

## 화장품 중 살균방부제 함량 연구

박준조 · 윤덕희 · 김범호 · 백정혜 · 조규홍 · 김세진  
경기도보건환경연구원

### The Determination of Preservative Dosages in Cosmetics

J. J. park · D. H. Yun · B. H. Kim · J. H. Baek · K. H. Choi · S. J. Kim  
*Gyunggi Institute of Health and Environment.*

#### Abstract

This study was performed to investigate the contents of preservatives in cosmetic lotions and creams. The 55 kinds of creams and the 45 kinds of lotions were tested, and the 6 kinds of preservatives such as sorbic acid(SA), benzoic acid(BA), methylparaben(MP), ethylparaben(EP), propylparaben(PP) and butylparaben(BP) were determined for domestic and foreign cosmetics by high performance liquid chromatography(HPLC). The recovery rates of methanol extraction and distillation method were respectively the range of 84.82~99.62% and 17.47~79.91% for the spiking concentration of 1.2% in the cosmetic lotions. Excellent isolation was showed at the wavelength of 230nm for 6 kinds of preservatives. Preservatives were detected for all tested samples and their concentration were not exceeded in cosmetic combination limits. Paraoxybenzoate esters(MP, EP, PP, BP) were used in the 98.0% of samples and not less than 2 kinds of preservatives were used in samples.

**Keywords** : cosmetic lotions and creams, HPLC, Preservatives, Paraoxybenzoat esters

#### I. 서 론

산업의 발달로 인류는 첨가물 등의 화학물질에 대한 노출이 불가피하게 되었고 이들 화학물질에 대한 노출은 생체기능의 변화를 가져올 뿐만 아니라 독성등이 문제시되고 있어 화장품에도 살균방부제, 자외선차단제 등의 배합한도를 지정하고 있으며 또 피부자극이나 독성이 우려되는 물질에 대하여는 배합을 금지시키고 있다<sup>1)</sup>.

이러한 첨가물들 중 안전하다고 평가되어 있는 것에 대하여 식품 및 화장품 등에 널리 사용되고 있으나 일정량 이상은 절대 안전하다고 볼 수 없으며 첨가물 뿐만 아니라 인위적 또는 환경적 요인에 의해 오염된 유해물질을 정성·정량분석하는 방법이 여러 방면으로 연구되고 있다. 특히 재료로부터의 추출방법이 정량분석에 가장 중요한 요소로서 이는 종류에 의한 방법, 용매-용매에 의한 추출, 산-염기 평행에 의한 추출, solid phase extraction, matrix solid phase dispersion, super

critical fluid extraction 등의 방법이 보고되어 있다.

화장품의 기초원료로 사용되는 지질 즉 glyce-rol과 wax류는 물에는 녹지 않으나 chloroform, diethyl ether와 같은 비극성용매에는 잘 녹는 성질을 갖고 있어<sup>2)</sup> 극성용매에 의해 용이하게 방부제 추출이 가능하여 일본의 위생시험법·주해에는 화장품중 방부제를 메탄올로 추출하여 HPLC로 정량하게 되어 있으며<sup>3)</sup>, 미국의 AOAC도 식품 중에 방부제를 직접 ether로 추출하거나 수증기 증류하여 GC로 정량하도록 되어 있다<sup>4)</sup>. 우리나라의 식품공전에도 식품에서 방부제를 수증기 증류하여 직접 HPLC로 정량하거나 증류액을 ether로 추출하여 GC로 정량하게 되어 있다<sup>5)</sup>. 그러나 화장품중 방부제의 분석방법은 아직 설정되어 있지 않는 실정이다.

이에 본 연구는 기초화장품 중 로션을 제조하여 일정량의 방부제를 첨가한 후 수증기 증류법과 methanol 추출법의 회수율을 비교 실험하여 보다 간편하고 회수율이 우수한 추출방법을 확립하고, 시중 유통되고 있는 화장품을 임의 수거하여 방부제의 함량을 조사하여 화장품 품질관리 향상에 이바지하고자 실시하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

실험재료는 기초화장품중 로션을 Table 1과 같이 제조하여 sorbic acid(SA), benzoic acid(BA), methylparaben(MP), ethylparaben(EP), propylparaben(PP), butylparaben(BP)를 1.2%와 2.4%씩 첨가하여 상온에서 보관하며 실험하였다. 또 시중에서 크림류는 국산 11건, 프랑스산 10건, 미국산 8건, 일본산 12건 그리고 기타국가산 14건을 임의수거하였고 로션류는 국산 9건, 프랑스산 10건, 미국산 2건, 일본산 8건 그리고 기타국가산 16건을 임의수거하여 총 100건을 실험하였다.

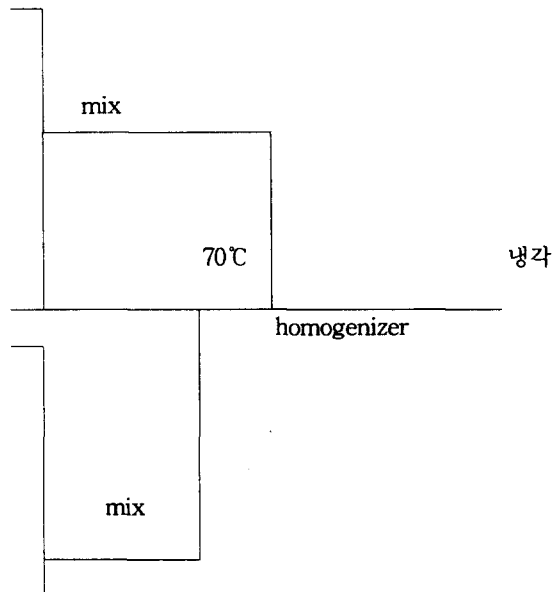
### 2. 방법

#### 1) 시 약

실험에 사용된 표준품은 sorbic acid(SA), benzoic acid (BA), methylparaben(MP), ethylparaben (EP), propylparaben(PP), butylparaben(BP)이며 sigma사(U.S.A)에서 구입하였으며, methanol, acetonitrile은 LC grade를 ammonium phosphate

Table 1. The manufacture of cosmetic and spiked preservatives

stearic acid	12.5
lanette	4.5
glycerine monoesterate	5.0
arlacel 165	8.0
tween 60	3.0
neobee m-5	15.0
silicon	2.0
water	385.2
glycerine	10.0
butylene glycol	10.0
triethanolamine	0.9
carbopol 941	0.65
preservatives	6.0, 12
water	65



monobasic, NaCl, tartaric acid는 시약 특급을 사용하였다.

표준용액은 sorbic acid(SA), benzoic acid(BA), methylparaben(MP), ethylparaben(EP), propylparaben(PP), butylparaben(BP) 각각 100mg을 정확히 달아 methanol로 100ml가 되게하고 그 10ml를 다시 methanol로 100ml가 되게 하여 표준용액으로 사용하였다. 액체크로마토그래피의 이동상은 0.5% ammonium phosphate 용액 600ml와 acetonitrile 400ml를 혼합하고 여과하여 탈기시킨 후 사용하였다.

### 2) 장 치

액체크로마토그래피는 P4000 pump, AS3000 autosampler, UV3000 detector로 구성된 spec-traSYSTEM(U.S.A)를 사용하였고, 파장 230nm, 유속 1.0ml/min으로 하였으며, column은 symmetry C<sub>18</sub>(4.6×250mm)를 사용하였다. 또 원심분리기는 Sigma사(U.S.A)에서 Shaker는 우주과학사에서 각각 구입하여 사용하였다.

### 3) 회수율 실험

#### 3-1) 증류법

실험실에서 제조한 로션 약 30g을 1ℓ 수기에 넣고 NaCl 50g, 물 150ml, 15% tartaric acid 5ml을 가하여 분당 1ml씩 수증기 증류하여 500ml가 되게 한 다음 여과하여 HPLC에 주입하였다.

#### 3-2) Methanol 추출법

실험실에서 제조한 로션 약 5g을 100ml 원심분리관에 넣고 methanol 50ml를 가한 다음 100rpm으로 10분간 혼합하고 이를 5000rpm으로 10분 동안 원심분리한 후 여과하고 잔류물에 다시 methanol 30ml를 가하여 혼합, 원심분리하여 상기액과 합한 다음 100ml로 하여 여과후 HPLC에 주입하였다.

#### 4) 방부제 함량 비교 실험

한국, 미국, 일본, 프랑스, 기타국가에서 제조 생산된 화장품중 로션류, 크림류를 임의 수거하여 3-2) methanol 추출법으로 추출하여 실험하였다.

## Ⅲ. 결과 및 고찰

### 1. 회수율 실험

증류법과 methanol 추출방법의 회수율을 비교 실험한 결과 Fig. 1과 Table 2에서와 같이 methanol 추출법은 84.82~99.62%이상의 높은 회수율을 나타내는 반면 수증기 증류법은 17.47~79.91%의 회수율을 나타내었고 성분별로 편차가 크게 나타났다. Paul R. B.는 빵에 propionic acid와 sorbic acid를 첨가하여 diether-phosphoric acid 용액으로 추출하여 GC로 분석한 결과 100~106%의 회수율을 보고하였으며<sup>6)</sup>, 김 등은 HPLC를 이용한 식품보존료의 동시분석에 관한 연구에서 식품을 수증기 증류하여 각 방부제의 회수율을 측정된 결과 37.3~122.8%로 보고하여<sup>7)</sup> 수증기 증류법은 증류속도와 재료의 종류에 따라 다양하게 나타나 화장품의 추출방법은 수증기 증류에 의한 방법보다 직접 methanol 추출하는 방법이 회수율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

또 방부제의 동시분석에는 UV 흡수파장의 흡광도가 가장 큰 변수로 작용하는데 BA는 220nm에서, 그외의 방부제는 254nm와 272nm에서 최대 흡광치 나타낸다. 그리고 여러 성분을 단일과장에서 동시 분석할 경우 각 성분의 농도와 분리도 및 흡광치와 상관관계가 있어 본 실험에서는 UV 230nm에서 검출한 결과 Fig. 2와 같이 방부제 각 성분의 분리도 및 흡광치가 우수하였으며 methanol 추출만으로 방부제를 분석하여도 방해물질이 전혀 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또 실험방법이 단순하고 여러 재료를 동시에 추출할 수 있는 장점이 있다. 그러나 methanol 추출한 용액을 정제하지 않고 직접 HPLC에 주입하여 많은 재료의 수를 분석할 경우 column의 효율이 떨어지는 단점이 있으나 화장품에 첨가하는 방부제를 단 한번의 추출로 정성·정량하는 실험 방법으로 우수하여 향후 화장품 규격기준의 방부제 함량 실험방법으로 제안하는 바이다.

### 2. 화장품중 방부제 함량 조사

시중에 유통되고 있는 화장품중 크림과 로션류를 국산 20건, 프랑스산 20건, 일본산 20건, 미국산 10건, 기타국가산(이탈리아, 벨지움, 캐나다, 영국, 덴마크) 30건을 임의 수거하여 방부제 함량을 조사한 결과 Table 3과 같이 BA와 그 염류는

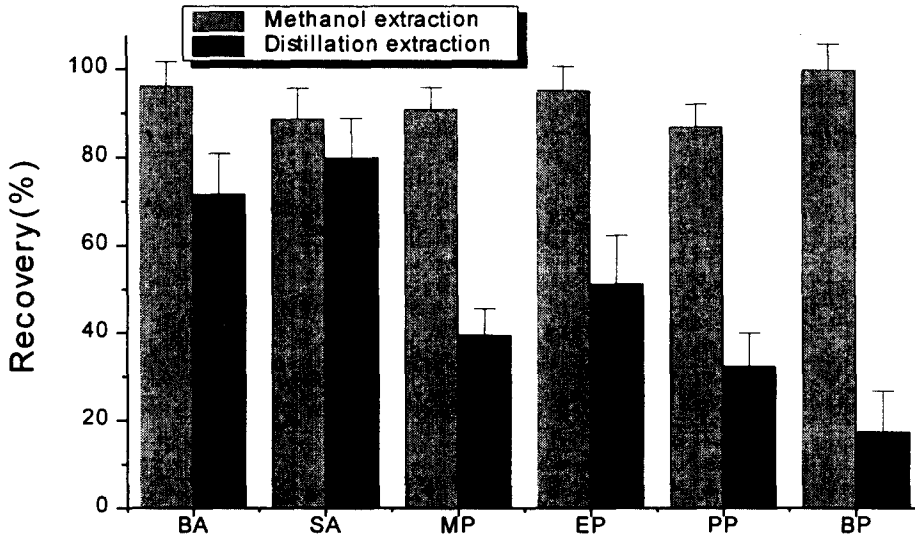


Fig. 1. Recovery rates of preservatives by methanol extraction and distillation method  
 Remarks : SA-sorbic acid, BA-benzoic acid, MP-methylparaben, EP-ethylparaben,  
 PP-propylparaben, BP-butylparaben

Table 2. Recovery of spiked preservatives from cosmetics.

Preservatives	Spiked(g/kg)	Found dorsage(g/kg)	Recovery(%)
Benzoic acid	2.060	1.979±0.114	96.07
	4.025	3.779±0.165	93.89
Sorbic acid	2.004	1.775±0.140	88.57
	4.011	3.492±0.289	87.06
Methylparaben	2.000	1.816±0.101	90.80
	4.068	3.570±0.170	87.76
Ethylparaben	2.014	1.914±0.111	95.04
	4.011	3.703±0.205	92.32
propylparaben	2.020	1.753±0.104	86.79
	4.032	3.420±0.190	84.82
Butylparaben	2.015	2.007±0.118	99.62
	4.069	3.940±0.238	96.82

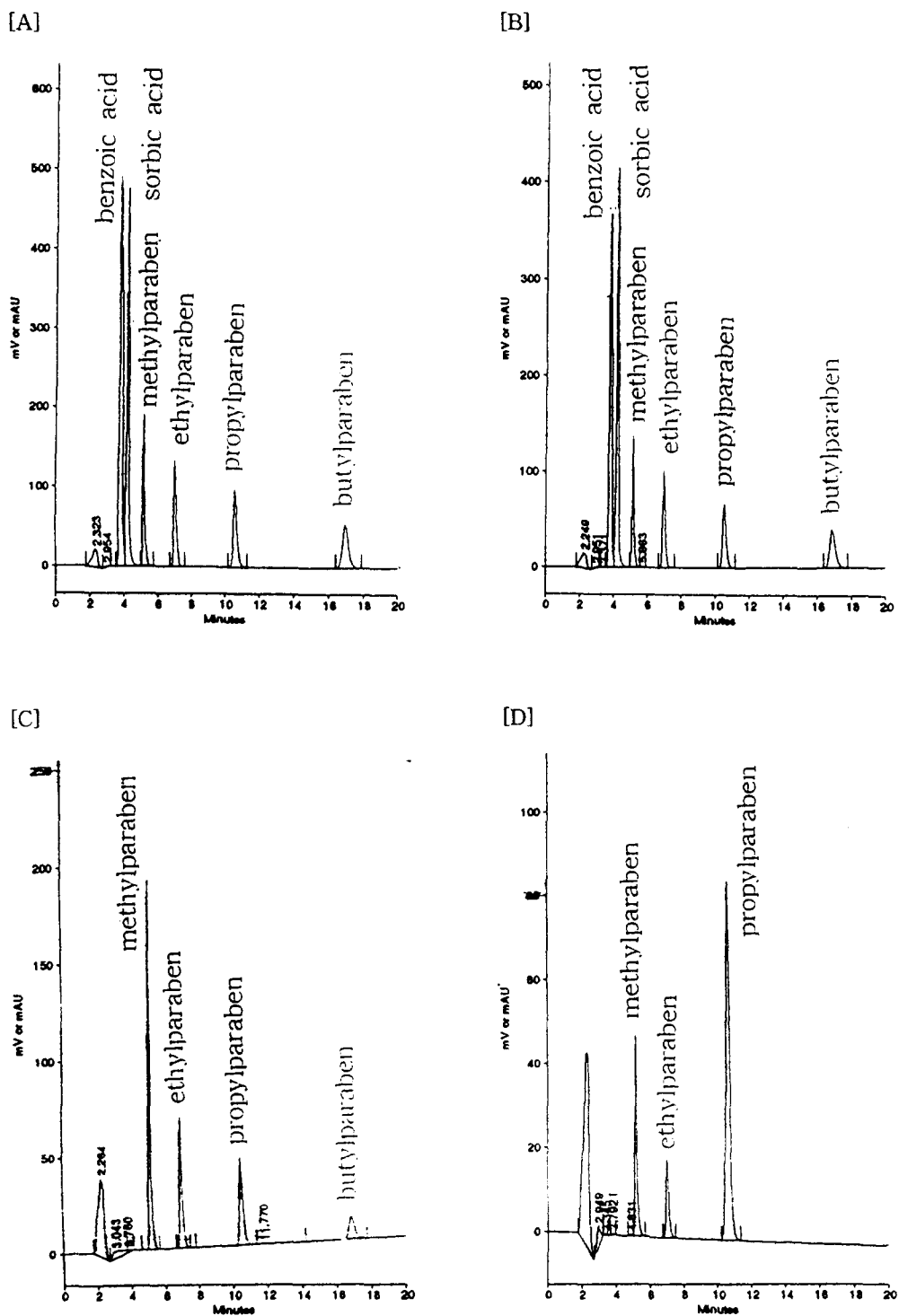


Fig. 2. Chromatograms of preservatives in cosmetics(A : standard, B : spiked sample, C : sample-cream, D : sample-lotion)

전 제품에서 첨가되지 않고 있었으며 SA와 그 염류는 프랑수산 2개 제품에서만 검출되었고, 주로 파라옥시안식향산류를 첨가하고 있는 것으로 나타났다. 국가별로 파라옥시안식향산의 첨가량은 미국산이 1.692~4.975mg/kg 평균 3.332mg/kg, 기타 국가 0.117~5.600mg/kg 평균 2.680mg/kg, 우리나라 0.707~4.938mg/kg 평균 2.673 mg/kg, 일본 0.789~3.249mg/kg 평균 1.594mg/kg이었으며 프랑수산은 0.177~2.840mg/kg 평균 1.467mg/kg으로 가장 낮게 나타났으며 국가별 첨가량은 큰 차이가 없었다. 그리고 화장품중 살균방부제 배합한도는 소르빈산으로서 0.6%, 파라옥시안식향산 에스테르는 단일성분 1%, 혼합사용시 4%를 초과한 제품은 없었다.

파라옥시안식향산은 2건을 제외한 모든 제품에 사용하고 있으며 Table 4, 5와 같이 크림류와 로션류에 methylparaben을 가장 많이 사용하고 있으며 단일성분으로 사용하기 보다 2가지 이상 혼합하여 사용하고 있는 것으로 나타났다. 또 크림과 로션에 방부제 첨가량은 거의 비슷하게 나타났으며 제품별로 다양하게 첨가하는 것으로 나타났다. 박 등도 로션제 10종, 크림제 10종에 대해 HPLC로 방부제 함량을 실험 분석한 결과 me-

thylparaben 0.14~0.29%, propylparaben 0.06~0.11%, butylparaben 0.07~0.17% 범위에서 사용되고 있으며, 혼합사용시 0.14~0.41%였고 parabens은 2종 이상 혼합사용이 가장 많은 비율을 차지한 것으로 보고하여<sup>8)</sup> 본 연구와 일치한 결과를 나타내었다.

Table 3. Determination of preservative dosage(mg/kg) in cosmetics

Country	BA & salt	SA & salt	paraoxybenzoate ester
Korea	-	-	0.707-4.938 (2.673)
France	-	0.302-1.349 (0.977)	0.177-2.840 (1.467)
Japan	-	-	0.789-3.249 (1.594)
U.S.A	-	-	1.692-4.975 (3.332)
Others	-	-	0.117-5.600 (2.680)

\* remarks ( )=average

Table 4. Determination of paraoxybenzoate esters dosage(mg/kg) in cosmetic creams.

Country	methylparaben	ethylparaben	propylparaben	butylparaben	Totals
Korea	1.897±0.657 (11)	-	0.923±0.277 (11)	-	2.820±0.813 (11)
France	1.184±0.774 (10)	0.277±0.182 (5)	0.610±0.090 (3)	0.380±0.274 (3)	1.426±0.663 (10)
Japan	1.190±0.420 (10)	0.785±0.890 (3)	0.327±0.142 (2)	0.898±0.306 (6)	1.635±0.664 (12)
U.S.A	1.958±0.454 (6)	-	0.972±0.152 (4)	0.778±0.202 (3)	2.995±0.752 (8)
Others	1.016±0.833 (14)	0.233±0.135 (10)	0.832±0.610 (8)	0.294±0.171 (8)	1.826±1.291 (14)

\* remarks ( )=detected sample No.

Table 5. Determination of paraoxybenzoate esters dosage(mg/kg) in cosmetic lotions.

Country	methylparaben	ethylparaben	propylparaben	butylparaben	Totals
Korea	1.778±0.352 (8)	0.781±0.353 (2)	0.697±0.308 (8)	0.365±0.158 (3)	2.495±1.121 (9)
France	1.297±0.559 (8)	0.423±0.325 (4)	0.417 (1)	0.316±0.190 (3)	1.509±0.724 (10)
Japan	1.222±0.596 (8)	0.782±0.640 (2)	0.185±0.005 (2)	0.275±0.053 (2)	1.532±0.568 (8)
U.S.A	2.746±0.161 (2)	-	1.162±0.232 (2)	0.774±0.223 (2)	4.681±0.294 (2)
Others	1.020±0.983 (14)	0.368±0.263 (7)	0.899±0.382 (9)	0.648±0.537 (9)	2.372±1.696 (16)

※ remarks ( )=detected sample No.

Sodium benzoate와 p-hydroxybenzoic acid의 alkyl ester인 paraben류들은 비교적 안전하여 안전성 평가에서 기형유발이나 발암성이 없는 것으로 보고된바 있으며 paraben들은 체내에서 신속히 가수분해되어 포합반응을 통해 뇨로 배설되어 낮은 독성을 나타내는 것으로 보고되어<sup>9, 10, 11)</sup> 있어 방부제중 가장 많이 사용하고 있는 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

기초화장품 중 로션을 제조하여 sorbic acid(SA), benzoic acid (BA), methylparaben (MP), ethylparaben(EP), propylparaben(PP), butylparaben (BP)등 방부제 6종을 인위적으로 첨가하여 수증기 증류법과 methanol 추출법으로 추출하여 회수율을 비교하였으며 유통중인 국산 및 외국산 화장품 중 크림류 55건과 로션류 45건을 수집하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방부제 6종의 동시분석은 파장 230nm에서 분리도 및 흡광치가 가장 우수하였으며, 회수율은 methanol 추출방법(84.82~99.62%)이 수증기 증류방법(17.47~79.91%) 보다 우수한

결과를 나타내었다.

2. 화장품 중 크림과 로션에 거의 비슷한 양의 방부제를 모두 사용하고 있으며 배합한도를 초과한 제품은 없었다. 또 가장 많이 사용하고 있는 방부제는 파라옥시안식향산류이었고, 그중 MP를 가장 많이 사용하였으며 2종 이상 혼합하여 사용하고 있음을 확인하였다.
3. 국산 화장품의 방부제 사용량은 외국제품과 비교하였을 때 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 프랑스산과 일본산은 비교적 적게 사용하였고 미국산이 다소 많이 사용하고 있는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. 화장품제조업 및 제조(수입) 품목허가등 처리 지침 : 보건복지부 고시 제 94-55호.
2. Kimbleshall : J.W. Kimball, 탐구당, 62-66, 1989.
3. 위생시험법·주해. : 일본약학회편. 금월출판(주) 890-894, 1995.
4. Official methods of analysis of the as -

- sociation of official analytical chemists agricultural chemicals contaminants drug edited by Kenneth Helrich. chap. 47, 1995.
5. 식품공전 : 한국식품공업협회, 673-678, 1995.
  6. Paul R.B., Remmelt van D., Peter J.J. verheijen and Marcia J.P.T. Andergg : Gas chromatographic determination of propionic acid and sorbic acid contents of Rye Breed. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 97, 889-894, 1996.
  7. 김우성, 임복규, 백종민, 박인원, 임연하, 지영애, 조경중 : HPLC를 이용한 식품보존료의 동시분석에 관한 연구, 식품위생학회, 7, 49-52, 1992.
  8. 박원희, 김명희 : 화장품 중 방부살균제 합량조사, 서울특별시보건환경연구원보, 25, 44-48, 1989.
  9. Joint Food and Agricultural Organization/World Health Organization Expert Committee on Food Additives : p-hydroxy benzoate, ethyl, methyl, propyl esters. in toxicological Evaluation of some food additives including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents. World Health Organization, Geneva, 1974.
  10. Matthews, C. : p-Hydroxybenzoic acid esters as preservatives II. acute and chronic toxicity in dogs, rat and mice. J. Am. Pharm. Assoc. Sci., 45, 260-267, 1956.
  11. World Health Organization : Specifications for the Identity and Purity of food additives and their toxicological evaluation : Some emulsifiers and stabilizers and certain other substances. Tech. Rep. Ser. World Health Organization No. 373.FAO/WHO, Geneva, 1967.