

## 화장품에서 프탈레이트 미량분석을 위한 간편한 분석법 : 향상된 결과를 위한 분석조건과 기술

김민기<sup>†</sup> · 정혜진 · 장이섭

(주)아모레퍼시픽 기술연구원  
(2007년 11월 15일 접수, 2007년 11월 21일 채택)

## Simple Method in Trace Analysis of Phthalates in Cosmetics : Analytical Conditions and Skills for Better Results

Minkee Kim<sup>†</sup>, Hye Jin Jung, and Ih Seop Chang

R & D Center, AmorePacific Corporation, 314-1, Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-729, Korea  
(Received November 15, 2007; Accepted November 21, 2007)

**요약:** 프탈레이트는 화장품 원료로서 사용되지 않지만 네일락카, 헤어스프레이 제품류 등에는 혼입 또는 오염에 의해 제품 중에서 검출되어 시민단체 등에 의해 지속적인 안전성 문제가 제기되고 있기에 이들 제품에 대한 정확한 함량분석은 매우 중요하다. 그러나, 대부분의 프탈레이트 시험은 수질 또는 환경시료 등에서 다량의 유기용매로 추출/농축하여 가스크로마토그래피-질량분광분석기(GC-MS)를 사용하여 미량의 함량을 분석하는 방법으로 화장품 분석에 적용하기가 쉽지 않으며 화장품 분석에 적용되는 공인시험법도 아직까지 없는 실정이다. 또한 질량분석기의 가격, 시료전처리 및 기기유지관리에 소요되는 비용과 시간이 적지 않아 일반적인 품질관리에 적용하기엔 부담이 적지 않다. 특히 프탈레이트의 ppm 수준 이하 농도 분석시에는 기기 및 기구, 시약 등의 오염에 의해 분석결과 수치가 높게 나타나는 문제점으로 인해 정확한 분석기술과 분석경험이 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 네일락카와 헤어스프레이 제품 분석에 적합하며 품질보증(quality-assurance : Q.A)을 위한 시험에도 유용하도록 저비용의 범용적인 기기를 사용하면서 ppm 농도의 프탈레이트를 빠른 시간에 분석할 수 있는 방법을 설계하였다. 이 방법은 유기용매 사용량을 최소화하여 친환경적이며, 시료전처리 시간과 단계를 줄여 오염의 가능성을 최소화하며 저비용의 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기(GC-FID)를 사용하여 제품 내 2 ~ 50  $\mu\text{g/g}$  (ppm) 농도의 프탈레이트를 검출하는 분석법으로 관련업체에서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

**Abstract:** Although phthalates aren't used as an cosmetic ingredient, some cosmetics especially nail lacquer, hair spray, and perfume still have phthalates. This is mainly caused by contamination and carryover during manufacturing process, so analysis of phthalates in those cosmetics has become a very important thing for quality-assurance (Q.A). The main phthalates under debate are diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in domestic market. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) coupled with solvent extraction and concentration has been used for ppm level and sub ppm level analysis of phthalates. It requires much time and cost to use mass spectrometric detector and to prepare the test solution. Moreover analysis of phthalates at low concentrations is difficult because of contamination which results in wrong analytical results. In the present study, we showed a simple method using gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) which has fast analysis time, minimum use of solvent, reduced sample preparation steps for minimizing contamination and quantitative range of 2 ~ 50  $\mu\text{g/g}$  (ppm) in products. Consequently, this method will be proper for Q.A analysis in related companies.

**Keywords:** phthalates, dibutyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, cosmetic, GC-FID

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: mkkim@amorepacific.com)

## 1. 서 론

프탈레이트는 플라스틱의 가소제로 주로 많이 사용되는 물질로 환경호르몬으로서의 위해성으로 인해 화장품에서는 원료로 사용되지 않는다. 하지만, 일부 향수 제품과 네일락카 제품, 헤어스프레이 제품에서 검출이 확인되고 있는데 대부분 유기용매를 다량 함유하거나 폴리머를 사용하는 제품에서 공통적으로 검출되고 있다. 그 함량은 수 ppm에서 수 % 농도까지 보고되고 있는데 주로 제조 중 다른 원료 내에 포함된 일부가 혼입되거나 제조 설비, 용기 등에 의해 내용물이 오염되어 프탈레이트가 검출되는 것으로 파악되고 있다. 국내 제품의 경우 주로 diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 이 3종이 검출되어 지속적인 안전성 논란이 이어져 오고 있는 상황이다. DBP, DEHP만이 법적 배합금지 성분이지만 불순물(trace)로서의 잔류허용치에 대한 규정은 아직 없는 실정이다.

2007년 3월 Scientific Committee on Consumer Products (SCCP)는 유럽화장품협회(COLIPA)가 요청한 프탈레이트의 불순물로서의 위해평가 결과로 DBP, DEHP 각각 100 ppm 정도까지는 위해영향이 없다는 의견을 발표하였다[1]. 이에 대한화장품협회에서는 자율규약(안)으로서 잔류허용치를 100 ppm으로 잠정 설정하고 있으며 해당 사업체에서는 이보다 낮은 농도로 품질관리를 진행하고 있다.

프탈레이트 시험법은 수질 또는 환경시료 등에서 유기용매로 추출/농축/정제하고 가스크로마토그래피-질량분광분석기(GC-MS)를 사용하여 ppm 이하의 농도분석을 하는 방법들이 미국환경보호청 시험법(EPA methods)[2], KS규격[3] 등에 설정되어 있어 이를 응용한 분석을 많이 진행하고 있다. 그러나, 이 방법들은 고가의 질량분석기의 사용과 시료전처리와 기기유지관리에 많은 자원이 요구되어 품질관리에 적용하기엔 부담이 적지 않고 화장품류에 적용할 만한 공인시험법도 아직까지 없는 실정이다. 다만 화장품을 분석한 예로서 고속액체크로마토그래피(HPLC)와 가스크로마토그래피 불꽃이온화검출기(GC-FID)를 이용하여 네일락카류 및 기초제품에서 분석한 논문을 찾아볼 수 있으나 이들 실험에서의 함량은 수 백 ppm에서 수 % 단위 농도를 분석하는 것으로 미량의 분석에는 적합하지 못하였다[4-6].

특히 DBP, DEHP는 실험실 및 주변환경 대부분이 오염원이 되어 ppm 수준 이하 농도 분석 시에는 기기 및

기구, 시약 등의 오염에 의해 분석결과 수치가 높게 나타나거나 공시험(blank test) 시에도 이들이 검출되므로 실험시 매우 주의하여야 하고 오염 시 원인을 찾아 제거해야만 한다[7]. 이에 다년간 제품분석 경험과 결과를 바탕으로 네일락카 및 헤어스프레이 제품분석에 적합한 시험법으로 가스크로마토그래피-불꽃이온화검출기(GC-FID)를 사용하여 2 ~ 50  $\mu\text{g/g}$  수준의 검출범위를 가지는 분석법을 설계하였다. 이 방법으로 분석비용, 프탈레이트의 오염, 샘플처리 및 분석 시간의 최소화를 추구하였으며, 최소량의 유기용매를 사용토록 하여 친환경적인 방법이 되도록 하였다. 설정된 시험방법에 대한 유효성을 확인하기 위해 시험법에 대한 유효성 검증(method validation)과 GC-MS의 결과를 비교하였으며 세부 분석 조건과 정확한 결과를 얻기 위한 분석기술, 사전 요구사항을 함께 기술하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 기구

표준액과 검액 제조 시 유기용매는 아세톤 또는 메탄올을 사용하였으며 사용된 유리 피펫 및 플라스크는 미리 아세톤, 헥산으로 세척하여 건조된 것을 사용하였다. 사용된 용매는 모두 ppb 이하의 미량 분석용 capillary GC/GC-MS 용매(Burdick & Jackson사, USA)를 사용하였다.

### 2.2. 기 기

GC-FID 분석은 유속전자제어시스템(EPC)이 장착된 HP 5890 Series II plus GC (HP, USA)와 Agilent 6890N GC (Agilent, USA)를 사용하여 실험을 실시하였으며 ChemStation 프로그램을 사용하여 크로마토그램과 분석결과를 산출하였다. GC-MS 분석은 Agilent 6890N GC와 5975B inert XL MSD (HP, USA)를 사용하여 Mass ChemStation 프로그램을 사용하여 분석결과를 산출하였다.

### 2.3. 표준액/공시험액의 제조

시약급 DBP, DEHP (Sigma-Aldrich, USA)를 유기용매에 녹여 약 1,000  $\mu\text{g/mL}$  (ppm)의 표준원액을 만들고, 이 원액을 유기용매로 순차적으로 희석하여 약 0.1 ~ 3.0  $\mu\text{g/mL}$  범위의 표준용액을 4개 이상 제조하였다. 공시험액은 사용된 유기용매를 분석하였다.

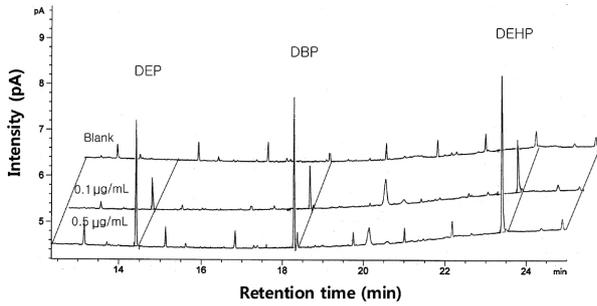


Figure 1. Chromatograms of solvent blank, 0.1 and 0.5 µg/mL standard solutions.

Table 1. Standard Deviation of Retention Times (n = 12)

	DEP	DBP	DEHP
R.T. (min)	11.718	15.494	20.375
SDEV (min)	0.0011	0.0012	0.0010

2.4. 검액의 제조

네일락카의 경우 시료를 잘 혼합하여 시료를 채취하고 헤어스프레이의 경우 분사제인 가스를 제외한 내용물만을 시험한다. 용기의 뚜껑을 제거하고 용기채로 30 °C의 물에 증탕하며 마그네틱 바를 사용하여 1 h 정도 서서히 저어주어 분사제인 가스를 제거한 후 나머지 용액을 시료로 사용한다. 시료 약 0.5 g (시료의 양은 프탈레이트 함량에 따라 조정)을 10 mL 플라스크에 취하고 아세톤을 넣어 녹여 표선을 맞춘 후 불용분이 있는 경우 검액의 상등액을 취해 원심분리 또는 필터하여 검액으로 사용하였다.

2.5. 기기분석 조건

분석 칼럼은 길이 30 cm, 내경 0.32 mm, 코팅두께 0.25 µm인 HP-5 (Agilent) 캐필러리칼럼을 사용하였고 주입구 온도는 260 °C, 검출기 온도는 300 °C, 이동가스는 질소가스를 사용하여 유속은 분당 1 mL의 일정 유속 (constant flow)을 적용하였다. 시료는 1 µL씩 주입하여 비분할 주입(splitless injection, 1 min 후 purge) 방법을 사용하였고 칼럼온도는 초기 100 °C에서 2 min 대기 후 분당 10 °C씩 300 °C까지 승온시켜 5 min 유지하였다. 공시험액, 검액 및 표준액 각각을 분석하였으며 검액과 표준액은 3회 씩 분석하였다.

2.6. 정성 및 정량

많은 양의 시료를 칼럼에 도입하기 위해 시료를 유기용매로 희석하고 비분할 주입방법을 사용하기에 대부분

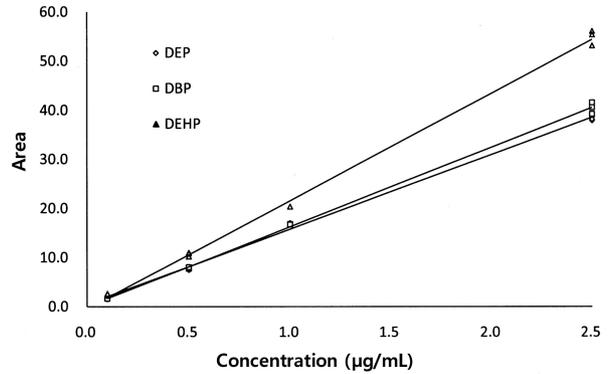


Figure 2. Calibration curves of standard solutions.

Table 2. Results of Linearity Test

Compounds	Equation for regression	Correlation coefficient
DEP	y = 15.25 x + 0.556	0.997
DBP	y = 16.24 x + 0.066	0.998
DEHP	y = 21.96 x - 0.362	0.997

의 시료가 많은 피크들을 나타내 외부표준물질법(external standard method)과 최소 4개 이상의 표준액을 사용하여 검량선을 작성하였다. 실제시료와 일정량의 DBP, DEHP를 첨가한(spiking) 시료를 사용하여 GC-FID와 GC-MS 두 종류의 기기로 분석하여 그 결과를 비교하였다.

3. 결 과

3.1. 기기의 적합성

미량의 프탈레이트 분석을 위해 공시험액과 0.1, 0.5 µg/mL 표준액의 크로마토그램에서 DEP, DBP, DEHP 피크를 확인하여 오염이 없거나 무시할 정도임을 확인하고, 기기의 상태와 감도의 적합성은 0.1, 0.5 µg/mL 표준액 크로마토그램에서 DEP, DBP, DEHP 피크의 머무름 시간(R.T.)과 면적값으로 확인하였다. 공시험액의 크로마토그램에서는 DEP, DBP, DEHP의 피크가 나타나지 않거나 0.1 µg/mL 표준액의 것보다 무시할 수 있을 정도임과 0.1, 0.5 µg/mL 표준액 크로마토그램에서 각 프탈레이트의 피크는 유사한 피크면적과 높이값을 가짐을 확인하여 적합성을 확인하였다(Figure 1).

3.2. 특이성(Specificity, Peak Identification)

보통 GC 크로마토그램에서의 R.T.는 소수점 3자리까

**Table 3.** Area Standard Deviation of Each Standard Solutions (n = 3)

Concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )	DEP (%)	DBP (%)	DEHP (%)
0.1	5.4	1.7	9.3
0.5	3.9	2.0	3.9
1.0	0.5	0.3	0.1
2.5	3.9	2.0	3.9

**Table 4.** Recovery of Spiked Sample (n = 6)

	DBP (%)	DEHP (%)
GC-FID	98.0	98.1
GC-MS	95.2	95.2

지 표시되며 그 변동폭은  $\pm 0.005$  min 정도로 매우 정확하다. 표준액들의 R.T. 표준편차는 0.0012 min 이내로 매우 정확한 결과를 보였다(Table 1).

### 3.3. 직선성(Linearity)

DEP, DBP, DEHP 0.1, 0.5, 1.0, 2.5  $\mu\text{g/mL}$  4개 농도의 표준액을 가지고 3회 분석하여 얻은 검량선과 검량선식을 Figure 2와 Table 2에 나타내었다. 모두 0.997 이상의 직선성을 나타내었다.

### 3.4. 재현성(Repeatability)

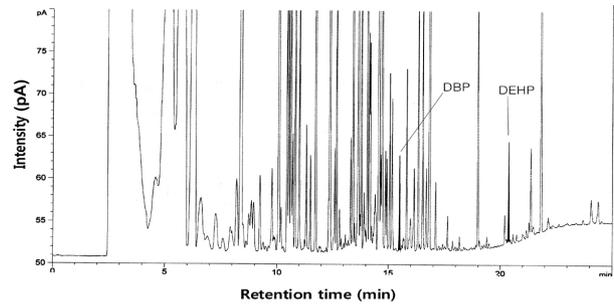
3회 씩 분석한 표준액의 면적값 표준편차는 0.1 ~ 9.3 % 범위로 나타났으며, 미량분석시의 변동폭이 15 % 이내임[2]을 고려할 때 유효한 결과를 나타내었다(Table 3).

### 3.5. 정밀성(Accuracy, Recovery)

오염을 최소화하여 제조된 헤어스프레이 시료에 DBP, DEHP 각각을 25  $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 첨가한 시료를 분석한 결과 그 회수율은 DBP, DEHP 각각 98.0, 98.1 %였으며 GC-MS로 동일 샘플을 분석한 회수율을 Table 4에 비교 표시하였다. 그 크로마토그램은 Figure 3과 같았다.

### 3.6. 제품분석 적용

실제 시판중인 네일락카 제품 4종을 설정된 방법으로 분석한 결과와 GC-MS로 분석된 결과를 Table 5에 비교 표시하였다. 대부분의 시료가 많은 피크를 보이지만 정량에는 문제가 없었으며 GC-MS 결과치와 비교시에도 GC-FID 결과 또한 상당히 정확한 결과를 보임을 확인할 수 있었다.

**Figure 3.** GC-FID chromatogram of spiked sample.**Table 5.** Result of Real Samples (n = 3)

	GC-FID ( $\mu\text{g/g}$ )		GC-MS ( $\mu\text{g/g}$ )	
	DBP	DEHP	DBP	DEHP
Sample 1	N.D. <sup>a)</sup>	N.D.	N.D.	0.4
Sample 2	19.9	1.0	17.1	0.7
Sample 3	N.D.	15.6	N.D.	16.7
Sample 4	N.D.	57.5	0.7	52.9

<sup>a)</sup> N,D = Not detected

limit of quantitation (LOQ) : GC-FID LOQ = 1  $\mu\text{g/g}$ ,  
GC-MS LOQ = 0.2  $\mu\text{g/g}$

## 4. 미량 분석 기술과 FID 분석의 제한사항

네일락카와 헤어스프레이는 유기용매를 다량 사용하는 관계로 프탈레이트의 오염이 쉽고 시료전처리도 쉽지가 않다. 또한, 낮은 농도의 프탈레이트를 검출하기 위해선 오염을 최소화하고 시료의 도입량을 늘리는 동시에 유기용매로 분석기기가 충분한 감도와 성능을 가지도록 하는 것이 중요하다. 이를 위해 시료를 유기용매로 희석하는 단계만을 적용하고 비분할 주입방법을 사용하였다. 사용되는 유기용매는 잔류농약분석급 이상의 것을 사용하며 오염이 없는 HPLC급 용매도 가능하다.

GC분석에 고농도의 프탈레이트를 사용하면 쉽게 오염되므로 가급적 피해야 하는데 특히 GC 주입구 부분은 한번 오염되면 이를 제거하기 위해서는 많은 시간과 노력이 요구된다. 헥산으로 주입구 내부를 세척하고 온도를 높여 열세척해야만 제거가 가능하다. 주입구 내의 라이너(liner)가 오염됐거나 칼럼의 연결상태가 좋지 않을 경우 Figure 4와 같이 프탈레이트 피크 감도가 좋지 못하다.

화장품에서의 프탈레이트 분석 시 주요 방해물질은 실리콘 오일로서, 이들은 규칙적으로 여러 개의 피크를 보이며 Figure 1의 공시험액 크로마토그램과 Figure 5에서와 같이 그 양이 적은 경우엔 DBP, DEHP 피크와 겹치지 않아 큰 문제가 없지만 양이 많은 경우에는 피크의 겹

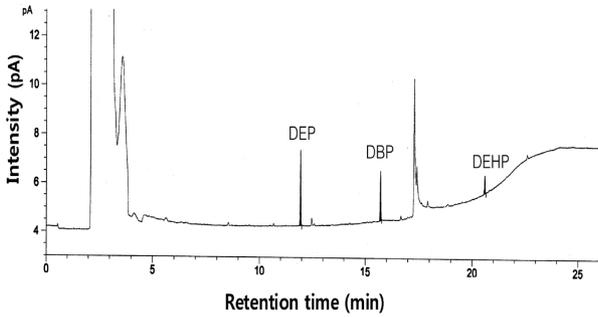


Figure 4. GC chromatogram of 0.5 µg/mL standard with contaminated GC-Inlet.

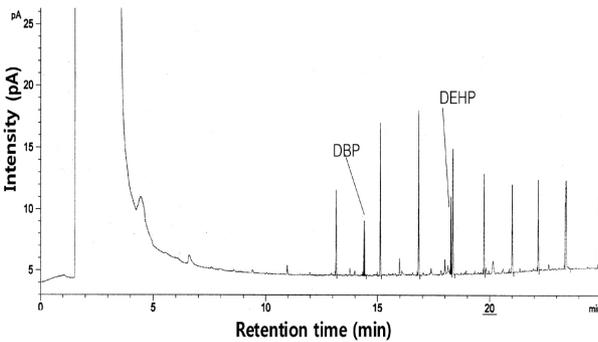


Figure 5. GC chromatogram of 0.5 µg/mL contaminated by silicone.

침현상이 심해져(특히 DEHP) 정성, 정량에 큰 오류를 발생시킨다. 이 실리콘의 주요오염원은 용기에 묻은 실리콘오일과 실리콘 재질의 셉텀(septum)에서 기인한다. 반복된 세척작업으로 인한 한정된 양(Agilent사, 시료주입기의 경우 약 4 mL)의 시린지 세척액 오염도 문제가 된다. 따라서 실리콘 및 프탈레이트의 누출량이 없거나 적은 셉텀을 사용하고 세척액을 자주 교환하여 주는 것이 필요하다.

GC-FID의 특성상 모든 유기화합물이 검출되고 과량의 시료주입에 따라 방해물질도 많아져 일부 시료의 경우 피크 겹침으로 인해 정성/정량분석이 어려운 경우가 발생하는데, 이 경우에는 표준물질 첨가법(standard addition method), GC-MS분석 등을 통해 추가로 확인 실험을 하여야 한다. 또한 오염에 의한 결과로 10 µg/g 이하의 제품분석 결과가 나타날 수 있으며 정량 농도가 낮아질수록 결과의 편차(deviation)도 더욱 크게 나타난다. 이러한 저농도의 결과치 편차가 커지는 현상은 GC-MS 분석시에도 동일하다. 따라서 분석량이 많아지면 진행 중간, 종료시점에 공시험액, 표준액을 재분석하여 오염도와 기기의 성능을 확인하는 과정이 필요하다.

## 5. 결 론

기기를 분석에 적합하도록 유지관리하고 GC-FID에 미량분석 기술을 적용한 시험법으로 시료에서 2 ~ 50 µg/g 범위의 낮은 프탈레이트 함량을 분석할 수 있었으며 대부분의 네일락카와 헤어스프레이의 분석이 가능하였다. 또한 시험법의 유효성을 검증하고 실제 시료분석을 통한 GC-MS 분석결과와의 비교를 통해 본 시험법에 의한 결과의 정확성을 확인하였다. GC-MS를 사용하지 않고도 낮은 농도의 DBP, DEHP를 분석할 수 있어 분석 비용 및 분석시간 등 여러 면에서 효율성이 높으며 특히 품질관리용 시험법으로 그 적용성이 크다고 할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. Opinion on phthalates in cosmetic products, Scientific Committee on Consumer Products (SCCP), European Commission Health & Consumer Protection DG (2007).
2. Method 8270D, Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Environmental Protection Agency, USA (2007).
3. KS M ISO 18856, Water quality-determination of selected phthalates using gas chromatography/mass spectrometry, Korean Standards Association, Korea (2005).
4. D. D. Orsi, L. Gagliardi, R. Porra, S. Berri, P. Chimenti, A. Granese, I. Carpani, and D. Tonelli, An environmentally friendly reversed-phase liquid chromatography method for phthalates determination in nail cosmetics, *Anal. Chim. Acta.*, **555**, 238 (2006).
5. H. Chen, C. Wang, X. Wang, N. Hao, and J. Liu, Determination of phthalate esters in cosmetics by gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometric detection, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **27**, 205 (2005).
6. J. F. Jen and T. C. Liu, Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **1130**, 28 (2006).
7. A. F. Noti and K. Grob, Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate : investigation of the sources, tips and tricks, *Anal. Chim. Acta.*, **555**, 238 (2006).