

화장품 유형별 유해 중금속 함량 비교 연구

이진희* · 김지연* · 박상규* · 이재호* · 윤중호* · 김경태* · 김혜정**†

*대구광역시 보건환경연구원 약품화학과, **경운대학교 간호보건대학 임상병리학과

Comparative Study of Hazardous Heavy Metal Contents by Cosmetic Type

Jin hee Lee*, Ji Yeon Kim*, Sang Gyu Park*, Jae Ho Lee*, Jong Ho Yoon*,
Gyoung Tae Kim*, and Hae Jung Kim**†

*Department of Pharmaceutical Chemicals, Daegu Metropolitan City Institute of Health & Environment

**Department of Biomedical Laboratory Science, College of Nursing & Health, Kyungwoon University

ABSTRACT

Objectives: The hazardous heavy metal contents of cosmetics were investigated and the resulting values were compared by type of cosmetics: skin care preparations (SCP), hair preparations (HP), makeup preparations (MP), and eye makeup preparations (EMP).

Methods: The hazardous heavy metal contents (Pb, As, Cd, Sb, Ni and Hg) were analyzed for 358 cosmetics products (187 SCP, 82 HP, 56 MP, and 33 EMP). Hg was measured by the amalgamation method, and other hazardous heavy metals were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) after decomposition using the microwave method.

Results: The mean contents of Pb, As, Cd, Sb, Ni, and Hg in cosmetics were 0.424, 0.068, 0.024, 0.398, 0.567 μg , and Not Detected, respectively. All of the hazardous heavy metals were detected in most products, but below the recommended maximums of the Ministry of Food and Drug Safety. The level of Cd was the lowest at 14.8%, and Sb was the highest at 41.2%. Pb, Sb and Ni showed the highest mean value and detection rate in EMP. As, Cd, and Hg showed the highest in SCP, HP, and MP, respectively.

Conclusion: Hazardous heavy metals were detected in most products. In particular, Pb, Sb, and Ni were broadly detected in EMP, meaning more stringent quality control is required.

Key words: Hazardous heavy metal, cosmetic, ICP-OES, amalgamation method

I. 서론

화장품법에서 ‘화장품’의 정의는 인체를 청결·미화하여 매력을 더하고 용모를 밝게 변화시키거나 피부·모발의 건강을 유지 또는 증진하기 위하여 인체에 바르고 문지르거나 뿌리는 등 이와 유사한 방법으로 사용되는 물품으로서 인체에 대한 작용이 경미

한 것이라 하고 있다.^{1,2,3)} 약 5,000년 전 고대 사람들이 종교 의식에 사용했던 향수를 시작으로 화장품은 유구한 역사와 더불어 오랫동안 우리와 함께 해왔다고 할 수 있을 것이다.^{4,5)} 현대는 경제의 발달로 인한 소득의 증가로 아름다움에 대한 관심이 더욱 증대되고 있으며, 생활수준의 향상으로 남녀노소를 불문하고 화장품은 소비자들에게는 없어서는 안 될

†Corresponding author: Department of Biomedical Laboratory Science, College of Nursing & Health, Kyungwoon University, 45, Indeok-ri, Sandong-myeon, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39160, Korea, Tel: +82-54-479-1283, Fax: +82-54-479-1280, E-mail: hjkim11@ikw.ac.kr

Received : 05, March, 2019 Revised: 19, March, 2019 Accepted: 20, April, 2019

생활필수품이 되었다.^{1,2,6,7)} 여성뿐만 아니라 남성들도 아름다운 피부를 가꾸기 위해 화장품을 애용하고 소비량 또한 많아지고 있는 추세이다.^{1,2)}

화장품의 사용 목적은 주로 피부 기능을 정상화하기 위해 필요한 성분을 공급하고 자외선으로부터 피부를 보호하기 위해 장벽 기능을 강화하여 피부 손상과 노화를 억제하며 다양한 환경적인 요인들로부터 깨끗한 피부를 유지 및 보호하는 것이라 할 수 있다.^{7,8)} 경기 침체로 다수의 소비재 시장이 어려움을 겪었음에도 화장품 사업은 국내 시장에서 성장세를 이어갔다. 이는 화장품이 필수 소비재로서 자리 잡고 있으며, 소비자들의 가치 소비가 확대됨에 따른 것으로 분석 된다. 화장품 소비 주도국인 유럽과 미국의 저성장에도 불구하고 세계 화장품 시장은 4%대의 성장률을 보이고 있다.^{1,4)}

화장품의 유형을 보면 영·유아용, 목욕용, 인체 세정용, 눈 화장용, 방향용, 두발염색용, 색조 화장용, 두발용, 손발톱용, 면도용, 기초화장용, 채취 방지용 및 체모 제거용 제품류로 나누어져 있으며 화장품 유형별 소비 성장세는 기초화장용 제품류, 색조 화장용 제품류, 두발용 제품류 순이며 최근에는 색조 화장용 제품류의 생산 실적이 빠른 속도로 증가하고 있다. 색조 화장용 제품류의 생산 실적을 살펴보면 2010년부터 연 평균 16.6%로 매년 급속히 증가하고 있는 실정이다.¹⁾ 이처럼 화장품 사용 인구의 증가와 소비량의 증가에 따라 화장품의 안전성에 대한 관심도 증대하였으며, 화장품의 유해 중금속 함유에 대한 논란 또한 급속도로 증가하고 있는 실정이다.⁹⁾ 이에 정부는 화장품 안전 기준 등에 관한 규정으로 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 수은 뿐 만 아니라 2017년 12월에 니켈을 추가하여 총 6종의 유해 중금속을 관리하고 있다.³⁾ 유해 중금속은 비중이 5.0 이상 되는 금속 원소로 현재 화장품에 대한 관리 항목인 납, 비소, 카드뮴과 수은은 인체에 대한 독성이 매우 강한 것으로 알려져 있다. 이들 유해 중금속은 인체 내에서 쉽게 소실되지 않고 축적 되어 장기간에 걸쳐 인체에 해를 가하는 특성이 있으며,^{10,11)} 각 중금속에 대한 특징적인 유해성은 다음과 같다.

납은 인체의 거의 모든 조직에 영향을 미치고 인체에 축적되는 독성물질이며, 중독 증상은 두통, 복통, 구토, 빈혈, 경련, 혼수, 만성 신장염, 중추 신경계 장애이다. 고농도의 납에 중독되면 성인이나 어

린이 모두 뇌와 신장이 손상되어 사망할 수도 있다. 임신부는 유산을 할 수 있으며, 남성의 생식 기능도 저하 시킨다.^{10,11)}

순수한 비소는 독성이 없으나 결합한 비소 화합물은 독성을 가져 예전부터 독약으로 사용되었다. 적은 복용으로 메스꺼움, 구토, 설사를 일으키고, 많이 복용하게 되면 심장 박동 이상, 혈관 손상, 심한 통증을 일으켜 죽음에 이를 수도 있다. 비소가 있는 공기를 장기간 마시면 폐암에 걸릴 수 있으며, 비소로 오염된 물이나 식품을 장기간 섭취하면 방광암, 피부암, 간암, 신장암, 폐암 등에 걸릴 수 있다.^{10,11)}

카드뮴은 독성이 강하고 간과 신장에 축적되어 손상을 초래한다. 카드뮴 중독은 아주 쉽게 골절이 일어나는 이타이이타이병의 원인이며, 설사, 복통, 심한 구토를 수반하고, 생식 기능의 저해와 불임, 간장 및 신장 장애, 중추 신경계와 면역계의 손상, 정신 질환, 고혈압, 암 발병 등을 초래할 수 있다. 미량으로도 장기간 섭취하면 중독 증상이 나타날 수 있다.^{10,11)}

안티몬은 폐와 장관에서 흡수되며 3가의 안티몬은 간에서는 약간은 저류 하지만 5가의 안티몬은 비장에 저장되는 경향이 있다. 또한, 피부염, 각막염, 결막염을 유발한다.^{10,11)}

수은은 호흡 기관, 피부를 통해 흡수가 된다. 급성 중독 증상으로 졸이나 염 상태의 수은이 피부나 점막에 접촉 하면 구토, 복통, 혈변, 신장 손상 및 보통 10일 이내 죽음에 이르게 한다. 일본 해안에서 발생한 미나마타병이 유명한 사례이다.^{10,11)}

이와 같이 중금속의 유해성을 살펴보면 화장품의 중금속 오염은 큰 문제를 야기할 가능성이 크다. 그러나, 많은 관심과 소비에도 불구하고 화장품의 유해 중금속 함량에 대한 연구는 활발하지 않으며, 유해성에 대한 연구 또한 미비한 실정이다.

본 연구에서는 유형별 화장품의 유해 중금속 함량을 조사하기 위하여, 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 따른 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은 등 6개 항목에 대한 결과를 비교해 보고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

2014년부터 2017년 까지 유통 화장품 가운데 소

Table 1. The number cosmetics by type used in experiment

Cosmetics type		2014	2015	2016	2017	Total
Skin Care Preparations	face lotions	20	18	20	15	187
	essense, oil	11	9	10	10	
	cream, lotion	21	18	20	15	
Hair Preparations	hair conditioners	6	8	7	6	82
	hair tonics	3	3	3	2	
	hair cream (lotion)	4	5	3	3	
	shampoo, rinse	7	9	7	6	
Makeup Preparations	face powder (cakes)	2	1	2	5	56
	lipstick, lip liner	8	6	8	14	
	lip gloss (balm)	1	1	2	6	
Eye Makeup Preparations	eyebrow pencil	4	2	6	6	33
	eye liner	0	0	1	1	
	eye shadow	2	1	1	2	
	mascara	1	0	3	3	
Number of samples		90	81	93	94	358

비가 증가하고 있는 제품을 중심으로 백화점, 대형 마트 및 로드 샵에서 수거 또는 구매 된 기초화장 용 187건, 두발용 82건, 색조 화장용 56건, 눈 화장 용 제품류 33건을 대상으로 조사 연구 하였다. 대상 화장품의 년도 별 확보 된 개수와 그 분류는 Table 1과 같다. 매년 수거 또는 구매된 화장품은 전처리 후 보관하여 일괄적으로 분석하였다.

2. 시약 및 표준품

Nitric acid (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan), Hydrochloric acid (Daejung chemicals & Metals Co., Ltd., Korea) 및 Sulfuric acid (Daejung chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)는 유해 증급속용을 사용하였으며, 증류수는 Millipore사의 초 순수장치 (Milli-Q Direct 16 system, Darmstadt, Germany)로 제조한 저항 값 18.2 M Ω 이상인 정제수를 사용하였다. 분석을 위한 표준용액은 Quality control standard 21 (As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn 100 μ g/mL, Perkin Elmer, USA)과 Hg (1000 mg/L, Perkin Elmer, USA)을 사용하였으며 회수를 검증을 위해 ERA 표준인증물질(A Waters Company, P255-500)을 사용하였다.

3. 실험기기

납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈은 마이크로웨이 브(MARS X traction, CEM, USA)를 사용하여 전 처리 하였으며, 그 시험용액을 ICP-OES (Optima 8300 DV, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 분석 하였다. 수은은 수은분석기(DMA-80 Direct Mercury Atomizer, MILESTONE S&T Co., Ltd., USA)를 사용하였다. 분석조건은 Table 2와 같다.

4. 실험방법

4.1. 시료의 전처리

「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 의거 납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈의 전처리는 유도결합 플라즈마분광기(ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)를 이용하는 방법에 따라 실험 재료를 마이크로웨이브용 Vessel 에 약 0.2 g 정도 취하여 질산 7 mL, 염산 2 mL 및 황산 1 mL를 가한 후 Hood에서 16시간 이상 방치 하였다. 이와 같이 예비분해를 한 후 시료를 마이크로웨이브로 20분간 분해하였다. 이 액을 증류수로 전체량을 50 mL로 한 후 Syringe filter (Nylon filter media, 0.45 μ m \times 13 mm Diameter, Whatman)로 여 과 한 후 시험용액으로 하여 분석하였다(Fig. 1). 수

Table 2. The operation conditions of ICP-OES and Mercury analyzer

ICP-OES				Mercury analyzer	
Parameter	Wavelength	Parameter	Conditions	Parameter	Conditions
Pb	220.353	RF power	1,300 watts	Method	Gold amalgamation method-Pyrolysis
As	193.696	Nebulizer flow	0.65 L/min	Detector	Silicon UV photodetector
Cd	228.802	Auxiliary flow	0.2 L/min	Wave length	253.65 nm
Sb	206.830	Plasma flow	12.0 L/min	Carrier gas	Purified air
Ni	231.604	Sample flow	1.5 L/min	Sample forms	Solid, liquid

은은 수은분석기(Mercury analyzer)를 이용하는 방법에 따라 전처리 없이 시료 약 50 mg을 정밀하게 달아 수은분석기로 분석하였다.^{2,7)}

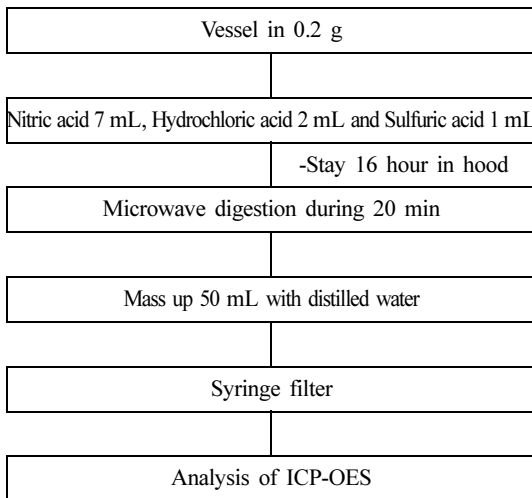


Fig. 1. The schematic diagram of analysis for Pb, As, Cd, Sb and Ni.

4.2. 검출한계 및 회수율 실험

검출한계 및 회수율 실험을 위하여 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은의 공시험용 시료로 기초 화장품 제품류(2015년산)를 사용하였다.

4.2.1. 검량선 작성

납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈에 대한 검량선 작성을 위하여 0.01, 0.2, 1, 2 µg/mL의 농도로 표준용액을 2% 질산용액으로 희석하였다. 수은에 대한 검량선 작성을 위하여 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 µg/mL의 농도로 표준용액을 0.001% L-cysteine용액으로 희석하였다. 납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈에 대한 검량선의 결정계수(R²)는 0.9999 이상이었으며,

수은에 대한 검량선의 결정계수(R²)는 0.9995으로 양호한 직선성을 보였다(Table 3).

4.2.2. 검출한계와 정량한계

납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈에 대한 검출한계를 구하기 위하여 7개의 공시험용 시료에 표준용액(희석 후 농도 0.05 µg/mL)을 첨가하여 전 처리한 후 측정하였다. 수은에 대한 검출한계를 구하기 위하여 7개의 공시험용 시료에 표준용액(0.005 µg/mL)을 첨가하여 전처리 없이 측정하였다. 측정된 검출한계 값에서 정량한계 값을 구하였다(Table 3). 검출한계 이하의 결과 값은 불검출(Not Detected, ND)로 처리한 후 통계상에서는 0.000 µg/g으로 처리하였다.

4.2.3. 회수율 실험

납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈에 대한 회수율을 구하기 위하여 5개의 공시험용 시료에 표준용액(희석 후 농도 0.5 µg/mL)을 첨가하여 전 처리한 후 측정하였다. 수은에 대한 회수율을 구하기 위하여 5개의 공시험용 시료에 표준용액(0.002 µg/mL)을 첨가하여 전처리 없이 측정하였다(Table 3).

4.2.4. 표준물질의 회수율 실험

회수율 검증 및 분해효율과 측정감도를 비교하기 위하여 일정농도의 중금속을 함유하고 있는 표준인증물질(certified reference material: ERA (A Waters Company, P255-500))를 사용하였다. 납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 니켈에 대한 회수율을 구하기 위하여 3개의 공시험용 시료에 표준인증물질을 추가하여 전 처리한 후 측정하였다. 수은에 대한 회수율을 구하기 위하여 3개의 공시험용 시료에 표준인증물질을 추가하여 전처리 없이 측정하였다(Table 4).

Table 3. The validation results of 6 kinds of hazardous heavy metals

Element	Recovery (%) [*]	RSD (%) [†]	LOD ($\mu\text{g/g}$) [‡]	LOQ ($\mu\text{g/g}$) [§]	Linearity (R^2)
Pb	100.5	1.1	1.33×10^{-3}	4.40×10^{-3}	>0.9999
As	98.5	1.1	2.43×10^{-3}	8.03×10^{-3}	>0.9999
Cd	101.1	1.1	3.60×10^{-4}	1.20×10^{-3}	>0.9999
Sb	98.8	1.3	2.36×10^{-3}	7.80×10^{-3}	>0.9999
Ni	103.3	1.4	6.60×10^{-4}	2.19×10^{-3}	>0.9999
Hg	106.7	7.7	2.00×10^{-7}	7.00×10^{-7}	>0.9995

*Mean values obtained from five measurements.

[†]Relative Standard Deviation (Standard deviation/Mean value \times 100).

[‡]Limit of detection= $3 \times \sigma/m$.

(σ : STDEV of area, m: slope of calibration curve)

[§]Limit of quantitation= $3.3 \times \text{LOD}$.

Table 4. The results of certified reference material (CRM)

Element	Certified		Measured		Recovery (%)	RSD (%) [‡]
	Mean ($\mu\text{g/mL}$)	Uncertainty (%)	Mean ($\mu\text{g/mL}$) [*]	SD [†]		
Pb	0.302	0.466	0.302	0.004	100.1	1.38
As	0.389	0.574	0.400	0.005	101.9	1.14
Cd	0.743	0.460	0.750	0.006	100.9	0.74
Sb	0.334	0.602	0.341	0.007	102.1	1.92
Ni	1.150	0.458	1.201	0.009	104.4	0.75
Hg	0.766	0.700	0.769	0.005	100.4	0.66

*Mean values obtained from three measurement.

[†]Standard deviation.

[‡]Relative Standard Deviation (Standard deviation/Mean value \times 100).

5. 통계처리

기초화장용, 두발용, 색조 화장용 및 눈 화장용 제품류의 검출 결과 통계처리는 SPSS 21.0 for windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 통계프로그램을 이용하였으며, 유해 중금속별 검출 농도를 제품 유형별로 비교하기 위하여 일원배치분산 분석(one-way ANOVA)으로 실시하였다. 분석결과 검증을 위하여 Tukey's multiple range test를 이용하였으며, 통계학적인 유의성 검증은 $p < 0.05$ 의 수준으로 하였다.

속이 검출되었으며, 검출률은 카드뮴이 가장 적은 14.8%이며 안티몬이 가장 많은 41.2%이었다. 화장품 358건의 평균값은 납 0.424 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.068 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.024 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.398 $\mu\text{g/g}$, 니켈 0.567 $\mu\text{g/g}$, 수은은 불검출(ND)이었다. 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은은 현재 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 허용기준이 설정되어 있으며(Table 6), 허용기준에 비교해 봤을 때 전 항목 기준 농도보다 낮았다.

III. 결 과

1. 유통 화장품의 유해 중금속 함량

기초화장용 187건, 두발용 82건, 색조 화장용 56건, 눈 화장용 제품류 33건에 대하여 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은의 유해 중금속 함량을 분석하였다(Table 5). 대부분의 화장품에서 유해 중금

2. 유통 화장품의 유형에 따른 유해 중금속 함량 비교

기초화장용, 두발용, 색조 화장용, 눈 화장용 제품류에 대해 유형에 따른 유해 중금속 함량을 분석하였다(Table 7). 제품 유형별로 비교했을 때, 납은 눈 화장용 제품류에서 검출률(69.7%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용 0.141 $\mu\text{g/g}$, 두발용 0.160 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 0.189 $\mu\text{g/g}$, 눈 화장용 1.686

Table 5. The hazardous heavy metal concentration ($\mu\text{g/g}$) in cosmetics

Element	Mean (N*=358)	Min. concentration	Max. concentration	SD [‡]	No. of samples detected (%)
Pb	0.424	ND [†]	7.463	1.055	125(34.8)
As	0.068	ND	1.173	0.180	98(27.3)
Cd	0.024	ND	0.312	0.059	53(14.8)
Sb	0.398	ND	2.838	0.597	148(41.2)
Ni	0.567	ND	10.457	1.336	114(31.8)
Hg	ND	ND	0.008	0.001	72(20.1)

*Number of samples.

†Not detected.

‡Standard deviation.

Table 6. The acceptable concentration of hazardous heavy metals in cosmetics

Parameter	Acceptable concentration
Pb	20 $\mu\text{g/g}$
As	10 $\mu\text{g/g}$
Cd	5 $\mu\text{g/g}$
Sb	10 $\mu\text{g/g}$
Ni	20 $\mu\text{g/g}$ (35 $\mu\text{g/g}$ *, 30 $\mu\text{g/g}$ †)
Hg	1 $\mu\text{g/g}$

*Eye Makeup Preparations.

†Makeup Preparations.

$\mu\text{g/g}$ 이었다. 눈 화장용 제품류의 평균값이 가장 높았으며, 검출값도 눈 화장용 제품류가 7.463 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 눈 화장용 제품류의 검출값이 기초 화장용, 두발용, 색조 화장용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

비소는 기초화장용 제품류에서 검출률(41.7%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용 0.125 $\mu\text{g/g}$, 두발용 0.048 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 0.078 $\mu\text{g/g}$, 눈 화장용 0.016 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 기초화장용 제품류의 평균값이 가장 높았으며, 검출값은 색조 화장용 제품류가 1.173 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 기초화장용 제품류의 검출값이 눈 화장용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

카드뮴은 두발용 제품류에서 검출률(32.9%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용 0.020 $\mu\text{g/g}$, 두발용 0.053 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 0.004 $\mu\text{g/g}$ 이며, 눈 화장용은 불검출(ND)이었다. 두발용 제품류

의 평균값이 가장 높았으며, 검출값도 두발용 제품류가 0.312 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 두발용 제품류의 검출값이 색조 화장용, 눈 화장용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

안티몬은 눈 화장용 제품류에서 검출률(81.8%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용 0.288 $\mu\text{g/g}$, 두발용 0.307 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 0.243 $\mu\text{g/g}$, 눈 화장용 1.084 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 눈 화장용 제품류의 평균값이 가장 높았으며, 검출값도 눈 화장용 제품류가 2.838 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 눈 화장용 제품류의 검출값이 기초화장용, 두발용, 색조 화장용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

니켈은 눈 화장용 제품류에서 검출률(90.9%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용 0.021 $\mu\text{g/g}$, 두발용 0.082 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 0.294 $\mu\text{g/g}$, 눈 화장용 2.514 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 눈 화장용 제품류의 평균값이 가장 높았으며, 검출값도 눈 화장용 제품류가 10.457 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았다. 눈 화장용 제품류의 검출값이 기초화장용, 두발용, 색조 화장용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

수은은 색조 화장용 제품류에서 검출률(25.0%)이 가장 높았다. 제품 유형별 평균값은 기초화장용, 두발용과 눈 화장용 제품류가 불검출(ND)이고 색조 화장용 제품류가 0.001 $\mu\text{g/g}$ 로 큰 차이가 없었다. 검출값은 색조 화장용 제품류가 0.008 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다. 색조 화장용 제품류의 검출값이 두발용 제품류와 비교했을 때 통계적으로 유의하게 차이가 있었다.

Table 7. The hazardous heavy metal concentrations ($\mu\text{g/g}$) by cosmetic types

	Element Cosmetics types	Mean (N*)	Min. concentration	Max. concentration	SD [‡]	No. of samples detected (%)
Pb	Skin Care Preparations ¹⁾	0.141(187)	ND [†]	1.459	0.277	52(27.8)
	Hair Preparations ²⁾	0.160(82)	ND	0.904	0.223	36(43.9)
	Makeup Preparations ³⁾	0.189(56)	ND	2.582	0.500	14(25.0)
	Eye Makeup Preparations ^{1),2),3)}	1.686(33)	ND	7.463	1.977	23(69.7)
As	Skin Care Preparations ¹⁾	0.125(187)	ND	0.526	0.176	78(41.7)
	Hair Preparations	0.048(82)	ND	0.794	0.167	7(8.5)
	Makeup Preparations	0.078(56)	ND	1.173	0.208	12(21.4)
	Eye Makeup Preparations ¹⁾	0.016(33)	ND	0.527	0.092	1(3.0)
Cd	Skin Care Preparations	0.020(187)	ND	0.212	0.051	24(12.8)
	Hair Preparations ^{1),2)}	0.053(82)	ND	0.312	0.079	27(32.9)
	Makeup Preparations ¹⁾	0.004(56)	ND	0.101	0.019	2(3.6)
	Eye Makeup Preparations ²⁾	ND(33)	ND	ND	0.000	0(0)
Sb	Skin Care Preparations ¹⁾	0.288(187)	ND	2.495	0.583	55(29.4)
	Hair Preparations ²⁾	0.307(82)	ND	1.601	0.394	43(52.4)
	Makeup Preparations ³⁾	0.243(56)	ND	1.761	0.392	23(41.1)
	Eye Makeup Preparations ^{1),2),3)}	1.084(33)	ND	2.838	0.885	27(81.8)
Ni	Skin Care Preparations ¹⁾	0.021(187)	ND	0.423	0.062	24(12.8)
	Hair Preparations ²⁾	0.082(82)	ND	0.612	0.135	31(37.8)
	Makeup Preparations ³⁾	0.294(56)	ND	2.175	0.453	29(51.8)
	Eye Makeup Preparations ^{1),2),3)}	2.514(33)	ND	10.457	2.275	30(90.9)
Hg	Skin Care Preparations	ND(187)	ND	0.004	0.001	46(24.6)
	Hair Preparations ¹⁾	ND(82)	ND	0.005	0.001	6(7.3)
	Makeup Preparations ¹⁾	0.001(56)	ND	0.008	0.001	14(25.0)
	Eye Makeup Preparations	ND(33)	ND	0.002	0.001	6(18.2)

*Number of samples.

†Not detected.

‡Standard deviation.

^{1),2),3)}Values with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

IV. 고 찰

2014년부터 2017년 까지 대구시내 유통 화장품 가운데 기초화장용 187건, 두발용 82건, 색조 화장용 56건, 눈 화장용 제품류 33건 등 총 358개 제품을 대상으로 납 등 여섯 항목의 유해 중금속 함량을 조사하였다. 그리고, 그 결과를 유형별로 분류하여 여러 종류의 유해 중금속 함량을 조사한 다른 연구결과와¹³⁻²⁰⁾ 비교 하였다.

화장품 358개 제품의 평균값은 납 0.424 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.068 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.024 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.398 $\mu\text{g/g}$, 니켈 0.567 $\mu\text{g/g}$ 이었고 수은은 불검출(ND)이었다.

다른 연구 보고와 마찬가지로 분석한 대부분의 화장품에서 유해 중금속이 검출되었다.²²⁻²⁵⁾ 유해 중금속 검출률은 김 등의²⁶⁾ 보고와 같이 카드뮴이 가장 적은 14.8%이었으며, 가장 많은 검출률은 안티몬으로 41.2%이었다.

화장품 유형에 따라 카드뮴은 2~18%, 납은 3~28% 초과했다는 Zafarzadeh 등의¹⁸⁾ 보고와는 다르게 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은은 유해 중금속 허용기준에 비교해 봤을 때 최 등, 최 등, 이 등 그리고 백 등의^{2,4,5,8)} 보고와 같이 전 항목 기준 농도 보다 낮았다.

기초화장용, 두발용, 색조 화장용, 눈 화장용 제품

류에 대해 유형에 따른 유해 중금속 함량을 분석하였다. 인체에 축적되며 뇌와 신장이 손상되어 사망할 수도 있는 납은 눈 화장용 제품류에서 가장 높은 검출률을 보였다. 가장 높은 평균값과 검출값도 눈 화장용 제품류 이었다. 이는 눈 화장용 제품류에서 높은 수치를 나타냈다는 김 등의²⁶⁾ 보고와 유사한 결과이다.

예전부터 독약으로 사용되고, 일부는 발암 물질인 비소는 기초화장용 제품류에서 가장 높은 검출률을 보였다. 가장 높은 평균값은 기초화장용 제품류, 검출값은 색조 화장용 제품류 이었다. 수렴·유연·영양 화장수, 마사지 크림, 에센스, 오일, 파우더 등이 속하는 기초화장용 제품류에서 비소의 검출률과 평균값이 가장 높았는데, 색조 화장용에서 높은 평균값을 보인 백의⁸⁾ 보고와 색조 화장용이나 눈 화장용에서 높은 평균값을 보인 김 등의²⁶⁾ 보고와는 차이를 보여주었다.

독성이 강하고 생체 내에 축적되어 여러 중독 증상을 일으키는 카드뮴은 두발용 제품류에서 가장 높은 검출률을 보였다. 가장 높은 평균값과 검출값도 두발용 제품류 이었다. 카드뮴이 색조 화장용이나 눈 화장용에서 높은 검출률을 보인 최 등, Alsaffar 등, Zafarzadeh 등 그리고 Ziarati 등의^{2,14,18,25)} 연구 보고와는 차이를 보여주었다.

피부염, 각막염, 결막염을 유발한다고 알려진 안티몬은 눈 화장용 제품류에서 가장 높은 검출률을 보였다. 가장 높은 평균값과 검출값도 눈 화장용 제품류 이었다. 가장 높은 검출률, 평균값, 검출값이 눈 화장용 제품류였다.

민감성 피부염, 알레르기성 천식, 폐렴을 일으키는 니켈은 눈 화장용 제품류에서 가장 높은 검출률을 보였다. 가장 높은 평균값과 검출값도 눈 화장용 제품류 이었다. 이는 눈 화장용 제품류에서 높은 수치를 나타냈다는 최 등, 이 등 그리고 Orisakwe 등의^{2,5,13)} 보고와 유사한 결과이며, Volpe 등의²⁷⁾ 보고에서는 일부 제품이 허용기준 이상이 검출되어 눈 화장용 제품류의 관리 강화를 요구했다.

급성 중독으로 죽음에도 이르게 할 수 있는 수은은 색조 화장용 제품류가 가장 높은 검출률을 보였다. 제품 유형별 평균값은 큰 차이가 없었다. 가장 높은 검출값은 색조 화장용 제품류 이었다. 이는 색조 화장용 제품류에서 높은 수치를 나타냈다는 김

등의²⁶⁾ 보고 결과와 유사하였다.

화장품 유형에 따른 유해 중금속 함량을 분석한 결과, 납, 안티몬, 니켈이 눈 화장용 제품류에서 검출률, 평균값과 검출값이 가장 높았다. 비소, 카드뮴, 수은은 검출된 평균값이 대체로 낮은 편이지만, 비소는 기초화장용, 카드뮴은 두발용, 수은은 색조 화장용 제품류에서 검출률이 높았다.

V. 결 론

대구시내 유통 화장품의 유해 중금속 함량을 조사하기 위하여 2014년부터 2017년까지 수집한 기초화장용, 두발용, 색조 화장용, 눈 화장용 제품류 등 총 358개 제품을 대상으로 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈, 수은의 함량을 구하고 화장품 유형별로 함량을 비교하였다.

전체 화장품의 함량 평균값은 납 0.424 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.068 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.024 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.398 $\mu\text{g/g}$, 니켈 0.567 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났고 수은은 불검출(ND)로 조사되었다. 유해중금속 검출률은 안티몬이 가장 높았으며, 카드뮴이 가장 낮았다. 화장품 유형별로 살펴보면, 기초화장용 화장품에서는 비소가 검출률이 높았으며 평균함량은 0.125 $\mu\text{g/g}$, 두발용 화장품은 카드뮴의 검출률이 높았으며 평균함량은 0.053 $\mu\text{g/g}$, 색조 화장용 화장품은 수은의 검출률이 높았으며 평균함량은 0.001 $\mu\text{g/g}$ 그리고 눈 화장용 화장품은 니켈, 안티몬, 납이 높은 검출률을 보였으며 각각 평균함량은 2.514, 1.084, 1.686 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다.

이번 연구를 수행함에 있어서, 수집한 검체의 표본 수가 화장품 유형별로 고르지 않고 대구지역에서 유통되는 화장품만을 대상으로 한 연구의 제한점이 있었으나 화장품 유형별 유해 중금속 함량을 비교 연구함으로써 화장품 유해성 연구 기초자료로 제공되는데 의의가 있다고 할 수 있겠다.

연구 결과 기초화장용, 두발용, 색조 화장용, 눈 화장용 모두 유해 중금속이 다양하게 검출되었으며, 특히 눈 화장용 제품류는 납, 안티몬, 니켈이 높게 검출되어 보다 철저한 안전성 품질관리가 필요한 것으로 생각된다. 향후에는 이번 연구에서 다루지 못한 기타 유해 중금속에 대한 추가적 함량 조사를 통하여 화장품 안전관리가 더욱 내실 있게 다루어지기를 바란다.

References

1. Shin JH, Kho YL, Shin MS, Kwon HR, Kim SH, Heo JS et al. Safety management of cosmetics for body-painting. Gyeonggi-do: Eulji University Press; 2017.
2. Choi MC, Hwang YS, Park AS, Jung SJ, Kim HJ, Kim JH. A study on heavy metal concentrations of color cosmetics in Korea market. *J Soc Cosmet Sci Korea*. 2014; 40(3): 269-278.
3. Ministry of Food and Drug Safety. Regulation on cosmetic standards and test methods. KFDA Notice 2007-45, 2007
4. Choi CM, Hong MS, Lee YJ, Kim HS, Kim HJ, Kim JH et al. A study on heavy metal concentrations of oxidized hair coloring products in Korea market. *J Soc Cosmet Sci Korea*. 2013; 39(3): 241-249.
5. Lee H, Yoo YJ, Park MH, Kim JH, Lee YH, Moon CS et al. A study on heavy metal concentration of cosmetics on the market. *Korean J Prev Med*. 1998; 31(4): 666-679.
6. Park JS, Yoon YT, Kim SU, Jeong HJ, Kim YK, Lee JK et al. Analysis of chromium and neodymium by ICP-OES in cosmetics. Report of S. I. H. E. 2006; 42: 233-240.
7. Jeong HJ, Kim YK, Park WH, Lee MS, Cho IS, Chae YZ. Analysis of hazardous heavy metals in cosmetic packs by ICP-OES. Report of S. I. H. E. 2008; 44: 166-175.
8. Baik SA. Study on hazard heavy metals in cosmetics. *Kor J Aesthet Cosmetol*. 2005; 3(1): 163-176.
9. Roh HY, Kim YS. A study on harmful effect of heavy metal substance contained in products for perm and method of control. *Kor J Aesthet Cosmetol*. 2008; 6(3).
10. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Tox-Info, <http://nifds.go.kr/toxinfo>.
11. World Health Organization. Available: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/en/?accessed 17 July 2017>.
12. Lee SM, Jeong JH, Kim HK. Simultaneous determination of heavy metals in cosmetic products by ion chromatography. *J Soc Cosmet Sci Korea*. 2008; 34(1): 57-62.
13. Orisakwe OE, Otaraku JO. Metal concentrations in cosmetics commonly used in Nigeria. *Sci World J*. 2013; 4: 891-897.
14. Alsaffar NM, Hussein HJ. Determination of heavy metals in some cosmetics available in locally markets. *J Environ Sci Toxicol Food Technol*. 2014; 8(1): 9-12.
15. Sani A, Gaya MB, Abubakar FA. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in Kano metropolis. Nigeria, *Toxicology Reports*. 2016; 3: 866-869.
16. Ullah H, Noreen S, Rehman A, Waseem A, Zubair S, Adnan M, Ahmad I. Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Arab J Chem*, 2017; 10: 10-18.
17. Lodyga-Chruscinska E, Sykula A, Wiedlocha M. Hidden metals in several brands of lipstick and face powder present on polish market. *Cosmetics*. 2018; 5(4): 57-64.
18. Zafarzadeh A, Shahryari A, Taziki S, Ahmadi N, Mirkarimi K, Charkazi A. Assessment of cadmium and lead concentrations in different types of cosmetics products consumed in Iran. *Natl J Physiol Pharm Pharmacol*. 2018; 8(8):1200-1204.
19. Iwegbue CM, Bassey FI, Obi G, Tesi GO, Martincigh BS. Concentrations and exposure risks of some metals in facial cosmetics in Nigeria. *Toxicology Reports*. 2016; 3: 464-472.
20. Liu S, Hammond SK, Rojas-Cheatham A. Concentrations and potential health risks of metals in lip products. *Environmental Health Perspectives*. 2013; 121(6): 705-710
21. Kwon JW. Definition and application of detection and quantification limits. *Korean J Environ Agric*. 2009; 85-102.
22. Croghan C, Egeghy PP. Methods of dealing with values below the limit of detection using SAS. St. Petersburg, FL. 2003; September 22-24.
23. Mousavi Z, Ziarati P, Shariatdoost A. Determination and safety assessment of lead and cadmium in eye shadows purchased in local market in Tehran. *J Environ Anal Toxicol*. 2013; 3(6): 193-196.
24. Halicz L, Portugal-Cohen M, Russo MZ, Robino F, Vanhaecke T, Rogiers V. Safety evaluation of traces of nickel and chrome in cosmetics: The case of Dead Sea mud. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2015; 73: 797-801.
25. Ziarati P, Moghimi S, Arbabi-Bidgoli S, Qomi M. Risk assessment of heavy metal contents (lead and cadmium) in lipsticks in Iran. *Int J Chem Eng Appl*. 2012; 3(6): 450-452.
26. Kim DK, Kang MS, Moon DH. Heavy metal concentration in marketing low price cosmetics. *Journal of the Korean Data Analysis Society*. 2011; 13(5): 2367-2376.
27. Volpe MG, Nazzaro M, Coppola R, Rapuano F,

Aquino RP. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*. 2012; 101: 65-69.

<저자정보>

이진희(연구사), 김지연(연구사), 박상규(연구사), 이재호(연구사), 윤종호(연구관), 김경태(연구관), 김혜정(교수)