

유통 어린이 화장품 세트의 중금속 함량에 관한 분석

이 인 숙[†] · 김 연 지 · 김 꽃 봉 우 리 · 구 평 태

부산광역시보건환경연구원 약품분석팀
(2024년 2월 28일 접수, 2024년 3월 22일 수정, 2024년 3월 28일 채택)

Analysis of Heavy Metals Content in Distributed Children's Cosmetic Set

In-Sook Lee[†], Yeon-Ji Kim, Koth-Bong-Woo-Ri Kim, and Pyoung-Tae Ku

Drug Analysis Team, Busan Metropolitan City Institute and Health & Environment,
120, Hambakbong-ro 140beon-gil, Buk-gu, Busan 46616, Korea
(Received February 28, 2024; Revised March 22, 2024; Accepted March 28, 2024)

요 약: 사용 연령이 만 4 세 이상부터 표시된 어린이 화장품세트 4 건을 온라인으로 구매하였으며 각 구성품 81 건을 대상으로 납, 카드뮴, 비소, 안티몬, 니켈, 코발트, 구리, 크롬 및 수은의 함량을 inductive coupled plasma-mass spectrometry (ICP - MS)로 분석하였다. 어린이 화장품의 중금속 평균값은 납 0.82 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.03 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.97 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 0.52 $\mu\text{g/g}$, 니켈 2.32 $\mu\text{g/g}$, 수은 0.01 $\mu\text{g/g}$ 으로 모든 제품에서 허용 기준보다 낮았다. 국산과 수입산의 비교 결과, 국산보다는 수입산에서 납, 안티몬, 코발트, 구리의 평균값이 높게 검출되었다($p < 0.05$). 화장품 유형에 따른 중금속 평균값은 통계적으로 유의한 차이를 보였는데($p < 0.05$) 아이섀도우에서 비소 2.47 $\mu\text{g/g}$, 니켈 6.36 $\mu\text{g/g}$, 크롬 11.06 $\mu\text{g/g}$ 으로 평균값이 가장 높게 나왔으며, 볼연지에서 납 1.20 $\mu\text{g/g}$, 안티몬 1.17 $\mu\text{g/g}$, 구리 23.60 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높게 나왔다. 분석된 81 건의 어린이 화장품에 대한 코발트의 검출 수준은 불검출 \sim 5.23 $\mu\text{g/g}$, 구리는 불검출 \sim 379.61 $\mu\text{g/g}$, 크롬은 불검출 \sim 36.95 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 브라운 색상의 화장품은 니켈과 코발트에서 평균값이 높게 검출되었으며, 퍼플 색상은 납과 크롬에서 높게 검출되었다.

Abstract: Four children's cosmetic sets were purchased online, labeled for use from 4 years of age, and 81 components of each were analyzed for lead, cadmium, arsenic, antimony, nickel, cobalt, copper, chromium, and mercury by inductive coupled plasma - mass spectrometry (ICP - MS). The average metal concentrations were as follows: 0.82 $\mu\text{g/g}$ for lead, 0.03 $\mu\text{g/g}$ for cadmium, 0.97 $\mu\text{g/g}$ for arsenic, 0.52 $\mu\text{g/g}$ for antimony, 2.32 $\mu\text{g/g}$ for nickel and 0.01 $\mu\text{g/g}$ for mercury which was lower than the acceptable standards for all products. Higher mean values of lead, antimony, cobalt, and copper were detected in imported than domestic products ($p < 0.05$). There was a statistically significant difference in the average values of heavy metals according to the type of cosmetics ($p < 0.05$), with eyeshadow showing the highest mean values of arsenic 2.47 $\mu\text{g/g}$, nickel 6.36 $\mu\text{g/g}$, and chromium 11.06 $\mu\text{g/g}$. and the highest mean concentrations were 1.20 $\mu\text{g/g}$ for lead, 1.17 $\mu\text{g/g}$ for antimony, and 23.60 $\mu\text{g/g}$ for copper in blusher. The levels of cobalt in the 81 children's cosmetics were ND \sim 5.23 $\mu\text{g/g}$, copper were ND \sim 379.61 $\mu\text{g/g}$, and chromium were detected ND \sim 36.95 $\mu\text{g/g}$, respectively. Brown colored cosmetics had the highest mean concentrations of nickel and cobalt. Purple-colored cosmetics had the highest mean concentration of lead and chromium.

Keywords: children, cosmetic set, heavy metals, ICP-MS

[†] 주 저자 (e-mail: niconico@korea.kr)
call: 051-309-2843

1. 서론

화장품은 인체의 외관을 향상 또는 보호하거나 냄새를 가리기 위해 사용되며 주로 성인을 대상으로 하였으나 최근에는 인터넷 매체 등의 노출과 어른처럼 화장을 하는 ‘어덜키즈’ 문화 확산으로 어린이 사이에서도 화장품의 사용이 증가하고 있다. 이에 따라 어린이들이 좋아하는 만화 캐릭터나 디자인으로 된 용기 내에 색조용 아이세도, 립제품, 네일폴리시 제품이 세트로 구성된 ‘메이크업박스’ 등 어린이 화장품 세트가 많이 판매되고 있다[1].

식품의약품안전처에서는 2017 년 화장품의 유형을 ‘어린이용 제품류’로써 만 13 세 미만으로 지정하여 별도 유형으로 관리하고자 하였으나 어린이들의 화장품 사용을 부추길 수 있다는 일부의 우려가 제기되어 유형 신설은 되지 않았다. 이후 영·유아 및 어린이가 사용하는 화장품에 대한 관리를 강화하였고, 영·유아의 연령을 만 3 세 미만으로, 어린이의 연령을 만 4 세 이상 부터 만 13 세 이하로 정하고, 화장품 책임판매업자가 안전성 입증을 하도록 하는 법안이 2018 년에 「화장품법 시행 규칙(식품의약품안전처 고시 제2019-384호)」으로 마련되었다. 그러나 현 규정 상으로는 어린이 사용 화장품에 제약 없이 안료 등이 사용될 수 있으며, 법적인 안전성 자료는 구비하지만 실질적으로는 충분한 안전성이 검토되기 어려운 실정이다.

화장품은 제조 시 다양한 유기 및 무기 성분이 포함될 수 있으며 미네랄 안료의 배합에 따른 중금속의 비의도적 오염이 될 수 있다. 「화장품 안전기준 등에 관한 규정(식품의약품안전처 고시 제2024-9호)」의 국내 화장품의 원료 지정에서는 납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 수은, 니켈은 화장품에 사용할 수 없는 배합금지원료이며 코발트, 크롬, 구리는 일부 염류 및 화합물에 대해 금지하고 있으나 색상 첨가제로 사용되는 금속 성분 등의 중금속이 화장품에 함유될 수 있다.

과거에는 화장품이 국소적인 알레르기만 관련이 있다고 판단되었으나 화장품의 특정물질이 피부 깊숙이 침투하여 장기에 노출될 수 있으며[2], 일차적으로 피부의 가장 바깥쪽을 보호하는 각질층이 외부 물질로부터 인체를 보호하나 어린이가 화장품을 계속 사용 시 화장품에 존재하는 미량의 중금속이 순환계에 도달할 수 있다[3]. 또한 니켈, 코발트, 크롬 등 일부 금속은 각질층에 축적되어 알레르기성 접촉 피부염을 일으킬 수 있으며 발한, 눈물, 피지분비로 확산될 수 있어 민감한 어린이가 화장품을 계속 사용 시

위해성을 나타낼 수 있다[4].

피부의 알레르기성 접촉염에 대한 국외 연구에서 연령과 성별로 니켈, 수은, 구리, 코발트, 크롬 등의 10 가지 감작제를 대상으로 패치테스트를 한 결과 전체 감작률이 10 세 미만 소아에서 62%로 가장 높았다는 보고가 있으며[5], 어린이는 영·유아와는 다르게 피부 의학적으로 성인과 명확히 구분되지 않고 영·유아도 어린이 화장품을 사용할 수 있다. 또한 어린이들은 화장품을 손에 문혔다가 입으로 가져가는 사례도 있어 중금속의 경구 오염도 우려되어 어린이 사용 화장품의 안전성에 대한 상시 모니터링은 필요하다.

본 연구에서는 유통 중인 어린이 화장품세트에 구성되어 어있는 화장품 중 「화장품 안전기준 등에 관한 규정」에 따른 중금속(납, 비소, 카드뮴, 안티몬, 니켈 및 수은)과 미설정 중금속 중 코발트, 크롬, 구리에 대한 함량을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

2.1.1. 재료

어린이 또는 만 4 세 이상 등으로 사용 연령이 표시되어 있으며 어린이가 좋아하는 만화 캐릭터 등의 디자인으로 구성된 화장품세트를 인터넷 쇼핑몰에서 어린이 화장품을 키워드로 검색하여 최대 판매 제품 4 건을 구매하였다. 화장품 세트의 구성품을 유형별로 분류하여 81 건을 대상으로 실험하였다. 어린이 화장품 세트의 구성품은 눈 화장용 제품(아이세도)과 색조 화장용 제품(립제품, 볼연지) 및 손발톱용 제품(네일폴리시)으로 분류하였으며, 국산은 17 건, 수입산은 64 건이었다(Table 1).

2.1.2. 표준품 및 시약

중금속 분해용 시약으로는 유해 중금속 측정용 질산

Table 1. The Number of Cosmetics by Types

Cosmetic types		Korean	Imported	Total
Eye make-up products	Eye shadow	-	12	12
	Lip products	7	15	22
Color make-up products	Blusher	8	31	39
	Nail Products	2	6	8
Total		17	64	81

(60%, Osaka Co. Ltd., Japan), 염산(37%, Osaka Co. Ltd., Japan), 불산(37%, Merck, Germany)을 사용하였고, 실험에 사용되는 증류수는 시판 water (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 (1000mg/L, Merck, Germany) 및 희석용액 제조를 위해 L-시스테인(Merck, Germany)을 사용하였다.

2.2. 시험용액의 제조

시험용액은 시료 약 0.2 g을 취하여 마이크로웨이브용 vessel에 넣고 60% 질산 7 mL, 37% 염산 2 mL, 37% 불산 0.5 mL를 가한 후 후드 내에서 24 h 방치한 뒤 마이크로웨이브 장치를 사용하여 30 min 동안 분해하였다. 이 액에 증류수를 가하여 50 mL로 맞추고 syringe filter (Nylon filter media, 0.45 $\mu\text{m} \times 13 \text{ mm}$, Watman)로 여과 후 시험용액으로 하였다.

2.3. 표준용액 제조 및 분석 기기

납, 비스, 카드뮴, 안티몬, 니켈, 구리, 코발트, 크롬은 마이크로웨이브(Ultra microwave, Milestone, Italy)를 사용하였고, 그 시험용액을 오토샘플러(2 DXCi, Perkinelmer, USA)를 장착한 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, NeXION 1000, Perkinelmer, USA)로 분석하였으며 시험용액과 동일하게 조작하여 공시험액으로 사용하였고, 표준원액을 0.5 N 질산으로 희석하여 1, 2, 5, 10 $\mu\text{g/L}$ 농도로 만들어

ICP-MS에 주입하여 얻은 검량선으로 분석하였고 분석조건은 Table 2와 같다.

수은은 수은자동분석기(Mercury analyzer-NIC MA-3000, Japan)를 사용하였으며 검량선 작성을 위해 수은 표준용액을 L-시스테인 10 mg에 질산 2 mL을 첨가하여 최종 1,000 mL로 한 용액으로 희석하여 3, 6, 9 $\mu\text{g/mL}$ 의 검량선용 표준액을 조제하여 사용하였다. 분석기용 boat에 표준용액 및 검체 50 mg을 정밀히 달아 시험하였으며 분석조건은 Table 3과 같다.

2.4. 통계처리

어린이 사용 화장품의 국산 및 수입산의 중금속 결과 통계처리는 *t-test*를 실시하였고, 유형별(아이세도, 립제품과 볼렌지 및 네일폴리시 제품) 및 색상별(10 가지) 중금속 농도는 일원분산분석(One-way analysis of variation)으로 실시하였다.

분석 결과 검증을 위해 사후검정으로 던칸(Duncan)의 방법을 이용하였으며 프로그램은 SPSS 29.0 for windows (SPSS Inc., USA)를 이용하였다. 분석데이터는 각 샘플의 분석을 위해 평균 \pm 표준편차로 표시하였으며 최소값과 최대값의 검출범위를 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 어린이 화장품 세트의 국산 및 수입 화장품 중금속 농도

사용 연령이 만 4 세 이상부터로 표기된 어린이 화장품

Table 2. Instrumental Parameters of ICP-MS

Parameter	Pb	Cd	As	Sb	Ni	Co	Cu	Cr
Mass	207.9	110.9	90.9	120.9	59.9	58.9	62.9	51.9
Nebulizer gas flow (L/min)					0.87			
RF power (W)					1600			
Analog stage voltage (V)					-1850			
Pulse stage voltage (V)					900			

Table 3. Instrumental Operating Conditions of Mercury Analyzer

	Heat temp. ($^{\circ}\text{C}$)	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

Table 4. Measured Levels ($\mu\text{g/g}$) of Heavy Metals in the Korean and Imported Cosmetic Products for Children

Elements	Regulation	Korean (N = 17)	Imported (N = 64)	Total (N = 81)
Pb	≤ 20	0.15 ± 0.30 [ND ¹⁾ ~ 0.97] ²⁾	1.00 ± 1.19 [ND ~ 5.65]	0.82 ± 1.12 [ND ~ 5.65]
Cd	≤ 5	0.03 ± 0.07 [ND ~ 0.26]	0.03 ± 0.09 [ND ~ 0.42]	0.03 ± 0.08 [ND ~ 0.42]
As	≤ 10	0.75 ± 1.40 [ND ~ 1.81]	1.03 ± 1.90 [ND ~ 6.50]	0.97 ± 1.80 [ND ~ 6.50]
Sb	≤ 10	0.03 ± 0.05 [ND ~ 0.17]	0.65 ± 2.01 [ND ~ 7.62]	0.52 ± 1.80 [ND ~ 7.62]
Ni	≤ 35 ³⁾ ≤ 30 ⁴⁾ ≤ 20 ⁵⁾	1.98 ± 2.44 [ND ~ 7.30]	2.41 ± 4.43 [ND ~ 17.70]	2.32 ± 4.09 [ND ~ 17.70]
Hg	≤ 1	0.02 ± 0.03 [ND ~ 0.05]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.07]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.07]
Co	-	0.14 ± 0.33 [ND ~ 1.38]	0.67 ± 1.27 [ND ~ 5.23]	0.56 ± 1.16 [ND ~ 5.23]
Cu	-	3.50 ± 5.46 [ND ~ 17.56]	28.94 ± 74.42 [ND ~ 379.61]	23.60 ± 66.90 [ND ~ 379.61]
Cr	-	4.62 ± 4.36 [ND ~ 12.04]	4.43 ± 6.47 [ND ~ 36.95]	4.47 ± 6.07 [ND ~ 36.95]

1) Not detected

2) Data were expressed as mean \pm SD [minimum ~ maximum]

3) Eye shadow

4) Color make-up products

5) Nail polish products

81 건을 대상으로 국산 및 수입산 화장품별 중금속 농도는 Table 4와 같다.

국산 17 건의 중금속 평균값은 납 $0.15 \mu\text{g/g}$, 카드뮴 $0.03 \mu\text{g/g}$, 비소 $0.75 \mu\text{g/g}$, 안티몬 $0.03 \mu\text{g/g}$, 니켈 $1.98 \mu\text{g/g}$, 수은 $0.02 \mu\text{g/g}$, 코발트 $0.14 \mu\text{g/g}$, 구리 $3.50 \mu\text{g/g}$, 크롬 $4.62 \mu\text{g/g}$ 이었다. 수입산 64 건의 중금속 평균값은 납 $1.00 \mu\text{g/g}$, 카드뮴 $0.03 \mu\text{g/g}$, 비소 $1.03 \mu\text{g/g}$, 안티몬 $0.65 \mu\text{g/g}$, 니켈 $2.41 \mu\text{g/g}$, 수은 $0.01 \mu\text{g/g}$, 코발트 $0.67 \mu\text{g/g}$, 구리 $28.94 \mu\text{g/g}$, 크롬 $4.43 \mu\text{g/g}$ 이었다.

최 등은[7] 국내 시판 중인 립제품, 아이라이너 등 색조 화장품에서 납, 카드뮴, 비소, 크롬, 안티몬, 니켈, 구리, 코발트에 대해 국산과 수입산으로 비교했을 때 크롬을 제외하고 모든 중금속에서 국산보다 높게 검출되었다고 보고하였는데, 본 연구에서는 국산보다 수입산에서 납, 안티몬, 코발트, 구리의 함량이 높았으며 통계적으로 유의하게 차이가 있었다($p < 0.05$).

화장품의 안전기준 등에 관한 규정에서 제시한 허용 기준은 납 $20 \mu\text{g/g}$, 카드뮴 $5 \mu\text{g/g}$, 비소 $10 \mu\text{g/g}$, 안티몬 $10 \mu\text{g/g}$, 니켈은 화장품별로 눈 화장용 $35 \mu\text{g/g}$, 색조 화장용 $30 \mu\text{g/g}$, 그 외 제품 $10 \mu\text{g/g}$, 수은 $1 \mu\text{g/g}$ 이하로 모든 제품에서 허용 기준을 만족하였다. 국산 시료는 17 건으로 시료 수에서 제한이 있었으나 어린이 화장품에 대한 기초

데이터로 의의가 있으며, 향후 지속적인 검사를 통한 자료의 축적이 필요할 것으로 사료된다.

3.2. 어린이 화장품 세트의 유형에 따른 중금속 농도

어린이 화장품에서 납은 립 제품이 $0.27 \mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮은 평균치를 보였고, 볼연지가 $1.20 \mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 평균치를 보였다(Table 5). 비소의 경우 립제품이 $0.14 \mu\text{g/g}$ 로 가장 낮았으며, 아이섀도가 $2.47 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다.

니켈의 평균값을 유형별로 비교한 결과 아이섀도에서 $6.36 \mu\text{g/g}$ 으로 높게 나타났으며 통계적으로 유의하게 나타났다($p < 0.05$). 립 제품에서 니켈의 평균값은 $2.31 \mu\text{g/g}$, 볼연지에서 $1.47 \mu\text{g/g}$, 네일폴리시에서 $0.99 \mu\text{g/g}$ 으로 나타났다.

국내의 화장품에서 니켈에 관한 연구에서, Choi 등은[6] 성인용 립스틱 38 건에서 니켈이 $14.634 \mu\text{g/g}$ 까지 검출된 것으로 보고하였는데 본 연구에서는 어린이 화장품 중 립스틱에서 $15.95 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높게 검출되었으며 허용 기준 $30 \mu\text{g/g}$ 과 비교하였을 때 53.2% 수준이었다.

국내 유통되는 립 제품의 중금속에 관한 연구에서[7] 립스틱 및 립밤 등 66 건에 대한 조사에서 니켈의 평균값이 $0.425 \mu\text{g/g}$ 이었으며, 이 중 수입산 립스틱에서 니켈이 최대 $3.595 \mu\text{g/g}$ 이었다.

Table 5. Measured Levels ($\mu\text{g/g}$) of Heavy Metals by Cosmetic Types

Elements	Regulation	Eye shadow (N = 12)	Color make-up		Nail polish (N = 8)
			Lip (N = 22)	Blusher (N = 39)	
Pb	≤ 20	0.73 \pm 1.37 [ND ¹⁾ ~ 4.80] ²⁾	0.27 \pm 0.54 [ND ~ 2.37]	1.20 \pm 1.28 [ND ~ 5.65]	0.37 \pm 0.43 [ND ~ 1.09]
Cd	≤ 5	0.02 \pm 0.03 [ND ~ 0.09]	0.01 \pm 0.01 [ND ~ 0.37]	0.05 \pm 0.11 [ND ~ 0.42]	0.05 \pm 0.09 [ND ~ 0.26]
As	≤ 10	2.47 \pm 2.86 [ND ~ 7.11]	0.14 \pm 0.29 ND ~ 1.00]	1.01 \pm 1.72 [0.01 ~ 6.50]	1.15 \pm 1.94 [ND ~ 5.30]
Sb	≤ 10	0.04 \pm 0.05 [ND ~ 0.18]	0.02 \pm 0.05 [ND ~ 0.01]	1.17 \pm 2.62 [ND ~ 7.62]	0.01 \pm 0.02 [ND ~ 0.05]
Ni	≤ 35 ³⁾	6.36 \pm 5.94 [ND ~ 17.70]	2.31 \pm 4.26 [ND ~ 15.95]	1.47 \pm 3.02 [ND ~ 13.25]	0.99 \pm 1.05 [ND ~ 2.57]
	≤ 30 ⁴⁾				
	≤ 20 ⁵⁾				
Hg	≤ 1	0.01 \pm 0.02 [ND ~ 0.07]	0.01 \pm 0.03 [ND ~ 0.01]	0.01 \pm 0.02 [ND ~ 0.07]	0.01 \pm 0.02 [ND ~ 0.07]
Co	-	1.53 \pm 2.22 [ND ~ 7.57]	0.18 \pm 0.59 [ND ~ 2.84]	0.53 \pm 0.91 ND ~ 5.23]	0.10 \pm 0.14 ND ~ 0.38]
Cu	-	7.56 \pm 8.64 [ND ~ 26.37]	6.13 \pm 10.36 [ND ~ 36.46]	23.60 \pm 52.30 [ND ~ 379.61]	2.83 \pm 5.71 [ND ~ 16.82]
Cr	-	11.06 \pm 10.21 [ND ~ 36.95]	1.86 \pm 3.69 [ND ~ 5.21]	4.57 \pm 4.55 [ND ~ 20.26]	2.12 \pm 3.40 [ND ~ 9.95]

1) Not detected
 2) Data were expressed as mean \pm SD [minimum ~ maximum]
 3) Eye shadow
 4) Lip and blusher
 5) Nail polish

니켈은 화장품 원료 중 천연 성분에 기인하는 불순물 중 하나이며 니켈 디옥사이드, 니켈 카보네이트 등 일부 염은 화장품 원료로서 사용을 금지하고 있으나, 니켈아세틸메티오네이트는 니켈 함유 녹색 염으로써 화장품에서 원료로 허용되고 있다. 니켈은 눈 화장용 제품, 색조 화장용 제품에서 니켈 검출량이 많은 것으로 보고되어 있고, 눈꺼풀 피부염을 호소하는 환자의 주요 위험요인으로 간주될 수 있다[8]. 국제암연구소는 니켈을 인간에게 잠재적인 발암물질(그룹 2B)로 규정하고 그 화합물을 발암성 물질(그룹 1)로 분류하고 있으며, 피부에서 콜라게나제의 과발현으로 인해 피부 기질이 약화되기 때문에[9] 접촉성 알레르기 피부염이나 홍반을 일으킬 수 있어 니켈에 특히 주의가 필요하다고 밝혔다.

어린이가 사용하는 화장품에 의한 접촉염의 알레르기 항원으로 작용하는 성분은 향료 이외에도 니켈, 크롬, 구

리 등의 금속이 원인이 될 수 있으며 니켈은 어린이에게 가장 흔한 접촉알레르기 유발물질이다. 현재 「화장품의 안전기준 등에 관한 규정」에는 성인용과 어린이가 구분 없이 유형별로 눈 화장용 35 $\mu\text{g/g}$ 이하, 색조 화장품 30 $\mu\text{g/g}$ 이하, 그 밖의 유형에서 20 $\mu\text{g/g}$ 이하로 규정하고 있는데, 본 연구에서는 연구 대상 81 건 모두 니켈의 농도가 화장품 안전기준을 만족하였으나 향후 어린이 사용 화장품에 대한 꾸준한 모니터링으로 안전성에 관한 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

불연지제품 중 안티몬의 평균값이 1.17 $\mu\text{g/g}$ 로 다른 유형보다 높게 나왔으며 유형별로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 어린이 화장품 세트에서 안티몬은 글리터가 포함된 불연지 10 개의 제품 중 6 개에서 5.85 ~ 7.62 $\mu\text{g/g}$ 으로 검출 허용 기준 대비 58.5% ~ 76.2%로 높게 나왔다.

글리터는 주로 메이크업 연출시 반짝이는 효과를 위해

화장품에 들어가는 소재로 운모(돌가루)나 polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT)등으로 만들어지며 폴리에스테르계 고분자인 PET·PBT의 경우 주로 안티몬계 화합물이 합성 촉매로 사용됨에 따라 최종 제품에서 안티몬이 검출될 가능성이 있다고 알려져 있다[10]. 안티몬은 아이새도 등의 눈 화장용 제품류와 페이스파우더 등 천연 무기 파우더를 주로 사용하는 색조 화장용 제품류에서 원료의 불순물이나 제조과정 중 혼입되어 미량 존재할 수가 있는데 만성적으로 노출시 땀샘이나 피지선 주변에 피부염이 유발될 수 있으며, 국소에 적용 시 약간의 피부 흡수가 있을 수 있다[11]. 2016 년 네일숍에서 사용하는 젤 네일 40개 제품을 대상으로 유해 중금속 7종에 대한 안전성 검사에서 안티몬이 150 $\mu\text{g/g}$ 으로 검출되어 리콜되었으며, 2018 년 중국산 어린이 사용 색조 화장품에서 안티몬이 106 $\mu\text{g/g}$, 96 $\mu\text{g/g}$ 으로 검출되었던 사례도 있어 어린이 사용 화장품에서 안티몬에 대한 안전성 관리가 계속 되어야 할 것이다.

코발트, 구리, 크롬의 검출량은 허용 기준이 미설정되어 있으며 코발트는 아이새도 제품에서 높게 나왔는데 이는 제품 유형별로 통계적으로 유의하게 차이가 있었다($p < 0.05$). 코발트는 황색, 흑색, 자주색 안료에서 많이 검출되는데, 안료 중 불순물로서 땀에 용해되어 피부에 알레르기를 일으키는 금속으로[12] 코발트 중 불용성 코발트 산화물은 화장품 원료로 널리 사용되고 있다. 그러나 수용성 염으로써 cobalt chloride가 알레르기를 유발하기 때문에 어린이가 사용하는 화장품에서 코발트는 향후 기준 설정으로 지속적인 관리가 필요할 것으로 사료된다.

구리는 불연지제품과 아이새도 제품에서 높게 나왔는데 유형별로 가장 높게 검출된 제품은 불연지에서 블루 색상이 379.61 $\mu\text{g/g}$ 이었다.

크롬은 아이새도 제품에서 높게 나왔으며 제품 유형 간에 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). 크롬은 주로 화장품의 색을 내기 위한 원료로 chromium oxide green 및 chromium hydroxide green의 2 개 화합물이 아이새도, 아이라이너 및 메이크업베이스 등에 색소 원료로 사용되고 있어 눈화장용에서 원료의 불순물로 인하여 검출된 것으로 사료된다.

국내 유통 화장품의 크롬의 안전성 평가[13]에서 크롬은 아이새도에서 높게 검출되었으며, 검출 수준은 10.0 ~ 112,168 $\mu\text{g/g}$ 이었는데 주로 그린과 블루 계열의 색상에서 많이 나온다고 보고하였으나, 본 연구에서는 가장 높게 나

온 것은 아이새도 중 연보라 색상의 제품이 36.98 $\mu\text{g/g}$ 였으며 펠이 들어간 아이새도 6 개 제품에서 불검출 ~ 20.26 $\mu\text{g/g}$ 수준으로 나타났다. Corazza 등의[12] 어린이 사용 화장품의 아이새도 중 크롬의 함량 연구에서 연보라 색 아이새도에서 41.3 $\mu\text{g/g}$ 으로 검출되어 비슷한 경향을 나타내었다.

크롬에서 피부 자극에 영향을 주는 것은 수용성 크롬이며 3 가 크롬보다 6 가 크롬이 피부에 더 큰 독성을 나타내나 본 연구에 사용한 ICP-MS법으로는 총 크롬의 함량 값만을 확인할 수 있어 향후 피부 독성이 강한 6 가 크롬의 분석법에 대한 가이드라인이 제시될 필요가 있다.

미취학 유아 화장품 사용 실태 조사[14]에서 부모들이 유아용 색조 화장품을 구매할 때 성분 표시를 가장 우선으로 둔다는 결과가 있는데 향료 및 보존료 성분의 경우는 화장품 선택 시 고려해 볼 수 있으나 중금속의 비의도적 오염을 원료로부터 유추해보기는 어렵다. 따라서 어린이 사용 화장품에 대한 지속적인 모니터링으로 최종 제품에서 중금속에 대한 안전성을 확인하여 어린이가 안심하고 사용할 수 있는 환경을 조성해야 할 것이다.

3.3. 어린이 화장품 세트의 색상별 중금속 농도

어린이 화장품 세트 중 각 구성품 81 건을 블루, 브라운, 그린, 오렌지, 핑크, 퍼플, 레드, 옐로우, 골드, 실버의 10 개의 색상으로 구분하였으며 이에 대한 중금속 농도는 Table 6과 같다.

납의 색상별 평균값은 퍼플이 1.60 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았고, 골드가 0.06 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮았다. 카드뮴은 오렌지와 옐로에서 0.06 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았으며 색상별 통계적 유의성은 차이가 없었다($p > 0.05$).

비소의 평균값은 옐로에서 1.95 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았으며, 골드가 0.01 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 낮았다. 안티몬은 골드와 실버에서 6.32 ~ 7.35 $\mu\text{g/g}$ 수준을 보였는데, 모두 클리터가 함유된 제품이었다. 니켈의 경우에는 색상에 따라 통계적인 차이를 보였는데 ($p < 0.05$) 브라운에서 4.15 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높게 나타났고, 골드와 실버에서는 검출이 되지 않았다.

기준 미설정 중금속인 코발트의 경우에는 브라운이 1.51 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았으며, 구리는 블루가 평균 104.03 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높았는데 색상에 따른 통계적인 차이를 나타냈다($p < 0.05$). 크롬은 골드에서 20.26 $\mu\text{g/g}$ 으로 가장 높은 평균값을 나타냈다.

Table 6. Measured Levels ($\mu\text{g/g}$) of Heavy Metals by Colors

Total (N = 81)	Blue (N = 9)	Brown (N = 6)	Green (N = 4)	Orange (N = 9)	Pink (N = 26)	Purple (N = 6)	Red (N = 8)	Yellow (N = 10)	Gold (N = 2)	Silver (N = 1)
Pb	0.68 ± 0.86 [ND] ¹⁾ ~ 1.89 ²⁾	1.34 ± 0.69 [ND ~ 1.91]	0.78 ± 0.98 [ND ~ 2.07]	0.93 ± 1.31 [ND ~ 3.71]	0.56 ± 1.28 [ND ~ 2.43]	1.60 ± 1.80 [ND ~ 4.80]	0.53 ± 0.59 [ND ~ 1.53]	1.23 ± 1.74 [ND ~ 2.21]	0.06 ± 0.03 [ND ~ 0.08]	- [0.02]
Cd	0.01 ± 0.01 [ND ~ 0.02]	0.01 ± 0.01 [ND ~ 0.03]	0.01 ± 0.01 [ND ~ 0.03]	0.06 ± 0.14 [ND ~ 0.42]	0.04 ± 0.11 [ND ~ 0.33]	0.02 ± 0.04 [ND ~ 0.09]	0.02 ± 0.04 [ND ~ 0.03]	0.06 ± 0.12 [ND ~ 0.38]	ND [-]	- [ND]
As	0.16 ± 0.16 [ND ~ 0.44]	1.15 ± 1.67 ND ~ 4.54]	0.14 ± 0.16 ND ~ 0.29]	1.55 ± 2.73 ND ~ 6.50]	0.90 ± 1.72 [0.01 ~ 5.30]	1.17 ± 2.58 ND ~ 6.44]	0.70 ± 0.93 [ND ~ 2.70]	1.95 ± 2.60 ND ~ 7.11]	0.01 ± 0.00 [0.01]	- [0.01]
Sb	0.75 ± 2.25 [ND ~ 6.75]	0.02 ± 0.04 [ND ~ 0.10]	ND [-]	0.01 ± 0.02 [0.01 ~ 0.01]	0.28 ± 2.62 [ND ~ 7.03]	0.03 ± 0.08 [ND ~ 0.19]	0.76 ± 2.06 [ND ~ 5.86]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.05]	6.97 ± 0.92 [6.32 ~ 7.62]	- [7.35]
Ni	0.84 ± 1.77 [ND ~ 5.51]	4.15 ± 4.94 [ND ~ 11.02]	0.68 ± 1.17 [ND ~ 2.43]	2.92 ± 5.12 [ND ~ 15.95]	3.26 ± 3.02 [ND ~ 16.37]	3.12 ± 7.14 [ND ~ 17.70]	1.42 ± 2.11 [ND ~ 5.84]	1.20 ± 1.67 [ND ~ 5.53]	ND [-]	- [ND]
Hg	0.01 ± 0.01 [ND ~ 0.03]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.04]	ND [-]	0.01 ± 0.03 [ND ~ 0.07]	0.01 ± 0.05 [ND ~ 0.12]	ND [-]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.05]	0.01 ± 0.02 [ND ~ 0.04]	ND [-]	- [ND]
Co	0.23 ± 0.23 [ND ~ 0.54]	1.51 ± 0.54 [ND ~ 2.48]	0.17 ± 0.23 [ND ~ 0.50]	0.56 ± 0.92 [ND ~ 2.84]	0.63 ± 0.91 ND ~ 7.57]	0.73 ± 1.41 [ND ~ 3.59]	0.24 ± 0.38 [ND ~ 1.14]	0.57 ± 0.60 [ND ~ 1.83]	0.06 ± 0.08 [ND ~ 0.11]	- [0.15]
Cu	104.03 ± 160.94 [ND ~ 379.61]	35.93 ± 44.46 [ND ~ 95.47]	15.58 ± 28.93 [ND ~ 58.92]	12.21 ± 17.37 [ND ~ 51.42]	4.53 ± 52.30 [ND ~ 36.46]	69.30 ± 91.36 [ND ~ 200.08]	4.83 ± 7.69 [ND ~ 17.56]	1.55 ± 1.95 [ND ~ 5.63]	0.02 ± 0.02 [0.01 ~ 0.03]	- [ND]
Cr	1.36 ± 1.21 [ND ~ 3.19]	4.54 ± 2.81 [ND ~ 9.87]	1.47 ± 1.72 [ND ~ 3.36]	5.56 ± 5.37 [ND ~ 18.23]	4.02 ± 4.55 [ND ~ 15.92]	8.16 ± 14.33 [ND ~ 36.95]	4.86 ± 5.10 [ND ~ 12.04]	3.78 ± 4.45 [ND ~ 15.10]	18.36 ± 2.69 [16.46 ~ 20.26]	- [0.01]

¹⁾ Not detected

²⁾ Data were expressed as mean ± SD [minimum ~ maximum]

4. 결 론

유통 중인 어린이 사용 화장품의 중금속 함량을 비교하기 위하여 어린이 화장품세트 4건을 온라인으로 구매하여 화장품 81건을 산지별, 유형별, 색상별로 분류하여 중금속(납, 카드뮴, 비소, 안티몬, 수은, 코발트, 구리, 크롬)의 함량을 분석하였다.

납, 카드뮴, 비소, 안티몬, 니켈, 수은은 전 제품에서 화장품 안전 관리기준을 만족하였고, 국산보다 수입산에서 납, 안티몬, 코발트, 구리가 높게 검출되었다($p < 0.05$).

유형별 어린이 화장품의 중금속 평균 검출농도는 납은 립 제품이 $0.27 \mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 볼연지가 $1.20 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 카드뮴과 수은의 경우 아주 낮은 수치를 보였다. 비소의 경우 립 제품이 $0.14 \mu\text{g/g}$ 로 가장 낮았으며, 아이새도가 $2.47 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다. 안티몬의 평균 검출값은 네일폴리시에서 $0.01 \mu\text{g/g}$ 로 가장 낮았으며 볼연지에서 $1.17 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다.

니켈의 경우 네일폴리시에서 $0.99 \mu\text{g/g}$ 로 가장 낮았으며, 아이새도에서 $6.36 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았는데 유형별로 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$).

미설정 유해 중금속 중 크롬과 코발트는 아이새도에서 평균값이 $11.06 \mu\text{g/g}$, $1.53 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았고, 구리는 볼연지에서 $23.60 \mu\text{g/g}$ 로 가장 높았다.

어린이 사용 화장품 81 건을 색상별로 분류하여 중금속을 비교한 결과 브라운 색상은 니켈, 코발트에서 평균값이 가장 높게 검출되었으며, 퍼플색상은 납과 크롬에서 가장 높게 검출되었다.

연구 결과 유형별로 중금속은 다양하게 검출되었으며, 특히 아이새도에서 납, 비소, 니켈, 코발트, 크롬이 높게 검출되었고, 볼연지 중 글리터를 포함하는 제품에서는 안티몬이 높게 검출되었는데 향후 어린이가 사용하는 화장품의 지속적인 모니터링과 품질관리로 어린이들이 안심하고 사용할 수 있는 환경이 조성되길 바란다.

References

1. J. Y. Shim, A study on children's cosmetics based on analyzing internet news and best items, *J. Fash. Bus.*, **22**(2), 134 (2018).
2. A. Sani, M. B. Gayand, and F. A. Abubakar, Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria, *Toxicol. Rep.*, **3**, 866 (2016).
3. B. Bocca, A. Pino, A. Alimonti, and G. Forte, Toxic metals contained in cosmetics: a status report, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **68**(3), 447 (2014).
4. F. Larese, A. Gianpietro, M. Venier, G. Maina, and N. Renzi, *In vitro* percutaneous absorption of metal compounds, *Toxicol. Lett.*, **170**(1), 49 (2007).
5. S. Wohrl, W. Hemmer, M. Focke, M. Gotz and R. Jarisch, Patch testing in children, adults, and the elderly: influence of age and sex on sensitization patterns, *Pediatr. Dermatol.*, **20**(2), 119 (2003).
6. C. M. Choi, Y. S. Hwang, A. S. Park, S. J. Jung, H. J. Kim, and J. H. Kim, A study on heavy metal concentrations of color cosmetics in Korea market, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **40**(3), 269 (2014).
7. C. M. Choi, S. U. Kim, A. S. Park, J. Y. Kim, Y. H. Kim, M. S. Lee, and I. S. Hwang, A study on hazardous heavy metal contents of lip cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **48**(2), 147 (2022).
8. A. Borghi, M. Corazza, E. Maietti, C. Patruno, M. Napolitano, D. Schena, M. L. Musumeci, G. Micali, T. Magrone, P. Romita, and C. Foti, Eyelid dermatitis and contact sensitization to nickel: results from an Italian multi-centric observational study, *Endocr. Metab. Immune. Disord. Drug Targets.*, **19**(1), 38 (2019).
9. L. Chavatte, M. Juan, S. Mounicou, E. L. Noblesse, K. Pays, C. Nizard, and A. L. Bulteau, Elemental and molecular imaging of human full thickness skin after exposure to heavy metals, *Metallomics.*, **12**(10), 1555 (2020).
10. H. I. Kim, Korea Consumer Agency (KCA), KCA-Bogoseo(Survey on study of lip cosmetics), (2020).
11. N. H. Kim, Korea Consumer Agency (KCA), KCA-Bogoseo(Survey on study of glitter cosmetics), (2020).
12. M. Corazza, F. Baldo, A. Pagnoni, R. Miscioscia, and A. Virgili, Measurement of nickel, cobalt and chromium in toy make-up by atomic absorption spectroscopy, *Acta. Derm. Venereol.*, **89**(2), 130 (2009).
13. H. J. Jeong, K. M. Joo, Y. S. Kim, J. E. Park, and J. H. Park, Safety evaluation of water-soluble chromium in makeup products, *Toxicol. Res.*, **21**(1), 15 (2005).
14. A. Yoo and S. Lee, Actual conditions of use of cosmetics for preschoolers, *The Journal Of Humanities and Social Sciences 21*, **12**(6), 2701 (2021).