

한국에서 유통 중인 산화형 염모제의 중금속 농도에 관한 연구

최 채 만[†] · 홍 미 선 · 이 윤 정 · 김 화 순 · 김 현 정 · 김 정 현 · 채 영 주

서울특별시보건환경연구원 화장품연구팀
(2013년 4월 25일 접수, 2013년 5월 8일 수정, 2013년 6월 13일 채택)

A Study on Heavy Metal Concentrations of Oxidized Hair Coloring Products in Korea Market

Chae Man Choi[†], Mi Sun Hong, Yun Jung Lee, Hwa Soon Kim, Hyun Jung Kim, Jung Hun Kim, and Young Zoo Chae

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment,
Janggoonmaeul 3 gil 30, Gwacheon-si, Gyeonggi-do 427-070, Korea
(Received April 25, 2013; Revised May 8, 2013; Accepted June 13, 2013)

요약: 2012년 1월에서 10월 사이에 전국에서 유통 중인 산화형 염모제(1제) 125개 제품에서 납(Pb), 비소(As), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈(Ni), 구리(Cu)의 농도 측정과 국산, 수입산 및 헤나별, 색상별, 색상별로 비교해 봄으로써 이에 관련된 분야의 기초자료를 제공하고자 본 연구를 시행하였다. 분석된 전체 염모제의 평균 중금속 농도는 납 0.211 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.051 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.008 $\mu\text{g/g}$, 크롬 0.954 $\mu\text{g/g}$, 망간 6.250 $\mu\text{g/g}$, 니켈 0.591 $\mu\text{g/g}$, 구리 0.544 $\mu\text{g/g}$ 으로 측정되었으며 납, 비소의 경우 우리나라 화장품 안전기준 등에 관한 규정에서 허용기준인 납 20 $\mu\text{g/g}$, 비소 10 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮은 수치이다(식품의약품안전처 고시 제2013-24호). 또한 헤나 염모제는 통계적으로 유의한 차이를 보였으며($p < 0.05$), 납 1.264 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.267 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.025 $\mu\text{g/g}$, 크롬 4.055 $\mu\text{g/g}$, 망간 72.044 $\mu\text{g/g}$, 니켈 3.076 $\mu\text{g/g}$, 구리 4.640 $\mu\text{g/g}$ 으로 국산 및 수입 염모제보다 높았다. 염모제의 색상별 중금속 농도는 통계적으로 유의한 차이를 보였으며($p < 0.05$), 크림과 액체 타입에서 크롬이 각각 0.708 $\mu\text{g/g}$, 0.478 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았고, 분말타입에서는 망간이 60.041 $\mu\text{g/g}$ 로 높았다. 염모제의 색상별 중금속 농도는 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았으며, 노란색의 경우 납, 크롬이 높은 평균 농도를 보였고, 적색과 분홍색의 염모제는 크롬, 갈색과 흑색은 망간이, 녹색은 니켈이 높은 평균 농도를 나타내었다.

Abstract: This study was aimed to provide the fundamental data about oxidized hair color products. For this reason, we collected 125 oxidized hair color products, which were distributed in domestic market from January to October, 2012, and measured the heavy metal concentrations of lead, arsenic, cadmium, chromium, manganese, nickel, copper in the samples. Results were compared by domestic, foreign, henna, type and color. The average metal concentrations were as follows; 0.211 $\mu\text{g/g}$ for lead, 0.008 $\mu\text{g/g}$ for cadmium, 0.051 $\mu\text{g/g}$ for arsenic, 0.954 $\mu\text{g/g}$ for chromium, 6.250 $\mu\text{g/g}$ for manganese, 0.591 $\mu\text{g/g}$ for nickel and 0.544 $\mu\text{g/g}$ for copper. In case of lead and arsenic, the concentrations were much less than the regulated amount (20 $\mu\text{g/g}$ and 10 $\mu\text{g/g}$, respectively) suggested by MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). In henna ($p < 0.05$), the concentrations were significantly higher than those of other domestic and foreign oxidized hair color products as follows; 1.264 $\mu\text{g/g}$ for lead, 0.267 $\mu\text{g/g}$ for arsenic, 0.025 $\mu\text{g/g}$ for cadmium, 4.055 $\mu\text{g/g}$ for chromium, 72.044 $\mu\text{g/g}$ for manganese, 3.076 $\mu\text{g/g}$ for nickel and 4.640 $\mu\text{g/g}$ for copper. Statistically, it showed that the heavy metal concentrations were quite different for the different types of hair color products. The cream and liquid type products had the highest average concentration in chromium (0.708 $\mu\text{g/g}$, 0.478 $\mu\text{g/g}$, respectively).

[†] 주 저자 (e-mail: chaeman7@seoul.go.kr)

On the other hand, powder type products showed the highest concentration in manganese (60.041 $\mu\text{g/g}$). In addition, the concentrations of heavy metals and the color of products are not quite correlated. It was shown that average concentrations of lead and chromium were higher for yellow, chromium for red and pink, manganese for brown and black, and nickel for green.

Keywords: oxidized hair coloring products, henna products, heavy metals, inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES)

1. 서 론

급격한 경제 성장에 따른 소비문화의 발달로 모발 미용분야가 더욱더 세분화되고 다양화 되면서 대담한 변화를 주고 있는 추세이다. 또한 고령화 사회에 접어들면서 새치를 없애기 위해 염모제를 사용하는 노년층의 증가와 패션에 민감한 신세대들이 머리색도 스타일의 일부로 받아들이면서 염모제 시장은 점차 확대되고 있다.

국제조사기관인 유로모니터에 따르면 우리나라는 약 1,300억 원 규모의 염모제 시장을 이루고 있으며, 식품의약품안전처에서 의약품으로 가장 많이 허가 받은 품목도 염모제인 것으로 확인됐다. 지난 2011년에는 2010년에 비해 10.6% 증가한 1,347건(전체 제품의 57%)이 염모제로 허가를 받았다[1].

인류 염색의 역사는 약 4,600년 전 이집트 SAT공주가 헤나를 사용하여 모발염색에 사용한 것이 최초로 기록되고 있으며[2], 1863년 Hoffmann에 의해 p-phenylenediamine (PPD)의 염색력에 대한 보고 이후 합성 염색약이 개발되어 이의 사용이 보편화 되었다. 이들 중 반영구적 및 영구적 염색약의 경우 동물실험 및 실험실에서 조사한 바에 의하면, 이들이 함유한 aromatic, nitroso 및 amino 화합물들이 돌연변이 또는 발암성이 있다고 한다[3]. 특히 염모제에 쓰이는 염료 중 디아민계 염료, 즉 PPD와 1924년에 미국의 에반스에 의해 개발된 P-toluenediamine (PTD)와 같은 염료들이 알레르기 증상 및 피부에 자극감을 주는 것으로 알려져 있다[4].

요즘 사용되는 산화형 염모제의 주성분인 PPD는 초기에는 유럽에서 염모제에 널리 사용되었으나 유해성이 제기되면서 주로 PTD가 사용되고 있다. 그럼에도 불구하고 우리나라와 미국, 일본에서는 지금까지 PPD가 널리 사용되고 있는 실정이다. 영국 세인트존스피부연구소(2006)가 PPD으로 인한 알레르기 반응

이 안면 부위에 피부염을 유발하고 심하면 안면 부종이 생길 수 있다고 경고하는 등 유해성이 잇따라 제기되고 있다. 또한 PPD에 대한 성분기준규격에 의하면 “의약품의 표준제조기준” 중 염모제 등의 표준제조기준에 따르면 PPD는 사용할 때 농도상한이 3%로 규정되어있고 프랑스, 독일, 스웨덴 등이 사용을 금지하다 EU로 편입되면서 제 허용된 염모제 성분이며 유럽연합은 배합한도를 지정하고 있으며, 미국은 규제가 없으나 Cosmetic Ingredient Review (CIR) 검토결과 4%까지 안전한 것으로 보고 있고, 일본은 의약품으로 허가 관리하고 있다[5].

또한 모발 제품의 급성장은 무분별한 사용이라는 부작용을 나타내었으며, 화학적 성분으로 인하여 유기용제나 중금속에 인체가 노출되어 각종 피부염 및 질병의 원인이 되는 것으로 알려지면서 모발 제품 중 장애 유발과 장기축적을 일으킬 수 있는 중금속에 관한 관심이 증가하고 있다.

본 연구에서는 현재 국내시판 중인 모발 염색약을 대상으로 중금속(납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 구리 및 니켈)의 농도를 정량하여 중금속 검출 정도를 파악함으로써 이를 이용하는 사람들이 중금속으로 인한 건강장애를 사전에 예방할 수 있는 대책을 세우고, 모발 염색약 중의 중금속 허용 농도 기준 설정 등을 마련하고자 함은 물론 추후 이들 분야의 기초 자료를 제공하고자 본 연구를 시행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

시중에서 판매되고 있는 산화형 염모제(1제) 가운데 국산 및 수입품과 천연 염모제인 헤나 등을 2012년 1월부터 10월 사이에 대형 유통매장 및 약국에서 전체 125개 제품을 수집하여 중금속 분석을 실시하였다. 국산의 경우 국내에서 제품을 제조하는 6개 회사의

45개 제품을 대상으로 하였으며, 수입품의 경우 국내에 수입되어 대형 유통매장에서 누구나 손쉽게 구입이 가능한 7개 회사의 55개 제품과, 천연 염모제인 헤나는 일본산 10개 제품과 인도산 15개 제품을 대상으로 하였다.

2.2. 시약 및 초자

분해용 시약으로는 유해금속 측정용 질산(62%, Osaka Co. Ltd., Japan)을 사용하였고, 실험에 사용되는 증류수는 증류수 기기(ULTRA GENETIC, ELGA, Korea)를 통과한 여과수로 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을 사용하였다. 습식탄화 및 기기분석에 사용된 유리로 만든 기구들은 금속오염을 막기 위하여, 비누세척 후 30% 질산에 6 h 담근 후 초음파 세척기(UC-10P, JEIOTECH, Korea)에 1차 및 3차 증류수로 세척한 후 건조기(OF-22GW, JEIOTECH, Korea)로 건조시켜 분석에 사용하였다. ICP-OES (OPTIMA 5300 DV, Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA) 분석을 위한 표준용액은 납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 구리, 니켈 혼합 표준액 100 µg/mL (Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA)를 증류수로 희석하여 사용하였다.

2.3. 염모제 시료의 습식탄화

시료는 각 회사 제품별로 약 2 g씩 Tall Beaker에 취하여 질산 30 mL를 넣어 실온에서 하루 방치한 후 서서히 가열하여 내용물이 무색 또는 미황색이 되었을 때 분해를 끝냈다. 이를 식힌 후 여과지(Wattman No. 1)로 여과한 후, 증류수로 50 mL 최종부피를 맞추었다. 시료의 탄화에 사용한 가열장치는 전기열판(PC-620D, New York U.S.A)을 사용하여 가열온도가 180 °C 이상 되지 않도록 조절하여 탄화시켰다.

2.4. 염모제 시료의 중금속 분석

염모제의 중금속 분석은 납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 구리 및 니켈의 7종류의 중금속에 대해 실시하였다. 샘플 분석은 ICP-OES를 사용하였으며 기기의 분석조건은 Table 1과 같다.

2.5. 정량 및 검출한계

납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 구리, 니켈 등 7종 중금속의 검량선은 0.9999 이상의 정의 상관관계(r^2)를

Table 1. The Conditions of ICP-OES Spectrometer

Parameter	Condition
Wavelength (nm)	Pb : 220.353 Cd : 228.802 As : 188.979 Cr : 267.716 Ni : 231.604 Cu : 327.393 Mn : 257.610
RF power (Watts)	1,450
Plasma gas flow (mL/min)	15
Nebulizer gas flow (L/min)	0.82
Auxiliary gas flow (mL/min)	0.2
Sample flow rate (mL/min)	1.50

보였다. 7종 중금속의 측정된 검량선을 이용한 검출한계(Limit of Detection, LOD)는 납 0.0021 µg/g, 비소 0.0018 µg/g, 카드뮴 0.0005 µg/g, 크롬 0.0002 µg/g, 망간 0.0007 µg/g, 니켈 0.0005 µg/g, 구리 0.0003 µg/g이었고, 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)는 납 0.0065 µg/g, 비소 0.0056 µg/g, 카드뮴 0.0014 µg/g, 크롬 0.0063 µg/g, 망간 0.0021 µg/g, 니켈 0.0015 µg/g, 구리 0.0009 µg/g이었다.

2.6. 회수율 측정

납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 구리 및 니켈의 중금속에 대한 회수율은 미국 표준과학기술원에서 구입한 Peach Leaves 1547 (NIST, USA), Spinach Leaves 1570a (NIST, USA)를 이용하여 회수율을 측정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다.

2.7. 분석자료의 통계처리

국산 및 수입 염모제의 중금속 농도를 비교하기 위하여 *t*-test를 실시하였고, 크럼, 액체 타입 간의 중금속 농도 비교, 색상별 비교는 일원분산 분석(One-way analysis of variance)과 사후 검정으로 던컨(Duncan)의 방법을 이용하였으며, 통계 package는 SPSS/PASW (ver. 17. 0. 2)를 이용하였다.

Table 2. The Measurements of Standard Reference Material (SRM)

Element	Material	N ¹⁾	Certified ($\mu\text{g/g}$)	Measured ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)
Pb	SRM NIST ²⁾ 1547	5	0.87 ± 0.03	0.84 ± 0.05	96
Cd	SRM NIST 1570a	5	2.89 ± 0.07	2.80 ± 0.06	94
As	SRM NIST 1570a	5	0.068 ± 0.012	0.057 ± 0.07	88
Ni	SRM NIST 1570a	5	2.14 ± 0.10	2.12 ± 0.30	99
Cr	SRM NIST 1547	5	1.00 ± 0.01	1.02 ± 0.20	102
Cu	SRM NIST 1570a	5	12.2 ± 0.6	11.9 ± 0.20	98
Mn	SRM NIST 1547	5	98.0 ± 3.0	99.3 ± 1.0	101

1) Number of samples

2) National Institute of Standard and Technology

Table 3. Mean Concentration of Heavy Metal (Pb, As, Cd, and Cr) in Domestic, Foreign and Henna Hair Dye Products

Sample	No.	Pb ($\mu\text{g/g}$)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)
Domestic	45	0.131 ± 0.096 ¹⁾	0.063 ± 0.023	0.007 ± 0.013	0.487 ± 0.201
		0.032 - 0.391	0.001 - 1.361	ND ²⁾ - 0.066	0.043 - 0.985
Foreign	55	0.098 ± 0.062	0.004 ± 0.005	0.007 ± 0.006	0.808 ± 0.315
		0.010 - 0.348	ND - 0.035	0.001 - 0.050	0.065 - 1.805
Henna	25	1.264 ± 0.546	0.267 ± 0.245	0.025 ± 0.012	4.055 ± 4.387
		0.796 - 2.548	0.079 - 0.756	0.013 - 0.051	0.689 - 12.905
Total	125	0.211 ± 0.366	0.051 ± 0.163	0.008 ± 0.011	0.954 ± 1.579
		(0.010 - 2.548)	(ND - 1.361)	(ND - 0.066)	(0.043 - 12.905)

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

2) ND : Not detected

Table 4. Mean Concentration of Heavy Metal (Mn, Ni, and Cu) in Domestic, Foreign and Henna Hair Dye Products

Sample	No.	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
Domestic	45	0.156 ± 0.251 ¹⁾	0.134 ± 0.174	0.217 ± 0.209
		0.019 - 1.172	0.013 - 1.211	0.013 - 0.836
Foreign	55	0.056 ± 0.046	0.003 ± 0.003	0.005 ± 0.012
		0.002 - 0.211	ND ²⁾ - 0.010	ND - 0.050
Henna	25	72.044 ± 21.116	3.076 ± 1.091	4.640 ± 1.709
		48.366 - 103.125	2.016 - 5.933	2.538 - 7.324
Total	125	6.250 ± 21.039	0.591 ± 0.963	0.544 ± 1.356
		(0.002 - 103.125)	(ND - 5.933)	(ND - 7.324)

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

2) ND : Not detected

Table 5. Mean Concentration of Heavy Metal (Pb, As, Cd, and Cr) According to Type of Hair Dye Products

Sample	No.	Pb ($\mu\text{g/g}$)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)
Cream	64	$0.118 \pm 0.087^{1)}$	0.034 ± 0.151	0.007 ± 0.009	0.708 ± 0.315
		0.010 - 0.391	0.001 - 1.361	ND ²⁾ - 0.061	0.065 - 1.805
Liquid	36	0.095 ± 0.032	0.012 ± 0.016	0.008 ± 0.016	0.478 ± 0.172
		0.050 - 0.169	ND - 0.054	0.001 - 0.066	0.241 - 0.889
Powder	25	1.061 ± 0.686	0.223 ± 0.243	0.022 ± 0.014	3.416 ± 4.242
		0.032 - 2.548	0.001 - 0.756	0.001 - 0.051	0.043 - 12.905

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

2) ND : Not detected

Table 6. Mean Concentration of Heavy Metal (Mn, Ni, and Cu) According to Type of Hair Dye Products

Sample	No.	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
Cream	64	$0.101 \pm 0.157^{1)}$	0.375 ± 0.537	0.160 ± 0.198
		0.002 - 1.172	0.013 - 3.012	0.008 - 0.836
Liquid	36	0.114 ± 0.276	0.315 ± 0.496	0.141 ± 0.031
		0.013 - 1.139	0.030 - 1.888	0.030 - 0.380
Powder	25	60.041 ± 33.915	2.568 ± 1.543	3.869 ± 2.374
		0.024 - 103.120	0.016 - 5.933	ND ²⁾ - 7.324

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

2) ND : Not detected

3. 연구 결과

3.1. 국산, 수입 및 헤나 염모제의 중금속 함량

국산, 수입 및 헤나 염모제 전체의 각 중금속 농도의 평균(Table 3, 4)을 보면 납은 $0.211 \mu\text{g/g}$, 비소는 $0.051 \mu\text{g/g}$, 카드뮴은 $0.008 \mu\text{g/g}$ 이며, 크롬은 $0.954 \mu\text{g/g}$, 망간은 $6.250 \mu\text{g/g}$, 니켈은 $0.591 \mu\text{g/g}$ 그리고 구리는 $0.544 \mu\text{g/g}$ 로 측정되었다.

그리고 국산, 수입 및 헤나염모제 별로는 국내에서는 납 $0.131 \mu\text{g/g}$, 망간 $0.156 \mu\text{g/g}$, 구리 $0.217 \mu\text{g/g}$, 크롬 $0.487 \mu\text{g/g}$ 로 높았고, 수입 염모제에서는 크롬 $0.808 \mu\text{g/g}$ 로 높았다. 또한 헤나 염모제는 납 $1.264 \mu\text{g/g}$, 비소 $0.267 \mu\text{g/g}$, 카드뮴 $0.025 \mu\text{g/g}$, 크롬 $4.055 \mu\text{g/g}$, 망간 $72.044 \mu\text{g/g}$, 니켈 $3.076 \mu\text{g/g}$, 구리 $4.640 \mu\text{g/g}$ 로 국산 및 수입 염모제보다 매우 높은 수준이었다.

이 중 국산 염모제와 헤나, 수입 염모제와 헤나는 통

계적으로 유의한 차이를 보였고($p < 0.05$), 국산 염모제와 수입염모제는 통계적으로 유의한 차이는 없었다.

3.2. 염모제의 성상별 중금속 함량

염모제의 성상은 크림(Cream), 액체(Liquid), 분말(Powder)타입으로 분류하였다. 각 성상별 중금속 농도의 평균(Table 5, 6)을 보면 크림과 액체 타입에서 크롬이 각각 $0.708 \mu\text{g/g}$, $0.478 \mu\text{g/g}$, 분말 타입에서는 망간 $60.041 \mu\text{g/g}$ 로 높게 측정되었다.

성상별 중금속 측정 결과 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 크림과 액체 타입에서는 크롬과 니켈이 가장 높은 농도를 나타내었고 각각에서 크롬은 $0.708 \mu\text{g/g}$, $0.478 \mu\text{g/g}$, 니켈은 $0.375 \mu\text{g/g}$, $0.315 \mu\text{g/g}$ 이었다. 분말 성상에서는 망간이 $60.041 \mu\text{g/g}$, 구리는 $3.869 \mu\text{g/g}$ 로 높게 측정되었다. 반대로 카드뮴이 가장 낮은 농도로 측정되었는데 그 농도는 크림 성상

Table 7. Mean Concentration of Heavy Metal (Pb, As, Cd, and Cr) According to Color in Hair Dye Products

Color	No.	Pb ($\mu\text{g/g}$)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)
Yellow	15	0.876 ± 0.079 ¹⁾	0.005 ± 0.006	0.004 ± 0.003	0.606 ± 0.345
		0.010 - 0.356	0.001 - 0.023	0.001 - 0.009	0.065 - 1.343
Red	17	0.124 ± 0.092	0.005 ± 0.003	0.009 ± 0.008	0.914 ± 0.278
		0.034 - 0.332	0.002 - 0.010	0.001 - 0.025	0.555 - 1.461
Pink	18	0.115 ± 0.088	0.013 ± 0.017	0.003 ± 0.002	0.631 ± 0.239
		0.046 - 0.348	ND ²⁾ - 0.054	0.001 - 0.007	0.277 - 0.933
Brown	36	0.268 ± 0.457	0.061 ± 0.152	0.010 ± 0.013	0.911 ± 1.814
		0.032 - 2.548	ND - 0.756	0.001 - 0.061	0.043 - 1.290
Black	27	0.289 ± 0.437	0.101 ± 0.272	0.011 ± 0.015	1.471 ± 2.213
		0.053 - 1.782	0.051 - 0.163	0.008 - 0.011	0.241 - 7.526
Green	12	0.097 ± 0.048	0.028 ± 0.043	0.007 ± 0.007	0.792 ± 0.478
		0.211 - 0.366	0.051 - 0.163	0.008 - 0.011	0.954 - 1.579

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

2) ND : Not detected

Table 8. Mean Concentration of Heavy Metal (Mn, Ni, and Cu) According to Color in Hair Dye Products

Color	No.	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
Yellow	15	0.125 ± 0.286 ¹⁾	0.308 ± 0.500	0.135 ± 0.190
		0.004 - 1.172	0.013 - 1.474	0.013 - 0.664
Red	17	0.057 ± 0.057	0.349 ± 0.058	0.156 ± 0.115
		0.034 - 0.211	0.058 - 1.210	0.045 - 0.416
Pink	18	0.110 ± 0.115	0.354 ± 0.498	0.126 ± 0.120
		0.027 - 0.048	0.048 - 1.888	0.008 - 0.380
Brown	36	9.132 ± 24.866	0.712 ± 1.143	0.735 ± 1.553
		0.002 - 33.12	0.014 - 3.933	0.008 - 2.698
Black	27	11.436 ± 28.393	0.680 ± 1.089	0.868 ± 1.895
		0.024 - 39.407	0.028 - 3.124	0.023 - 7.324
Green	12	0.084 ± 0.071	0.902 ± 1.083	0.233 ± 0.276
		0.013 - 0.193	0.031 - 0.198	0.028 - 0.756

1) Data were expressed as mean \pm Standard deviation (minimum-maximum)

에서는 $0.007 \mu\text{g/g}$, 액체타입에서는 $0.008 \mu\text{g/g}$, 분말 타입에서는 $0.022 \mu\text{g/g}$ 로 측정되었다.

3.3. 염모제의 색상별 중금속 함량

산화형 염모제(제1제)의 색상별 비교는 7가지 색상으로 구분하여 비교하였으며, 색상별 중금속 농도의 평균 분포를 살펴보면(Table 7, 8) 통계적으로 유의한

차이를 보이지 않았다.

납의 경우 녹색이 0.097 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 노란색이 0.876 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 비소의 경우 적색이 0.005 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 흑색이 0.101 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다.

카드뮴의 경우 핑크색이 0.003 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 흑색이 0.011 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 크롬의 경우 노란색이 0.606 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 흑색이 1.471 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 망간의 경우 적색이 0.057 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 흑색이 11.436 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 니켈의 경우 노란색이 0.308 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 녹색이 0.902 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다. 구리의 경우 분홍색이 0.126 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 낮은 평균치를 보였고, 흑색이 0.868 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 평균치를 보였다.

4. 고 찰

납의 흡수는 주로 호흡기를 통하거나, 위장관을 통해서 이루어지고 미량은 피부를 통해서 흡수된다. 이렇게 흡수된 납은 소변으로 거의 배출되고 나머지는 머리카락, 손톱, 발톱 등을 통해 배출된다. 하지만 다량 체내로 흡수되면 인체의 여러 장기에 장애를 초래한다[6].

납 독성은 성인과 어린이들에게 있어 혈액학적, 위장 및 신경의 기능 장애를 초래한다. 고농도의 장기간 폭로에서는 만성 신장장애, 고혈압, 생식장애를 초래할 수 있고, 효소를 억제하여 세포의 칼슘 신진대사를 변질시키고 신장, 두뇌, 뼈에서 단백질 결합의 합성을 자극한다. 또한 저농도에 폭로되었을 때 임신한 여성의 경우 신경성 행동장애를 유발하며, 어린이들의 성장을 감소시킬 수 있다[7].

본 연구에서는 수집된 전체 염모제의 납 평균 농도는 0.211 $\mu\text{g/g}$ 로 최영진(1998)[8]의 0.63 $\mu\text{g/g}$, 위진림[9]의 4.090 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았고, 헤나 염모제의 경우 납 1.264 $\mu\text{g/g}$ 로 우효순[10]의 1.495 $\mu\text{g/g}$, Karim 등[11]의 8.00 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다.

또한 Tsankov 등[12]의 화장품 납농도 2.08 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다. 이 수치는 그들의 독성학적, 병리해부학적 실험

에 의한 결과로 산출된 최대허용농도 10 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮은 수치이며, 우리나라 화장품 안전기준 등에 관한 규정에서 납의 허용기준인 20 $\mu\text{g/g}$ (식품의약품안전처 고시 제2013-24호)보다 낮은 수치이다. 현재 염모제의 중금속 허용기준이 설정되어 있지 않지만 화장품도 납의 안전기준이 설정되어 있으므로 추후 염모제에 대해서도 안전기준을 설정하는 것이 마땅할 것으로 사료된다.

비소는 섭취 시 구토, 혈뇨성 설사를 일으키고 장기간 노출 시 식욕부진, 체중감소, 안면부종, 폐색성 황달, 신경염이나 피부각화증을 유발하며 심하면 피부암이나 폐암, 위장관암이 나타날 수도 있다[13]. 본 연구결과에서 전체 염모제의 비소 농도는 0.051 $\mu\text{g/g}$ 로 위진림[9]의 0.152 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다.

헤나 염모제의 경우 0.267 $\mu\text{g/g}$ 로 국내산 염모제 0.063 $\mu\text{g/g}$, 수입산 염모제 0.004 $\mu\text{g/g}$ 보다 높았다. 이는 우리나라 화장품 안전기준 등에 관한 규정에서 비소의 허용기준인 10 $\mu\text{g/g}$ (식품의약품안전처 고시 제2013-24호)보다 낮은 수치이다. 그러나 아직도 염모제는 비소에 관한 허용기준이 없는 실정이므로, 추후 비소도 화장품과 같이 염모제에 대해서도 안전기준을 설정하면 좋을 것으로 생각된다.

카드뮴은 부드럽고 유연한 은백색의 금속으로 아연 광의 채광이나 제련과정의 부산물로 생성되고 대부분의 식료품에 0.1 $\mu\text{g/g}$ 미만이 함유되어 있다. 또한 흡연 시 담배 한 개피당 0.1 ~ 0.2 $\mu\text{g/g}$ 의 카드뮴이 흡입되고 음료수에는 대개 5 $\mu\text{g/g}$ 이하로 존재한다고 한다. 카드뮴이 인체에 미치는 영향에 대해서는 급성 중독증을 비롯하여 폐부종, 기관지염, 전립선염을 유발할 수 있다[14]. 본 연구결과에 의하면 수집된 전체 염모제의 카드뮴 농도는 0.008 $\mu\text{g/g}$ 로 최영진[8]의 0.01 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮은 수치를 보였다.

또한 헤나에서는 0.008 $\mu\text{g/g}$ 로 검출되었으나 우효순[10]의 연구결과에서는 단 한건도 검출되지 않은 것으로 나타났다. 2013(식품의약품안전처 고시 제2013-24호)년도 카드뮴이 새롭게 화장품의 안전기준(5 $\mu\text{g/g}$)에 추가되었는데 염모제에 대해서도 카드뮴의 안전기준이 설정되면 좋을 것으로 사료된다.

크롬은 청백색의 단단한 금속으로 크롬 철광에서 주로 생성되고, 인체 내 필수적인 금속이면서도 결핍 시에는 탄수화물의 대사장애를 일으키며, 호흡기, 소

화기 및 피부를 통하여 체내에 흡수되어 간장, 신장, 부갑상선 및 골수 내에 축적되며 주로 신장을 통해 배설되지만 근육, 폐, 위장 및 피부 등에 병변을 일으킨다[15,16].

Hexavalent chromium compound는 쉽게 피부염을 초래하고, 크롬산염은 손톱이나 머리카락의 변색, 퇴색을 초래하기도 한다[17]. 본 연구 결과에 의하여 수집된 전체 염모제의 크롬 농도는 0.954 $\mu\text{g/g}$ 로 위진림[9]의 0.447 $\mu\text{g/g}$ 보다 높았다.

망간은 지각에 널리 분포되어 있으며, 12번째로 흔한 금속인 동시에 인체나 동물의 발육이나 성장에 필수 금속[18]이다. 체내 망간 결핍 시에는 골격 이상, 불임, 출생 시 사망률이 증가하며, 망간에 만성적으로 중독되면 두통, 불면, 관절 및 근육통, 경련, 정신착란증, 파킨슨씨증후군(Parkinson's syndrome)과 같은 증상을 초래할 수 있다[19]. 인체에 들어오는 망간은 주로 음식물과 함께 입으로 들어오며 하루 약 3 ~ 7 $\mu\text{g/g}$ 를 섭취한다. 배설은 장관을 통해서 이루어지며 특히 담즙으로 배설되나 극히 일부는 소변으로 배설되며 정상 건강 성인의 생체 내에는 약 12 ~ 20 mg 정도 존재한다[18].

본 연구결과에 의하면 수집한 전체 염모제의 망간 농도는 6.25 $\mu\text{g/g}$ 로 위진림[9]의 1.791 $\mu\text{g/g}$ 보다 높았다. 또한 헤나의 경우 72.044 $\mu\text{g/g}$ 로 우효순[10]의 일본산 헤나 81.025 $\mu\text{g/g}$ 과 인도산 헤나 53.365 $\mu\text{g/g}$ 의 중간 값에 해당된다.

구리는 인류 생활 중에서 가장 오래 사용되어 온 (7,000 ~ 8,000년 전)것으로 인체 내 필수금속이다. 철의 대사와 관련되어 철의 흡수나 골수의 세포형성에 관여하는 것으로 알려져 있으나, 그 생리적 작용에 대해서는 완전히 규명되지 않고 있으며, 성인의 경우 각 조직 내 100 ~ 150 $\mu\text{g/g}$ 가 포함되어 있다[20]. 또한 과다섭취하면 구토증세, 위통, 설사를 유발할 수 있고, 통계에 의하면 구리에 의한 건강장애는 알려지성 접촉성 피부염, 비출혈, 호흡기 자극 순이었다[21]. 본 연구결과에 의하면 수집한 전체 염모제의 구리농도는 0.544 $\mu\text{g/g}$ 로 최영진[8]의 1.63 $\mu\text{g/g}$, 위진림[9]의 11.60 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았으며, 헤나 염모제의 경우 4.640 $\mu\text{g/g}$ 로 우효순[10]의 6.437 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다.

니켈은 음식, 공기, 물에 소량 함유되어 있으며, 주로 취식, 흡입, 피부접촉을 통해 체내로 들어온다. 니

켈은 1978년 475건의 폐암과 152건의 비강암이 니켈 제련 공장의 종업원에서 발생되었음이 보고된 이래, 발암작용을 지닌 물질로써 주목을 끌게 되었다[6]. 니켈 중독증상은 폐나 비강의 발암작용, 호흡기 장애와 전신중독, 만성중독, 비충격천공, 접촉성 피부염 등을 유발하며 특히 Nickel carbonyl은 상온에서 증발하기 쉬운 액체로서 가장 독성이 강한 화합물인데 생체에 흡입되면 두통, 흉통, 호흡곤란, 현기증, 혈당과 중추신경 장애를 유발한다[6,7]. 니켈은 또한 크롬과 더불어 가장 흔한 알레르기 원인물질 중의 하나로 특히 여성에게 있어서는 빈번한 접촉피부염의 원인물질이다[22]. 본 연구 결과에서는 수집된 염색약 전체 니켈 농도 평균은 0.591 $\mu\text{g/g}$ 로 최영진[8]의 0.51 $\mu\text{g/g}$ 와 비슷하였으며, 헤나 염모제의 경우 3.076 $\mu\text{g/g}$ 로 우효순[10]의 5.446 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다.

5. 결 론

2012년 1월에서 10월 사이에 전국에서 유통 중인 산화형 염모제(1제) 125개 제품에서 납, 비소, 카드뮴, 크롬, 망간, 니켈 및 구리의 농도 측정과 국산, 수입산 및 헤나별, 색상별, 색상별로 비교해봄으로써 이에 관련된 분야의 기초자료를 제공하고자 본 연구를 시행하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 분석된 전체 염모제의 중금속 농도는 납 0.211 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.051 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.009 $\mu\text{g/g}$, 크롬 0.954 $\mu\text{g/g}$, 망간 6.250 $\mu\text{g/g}$, 니켈 0.591 $\mu\text{g/g}$ 및 구리 0.544 $\mu\text{g/g}$ 로 측정되었으며 납, 비소의 경우 우리나라 화장품 안전기준 등에 관한 규정에서 허용기준인 20 $\mu\text{g/g}$, 10 $\mu\text{g/g}$ (식품의약품안전처 고시 제2013-24호)보다 낮은 수치이다.

2. 헤나 염모제는 통계적으로 유의한 차이를 보였으며($p < 0.05$), 납 1.264 $\mu\text{g/g}$, 비소 0.267 $\mu\text{g/g}$, 카드뮴 0.025 $\mu\text{g/g}$, 크롬 4.055 $\mu\text{g/g}$, 망간 72.044 $\mu\text{g/g}$, 니켈 3.076 $\mu\text{g/g}$ 및 구리 4.640 $\mu\text{g/g}$ 로 국산 및 수입 염모제보다 높았다.

3. 염모제의 색상별 중금속 농도는 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 크림과 액체타입에서 크롬 각각 0.708 $\mu\text{g/g}$, 0.478 $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높았으며, 분말타입에서 망간이 60.041 $\mu\text{g/g}$ 로 높았다.

4. 염모제 색상별 중금속 농도는 통계적으로 유의

한 차이를 보이지 않았으며, 노란색의 경우 납, 크롬이 높은 평균 농도를 보였고, 적색과 분홍색의 염모제는 크롬, 갈색과 흑색은 망간이, 녹색은 니켈이 높은 평균 농도를 나타내었다.

Reference

1. J. S. Kim, Doctorw, *doctorw corp*, Seoul, Korea (2013).
2. G. R. Hughes, The cosmetic arts in ancient Egypt, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **10**, 159 (1959).
3. L. Kinlen and N. J. Doll, Interpretation of Negative Epidemiological Evidence for Carcinogenicity, *International Agency for Research on Cancer. Scientific Publication Number*, **65**, (1985).
4. S. A. Devos and P. G. Van Der Valk, The risk of active sensitization to PPD, *CONTACT DERMATITIS*, **44**, 273 (2001).
5. Korea Consumer Agency, A Safety of Service Beauty Hair (2005).
6. G. Lockitch, Perspectives on lead toxicity, *Clin-Biochem.*, **26**(5), 371 (1993).
7. Preventive medicine and Public health editor committee, Preventive medicine and Public health, *Gyeochookmunhwasa* (1996).
8. Y. J. Choi, A study on heavy metal concentration in hairdye on the market, Master's Thesis Dissertation, *Grate school of health, Inje University* (1998).
9. J. L. Wee, O. K. Yeo, and L. Shin, A study on heavy metal concentration in hairdye, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **28**, 9 (2008).
10. H. S. Woo, The study on the analysis with part of the heavy metal in the hair dyeing and the safety recognition, Master's Thesis Dissertation, *Beauty-Art Dept, Seo-Kyoung University* (2006).
11. N. J. Karim and E. J. Cyntia, Lead exposure from the use of *Lawsonia inermis* (Henna) in temporary paint-on-tattooing and hair dying, *Sci. Total Environ.*, **397**, 244 (2008).
12. I. Tsankov, I. Iordanova, D. Lolova, S. Uzunova, and S. Dinoeva, Hygienic evaluation of the content of heavy metals (lead and copper) in cosmetic products, *Probl. Khig.*, **7**, 127 (1982).
13. C. Reilly, Metal Contamination of Food, *Blackwell Science, Oxford, UK* (2002).
14. M. R. Zavon and C. D. Meadoves, Vascular sequelae to cadmium fume exposure, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **31**, 180 (1970).
15. K. M. Lee, A Study on Addiction of Chrome Compound, *Korean Industrial Medical Journal*, **17**(3), 60 (1978).
16. J. H. Lee, D. H. Moon, and J. T. Lee, A Study on Concentration of Heavy Metal of lower Nakdong River, *Inje Medical Journal*, **13**(1), 43 (1992).
17. D. Burrows, Chromium and the skin, *Br. J. Dermatol.*, **99**, 587 (1978).
18. D. Cronin, Chromate dermatitis from nickel in eye shadow, *Contact Dermatitis*, **20**, 380 (1989).
19. G. C. Cotozias, Metabolic modification of parkinson's disease and of chronic manganese poisoning, *Ann Rev Med*, **22**, 305 (1971).
20. K. S. Park, Heavy Metal Concentration in the Whole Blood of Healthy Person in Pusan Area, *Inje Medical Journal*, **10**(2), 187 (1989).
21. J. A. Jeung and J. M. Kim, A Study on Concentration of the Airbrone Copper and Biological Exposure Index in the Workplace Manipulating the Copper, Institute of Industrial Medicine, College of Medicine, Dong-A University, *Korean Industrial Hygiene Association*, **3**(1), 78 (1993).
22. S. Alexander, Allergy and the skin, *Practitioner*, **227**(1382), 1271 (1983).