

국내 유통 자외선 차단 기능성화장품 중 살균보존제 및 자외선차단성분 사용실태조사

박정희[†] · 김종필 · 김진아 · 서계원 · 김은선 · 서정미

광주광역시 보건환경연구원
(2017년 11월 17일 접수, 2017년 12월 1일 수정, 2017년 12월 2일 채택)

Survey of Preservatives and UV Filter Ingredients of Distributed Sunblock Products in Korea

Jeong Hee Park[†], Jong Pil Kim, Jin A Kim, Kye Won Seo, Eun Sun Kim, and Jung Mi Seo

Health and Environment Research Institute of Gwangju City, 149 Hwajeong-ro, Seo-gu, Gwangju 61986, Korea
(Received November 17, 2017; Revised December 1, 2017; Accepted December 2, 2017)

요약: 본 연구에서는 국내 유통 중인 자외선 차단 기능성화장품 총 100건을 대상으로 살균보존제 16종과 자외선차단성분 18종의 사용실태를 조사하였다. 그 결과, 검출률이 가장 높은 살균보존제 성분 5가지는 페녹시에탄올(61건), 안식향산(19건), 메틸파라벤(11건), 벤질알콜(8건), 프로필파라벤(7건) 순이었으며, 자외선차단성분의 경우는 티타늄디옥사이드(81건), 에칠헥실메톡시신나메이트(69건), 징크옥사이드(48건), 에칠헥실살리실레이트(48건), 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진(44건) 순이었다. 검사한 100건의 화장품 모두 검출된 살균보존제와 자외선차단성분 함량이 식품의약품안전처에서 정한 사용限度 기준에 적합하였지만 일부 자외선 차단 화장품의 경우 포장·용기에 표시되어 있지 않은 살균보존제와 자외선차단성분이 검출되었다. 100건 중 31건의 화장품에서 표시되지 않은 살균보존제 성분(벤질 알콜 등 6종)이 검출되었고, 2건에서는 표시되지 않은 자외선차단성분(호모살리레이트 등 2종)이 검출되었다.

Abstract: This study was conducted to determine 16 preservatives and 18 UV filter ingredients levels in 100 sunblock products. The order of detection rates of preservatives was phenoxyethanol (n=61), benzoic acid (n=19), methyl paraben (n=11), benzyl alcohol (n=8), propyl paraben (n=7). Also the order of detection rates of UV filter ingredients was titanium dioxide (n=81), ethylhexyl methoxycinnamate (n=69), zinc oxide (n=48), ethylhexyl salicylate (n=48), bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyltriazine (n=44). The content of the detected preservatives and UV filter ingredients was within maximum allowed amount established by KFDA. In addition, preservatives and UV filter ingredients, which were not labeled in the products, were detected in 31 and 2 products respectively.

Keywords: cosmetic, preservatives, UV filter ingredients, sunblock products, HPLC

1. 서 론

소득수준 향상 및 경제활동 인구의 증가 등에 따라 아름다움에 대한 개인의 관심이 고조되면서 화장품 산업이 빠르게 발전해왔다. 2016년 한국보건산업진흥

원의 화장품산업 분석보고서에 따르면 2015년 국내 화장품 총생산 규모는 10조 7,329억 원에 달하며, 여성뿐만 아니라 남성, 청소년 등으로 사용이 확대되고, 소비 금액이 증가됨에 따라 시장 규모도 성장하고 있는 추세라고 발표했다. 또한 소비자의 다양한 니즈와 피부과학의 발달로 수많은 기능성화장품이 개발되고 판매되어 왔으며, 국내 화장품시장에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 기능성화장품 중에서도 가장 많이 개발

[†] 주 저자 (e-mail: pjh0714@korea.kr)
call: 062)613-7505

되고 판매되어 온 것은 자외선 차단 제품이라고 할 수 있다[1]. 여러 가지 화학물질을 함유하고 있는 화장품은 사람들이 매일 수차례 사용하며, 평생을 사용하는 제품이기 때문에 안전성에 대한 확보는 매우 중요한 부분이다. 따라서 소비자의 알권리를 충족시키고, 안전성 확보를 위해 화장품법 제10조 화장품의 기재사항에서는 해당 화장품 제조에 사용된 모든 성분을 기재·표시해야 한다고 규정하고 있으며, 식품의약품안전처에서는 살균보존제 60항목, 자외선차단제 30항목, 기타 성분 69항목에 대해 사용한도 기준을 설정하여 관리하고 있다.

본 연구에서는 국내 유통 중인 자외선 차단 기능성 화장품 100건을 대상으로 안전관리 기준 준수 및 제품 표시의 적정성 여부를 조사하기 위해 사용한도가 지정되어 있는 살균보존제 및 자외선차단성분 함량 검사를 실시하였고, 이를 통해 유통 자외선 차단 화장품의 관리 감독 및 소비자의 제품선택을 위한 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 기기 및 시약

2016년 12월부터 2017년 2월까지 시중에 유통 중인 서로 다른 종류의 자외선 차단 기능성화장품 100건을 대상으로 살균보존제 16종 및 자외선차단성분 18종에 대한 사용한도 적합여부 및 제품 표시 적정성 여부를 조사하였다.

본 연구에서는 보존제 표준품으로써 이미다졸리디닐우레아, 벤질알콜, 페녹시에탄올, 소르빈산, 안식향산, 메칠파라벤, 클로페네신, 디히드로초산, 에칠파라벤, 이소프로필파라벤, 프로필파라벤, 메칠이소치아졸리논은 Sigma (USA)제품을, 살리실산, 부틸파라벤은 USP (USA)제품을, 메칠클로로이소치아졸리논(Dr. Ehrenstorfer, USA), 이소부틸파라벤(LGC, USA)을 사용하였으며, 자외선차단성분 표준품으로써 벤조페논-3, 부틸메톡시디벤조일메탄, 에칠헥실메톡시신나메이트, 호모살레이트, 옥토크릴렌, 페닐벤즈이미다졸설포닉애씨드, 메칠렌비스-벤조트리아졸일테트라메틸부틸페놀, 테레프탈릴리덴디카프세폴닉애씨드, 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진은 Sigma (USA)제품을, 에칠헥실디메칠파바, 이소아밀 p-메톡시신나메이트,

4-메칠벤질리덴캠퍼, 에칠헥실트리아존, 디에칠헥실부타미도트리아존, 드로메트리졸트리실록산, 티타늄디옥사이드, 징크옥사이드는 USP (USA)제품을, 에칠헥실살리실레이트(Dr. Ehrenstorfer, USA)를 사용하였다. 추출, 분해 및 분석을 위해 증류수는 18.2 MΩ·cm 수준의 정제수를 사용하였으며, 시약은 methanol, acetonitrile, dimethylformamide는 Merck (Germany)제품을, nitric acid, sulfuric acid, phosphoric acid는 JUNSEI (Japan)제품을, tetrahydrofuran (Sigma, USA), hydrofluoric acid (J.T.Baker, USA)를 사용하였다. 장비는 초음파 진탕기(US/8510E-DTH, Branson, USA), 원심분리기(US/ALLEGRA X-15R, Beckman coulter, USA), Microwave (ETHOS Touch control, Milestone, Italy)를 사용하였으며, 최종적으로 0.45 μm 실린지 필터 (Millipore, Ireland)를 사용하여 여과한 뒤 검액으로 사용하였다. 살균보존제 16종 및 유기 자외선차단성분 16종의 함량분석은 식품의약품안전평가원의 화장품 시험법에 준하여 HPLC-DAD (Agilent 1260 series, Agilent Technologies, USA)로 분석하였으며, 기기분석조건은 Table 1과 같다. 무기 자외선차단성분 2종은 플라즈마 기체로 아르곤(99.99 v/v% 이상)을 사용한 유도결합플라즈마분광기(ICP-OES 5100, Agilent Technologies, USA)를 이용해 티타늄은 325.291 nm, 아연은 202.548 nm 파장에서 분석하였다. 표시성분과 일치하지 않은 자외선차단성분 2종의 최종확인용 LC-MS/MS (ACQUITY UPLC I-Class, Waters, USA)를 이용해 분석하였으며, 조건은 Table 2와 같다.

2.2. 실험방법

살균보존제 및 자외선차단성분은 분석 조건에 따라 9개 그룹으로 나누어 전처리 후, HPLC (Group 1-8) 및 ICP-OES (Group 9) 분석을 행하였다. 각 그룹의 실험방법은 아래와 같다.

Group 1. 이미다졸리디닐우레아 표준품 약 250 mg을 정밀하게 달아 50% 메탄올을 넣어 녹여 100 mL로 한 액을 표준원액으로 하고, 50% 메탄올을 이용하여 단계적으로 희석한 액을 표준용액으로 하였다. 시료 약 2 g을 정밀하게 달아 50% 메탄올을 넣어 10 mL로 한 다음 초음파 진탕으로 충분히 분산시켜 추출하고, 원심분리(3,500 rpm, 30 min) 한 후 상등액을 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Table 1. Analytical Condition for Preservatives and UV Filter Ingredients by HPLC-DAD

Group No.	Detector	Column	Mobile phase	Flow rate (mL/min)	Injection volume																					
Group 1	Diode array detector (228 nm)	Shiseido, CAPCELL PAK CN (5 μm, 4.6 × 250 mm)	50% MeOH with 0.5 mM hexane sulfonic acid	1.3	20 μL																					
Group 2	Diode array detector (220 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	A : 20% ACN with 1% phosphoric acid B : 70% ACN with 1% phosphoric acid <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>8</td><td>75</td><td>25</td></tr> <tr><td>15</td><td>60</td><td>40</td></tr> <tr><td>25</td><td>40</td><td>60</td></tr> <tr><td>30</td><td>0</td><td>100</td></tr> <tr><td>37</td><td>100</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	100	0	8	75	25	15	60	40	25	40	60	30	0	100	37	100	0	1.0	20 μL
Time (min)	A (%)	B (%)																								
0	100	0																								
8	75	25																								
15	60	40																								
25	40	60																								
30	0	100																								
37	100	0																								
Group 3	Diode array detector (275 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	A : 0.1% phosphoric acid : ACN (95 : 5) B : 0.1% phosphoric acid : ACN (5 : 95) <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>8</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>15</td><td>20</td><td>80</td></tr> <tr><td>20</td><td>20</td><td>80</td></tr> <tr><td>25</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>30</td><td>100</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	100	0	8	100	0	15	20	80	20	20	80	25	100	0	30	100	0	0.8	20 μL
Time (min)	A (%)	B (%)																								
0	100	0																								
8	100	0																								
15	20	80																								
20	20	80																								
25	100	0																								
30	100	0																								
Group 4	Diode array detector (313 nm)	Agilent, Eclipse Plus C18 (3.5 μm, 4.6 × 100 mm)	THF : MeOH : Water (7 : 5 : 8)	1.0	20 μL																					
Group 5	Diode array detector (300, 360 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	MeOH : 0.01 sodium dihydrogen phosphate (90 : 10)	1.0	20 μL																					
Group 6	Diode array detector (300, 320, 360 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	A : MeOH B : 0.01 M sodium dihydrogen phosphate <table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>30</td><td>70</td></tr> <tr><td>40</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.1</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>70</td><td>100</td><td>0</td></tr> <tr><td>70.1</td><td>30</td><td>70</td></tr> <tr><td>77</td><td>30</td><td>70</td></tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	30	70	40	100	0	40.1	100	0	70	100	0	70.1	30	70	77	30	70	1.0-1.2	20 μL
Time (min)	A (%)	B (%)																								
0	30	70																								
40	100	0																								
40.1	100	0																								
70	100	0																								
70.1	30	70																								
77	30	70																								
Group 7	Diode array detector (342 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	ACN : MeOH (55 : 45)	1.0	20 μL																					
Group 8	Diode array detector (305 nm)	Shiseido, UG 120 (5 μm, 4.6 × 250 mm)	MeOH	1.0	20 μL																					

Table 2. LC-MS/MS Analytical Condition for Detected UV Filter Ingredients in Products Not Matching Display

Ingredients	Column	Mobile phase	Flow rate (mL/min)	MS/MS system	Polarity	MRM	Cone (V)	Collision energy
Homosalate	ACQUITY UPLC BEH C18 Column	0.1% Formic acid in water :	0.4	XEVO TQ-S micro	ESI Positive mode	261.3 > 38.8	20	15
	(1.7 μ m, 2.1 \times 50 mm)	0.1% Formic acid in ACN (90 : 10)						
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	ACQUITY UPLC BEH C18 Column	0.1% Formic acid in water :	0.3	XEVO TQD	ESI Positive mode	275.02 > 166.5	58	50
	(1.7 μ m, 2.1 \times 100 mm)	0.1% Formic acid in ACN (90 : 10)				275.02 > 194.26		

Group 2. 벤질알콜, 페녹시에탄올, 메칠파라벤, 에칠파라벤, 이소프로필파라벤, 프로필파라벤, 이소부틸파라벤, 부틸파라벤 표준품 약 100 mg, 소르빈산, 안식향산, 클로페네신, 디히드로초산, 살리실산 표준품 약 50 mg을 각각 정밀하게 달아 1% 인산함유 50% 아세트니트릴을 넣어 녹여 25 mL로 한 액을 표준원액으로 하고, 내부표준액 1 mL 및 1% 인산함유 50% 아세트니트릴을 이용해 단계적으로 희석한 액을 표준용액으로 하였다. 시료 약 2 g을 정밀하게 달아 1% 인산함유 50% 아세트니트릴을 넣어 초음파 진탕하여 검체를 충분히 분산시킨 다음 내부표준액 1 mL 및 1% 인산함유 50% 아세트니트릴을 넣어 40 mL로 한 액을 0.45 μ m 필터로 여과하여 검액으로 하였다. 내부표준액은 아세트아미노펜 약 100 mg을 정밀하게 달아 1% 인산 함유 50% 아세트니트릴을 넣어 녹여 50 mL로 하였다.

Group 3. 메칠클로로이소치아졸리논 및 메칠이소치아졸리논 표준품 약 10 mg을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 정확하게 100 mL로 하여 표준원액으로 하고, 메탄올을 이용해 단계적으로 희석하여 표준용액으로 하였다. 시료 약 1.0 g을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 60 min간 초음파 진탕해 추출하고 상온에서 식힌 다음 메탄올을 넣어 정확하게 10 mL로 한 액을 0.45 μ m 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 4. 벤조페논-3, 에칠헥실디메칠파바, 에칠헥실메톡시신나메이트 표준품을 약 25 mg씩, 부틸메톡시디벤조일메탄, 에칠헥실살리실레이트 표준품을 약 60 mg씩 정밀하게 달아 THF를 넣어 녹여 50 mL로 하여 각각의 표준원액으로 하였다. 따로 벤조페논-3 표준원액 3 mL, 에칠헥실디메칠파바 표준원액 5 mL, 부틸메톡시디벤조일메탄 표준원액 1 mL, 에칠헥실메톡시신나메이트 표준원액 6 mL 및 에칠헥실살리실레이트 표준원액 2 mL를 정확하게 취하고 여기에 메탄올을 넣

어 정확하게 50 mL로 한 액을 표준용액으로 하였다. 시료 0.5 g을 정밀하게 달아 메탄올을 이용하여 50 mL에 맞춘 후 초음파 진탕하여 추출하고 상온에서 식힌 다음 0.45 μ m 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 5. 이소아밀-p-메톡시신나메이트, 호모살레이트 표준품을 각각 0.1 g씩 정확하게 취해 메탄올에 녹여 100 mL로 한 액을 표준원액으로 하고 이 액을 각각 2, 5 mL를 정확하게 취하여 100 mL 용량플라스크에 넣고 메탄올을 넣은 액을 표준용액으로 하였다. 시료 약 1 g을 정밀하게 달아 50 mL 용량플라스크에 넣고 메탄올 30 mL를 넣어 초음파 추출한 후 메탄올을 넣어 정확하게 50 mL로 한 액을 5 mL 취한 뒤, 메탄올을 이용하여 50 mL로 맞추고 0.45 μ m 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 6. 4-메칠벤질리덴캄페, 옥토크릴렌, 디에칠헥실부타미도트리아존, 테레프탈릴리덴디캄페설포닉에씨드 표준품 각 100 mg을 정밀하게 달아 메탄올에 녹여 10,000 μ g/mL로 만들고, 에칠헥실트리아존 표준품 약 100 mg을 정밀하게 달아 THF에 녹여 10,000 μ g/mL로 만든 후 각각 1 mL를 취하고 메탄올을 넣어 20 mL가 되게 하여 500 μ g/mL 표준액으로 만들었다. 페닐벤즈이미다졸설포닉에씨드 표준품 약 10 mg을 정밀히 달아 메탄올·물·초산 혼합액(50 : 44 : 6)에, 메칠렌비스-벤조트리아졸릴테트라메칠부틸페놀 표준품 약 10 mg을 정밀하게 달아 테트라하이드로퓨란에 녹여 각 1,000 μ g/mL로 만들었다. 각 표준액 일정량을 취해 메탄올로 희석하여 20, 50 μ g/mL 농도로 만들어 표준용액으로 하였다. 시료 약 0.5 g을 정밀하게 달아 메탄올을 이용하여 50 mL에 맞춘 후 60 min간 초음파 진탕하여 추출하고 상온에서 식힌 다음 0.45 μ m 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 7. 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아

진 표준품 약 100 mg을 정밀하게 달아 디메틸포름아미드를 넣어 녹여 100 mL로 한다. 이 액 10 mL를 정확하게 취하여 디메틸포름아미드를 넣어 100 mL로 한 액을 표준용액으로 하였다. 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 디메틸포름아미드를 넣어 녹여 50 mL로 한 액을 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 8. 드로메트리졸트리실룩산 약 100 mg을 정밀하게 달아 메탄올을 넣어 정확하게 100 mL로 한다. 이 액 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL를 정확하게 취하여 메탄올로 정확하게 100 mL로 한 액을 검량선용 표준액으로 하였다. 시료 약 0.1 g을 정밀하게 달아 메탄올을 적당량 넣어 60 min간 초음파 진탕하여 추출하고 상온에서 식힌 다음 메탄올을 넣어 정확하게 50 mL로 한 액을 0.45 μm 필터로 여과하여 검액으로 하였다.

Group 9. 시료 0.1 g을 테플론 재질의 극초단파분해용 용기에 취한 후 질산 7 mL와 황산 2 mL 및 불화수소산 1 mL를 가한 후 Microwave 분해하여 상온에서 1 h 동안 방치한 후 마개를 열고 극초단파분해용 용기를 가열판에서 가열하여 불화수소산을 제거하였다. 상온으로 식힌 다음 증류수를 가해 전량이 40 mL로 맞춘 후 12배 희석하여 검액으로 하였다. 따로 질산 7 mL, 황산 2 mL 및 불화수소산 1 mL를 가지고 시험용액과 동일하게 조작하여 공시험액으로 하였다. 표준용액은 티타늄 및 아연 표준원액 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 을 0.5N 질산 용액으로 희석하여 1 mL 당 5-100 μg 농도범위에 포함되게 사용하였다. 표준액과 검액을 유도결합플라즈마분광기를 사용하여 분석하였고, 각각 티타늄디옥사이드와 징크옥사이드로 환산하여 함량계산을 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 성분별 제품표시사항 실태

수거된 검체 100건의 화장품 포장·용기 등에 표시된 사항을 조사하였다. 결과는 Figure 1과 같으며, 제품에 표시 기재된 내용에 의하면 유통되는 자외선차단 기능성화장품에 가장 많이 사용되고 있는 살균보존제는 페녹시에탄올(54건)이었으며, 그 다음으로 안식향산(11건), 소르빈산(11건) 순이었다. 그 외 파라벤류 중에서는 메칠파라벤(10건), 프로필파라벤(7건), 에칠파라벤(5건), 부틸파라벤(2건) 순이었으며, 기타 클로페

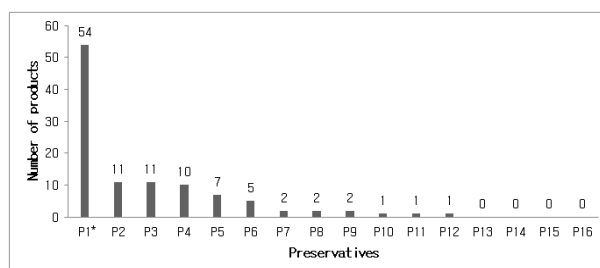


Figure 1. The number of labeled preservatives in sunblock products.

*P1: phenoxyethanol, P2: benzoic acid, P3: sorbic acid, P4: methyl paraben, P5: propyl paraben, P6: ethyl paraben, P7: chlorphenesin, P8: butyl paraben, P9: methylisothiazolinone, P10: imidazolidinyl urea, P11: benzyl alcohol, P12: dehydroacetic acid, P13: isopropyl paraben, P14: isobutyl paraben, P15: salicylic acid, P16: methylchlorisothiazolinone

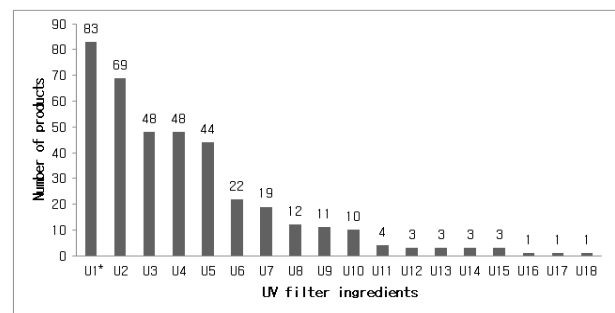
네신(2건), 메칠이소치아졸리논(2건), 이미다졸리디닐우레아(1건), 벤질알콜(1건), 디히드로초산(1건)이 표시되어 있었다. 2002년 경인지방식품의약품안전청에서 실시한 유통 크림류 화장품 중의 살균보존제 함량 모니터링에 따르면 2002년 유통 크림류 화장품에 가장 많이 사용되고 있는 살균보존제는 파라벤류였으나, 현재는 파라벤류의 사용빈도가 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 비휘발성 물질인 파라벤류는 향균성이 좋아 화장품, 식품, 의약품, 음료수 및 생활용품 등의 미생물 방지 보존제로 광범위하게 사용되어 왔지만[2] 내분비계에 영향을 줄 수 있고, 세포독성 등의 부작용 등[3]이 알려지면서, 소비자들의 거부감으로 인해 제품 제조 시 파라벤류의 사용빈도가 줄어든 것으로 판단된다. 최근 이러한 추세를 반영하듯 파라벤 무(無)첨가를 강조한 제품들이 출시되었는데, 이는 품질·효능 등에 관하여 객관적으로 확인될 수 없거나 확인되지 않았는데도 불구하고 이를 광고하거나, 화장품의 범위를 벗어나는 내용으로 화장품 과대광고 행정처분 사례의 대상이 되기도 하였다. 식품의약품안전평가원 화장품위해평가 보고서에서는 살균보존제 사용에 대한 불안감 해소를 위해 화장품 제조에서 살균보존 목적으로 사용하는 파라벤과 CMIT/MIT 등 11종 성분의 위해평가 결과, 사용한도를 지킨 제품들은 매일 발라도 문제가 없는 안전한 수준이라고 보고한 바 있다. 한편 본 조사에서 가장 높은 사용빈도를 보인 페녹시에탄올은 파라벤류 보존제보다 세포독성이 낮은 보존제로 알려져 있고[4], 방부효과가 좋아 화장품에서 파라벤류를 대체할

Table 3. The Mixed Use of UV Filter Ingredients in Sunblock Products

Used number of UV filter ingredients in sunblock products	Number of products
1	3
2	22
3	17
4	17
5	28
6	10
7	2
8	1

보존제로 잘 알려져 있다.

한편, 자외선차단성분의 제품 표시사항 조사결과는 Figure 2에 나타내었다. 자외선차단 기능성화장품 100건 중 가장 많이 사용되고 있는 자외선차단성분은 티타늄디옥사이드(83건)이었으며, 그 뒤로 에칠헥실메톡시신나메이트(69건), 에칠헥실살리실레이트(48건), 징크옥사이드(48건), 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진(44건) 순이었다. 자외선차단성분은 자외선 흡수제와 자외선 산란제로 구분할 수 있다. 자외선 흡수제는 피부 표면에 도포되었을 때 자외선을 흡수하여 열에너지로 전환해 피부 내 침투를 저지하도록 자외선을 흡수하는 물질이며, 자외선 산란제는 피부표면에서 자외선을 산란, 반사시켜 자외선을 물리적으로 저지하는 물질이다[5]. 본 연구에서 조사 대상이 된 자외선차단성분 18종 중 자외선 산란제는 티타늄디옥사이드, 징크옥사이드 2종이며, 나머지 16종은 모두 자외선 흡수제에 해당된다. 자외선 차단 화장품은 인체에 대한 안전성 측면을 고려하여 각 나라별로 자외선차단성분 및 최대 사용할 수 있는 배합한도가 지정되어 있으며, 우리나라 역시 식품의약품안전처에서 자외선차단성분 30항목에 대해 사용한도 기준을 설정하여 관리하고 있다. 그리고 식품의약품안전처의 기능성화장품 고시 원료 함량기준에 따르면 0.5% 이하 사용 시에는 자외선 차단 목적이 아닌 변색방지 등 다른 목적으로 배합한 경우라고 할 수 있다[1]. 시판되는 자외선차단제 중 높은 자외선차단지수를 갖는 제품들이 적지 않은데, 이러한 높은 자외선차단지수를 갖기 위해서는 단일 자외선차단성분을 사용하여 효과를 나타내기 어렵기 때문에 일반적으로 2-3가지 이상의 유기차단제와 무기차단제 성분을 혼용하고 있다[6]. 실제로 검체 100

**Figure 2.** The number of labelled UV filter ingredients in sunblock products.

*U1: titanium dioxide, U2: ethylhexyl methoxycinnamate, U3: ethylhexyl salicylate, U4: zinc oxide, U5: bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine, U6: octocrylene, U7: butyl methoxydibenzoylmethane, U8: phenylbenzimidazole sulfonic acid, U9: homosalate, U10: isoamyl p-methoxycinnamate, U11: ethylhexyltriazone, U12: 4-methylbenzylidene camphor, U13: Diethylhexyl butamidotriazone, U14: terephthalylidene dicamphor sulfonic acid, U15: drometizole trisiloxane, U16: benzophenone-3, U17: ethylhexyl dimethyl PABA, U18: methylene bis-benzotriazolyltetramethylbutyl phenol

건의 표시사항에 따르면 최소 2가지, 최대 8가지의 자외선차단성분을 혼합하여 사용하고 있는 것으로 나타났다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

3.2. 성분별 검출 실태

식품의약품안전처가 제시한 「화장품 중 배합한도성분 분석법 가이드라인」에 준하여, 제품에 표시된 살균보존제 16종과 자외선차단성분 18종의 분석조건을 확립하였다. 16종 살균보존제에 대한 실험결과는 Table 4에 나타내었다. 살균보존제 사용한도 기준을 넘은 경우는 없었지만, 제품표시사항과 일치하지 않은 화장품이 100건 중 31건 있었다. 즉, 31개 제품 포장·용기에

Table 4. Analytic Results of 16 Preservatives in Sunblock Products

Preservatives (maximum allowed amounts)	Detection sample numbers	Detection range (%)
Imidazolidinyl urea (0.6%)	0	-
Benzyl alcohol (1%)	8	0.004-0.9
Phenoxyethanol (1%)	61	0.004-0.6
Sorbic acid (0.6%)	4	0.02-0.05
Benzoic acid (0.5%)	19	0.002-0.02
Methyl paraben (0.4%)	11	0.005-0.3
Chlorphenesin (0.3%)	3	0.002-0.2
Dehydroacetic acid (0.6%)	1	0.03
Salicylic acid (0.5%)	3	0.002-0.006
Ethyl paraben (0.4%)	5	0.09-0.2
Isopropyl paraben (0.4%)	0	-
Propyl paraben (0.4%)	7	0.08-0.1
Isobutyl paraben (0.4%)	0	-
Butyl paraben (0.4%)	2	0.07-0.09
Methylisothiazolinone (0.01%)	1	0.007
Methylchloroisothiazolinone (0.0015%)	0	-

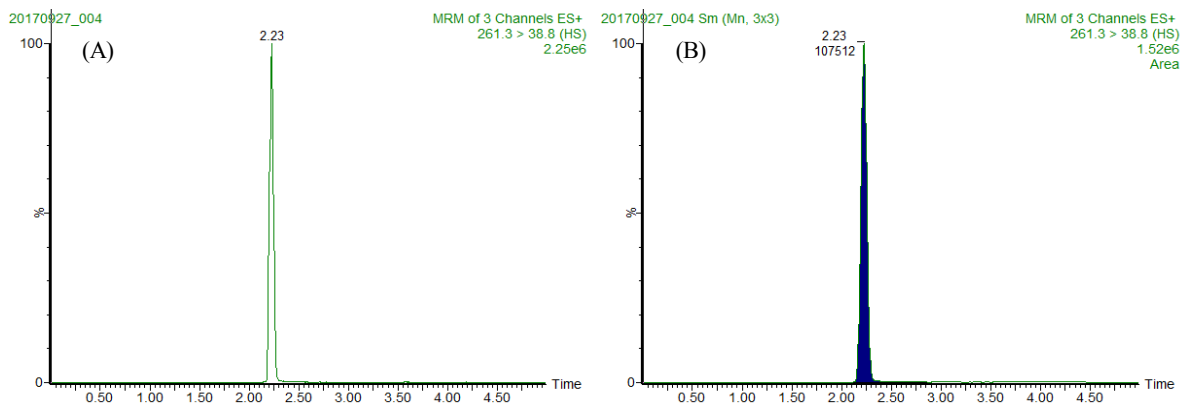
는 표시되어 있지 않은 6종의 살균보존제가 미량이지만 검출되었으며, 성분별로 벤질알콜 7건, 페녹시에탄올 10건, 안식향산 15건, 메틸파라벤 1건, 클로페네신 1건, 살리실산 3건이 검출되었다. 제품표시사항에는 기재되어 있지 않았지만 검출된 경우, 함께 혼합된 원료들의 분해 산물로써 검출되었을 가능성이 있다. 예를 들어 에스테르 결합은 산 촉매에 의해 가수분해되어 카르복시산과 알코올을 생성한다[7]. 이와 같은 원리로 C12-15 알킬벤조에이트의 에스테르 결합이 전처리에 사용된 산에 의해 가수분해가 촉매되어 안식향산과 C12-15 알코올로 분해되어 표시되지 않은 안식향산이 검출될 수 있다. 실제로 안식향산이 표시되어 있지 않았음에도 불구하고 검출된 15개 중 14개 제품에서 C12-15 알킬벤조에이트가 함유되어 있었다. 또한 표시사항과 다르게 검출된 보존제의 경우, 제품 제조에 사용된 원료에서의 유래여부도 고려해야 할 것으로 사료된다. 실제 제품 표시사항을 살펴보면 병풀추출물, 라벤더추출물, 박하잎추출물, 인삼추출물, 티트리잎추출물, 감초추출물, 블랙베리추출물, 마치현추출물, 겨우살이잎추출물, 사과추출물, 선인장추출물, 녹두추출물, 녹차추출물, 오레가노잎추출물, 편백나무잎추출물, 포도씨추출물, 영하구기자추출물, 양파추출물, 오미자추

출물, 황금추출물 등의 식물 추출물을 함유하고 있었다. 이러한 식물 추출물이 항균, 방부성을 가지고 있다는 것은 오래전부터 알려져 왔으며[8], 식물 추출물을 이용한 화장품 방부제 개발에 관한 연구도 행해져 왔다[9-13]. 따라서 본 연구 조사대상이 된 살균보존제 성분이 위와 같은 식물 추출물의 유효 성분이거나, 추출물 제조 시 첨가된 살균보존제일 경우도 배제할 수 없다.

한편 자외선차단성분의 실험 결과는 Table 5에 나타내었다. 검출된 자외선차단성분의 경우도 모두 사용한다 기준에 적합하였다. 하지만 2건의 검체에서 제품 표시사항에는 기재되어 있지 않은 호모살레이트, 페닐벤즈이미다졸설포닉에씨드스가 각각 1건씩 검출되었다. 검출된 2종의 화합물은 LC-MS/MS를 이용해 추가 분석하여 최종 확인하였으며, 이는 Figure 3, 4에 나타내었다. 화장품법 제10조 제1항 제3호에 따르면 해당 화장품 제조에 사용된 모든 성분은 제품에 기재해야 할 의무가 있다. 하지만 안정화제, 보존제 등 원료 자체에 들어 있는 부수 성분으로서 그 효과가 나타나게 하는 양보다 적은 양이 들어 있는 성분의 경우에는 기재·표시를 생략할 수 있다. 또한 화장품법 시행규칙 제19조 제5항에 따르면 해당 화장품의

Table 5. Analytic Results of 18 UV Filter Ingredients in Sunblock Products

UV filter ingredients (maximum allowed amounts)	Detection sample numbers	Detection range (%)
Benzophenone-3 (5%)	1	2.6
Ethylhexyl dimethyl PABA (8%)	1	4.2
Butyl methoxydibenzoylmethane (5%)	19	0.7-5
Ethylhexyl methoxycinnamate (7.5%)	69	3-7.4
Ethylhexyl salicylate (5%)	48	2.2-5
Isoamyl p-methoxycinnamate (10%)	10	0.4-4.4
Homosalate (10%)	12	2.6-5.6
4-methylbenzylidene camphor (4%)	3	2.7-3.1
Ethylhexyltriazone (5%)	4	0.3-2.1
Octocrylene (10%)	22	1.0-6.4
Phenylbenzimidazole sulfonic acid (4%)	13	0.01-3.1
Diethylhexyl butamidotriazone (10%)	3	0.3-1.4
Methylene bis-benzotriazolyltetramethylbutyl phenol (10%)	1	0.2
Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (10%)	3	0.02-3.2
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (10%)	44	0.5-6.0
Drometrizole trisiloxane (15%)	3	1.3-3.4
Titanium dioxide (25%)	81	1.6-6.3
Zinc oxide (25%)	48	1.8-25

**Figure 3.** LC-MS/MS chromatogram (A) chromatogram of homosalate, (B) chromatogram of detected sample.

제조에 사용된 성분의 기재·표시를 생략하려는 경우에는 소비자가 모든 성분을 즉시 확인할 수 있도록 포장에 전화번호나 홈페이지 주소를 적거나, 모든 성분이 적힌 책자 등의 인쇄물을 판매업소에 늘 갖추고 있어야 한다고 규정하고 있다. 위의 경우가 아닌 의도적으로 혼합 하였음에도 불구하고 제품에 표시·기재하지 않았다면 이는 화장품법 제10조 제1항을 위반한 것이며, 이 경우 화장품법 제38조에 따라 200만원

이하의 벌금에 처하게 된다.

4. 결 론

본 연구는 일상생활에서 흔히 사용하고 있는 자외선 차단 기능성화장품에 함유된 살균보존제 및 자외선차단성분 함량을 확인하기 위하여 수행되었다. 실험방법

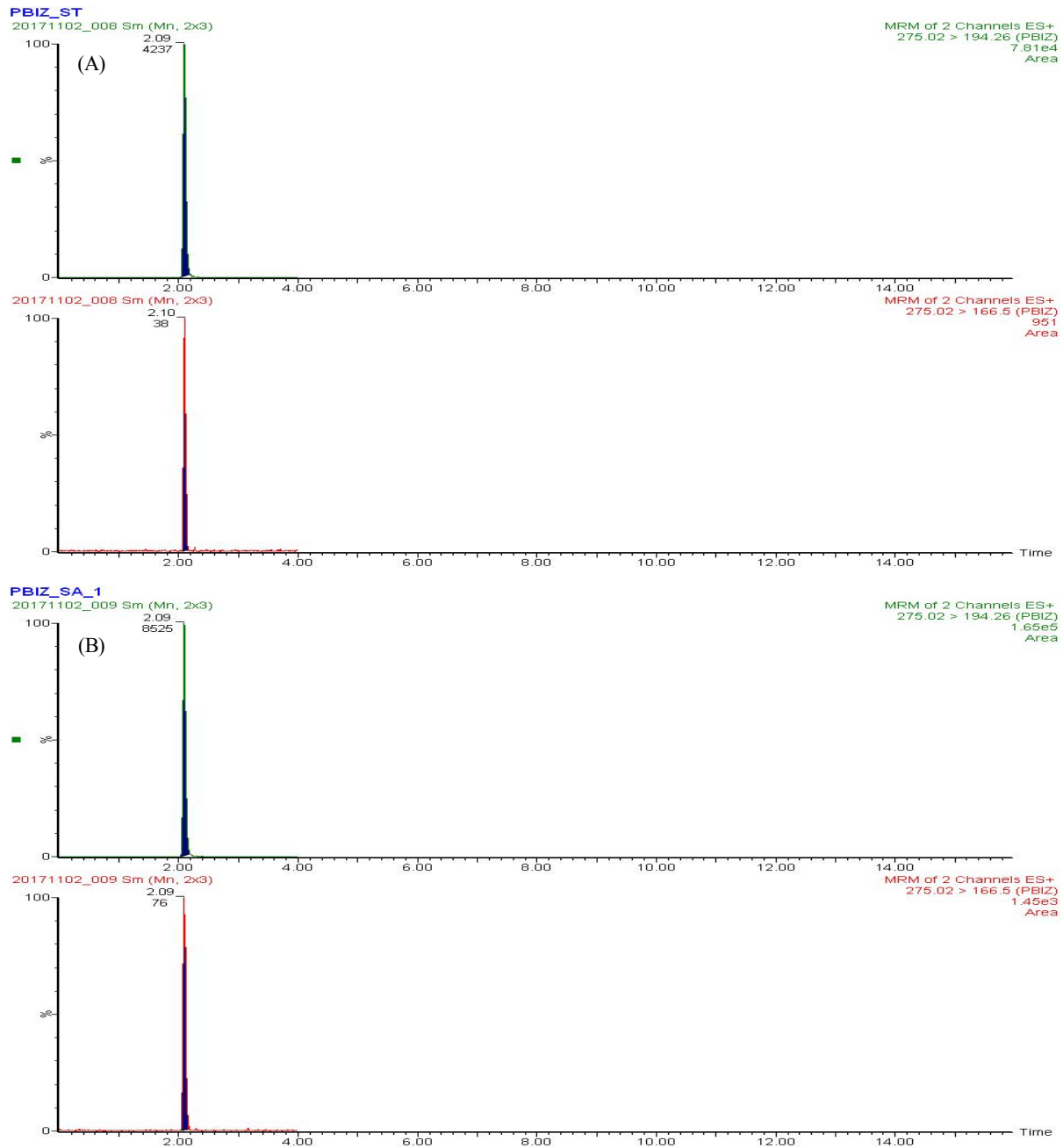


Figure 4. LC-MS/MS chromatogram (A) chromatogram of phenylbenzimidazole sulfonic acid, (B) chromatogram of detected sample.

은 식품의약품안전평가원의 화장품 시험법에 준하여 실험하였다. 유통 중인 서로 다른 종류의 자외선차단 기능성화장품 100건의 시료를 대상으로 살균보존제 16종, 자외선차단성분 18종을 분석한 결과, 검출률이 가장 높은 보존제 성분은 페녹시에탄올(61건), 안식향산(19건), 메틸파라벤(11건), 벤질알콜(8건), 프로필파

라벤(7건) 순이었으며, 자외선차단성분의 경우는 티타늄디옥사이드(81건), 에칠헥실메톡시신나메이트(69건), 징크옥사이드(48건), 에칠헥실살리실레이트(48건), 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진(44건) 순이었다. 검출된 살균보존제와 자외선차단성분 모두 식품의약품안전처에서 정한 사용한도 기준을 준수하는 것

으로 나타났다. 하지만 100건 중 31건의 제품에서 살균보존제 6종이, 2건의 제품에서는 자외선차단성분 2종이 제품 성분표시가 되어 있지 않았음에도 불구하고 검출되었다. 검출된 자외선차단성분 2종은 LC-MS/MS 추가 분석을 통해 최종 확인하였다. 품질관리 및 안전관리 측면에서 표시사항과 다르게 검출된 살균보존제 및 자외선차단성분의 경우 화장품법 위반사항에 해당하는 것인지 확인절차가 필요하며, 추후에도 지속적인 모니터링과 품질관리 등 체계적인 관리가 필요하다고 판단된다.

Reference

1. J. C. Yang and Y. H. Lee, Simultaneous determination of sunscreen agents in cosmetics by HPLC, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **29**(4), 577 (2012).
2. G. B. Park and S. G. Lee, Simultaneous determination of parabens in cosmetics by LC/MS, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(1), 54 (2010).
3. Y. H. Ryu, D. G. Kim, I. K. Yeon, C. S. Huh, J. A. Ryu, W. S. Jo, S. J. Park, and Y. S. Lee, Screening for inhibition activity of plant extracts on micro-organism contaminating in cosmetics, *Korean J. Medicinal Crop. Sci.*, **23**(1), 57 (2015).
4. Itoh M, The consideration and measures of sensitive skin from viewpoint of dermatologist, *Fragr. J.*, **30**(10), 11 (2002).
5. M. S. Kim, *The theory and practice of esthetics*, 50, Hyunmoon Press, Seoul (2009).
6. I. Y. Oh, S. Y. Kim, J. M. Suk, S. W. Jung, J. O. Park, K. H. Yoo, K. S. Li, B. J. Kim, and M. N. Kim, Sun protection factor (SPF) assessment of the sunscreen composed of natural substances, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **39**(2), 141 (2013).
7. G. H. Kim, U. S. Ji, T. S. Jang, J. H. Nam, G. Yeom, and O. J. Kang, *Basic organic chemistry*, 231, Gwangmungag, Seoul (1999).
8. S. J. Song, Master's thesis dissertation, Ajou Univ., Suwon, Korea (2012).
9. M. J. Kwon, Master's thesis dissertation, Konkuk Univ., Seoul, Korea (2013).
10. S. J. Kim, Master's thesis dissertation, Konyang Univ., Nonsan, Korea (2011).
11. H. T. Kim, Ph. D. dissertation, Kyungpook Univ., Daegu, Korea (2007).
12. S. H. Lee, Master's thesis dissertation, Chungang Univ., Seoul, Korea (2012).
13. N. Y. Choi, Master's thesis dissertation, Inje Univ., Gimhae, Korea (2009).