

유통 수제비누의 품질특성 및 유해물질 모니터링

김연지[†]·이인숙·김수애·김꽃봉우리·윤호철·구평태

부산보건환경연구원 식약품연구부 약품분석팀
(2023년 6월 30일 접수, 2023년 7월 24일 수정, 2023년 7월 28일 채택)

Monitoring of Quality Characteristics and Harmful Substances in Commercial Handmade Soap

Yeon Ji Kim[†], In Sook Lee, Su Ae Kim, Koth Bong Woo Ri Kim, Ho Cheol Yun, and Pyeung Tae Gu

Drug Analysis Team, Busan Metropolitan City Institute and Health & Environment,
120, Hambakbong-ro 140beon-gil, Buk-gu, Busan 46616, Korea
(Received June 30, 2023; Revised July 24, 2023; Accepted July 28, 2023)

요약: 2022년 1월에서 11월까지 유통 중인 수제비누 총 81건을 수집하였다. 품질특성을 비교하기 위해 전성분 기재사항을 참조하였으며 pH, 건조감량, 중금속(납, 비소, 카드뮴, 안티몬 및 수은) 및 유리알칼리의 함량을 측정하였다. 그 결과 pH 7.9 ~ 11.2, 평균 건조감량 17.6%이었으며 유리알칼리는 거의 검출되지 않았다. 전체 시료의 중금속 평균값은 납 0.104 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.035 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.002 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.048 $\mu\text{g/g}$, 수은 0.0003 $\mu\text{g/g}$ 로 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에서 제시한 허용기준 납 20 $\mu\text{g/g}$, 비소 10 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 5 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 10 $\mu\text{g/g}$ 및 수은 1 $\mu\text{g/g}$ 보다 매우 낮은 수준으로 검출되었다.

Abstract: A total of 81 handmade soaps on sale on the market were collected from January to November 2022. To compare quality characteristics, all ingredients were referred to, and the pH, dry reduction, heavy metals (lead, arsenic, cadmium, antimony, and mercury), and contents of free alkali were measured. All soaps had a slightly alkaline pH of 7.9 to 11.2, average drying loss was 17.6%, and free alkali was hardly detected. The average values of all heavy metals were 0.104 $\mu\text{g/g}$ for lead, 0.035 $\mu\text{g/g}$ for arsenic, 0.002 $\mu\text{g/g}$ for cadmium, 0.048 $\mu\text{g/g}$ for antimony, and 0.0003 $\mu\text{g/g}$ for mercury. The results of handmade soap were below the recommended in regulations on safety standards for cosmetics of Ministry of Food and Drug Safety.

Keywords: handmade soap, harmful substances, allergenic materials, cosmetics

1. 서론

화장품은 인체의 청결과 미화, 피부·모발 건강의 유지 또는 증진을 위해 사용되는 물품으로 현대인의 생활필수품으로 자리 잡았으며 다양한 소비자의 요구사항을 충족하기 위하여 사용 목적과 형태가 세분화, 기능화되고 있다[1]. 특히, 비누는 다양한 외부 환경으로부터 오염된

피부를 깨끗하게 유지하는 데에 일차적인 목적을 두고, 피부 장벽기능을 강화하기 위한 필요한 성분을 공급하고, 손실을 막아 피부장벽 유지 및 보호를 위해 사용되고 있다[2].

비누는 오래전부터 사용되어 왔지만, 현대의 비누 화학공업 기초가 확립된 것은 18 ~ 19세기 사이로 알려졌다. 비누의 원료가 되는 각종 유지의 화학 조성이 밝혀지고, 탄산소다(Na_2CO_3) 제조법으로 수산화나트륨(NaOH)의 대량 생산이 가능해지면서 비누가 빠르게 보급될 수 있었다[3].

[†] 주 저자 (e-mail: mars124@korea.kr)
call: 051-309-2842

비누는 사람이 하루에도 수차례 사용하는 세정제로서, 소비자들은 점점 단순 세정효과를 넘어 친환경적이면서도 기능적 측면을 부각한 비누에 관심을 갖기 시작하였다. 특히, 피부질환을 갖고 있거나, 영·유아, 여드름성, 아토피 등 예민한 피부의 소비자들은 일반 세정용 비누에 비해 자극이 덜하고 성분이 안전하다고 알려진 제품을 찾기 시작하였다. 천연비누는 식물성 고급 지방산을 원료로 제조되며 합성비누에 비하여 거품 형성능력이 우수하고[4], 피부 유수분 밸런스 유지, 피부 장벽 회복을 통해 부드럽고 아름다운 피부 결을 형성하는데 효과가 있다고 보고되고 있다[5]. 이에 제조 조성분에 따라서 매우 다양한 품질특성을 가진 비누를 제조할 수 있는[6] 수제비누는 소비자들의 관심과 요구에 발맞추어 급격하게 시장이 성장하기 시작하였다.

수제비누의 품질 수준이 점점 향상되고 종류가 다양화됨에 따라 2020 년 이전 공산품으로 분류되던 화장비누는 법 개정으로 화장품으로 재분류 되었고, 화장품 전성분표시제의 적용을 받아 소비자가 제품에 사용된 원료의 함량 및 유해성분의 함유 여부를 확인할 수 있게 되었다.

우리나라는 「화장품 안전기준 등에 관한 규정(식품의약품안전처 고시 제2023-17호)」에서 화장품에 사용할 수 없는 원료 및 사용상의 제한이 필요한 원료에 대한 사용기준을 지정하고[7], 「화장품 사용 시의 주의사항 및 알레르기 유발성분 표시에 관한 규정(식품의약품안전처 고시 제2022-33호)」에 따라 씻어내는 제품에서 0.01% 초과, 사용 후 씻어 내지 않는 제품에서 0.001% 초과 함유 할 경우 화장품의 포장에 성분명을 기재·표시하도록 의무화함으로써 비누의 기능성 뿐만 아니라 안전성의 측면도 함께 관리하고 있다[8].

비누는 사용빈도가 매우 높고, 평생에 걸쳐 꾸준히 노출되기 때문에 안전성 확보는 매우 중요하다. 과거 비누의 과다 사용으로 인해 손에 습진 등이 많이 발생하였으나[9] 최근 비누의 품질 수준이 점점 향상되고 종류가 다양화 되어 일상 생활 속에서 비누를 사용 시 정상피부에 큰 영향을 주지 않는다는 연구결과[10]와 비누의 성분분석과 인체 적용 시험을 통한 안전성 평가들이 발표되고 있다[11].

하지만, 비누에 대한 많은 연구결과에도 불구하고 대부분 유효 성분이 함유된 비누의 효능 및 작용에 연구 초점을 맞추고 있어 수제비누의 안전성에 대한 조사·연구 결과는 아직 부족한 편이다.

본 연구는 시중 유통되는 수제비누 대상으로 품질특성을 조사하였고, 유리알칼리 정량, 중금속(납, 카드뮴, 비소, 안티몬, 수은)을 기기분석법을 이용하여 검출 및 정량하여

유해물질 함유 실태를 조사함으로써 소비자들에게 다양한 정보를 제공하고 향후 수제비누의 품질개선 및 안전성 강화에 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

2.1.1. 재료

2022 년 1 월부터 2022 년 11 월까지 시중에서 판매되고 있는 화장비누 중 수제비누를 자가품질검사 의뢰, 인터넷 구매를 통해 81 개 제품을 수집하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. 표준품 및 시약

중금속 분해용 시약으로는 유해 중금속 측정용 질산(60%, Osaka Co. Ltd., Japan), 염산(35%, Osaka Co. Ltd., Japan), 불산(48%, Merck, Germany), 증류수(LC-MS grade, Merck, Germany)를 사용하였다. 중금속 분석을 위한 표준용액은 ICP-multi-element standard solution XVI (Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Sr, Ti, V, Zn) (100 mg/L, Merck, Germany)을 사용하였으며 수은은 mercury ICP standard (1,000 mg/L, Merck, Germany) 및 L-cysteine (Merck, Japan)을 사용하였다.

유리알칼리 실험을 위해 에탄올(LC grade, Merck, Germany), 수산화칼륨(Merck, Germany), 페놀프탈레인(98 ~ 102%, Sigma, UK)를 사용하였다.

2.1.3. 분석 기기

pH는 pH/Ion 미터(mettler toledo, S-220K, Swiss)를 사용하여 측정하였고, 건조감량을 위해 dry oven (VS-1202D2N, Visionsci, Korea)을 이용하였다.

Table 1. Conditions of ICP-OES Spectrometer

Parameters	Conditions
Wavelength (nm)	Pb : 220.353
	As : 193.696
	Cd : 228.802
	Sb : 206.836
RF power (Watts)	1400
Plasma gas flow (L/min)	17
Sample flow rate (L/min)	1.50
Nebulizer gas flow (L/min)	0.50
Auxiliary gas flow (L/min)	0.2

Table 2. Atomized Method Setting of Mercury Analyzer

	Atomize Method Setting					
	Heat temp (°C)	Flow (L/min)	Heat time (s)	Slope time (s)	Start duty (%)	Max duty (%)
Dry	0	0.00	0	0	0	0
1 st Decomposition	180	0.40	120	120	5	10
2 nd Decomposition	850	0.40	120	30	10	100
3 rd Decomposition	0	0.00	0	0	0	0

납, 비소, 카드뮴, 안티몬은 마이크로웨이브(Ultrawave, Milestone, Italy)를 사용하였고, 그 시험용액을 ICP-OES (Optima 7000DV, Perkin-elmer, USA)로 분석하였으며, 분석 조건은 Table 1과 같다. 수은은 수은분석기(Mercury analyzer-NIC MA-3000, Japan)를 사용하였으며 분석조건은 Table 2와 같다.

2.2. 성분 조사 및 분석 방법

2.2.1. 성분 조사

비누의 조성 성분을 확인하기 위하여 포장지 및 판매처 등에 표기된 전성분 기재사항을 확인하였다. 표기가 누락 되었거나 미흡한 경우 판매, 제조사에 직접 연락하여 비누의 전성분을 확인하였다.

2.2.2. 분석 방법

2.2.2.1. 중금속

「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 따라 시험용액을 조제하였다. 시료 약 0.2 g을 취하여 마이크로웨이브용 vessel에 넣고 질산 7 mL, 염산 2 mL, 불산 0.5 mL를 가한 후 후드 내에서 24 h 방치하였다. 예비분해가 실시된 시료를 마이크로웨이브 분해장치를 사용하여 30 min 동안 분해하였다. 이 액에 증류수를 가하여 50 mL로 맞추고 syringe filter (Nylon filter media, 0.45 μm × 13 mm, Watman)로 여과하여 시험용액으로 하였고 ICP-OES를 이용해 납, 비소, 카드뮴, 안티몬을 3 회 반복 측정하였다.

수은은 금아말감환원법에 의한 수은자동분석기로 분석하였다. 검량선 작성을 위해 수은표준용액을 희석액(L-cysteine 10 mg에 질산 2 mL을 첨가하여 최종 1,000 mL로 한 용액)으로 희석한 후 3, 6, 9 μg/mL의 검량선용 표준액을 조제하여 사용하였으며 수은 미검출이 확인된 수은분석기용 boat에 표준용액 및 검체 50 mg을 정밀히 달아 시험하였다.

2.2.2.2. pH

검체 약 2 g을 취하여 100 mL 비커에 넣고 물 30 mL을 넣어 수욕 상에서 가온하여 지방분을 녹이고 흔들어 섞은 다음 냉장고에서 지방분을 응결시켜 여과하고 여액을 pH 측정기를 사용하여 측정하였다.

2.2.2.3. 유리알칼리

플라스크에 에탄올 200 mL을 넣고 환류 냉각기를 연결한 다음 이산화탄소를 제거하기 위하여 서서히 가열하여 5 min 동안 끓인 후 냉각기에서 분리시키고 약 70 °C가 될 때까지 식혀주었다. 이에 페놀프탈레인 지시약(95% 에탄올 용액(v/v) 100 mL에 페놀프탈레인 1 g을 용해) 4 방울을 넣어 지시약이 분홍색이 될 때까지 0.1 N 수산화칼륨·에탄올액으로 중화시켰다. 중화된 에탄올이 들어있는 플라스크에 검체 약 5.0 g을 정밀하게 달아 넣고 환류 냉각기에 연결 후 완전히 용해될 때까지 서서히 끓인 다음 약 70 °C로 냉각시키고 에탄올을 중화시켰을 때 나타난 것과 동일한 정도의 분홍색이 나타날 때까지 0.1 N 염산·에탄올 용액으로 적정한다.

2.2.2.4. 건조감량

검체를 작은 조각으로 자른 후 약 10 g을 정밀히 측정하여 증발용 접시에 옮기고 103 ± 2 °C 오븐에서 1 h 건조 후 꺼내어 냉각시키기를 2 회 반복하였다. 데시케이터에서 실온까지 충분히 냉각시킨 후 질량을 측정하고 2 회의 측정에 있어서 무게의 차이가 0.01 g이내가 될 때까지 1 h 동안의 가열, 냉각 및 측정 조작을 반복한 후 마지막 측정 결과를 기록하고 다음의 계산식으로 나타내었다.

$$\text{건조감량(\%)} = \frac{\text{가열 전 접시와 검체의 무게(g)} - \text{가열 후 접시와 검체의 무게(g)}}{\text{가열 전 접시와 검체의 무게(g)} - \text{접시의 무게(g)}} \times 100$$

2.3. 통계

본 연구의 중금속 시험 결과는 평균값±표준편차로 표시하였고, 제조 방법별 제품류의 중금속 농도 결과 비교는 Excel (Microsoft, Microsoft office professional plus 2019, ver.1808)의 *t*-test를 사용하여 통계적 유의성($p < 0.05$)를 검정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수제비누의 성분조사

수제비누는 첨가하는 염의 형태의 따라 크게 나트륨비누, 칼륨비누로 나뉘며 본 연구에서 사용된 비누는 모두 NaOH를 사용한 나트륨비누였다. 이를 제조방법에 따라 전통적 방식인 유지 및 오일과 NaOH의 반응을 유도하여 만드는 CP (cold process) 비누 47 건과 비누베이스와 부재료를 녹여 몰드에 부어 만드는 MP (melt and pour) 비누 34 건으로 나누었으며, 품질특성을 조사하기 위하여 표시사항을 검토하였다.

비누당 평균 14.7 개의 재료가 사용되었고, 제조 방법별로는 MP는 12.4 개, CP는 15.2 개의 재료가 사용되었다.

성분표를 토대로 베이스 오일 및 지방산을 확인하여 유도되는 천연 계면활성제 및 첨가된 합성 계면활성제를 알아보았으며, 주사용 부재료와 향료를 확인하여 유래되는 알레르기 관련물질을 조사하였다.

3.1.1. 베이스 오일 및 계면 활성제

사용된 베이스 오일은 coconut oil (50), olive oil (43), palm oil (38) 순이었고, 이 외에 grape seed oil (13), sunflower seed

oil (12), evening primrose oil (12), castor oil (10), rice oil (8), avocado oil (6) 등이 혼합되어 사용된 것으로 나타났으며 이를 Figure 1에 나타내었다.

모든 오일은 비누를 형성할 수 있으며 각 오일을 구성하고 있는 지방산의 조성에 따라 각기 다른 특징을 가진 비누를 만들 수 있다. 베이스 오일로 많이 사용되는 coconut oil은 lauric acid를 약 48% 함유하고 있으며 여러 형태의 계면활성제를 만드는 데 사용되고 있다. olive oil은 oleic acid 약 65 ~ 85% 함유하고 있으며 피부 각질과 피지 등 이물질을 제거하는 효과가 있고 palm oil은 비누화가 빠르고 단단한 비누를 형성하고 거품이 부드럽다. grape seed oil은 linoleic acid를 약 68 ~ 78%를 함유하며 피부 자극이 적고, 부드러운 비누를 형성한다[12,13]. 이처럼 사용된 오일의 종류와 배합량에 따라 생성된 비누의 특성이 다양해지므로 비누 제조 시 원하는 물성을 가질 수 있도록 2 ~ 5가지 오일을 적절한 비율로 섞어 만들고 있다.

MP 비누는 비누베이스를 사용하거나, 지방산에 염을 더하여 빠르게 비누화 과정을 일으켜 제조하며, lauric acid (28), stearic acid (28), palmitic acid (17), myristic acid (4), palm kernel acid (1)를 사용하였다.

계면활성제는 오일 및 지방산이 비누화 과정을 거쳐 생성되는 오일 유래 음이온계 계면활성제 및 합성 계면활성제로 나누어 Table 3에 표시하였다. CP 비누는 제작 과정에서 오일에 종류와 조성에 따른 다양한 계면활성제가 생성되므로 따로 첨가할 필요가 없으나, MP 비누의 경우 지방산으로 합성되는 계면활성제 이외에 여러 합성 계면활성제를 추가로 첨가한 것으로 나타났다.

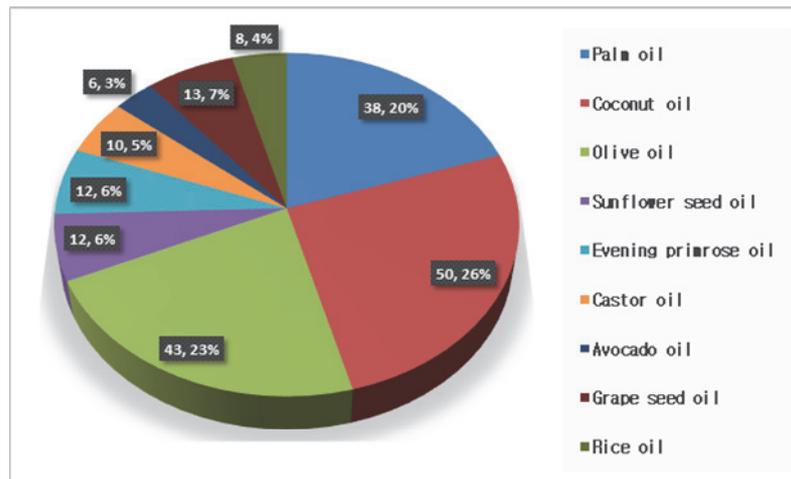


Figure 1. Base oil used in handmade soap.

합성 계면활성제의 문제점 중 하나는 장기간 사용 시 부작용이 만성화되어 점점 쌓이다가 나중에 독성으로 나타난다는 점이다. 본 조사에서 가장 많이 사용된 것으로 나타난 SLES (sodium laureth sulfate) 는 alkyl sulfactes계 화학합성 계면활성제의 일종으로 SLS (sodium lauryl sulphate) 의 단점을 보완하기 위해 개발되었는데, SLS는 피부 자극이 강한 계면활성제의 한 종류로 아토피, 알러지 등의 피부질환을 일으키는 것으로 알려졌으며 피부자극 test의 기준으로 사용되기도 한다[14,15]. SLES는 피부를 매끄럽고 촉촉하게 유지하며 물에서 쉽게 분해되고 피부자극이 적어 클렌징, 비누, 샴푸 등에 널리 이용되고 있다[16]. Disodium laureth sulfosuccinate는 세정력이 우수하고 다른 계면활성제의 소포성을 증가시키며 자극을 줄여주는 효과가 있어 비누에 첨가하는 것으로 알려져 있다[17].

이들 합성 계면활성제는 저렴한 가격으로 손쉽게 MP 비누의 세정력을 증가시키고, 사용감을 증가시킬 수 있어 비누 제작에 사용하는 것으로 나타났다. 소비자들이 수제 비누의 가격이 공장제 비누에 비해 높음에도 불구하고 수제 비누를 선택하는 이유 중 하나가 비누의 기능성 뿐 만 아니라 성분의 안전성인 측면도 고려함을 생각해 볼 때 합성 계면활성제의 사용을 줄이거나 천연 계면활성제로 대

체해 나가는 것이 바람직하다고 여겨진다.

3.1.2. 부재료

검사 대상 수제비누 81 건 중 사용된 부재료를 제조 방법에 따라 추출물, 에센셜오일(착향제), 원물로 구분하여 조사하였다.

추출물은 총 60 종 138 개가 사용되었으며 많이 사용된 것은 시어버터(23), 꿀추출물(6), 프로폴리스추출물(6), 광굴 껍질추출물(6), 감초뿌리추출물(5), 녹차추출물(5), 병풀추출물(5), 기타(82) 등이 있었다.

에센셜오일은 총 35 종 133 개가 사용되었고 이중 가장 많이 사용된 것은 라벤더오일(18)이며, 유칼립투스오일(10), 오렌지오일(9), 바오밥나무씨오일(8), 마카다미아씨오일(7), 티트리오일(7), 동백나무씨오일(7), 그레이프프룻오일(6), 기타(61) 등이 있었다.

원물 재료는 총 49 종 99 개가 사용되었으며 가장 많이 사용된 것은 어성초(10), 포트마리꽃(5), 옥수수전분(5), 쌀발효 지게미(5), 씨솔트(5), 기타(69) 등이 있었으며 추출물 및 원물 중 보습제 및 연화제로 사용되는 식물성 지방 중 하나인 시어버터를 제외하고 어성초가 가장 많이 사용되었다.

Table 3. Types of Surfactants Constituting Soap, Raw Material Oils and Fatty Acids

	Ingredients	Frequency of use	Raw oils and fatty acids
Surfactants derived from oils and fatty acids	Sodium palmitate	61	Palmitic acid Palm oil
	Sodium cocoate	51	Coconut oil
	Sodium olivate	43	Olive oil
	Sodium stearate	31	Stearic acid
	Sodium laurate	30	Coconut oil Lauric acid
	Sodium myristate	7	Myristic acid
	Sodium palm kernelate	4	Palm kernel acid, oil
	Synthetic surfactants	Sodium lauryl sulfate	19
Disodium laureth sulfosuccinate		17	
Lauryl glucoside		9	
Sodium cocoyl isethionate		7	
Lauryl betaine		5	
Sodium lauroyl glutamate		1	
Isopropyl betaine		1	
Cocamidopropyl betaine		1	
Cocobetaine	1		

3.1.3. 착향제의 구성성분 중 알레르기 유발 성분

검체 81 건의 전성분 표시사항을 확인한 결과 알레르기 유발 성분은 limonene (23), linalool (22), citral (14), geraniol (13), citronellol (10), coumarin (2), butylphenyl methylpropional (1), alpha-Isomethyl Ionone (1) 으로 나타났으며 이를 Figure 2에 나타내었다.

Limonene 및 linalool은 비누에 향을 부여하기 위해 첨가하는 에센셜오일의 구성 성분으로 눈, 기도를 자극하고 피부 자극 및 알레르기를 유발할 수 있다[18]. 화장품 사용 시의 주의사항 및 알레르기 유발성분 표시에 관한 규정에서 정한 25 종의 경우 씻어내는 제품은 0.01% 초과할 경우 제품에 표기할 것이 의무화되어 있다[8].

비누의 알레르기 유발 성분은 따로 첨가하지 않았다 하더라도 천연 에센셜오일 및 착향제 등에 포함되어 있을 수 있다. 비누 조제 시 다양한 에센셜오일 및 향료를 섞어 사용하므로, 각 제품마다 알레르기 유발 성분의 함량을 확인하여 제조하고, 총 함량 0.01%를 초과할 경우 이를 표시해야 하는데 최종산물인 비누 내 알레르기 유발 성분의 함량에 대한 정확한 정보가 부족한 실정이다. 따라서 알레르기 유발 성분의 함량에 대한 정보를 소비자가 보다 명확하게 알 수 있도록 구체적인 표기 기준을 세워야 할 것으로 여겨진다.

3.2. 수제비누 분석

수제비누의 품질특성 및 안전성을 조사하기 위해 건조감량, 유리알칼리, pH, 중금속(납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 수은)을 측정하였고 이를 Table 4에 나타내었다.

3.2.1. 건조감량

건조감량은 MP 비누 평균 25.1%, 6.4 ~ 44.0%, CP 비누 평균 12.3%, 9.3 ~ 16.2% 으로 MP 비누의 건조감량이 크게 나타났다, 이는 비누의 제법 차이에서 기인하는 것으로, 숙성 및 건조기간이 짧거나 없는 MP 비누는 표면이 CP 비누에 비해 무르며, 수분감이 있었다. 단, 샴푸바로 제조된 검체 5 건(soap 3, 4, 54, 55, 56)은 주 계면활성제로 sodium cocoyl isethionate를 사용하였는데 이는 분말형 계면활성제로 제품 생산과정에서 수분을 적게 사용함으로 건조감량이 작게 나타났다. CP 비누는 약 한달 간의 숙성기간 동안 건조되어 수분함량이 줄어들어 건조감량이 작게 나타나는 것으로 여겨진다.

3.2.2. 유리알칼리

검체 81건 모두 유리 알칼리 실험 결과는 불검출 ~ 0.01%으로 기준인 0.1% 이하로 모두 적합하였으며 CP, MP 간 차이는 없었다($p > 0.05$).

비누는 일반적으로 유지 및 지방산의 알칼리 검화에 의하여 제조되므로 알칼리성을 띌 수 있다. 이는 미반응 알칼리의 잔류, 검화가 산물의 가수분해 반응을 통해 유리 Na^+ ion이 물과 NaOH를 생성할 수 있기 때문이며, 친유성 오염에 세척성을 부여한다[20]. 그러나 비누의 유리알칼리가 잔존할 경우 피부에 자극이 될 수 있어, 비누 조제 시 유리알칼리가 생성되지 않도록 유지 및 지방산과 NaOH의 양을 잘 계산하여야 한다.

3.2.3. pH

모든 비누의 pH는 7.9 ~ 11.2로 약 알칼리성을 띄었고

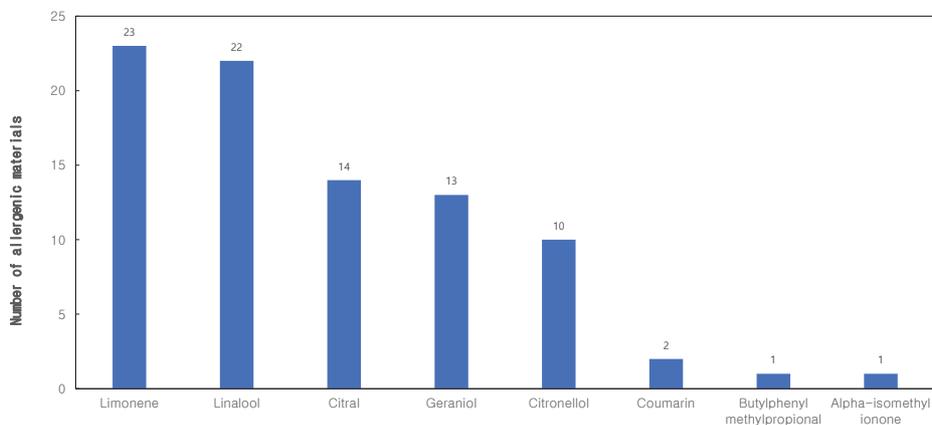


Figure 2. Number of allergenic materials in essential oil.

Table 4. Experimental Analysis Results in MP and CP Soap

	Category	Online/Offline	Drying loss (%)	Free alkali (%)	pH	Pb ($\mu\text{g/g}$)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Sb ($\mu\text{g/g}$)	Hg ($\mu\text{g/g}$)
Soap 1	MP	Online	12.9	ND ¹⁾	10.4	0.001	ND	0.051	0.301	0.001
Soap 2	MP	Offline	8.5	0.01	9.8	ND	0.043	ND	ND	ND
Soap 3	MP	Offline	6.4	0.01	9.9	ND	0.489	ND	ND	ND
Soap 4	MP	Offline	9.7	0.01	10.1	ND	0.438	ND	0.019	ND
Soap 5	CP	Offline	12.5	0.01	9.3	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 6	MP	Offline	28.9	0.01	9.4	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 7	MP	Offline	33.4	0.01	9.1	ND	0.189	ND	ND	ND
Soap 8	MP	Offline	33.3	0.01	8.9	ND	0.055	ND	ND	ND
Soap 9	CP	Offline	11.2	0.01	11.2	ND	ND	ND	0.128	ND
Soap 10	CP	Offline	11.9	0.01	10.4	0.013	ND	ND	ND	0.001
Soap 11	MP	Online	19.5	0.01	10.1	ND	ND	ND	0.157	ND
Soap 12	MP	Online	18.9	0.01	10.1	ND	0.100	ND	ND	ND
Soap 13	MP	Online	20.1	0.01	9.7	ND	ND	ND	0.262	ND
Soap 14	CP	Online	14.3	0.01	9.1	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 15	CP	Online	11.7	0.01	8.7	ND	0.026	ND	0.072	ND
Soap 16	CP	Online	12.1	0.01	9.3	ND	ND	ND	0.073	ND
Soap 17	CP	Online	10.4	0.01	10.3	ND	ND	ND	0.345	ND
Soap 18	MP	Online	20.3	0.01	9.9	ND	ND	ND	0.353	ND
Soap 19	MP	Online	21.1	0.01	10.4	ND	ND	ND	0.123	ND
Soap 20	MP	Online	18.4	0.01	10.3	ND	ND	ND	0.051	ND
Soap 21	CP	Online	9.3	0.01	10.1	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 22	CP	Online	10.7	0.01	10.1	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 23	CP	Online	11.4	0.01	9.6	ND	0.298	ND	ND	ND
Soap 24	MP	Online	18.9	0.01	8.3	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 25	CP	Online	13.4	0.01	8.9	ND	ND	ND	0.069	ND
Soap 26	CP	Online	12.5	0.01	8.7	ND	ND	ND	0.002	ND
Soap 27	MP	Online	19.6	0.01	10.1	ND	ND	ND	0.081	ND
Soap 28	CP	Online	13.3	0.01	10.6	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 29	MP	Online	23.8	0.01	10.7	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 30	CP	Online	14.6	0.01	8.7	ND	ND	ND	0.360	ND
Soap 31	CP	Online	14.6	0.01	8.9	1.583	ND	ND	0.218	ND
Soap 32	MP	Online	29.9	0.01	9.6	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 33	CP	Online	11.1	0.01	10.1	ND	ND	ND	0.528	ND
Soap 34	CP	Online	14.4	0.01	10.4	ND	ND	ND	0.303	ND
Soap 35	MP	Online	31.4	0.01	9.9	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 36	CP	Online	12.8	0.01	8.7	ND	ND	ND	0.100	ND
Soap 37	CP	Online	10.9	0.01	8.6	ND	ND	ND	0.060	ND
Soap 38	CP	Online	15.9	0.01	7.9	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 39	CP	Online	14.3	0.01	8.5	ND	ND	ND	0.152	0.001
Soap 40	CP	Online	11.7	0.01	7.9	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 41	CP	Offline	9.3	0.01	10.1	0.529	ND	ND	ND	ND

Table 4. (Continued)

	Category	Online/Offline	Drying loss (%)	Free alkali (%)	pH	Pb ($\mu\text{g/g}$)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Sb ($\mu\text{g/g}$)	Hg ($\mu\text{g/g}$)
Soap 42	CP	Offline	9.3	ND	10.3	0.003	ND	ND	ND	ND
Soap 43	CP	Offline	12.9	0.01	10.6	0.508	ND	ND	ND	ND
Soap 44	CP	Offline	11.9	0.01	10.7	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 45	MP	Offline	21.1	0.01	10.4	0.118	ND	ND	ND	ND
Soap 46	MP	Offline	28.0	ND	10.0	0.308	ND	ND	ND	ND
Soap 47	MP	Offline	36.5	ND	9.8	0.157	ND	0.021	ND	ND
Soap 48	MP	Offline	37.5	0.01	9.1	0.180	ND	ND	ND	ND
Soap 49	MP	Offline	32.5	0.01	9.6	0.007	ND	0.014	ND	ND
Soap 50	MP	Offline	44.0	ND	10.1	0.505	ND	ND	0.120	ND
Soap 51	MP	Offline	40.5	ND	10.1	0.166	ND	ND	ND	ND
Soap 52	MP	Offline	49.4	0.01	10.3	0.475	ND	0.040	ND	ND
Soap 53	MP	Offline	38.3	0.01	10.4	0.273	ND	ND	ND	ND
Soap 54	MP	Offline	8.6	0.01	10.0	0.121	ND	0.010	ND	ND
Soap 55	MP	Offline	6.0	0.01	9.1	0.587	ND	ND	ND	ND
Soap 56	MP	Offline	6.7	ND	9.3	0.370	ND	ND	ND	ND
Soap 57	MP	Offline	28.8	0.01	10.0	0.485	ND	ND	ND	ND
Soap 58	MP	Offline	31.3	0.01	10.3	0.276	ND	ND	ND	ND
Soap 59	MP	Offline	30.3	ND	9.9	ND	ND	ND	ND	0.005
Soap 60	MP	Offline	35.7	ND	10.1	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 61	CP	Offline	11.1	ND	8.1	ND	0.359	ND	ND	0.001
Soap 62	CP	Offline	10.5	ND	8.3	ND	0.347	ND	ND	0.001
Soap 63	CP	Offline	12.0	0.01	8.4	0.300	ND	ND	ND	0.010
Soap 64	CP	Offline	10.8	0.01	8.5	ND	0.150	ND	ND	0.001
Soap 65	CP	Offline	13.0	0.01	8.9	ND	ND	ND	ND	0.001
Soap 66	CP	Offline	12.8	0.01	9.2	ND	ND	ND	ND	0.001
Soap 67	CP	Offline	12.0	0.01	10.1	ND	0.092	ND	ND	ND
Soap 68	CP	Offline	11.2	0.01	8.9	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 69	CP	Offline	10.9	0.01	8.7	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 70	CP	Offline	14.8	0.01	8.8	0.031	ND	ND	ND	ND
Soap 71	CP	Offline	11.5	0.01	8.8	0.115	ND	ND	ND	ND
Soap 72	CP	Offline	11.6	0.01	9.3	0.433	ND	ND	ND	ND
Soap 73	CP	Offline	13.8	0.01	8.6	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 74	CP	Offline	12.8	0.01	9.3	ND	0.244	ND	ND	ND
Soap 75	CP	Offline	12.7	0.01	9.4	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 76	CP	Offline	12.1	0.01	10.0	0.486	ND	ND	0.010	ND
Soap 77	CP	Offline	11.4	0.01	8.9	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 78	CP	Offline	12.8	0.01	8.7	0.365	ND	ND	ND	ND
Soap 79	CP	Offline	12.1	0.01	9.4	ND	ND	ND	ND	ND
Soap 80	CP	Offline	16.2	0.01	9.3	0.030	ND	ND	ND	ND
Soap 81	CP	Offline	14.7	0.01	10.1	ND	ND	ND	ND	ND

1) ND : Not detected

이는 박성배 등[19]의 농도에 의한 pH 변화 및 원산지별 pH 차이 연구에서 나타난 pH 범위와 유사하였다. MP 비누의 pH는 평균 9.9, 범위 8.3 ~ 10.7, CP 비누의 pH 평균 9.3, 범위 7.9 ~ 11.2로 MP 비누의 평균 pH가 CP 비누에 비해 높게 나타났으나 분산도가 적었고, CP 비누는 평균 값은 낮았으나 분산도가 커 개체 간 차이가 있는 것으로 나타났다.

3.2.4. 중금속

검체 81 건의 제조 방법별 중금속 함량은 Table 5와 같다.

전체 중금속 평균값은 납 0.104 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.035 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.002 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.048 $\mu\text{g/g}$, 수은 0.0003 $\mu\text{g/g}$ 로 나타났으며 제조 방법별 유의적 차이는 없었다($p > 0.05$).

납의 평균 함량은 0.104 $\mu\text{g/g}$ 로 최재만 등[21]의 립메이크업 제품의 납 평균 함량 0.284 $\mu\text{g/g}$, 이진희 등[22]의 화장품 중 납 평균 함량 0.424 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 낮게 검출되었다. 납은 주로 호흡기, 위장관을 통해서 흡수되나 미량은 피부를 통해서 흡수된다. 이렇게 흡수된 납은 소변을 통해 대부분 배출되며 손, 발톱, 머리카락 등을 통해서도 배출되지만 다량이 체내로 흡수되면 위장 및 신경 기능 이상, 혈액학적 장애를 초래할 수 있다[23]. 납에 오랜 시간 동안 노출된다면 증상의 발현까지 많은 시간이 걸릴 수 있으며, 저농도의 납이라도 임신부의 신경성 행동장애를 유발할 수 있으며 어린이들의 경우 성장을 감소시킬 수 있다는 연

구보고[24]가 있는 만큼 안전성에 주의를 기울여야 한다.

카드뮴의 평균 함량은 0.002 $\mu\text{g/g}$ 로 나타났다. 이진희 등[22]의 평균 0.024 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 낮았으며, 최재만 등[21]의 평균 0.003 $\mu\text{g/g}$ 과 유사하였다. 카드뮴은 대부분의 식료품에 0.1 $\mu\text{g/g}$ 미만이 함유되어 있으며 음료수에는 대개 5 $\mu\text{g/g}$ 이하로 존재한다. 카드뮴은 급성 중독증을 비롯하여 기관지염, 전립선염, 폐부종을 유발할 수 있다고 알려져 있다[25].

비소의 평균 함량은 0.035 $\mu\text{g/g}$ 으로, 최재만 등[21]의 평균 0.020 $\mu\text{g/g}$ 보다 높았고, 이진희 등[22]의 평균 0.068 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮게 검출되었다. 비소는 장기간 노출 시 심혈관계장애, 피부각화증을 유발하며 안면부종, 식욕부진, 체중 감소, 폐색성 황달, 신경염 증상을 보이고 심할 경우 피부암, 폐암, 위장관암이 나타날 수도 있다[26].

안티몬의 평균함량은 0.048 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났으며 최재만 등[21]의 0.004 $\mu\text{g/g}$ 와 이진희 등[22]의 0.398 $\mu\text{g/g}$ 의 결과와 차이를 보였다. 안티몬은 금속, 산화물, 황화물로서 자연계에 존재하며, 공업계에서 널리 쓰이고 있는데 가용성 안티몬은 독성이 크며, 특히 stibine은 안티몬 화합물 중 가장 독성이 강한 가스체로, 폐쇄된 방 등에서 축전지를 충전할 때 발생하여 중독을 일으키는데, 그 증상은 구토, 용혈, 혈뇨, 복통으로 나타나며, 심할 경우 사망하는 일도 있다[27].

수은은 평균 함량 0.0003 $\mu\text{g/g}$ 으로 기준인 1 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 매우 낮게 검출되었다. 수은은 여러 형태로 흡수될 수 있으며 신장 및 간, 뇌 등에 축적되어 신경계통 등에 심각한

Table 5. Heavy Metal Contents in Handmade Soap

	Unit	Regulation	MP ¹⁾ (N = 34)	CP ²⁾ (N = 47)	Total (N = 81)
Pb	$\mu\text{g/g}$	< 20	0.118 ± 0.180 ³⁾ (ND ⁴⁾ ~ 0.587)	0.094 ± 0.268 (ND ~ 1.583)	0.104 ± 0.234 (ND ~ 1.583)
As	$\mu\text{g/g}$	< 10	0.039 ± 0.114 (ND ~ 0.489)	0.032 ± 0.091 (ND ~ 0.359)	0.035 ± 0.101 (ND ~ 0.489)
Cd	$\mu\text{g/g}$	< 5	0.004 ± 0.012 (ND ~ 0.051)	ND (ND)	0.002 ± 0.008 (ND ~ 0.051)
Sb	$\mu\text{g/g}$	< 10	0.043 ± 0.093 (ND ~ 0.353)	0.052 ± 0.115 (ND ~ 0.528)	0.048 ± 0.106 (ND ~ 0.528)
Hg	$\mu\text{g/g}$	< 1	0.0002 ± 0.001 (ND ~ 0.0049)	0.0003 ± 0.001 (ND ~ 0.0098)	0.0003 ± 0.001 (ND ~ 0.0098)

1) MP : Melt and pour

2) CP : Cold process

3) Data were expressed as mean ± SD

4) ND : Not detected

피해를 입힐 수 있다. 특히 임신부나 산모의 수은 축적은 태아에게 전이되어 유산, 사산, 기형아, 알레르기 등을 유발할 수 있다. 수은은 미나마타병의 원인물질로 알려져 있으며 중독 증상은 중추신경장애, 불면증, 관절염, 초조나 불안증, 의욕상실, 만성피로 등이 있다[28].

모든 중금속은 기준인 납 20 $\mu\text{g/g}$, 비소 10 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 5 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 10 $\mu\text{g/g}$, 수은 1 $\mu\text{g/g}$ 에 비해 매우 낮게 나타났다. 씻어내는 제품인 비누의 유해요소 인체 잔류량은 더욱 적을 것으로 예상되어 안전한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

2022 년 1 월에서 11 월까지 유통 중인 수제비누 총 81 건으로 품질특성을 모니터링 하였고 유해요소인 중금속(납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 수은) 및 유리알칼리의 함량을 측정하였다.

수제비누 중 많이 사용된 오일은 coconut oil (50), olive oil (43), palm oil (38)이었고, 천연 계면활성제는 sodium palmitate (61), sodium cocoate (51), sodium olivate (43), 합성 계면활성제는 sodium laureth sulfate (19), disodium laureth sulfosuccinate (17), lauryl glucoside (9) 순으로 나타났다.

부재료는 제조 방법별로 분류하였고 추출물 중 가장 많이 사용된 것은 시어버터(23)이었고, 에센셜 오일은 라벤더오일(18)이며 원물은 어성초(10)였다.

착향제의 구성성분 중 알레르기 유발 성분은 limonene (23), linalool (22), citral (14), geraniol (13), citronellol (10), cumarin (2), butylphenyl methylpropional (1), alpha-isomethyl ionone (1)로 나타났다. 씻어내는 제품은 알레르기 유발 성분이 0.01%를 초과할 경우 이를 표시해야 하며 보다 정확한 정보 전달을 위해 구체적인 함량 표기에 대한 논의가 필요한 것으로 여겨진다.

모든 비누의 pH는 7.9 ~ 11.2 으로 약 알칼리성을 띄었고 MP 비누 평균 pH 9.9, CP 비누 평균 9.3으로 MP 비누의 pH가 다소 높게 나타났으며 건조감량은 MP 비누 평균 25.1%, CP 비누 평균 12.3% 으로 제조 방법에 따라 차이가 크게 나타났다.

전체 제품에서 유리알칼리는 거의 검출되지 않았으며, 중금속 평균값은 우리나라 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」(식품의약품안전처 고시 제2023-17호)에서 제시한 허용기준 납 20 $\mu\text{g/g}$, 비소 10 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 5 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 10 $\mu\text{g/g}$ 및 수은 1 $\mu\text{g/g}$ 보다 매우 낮은 수준으로 검출되어 안

전한 것으로 평가되었다.

새로이 시행된 “화장품 안전기준 등에 관한 규정” 및 “화장품 사용 시의 주의사항 및 알레르기 유발성분 표시에 관한 규정”에 따라 수제비누 중의 유해물질 및 알레르기 유발성분 함유여부와 표시에 대하여 앞으로의 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다.

References

1. Cosmetics ACT, Act No. 18448, Ministry of Food and Drug Safety
2. H. J. Jeong, Y. K. Kim, W. H. Park, M. S. Lee, I. S. Cho, and Y. Z. Chae, Analysis of hazardous heavy metals in cosmetic peaks by ICP-OES in cosmetics, *Report of S. I. H. E.*, **44**, 166 (2008).
3. K. Lee, soap and Nicola Leblanc, *The science and technology*, **40**(3), 92 (2007).
4. B. J. Ha, Studies on the foaming ability of soaps, *J. Korean Soc. Cosmetol.*, **8**(2), 93 (2002).
5. S. H. Lee and K. Y. Lee, Effect of drying time and additives regarding the physical properties of vegetable fatty acid soap, *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Soc.*, **15**(6), 4032 (2014).
6. S. N. Kim and H. H. Lee, Cleansing of fine dust on the skin, application to the human body and safety effect of botanical-sourced soap, *Journal of Naturopathy*, **11**(1), 31 (2022).
7. MFDS Notification No. 2023-17, Ministry of Food and Drug Safety
8. MFDS Notification No. 2022-33, Ministry of Food and Drug Safety
9. J. W. Jordan, F. A. Dolce, and E. D. Osborne, Dermatitis of the hands in housewives: Role of soaps in its etiology and methods for its prevention, *J. Am. Med. Ass.* **115**(12), 1001 (1940).
10. R. B. Stoughton, I. W. Potts, and W. Clendenning, Management of patients with eczematous diseases: Use of soap versus no soap, *J. Am. Med. Ass.*, **173**(11), 1196 (1960).
11. H. M. Choi, K. B. Myung, and H. I. Kook, A study for assessing the irritancy of toilet soap and soap ingredients,

- Kor. J. Dermatol.*, **22**(5), 483 (1984).
12. B. J. Ha, *Cosmetic Preparation*, 9, Shinkwang, Seoul (2022).
 13. K. K. Lee, Y. S. Song and A. R. Jang, *Cosmetic Ingredient*, 22, Hyunmoon, Seoul (2021).
 14. H. W. Kim, Manufacturing and application of natural surfactants for cosmetics, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**(4), 197 (2013).
 15. A. F. Moore, Final report on the safety assessment of sodium laureth sulfate and ammonium laureth sulfate, *Int. J. Toxicol.*, **2**, 1 (1983).
 16. H. Y. Cheon, N. H. Jeong, and H. U. Kim, Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of cationic gemini surfactant and sodium lauryl ether sulfate, *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**(1), 107 (2005).
 17. L. S. Petrovskaya, O. V. Zhuk, and I. I. Baranova, Development of the shampoo for children, *News of Pharmacy*, **81**(1), 45 (2015).
 18. Korea Consumer Agency Safety Monitoring Team, Safety investigation of aroma essential oil 1 (2017).
 19. S. B. Park, Master's Thesis Dissertation, Kyunghee Univ., Seoul, Korea (1981).
 20. M. S. Jung, D. H. Ru, A Study on the surface activity and detergency of the soap Made from the waste oil from food manufacturing process, *J. Korean Soc. Clothing and Textiles*, **18**(5), 661 (1994).
 21. C. M. Choi, S. U. Kim, A. S. Park, J. Y. Kim, Y. H. Kim, M. S. Lee, U. H. Kim, and I. S. Hwang, A Study on hazardous heavy metal contents of lip cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **48**(2), 147 (2022).
 22. J. H. Lee, J. Y. Kim, S. G. Park, J. H. Lee, J. H. Yoon, G. T. Kim, and H. J. Kim, Comparative study of hazardous heavy metal contents by cosmetic type, *J. Environ Health Sci.*, **45**(2), 154 (2019).
 23. H. J. Lee, J. S. Yoon, and J. Y. Lee, A study on heavy metal concentration in color painting cosmetics, *J. Korean Soc. Cosmetol.*, **12**(1), 57 (2006).
 24. G. Lockitch, Perspectives on lead toxicity, *Clin Biochem.*, **26**(5), 371 (1993).
 25. M. R. Zavan and C. D. Meadoves, Vascular sepuelaeto cadmium fume exposure, *Am Ind Hyg Assoc J.*, **31**(2), 180 (1970).
 26. O. N. Bae, M. Y. Lee, S. M. Chung, J. H. Ha and J. H. Chung, Potential Risk to Human Health by Arsenic and Its Metabolite, *J. Environ. Toxicol.* **21**(1), 1 (2006).
 27. Y. H. Lee and M. H. Jung, Metal and people, 167, Shinkwang, Seoul (1993)
 28. K. H. Han, B. K. Jang, S. W. Park and D. H. Kim, Hair heavy metal contents in mentally retarded children III in association with mercury, *Korean J. of Preventive Medicinc* **22**(3), 368 (1989).