올과 파라벤류가 혼용되고 있었다. 파라벤류가 사용된 35건 제품의 혼용상태는 메칠·프로필 혼용사용이 21건, 메칠파라벤 단독사용이 6건, 메칠·에칠·프로필이 혼용된 것은 1건, 메칠·에칠·프로필·부틸이 모두 혼용된 제품도 7건 있었다. 36건의 보존제 검출량은 고시된 기준량 페녹시에탄올 1.0%, 파라벤류(총 p-하이드록시에씨드로써) 0.8% 미만으로 나타났다. 시료15(표 4)는 용기의 표시

사항에 'p-하이드록시 안식향산 에스테르'로 되어 있어 파라벤 각 항목에 N.D로 표시하였고, 시료 3(표 4)은 표시사항과 일치하지 않은 일본 제품으로 표준액과 동일스펙트럼으로 확인은 가능하였으나, 검출량이 정량한계 미만으로 N.D로 표시하였다. 본 연구에서 화장품 중 보존제로 사용되는 페녹시에탄올과 파라벤류 함유여부를 분석기기로 조사한 결과 78건의 제품 중 3건에서 용기나 기타 자료에 표시되어 있는 않은 페녹시에탄올, 파라벤류가 검출되었으며, 다만 그 양은 화장품에 사용될 수 있는 배합한도 이내였다. 이 결과는 최 등(13)이 '유통 크림류 화장품중의 살균보존제 모니터링'에서 일부 국산 및 수입화장품에서 표시와는 다른 표시 기재를 확인하였으나, 배합허용한도농도를 초과한 경우는 없다고 보고한 결과와도 유사하다. 화장품 관련 기관에서는 화장품 제조자 및 수입자 등이 "화장품 원료성분 표시"관련법을 잘 지킬 수 있도록 지속적인 관리감독과 교육을 실시하여, 소비자들이 선택한 화장품에 대한 올바른 정보를 제공받을 수 있도록 해야 할 것이다. 또한 화장품 표시성분에 대한 규제가 강화되고 있지만 의약품과 달리 그 사용량을 표시하는 규정이 없으므로 보존제 외에 배합한도가 설정된 원료에 대한 과학적인 분석법 개발은 지속되어야 한다. 국내에서 화장품에 사용될 수 있는 배합 한도가 정해진 살균·보존제는 50종 이상이지만, 현재까지 화장품 심사 및 허가 권한이 있는 식품의약품안전청에서 공식적으로 발표한 「화장품중 살균보존제 분석법 가이드라인」에서는 이미다졸리디닐우레아 및 파라벤류, 라우로일사르코신나트륨, 클로페네신, 소르빈산, 안식향산, 살리실산·페녹시에탄올 및 파라벤류 등과 같이 일부 살균·보존제로 한정되어 있고 이 가이드라인에는 피크분리능, 검출한계 및 정량한계에 대한 구체적인 정보가 없어 본 연구에서는 유통화장품 용기표시사항과 분석조건을 검토하여 화장품 중 페녹시에탄올과 파라벤류를 선정하여 동시분석을 시도하여 결과를 발표하였고, 앞으로도 그 밖의 다른 살균·보존제에 대한 분석법 개발과 사용실태 조사를 실시하여 꾸준히 화장품 안전성에 대한 관리가 계속되어야 할 것이다.

Table 4. Analytic results of seven preservatives in cosmetics(%)

No	PE ¹⁾	MP	EP	IPP	PP	IBP	BP	Parabens ²⁾	Ref.
1	0.68	0.14	0.03	N.D	0.01	0.01	0.03	0.22	
2	0.77	0.16	0.04	N.D	0.02	0.02	0.03	0.27	*
3	0.02	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
4	0.42	-	-	-	-	-	-	-	
5	0.31	0.20	-	-	-	-	-	0.20	
6	0.21	0.09	-	-	-	-	-	0.09	
7	0.60	0.35	-	-	-	-	-	0.35	
8	-	0.09	-	-	-	-	-	0.09	
9	-	0.07	-	-	-	-	-	0.07	
10	-	0.17	-	-	-	-	-	0.17	
11	0.06	0.04	-	-	0.02	-	0.01	0.07	
12	0.33	0.21	-	-	0.04	-	0.08	0.33	
13	0.22	0.20	-	-	0.08	-	0.07	0.35	
14	0.29	0.19	-	-	0.07	-	0.07	0.33	
15	0.48	0.19	N.D	N.D	0.08	N.D	N.D	0.27	
16	0.32	0.15	-	-	0.04	-	-	0.19	
17	0.52	0.20	-	-	0.10	-	-	0.30	
18	0.37	0.18	-	-	0.08	-	-	0.26	
19	0.52	0.31	-	-	0.09	-	-	0.40	
20	0.73	0.15	0.03	-	0.06	-	-	0.24	**
21	0.19	0.19	-	-	0.08	-	-	0.27	
22	0.22	0.15	-	-	0.04	-	-	0.19	
23	0.22	0.22	-	-	0.09	-	-	0.31	
24	0.09	0.13	-	-	0.01	-	-	0.14	
25	-	0.17	-	-	0.08	-	-	0.25	
26	-	0.19	-	-	0.04	-	-	0.23	
27	-	0.19	-	-	0.08	-	-	0.27	
28	-	0.31	-	-	0.04	-	-	0.35	
29	-	0.08	-	-	0.03	-	-	0.11	
30	-	0.15	-	-	0.04	-	-	0.19	
31	-	0.14	-	-	0.04	-	-	0.18	
32	-	0.21	-	-	0.05	-	0.04	0.30	
33	-	0.12	-	-	0.10	-	-	0.22	
34	-	0.19	-	-	0.08	-	-	0.27	
35	-	0.20	-	-	0.08	-	-	0.28	
36	-	0.15	-	-	0.04	-	-	0.19	

- : no identification of 2-phenoxyethanol or parabens.

N.D means detected amount is lower than LOQ.(limit of quantitation).

* : Detected results are not equal to the labeled . ** : Detected results are equal to the labeled.

¹⁾ PE : 2-Phenoxyethanol, MP :Methylparaben, EP : Ethylparaben, IPP: Isopropylparaben,

PP : Propylparaben, IBP : Isobutylparaben, BP : Butylparaben.

²⁾ Expressed as total p-hydroxy benzoic acid(%) from MP, EP, IPP, PP, IBP and BP.

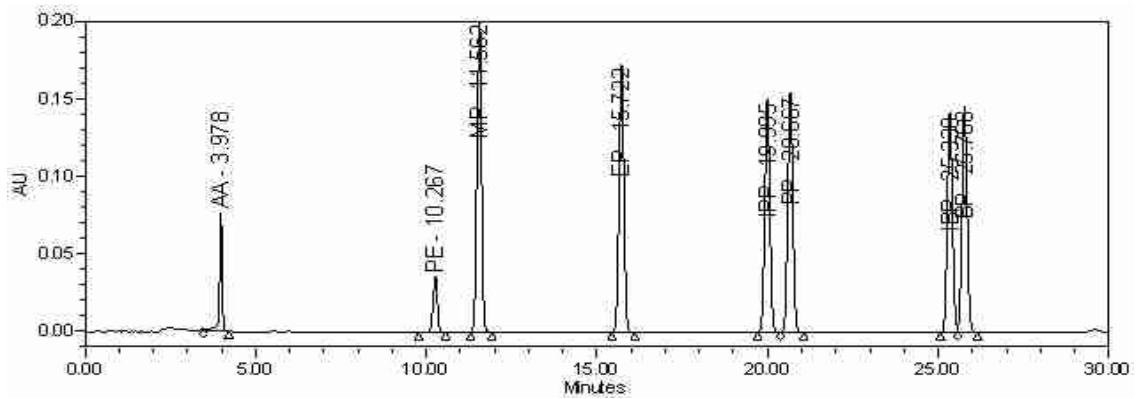


Fig. 4. Chromatogram of standard solutions of seven preservatives.

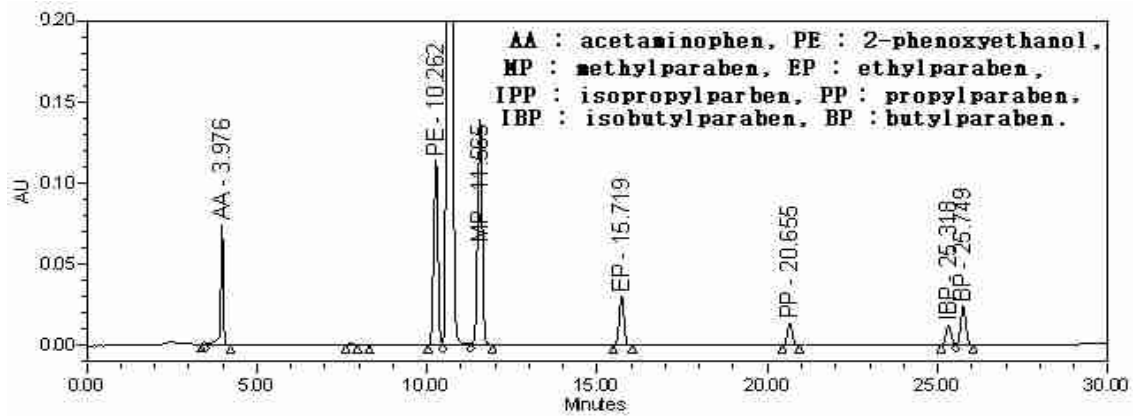


Fig. 5. Chromatogram of sample including 2-phenoxyethanol and parabens.

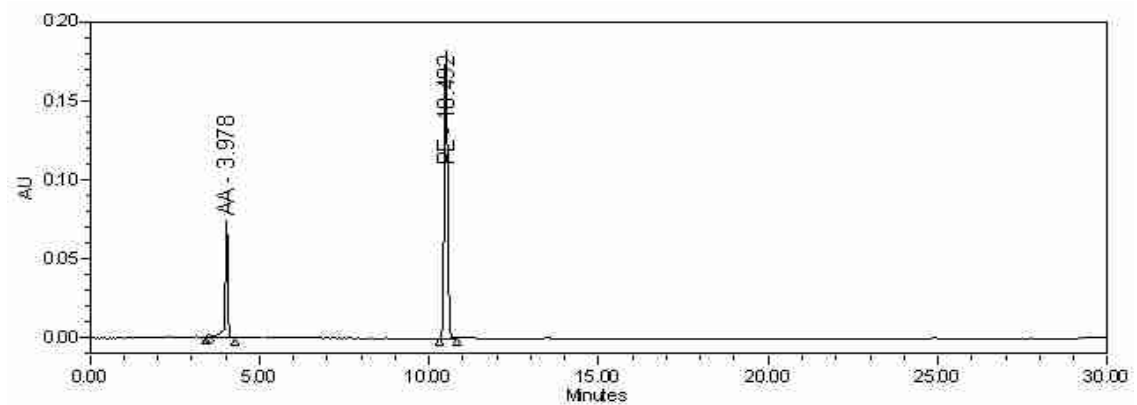


Fig. 6. Chromatogram of sample including 2-phenoxyethanol only.

Column : Luna(2) C_{18} (5 μ m, 4.6 \times 250 mm), mobile phase : A=20% acetonitrile + 1% phosphoric acid, B=70% acetonitrile + 1% phosphoric acid, flow rate : 1.0 mL/min, gradient : start with 100% A, 25% B at 8 min, 40% B at 15 min, 60% B at 25 min, 100% B 30 min and 0% B 37 min, post time 3 min, oven temp : 40 $^{\circ}$ C, injection volume : 20 μ L.

결 론

HPLC-PDA를 이용하여 시중 유통화장품 중에 사용된 페녹시에탄올 및 파라벤류를 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 각 25.2 mg/L, 50 mg/L, 200 mg/L 페녹시에탄올과 6종의 파라벤류 표준액을 HPLC-PDA에 주입하여 얻은 peak area를 아세트아미노펜 내부표준물질액을 사용한 내부표준물질법으로 적분·검량을 하여 검량선을 작성하고 이 3가지 농도의 표준액을 각각 7회 반복 주입하여 정확성과 재현성을 측정하였을 때 % deviation은 $\pm 7\%$ 이내였으며, 반복주입에 따른 머무름시간의 상대표준편차는 0.1% 이내였고, 검출량 상대표준편차는 5% 이내였다.
2. 로션제(세럼포함), 팩, 크림, 바디클렌저(두발용포함) 등 78건으로 시험한 결과 42건에서는 본 연구에서 분석한 페녹시에탄올, 파라벤류 보존제는 사용하지 않았음을 알 수 있었다. 파라벤류 또는 페녹시에탄올이 검출된 시료는 36건으로 표시사항에 파라벤, 페녹시에탄올 표시가 있는 제품이 33건임을 비교할 때 3건의 제품이 표시사항과 일치하지 않았다.
3. 표시사항과 일치하지 않는 3건의 제품 중 1건은 일본제품이고, 2건은 국산제품으로 동일회사의 제품이었다. 검출된 페녹시에탄올 함량은 순서대로 0.02%, 0.68%, 0.77%로 배합한도 기준 1% 미만이었다. 국내제품 2건에서는 동시에 파라벤류도 검출되었으며 화장품 원료기준의 배합한도에 따라 계산할 때 총 p-하이드록시에씨드로서 각각 0.22%, 0.27%이며 이 수치는 규정된 배합한도 0.8% 미만이었다.
4. 78건의 시료 중 페녹시에탄올 또는 파라벤류가 검출된 것은 36건이었다. 2건의 제품은 페녹시에탄올만 함유하고 있었으며, 15건의 제품은 파라벤류만 검출되었다. 19건은 페녹-

시에탄올과 파라벤류를 혼용하고 있었다. 파라벤류 혼용실태는 메칠·프로필 혼용사용이 21건, 메칠파라벤 단독사용이 6건, 메칠·에칠·프로필이 혼용된 것은 1건, 메칠·에칠·프로필·부틸이 모두 혼용된 제품도 7건 있었으나, 모두 화장품 원료기준에서 정한 배합한도 0.8% 미만이었다.

참고문헌

1. Berke PA, Steinberg DC, Rosen WE and Germaben II : A complete preservative system in clear liquid form. *Cosmet. Toiletries*, 97:89~93, 1982.
2. Jackson EM : Strong evidence supports coal tar shampoo safety despite European controversy. *Cosmet. Dermatol.*, 8:29~31, 1995.
3. Berke P and Rosen W : Are cosmetic emulsions adequately preserved against *Pseudomonas*. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 31:37~40, 1980.
4. 식품의약품안전청 : 화장품 원료지정에 관한 고시 제 2009-52호, 2009.
5. Anselmi C, Ettorre A, Andreassi M, Centini M, Neri P and Stefano AD : In vitro induction of apoptosis vs. necrosis by widely used preservatives : 2-phenoxyethanol, a mixture of isothiazolinones, imidazolidinyl urea and 1,2-pentanediol. *Biochemical Pharmacology*, 63:437~453, 2002.
6. Yun YP, Lim IH, Lee JS, Kim DB and Heo MY : Genotoxicity Study of Combinations of P-Oxy Benzoic Acids. *J. Food Hyg. Safety*, 11(1):17~24, 1996.
7. Roper CS, Howes D, Blain PG and Williams FM : Percutaneous Penetration of 2-Phenoxyethanol through Rat and Human Skin. *Food and Chemical*

- Toxicology, 35:1009~1016, 1997.
8. Park JJ, Yun DH, Kim BH, Baek JH, Choi KH and Kim SJ : The Determination of Preservative Dosages in Cosmetics. Korean J. Sanitation, 13(1):104~111, 1998.
 9. Labat L, Kummer E, Dallet P and Dubost JP : Comparasion of high-performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis for the determination of parabens in a cosmetic product. Journal of Pharmaceuticla and Biomedical Analysis, 23:763~769, 2000.
 10. Choi BC, Park WH, Park KA, Jung HJ, Kim YK and Chough NJ : Simultaneous Analysis of Parabens in Cosmetics by UPLC. Report of S.I.H.E., 43:168~173, 2007.
 11. 식품의약품안전청 : 화장품 중 살균보존제 분석법 가이드라인, 2006.
 12. 법제처 : 화장품법, 법률 제 8852호 제 10조, 2008.
 13. Choi SH, Chae KR, Kwak HS, Lee SK, Lee HJ, Choi JH and Moon BW : Monitoring of cosmetic preservatives in commercial skin creams. The Annual Report of KFDA, 6:607, 2002.