

매니큐어 중 Di-n-butyl Phthalate 사용실태 조사연구

윤미혜 · 엄미나 · 도영숙 · 김재관 · 손종성 · 김기철 · 임준래*
경기도보건환경연구원*

A Survey of Di-n-butyl Phthalate Used in Manicures

Mi-Hye Yoon · Mi-Na Eum · Young-Sook Do · Jae-Kwan Kim
Jong-Sung Son · Ki-Cheol Kim · Jun-Rae Yim*
*Kyonggi-do Institute of Health and Environment**

Abstract

This study was performed to survey and evaluate the contents of di-n-butyl phthalate(DBP) in manicures by GC/FID and GC/MSD.

The tested samples were 61 domestic and 41 imported manicures circulating in Seoul and Kyonggi-Do area. DBP was detected respectively in the rate of 93.4% for domestic manicures and 43.9% for imported manicures. The contents of DBP in domestic and imported manicures were 11.6g/kg~74.7g/kg and 28.2g/kg~78.9g/kg respectively. DBP was used in domestic and imported manicures with the exception of Japan products.

Therefore, the alternative material for DBP should be developed and used to ensure consumers' safety.

Key Words: manicure, GC/FID, GC/MSD, di-n-butyl phthalate(DBP)

I. 서 론

매니큐어(manicure)는 손톱을 보호하고 광택과 색채를 나타내어 아름답고 매력적인 용모를 가꾸기 위해 사용하는 향장품으로 라틴어의 manus(손)과 cure(관리)에서 파생되었으며 지금까지 5000여 년에 걸쳐 변화되었다.¹⁻²⁾

고대 이집트에서는 손톱의 색깔이 사회적인 기준을 나타내었고, 근대에 접어들면서 상류층의 특권이었던 것이 일반으로 대중화되면서 제품개발이 시작되어 1908년 “새로운 피부”라 불린 색깔 있는 네일락카가 선을 보였다.³⁾

보통 매니큐어라고 부르는 네일에나멜(네일락카, 네일칼라)은 손톱에 도포하면 휘발성 용제가 휘발하여 피막형성제와 가소제, 착색제 등으로 된 피막이 손톱 표면에 밀착되어 형성된다. 피막에 유연성을 주어 쉽게 손상되거나 깨지지 않고, 손톱에 밀착되어 잘 벗겨지지 않는 내구성을 가지도록 citrate, phthalate, phosphate ester 등의 가소제를 첨가한다.¹⁻⁶⁾

매니큐어 가소제 중 가격이 저렴하고 안정성이 좋아 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 di-n-butyl phthalate(DBP)는 우리나라⁷⁾를 비롯하여 미국, 유럽, 일본 등에서도 화장품에의 사용을 허용

하고 있으나,⁸⁾ 세계야생동물기금(WWF), 일본후생성 등에서 내분비계장애물질 추정 물질로 분류해 놓은 프탈레이트계 화합물로 환경부에서는 관찰물질로 지정하여 제조, 수입 및 용도를 신고토록 규정하여 관리하고 있다.⁹⁻¹⁰⁾

최근 미국환경실무그룹(EWG)이 발표한 보고서에 의하면 동물실험 결과 매니큐어에 사용된 DBP가 출산결함을 유발할 수 있는 것으로 밝혀졌으며 DBP가 투여된 동물들은 결함이 있는 새끼의 출산비율이 상당히 높은 것으로 나타났다고 했다. 또한 15~45세의 여성들이 주로 매니큐어나 다른 화장품을 통해 DBP에 노출된다고 밝히고 임신을 계획하고 있거나 임신중이거나 아기에게 모유를 먹이는 여성은 노출을 피해야 할 것이라고 했다.⁷⁾

일본, 유럽 등 선진국에서는 일찍이 내분비계장애물질에 대한 우려와 관심을 갖고 대체물질 사용을 추진하고 있어 매니큐어 산업에서도 대체 가소제로서 acetyltributyl citrate를 사용하고 있으나, 우리나라에서는 아직까지 대부분의 제품에 DBP를 사용하고 있어 이에 대한 대책이 요구되고 있다.

더욱이 최근에는 네일아트의 봄으로 매니큐어의 국내 소비가 급증하고 있고 성인뿐만 아니라 청소년, 어린이들도 즐겨 사용하고 있어 매니큐어를 통한 DBP의 노출이 우려되고 있다.

이에 본 연구에서는 시중에 유통되고 있는 국내 및 수입 매니큐어 중 DBP 함량을 GC/FID, GC/MSD로 분석하여 사용실태를 파악하고, 아울러 대체 가소제로 사용된 acetyltributyl citrate의 함량을 조사하여 소비자에게 정확한 정보를 제공하고 국내 매니큐어제품의 품질 향상을 위한 기초자료

로 활용하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

2000년 12월부터 2001년 7월까지 서울·경기지역에서 유통되고 있는 매니큐어 총 102품목을 구입하여 재료로 사용하였으며 이중 국내제품은 61품목, 수입제품은 41품목이었다. 수입품은 유럽제품 22품목, 일본제품 4품목, 타이완제품 5품목, 미국제품이 10품목이었다.

2. 분석방법¹¹⁾

2.1. DBP 정량

표준용액은 순도 99.0%의 DBP 표준품(Sigma, U.S.A)을 dichloromethane으로 희석하여 최종농도가 50 mg/kg이 되도록 조제하였고 시료용액은 매니큐어 약 0.2 g을 취하여 dichloromethane 20 mL로 30분간 초음파 추출한 후 0.45 μm syringe filter로 여과하여 희석하였다.

위의 표준용액과 시료용액을 GC/FID, GC/MSD를 이용하여 분석하였으며 기기조건은 Table 1, 2와 같다.

2.2. Acetyltributyl citrate 정량

재료로 사용된 매니큐어 102품목에 대하여 대체 가소제로 알려진 acetyltributyl citrate의 사용실태를 파악하기 위하여 위의 DBP와 동일한 방법으로 실험하였다. Acetyltributyl citrate 표준품은 순도 98%의 Aldrich사(U.S.A) 제품을 사용하였고 최종

Table 1. Analysis condition of GC/FID

Model	Hewlett packard 6890
Column	DB-1301 capillary column(30m × 0.25mm × 0.25μm film)
Carrier gas & Flow rate	N ₂ 1.0 mL/min(constant flow)
Temperature	Injection port : 280°C, Detector : 280°C
Oven temperature programming	150°C(3min) ⇒ 15°C/min ⇒ 270°C(15min)
Air/H ₂	11/1
Injection volume	1.0 μL (split ratio 10:1)

Table 2. Analysis condition of GC/MSD

Model	Hewlett packard 6890/5973
Column	DB-1301 capillary column(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film)
Detector	Scan EI+ : 50–450 m/z, Solvent delay time : 5min
Temperature	Injection port : 250°C, MS source : 250°C
Oven temperature programming	150°C(3 min) ⇒ 15°C/min ⇒ 270°C(15 min)
Carrier gas & Flow rate	He 1.0 ml/min(constant flow)
Injection volume	1.0 μl (split ratio 10:1)

농도가 50 mg/kg이 되도록 dichloromethane으로 희석하여 표준용액으로 하였다.

3. 회수율 검정

DBP와 acetyltributyl citrate의 1000mg/kg 혼합 표준용액을 매니큐어에 첨가하여 시료용액과 동일하게 전처리 한 후 회수율을 검토하여 Table 3과 같이 양호한 결과를 얻었다.

Table 3. Recovery rates of di-n-butyl phthalate and acetyltributyl citrate added to the manicure

Plasticizer	Recovery (mean ± S.D.)
Di-n-butyl phthalate	98.7 ± 1.06
Acetyltributyl citrate	99.1 ± 0.78

S.D.: Standard deviation

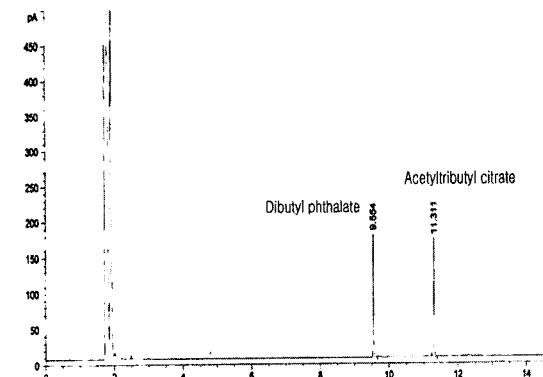


Fig. 1. GC chromatogram obtained from standard solution of di-n-butyl phthalate and acetyltributyl citrate.

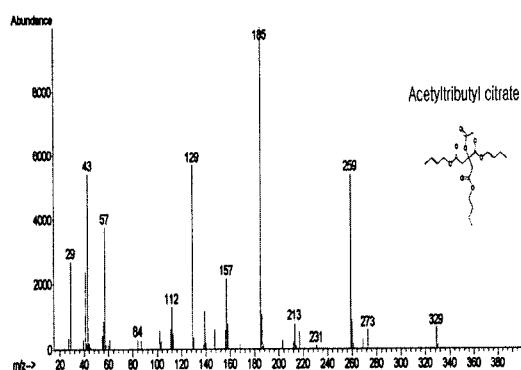
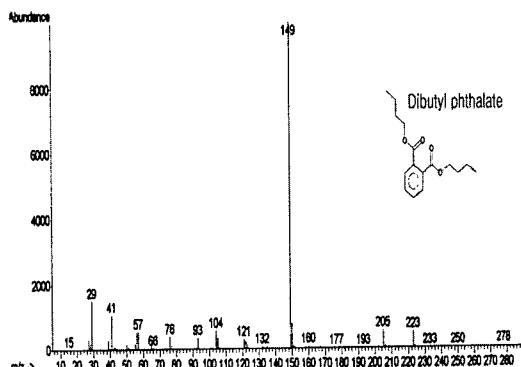


Fig. 2. Mass spectra of di-n-butyl phthalate and acetyltributyl citrate.

III. 결과 및 고찰

1. 대상 매니큐어 중 DBP 정량 및 사용실태

시중에 유통되고 있는 국내 및 수입매니큐어 102품목을 수집하여 DBP 함량을 분석한 결과 Table 4와 같았다. 국내제품의 경우 61품목 중 57

Table 4. Contents of di-n-butyl phthalate in manicures

Item	No. of samples	No. of detected samples	Detected contents(g/kg)		
			Mean	Max.	Min.
Domestic manicures	61	57(93.4) ¹⁾	42.5	74.7	11.6
<Imported manicures>					
Europe	22	6(27.3)	59.7	78.9	43.9
Japan	4	0(0.0)	-	-	-
Taiwan	5	2(40.0)	40.7	53.3	28.2
U.S.A	10	10(100.0)	46.3	55.0	33.3
Total imported	41	18(43.9)	51.0	78.9	28.2

Max.: Maximum, Min.: Minimum

1) Number in parenthesis means percentage.

품목에서 DBP가 검출되어 93.4%의 검출율을 보였으며 검출범위는 11.6g/kg~74.7g/kg으로 평균 42.5 g/kg의 검출농도를 보였다. 수입제품은 전체 41품목 중 18품목에서 DBP가 검출되어 검출율 43.9%로 국내제품보다 훨씬 낮은 검출율을 보였으나 검출량은 28.2g/kg~78.9g/kg으로 평균 51.0g/kg을 나타내 국내제품보다 약간 높았다.

조사대상 수입제품에 대한 제조국별 분석결과는 미국제품의 경우 분석대상 10품목 모두 DBP가 검출되어 검출율 100%로 국내제품보다도 높았고 타이완제품은 5품목 중 2품목에서 검출되어 검출율 40%, 유럽제품은 22품목 중 6품목에서 검출되어 검출율 27.3%이었으며 일본제품의 경우 분석대상 4품목 모두 검출되지 않았다. 그러나 검출량은 유럽제품이 43.9g/kg~78.9g/kg(평균 59.7 g/kg)으로 국내는 물론 수입제품 중 가장 높았고 타이완제품과 미국제품은 28.2g/kg~53.3g/kg(평균 40.7g/kg), 33.3g/kg~55.0g/kg(평균 46.3g/kg)으로 국내제품과 비슷하였다.

위 결과 조사대상 매니큐어 중 우리나라와 미국제품의 경우 거의 대부분이 DBP가 가소제로 사용되고 있으나 타이완과 유럽제품에서는 일부 사용되고 있고 일본제품의 경우 전혀 사용되지 않고 있는 것으로 나타났다. 이로써 매니큐어에 DBP의 사용은 나라별로 차이가 있으며 일찍이 내분비계 장애물질에 대한 관심을 가지고 있는 일본과 유럽 등에서는 DBP의 사용을 자제하고 있음을 알 수

있었다.

또한 일본은 2001년 4월부터 화장품에 “전성분 표시”가 의무화되어 포장이나 용기에 배합된 모든 성분을 표시하고 있으나¹²⁾ 우리나라에는 아직까지 이러한 제도가 마련되어 있지 않아 대다수의 매니큐어에 DBP를 사용하고도 성분이 표기되지 않고 유통되고 있어 소비자에게 제품에 대한 정보를 제공하지 못하고 있었다.

매니큐어에 사용된 DBP는 내분비장애물질로 추정되고 있는 물질인 만큼 사용자는 물론 임산부인 경우에는 태아에게까지 간접적인 영향을 미칠 수 있다.

따라서 소비자의 제품 선택 및 확인에 도움을 줄 수 있도록 전성분표시 등으로 제품에 대한 정확한 정보를 제공하고 나아가 소비자의 건강보호를 위하여 DBP를 사용하지 않은 제품이 생산, 유통되도록 제조업체는 물론 정부, 관련단체, 소비자가 서로 협력해야 할 것이다.

2. 대체물질(acetyltributyl citrate) 정량 및 사용실태

매니큐어에 가소제로서 사용된 acetyltributyl citrate의 함량을 조사하기 위해 위의 조사대상 제품 102 품목에 대하여 분석한 결과 Table 5와 같은 결과를 얻었다.

국내제품 중 acetyltributyl citrate는 총 61건 중 4건에서 검출되어 검출율 6.6%를 보였고 검출량은

Table 5. Contents of acetyltributyl citrate in manicures

Item	No. of samples	No. of detected samples	Detected contents(g/kg)		
			Mean	Max.	Min.
Domestic manicures	61	4(6.6) ¹⁾	42.1	75.7	11.5
<Imported manicures>					
Europe	22	16(72.7)	60.7	80.9	10.4
Japan	4	4(100.0)	51.6	56.2	48.1
Taiwan	5	1(20.0)	14.0	14.0	14.0
U.S.A	10	0(0.0)	-	-	-
Total imported	41	21(51.2)	57.1	80.9	10.4

Max.: Maximum, Min.: Minimum

1) Number in parenthesis means percentage.

11.5g/kg~75.7g/kg(평균 42.1g/kg)이었다. 수입제품의 경우는 41건 중 21건에서 검출되어 검출율은 51.2%, 검출범위는 10.4g/kg~80.9g/kg, 평균 57.1g/kg을 보여 검출량은 국내제품보다 다소 높았으나 검출율은 약 7배 이상 높게 나타났다.

또한 수입품 중 제조국에 따른 acetyltributyl citrate 분석결과는 일본제품의 경우 4품목 전 품목에서 검출되어 검출율 100%, 유럽제품은 16품목, 타이완제품은 1품목에서 검출되어 각각 검출율 72.2%, 20%를 보였으며 미국제품에서는 10품목 모두 검출되지 않았다. 검출량은 유럽제품에서 10.4g/kg~80.9g/kg(평균 60.7g/kg)으로 가장 높았고 일본제품은 48.1g/kg~56.2g/kg(평균 51.6g/kg), 타이완제품은 14.0g/kg이었다.

위 결과로 조사대상 시료 중 acetyltributyl citrate는 국내제품보다 수입제품에 많이 사용되고 있으며 특히 일본과 유럽의 경우 대부분의 제품에 사용하고 있음을 알 수 있었다.

구연산, 부탄올, 초산으로 제조되는 acetyltributyl citrate는 현재까지 만성독성 자료가 확인되지 않아 무독한 화합물로 알려져 있다.¹³⁻¹⁴⁾ 배합, 안정성이 좋고 가격도 비교적 저렴하여 안전한 가소제로서 프탈레이트를 대신하여 사용되고 있으며 매니큐어 제조에서도 DBP의 대체물질로 가장 많이 사용되고 있다.

위의 조사에서도 acetyltributyl citrate가 DBP를 사용하지 않은 대부분의 제품에서 검출되었고 검

출량도 비슷하여 대체 가소제로 사용되고 있음을 확인 할 수 있었다.

IV. 결 론

매니큐어에 가소제로 사용된 DBP에 대하여 GC/FID, GC/MSD에 의한 분석으로 사용실태를 파악하고 아울러 대체 가소제인 acetyltributyl citrate의 사용을 확인하여 소비자에게 정보 제공은 물론 품질 향상을 위한 기초자료로 활용하고자 서울, 경기지역에서 유통되고 있는 국내 및 수입제품 102품목을 수집하여 본 연구를 수행한 결과 다음과 같았다.

- 조사 대상 매니큐어 중 DBP는 국내제품의 경우 57품목(93.4%)에서 11.6g/kg~74.7g/kg(평균 42.5g/kg)이 검출되었고 수입제품의 경우는 18품목(43.9%)에서 28.2g/kg~78.9g/kg(평균 51.0g/kg)이 검출되었다.
- 수입제품에서의 DBP 검출은 미국제품이 10품목(100%)으로 가장 많았고 타이완제품은 2품목(40%), 유럽제품 6품목(27.3%)이었으며 일본제품은 4품목 모두에서 검출되지 않았다.
- 조사대상 국내제품은 대부분의 제품에 DBP가 사용되고 있었고 수입제품의 경우 미국제품은 모든 제품에, 타이완과 유럽제품은 일부에 사용되었으며 일본제품은 전 제품에 사용되지 않았음을 알 수 있었다.

4. 대체 가소제로 확인된 acetyltributyl citrate는 국내제품의 경우 4품목(6.6%)에서 검출되었고 수입제품은 21품목(51.2%)에서 검출되어 우리나라보다는 외국에서 많이 사용되고 있었고 특히 일본과 유럽의 경우 대다수의 제품에 사용하고 있는 것으로 나타났다.

매니큐어에 사용되는 DBP는 내분비장애물질로 추정되고 있는 프탈레이트계 화합물이므로 취급자는 물론 소비자의 안전을 위하여 가능하면 대체 원료를 사용한 제품이 생산, 유통되도록 노력해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 이영순, 한영숙, 김은실 : 네일관리학, 고문사, 9-13, 2000.
2. 이인화, 구영순 : 향장과학입문, 신팔출판사, 147-151, 1996.
3. 김덕록 : 화장과 화장품, 도서출판 딥사, 35, 441-443, 1997.
4. 日本化粧品技術者會 : 最新化粧品科學, 藥事日報社, 92-94, 1988.
5. 井川武夫 : 新化粧品學, 同和技術, 485-489, 1997
6. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/cos-hdb3.html>
7. 식품의약품안전청 : 화장품원료기준, 2000.
8. 대한화학회 : 화학뉴스, 화학세계, vol.41(2), 36, 2001.
9. 최덕일 : 내분비계장애물질의 국내외 연구동향 및 대응방안, 국립환경연구원, 1998.
10. 김용화, 김균 : 내분비계 장애물질 대체물질 개발전략, 화학세계, vol.41(1), 47-57, 2001.
11. Kim, K.C., Kim, Y.H., Park, P.H., Choi, O.K. : A Study of Endocrine Disruptors in Food Packaging(II), Kyonggi-do Institute of Health and Environment, 24-26, 2001.
12. 최선례 : 일본 화장품 전성분표시제 도입, 화장품신문, 2001. 5. 23.
13. 文星明 : 化學藥品大辭典, 內外科學技術研究所, 1477, 1991.
14. <http://www.unitexchemical.com/MSD/Uniplex84.html>