

화장품과 중금속

Heavy Metals and Cosmetics

김영소, 정혜진, 장이섭

Young So Kim, Hye Jin Jeong, Ih Seop Chang

(주) 태평양 기술연구원

R&D CENTER, AMOREPACIFIC Corporation

요 약

최근 화장품 사용인구의 증가와 안전성에 대한 관심 증대에 따라 화장품 중 유해성분 함유에 대한 논란이 종종 있어왔다. 화장품에 대한 전문적 지식이 없는 사람들에 의하여 진행된 잘못된 정보로 인하여 화장품 중에 포함된 모든 중금속이 인체에 심각한 영향을 초래한다는 등의 오해를 불러와 관련 업계에 적지 않은 피해를 주기도 하였다. 이에 본 자료에서는 구체적 근거자료와 연구 논문들을 기반으로 유해한 중금속, 안전하여 사용이 공인된 중금속 등을 조사하여 화장품에서의 중금속의 개념을 정립하고자 하였다.

국내에서는 식품의약품안전청 고시 제2000-27호에 화장품에 포함되었을 때 유해한 중금속으로 납, 비소 및 수은을 명시하고 그 규제농도를 규정하고 있다.

규제 중금속은 아니지만 피부에 알러지를 일으키는 중금속으로는 니켈이 있는데 화장품 중 몇몇 제품군에서 소량(수~수십ppm) 이 검출되기도 한다. 그러나 이는 일상으로 사용하는 각종 귀금속, 시계, 안경테, 클립, 지퍼 등의 금속 용품에 포함된 니켈의 양(수~수십%)에 비하여 매우 적은 양이며 정상적인 사람에게는 무해하다. 실제 대다수의 니켈 알러지는 화장품이 아닌 귀금속이나 시계 등의 금속류 제품 등에 의하여 유발된다.

또한 많은 종류의 중금속 화합물이 화장품 원료로 사용되고 있다. 전세계적으로 널리 사용되는 것으로 크롬, 망간, 비스머스, 구리, 철, 코발트, 티타늄, 아연 등의 화합물이 있으며 이들은 각종 화장품 공정서 및 원료집 등에 수재되어 사용되고 있다. 이들 중 코발트와 크롬이 피부에 유해하다는 몇몇 보고가 있지만, 이는 이들 원소의 수용성염 형태의 특정 화합물인 cobalt chloride와 chromate 및 dichromate의 염에 관한 것으로 화장품에서 사용되는 불용성 산화물인 cobalt aluminum oxide, cobalt titanium oxide, cobalt blue chromium oxide greens 및 chromium hydroxide green 등, 국제적으로 널리 사용되는 안전한 중금속 화합물과는 그 특성 및 독성이 판이하게 다르다.

따라서 화장품에서는 매우 안전한 중금속 화합물만이 사용된다. 업계는 유해 중금속에 관해서는 규제에 입각한 엄격한 품질관리에 힘쓰고 중금속의 화학적 분자구조(수용성염 vs 불용성산화물)를 구별할 수 있는 분석방법 개발에 주력하여야 한다. 그리고 안전한 화장품을 사용하고자 하는 소비자의 욕구를 충족시키고 잘못된 인식과 보도로 인하여 안전한 화장품을 유해한 것으로 오도되는 것을 막아야 할 것이다.

1. 서론

화장품이란, 인체를 청결·미화하여 매력을 더하고 용모를 밝게 변화시키거나 피부·모발의 건강을 유지 또는 증진하기 위하여 인체에 사용되는 물품으로서 인체에 대한 작용이 경미한 것을 말한다.(화장품법 별률제6025호) 즉, 화장품은 인체에 좋은 결과를 부여하는 것을 목적으로 개발 및 제조되며 또 사용된다.

인체의 아름다움과 건강을 증진시키기 위한 제품이기 때문에, 대다수의 화장품은 시장에 발매되기 전 그 안전성에 대한 검증이 이루어지며 이에 앞서 사용되는 모든 화장품원료에 대해서도 그 안전성에 대한 검토가 이루어지고 있다. 그럼에도 불구하고 화장품 중의 유해성분 함유에 대해서 논란이 일어나는 경우가 많다. 특히, 화장품에 중금속이 함유되어 있으며 이것이 인체에 심각한 영향을 초래하는 것으로 발표되는 자료

또한 적지 않다. 화장품 중 어떠한 중금속이 어떠한 양으로 함유되어 있으며, 이중 어떠한 중금속이 유해한가에 대한 연구와 조사가 시급하지만 현재까지 화장품 중 중금속에 대한 발표 자료와 보도는 모두 화장품에 대하여 전문적 지식이 없는 사람들에 의하여 진행되어 왔으며, 이로 인하여 많은 오해와 함께 때로는 제조업체에 적지 않은 피해를 주기도 하였다.

이에 본 자료는 화장품에서의 중금속에 관한 정의, 화장품에서 검출될 수 있는 중금속과 이들 중금속의 유·무해성 및 인체에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 본론

2.1 화장품에 사용되는 원료들

화장품에 사용되는 원료는 국제적으로 국제화장품원료집(International Cosmetic Ingredients Dictionary, 이하 ICID)에 수재되어 있다. 또한 각국에서는 법률로 화장품에 사용할 수 있는 원료를 규정하고 있다. 미국에서는 FDA에서 Federal Food, Drug, and Cosmetic Act(FDC Act)에 의거하여 화장품 조성을 규제하고 있다. 미국은 ‘color additives’를 제외하고는 화장품으로 사용이 가능한 원료를 공식적으로 규정하고 있지 않다. ‘Color additive’는 1960년 제정된 ‘color additive amendments’에 의거하여 규제된다. 그 외에는 FDA act 601(a)에 따라 화장품은 표기된 사용방법에 따라 사용하였을 경우 사용자에게 유해하지 않아야 하며, 제조사가 화장품 원료 및 완제품이 사용방법에 의거하여 사용한 사용자에게 무해하지 않을 것에 대한 책임을 가지고 있다¹. 유럽은 유럽 10개국으로 구성된 European Economic Community (EEC)에서 국가간의 무역과 경제에 관한 사항을 결정하는데, 이 기구내의 COLIPA(Comite de Liaison des Associations Europeenes de l’Industrie de la Parfumerie, des Produits Cosmetiques, et de Toilette)란 조직에서 화장품 무역에 관한 규정을 설정하였다. COLIPA에서 1976년 화장품의 조성, 라벨링 및 포장등에 대한 규정인

Council Directive 76/768/EEC를 제정하였는데 EU 국가의 화장품은 기본적으로 이 규정에 영향을 받는다. Council Directive 76/768/EEC에 기초하여 현재까지 수 차례 개정된 이 규정의 Annexes에 각종 화장품 원료가 분류 및 규제되어 있다. 일본은 주로 사용되는 화장품 원료들이 일본화장품원료기준(이하, JSCI) 및 일본화장품종별배합성분규격(이하, JCIC) 등에 수재되어 있다. 우리나라의 경우는 화장품법에 의거 식약청고시 제2000-27호 제2조에 사용 가능한 원료들이 규정되어 있다. 이 화장품법에 따라 대한약전, 화장품원료기준 (이하 장원기), 한국화장품원료집(이하 KCID), ICID, JSCI, JCIC, EU 화장품원료집, 식품공전 및 식품첨가물공전(천연 첨가물에 한함) 등에 기재되어 있는 것을 사용할 수 있다.

이들 원료집에는 크롬, 망간, 비스머스, 구리, 철, 코발트, 티타늄, 아연 등의 중금속 화합물이 포함되어 있고, 이들은 또한 전세계적으로 화장품 원료로 사용되고 있다. 이들 중금속 화합물들은 산화상태 및 분자구조에 따라 그 적용범위가 다르며, 원료에 따라서 적용될 수 있는 화장품의 범위(눈 주위, 입술 혹은 입안, 염색약 등)도 다르다.

2.2 화장품 중 원료(중금속)가 인체에 미치는 영향

중금속이란 비중 4~5 이상의 금속의 총칭으로(국어대사전) 금, 은, 수은, 납, 철 등을 일컫는다. 화장품에는 이들 중금속의 화합물이 화장품 원료로서 포함될 수도 있으며 불순물로서 포함될 수도 있다. 이들 중금속들의 유무해성에 대해 논의하기 이전에 화장품 중에 포함된 각종 물질들이 인체에 미칠 수 있는 영향의 범위에 대해서 살펴보아야 하겠다.

인체에 대한 영향의 관점에서 화장품은 주로 피부에 사용되므로 피부 안전성 측면이 중요시 된다. 화장품이 인체에 전신효과(systemic effect)를 주는 것은 거의 불가능 하다. 인체에 매우 적은 양이 얇게 도포 될 뿐 아니라, 도포 된 물질들도 인체에 장벽 역할을 하는 피부를 통해서는 거의 흡수되지 못하기 때문이다.

다음의 표1은 COLIPA에서 제공한 일반적인 사용법에 의거한 화장품사용량 (Notes of

Guidance for Testing of Cosmetic Ingredients for Their Safety Evaluation 2nd Revision의 Test Procedures 중 Annex 4)²을 근거로 한 1일 동안 노출되는 화장품의 양을 계산한 것이다.

표2는 화장품(메이크업제품)에 포함된 중금속의 평균 검출량을 확인하기 위하여 1998년과 2001년 2회에 걸쳐 한국기초과학지원연구원 및 (주)아나팩스에서 실시한 분석 결과 및 분석 결과와 표1로부터 유추한 1일 동안 화장품에 의한 각종 중금속의 노출량이다.

표3은 인체에 대한 각종 중금속의 안전한 농도(RfD), 인체 1일 필요량 및 식품 1일 섭취량 중의 함량을 정리한 것이다.

표2의 화장품을 통한 중금속 노출 추정량과 표3의 각종 데이터를 비교하면 알 수 있듯이 1일 동안 화장품 사용 총량이 전부 피부를 통하여 흡수된다고 해도 해당 중금속의 최저독성발현량(TDL₀)에 근접하지도 못할 뿐 아니라, 안전한 농도(RfD : Reference dose, 매일 분량을 경구로 섭취하였을 때 위험을 나타내지 않는 최대농도)에도 미치지 않고, 하루 동안 식품을 통하여 섭취되는 중금속의 총량 보다도 적으며, 물질에 따라서는 인체 1일 필요량에도 미치지 못함을 알 수 있다. 즉, 화장품 중의 중금속은 인체에 전신효과(systemic effect)를 줄 수 없다. 더욱이 중금속은 특수한 경우를 제외하면 거의 피부를 통하여 흡수되지 않기 때문에 피부로 노출되는 전량이 세안 혹은 일상생활 중에 제거된다고 할 수 있다. 결국 우리가 바르는 화장품을 통해서 중금속이 포함되어 있다고 하더라도 전신효과를 미치는 것은 거의 불가능하며 화장품에서는 피부 안전성 측면에서 중금속의 안전성과 유해성을 논의하는 것이 타당함을 알 수 있다.

2.3 화장품 중 중금속

중금속화합물 중에는 상기도 언급했듯이 국제적으로 그 안전성이 인정되어 각종 공정서 및 원료집에 수재되어 있는 화장품 원료인 것이 있는 반면 유해하여 그 한도가 법적으로 규정된 것이 있다.

2.3.1 유해하여 그 한도가 명확히 규정된 중금속

화장품에 대한 법규 중 중금속을 규제하는 법규로는 식품의약품안전청 고시 제2000-27호 화장품원료지정과기준및시험방법에관한규정의 별표 5에 따른 일반화장품의 납, 비소 및 수은에 대한 규정이 있다. 규정에 의하면 납은 ‘메이크업용제품류, 눈화장용제품류, 샴푸, 린스 및 헤어스프레이에 대하여 시험하며 그 양은 20ppm이하이어야 한다.’ 비소는 ‘메이크업용제품류, 눈화장용제품류, 샴푸, 린스 및 헤어스프레이에 대하여 시험하며 그 양은 샴푸, 린스 5ppm 이하, 기타 제품은 10ppm이하이어야 한다.’ 수은은 ‘기초화장품용 제품류 중 크림류에 대하여 시험하며 그 양은 1ppm이하이어야 한다’이다. 이들 중금속에 대해서는 완제품 뿐만 아니라, 사용되는 원료 각각에 대해서도 그 한도치가 규정된 경우 그를 검토하고 한도이하임을 확인하고 있다.

2.3.2 원료로 사용되는 중금속 및 그 화합물

이와는 반대로 크롬, 망간, 비스머스, 구리, 철, 코발트, 티타늄 및 아연 등의 특정화합물은 전세계적으로 널리 사용되는 화장품 원료이다. 그러나 이들 중금속의 일부 화학구조가 피부에 알러지를 유발한다는 보고가 있다.

중금속의 알러지 유발에 관련된 연구 논문 등을 살펴보면 다음과 같다.

알러지를 유발하는 allergen에 관하여 SPIN(Significance-Prevalence Index Number)라는 것이 있다. 이것은 1984년부터 1996년에 걸쳐 American Academy of Dermatology(AAD) 의 North American Contact Dermatitis Group에서 American Academy of Dermatology(AAD) 의 standard test series를 가지고 실시된 연구결과를 바탕으로 알러지를 유발하는 비율과 그 정도를 고려하여 각 물질의 순위를 열거하여 놓은 것이다.³ 이들 물질 중 중금속으로는 SPIN 순위 6위와 14위의 nickel sulfate와 cobalt chloride가 있다. 1984년 ~ 1988년 및 1989년 ~ 1993년에 총 42,839명을 대상으로 이탈리아에서 실시한 연구 결과에 의하면 피부에 반응을 일으키는 물질 중 중금속으로 nickel sulfate, cobalt chloride 및 potassium dichromate이

조사되었다. 화장품에 관련된 것으로는 C. Zemba 등은 메이크업 화장품인 아이펜슬⁴에 C. L. Goh 등은 아이새도우⁵ 중에 함유된 니켈에 의한 contact dermatitis를 지적하고 그 함량을 실험 하였으며, E.L. SAINIO 등은 납, 코발트, 니켈, 크롬 및 비소의 문제점을 지적하고 49개 제품의 88개 색의 아이새도우 중 해당 중금속의 함량을 분석하였다.⁶ D. A. Basketter 등은 니켈, 코발트, 크롬에 대한 allergic contact dermatitis에 대하여 조사하고 세제, 헤어블리치, 섬유유연제, 샴푸 및 마스크라 등의 제품에 함유된 이들 중금속의 함량을 측정하였다.⁷ 상기 논문과 관련 자료들을 종합하여 보면, 피부 안전성에 영향을 줄 수 있는 중금속으로는 니켈, 크롬, 납, 비소 및 코발트 등을 들 수 있다. 납 및 비소에 관하여는 이미 구체적인 법적 규제가 있으므로 니켈, 크롬, 코발트에 주시하여 피부 안전성에 대하여 살펴 보았으며, 특히 크롬과 코발트의 경우 화장품 원료로서 사용되는 크롬 및 코발트와 어떠한 차이점이 있는지에 대하여 살펴보았다.

2.3.2.1 니켈 (Ni, Nickel)

니켈은 일상 생활에서 접할 수 있는 가장 일반적인 알러지를 유발하는 물질 중의 하나로 많은 사람들이 니켈에 의한 allergic contact dermatitis(이하, ACD)를 경험하고 있다. 우리 주위에는 많은 니켈 알러지원이 존재한다. 니켈을 함유하고 있는 다양한 종류의 금속이 그것이며, 그 중에서도 알러지의 유발 및 지속에 가장 큰 원인이 되는 물질은 주로 여성들이 사용하는 귀걸이 혹은 다른 종류의 귀금속이며, 그 외에도 시계, 클립, 지퍼, 버클 등에 의해서 많은 사람들이 니켈에 의한 ACD를 경험한다. 1967년부터 1990년까지 각종 연구기관에서 실시한 니켈 알러지를 가지는 인구에 대한 조사에 의하면 그 빈도수는 해가 거듭됨에 따라 귀금속 및 시계 등의 사용 빈도수의 증가에 발 맞추어 지속적으로 증가되었으며, 귀금속 사용이 많은 여자의 경우가 남자보다 그 비율이 높아 1970년 이후, 여성은 10% 이상이 니켈에 대한 알러지를 가지고 있는 반면 남성은 5% 정도가 알러지를 보였다.⁷ 이러한 높은 비율의 알러지에 대한 대책으로 덴마크에서는 일상적으로 피부에 직접 사용되는 금속 종류에 대하여 니켈 규제를 실시하여(Statutory

Order No. 472, 27 June 1989) 귀금속, 시계, 지퍼 및 안경테 등에서 유리되는 니켈의 양이 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 를 넘지 않을 것을 규정하고 있다.⁸ 니켈의 피부자극(irritation) 측면을 보면 5-20% nickel sulfate 용액은 피부자극을 일으키지 않는다는 보고¹¹가 있으며, 피부 투과는 *in vitro* human excised skin에서도 50시간 이상이 걸린다.¹²

니켈은 화장품 원료로는 잘 사용되지 않지만, 실제 화장품 중에 불순물로 수 ~ 수십ppm의 니켈이 포함되어 있다. 이 정도 농도의 니켈이 사용자의 피부에 알러지를 유발할 수 있을까?

알러지 최소유발농도(이하, MEC)를 알아보기 위한 기존의 연구에 의하면 nickel sulfate의 수용액을 가지고 실험한 patch test에서 이미 sensitized된 (highly sensitized subjects) 피검자의 경우 MEC는 5-10ppm 수준이었으며⁹, 또 다른 연구 결과에서는 20명 중 15%가 10ppm에서 MEC를 보인다는 보고가 있으나 이와 같은 patch test는 모두 장시간 니켈염의 수용액을 밀폐(occlusion) 시킨 상태에서 이미 니켈에 의하여 sensitized된 환자에게 실시한 것이므로 실제 제품 사용 상황과는 많이 다르다. 따라서 일상 용품에서는 5ppm 이하이면 아무 문제가 없고, 실제로 open 상태에서 단시간 사용하는 경우는 1000ppm정도에서도 문제는 없다고 한다.¹⁰ 화장품 중 (특히 메이크업제품) 니켈에 의한 알러지에 관한 연구보고^{4,5,6,7}가 있는 것이 사실이지만, 이들의 알러지 유발은 대개 귀금속이나 일상적으로 사용하는 금속 물질(시계, 지퍼, 클립 등)에 의하여 개시된 것이 화장품 사용에 의하여 발현된 것이 대부분이다. 실제 우리가 일반적으로 사용하는 장식용 귀금속에 사용되는 은 중에 10~20% 가량이 니켈이 포함되어 있으며, 심지어 백금으로 만들어진 귀금속 중에도 많게는 15%의 니켈이 검출되며⁷, 심지어는 매일 수도관을 통하여 공급 받는 물에도 니켈이 포함되어 있다. 수도관이나 보일러 등에 의한 것으로 우리가 아침에 일어나 온수를 틀면 그 중에도 약 1.5ppm 정도의 니켈이 들어 있다고 한다⁷. 따라서 화장품 중의 수 ~ 수십ppm의 니켈 농도는 사실 우리의 인체 혹은 피부에 해를 입힌다거나 알러지를 유발 시킬 수는 없다. 그러나 화장품 제조업자들은 가능한 니켈 불순물에 대한 주의를 기울여 원료 선택 및 제품개발을 진행하여야 할 것이다.

2.3.2.2 코발트 (Co, Cobalt)

여러 종류의 코발트의 화합물이 화장품 원료로 사용되고 있다. ICID에는 cobalt acetylmethionate, cobalt aluminate, cobalt chloride, cobalt gluconate, cobalt titanium oxide 등이 수재되어 있으며, 우리나라의 식품의약품안전청 고시 제2000-27호 화장품원료지정기준 및 시험방법에 관한 규정의 별표 1인 장원기에는 cobalt aluminum oxide가 등재되어 사용되고 있으며, cobalt titanium oxide는 JCIC에, cobalt blue는 EEC의 Council Directive Annex IV part 1. (List of coloring agents allowed for use in cosmetic products) 및 JCIC 등에 수재되어 있다. 상기의 코발트 화합물 (불용성코발트산화물)들은 모두 그 안전성이 인정되어 국제적으로 화장품 원료로 널리 사용되고 있는 반면, 코발트 화합물 중 수용성염인 cobalt chloride는 알러지를 유발한다고 알려져 있으며 SPIN 14위에 랭크되어 있다. 즉, 모든 원소가 분자적 구조에 따라 그 특성이 판이 하듯이 코발트도 분자 구조에 따라 화장품 원료(cobalt aluminum oxide, cobalt titanium oxide, cobalt blue)가 되기도 하고 알러지를 유발하는 allergen(cobalt chloride)이 되기도 한다.

코발트는 독성면에서 중금속 중 독성이 적은 것 중의 하나이며, vitamin B12의 구성요소로서 인체에 필수 요소 중의 하나이다. 코발트는 거의 피부를 통과하지 못하며, *in vivo* 실험에서 8시간 동안 코발트 통과를 측정했으나 거의 통과 되지 않았음이 확인되었다.¹³

코발트에 의한 알러지는 주로 금속 주조 혹은 에칭 및 시멘트 작업자에게서 주로 발견된다. 1991년 4721명의 피검자를 상대로 한 patch test 결과 약 5.7%가 반응을 보였다는 보고가 있으며⁷ 유럽에서 실시한 epidermiological study에 의하면 여성의 경우 4.2%가 코발트에 대하여 sensitization을 보인다는 보고가 있다.

알러지를 유발한다고 알려진 cobalt chloride의 최소자극유발농도(MEC)는 Unilever사에서 세계 제품의 코발트 농도 규제 범위를 검토하기 위하여 실시한 patch test에서 확인할 수 있다. petrolatum에 1%의 농도의 cobalt chloride에 대하여 반응을 보인 지원자 9명의 정상적인 피부에 cobalt chloride 수용액을 만들어 도포하고 밀폐(occlusion)하였을 때 6명이

2260ppm에서, 한명은 226ppm에서 MEC를 보였으며, 나머지는 시험액에 대하여 반응을 보이지 않았다.¹⁴

상기의 MEC 확인 실험과 patch test는 모두 알러지를 유발한다고 알려진 cobalt chloride에 관한 것이다. 몇몇 메이크업 화장품을 분석하면 수백 ppm 혹은 그 이상의 코발트가 검출되나 이는 화장품 원료로 사용되는 불용성코발트산화물들에 기인된 것으로 allergen으로 알려진 cobalt chloride와는 무관하다. 또한 대부분의 나라에서는 화장품 중의 코발트 함량을 규제 하고 있지 않다.

2.3.2.3 크롬 (Cr, Chromium)

크롬의 일부 화합물 또한 화장품 원료로 사용된다. ICID에 chromium oxide greens, chromium hydroxide green 등이 등재되어 있으며, EU Annex IV, Part1에 화장품에서 색소로 사용이 허가된 원료(coloring agent allowed for use in cosmetic products)로 명시되어 있다. 장원기에는 chromium oxide greens(Cr_2O_3) 및 chromium hydroxide green($Cr_2O(OH)_4$)이라는 이름으로 기재되어 그 사용이 허용되어 있다.

크롬도 코발트와 마찬가지로 화합물의 분자적 구조에 따라서 유·무해성이 크게 달라진다. 앞서 언급한 화장품 원료로 사용되는 크롬의 불용성산화물(Chromium oxide greens 및 Chromium hydroxide green)은 trivalent 상태의 크롬으로 거의 독성이 없고, 물에 대한 용해도도 매우 낮은 뿐 아니라, 생체막 통과도 거의 되지 않기 때문에 독성을 유발할 수 있는 수준까지 흡수되는 것 자체가 불가능하다.¹³ 또한 Glucose metabolism의 필수 요소로 성인의 경우 하루 50 - 200 mg의 크롬을 섭취할 것을 National Research Council Committee에서는 권장하고 있다.

반면 hexavalent 크롬은 그 독성에 대해서 간과할 수 없으며, 발암성도 있고 생체막 및 피부에 대한 통과도 비교적 높아서, 한 보고에 의하면 투과상수(Kp)가 $10^{-3}cm/h$ 에(이는 물의 투과상수와 같다) 달한다고 한다. Hexavalent 크롬은 chromate 혹은 dichromate의 형태로 존재하며 물에 대한 용해도도 매우 높다. 앞서 언급한 화장품용 크롬인 chromium

oxide greens 및 chromium hydroxide green도 불순물로 이 chromate ion을 함유하지 않을 것을 규제하고 있다(Annex VI). Chromate 혹은 dichromate의 형태로 존재하는 Hexavalent 크롬은 allergen으로서도 작용하며 미국인의 경우 약 1.6%의 인구가 크롬에 대한 알러지를 가지고 있다.

크롬에 대한 ACD의 발생은 주로 건설 현장의 cements나 가죽 공장에서 발생한다. 그 외에 주 원인으로 galvanizing, anti-rust agents, pigments, 가죽 제품등에 의해서 발생된다. 크롬의 알러지에 대한 보고 중 그 원인이 일상 가정 용품에 의한 것이 확실한 것은 현재까지 한 예만이 보고되어 있다. 벨지움(Belgoum)의 Eau de Javel Bleach라는 제품에 관한 것으로 이것도 hexavalent 크롬인 potassium dichromate (89ppm 크롬)가 그 원인으로 판명되었다.

보통 사람들에게 있어서 일상 생활에 있어서 가장 많은 크롬 노출은 음식을 통하여 이루어진다. 생선 혹은 고기 등에 0.1mg/g 정도의 크롬이 함유되어 있다고 한다. 또한 섭취된 hexavalent 크롬은 흡수율이 낮은 trivalent로 쉽게 환원된다.

크롬에 대한 알러지 테스트 실험결과들을 살펴보면, 크롬에 대하여 알러지를 가지는 환자 14명에 대하여 potassium dichromate(hexavalent 크롬)을 가지고 실시한 patch test 결과 MEC가 민감한 사람의 경우 0.089ppm에서 보이기 시작하여 1770ppm까지 분포되었다.⁷

즉, 크롬에 대한 알러지 혹은 독성 보고의 대부분은 수용성염인 chromate 혹은 dichromate의 형태로 존재하는 hexavalent 크롬에 의한 것으로 화장품 원료로 사용되는 크롬의 불용성산화물인 trivalent 크롬과는 다르다. Chromium oxide greens 및 chromium hydroxide green은 실제 매우 빈번히 사용되는 원료로 이들을 포함하는 메이크업 제품은 많게는 수천ppm 이상의 크롬이 분석되지만 이들은 알러지 혹은 독성을 유발하는 크롬과는 무관하며 크롬 또한 대부분의 나라에서는 화장품 중의 함량을 규제 하고 있지 않다.

3. 결론

화장품은 사용자의 아름다움과 건강을 위한 것으로 안전하여야 한다. 물론 중금속 중에는 유해한 것이 있다. 납, 비소, 수은 등이 그것으로 이들에 대해서는 법적으로 규제가 되고 있으며 이에 의거하여 각 원료 및 제품에 대해서 품질관리가 수행되고 있다

또한 규제되는 중금속은 아니지만, 피부에 알러지를 유발한다고 알려진 중금속 중 니켈이 있다. 니켈은 우리가 일상생활 중에 접하는 제품인 귀금속, 시계, 지퍼 등에 불순물로 상당량 함유되어 있기 때문에 접촉빈도가 매우 높다. 화장품에도 메이크업제품의 몇몇 제품군에서 불순물로 소량(수 ~ 수십ppm) 검출되기도 한다. 반면, 귀금속이나 기타 금속류의 일상용품 중에는 많게는 수 ~ 수십 %(화장품 중 검출량의 10⁴ 배)의 니켈이 발견되기도 하며 니켈 알러지 환자의 대부분은 이러한 일상용품에 의한 것이다. 따라서 화장품의 몇몇 제품에서 검출되는 니켈은 농도가 매우 낮기 때문에 알러지원 혹은 피부안전성에 해를 가하는 것으로 보기에 는 무리가 있다.

화장품에서 발견되는 대부분의 중금속은 화장품 원료 중의 한 성분으로 안전성이 인정되어 국제적으로 널리 사용되는 것들(크롬, 망간, 비스머스, 구리, 철, 코발트, 티타늄, 아연 등의 화합물)이다. 다만, 중금속도 다른 모든 물질과 마찬가지로 동일 원소라고 하더라도 그 분자구조에 의하여 특성 및 독성이 판이하게 다른 것이 있다. 코발트와 크롬이 그것으로 이들의 수용성염(cobalt chloride, chromate 및 dichromate 염)은 피부에 유해한 반면, 화장품 원료인 불용성산화물 형태의 분자 구조를 가지는 중금속 화합물(cobalt aluminum oxide, cobalt titanium oxide, cobalt blue, chromium oxide greens 및 chromium hydroxide green)은 안전하다고 알려져 있으며 국제적으로 널리 사용된다.

따라서 화장품에서는 매우 안전한 국제적으로 공인된 중금속만이 사용된다. 업계는 유해 중금속에 관해서는 규제에 입각한 엄격한 품질관리에 힘쓰고 중금속의 화학적 분자구조(수용성염 vs 불용성산화물)를 구별할 수 있는 분석방법 개발에 주력하여 안전한 화장품을 사용하고자 하는 소비자의 욕구를 충족시키고 잘못된 인식과 보도로 인하여

안전한 화장품이 유해한 것으로 오도되는 것을 막아야 할 것이다.

4. 참고자료

1. Estrin, Norman F. *The Cosmetic Industry : Scientific and Regulatory Foundation*, Marcel Dekker, INC., New York 1984.
2. COLIPA, The Scientific Committee on Cosmetology, *Notes of Guidance for Testing of Cosmetic Ingredients for Their Safety Evaluation*, 2nd Revision, 1997.
3. Maouad, M., Fleischer, A. B. Jr. and Feldman, S.R., Significance-Prevalence Index Number: A Reinterpretation and Enhancement of Data from The North American Contact Dermatitis Group, *J Am Acad Dermatol* 1999; **41**: 573-576.
4. Zemba, C. and Vilaplana, J., Allergic Contact Dermatitis from Nickel in an Eye Pencil, *Contact Dermatitis* 1992; **27**: 116.
5. Goh, C. L. and Kwok, S. F., Allergic Contact Dermatitis from Nickel in Eyeshadow, *Contact Dermatitis* 1989; **20**: 380.
6. Sainio, E. L., Hakala, E. and Kanerva, L., Metals and Arsenic in Eye Shadows, *Contact Dermatitis* 2000; **42**: 5-10.
7. Basketter, D. A., Lally, C. and Bontinck, W. J., Nickel, Cobalt and Chromium in Consumer Products: a Role in Allergic Contact Dermatitis?, *Contact Dermatitis* 1993; **28**: 15-25.
8. Menne, T. and Rasmussen, K., Regulation of Nickel Exposure in Denmark, *Contact Dermatitis* 1990; **23**: 57-58.
9. Allenby, C. F. and Goodwin, B. F. J., Influence of detergent washing powders on minimal eliciting patch test concentrations of nickel and chromium, *Contact Dermatitis* 1983; **9**: 491-499.

10. Allenby, C. F. and Basketter, D. A., An Arm Immersion model of Compromised Skin (II), *Contact Dermatitis* 1993: **28**: 129-133.
11. Seidenari, S., Belletti, B., Mantovani, L. and Pepe, P., Nickel Sulfate 5-20% aq. Does Not Evoke Irritation on the Skin of Non-Nickel Sensitive Subjects, *Contact Dermatitis* 1996: **35**: 260-261.
12. Fullerton, A., Andersen, J. R. and Menne, T., Permeation of Nickel Salts Through Human Skin In Vitro, *Contact Dermatitis* 1986: **15**: 173-177.
13. Hostynek, J. J., Chromium, Cobalt, Copper and Iron: Metals in Personal-Care Products, *Cosmetics & Toiletries* 2000: **115**: 52-65.
14. Allenby, C. F. and Basketter, D.A., Minimum Eliciting Patch Test Concentrations of Cobalt, *Contact Dermatitis* 1989: **20**: 185-190.
15. 일본위생시험법 주해, 일본약학회편, 1995.
16. 식품중의 기능성 물질, 약사공론 제2979호-제2985호, 대한임상의학연구소 제공
17. 최신위생화학, 대한약학대학협의회저, 녹지사,

5. 도 표

표1 하루동안 노출되는 화장품의 사용량

	1회 사용량 (g)	1일 사용횟수	1일 동안 노출되는 양 (g)
립스틱	0.01 ^{주1)}	6	0.06
아이새도우	0.01	3	0.03
마스카라	0.025	1	0.025
아이라이너	0.005	1	0.005
페이스크림	0.8	1	0.8
Total	-	-	0.92

주1) 립스틱은 1회 사용시의 섭취량(g)을 계산한 것이다.

표2 각 중금속의 평균 검출 농도 및 1일 노출 추정량

	평균 검출 농도 (ppm)	1일 중금속 노출 추정량(μg) (1일 노출량 x 평균 검출농도)
Pb	1.7 ^{주2)}	1.6
As	1.9 ^{주3)}	1.7
Mn	98.9 ^{주2)}	91.0
Ni	7.2 ^{주2)}	6.6
Cr	5.9 ^{주4)}	5.4
Cu	3.5 ^{주2)}	3.2
V	0 ^{주2)}	0
Co	1 - 140 ^{주3)}	0.9 ~ 128.8

주2) 한국기초과학지원연구원 분석결과, 국내제품 평균 (1998년)

주3) (주)아나팩스분석결과 평균, 국내제품 및 국외제품의 평균 (2001년)

주4) 한국기초과학지원연구원 분석결과, 국내제품 평균. 단, chromium oxide greens 및 chromium hydroxide green을 원료로 사용하지 않은 화장품만을 분석 (1998년)

표3 각종 중금속의 안전한 농도(RfD), 인체 1일 필요량 및 식품 1일 섭취량 중의 함량

중금속	식품 1일 섭취량 중의 함량(μg) ^{15, 주5)}	인체 1일 필요량 (μg)	안전한 농도 (RfD) ($\mu\text{g}/60\text{kg}\cdot\text{day}$) ^{주6)}
Pb	330	-	6000
As	100-300	-	18
Mn	3000-9000	-	8400
Ni	-	50-80 ¹⁶	1200
Cr	60	50-200 ¹⁷	1200
Cu	2000-5000	2000-3000 ¹⁵	300
V	107-125	-	24
Co	300-1770	-	

주5) 중금속에 오염된 식품이 아니라 인체에 무해함을 인정 받은 일반적인 식품의 1일 섭취량에서의 중금속의 허용치를 말함

주6) RfD : Reference dose, 매일 본량을 경구로 섭취하였을 때 위험을 나타내지 않는 최대농도