

어린이용 화장품에 사용되는 보존제 및 함유량 조사

정삼주[†] · 황영숙 · 최채만 · 박애숙 · 김수언 · 김현정 · 김정현 · 정권

서울특별시 보건환경연구원 식품의약품부 화장품연구팀
(2015년 5월 13일 접수, 2015년 7월 13일 수정, 2015년 7월 27일 채택)

Examination and Quantification of Preservatives in Cosmetics for Children

Sam Ju Jung[†], Young Sook Hwang, Chae Man Choi, Ae Suk Park, Su Un Kim, Hyun Jung Kim, Jung Hun Kim, and Kweon Jung

Cosmetics Research Team, Food and Drug Department, Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Janggoonmaeul 3 gil 30, Gwacheon-si, Gyeonggi-do 427-070, Korea
(Received May 13, 2015; Revised July 13, 2015; Accepted July 27, 2015)

요약: 본 연구에서는 시중에서 유통 중인 어린이용 화장품 총 125건 (n = 125)을 대상으로 하여 파라벤 6종과 벤질알콜, 페녹시에탄올, 소르빈산, 벤조산 등 10종의 보존제에 대한 혼합 사용실태와 함유량을 HPLC를 이용하여 조사하였다. 유형별 보존제 검출률은 세정제 63%, 크림류 48%, 자외선차단제 46%, 로션류 38%, 오일이 13%의 순으로 검출되어 총 125건 중 63건(50%)의 제품에서 1종류 이상의 보존제를 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 보존제별 검출범위는 페녹시에탄올 0.01 ~ 0.91% (n = 35), 벤조산 0.01 ~ 0.48% (n = 28), 벤질알콜 0.01 ~ 0.78% (n = 9), 소르빈산 0.01 ~ 0.11% (n = 3)였으며, 파라벤류 중 메틸 파라벤과 프로필 파라벤은 0.04 ~ 0.21% (n = 8)와 0.02 ~ 0.09% (n = 8)의 검출범위를 보였고, 에틸 파라벤은 1개 제품에서 0.04%로 모두 배합한도 이내로 검출되었다. 조사결과 어린이용 화장품에서는 파라벤류 보다 페녹시에탄올과 벤조산의 사용빈도가 높았으며 검출된 파라벤류 중에서는 메틸 파라벤과 프로필 파라벤이 주로 혼합 사용되는 것으로 나타났다.

Abstract: This study was conducted to determine 10 preservatives (benzyl alcohol (BAI), phenoxyethanol (PE), benzoic acid (BA), sorbic acid (SA), methyl paraben (MP), ethyl paraben (EP), propyl paraben (PP), isopropyl paraben (IPP), butyl paraben (BP), isobutyl paraben (IBP)) levels in 125 cosmetics (n = 125) for children by the simultaneous analysis of HPLC. The detection ranges were as follows; 0.01 ~ 0.91% (n = 35) for PE, 0.01 ~ 0.48% (n = 28) for BA, 0.01 ~ 0.78% (n = 9) for BAI, 0.01 ~ 0.11% (n = 3) for SA, 0.04 ~ 0.21% (n = 8) for MP, 0.02 ~ 0.09% (n = 8) for PP, and 0.04% (n = 1) for EP. The order of detection rates was cleanser (63%) > cream (48%) > sunscreen (46%) > lotion (38%) > oil (13%). At least one of target preservatives was contained in 50% (63/125) of samples and the content of the detected preservatives was within maximum allowed amount established by KFDA. Phenoxyethanol and benzoic acid were used more frequently than paraoxybenzoate esters (parabens) in cosmetics for children and the detected parabens was mainly the mixture of methyl paraben and propyl paraben.

Keywords: preservatives, phenoxyethanol, paraben, HPLC, cosmetics

1. 서 론

일반적으로 화장품은 제조단계부터 최종 소비자가

사용할 때까지 보관 또는 사용 중에 미생물에 오염되기 쉽다. 미생물에의 오염은 제품의 산패, 변색 및 변취를 일으킬 수 있으며 제품의 물성 및 효능을 저하시키고 사용자에게 미생물 감염을 유발시킬 수 있다[1]. 살균·보존제는 화장품에 배합되어 외부로부터 오염되는 미생물의 증식을 억제하고 시간이 지남에 따라

[†] 주 저자(e-mail: twin2000@seoul.go.kr)
call: 02)570-3124

Table 1. Monitoring Sample List for Preservatives Analysis

Cosmetic type	Domestic	Imported	Total
Lotion	27	Ireland(1), Canada(1), USA(1), Japan(1), Australia(1)	32
Cream	27	Ireland(3), Germany(1)	31
Cleanser	23	Germany(5), USA(2)	30
Sunscreen	22	Australia(1), Switzerland(1)	24
Oil	6	Germany(1), USA(1)	8
Total	105	20	125

사멸시켜 제품의 열화를 방지하는 목적으로 사용되는데 화장품 중에서 정균작용을 함으로써 제품이 변질되거나 오염되는 것을 방지하는 역할을 한다[2]. 그러나 단독으로 사용되는 보존제의 효과는 별로 강하지 않아 몇 가지 보존제를 혼합으로 사용하는 것이 일반적이며 이들은 기본적으로 세포독성 및 접촉성 알레르기 등 안전성에 문제가 있는 것으로 알려져 있다[3-5]. 최근 소비자보호원에 접수된 화장품 부작용 사례에서 얼굴이나 눈 주위 부어오름, 붉어짐, 두드러기와 가려움 등의 증상이 가장 많았고, 대한피부과학회에서는 화장품 알러지의 원인물질로 향료가 가장 흔하고, 그 다음으로 보존제와 머리염색약 중인 것으로 밝힌 바 있다[6]. 이 중 보존제로서 대표적인 것이 파라옥시안식향산에스테르(파라벤)로 파라벤은 제형화하기 쉽고, 활성범위가 넓으며, pH에 화학적으로 안정하고 저렴하여 거의 모든 종류의 화장품에 널리 사용된다[7,8]. 파라벤의 독성은 일반적으로 낮지만 손상된 피부에는 자극을 유발할 수 있으며, 에스트로겐 잠재성, 마취효과 및 생식독성의 가능성에 대한 논란이 있어 왔다[9,10]. 페녹시에탄올은 생식독성 및 발달독성 의심물질로 분류되어 있으며[11] 다량 사용할 경우 피부괴사까지 초래할 수 있는 성분으로 파라벤프리 제품에서 보존제로 많이 활용되고 있다[12]. 또한 벤조산은 과도하게 섭취하면 눈, 점막의 자극, 신생아 기형유발, 두드러기 등의 아토피성 피부염을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다[13,14]. 화장품에 사용할 수 있는 보존제는 각 나라마다 차이가 있는데 우리나라의 경우 약 70종에 대해 화장품 원료기준 고시로 그 종류와 사용량을 규제하고 있으며, 식품의약품안전처가 제시한 「화장품 중 배합한도 분석법 가이드라인」에는 살균·보존제 약 20종

에 대한 배합한도와 분석법이 수록되어있다[15]. 살균·보존제의 사용은 품질관리 측면에서 최소, 유효량으로 배합할 필요가 있으며, 이들에 대한 분석은 안전성 측면에서도 매우 중요하다. 최근 유아 및 어린이의 건강보호를 위한 관리가 강화되고 있는 추세이지만 유아 및 어린이들이 사용하는 제품을 통한 안전성 평가는 부족한 실정이며 보존료를 단독으로 사용하기보다 혼합해서 사용하는 경향이 높아짐에 따라 2가지 이상 혼합 시 발생할 수 있는 유전적 영향에 대한 평가가 필요한 상황이다[6,16]. 따라서 본 연구에서는 시중 유통 중인 화장품 중 어린이용 화장품을 대상으로 파라벤 6종(메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸-파라벤)과 페녹시에탄올, 벤질알콜, 소르빈산, 벤조산 등 총 10종의 보존제에 대해 제품에서의 함량과 혼합 사용실태를 조사하였다. 또한 배합한도 적합여부 및 무 방부제 표시제품, 파라벤 프리 제품 등 살균·보존제 표시의 적정성 여부를 조사하여 유통화장품 품질관리 향상에 도움이 되고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 기기 및 시약

시중에서 유통 중인 어린이용 화장품 중 로션, 크림, 자외선차단제, 샴푸와 바스를 포함한 세정제, 오일 등 5가지 유형의 화장품 총 125건을 대상으로 하여 파라벤 6종과 벤질알콜, 페녹시에탄올, 소르빈산, 벤조산 등 총 10종의 보존제에 대한 혼합 사용실태와 함량을 조사하였다. 각 유형별 제품의 종류와 분석건수는 Table 1과 같다.

Table 2. Analytical Condition for Preservatives by HPLC-PDA

Parameters	Operation conditions	Gradient		
		Time	A (%)	B (%)
Column	Capcellpak C ₁₈ UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	0	100	0
Mobile phase	A : Acetonitrile 20% (in 1% Phosphoric acid)	18	75	25
	B : Acetonitrile 70% (in 1% Phosphoric acid)	15	60	40
Flow rate	1.0 mL/min	25	40	60
Detector	Photo diode array (220 nm)	30	0	100
Injection volume	20 μL	37	100	0

2.2. 시약 및 장비

본 연구에서는 보존제 표준품으로서 methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, isopropyl paraben, butyl paraben, isobutyl paraben, phenoxyethanol, benzoic acid는 모두 Dr. ehrenstorfer (Germany)제품을 사용하였고, sorbic acid (Sigma, USA)와 benzyl alcohol (Chem Service, USA)을 사용하였으며, 내부표준물질로서 acetaminophen (Sigma, USA)을 사용하였다. 추출 및 분석을 위해 acetonitril (Merck, Germany), phosphoric acid (Wako, Japan)와 초음파 진탕기(8510E-DTH, Branson, USA)를 사용하였다. 함량분석은 식품의약품안전처의 가이드라인에 수록된 시험법에 따라 HPLC-PDA (Agilent 1100series, USA)로 분석하였으며 기기분석조건은 Table 2와 같다.

2.3. 시험방법

벤질알콜, 페녹시에탄올, 소르빈산, 벤조산, 파라벤 6종의 표준품 약 100 mg을 각각 정밀하게 달아 1% 인산 함유 50% 아세토니트릴(전처리액)을 넣어 녹여 25 mL로 한 액을 표준원액으로 하고 각 표준원액을 3 mL 씩 취합한 후 전처리액에 녹여 100 mL가 되도록 혼합 표준용액을 조제하였다. 내부표준액은 아세트아미노펜 약 200 mg을 정밀하게 달아 전처리액을 넣어 녹여 100 mL로 하였으며 시험용액은 시료 약 2.0 g을 정밀하게 달아 전처리액을 넣어 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시킨 후 내부표준액 1 mL 및 전처리액을 넣어 50 mL로 한 액을 0.45 μm필터로 여과하여 검액

으로 하였다. 혼합 표준용액과 내부표준액 1 mL씩을 넣고 전처리액으로 희석해 최종 농도가 6, 12, 24, 60, 120 μg/mL 되도록 하여 검량선용 표준용액으로 사용하였고, 조제한 표준액과 검액을 가지고 가이드라인에 수록되어있는 HPLC-PDA 기기분석조건(Table 2)과 내부표준법에 따라 분석하였다.

2.4. 회수율 및 검출·정량한계

분석하고자 하는 10종의 보존제를 함유하지 않은 시료를 선택하여 2.0 g을 정밀하게 달아 용량플라스크에 넣고, 표준원액 0.15 mL, 0.75 mL, 1.5 mL을 취하고 전처리액을 넣은 후 초음파 진탕하여 충분히 분산시킨 다음 내부표준액 1.0 mL씩 첨가한 후 최종농도가 각각 12, 60, 120 μg/mL가 되도록 하였다. 각각의 시료에 대하여 3회 반복실험을 실시하여 회수율을 구하였다. 이 세 가지 농도 표준액을 분석조건에 따라 주입하여 검량선을 작성하고, 신호(signal)대 잡음비(noise)를 3으로 하였을 때(S/N ratio) 적분되어지는 한계를 검출한계(LOD)로, 10으로 하였을 때를 정량한계(LOQ)로 정하여 보존제별 검출한계와 정량한계를 구하였다. 실험결과 Table 3에서와 같이 R² 값은 0.9998 ~ 1.0000으로 보존제 10종 모두 양호한 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 0.004 ~ 0.225 μg/mL, 정량한계는 0.011 ~ 0.682 μg/mL의 범위였다. 또한 HPLC-PDA 분석조건으로 분석한 10종 혼합 표준액의 머무름 시간에 따른 크로마토그램은 Figure 1과 같았다. 회수율 실험결과 분석농도 60 μg/mL에서 보존제 10종 모두 98.9 ~ 104.9%로

Table 3. Recoveries (n = 3), LODs and LOQs of the Standards of Ten Preservatives

Compound	R ² 1)	LOD ²⁾ ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ³⁾ ($\mu\text{g/mL}$)	Measured level ($\mu\text{g/mL}$)	Recoveries (%) \pm RSD (%) ⁴⁾
Benzyl alcohol	0.99995	0.164	0.497	12	98.4 \pm 0.82
				60	104.9 \pm 1.60
				120	98.1 \pm 0.49
Phenoxyethanol	0.99998	0.130	0.394	12	96.4 \pm 1.15
				60	103.2 \pm 0.54
				120	99.0 \pm 0.52
Sorbic acid	1.00000	0.086	0.262	12	96.4 \pm 1.38
				60	101.1 \pm 0.58
				120	94.1 \pm 2.73
Benzoic acid	0.99997	0.225	0.682	12	96.9 \pm 0.56
				60	103.9 \pm 0.69
				120	99.1 \pm 0.64
Methyl paraben	0.99999	0.116	0.351	12	96.6 \pm 0.49
				60	103.6 \pm 0.89
				120	97.7 \pm 0.36
Ethyl paraben	0.99999	0.098	0.298	12	95.7 \pm 0.61
				60	102.4 \pm 0.87
				120	96.5 \pm 0.56
Isopropyl paraben	1.00000	0.007	0.022	12	92.7 \pm 0.58
				60	100.1 \pm 0.82
				120	95.0 \pm 0.56
Propyl paraben	0.99999	0.096	0.292	12	93.9 \pm 0.51
				60	100.7 \pm 0.81
				120	94.7 \pm 0.55
Isobutyl paraben	1.00000	0.012	0.037	9.6	93.0 \pm 0.14
				48	98.9 \pm 0.70
				96	94.3 \pm 0.57
Butyl paraben	0.99987	0.004	0.011	10.92	91.4 \pm 0.56
				54.6	100.2 \pm 0.84
				109.2	94.0 \pm 0.56

¹⁾ R² : Coefficient of determination

²⁾ Limit of detection (LOD) = $3.3 \times \sigma/S$

³⁾ Limit of quantitation (LOQ) = $10 \times \sigma/S$

⁴⁾ RSD (%) = standard deviation/mean value \times 100

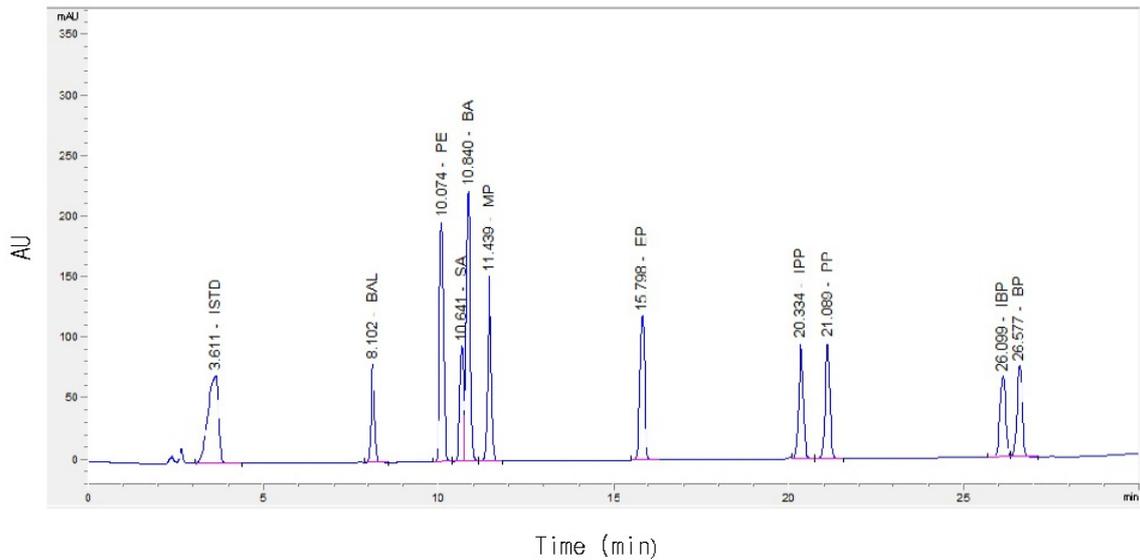


Figure 1. Chromatogram of 10 preservative standards.

높은 회수율을 나타내었으며, 12 µg/mL 농도에서 91.4 ~ 93.9%의 회수율을 나타낸 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 파라벤을 제외하고 모두 95% 이상으로 전반적으로 양호한 결과를 보였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 어린이용 화장품의 유형별 보존제 검출현황

2014년 2월에서 10월 사이 시중 유통 중인 화장품 중 로션, 크림, 세정제, 자외선차단제, 오일 등 총 125건의 어린이용 화장품을 대상으로 가장 널리 쓰이고 있는 10종의 보존제 성분을 조사해본 결과는 다음과 같다. Figure 2에서와 같이 어린이용 화장품의 보존제 검출현황을 화장품 유형별로 보았을 때 세정제가 30건 중 19건(63%)으로 가장 검출률이 높았고, 크림류는 31건 중 15건(48%), 자외선차단제는 24건 중 11건(46%)으로 비슷한 수준의 검출률을 보였으며 로션류는 32건 중 12건(38%)에서 보존제가 검출되었다. 오일의 경우 8건 중 1건(13%)이 검출되어 총 125건의 제품 중 63건(50%)의 제품에서 1종류 이상의 보존제를 사용하고 있는 것으로 조사되었으며, 나머지 62건에서는 본 연구에서 검사한 10종의 보존제를 사용하고 있지 않는 것으로 조사되었다. 제조국별로 보면 국내산의 경우 총 105건 중 51건(49%), 수입산은 총 20건 중 12건(60%)

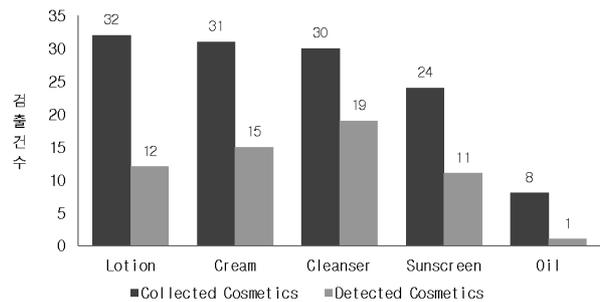


Figure 2. Detected results of preservatives according to cosmetic type.

에서 보존제가 검출되어 국내산보다는 수입산 제품에서 다소 높은 검출률을 보였다.

Table 4는 가이드라인에서 지정한 10종의 보존제 성분 배합한도와 보존제별 검출범위(최소값 ~ 최대값)를 나타내었다. 분석결과 페녹시에탄올은 35개 제품에서 0.01 ~ 0.91%, 벤질알콜은 9개 제품에서 0.01 ~ 0.78%의 범위로 검출되어 각각의 최대 검출량이 0.91%와 0.78%로 다른 보존제 성분에 비해 높은 수치를 보였으나 배합한도 1% 이내였다. 또한 벤조산은 28개 제품에서 0.01 ~ 0.48%, 소르빈산은 3개 제품에서 0.01 ~ 0.11%의 범위로 나타나 최대 검출량이 0.48%와 0.11%로 배합한도 0.5%와 0.6% 이내로 검출되었다. 파라벤류의 배합한도는 단일인 경우 0.4% 이내, 혼합사용의 경우 0.8% 이내로 지정되어 있는데 분석결과 메틸 파

Table 4. The Maximum Allowed Amounts and Detection Range of Ten Preservatives

Components	Maximum allowed amounts (%)	Detection range (%) ¹⁾	Detection No. ²⁾
Benzyl alcohol	1	0.01 ~ 0.78	9
Phenoxyethanol	1	0.01 ~ 0.91	35
Sorbic acid	0.6	0.01 ~ 0.11	3
Benzoic acid	0.5	0.01 ~ 0.48	28
Methyl paraben	0.4	0.04 ~ 0.21	8
Ethyl paraben	0.4	0.04	1
Isopropyl paraben	0.4	—	0
Propyl paraben	0.4	0.02 ~ 0.09	8
Isobutyl paraben	0.4	—	0
Butyl paraben	0.4	—	0

¹⁾ Detection range (minimum ~ maximum)

²⁾ Detection sample numbers

라벤이 8개 제품에서 0.04 ~ 0.21% 범위로 검출되었고, 프로필 파라벤은 8개 제품에서 0.02 ~ 0.09%, 에틸 파라벤은 1개 제품에서 0.04% 검출되는 결과를 보였다. 반면 검사한 125건의 제품에서는 이소프로필 파라벤, 부틸 파라벤, 이소부틸 파라벤은 검출되지 않았다. 따라서 어린이용 화장품에서는 살균·보존제로서 파라벤류 보다는 페녹시에탄올과 벤조산을 주로 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 페녹시에탄올과 벤조산의 배합한도가 1%와 0.5%인 것을 감안할 때 최대 검출량이 0.91%와 0.48%로 거의 기준에 가까운 수치로 다른 성분에 비해 높게 검출되어 앞으로도 꾸준한 관리가 요구된다.

보존제 10종에 대한 제품 유형별 검출현황은(Table 5) 페녹시에탄올의 경우 로션 9개, 크림 13개, 세정제 6개, 자외선차단제 7개 제품 등 여러 유형에서 고르게 검출되어 가장 많이 사용되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 벤조산이 검출된 28개 제품 중 18개 제품이 샴푸, 바스 등의 세정제류였으며 검출범위도 0.19 ~ 0.48%로 다른 유형에 비해 높은 수준으로 검출되었는데 이는 사용 후 바로 씻어내는 제품의 경우 2.5%까지 배합이 허용되는 점에서 바로 씻어내는 세정제류에서는 제품의 제조과정에서 보존제 성분 중 벤조산이 가장 부담 없이 빈번히 사용된 것으로 보여진다. 본 연

구에서 조사한 6종의 파라벤류 중 로션 1개 제품에서 메틸, 에틸, 프로필 파라벤이 동시에 검출되었고, 로션 2개 제품과 자외선차단제 3개 제품에서는 메틸 파라벤과 프로필 파라벤이 동시에 검출되었는데 유형별 검출범위도 비슷한 수준이었으며 제품의 표시사항과도 일치하였다. 2013년 류[3]의 어린이용 화장품과 일반화장품에서의 보존제 성분 모니터링 연구 결과와 비교해보면 어린이용 로션과 팩제품의 보존제 검출률이 69%로 배합한도 이내의 농도로 조사되었고, 페녹시에탄올의 사용빈도가 높았던 점 그리고 검출된 파라벤류 중에서는 메틸 파라벤과 프로필 파라벤이 주로 혼합되어 사용되고 있다는 점은 본 연구와 거의 일치되는 결과였다. 그러나 어린이용 제품이 아닌 일반화장품을 대상으로 한 류[3]와 박 등[6], 최 등[17]의 논문에서는 로션과 크림류에서 보존제 검출률이 75 ~ 95%로 높게 나왔으며, 파라벤류의 사용빈도가 높았다는 점에서는 차이가 있었다. 비록 대상과 유형이 다른 제품이어서 비교하기는 어려우나 위의 결과로 미루어 볼 때 적어도 어린이용 제품에서는 안전성에 대해 꾸준히 문제시 되고 특히 어린시기에 노출될수록 민감한 것으로 나타난 파라벤류[18] 보다는 비교적 안전하고 배합한도 이내에서 대체가능한 보존제를 선택하여 사용하고 있는 것으로 판단되었다.

Table 5. Analytic Results of Ten Preservatives in Cosmetics (%)

Cosmetic type	BAI*	PE	SA	BA	MP	EP	PP
Lotion	0.50 (1) ²⁾	0.41 ~ 0.771 ¹⁾ (9)	-	0.01 (1)	0.13 ~ 0.21 (3)	0.04 (1)	0.05 ~ 0.08 (3)
Cream	0.03 (2)	0.01 ~ 0.75 (13)	0.04 (1)	0.02 ~ 0.20 (7)	0.04 (1)	-	-
Cleanser	0.01 ~ 0.05 (4)	0.01 ~ 0.91 (6)	0.11 (1)	0.19 ~ 0.48 (18)	0.05 (1)	-	-
Sunscreen	0.78 (1)	0.08 ~ 0.65 (7)	0.01 (1)	0.01 (1)	0.09 ~ 0.19 (3)	-	0.02 ~ 0.09 (4)
Oil	0.03 (1)	-	-	0.01 (1)	-	-	0.07 (1)

- : no identification of ten preservatives

*BAI: benzyl alcohol, PE: phenoxyethanol, SA: sorbic acid, BA: benzoic acid, MP: methyl paraben, EP: ethyl paraben, PP: propyl paraben

¹⁾Detection range (minimum ~ maximum)

²⁾Detection sample numbers

3.2. 어린이용 화장품의 보존제 혼합 사용실태

보존제가 검출된 63개 제품에서의 보존제 혼합사용 실태를 조사한 결과 17개의 제품에서 2종류의 보존제가 함께 사용되었는데 페녹시에탄올과 벤조산의 혼합사용이 8건으로 가장 많았고 메틸 파라벤과 프로필 파라벤의 혼합사용이 3건으로 나타났다. 또한 6개의 제품에서는 3종의 보존제가 함께 사용되었는데 대부분이 크림류였으며 페녹시에탄올과 메틸 파라벤, 프로필 파라벤 혼용이 2건, 페녹시에탄올과 벤질알콜, 벤조산 혼용이 2건, 벤질알콜, 벤조산, 프로필 파라벤 혼용과 솔비산, 벤조산, 프로필 파라벤 혼용 사용이 각각 1건씩이었다. 그리고 로션 1개 제품에서 페녹시에탄올과 메틸, 에틸, 프로필 파라벤 등 4종류의 보존제가 동시에 검출되었는데 이는 표시사항과 일치하는 결과였다. 2009년 윤 등[16]의 보존료 병용시의 유전적 안전성을 평가한 논문 중 *in vitro* 복귀돌연변이 시험에서 메틸 파라벤과 벤조산, 에틸 파라벤과 벤조산, 에틸 파라벤과 부틸 파라벤 병용시 소핵생성빈도가 다소 증가하여 유전독성의 유발가능성이 있다는 결과는 본 실험에서 검출된 보존료의 농도가 배합한도 이내라 하더라도 보존료의 혼합사용으로 인해 올 수 있는 위험성 측면에서 주목할 필요가 있었다. 반면 검출된 63개 제품 중 보존제 성분 표시가 없었던 제품 7건에서 페녹시에탄올 또는 메틸 파라벤이 검출되었는데 1개 제품은 캐나다산이고 나머지 6개 제품은 국산이었으며, 이 중

3개 제품과 2개 제품은 각각 동일회사인 것으로 조사되었다. 이는 황 등[12]과 최 등[19,20]의 연구에서 일부 국산 및 수입화장품에서 표시 기재와는 다른 성분이 검출되었으나 배합한도는 초과하지 않았다는 보고와 유사한 결과였다.

또한 Table 6에서 보는 바와 같이 무파라벤 표시 제품 25건 중 크림류 2개 제품과 세정제 4개 제품에서 파라벤 성분은 아니나 페녹시에탄올과 벤조산 등 다른 종류의 보존제가 0.01 ~ 0.47%의 범위로 검출되어 무파라벤 표시 제품일지라도 제품의 유용성과 품질 확보를 위해서 다른 종류의 보존제를 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 어린이의 감수성을 감안할 때 제품 선택 시 표시사항을 잘 살펴보는 등 주의가 필요하며, 화장품 관련기관에서는 「화장품 원료성분 표시사항」과 관련하여 지속적인 관리감독으로 소비자가 올바른 정보를 제공받을 수 있도록 해야 하겠다 [21]. 화장품법에서 지정한 배합한도 이내에서의 보존제의 적절한 사용은 소비자로서 하여금 사용하기한 동안 화장품을 안전하게 사용 가능토록 한다. 그러나 독성, 피부자극, 알러지를 유발하는 등의 단점이 있어 배합량을 줄이거나 보존제를 사용하지 않고도 제품의 안정성 및 유효성을 높이는 보존기술이 요구된다[2,22]. 따라서 품질관리와 안전관리 측면에서 보존제의 최소·유효량에 대한 지속적인 연구와 꾸준한 관리가 시행되어야 하겠다.

Table 6. Analytic Results of Ten Preservatives in Paraben Free Labeled Samples (%)

Cosmetic type	Paraben free labeled samples		Detection component					
	Tested (25)	Detected (6)	PE*	SA	BA	MP	PP	Total
Lotion	7	0	-	-	-	-	-	-
Cream	4	2	0.01	-	-	-	-	0.01
			0.28	-	0.15	-	-	0.43
Cleanser	7	4	-	-	0.47	-	-	0.47
			-	-	0.19	-	-	0.19
			-	-	0.46	-	-	0.46
			-	0.11	0.24	-	-	0.35
Sunscreen	5	0	-	-	-	-	-	-
Oil	2	0	-	-	-	-	-	-

- : No identification of ten preservatives

* PE: phenoxyethanol, SA: Sorbic acid, BA: Benzoic acid, MP: Methyl paraben, PP: propyl parabene

4. 결 론

2014년 시중유통 중인 화장품 중 성인보다는 피부가 민감한 어린이용 제품을 대상으로 로션, 크림, 자외선 차단제, 세정제, 오일 등 총 125건에 대해 파라벤 6종과 벤질알콜, 페녹시에탄올, 소르빈산, 벤조산 등 총 10종의 보존제 성분에 대한 혼합 사용실태와 함량을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 화장품 유형별 보존제 검출률은 세정제가 30건 중 19건(63%)으로 가장 높았고, 크림류 31건 중 15건(48%), 자외선차단제 24건 중 11건(46%), 로션류 32건 중 12건(38%)이 검출되었고, 오일은 8건 중 1건(13%)이 검출되어 총 125건의 제품 중 63건(50%)의 제품에서 1종류 이상의 보존제를 사용하고 있는 것으로 조사되었다.
2. 검출된 보존제의 종류와 함유량 분석결과 페녹시에탄올 0.01 ~ 0.91% (n = 35), 벤조산 0.01 ~ 0.48% (n = 28), 벤질알콜 0.01 ~ 0.78% (n = 9), 소르빈산 0.01 ~ 0.11% (n = 3), 메틸 파라벤 0.04 ~ 0.21% (n = 8), 프로필 파라벤 0.02 ~ 0.09% (n = 8), 에틸 파라벤은 1개 제품에서 0.04%로 검출되어 모두 배합한도 이내였다. 반면 이소프로필 파라벤, 부틸 파라벤, 이소부틸 파라벤은 검출되지 않았다.

3. 보존제 혼용실태 조사결과 2종류의 보존제가 함께 사용된 17개의 제품 중 페녹시에탄올과 벤조산의 혼합사용이 8건으로 가장 많았고 파라벤류 중에서는 메틸 파라벤과 프로필 파라벤의 혼합사용이 많은 것으로 나타났다. 6개 제품에서 3종류의 보존제가 함께 사용되었는데 대부분 크림류였으며, 로션 1개 제품에서는 페녹시에탄올과 메틸, 에틸, 프로필 파라벤 등 4종류의 보존제가 동시에 검출되었다.
4. 무파라벤 표시 제품 25건 중 크림류 2개 제품과 세정제 4개 제품에서 파라벤은 아니나 페녹시에탄올, 소르빈산, 벤조산이 0.01 ~ 0.47%의 범위로 검출되어 무파라벤 표시 제품일지라도 제품의 유효성과 품질확보를 위해서 다른 종류의 보존제를 사용하고 있는 것으로 조사되었다.

이상의 분석결과로 어린이용 화장품에서는 살균·보존제로서 파라벤류 보다는 페녹시에탄올과 벤조산을 주로 사용하고 있는 것으로 조사되었고, 검사한 10종의 보존제가 배합한도 이내로 검출되었으나 어린이의 감수성을 감안할 때 올바른 정보제공과 함께 보존제의 최소·유효량에 대한 연구와 무방부제, 무파라벤 표시제품의 보존제 관리 또한 지속적으로 이루어져야 하겠다.

Reference

1. S. W. Cho, Y. K. Lee, and M. J. Kim, The effect of oil-aqueous phase partition coefficients of phenoxyethanol according to oils, *Proceedings of the KAIS Fall Conference*, Jeju, 390 (2009).
2. W. G. Cho, Y. H. Lee, and S. J. Hwang, Effects of cosmetic pigments on the bactericidal activities of parabens, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(4), 501 (2010).
3. Y. J. Ru, Simultaneous analysis and monitoring of thirteen preservatives in cosmetics by liquid chromatography, *J. Prev. Vet. Med.*, **37**(2), 73 (2013).
4. S. L. Skinner, Allergic contact dermatitis in topical medicaments, *Am. J. Contact Dermat.*, **9**, 199 (1998).
5. S. J. Yang, Y. O. Kim, K. H. Son, R. S. Jung, W. J. Yang, O. J. Paek, H. K. Lee, and S. S. Choi, Simultaneous HPLC determination of preservatives in cosmetics, *Yakhak Hoeji*, **46**(4), 231 (2002).
6. J. J. Park, D. H. Yun, B. H. Kim, J. H. Baek, K. H. Choi, and S. J. Kim, The determination of preservative dosages in cosmetics, *Korean J. Sanitation*, **13**(1), 104 (1998).
7. J. E. Park, S. M. Lee, H. J. Jeong, and I. S. Chang, Simultaneous determination of 8 preservatives (6 parabens, 2-phenoxyethanol, and chlorphenesin) in cosmetics by UPLC, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **33**(4), 263 (2007).
8. H. S. Ahn, J. E. Nah, Y. S. OH, and M. C. Gye, Toxicity and endocrine disrupting effect of parabens, *Korean J. Environ. Biol.*, **27**(4), 323 (2009).
9. Y. Okamoto, T. Hayashi, S. Matsunami, K. Ueda, and N. Kojima, Combined activation of methyl paraben by light irradiation and esterase metabolism toward oxidative DNA damage, *Chem. Res. Toxicol.*, **21**, 1594 (2008).
10. S. J. Kim, J. W. Hwang, and J. R. Park, Assessment of pubertal development to parabens-induced estrogenic effect in male mice, *J. Fd. Hyg. Safety*, **21**(3), 197 (2006).
11. J. S. Kim, J. H. Shin, J. H. Park, B. M. Kim, and G. H. Park, Risk assessment of phenoxy ethanol in baby care products, *Proceeding of autumn symposium of Korean J. Environ. Toxicol.*, Seoul, 182 (2011).
12. I. S. Hwang, H. J. Jeong, W. H. Park, B. K. Jung, M. S. Lee, D. G. Kim, L. L. Kim and Y. Z. Chae, Examination of preservatives in cosmetic Products, *Report of S.I.H.E.*, **45**, 77 (2009).
13. M. Alexiades-Armenakas, Parabens toxicity to skin and other organs, *J. Drugs Dermatol.*, **7**(1), 77 (2008).
14. J. S. Lee, H. S. Kim, S. K. Ko, Y. J. Hong, S. N. Kim, A. H. Chung, N. J. Chough, and M. Y. Kim, Simultaneous analysis and quantification by HPLC of preservatives in commercial pharmaceuticals, *Report of S.I.H.E.*, **43**, 157 (2007).
15. Guideline for analytical method of preservatives and sunscreen ingredients in cosmetics, *KFDA* (2013).
16. Y. P. Yun, I. H. Lim, J. S. Lee, D. B. Kim, and M. Y. Heo, Genotoxicity study of combinations of p-oxy benzoic acids, *J. Fd. Hyg. Safety*, **11**(1), 17 (1996).
17. B. C. Choe, W. H. Park, K. A. Park, H. J. Jung, Y. K. Kim, and N. J. Chough, Simultaneous analysis of parabens in cosmetics by UPLC, *Report of S.I.H.E.*, **43**, 168 (2007).
18. K. G. McGrath, An earlier age of breast cancer diagnosis related to more frequent use of antiperspirants/deodorants and underarm shaving, *Eur. J. Cancer Prev.*, **12**, 479 (2003).
19. S. H. Choi, K. R. Chae, H. S. Kwak, S. K. Lee, H. J. Lee, J. H. Choi, and B. W. Moon, Monitoring of cosmetic preservatives in commercial skin creams, *The Annual Report of KFDA*, **6**, 607 (2002).
20. N. J. Choi, A field survey on the safety of cosmetics, *Report of Korea Consumer Agency*, **12**, 15 (2002).
21. Ministry of Government Legislation, Cosmetics Act, Article 10 (2008).
22. E. M. Park, M. N. Um, B. H. Kim, S. H. Cho, S. H. Park, H. Y. Jo, M. H. Yoon, and J. B. Lee, Monitoring of pesticide residues and preservatives in cosmetics using natural materials, *J. Fd. Hyg. Safety*, **27**(3), 257 (2012).