

화장품 중 포름알데히드 함유량 조사

정 보 경[†] · 박 원 희 · 김 동 규 · 최 은 정 · 김 연 천 · 황 인 숙 · 채 영 주

서울시보건환경연구원 화장품연구팀
(2011년 8월 29일 접수, 2011년 11월 15일 수정, 2011년 11월 22일 채택)

Monitoring of Formaldehyde in Cosmetic Products

Bo-Kyung Jung[†], Woon-Hee Park, Dong-Gyu Kim, Eun-Jung Choi, Yeon-Cheon Kim,
In-Sook Hwang, and Young-Zoo Chae

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment, Yongmeori 2 gil 18, Gwacheon-si,
Gyeonggi-do 427-070, Korea

(Received August 29, 2011; Revised November 15, 2011; Accepted November 22, 2011)

요약: 포름알데히드는 그 자체가 보존제로 또는 다른 보존제로부터 유리된 형태로 화장품에 일반적으로 존재한다. 포름알데히드는 낮은 농도로도 민감한 피부 반응을 일으킬 수 있으므로 화장품에서 그 사용을 규제하고 있다. 본 연구에서는 팩 및 마스크와 같은 화장품 114 품목을 시중에서 구입하여 포름알데히드의 함유량을 분석하였다. 검사 품목의 36%에서 0.3 ~ 9.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) 수준의 포름알데히드가 검출되었다. 포름알데히드 유리 보존제를 함유한다고 표시되어 있는 12개 제품의 포름알데히드 함유량을 조사하였다. Imidazolidinyl urea를 사용한 화장품 10품목과 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin (DMDM hyantoin)을 사용한 화장품 2품목에서 평균 1.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm)의 포름알데히드가 검출되었다. 식품의약품안전청 고시 최대 허용 포름알데히드 농도 0.2% (2,000 ppm)을 고려할 때, 이번 조사에서 분석한 화장품에서는 비교적 낮은 수준의 포름알데히드 함유량을 보였다.

Abstract: Formaldehyde is commonly present in cosmetic products as an ingredient intended to preserve cosmetic raw materials or as a liberated product from other formaldehyde-releasing preservatives. Since even low level of formaldehyde can elicit a dermatological reactions in sensitized individuals, there has been a tendency to restrict and regulate the use of formaldehyde in cosmetic products. In this study, we determined formaldehyde content in 114 commercial cosmetic products such as packs and masks. Formaldehyde was detected at the level ranging from 0.3 to 9.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) in 36% of the tested cosmetic products. We investigated formaldehyde content of twelve products specifying to contain formaldehyde-releasing preservatives on their labels. In eleven of ten imidazolidinyl urea-containing and two 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin (DMDM hyantoin)-containing products, average of 1.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) formaldehyde level was detected. The formaldehyde levels detected in our tested products are low when compared with the maximum authorised concentration 0.2% (2000 ppm) of formaldehyde in cosmetics according to the Korean Food and Drug Administration notice.

Keywords: formaldehyde, formaldehyde-releasing, cosmetic products, dermatological, preservatives

1. 서 론

포름알데히드($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)는 수소와 산소, 탄소로 이루어진 가장 간단한 알데히드 화합물로, 무색이며 특유의 자

극성 냄새를 갖고 있다[1,2]. 상온에서 포름알데히드는 기체이며 포름알데히드 수용액의 형태로 오래전부터 소독제나 생물표본 보존제로 널리 사용되어왔다[3,4]. 환경 중 포름알데히드는 주로 대기 중의 메탄 또는 탄화수소 가스에 햇빛과 산소가 작용하여 자연발생적으로 생성되지만 햇빛과 토양 및 수중 미생물에 의해 분해되기 때

[†] 주 저자 (e-mail: jj1011@seoul.go.kr)

문에 환경 중에 축적되지 않는다. 포름알데히드는 생물의 대사 과정 중에도 생성되나 이 또한 빠르게 분해되기 때문에 축적되지 않는다. 산업적으로 포름알데히드는 메탄올의 산화적 촉매 반응으로 합성하며 이때 촉매로는 금속 또는 금속 산화물이 이용된다. 이렇게 생산된 포름알데히드는 알데히드 작용기의 높은 반응성을 이용하여 산업적으로 중요한 수지(resin)나 플라스틱 등 좀 더 복잡한 화합물 제조에 이용되고 수용액 자체로도 살균제, 소독제 뿐만 아니라 생물보존제(biological preserving medium)로 사용되고 있다[7,8].

포름알데히드는 중요한 화학물질로 우리 주위에서 흔히 이용되고 있지만 인체에 유해물질로 확인되어서 근래에는 안전성 문제가 자주 이슈화 되고 있다. 2011년 6월 미국 National Toxicology Program은 포름알데히드를 인간 발암성 물질로(Known to be a human carcinogen) 분류하였다[6,13,14].

화장품에서는 유해한 세균의 증식을 막기 위한 보존제로 포름알데히드 자체보다는 포름알데히드 유리(formaldehyde-releasing) 보존제를 사용하고 있으며, 이러한 포름알데히드 유리 보존제는 시간에 따라 지속적으로 포름알데히드를 소량씩 방출시키는 기능을 가지고 있다. 포름알데히드 유리 보존제의 사용은 제품 내에 유리된 포름알데히드 양을 실제적으로 항상 낮게 유지시키고, 동시에 미생물이 성장하는 것을 충분히 억제시킨다.

화장품 중 포름알데히드는 배합금지 물질이지만 제조 공정 또는 유통중 생성되어 기술적으로 제거하기 불가능한 최대 허용 농도는 0.2 % (2,000 ppm) 이하로 고시되어 있으나 피부 노출시 낮은 농도에서도 알려지성 피부염을 유발할 수 있다는 보고가 있다[9,10,11]. 이에 화장품의 안전성 확보를 위한 품질관리의 필요성이 증대됨에 따라 유통 화장품 중 피부에 장시간(15 ~ 30 min) 접촉하여 사용하는 제품인 팩 및 마스크를 대상으로 피부 자극 물질인 포름알데히드 함유량을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

서울시내 대형마트, 시장 및 지하철 판매점에서 유통되는 화장품 중 팩 및 마스크 제품을 구입하였으며, 원산지별로 보면 국내 제품 105건(A사 외 30업체), 수입 제품 9건(일본 M사 외 3업체) 등 총 114건을 실험에 사용하였다.

Table 1. HPLC Conditions for the Analysis of Derivatized Formaldehyde (2,4-Dinitrophenyl hydrazone)

Model	Acquity UPLC [®] , Waters USA
Column	Capcell pak C ₁₈ , 4.6 mm × 250 mm, 5μm
Mobile phase	A : 0.1 mol/L HCL (40) B : 100 % Acetonitrile (60)
Detection	Photodiode Array Detector 355 nm
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	20 uL
Column temperature	30 °C
Sample temperature	20 °C

2.2. 시약 및 분석기기

액체크로마토그래피(HPLC)에 주입할 표준액과 검액 제조 시 유도체 반응을 위한 2,4-디니트로페닐하이드라진시액은 0.3 g의 2,4-디니트로페닐하이드라진(99 %, Sigma-Aldrich, USA)을 100 mL 아세토니트릴(HPLC grade, J. T. Baker, USA)에 용해하여 제조하였으며, 표준품 제조를 위해 GR (Guaranteed Regent)급 포름알데히드(Kanto, Japan)를 사용하였다. 기구 및 기기로는 분액여두진탕기(국제과학 34-SFS-10), 감압농축기(BuCHI Rotavapor R-114) 그리고 High performance liquid chromatography (HPLC) (Acquity UPLC[®], Waters USA)를 사용하였다.

2.3. 시험방법

식품의약품안전청고시 『화장품 중 유해물질 분석법 가이드라인』의 조건에서 응용하였다[12,15]. 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 5 mM 초산·초산나트륨완충액(pH 5.0) 20 mL를 넣어 1 h 진탕 추출한 다음, 이 액 1 mL를 정확하게 취하여 3차 증류수(18.2 MΩ·cm)을 넣어 200 mL로 하고, 이 액 100 mL를 정확하게 취하여 5 mM 초산·초산나트륨완충액(pH 5.0) 4 mL를 넣은 다음 균질하게 섞고 6 M 염산 또는 6 M 수산화나트륨 용액을 넣어 pH를 5.0으로 조정하였다. 이 액에 2,4-디니트로페닐하이드라진시액 6 mL를 넣고 40 °C에서 1 h 진탕한 다음, 디클로로메탄(99.5 %, Fisher, USA) 20 mL로 3회 추출한 후, 깔때기에 놓은 5 g의 무수황산나트륨(GR, Wako, Japan)층으로 여과하여 수분을 제거하였다. 이 여과액을 감압농축기를 이용하여 증발 건조한 다음 잔류

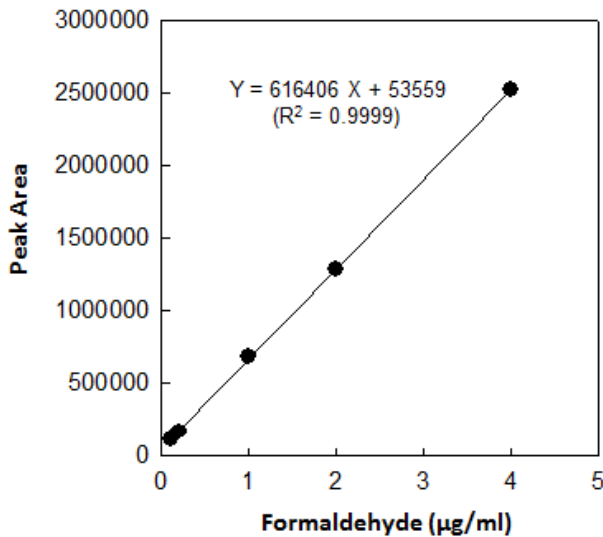


Figure 1. Standard calibration curve for formaldehyde. Formaldehyde standards were derivatized with 2,4-dinitrophenylhydrazine and then injected into HPLC. Peak area of the derivatized formaldehyde in the UV-detected HPLC chromatograms was calibrated with the standard formaldehyde concentration.

물에 아세토니트릴 5 mL를 넣어 용해한 후 검액으로 사용하였다. 따로 포름알데하이드 표준품을 물로 희석하여 0.1, 0.2, 1.0, 2.0, 4.0 µg/mL의 액을 만든 후, 각 액 100 mL씩을 정확하게 취하여 검액과 같은 방법으로 전처리하여 표준액을 제조하였다. 검액 및 표준액 각 20 µL를 HPLC에 주입하여 포름알데히드를 정량하였다.

2.4. HPLC 분석

HPLC 기기 분석조건은 Table 1과 같다. 이동상은 0.2 µm membrane으로 여과하여 탈기하였고, 표준액 및 검액은 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 재질의 0.2 µm syringe filter (Pall coporation, USA)로 여과한 후 HPLC에 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 포름알데히드 분석법

시중에 유통되는 화장품 중 팩과 마스크에서의 포름알데히드 분석은 포름 알데히드 EPA 8315A 법[16]과 식약청에서 고시한 HPLC/UV 분석법에 따라 수행하였다 [15]. 이 방법은 검출감도와 C₁₈ 역상 칼럼에서의 머무름을 증가시키기 위하여 먼저 포름알데히드를 2,4-디니트

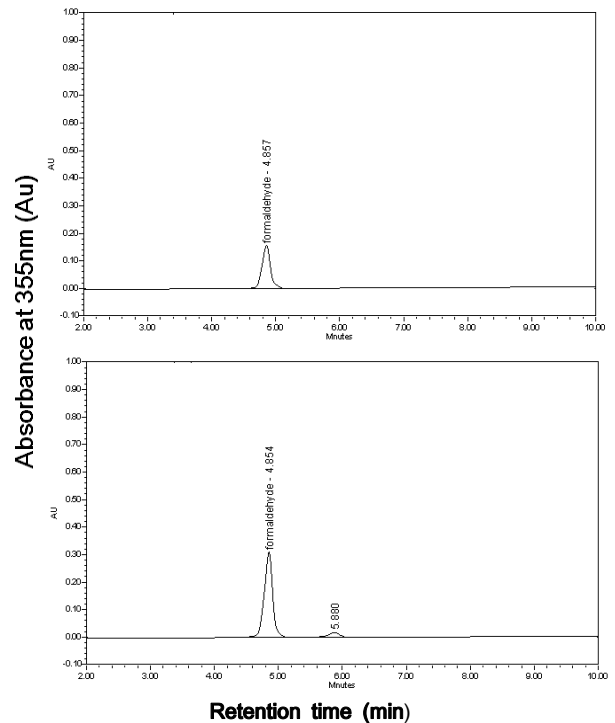


Figure 2. Typical chromatograms for the analysis of formaldehyde in the cosmetic products. 2.0 ppm of formaldehyde standard (A) or formaldehyde extract from a sample (B) was derivatized with 2,4-dinitrophenylhydrazine and then subjected to HPLC/UV analysis.

로페닐하이드라진과 반응시켜 유도체를 만든 다음, 이 유도체를 HPLC에 주입하여 분석한다. 포름알데히드 표준액을 유도체 반응 후 HPLC에 주입하여 얻은 피크 면적을 이용하여 검량선을 작성한 결과, 상관계수(R²)는 0.9999로서 우수한 직선성을 나타내었으며(Figure 1), 최소 검출량은 0.2 mg 수준이었다. 또한 Capcell pak C₁₈ (250 mm × 4.6 mm I.D. 5 µm) 칼럼을 사용하여 HPLC 법으로 분석한 포름알데하이드의 2,4-디니트로페닐하이드라진 유도체의 피크 유지 시간은 4.9 min으로 비교적 짧은 시간에 다른 불순물의 방해 없이 분석이 가능하였다(Figure 2). 0.1 ~ 10 µg/mL (ppm) 수준의 포름알데하이드 용액을 화장품에 첨가해서 수행한 회수율 시험에서는 97 % 이상의 높은 회수율을 얻었다.

3.2. 팩 및 마스크 중 포름알데히드 함유량

시중 유통 화장품 중 팩 및 마스크 114개 제품을 대상으로 포름알데히드 함유량을 분석한 결과 73개 제품에서는 포름알데히드가 검출되지 않았다(Table 2). 검출된

Table 2. Formaldehyde Content in the Cosmetic Products Sampled from the Market

Formaldehyde (ppm, $\mu\text{g}/\text{mL}$)	Number of samples	Total number of samples
n.d. ^{a)}	Masks	44
	Packs	29
< 2.5	Masks	24
	Packs	13
2.5 - 5.0	Masks	1
	Packs	1
5.0 - 7.5	Masks	1
	Packs	0
7.5 <	Masks	1
	Packs	0
Total number of Samples		114

^{a)}n.d. = not detectable

41개 제품의 포름알데히드 함유량은 0.3 ~ 9.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) 범위로서, 모두 최대 허용 농도인 0.2 % (2,000 ppm)를 넘지 않았다. 포름알데히드 자체를 화장품 원료로 사용하지 않더라도 제조과정에서 살균 보존제인 di-azolidinyl urea, imidazolidinyl urea, quaternium-15 (Q-15), DMDM hyantoin 등을 사용 할 경우 포름알데히드가 분해산물로 나올 수 있다는 연구보고[10,11]와 관련하여 상기 114개 검사 제품에 표시된 성분 기재사항을 조사해 보았다. 포름알데히드를 유리할 수 있는 보존제인 imidazolidinyl urea는 10개 제품에서, DMDM hyantoin은 2개 제품에서 화장품 원료로 사용하였다고 표시되어 있었다. 이들 12개 제품 중 11개 제품에서 포름알데히드가 검출되었으며 이들의 평균 검출량은 1.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm)이었다(Table 3). 본 시험에서 포름알데히드는 전제품에서 최대 허용 농도 이하로 검출되었으나, 포름알데히드의 인체유해성과 일부 살균 보존제 등에 의해 비의도적으로 검출 될 수 있는 점을 감안할 때 팩 및 마스크 외에 기초화장품, 목욕용품 및 아토피 관련 화장품 등 유리 포름알데히드에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 생각된다. 유럽 연합과 여러 국가에서는 화장품 제조 중 포름알데히드 사용에 관한 가이드라인을 정하여 규제를 하고 있다. 국내에서는 화장품 표시성분에 대한 규제가 강화되고 있지만 의약품등과 달리 그 사용

Table 3. Formaldehyde Content in the Cosmetic Products Labeled to Contain a Preservative Known to Release Formaldehyde

Specified preservative	Product type ^{a)}	Formaldehyde (ppm, $\mu\text{g}/\text{mL}$) ^{b)}		
		Range	Average	S.D.
Imidazoleidinyly Urea	Masks (n=7)	0.4 - 1.8	0.8	0.36
	Packs (n=3)	0.5 - 4.2	2.3	1.13
DMDM Hydantoin	Masks (n=2)	n.d - 9.7	3.4	
Total	n=12	n.d - 9.7	1.7	

^{a)}n = number of samples

^{b)}n.d. = not detectable; S.D. = standard deviation

량을 표시하는 규정이 없으므로 배합한도가 설정된 원료 [17]에 대한 분석법 개발은 지속되어야 한다.

4. 결 론

시중 유통 화장품 팩 및 마스크 114개 제품을 대상으로 자외선 검출기가 연결된 HPLC를 이용하여 포름알데히드의 함유량을 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 검체의 64 %에서 포름알데히드는 검출되지 않았으며 나머지에서는 0.3 ~ 9.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) 범위 수준의 함유량을 보였다.

2) 포름알데히드 유리(formaldehyde-releasing) 보존제를 사용하는 12개 화장품 시료 중 11개 시료에서 평균 1.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppm) 수준의 포름알데히드를 함유하고 있었다.

3) 소비자들이 안전한 화장품 제품을 선택할 수 있도록 포름알데히드 함유량에 대한 현황 파악을 목적으로 조사한 결과, 시험에 사용한 화장품은 사용가능한 최대 허용 농도 0.2 % (2000 ppm)보다 낮은 함유량을 보였다.

참 고 문 헌

1. Toxinfo. nifds. go. kr
2. W. Ronni, *et al.*, Contact dermatitis to cosmetics, *Clinics in Dermatology*, **19**, 502 (2001).
3. MS. Howard Epstein, Cosmetics preservation sense and nonsense, *Clinics in Dermatology*, **24**, 551 (2006).

4. R. Adams and H. Maibach, A five-year study of cosmetic reactions, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **13**, 1062 (1985).
5. J. Marks, D. Belsito, V. Deleo, *et al.*, North American Contact Dermatitis Group standard tray patch test results (1992 to 1994), *J. Am. Contact Dermatit.*, **6**, 160 (1995).
6. J. Marks, D. Belsito, and V. Deleo, *et al.*, North American Contact Dermatitis Group patch test results for the detection or delayed-type hypersensitivity to topical allergens, *Am. J. Contact Dermatit.*, **38**, 911 (1998).
7. S. Rastogi, M. Schouten, N. De Kruijf, and J. Weijland, Contents of methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, and benzylparaben in cosmetic products, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **32**, 28 (1995).
8. D. Perrnoud, A. Bircher, and T. Hunziker, *et al.*, Frequency of sensitization to 13 common preservatives in Switzerland Swiss Contact Dermatitis Research Group, *Contacts Dermatit.*, **30**, 276 (1994)
9. J. Barsch, T. Henseler, and W. Aberer, *et al.*, Reproducibility of patch tests: A multicenter study of synchronous leftversus right-sided patch tests by the German Contact Dermatitis Research Group, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **31**, 584 (1994).
10. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (2001).
11. M. Erin, Warshaw and J. Heather. Buchhol, *et al.*, Allergic patch test reactions associated with cosmetics: Retrospective analysis of cross-sectional data from the North American Contact Dermatitis Group, 2001 ~ 2004, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **23** (2009).
12. R. Thomas and V. Topiwala, Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid-phase microextraction-isotope dilution mass spectrometry method, *J. of Chromatography A.*, **1029**, 217 (2004).
13. National Toxicology Program (10 June 2011). "Report On Carcinogens - Twelfth Edition - 2011".
14. L. France, Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 88, *International Agency for Research on Cancer*, 39 (2006).
15. 식품의약품안전청고시 『화장품 중 유해물질 분석법 가이드라인』 (2010).
16. Method 8315A. Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC) Environmental Protection Agency. USA (1996).
17. 식품의약품안전청고시 제 2008-57호 『화장품 원료지정에 관한 규정』.