

대학생들의 화장습관에 따른 소변 중 벤조페논 농도 비교

오승은 · 호성욱 · 김현석 · 이세훈 · 박나연 · 고영림[†]

을지대학교 보건환경안전학과

Urinary Concentrations of Benzophenones in University Students and Association with Cosmetics Habits

Seungeun Oh, Sungwook Ho, Hyunsuk Kim, Sehoon Lee, Nayeon Park, and Younglim Kho[†]

Department of Health, Environment and Safety, Eulji University

ABSTRACTS

Objectives: Ultraviolet (UV) radiation may cause skin cancer, photo-ageing, erythema, and sunburn. Benzophenone (BP) is commonly used to protect skin from UV radiation. In Korea, sunscreen, sunblock, so-called 'blemish balm' (BB) and 'color correcting' (CC) creams, and foundation may contain from 0.5 to 5% benzophenone in order to protect skin from UV radiation. The purpose of this study is to understand the levels of benzophenone derivatives in urine among a group of university students and identify the contribution of cosmetics use.

Methods: Forty volunteers (20 women and 20 men) were asked about skin type, frequency of use of cosmetics, and recognition of related health effects, etc. in a survey. Subjects were divided into several subgroups and were compared for concentration of benzophenone-1 (BP-1) and benzophenone-3 (BP-3). Their urine was pretreated with enzyme hydrolysis and solid phase extraction. Determinations of BP-1 and BP-3 in the urine were made with LC-MS/MS.

Results: Among the study subjects, 82.5% used basic cosmetics at least once per day, and 77.5% used sunscreens at least once per day. The concentrations of BP-1 and BP-3 of the males were 4.36 ng/mL and 9.16 ng/mL, respectively. Those of the females were 3.98 ng/mL and 5.07 ng/mL, respectively. The use of cosmetics was positively related to urinary benzophenone levels.

Conclusions: BP-1 and BP-3 were widely detected among the university students. Cosmetic use was identified as a potential source. Implications of such exposure deserve further investigation.

Keywords: Benzophenones, Cosmetics, Urine, Exposure, LC-MS/MS

I. 서 론

산업혁명 이후 인류의 급속한 발전으로 인해 프레온가스와 CO₂, 할로젠가스 등 대기오염 물질들의 배출로 인한 오존층이 파괴되어 얇아지게 되었다.^{1,2)} 지구에 도달하는 자외선의 세기는 오존층의 오존량에 크게 영향을 받는다. 그로인해 이전보다 자외선에

노출되는 양이 증가함에 따라 자외선에 의한 피해들이 증가하고 있다. 자외선의 영향으로는 대표적으로 피부질환, 안구질환으로, 수반되는 질환으로는 화상, 피부암, 발열, 홍반, 각막화상, 백내장 등이 있다.³⁾ 이러한 자외선으로부터 피부를 보호하기 위해 선크림, BB크림, CC 크림, 파운데이션 등 자외선 차단제품들이 많이 사용되고 있다.⁴⁾

[†]Corresponding author: Department of Health, Environment and Safety, Eulji University, Seongnam 461-713, Korea, Tel:+82-31-740-7142, Fax: +82-31-740-7327, E-mail: ylkho@eulji.ac.kr

Received: 23 October 2013, Revised: 4 December 2013, Accepted: 20 December 2013

자외선차단제에는 물리적 차단제와 화학적 차단제가 있다.⁵⁾ 물리적 차단제는 자외선의 피부 접근을 물리적으로 차단하는 물질로써, 대표적인 성분으로 티타늄(titanium)과 산화아연(zinc oxide)을 포함한다.⁶⁾ 화학적 차단제는 자외선이 침투 될 때 성분이 자외선과 결합하여 자외선의 영향을 대폭 감소시키는 물질로써, 대표적으로 벤조페논(benzophenone, BP), 파라아미노벤조익산(paraminobenzoic acid, PABA), 시나메이트(cinnamate) 등이 가장 많이 사용되고 있다.

자외선 차단제품 중 벤조페논은 600 nm의 비교적 긴 파장의 자외선까지 차단을 시켜주는 효과가 있어 대표적인 자외선 차단제 성분으로 쓰인다.⁷⁾ 특히 옥시벤존(2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone, benzophenone-3, BP-3)은 피부에 침투하여 광화학작용을 한다. 옥시벤존은 벤조페논에 빛을 쬐었을 때, 파생된 물질로 DNA를 공격하는 감광제이다. 이 감광제와 빛의 광화학반응으로 인해 활성산소의 생산이 증가하여 옥시벤존이 광발암물질로 변형 될 수 있다. 화학 물질의 반응성이 낮아도 빛을 쬐면 활성상태로 바뀌는 것이다. 이 상태에서는 화학적으로 쉽게 반응하기 때문에 생물 조직에 잠재적으로 유해하다.^{8,9)} 또한, 벤조페논은 호르몬 교란물질로 생식독성을 가진 발암성 물질로써 피부알레르기나 최기형성 등에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 美 캘리포니아 주에서는 이 벤조페논을 위험물질로 분류하고 함유된 제품은 성분표시를 의무화하고 있다.

벤조페논은 CHCOCH의 화학식을 가지고 있는 물질로써 좋은 향이 나는 무색 결정으로 안정형과 불안정형으로 나누어 볼 수 있다.^{12,13)} 화장품에 들어 있는 벤조페논은 향료의 고정제로 사용되며, BP-1(2,4-dihydroxy-benzophenone), BP-3(옥시벤존), BP-5(2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfonyl benzophenone sodium salt)는 변색방지제와 자외선차단 흡수제로 사용되고 있다. BP-3은 자외선 차단제 중 화학적 차단제에 사용되기도 하는데, 피부에 흡수되어 자외선을 화학적으로 차단하는 성분으로 주로 자외선 차단제나 미백의 기능성 화장품에 많이 사용된다.^{14,15)} 이 성분은 알레르기와 여드름을 유발시키는 성분이기 때문에 자외선 차단제를 사용할 때에도 티타늄, 산화아연 성분을 함유하고 있는 물리적 차단제 사용을 권장하는 추세이다.^{16,17)} 국내와 국외의 화장품내 벤조페논의 함유량은 0.5~5%로 알려져 있다.⁶⁾

BP-3는 선크림, 선블럭, 선스프레이 등 자외선 차단제품 외에 스킨, 로션을 포함한 기초화장품, BB/CC크림 외에 메이크업 제품에 자외선을 차단하는 기능으로 주로 사용되는 물질이다. BP-3는 주로 화장품 사용습관에 의하여 여러 형태로 노출되어 피부로 흡수된다. 동물실험 결과 경구로 투여된 BP-3의 주요한 배설 경로는 소변이며 주로 glucuronide와 결합되어 배설되므로,¹⁸⁾ 소변 시료를 채취하여 BP-1과 BP-3의 농도를 측정하는 것이 일반적인 노출량을 평가방법이다.

벤조페논의 노출량을 남녀, 연령 등으로 분류하여 연구한 논문을 조사한 결과 6세 이상의 다양한 연령층과 인종을 조사하였을 때 모든 샘플의 96.8%에서 BP-3가 검출되었고, 그 결과에서 남성보다 여성이 많이 노출되고 있었다¹⁷⁾. 또한 Zhang 등(2013)의 연구에서도 이와 유사하게 여성의 노출량이 높게 측정되었다.⁶⁾

우리나라의 청년 집단에서 벤조페논의 노출수준과 노출기여요인에 대한 연구는 찾아보기 어렵다. 본 연구의 목적은 우리나라 20대 남녀를 대상으로 벤조페논의 주요 배출경로인 소변을 수집하여^{19,21)} 소변 중 벤조페논류 물질의 농도를 측정하고, 자외선 차단제 및 메이크업 제품의 사용 양상에 따라 소변 중 벤조페논류 물질 농도가 어떻게 변화하는지 평가하는 것이다.

II. 연구방법

1. 연구대상

본 실험의 시료는 을지대학교 재학생 중 서울 및 수도권 지역에 살고 있는 20대 학생을 대상으로 수집하였다. 자외선 차단제품의 사용 빈도에 대한 사전 조사를 통하여 사용 빈도에 따라 조사대상 학생을 총 4그룹으로 나누어 각 그룹별로 10명씩 소변 시료를 채취하였다. 채취 후 소변시료는 아이스박스에 넣은 후, 1시간 이내에 냉동보관 하였다. 설문조사는 조사 대상자의 피부 상태 및 성별, 11가지 화장품 종류별 사용빈도, 화장품의 인식도 및 영향력, 구매 시 고려사항, 사용 습관, 부작용 등의 12문항으로 이루어져있고 화장품에 대한 인식도 및 사용패턴과 벤조페논 노출량의 상관관계를 파악하기 위하여 실시하였다.

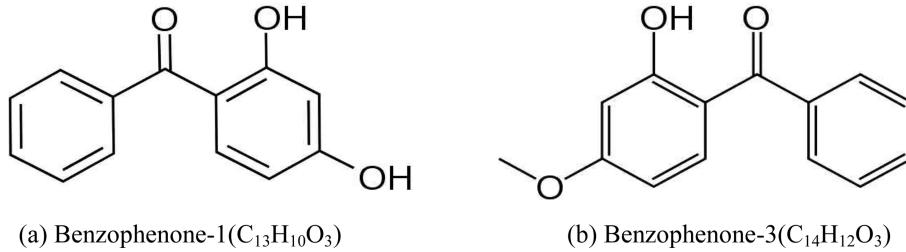


Fig. 1. Chemical structure of BP-1 (a) and BP-3 (b).

2. 시약 및 재료

표준물질은 BP-1, BP-3 (Fig. 1), 내부표준물질(IS)은 비스페놀 A-d₁₆ (BPA-d₁₆)를 Sigma-Aldrich 사에서 구입하여 사용하였다. 고체상추출(Solid Phase Extraction, SPE)과 HPLC 이동상으로 이용된 메탄올, 증류수는 Burdick & Jackson 사에서 구입하였다. 이동상 용매제조에 이용한 암모늄아세테이트(ammonium acetate)와 포름산(formic acid)은 Sigma-Aldrich 사(USA)에서 구입하였다. 전처리에 사용된 효소(β -glucuronidase/sulfatase)는 Sigma-Aldrich 사(USA)에서 구입하였으며, pH 5의 1M 암모늄아세테이트에 용해시켜 사용하였다.

3. 시료 준비

시료는 전처리할 때까지 초저온고(MDF-U32V, Sanyo, Japan)에서 냉동 보관하였다. 해동하여 동결화된 소변시료 1 mL를 15 mL 튜브에 넣고 가수분해를 위해 pH 5인 0.1M 암모늄 아세테이트 1 mL와 효소(β -Glucuronidase/Sulfatase) 50 μ L, 내부표준물질(IS, 10 mg/L) 10 μ L를 혼합한 후, 37°C의 인큐베이터에서 16시간동안 반응시켰다.

고체상추출을 위해 Strata C18-E 카트리지(100 mg/1 mL, Phenomenex, USA)를 메탄올과 증류수를 1 mL씩 두 번 내려 활성화 시킨 후, 시료를 용출시켰다. 방해물질을 제거하기 위하여 증류수와 20% 메탄올을 1 mL씩 두 번 내려 카트리지를 세척하고, 고압으로 2~3분 건조시킨 후, 100% 메탄올 2 mL로 분석대상 물질을 용출하였다. 이후, 용출액은 2시간동안 원심농축기(CVE-3100, EYELA, Japan)를 사용하여 완전히 건조시키고 농축시킨 후, 100% 메탄올 200 μ L로 용매를 재조정(reconstitution)하여 insert가 삽입된 HPLC 바이알에 담았다. 기기 분석은 LC-MS/

Table 1. LC-MS/MS parameters for analyzing BP-1 and BP-3

Parameters	Benzophenone-1	Benzophenone-3	BPA-d ₁₆ (IS)			
Q1(m/z)	213.1	227.3	241.3			
Q3(m/z)	134.7	211.0	141.9			
DP	-75	-80	-80			
EP	-10	-10	-10			
CE	-28	-34	-38			
CXP	-7	-11	-7			
Injection volume	5 μ l					
Column	150x2.0 mm I.D. 3 μ m, 12 nm AQ 12SO3-1502WT					
Flow rate	250 μ l/min					
Mobile Phase	A : 5mM ammonium acetate and 0.02% formic acid in water B : methanol					
Gradient	Time (min)	0	10	15	15.1	25
	B (%)	30	95	95	30	30

MS(Agilent 110 series, API 4000, AppliedBiosystem, USA)를 사용하였다.

4. LC-MS/MS를 이용한 분석

전처리가 완료된 시료의 분석은 Agilent 1100 시리즈 HPLC 및 API 4000 MS/MS 시스템(Applied Biosystem, USA)을 이용하였다. 이동상 A의 경우 5 mM 암모늄아세테이트와 0.02% 포름산(formic acid) 용액이 포함된 증류수를 이용하였으며, 이동상 B는 메탄올을 이용하였다. 각각의 용매는 0.2 μ m 여과지와 초음파 장치를 이용하여 탈기하여 사용하였으며, 시료 주입량은 5 μ l로 하였다. 분석대상물질의 분리

는 Waters AQ(150 × 2.0 mm I.D, 3 μm) 컬럼을 이용하였으며, 유량은 0.25 ml/min으로 하고 경사용매 조성법(gradient mode)를 이용하였다.

벤조페논 및 내부표준물질의 질량분석기 조건을 확립하기 위하여 주입기(10 μl/min, Harvard Apparatus)로 최적화하는 과정을 수행하였다. 확립된 액체크로마토그래피-질량분석기 조건은 Table 1과 같다. 질량분석기의 parameter는 분석의 감도를 최상으로 유지하기 위하여 curtain gas 20 psi, GS1 40 psi, GS2 60 psi, detector temperature 400°C를 이용하였다. Ion source는 electrospray ionization (ESI) negative 방식을 이용하였으며 ion source energy는 -4500 V를 유지하였다.

5. 검정곡선 및 분석법 검증

분석대상물질의 농도를 결정하기 위하여 표준물질(STD)을 100% 메탄올로 희석하여 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL 농도가 되도록 검정곡선용 표준용액을 조제하였다. 표준용액 분석으로 작성된 BP-1과 BP-3의 검량선은 회귀직선의 결정계수(r^2) 값이 모두 0.99 이상으로 나타나 정량분석에 적합한 직선성을 보여주었다.

분석법 검증을 위해 직선성, 검출한계, 정확도 및 정밀도 시험을 수행하였다. 검출한계의 경우 검정곡선 표준오차(standard error, SE)와 기울기(slope)를 이용하는 미국 식품의약품안전청(FDA) 방법을 이용하였으며, BP-1의 경우 0.1, BP-3의 경우 0.3 ng/mL로 계산되었다. 정확도와 정밀도의 경우 소변시료에 저농도(2 ng/mL), 중농도(10 ng/mL)와 고농도(100 ng/mL)의 표준용액을 첨가(n=7)하고 시료와 같은 방법으로 전처리 후 분석하여 계산하였다. 정확도는 농도별 평균 회수율(recovery)을 이용하였으며, 정밀도는 농도별 상대 표준편차(RSD)를 이용하였다. 저, 중, 고농도의 정확도는 BP-1의 경우 116.7, 117.4, 114.1% 였으며, BP-3의 경우 79.8, 85.6, 102.2% 였다. 정밀도의 경우 RSD 값이 BP-1의 경우 8.2, 5.0, 4.4% 였으며, BP-3의 경우 10.2, 6.5, 5.5%로 안정적인 값을 보였다.

III. 결 과

1. 조사대상자의 화장습관 특성

조사대상은 을지대학교에 재학하고 있는 20대 남

Table 2. Personal patterns of cosmetics use.

Classification	Male	Female	Total	
skin	dry	8	3	11
	oily	10	15	25
	combination	2	2	4
make up	not	20	5	25
	sometime	0	7	7
bb/cc	almost	0	8	8
	not	14	7	21
	sometime	3	6	9
ingredient	almost	3	7	10
	yes	5	7	12
	no	15	13	28

녀 각각 20명씩 총 40명이었다. 피부 타입을 건성, 지성, 복합성 피부 3종류로 나누어서 조사를 한 결과 건성이 11명, 지성이 4명, 복합성이 25명으로 조사되어 복합성의 피부를 가지고 있는 학생이 가장 많은 것으로 나타났다. 사용빈도 조사에서 기초화장품의 경우 전체 82.5%가 하루 1회 이상 사용하였고, 자외선차단제의 경우 77.5%가 하루 1회 이상 사용하는 것으로 나타났다. 메이크업 제품과 BB크림은 22.5%로 기초화장품과 자외선 차단제보다 낮은 사용률을 보였다. 화장품에 대한 인식도 중에서 화장품 전 성분 표시제 시행에 관한 내용에 대해서 57.5%(23명)이 모른다고 답하였다. 화장품을 구매할 때 원료와 성분을 고려하는가에 대한 문항에서는 고려하지 않는다고 응답한 사람이 25명으로 62.5%의 학생들이 화장품의 원료와 성분을 고려하지 않고 구매를 하는 것으로 나타났다. 화장품이 건강에 미치는 영향에 대한 문항에서는 '피부트러블에 국한된다'라는 답이 26명으로 65%나 되었고, '화장품에 발암물질이 들어있는 것을 아십니까?' 라는 질문에 '모른다'라는 답변이 24명으로 60%의 비율을 나타내었다. 학생들이 화장품을 구매할 때, 36.8%가 기능성을, 31.6%는 피부타입을, 21.6%는 가격을 고려한다고 응답하여 대부분의 사람들이 화장품의 성분을 고려하지 않고 화장품을 구매하고 사용하는 등 화장품에 대한 낮은 인식도를 알 수 있었다(Table 2).

2. 소변 시료 분석결과

소변 중 BP-1와 BP-3를 측정하고 설문조사 항목별

Table 3. Benzophenone concentrations in urine by subjects' pattern of cosmetics use

Classification	N	BP-1 (ng/mL)		BP-3 (ng/mL)		
		Mean	SD	Mean	SD	
Gender	Male	20	4.36	13.45	9.16	31.85
	Female	18	3.98	11.36	5.07	9.90
Base	0~2 / week	7	1.12	1.66	1.16	1.49
	3~6 / week	31	4.87	13.58	8.59	26.31
Considering ingredients	Yes	12	0.99	1.83	3.12	7.08
	No	26	5.65	14.72	9.11	28.46
Sunscreen	0~2 / week	27	3.10	9.60	3.43	7.84
	3~6 / week	11	6.83	17.68	16.53	42.61
BB cream	0~2 / week	28	5.02	14.27	8.02	27.55
	3~6 / week	10	1.83	2.57	4.99	7.76
Make up	0~2 / week	29	4.78	14.06	7.71	27.10
	3~6 / week	9	2.25	2.53	5.63	7.97
total		38	4.18	12.34	7.22	23.88

로 구분하여 농도를 Table 3에 나타내었다. 성별로 볼 때 남자의 소변 중 BP-1, BP-3농도의 평균±표준편차 값은 각각 4.36±13.45 ng/mL, 9.16±31.85 ng/mL이며, 여자의 경우 3.98±11.36 ng/mL, 5.07±9.90 ng/mL으로 나타나 통계적으로 유의하지 않았지만, BP-1와 BP-3 모두 남자에게서 높게 측정되었다.

기초화장품의 경우에도 통계적 유의성은 보이지 않았지만 사용빈도가 높은(3~6회/week) 군의 BP-1이 사용빈도가 낮은(0~2회/week) 군보다 4배 높게 측정되었고, BP-3의 경우 7배 이상 높게 측정되어 기초화장품의 사용빈도가 벤조페논 노출에 많이 기여하는 것으로 나타났다. 또한, 화장품을 사용할 때 원료성분에 대한 고려를 하는가의 비교에서도 통계적으로 유의하지 않았지만 고려하지 않는 군에서의 BP-1농도가 고려하는 군에 비해 약6배 높은 농도로 측정되었으며, BP-3의 경우 약 3배 높게 측정되어 화장품을 사용할 때 원료성분을 고려하는 것이 벤조페논 노출을 줄일 수 있음을 보여주었다.

선크림의 사용빈도가 높은 군의 BP-1의 평균±표준편차 농도는 6.83±17.68 ng/mL, 사용빈도가 낮은 군에서는 3.10±9.60 ng/mL로 나타났으며, BP-3의 경우 사용빈도가 높은 군이 16.53±42.61 ng/mL, 사용빈도가 낮은 군은 3.43±7.84 ng/mL로 나타났다. 두 가지 물질 모두 통계적으로 유의하지 않았지만 선크림을 많이 사용하는 군에서 벤조페논 농도가 높게 측정되어 소변 중 벤조페논의 농도가 선크림의 사용에 의해 달라짐을 보여주었다. 하지만, BB크림 외 메이크업 제품을 자주 사용하는 군과 화장을 자주하는 군에서의 BP-1 및 BP-3의 농도는 통계적으로 유의하지 않지만 자주 사용하지 않는 군보다 낮게 측정되었다. 이것은 벤조페논의 노출이 단순히 BB크림 사용빈도나 화장의 빈도보다는 사용하는 제품에 의해 달라짐을 보여준다(Table 3).

IV. 토 의

벤조페논은 자외선으로부터 피부를 보호하기 위하여 사용되는 물질이다. 본 연구는 20대의 화장 패턴 및 습관을 통하여 발암성이 의심되는 벤조페논에 대한 노출정도를 평가하였다. 설문지를 통하여 피부타입, 화장품 별 사용빈도, 구매 시 고려사항, 인식도 등으로 농도를 비교한 결과, 기초화장의 빈도가 높을수록 벤조페논 노출량이 높았으며, 화장품을 사용할 때 원료 성분을 고려하지 않는 군에서 벤조페논 농도가 높게 측정되었다. 그리고, 자외선 차단제를 사용하는 선크림의 사용빈도가 높은 군에서 벤조페논 농도가 높게 검출되었다.

Table 3에 구분된 성별, 화장 습관별 소변 중 벤조페논 농도의 경우 통계적으로 유의한 차이를 보이지는 않았다. 이는 조사대상의 수가 너무 적고 대상자에 따른 편차가 매우 컸으며, 벤조페논 노출량이 단순한 화장습관에 따라 결정되기보다는 어떤 제품을 사용하는가에 따라 달라지기 때문인 것으로 보인다.

Kunisue등(2012)⁷⁾의 연구에서 BP-1과 BP-3는 상관관계수 $r = 0.92$ 의 높은 상관성을 나타내었으며, Zhang 등⁶⁾의 연구에서는 회귀계수 $r^2 = 0.67$ 이었다. 본 연구에서 38명의 대학생 소변을 분석한 결과 Fig. 2와 같이 BP-1과 BP-3의 회귀계수 $r^2 = 0.80$, Pearson 상관관계수(r)는 0.8959로 나타나 통계적으로 유의한 ($p < 0.0001$) 상관성이 보여졌으며, Kunisue 등의 연

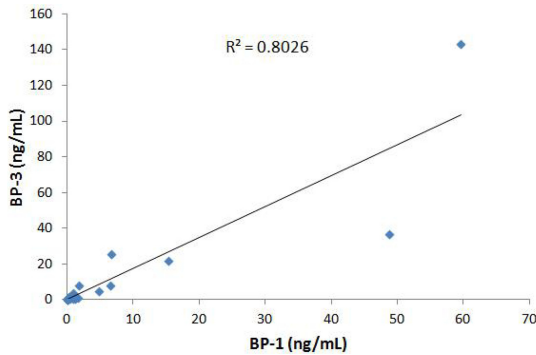


Fig. 2. Correlation between urinary concentration of BP-1 and BP-3.

구와 유사한 결과를 보였다.

BP-1은 BP-3의 분해물질로 화장품 성분인 BP-3가 피부로 흡수된 후, BP-1으로 분해되어 소변으로 배출되므로 BP-1의 농도가 BP-3보다 높고, BP-1의 농도가 높을수록 BP-3에 대한 노출이 높다. Zhang 등(2013)의 연구에서 여성의 BP-1의 농도는 0.38 ng/mL, BP-3는 0.39 ng/mL, 남성의 경우 BP-1의 농도는 0.21 ng/mL, BP-3는 0.18 ng/mL로 평균 BP-1은 0.28 ng/mL, BP-3는 0.26 ng/mL로 BP-1의 농도가 높게 나타났으며 BP-3의 농도도 BP-1의 농도가 높은 여성이 더 높은 농도수치를 나타내었다. 본 연구에서는 여성의 BP-1은 3.98 ng/mL, BP-3는 5.07 ng/mL이며 남성의 BP-1은 4.36 ng/mL, BP-3는 9.16 ng/mL로 남성의 벤조페논 노출량이 더 높았다. 하지만, 고농도 노출을 보인 1명의 남성을 제외하면 남성의 BP-1은 1.45 ng/mL, BP-3는 2.11 ng/mL로 여성에 비해 훨씬 낮은 노출량을 나타내었다. 조사대상 전체의 평균 BP-1은 4.18 ng/mL, BP-3의 경우 7.22 ng/mL로 Zhang의 연구에서보다 매우 높은 농도를 보여주었다. 하지만, 미국인들의 소변 중 벤조페논 농도를 조사한 Calafat 등(2008)¹⁷⁾의 연구보다는 낮은 농도의 BP-3가 측정되었으며, Kunisue 등(2012)의 연구에서 측정된 BP-1, BP-3 농도와는 유사한 값을 나타내었다(Table 4). 식품의약품안전평가원의 연구사업으로 2009년도에 18세 이상 성인의 소변시료를 분석한 결과 남성(n=805)의 경우 88.70±13.17 ng/mL, 여성(n=1069)의 경우 76.50±15.33 ng/mL로 나타나 본 연구의 결과보다는 상당히 높은 농도가 검출되었다.²²⁾ 미국과 한국의 경우 2008-2009년도에 채취된 시료

Table 4. Comparison of benzophenone concentration with other studies

Author	Country	Classification (n)	BP-1*	BP-3**
Tao	China	Gender Female(48)	0.38	0.39
Zhang (2013) ⁶⁾		Gender Male(52)	0.21	0.18
		Total(100)	0.28	0.26
Antonia M. Calafat (2008) ¹⁶⁾	USA	Gender Female(1,288)	-	30.7
		Gender Male(1,229)	-	16.8
		Race Non-Hispanic white	-	27.7
		Race Mexican American	-	16.5
		Race Non-Hispanic black	-	12.8
		Total(2,517)	-	22.9
Tatsuya Kunisue ⁷⁾ (2012)	USA	Race Hispanic(82)	3.9	6.9
		Race Non-hispanic white(475)	6.3	5.7
		Race Non-hispanic black(10)	6.2	6.6
		Total(625)	6.1	6.1
This Study (2013)	Korea	Gender Female(18)	3.98	5.07
		Gender Male(20)	4.36	9.16
		Total (38)	4.18	7.22

* BP-1 : Benzophenone-1, ng/mL

** BP-3 : Benzophenone-3, ng/mL

에 비해 2012-2013년도에 채취된 시료에서의 벤조페논 농도가 낮아진 것은 화장품에 첨가되는 벤조페논의 양이 점차 줄어들고 있다는 것을 반영하며, 중국에서 낮은 농도로 검출된 것은 벤조페논이 첨가된 화장품의 사용량이 적은 문화적인 차이 때문일 것으로 판단된다.

인식도에 대한 노출평가 결과로써 원료와 성분을 고려해서 사는 경우 벤조페논의 노출량이 약 2배 높았다. 원료와 성분을 고려하는 사람들이 오히려 벤조페논에 높게 노출되는 것은 화장품의 원료와 성분 에 대한 정확한 정보가 부족하고, 일반인들의 경우 성분표시제가 실시되더라도 유해물질에 대한 정보를 쉽게 파악하기가 어렵다는 사실을 알 수 있다.

벤조페논의 농도가 가장 높게 측정된 조사대상자의 경우, 시중에 유통되는 화장품 중 가장 많은 화학제품이 들어가는 M사의 BB크림을 주로 사용하고 있었고, 시료 채취 과정 중에도 사용 중이었다. 벤

조페논의 농도에 가장 영향을 미치는 요소로는 사용하고 있는 화장품의 빈도와 성분으로 빈도가 높을수록, 화학제품이 많이 첨가 될수록 높게 측정되는 것을 알 수 있다. 화장품의 종류에 따라 벤조페논 함유량이 다르므로 어떤 제품의 화장품을 얼마나 자주 사용하는지가 벤조페논 노출량에 직접적인 영향을 끼친다는 결과를 보여준다.

V. 결 론

본 연구는 소변 시료를 LC-MS/MS로 분석하여 20대의 화장패턴과 습관에 따른 벤조페논의 노출량을 파악하였다. 벤조페논에 대한 노출량은 자외선 차단 기능이 있는 화장품의 사용 빈도가 높을수록, 사용하는 화장품의 성분에 따라 차이가 났다. 또한, 소변 중 BP-1과 BP-3의 농도는 통계적으로 유의한 상관성이 있는 것으로 나타났다.

이 후 연구에서는 대상자의 수를 늘려 연령별, 화장품을 사용한 후 시간에 따른 농도 변화, 각 화장품 성분을 비교하여 사용하는 화장품별 그룹으로 나누어 비교하고, 화장품의 직접적인 영향을 평가하기 위해 모든 화장품 사용에 대한 유무에 따라 분류하여 분석할 필요가 있다. 증가되는 자외선 양으로 인하여 자외선 차단제의 사용은 불가피하다. 그러나, 벤조페논의 독성영향을 고려해볼 때, 화장품 사용량을 줄일 수 없다면 해당 성분을 사용하지 않거나 소비자가 유해성분에 대한 정보를 고려하여 사용해야 한다. 또한, 구매자의 성분에 대한 인식과 더불어 그에 따라 각 화장품 회사는 화장품의 유해성분의 관리 및 용기 내 표시가 권고된다.

참고문헌

1. HK Cho, HJ Kwon, CY Choi. Increase of the surface erythema ultraviolet-b radiation by the ozone layer depletion. *J Kor Meteorol Soc.* 1998; 34(2): 272-281.
2. HY Kim, MS Cho. Effects of enhanced ultraviolet-b radiation of plants. *J Bio Environ Control.* 2001; 10(9): 197-206.
3. JK Kim, TK Kim, TS Park, YJ Lim. The effect of benzophenone derivatives on the shielding of ultraviolet rays and light-fastness of the dyed fabrics. *J Kor Soc Dyers and Finishers.* 1998; 10(4): 53-61.
4. KW Ro, JB Choi, MH Lee, JW Kim. Determination of salicylate-and benzophenone-type sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatography A.* 1998; 688(1-2): 375-382.
5. LJ Zhou, GG Ying, S Liu JL Zhao, F Chen, RQ Zhang, FQ Peng, QQ Zhang. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J Chromatography A.* 2012; 1244: 123-138.
6. T Zhang, H Sun, N Qin, Q Wu, Y Zhang, L Ma, et al. Benzophenone-type UV filters in urine and blood from children, adults, and pregnant women in China: Partitioning between blood and urine as well as maternal and fetal cord blood. *Sci Total Environ.* 2013; 461-462: 49-55.
7. T Kunisue, Z Chen, GMB Louis, R Sundaram, ML Hediger, L Sun, et al. Urinary Concentrations of Benzophenone-type UV Filters in US Women and Their Association with Endometriosis. *Environ Sci Technol.* 2012; 46(8): 4624-4632.
8. H Gonzalez, CE Jacobson, AM Wennberg, O Larko, A Farbro. Solid-Phase Extraction and Reverse-Phase HPLC: Application to Study the Urinary Excretion Pattern of Benzophenone-3 and its Metabolite 2,4-Dihydroxybenzophenone in Human Urine. *Anal Chem Insights.* 2008; 3: 1-7.
9. H Gonzalez, A Farbro, O Larko, AM Wennberg. Percutaneous absorption of the sunscreen benzophenone-3 after repeated whole-body applications, with and without ultraviolet irradiation. *Brit J Dermatol.* 2006; 154(2): 337-340.
10. M Heneweer, M Muusse, M Berg, JT Sanderson. Additive estrogenic effects of mixtures of frequently used UV filters on pS2-gene transcription in MCF-7 cells. *Toxicol Applied Pharmacol.* 2005; 208(2): 170-177.
11. International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2012; 101: 285-304.
12. CS Okereke, SA Barat, MS Abdel-Rahman. Safety evaluation of benzophenone-3 after dermal administration in rats. *Toxicol Letters.* 1995; 80(1-3): 61-67.
13. R Jiang, MS Roberts, DM Collins, HAE Benson. Absorption of sunscreens across human skin: an evaluation of commercial products for children and adults. *Br J Clin Pharmacol.* 1999; 48(4): 635-637.
14. C Cshlecht, H Klammer, H Jarry, W Wuttke. Effects

- of estradiol, benzophenone-2 and benzophenone-3 on the expression pattern of the estrogen receptors (ER) alpha and beta, the estrogen receptor-related receptor 1 (ERR1) and the aryl hydrocarbon receptor (AhR) in adult ovariectomized rats. *Toxicology*. 2004; 205(1-2): 123-130.
15. GT Spijker, ML Schuttelaar, L Barkema, A Velders, PJ Coenraads. Anaphylaxis caused by topical application of a sunscreen containing benzophenone-3. *CONTACT POINTS*. 2008; 59: 248-249.
 16. JD Boice, DE Marano, HM Munro, BK Chadda, LB Signorello, RE Tarone, WJ Blot, JK McLaughlin. Cancer Mortality Among US Workers Employed in Semiconductor Wafer Fabrication. *J Occup Environ Med*. 2010; 52(11): 1082-1097.
 17. AM Calafat, LY wong, X Ye, JA Reidy, LL Needham. Concentrations of the sunscreen Agent Benzophenone-3 in Resident's of the United States: National Health and Nutrition Examination Survey 2003-2004. *Environ Health Perspectives*. 2008; 116(7): 893-897.
 18. AM Kadry, CS Okereke, MS Abdel-Rahman, MA Friedman, RA Davis. Pharmacokinetics of benzophenone-3 after oral exposure in male rats. *J Appl Toxicol*. 1995; 15(2): 97-102.
 19. L Vidal, A Chisvert, A Canals, A Salvador. Sensitive determination of free benzophenone-3 in human urine samples based on an ionic liquid as extractant phase in single-drop microextraction prior to liquid chromatography analysis. *J Chromatography A*. 2007; 1174(1-2): 95-103.
 20. KM Aldous, K Kannan. Analysis of five benzophenone-type UV filters in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Methods*. 2010; 6: 707-713.
 21. HG Gonzalez, A Farbro, O Larko. Percutaneous absorption of benzophenone-3, a common component of topical sunscreens. *Clinical and Experimental Dermatology*. 2002; 27(8): 691-694.
 22. KFDA. Database of biological samples for human biomonitoring of hazard materials. 2010: 491.