

GC를 이용한 화장품 살균·보존제의 다성분 동시분석법

조상훈[†]·정홍래·김영숙·김양희·박은미·
신상운·엄경숙·홍세라·강효정·윤미혜

경기도보건환경연구원 보건연구기획팀
(2019년 1월 9일 접수, 2019년 2월 28일 수정, 2019년 3월 6일 채택)

Simultaneous Multicomponent Analysis of Preservatives in Cosmetics by Gas Chromatography

Sang Hun Cho[†], Hong Rae Jung, Young Sug Kim, Yang Hee Kim, Eun Mi Park,
Sang Woon Shin, Kyoung Suk Eum, Se Ra Hong, Hyo Jeong Kang, and Mi Hye Yoon

Public Health Research Planning Team, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment, 95 Pajangcheon-ro,
Jangan-gu, Suwon 16205, Korea

(Received January 9, 2019; Revised February 28, 2019; Accepted March 6, 2019)

요약: 우리나라化粧品の 살균·보존제 성분은 포지티브 리스트로 관리되고 있다. 포지티브 리스트는 적절한 정량분석법이 필요하지만 아직 분석법 개발이 미비한 상황이다. 본 실험에서는 가스크로마토그래피와 불꽃이온화검출기(GC/FID)를 이용하여 살균·보존제 성분 14종을 동시분석 하는 방법을 개발하였다. 분석법의 validation 결과 특이성을 확인하였고, 검량선의 직선성은 dehydroacetic acid (0.9891)를 제외한 14종에서 상관계수가 0.9997 이상으로 양호하였다. 검출한계(LOD)와 검량한계(LOQ)는 각각 0.0001 mg/mL ~ 0.0039 mg/mL와 0.0003 mg/mL ~ 0.0118 mg/mL로 나타났으나, dehydroacetic acid는 각각 0.0204 mg/mL, 0.0617 mg/mL로 나타났다. 반복성은 1.0% 이하로 나왔으나 dehydroacetic acid는 7.1%로 나왔다. 회수율은 96.9% ~ 109.2% 나타났다. 본 실험방법으로 유통 중인 화장품 50건을 검사한 결과 화장품에 주로 사용되는 살균·보존제는 chlorophene, phenoxyethanol, benzyl alcohol, parabens 이고, 모두 배합한도 이내로 검출되었다.

Abstract: Preservatives of cosmetics is managed by positive list in Korea. Positive list requires a proper quantitative analysis method, but the analysis method is still insufficient. In this study, gas chromatography with flame ionization detector was used to simultaneously analyze 14 preservatives in cosmetics. As a result of method validation, the specificity was confirmed by the calibration curves of 14 preservatives showing good linearity correlation coefficient of above 0.9997 except dehydroacetic acid (0.9891). The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of 14 preservatives were 0.0001 mg/mL ~ 0.0039 mg/mL and 0.0003 mg/mL ~ 0.0118 mg/mL, respectively, but they were 0.0204 mg/mL, 0.0617 mg/mL for dehydroacetic acid, respectively. The precision (Repeatability) of the values was less than 1.0%, but 7.1% for dehydroacetic acid. The Accuracy (% recovery) of 14 preservatives in cosmetics showed 96.9% ~ 109.2%. Finally, this method was applied to 50 cosmetics available in market. Results showed that the commonly used preservatives were chlorophene, phenoxyethanol, benzyl alcohol and parabens. However, the amount of the detected preservatives was within maximum allowed limits established by KFDA.

Keywords: Preservatives, Gas chromatography, Flame ionization detector, Positive list

[†] 주 저자 (e-mail: cshvg@gg.go.kr
call: 031)250-2584

1. 서론

우리나라 화장품산업은 2016년 13조 513억 원으로 전년 대비 21.6% 증가하였고, 이는 국내 GDP증가율(5.0%) 및 제조업 GDP증가율(2.8%)보다 상당히 높은 수준이다. 대외적으로는 2017년 3월 중국의 사드(THAAD) 보복 여파에도 불구하고 같은 해 6월부터 수출증가율은 전월대비 18.1% (전년 동월대비 8.5% 상승) 상승하며 다시 회복되었다. 우리나라 화장품 시장규모는 뛰어난 기술력을 바탕으로 2016년 기준 세계 8위를 기록했다[1].

한류열풍으로 국내 화장품의 수출이 증가하면서 화장품 안전사용 관련 법률도 국제적인 수준으로 개정, 보완되고 있다. 화장품 안전기준 등에 관한 규정은 2000년 7월 1일 제정되어 2017년 12월 29일(식품의약품안전처 고시 제2017-114호)까지 22번의 개정을 거쳐 안전성 기준이 정비되고 있다[2].

식품의약품안전처 고시는 화장품 제조 시 사용금지 원료와 사용제한 원료를 규정하고 있다. 사용금지 원료의 경우 정성실험으로 확인이 가능한 반면 사용제한 원료는 정량실험이 요구되고 있어 관리를 위한 적절한 분석방법이 필요하다. 식품의약품안전평가원에서는 국내 화장품 산업 발전을 지원하고 국민들의 안전한 화장품 사용을 목적으로 2016년 화장품시험법을 발간하였다[3].

사용제한 원료로는 2018년 현재 살균·보존제 성분과 자외선 차단제 및 의약외품에서 기능성화장품으로 전환되는 염모제 성분 등이 포함되며 법률에 의해 지정된 것 이외 성분은 사용할 수 없다[2]. 이는 포지티브 리스트(positive list)와 같은 개념이다. 포지티브 리스트는 원칙적으로 규제(금지)된 상태에서 사용이 인정되는 성분에 대하여 리스트화 함으로써 기준이 설정되어 있지 않은 성분들의 사용을 금지하는 제도다[4].

포지티브 리스트 항목 중 살균·보존제 성분은 화장품에 배합되어 미생물 오염을 방지함으로써 화장품의 유통 및 사용 중 품질유지에 중요한 역할을 한다. 하지만 특정 성분에서 접촉성 피부염과 알러지 반응 등 부작용이 보고되어 배합기준이 설정되었다. 현재 사용한도가 설정된 살균·보존제 성분은 글루타랄 등 58 성분이다[2]. 그러나 분석방법은 화장품시험법의 가이드라인[3]으로 19종(6가지 파라벤성분들을 동일성분으로 볼 때)에 대해 10가지 liquid chromatography (LC)분석법만이 수록되어 있어 성분들에 대한 적절한 정량분석법이 부족한 실정이다.

배합한도가 설정된 살균·보존제 성분들의 분석법을 보완하기 위해 LC나 liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS)를 이용한 동시분석법이 개발되었다[5,6]. 동시분석법은 여러 성분을 빠른 시간에 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 LC를 이용한 동시분석법의 경우 UV detector에서 각각의 분석물질들이 나타내는 최대흡수파장이 다르고, 이동상 조건에 민감한 특성이 있어 최적의 분석조건으로써 한계가 있다. 반면 gas chromatography (GC)를 이용한다면 이런 단점을 보완할 수 있고 이동상 조건 등에 영향을 받는 LC분석법에 비하여 안정적인 분석이 가능하다.

본 연구는 GC와 flame ionization detector (FID)를 이용하여 살균·보존제 성분 15종에 대한 동시분석방법을 개발한 것이다. 분석대상 성분은 화장품 성분을 알려주는 스마트폰 앱을 사용하여 배합한도가 설정된 살균·보존제 성분들 중 가장 많이 사용되고 있는 성분들을 중심으로 선정하였고 성분명은 chlorobutanol, benzyl alcohol, phenoxyethanol, thymol, dehydroacetic acid, 2,4-dichlorobenzylalcohol, p-chloro-m-cresol, 3,4-dichlorobenzylalcohol, methyl-4-hydroxybenzoate, ethyl-4-hydroxybenzoate, isopropyl-4-hydroxybenzoate, propyl-4-hydroxybenzoate, chlorophenesin, butyl-4-hydroxybenzoate, chlorophene이다. 또한 이 분석법을 이용하여 시중에 유통 중인 스킨케어제품 50건(크림 18건, 스킨 16건, 세럼 11건, 로션 5건)에 대해 분석대상 성분들의 함량을 조사했다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 분석기기

동시분석실험에 사용한 살균·보존제 표준시약은 chlorobutanol (USP reference standard, India), benzyl alcohol (Wako, Japan), phenoxyethanol (Sigma-Aldrich, USA), thymol (Sigma-Aldrich, USA), dehydroacetic acid (Sigma-Aldrich, USA), 2,4-dichlorobenzyl alcohol (Sigma-Aldrich, USA), p-chloro-m-cresol (Sigma-Aldrich, USA), 3,4-dichlorobenzyl alcohol (TIC, Japan), methyl-4-hydroxybenzoate (Sigma-Aldrich, USA), ethyl-4-hydroxybenzoate (Wako, Japan), Isopropyl-hydroxybenzoate (Dr.Ehrenstorfer GmbH, Germany), butyl-4-hydroxybenzoate (Wako, Japan), chlorophene (Sigma-Aldrich, USA)이다. 용매는 methanol (Merck, Germany)을 사용하였다.

실험에 사용한 분석장비는 GC (Agilent 6890N, USA)와

Table 1. Analysis Conditions of Gas Chromatography

Instrument	GC/FID		
Inlet	Splitless, 220 °C		
	1.0 injection		
Flow rate	N ² 2.0 mL/min		
Column	DB-1701		
	(30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)		
Oven temperature	Time (min)	Temp. (°C)	Hold (min)
	Initial	60	5
	6	120	10
	3	240	5
Detector	250 °C		

FID (Agilent, USA)이고, 분석 컬럼은 DB-1701 (30 m, 0.25 mm id., 0.25 μm film thickness, Agilent, USA)이다.

2.2. 분석방법

본 실험에서는 15종의 표준시약을 각각 약 1 g씩 100 mL flask에 넣어 methanol로 녹여 표준원액을 만들었다. 표준원액 15종은 분석농도에 맞추어 100 mL flask에 혼합한 후 methanol로 표선을 맞추어 혼합표준용액을 만들었다. 혼합표준용액은 희석하여 6 point 검량선을 작성하였다. 분석장비는 FID를 검출기로 하는 GC를 사용하였고 분석조건은 Table 1과 같았다. 주입구와 검출기 온도는 각각 220 °C 와 250 °C로 하였고, 이동상은 질소가스를 3.0 mL/min 유속으로 사용하였다. 주입량은 1 μL이고, splitless로 60 °C 에서 주입하여 5 min 간 유지 후 5 °C/min으로 120 °C까지 온도를 올리고 10 min 간 유지 후 다시 5 °C/min으로 240 °C 까지 온도를 올려 살균·보존제 15종을 동시 분석하였다.

2.3. 실험방법의 Validation

분석법의 검증은 의약품등 분석법의 밸리데이션에 대한 지침[7]을 참고하여 특이성(specificity), 직선성(linearity), 검출한계(detection limit), 정량한계(quantitation limit), 정밀성(precision), 정확성(accuracy)을 확인하였다.

2.3.1. 특이성

특이성은 불순물, 분해물, 배합성분 등의 혼재 상태에서 분석대상물을 선택적으로 정확히 측정할 수 있는 능력이다. 본 실험에서는 유통 화장품 중 세럼 1종을 선정하여

혼합표준용액을 첨가하고 각각의 15종 단일표준용액을 분석하여 주성분 피크의 머무름 시간(retention time)이 일치함을 확인하였다.

2.3.2. 직선성

측정범위 내에서 신호를 분석대상물질의 농도 또는 함량에 대한 함수로 작성한 그래프를 이용하여 직선성을 측정한다. 본 실험에서는 6 point 검량선을 작성하여 회기직선의 정보 (y-절편과 기울기)와 상관계수를 검토한 후 직선성을 확인하였다.

2.3.3. 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ)

검출한계는 검체 중에 존재하는 분석대상물질의 검출 가능한 최소량을 말하며, 반드시 정량이 가능할 필요는 없다. 정량한계는 적절한 정밀성과 정확성을 가진 정량값으로 표현할 수 있는 분석대상물질의 최소량을 말한다. 본 실험에서는 검량선을 3회 작성하여 반응의 표준편차와 검량선의 기울기에 근거하여 측정하였다. 산출 방법은 국제의약품규제조화위원회(International conference on harmonization of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use; ICH)에서 제시한 방법을 사용하였다[8].

$$\text{검출한계} = 3.3 \times \delta/S$$

$$\text{검량한계} = 10 \times \delta/S$$

위 식에서 δ 는 y-절편의 평균 표준편차이며 S는 검량선의 평균 기울기를 말한다. 이 때 y축은 분석물의 농도 (mg/mL)다.

2.3.4. 정밀성

정밀성은 하나의 균질화된 분석시료를 반복해서 분석할 때 재현성 정도를 평가한다. 본 실험에서는 분석대상물질을 3회 반복 측정하여 평균과 표준편차를 구하여 상대표준편차(% RSD)를 확인하였다.

2.3.5. 정확성

정확성의 평가는 회수율 측정을 통해 평가하였다. 적합한 화장품 시료를 선정하여 알고 있는 농도의 표준액을 주입하고 같은 농도의 표준액과 비교하여 측정하였다.

$$\text{회수율(\%)} = (C_F - C_U) \times 100/C_A$$

Table 2. Linear Regression, LOD and LOQ of Standard Calibration for 15 Preservatives

Compounds	Concentration range (mg/mL)	Regression eqn.	Correlation coefficient (R ²)	LOD (mg/mL)	LOQ (mg/mL)
Chlorobutanol	0.0048~0.1532	6128.6x + 3.82	0.9999	0.0003	0.0008
Benzyl alcohol	0.0047~0.1505	17935.9x + 7.59	0.9999	0.0003	0.0008
Phenoxyethanol	0.0471~1.5060	6834.7x + 40.92	0.9999	0.0016	0.0049
Thymol	0.0048~0.1548	17666.1x + 13.48	0.9999	0.0001	0.0003
Dehydroacetic acid	0.0500~0.3996	3653.4x - 207.43	0.9891	0.0204	0.0617
2,4-Dichlorobenzyl alcohol	0.0048~0.1532	10171.3x - 3.83	0.9998	0.0003	0.0008
p-Chloro-m-cresol	0.0047~0.1517	12785.5x + 5.41	0.9997	0.0002	0.0007
3,4-Dichlorobenzyl alcohol	0.0048~0.1544	10326.9x - 3.39	0.9997	0.0003	0.0008
Methyl-4-Hydroxybenzoate	0.0253~0.8096	5219.1x - 9.24	0.9998	0.0023	0.0070
Ethyl-4-Hydroxybenzoate	0.0251~0.8032	5504.3x + 0.43	0.9998	0.0026	0.0080
Isopropyl-4-Hydroxybenzoate	0.0251~0.8016	5795.6x + 10.82	0.9997	0.0028	0.0085
Propyl-4-Hydroxybenzoate	0.0253~0.8080	5833.4x - 6.74	0.9998	0.0029	0.0087
Chlorophenesin	0.0236~0.7538	1743.8x - 28.60	0.9997	0.0039	0.0118
Butyl-4-Hydroxybenzoate	0.0063~0.2016	25865.9x - 24.18	0.9998	0.0007	0.0022
Chlorophene	0.0049~0.1568	13936.1x + 6.37	0.9998	0.0006	0.0018

이 때 C_f 는 시료에 주입된 표준액의 농도, C_i 는 시료에 표준액이 주입되기 전 상태의 농도, C_A 는 표준액 농도를 말한다.

2.4. 유통화장품의 살균보존료 성분 분석

개발한 분석법을 이용하여 시중에 유통 중인 스킨케어 제품 50건을 수거 분석하였다. 시료의 전처리하는 시료 1 g ~ 2 g을 정확히 취하여 50 mL flask에 넣고 methanol을 적당히 가하여 볼텍스 믹서(Benchmixer vortexer, USA)로 2500 rpm에서 10 min 동안 혼합하였다. 혼합물이 담겨있는 flask에 methanol을 표선까지 채우고 흔들어서 섞고 원심분리 튜브에 옮겨 3500 rpm에서 10 min 동안 원심분리(Combi-514R, HANIL, Korea) 후 상등액을 취하여 시료액으로 하였다. 시료액은 제품 당 3개씩 만들어 개발한 분석법으로 분석하고 피크면적을 검량선에 적용하여 %로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험방법의 Validation

본 연구를 통해 개발한 살균·보존제 15종 동시분석법의 validation자료는 Table 2와 3과 같다.

3.1.1. 직선성

표준시약 15종을 각각 50 mg/mL ~ 10 mg/mL 농도가 되도록 methanol로 용해하여 표준원액을 만들었다. 표준용액을 100 mL flask에 혼합하여 Table 2에 표시된 농도범위로 희석하여 혼합표준용액을 만들었다. GC/FID로 3회 반복 분석하여 6 point 검량선을 작성하였다. 피크면적을 Y축으로 표준액의 농도를 X축으로 하였고 상관관계식과 R² 값은 Table 2와 같다. 표준액의 R² 값이 대부분 0.9997 이상으로 좋은 직선성을 나타냈으나 dehydroacetic acid의 경우 0.9891로 직선성이 낮게 나타났다. 이 성분의 경우 화장품 시험법 가이드라인에 LC분석법으로 등재되어 있다.

3.1.2. 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ)

혼합표준용액을 이용하여 검량선을 3번 작성하여 검량선의 기울기 평균과 Y절편의 표준편차를 구하여 2.3.3의 계산식으로 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 각각 구했다. 실험결과는 Table 2와 같다. LOD는 0.0001 mg/mL ~ 0.0039 mg/mL 수준에서 LOQ는 0.0003 mg/mL ~ 0.0118 mg/mL 수준으로 나왔으나 dehydroacetic acid는 LOD와 LOQ에서 각각 0.0204 mg/mL, 0.0617 mg/mL로 나타나 다른 성분들과 차이를 보였다.

Table 3. Accuracy (recovery) and Precision (repeatability) for the Determination of 15 Preservatives in Cosmetics

Compounds	Recovery (%)	Repeatability (% RSD)
Chlorobutanol	98.7	0.6
Benzyl alcohol	100.0	0.1
Phenoxyethanol	102.5	0.5
Thymol	104.4	0.6
Dehydroacetic acid	107.8	7.1
2,4-Dichlorobenzyl alcohol	100.9	0.3
p-Chloro-m-cresol	100.4	0.2
3,4-Dichlorobenzyl alcohol	101.7	0.2
Methyl-4-Hydroxybenzoate	96.9	0.9
Ethyl-4-Hydroxybenzoate	97.6	0.8
Isopropyl-4-Hydroxybenzoate	98.0	0.7
Propyl-4-Hydroxybenzoate	98.3	0.6
Chlorophenesin	109.2	0.2
Butyl-4-Hydroxybenzoate	99.4	0.4
Chlorophene	102.3	0.4

3.1.3. 정밀성과 정확성

정밀성과 정확성 자료는 Table 3과 같다. 정밀성은 3회 반복 측정하여 피크면적의 상대표준편차(% RSD)로 확인하였고, 정확성은 화장품 중 세럼을 1종 선정하여 대조군과 동일한 농도의 혼합표준용액을 주입하여 회수률(% recovery)을 확인하였다. 계산식은 2.3.5와 같았다. 분석결과 RSD는 0.1% ~ 0.9%로 나타났다. 실제로 50건의 시료를 분석결과 개발된 분석법으로 최종 측정되는 농도수준은 1% ~ 0.01%로 AOAC 가이드라인 기준과 비교하면 최종분석물의 농도수준이 1%, 0.1%, 0.01%일 때 RSD 기준은 각각 2.7%, 3.7%, 5.3%로 14개 항목의 측정결과는 기준이하로 적합하였으나 dehydroacetic acid는 7.1이 나와 GC/FID 조건에서 반복측정 시 표준편차가 큰 것으로 나타났다. 회수률의 경우 96.9% ~ 109.2%로 AOAC 기준인 90% ~ 107%에 비슷한 수준을 보였지만, chlorophene과 dehydroacetic acid는 각각 109.2%와 107.8%로 적정범위를 초과하였다[9].

3.2. 시료의 분석결과

경기도지역에 있는 백화점 1곳, 대형유통매장 4곳에서 화장품 50개(크림 18개, 스킨 16개, 세럼 11개, 로션 5개)을 수거하여 본 시험법으로 정량한 결과는 Table 4와 같다. 수

거한 화장품들은 매일 사용하는 기초화장품류로 장시간 피부에 영향을 줄 수 있기 때문에 살균·보존제의 잔류관리가 중요하다. 스킨케어제품에는 주로 chlorophenesin과 phenoxyethanol 성분이 사용되었고 제품 3개에서 benzylalcohol과 parabens 2종(methyl-4-hydroxybenzoate와 propyl-4-hydroxybenzoate)이 검출되었다. 수거한 제품 50개 중 8개(크림 1개, 스킨 3개, 세럼 3개, 로션 1개)는 살균·보존제 무첨가 제품으로 분석대상 15개의 살균·보존제는 검출되지 않았다. 검출된 성분들은 모두 각 제품들에 표시되어 있어 표시위반은 없었다.

분석결과 chlorophenesin은 0.0041% ~ 0.2878% (기준: 0.3% 이하), phenoxyethanol은 0.0011% ~ 0.1924% (기준: 1% 이하), benzyl alcohol 0.0504% (기준: 1% 이하), methyl-4-hydroxybenzoate, propyl-4-hydroxybenzoate는 각각 0.0429%, 0.1717% (기준: 단일성분의 경우 0.4% 이하, 혼합사용의 경우 0.8% 이하)로 기준 이하였다. 정 등[10]에 따르면 125건의 어린이용 화장품에 사용된 보존제의 함량은 각각 phenoxyethanol 0.01% ~ 0.91% (n = 35), 0.01% ~ 0.78% (n = 9), methyl-4-hydroxybenzoate 0.04% ~ 0.21% (n = 8), propyl-4-hydroxybenzoate 0.02% ~ 0.09% (n = 8)으로 모두 기준 이하로 관리되고 있었다. 박 등의 연구에 따르면 국내 유통 중인 기능성화장품 100개를 대상으로 살균·보존제를 분석한 결과 phenoxyethanol이 61개로 가장 많이 사용하는 성분으로 나타났고 함량은 0.004% ~ 0.6%였다. chlorophenesin은 3개로 함량은 0.002% ~ 0.2%였다. 기타 성분으로 benzyl alcohol은 8개로 함량은 0.004% ~ 0.9%, methyl-4-hydroxybenzoate은 11개로 0.005% ~ 0.3%, propyl-4-hydroxybenzoate은 7개로 0.08% ~ 0.1%로 보고되었다[11]. 본 실험결과와 비교했을 때 최근 화장품의 보존료 성분으로 chlorophenesin의 사용빈도가 높아진 것을 알 수 있었다. 본 실험과 선행 연구들의 결과를 통해 유통 중인 화장품의 살균·보존제는 기준 이하로 관리되고 있음을 알 수 있다.

제형별로 보면 크림의 경우 총 18개 제품 중 phenoxyethanol은 14개 제품에 첨가되어 가장 많이 사용하는 성분이었다. chlorophenesin은 13개 제품에, benzyl alcohol은 1개 제품에, paraben류는 제품 2개에서 methyl-4-hydroxybenzoate와 propyl-4-hydroxybenzoate이 혼합사용되었다. 박 등의 연구에 따르면 paraben류는 2개 이상 혼합사용하며 화장품 제조 시 methyl, propyl, ethyl, butyl paraben 순으로 많이 사용했다[5]. 그 밖에 로션, 세럼, 스킨제품에서는 phenoxyethanol

Table 4. Concentration (%) of Preservatives in Korea Cosmetics

Type of Cosmetics	Sample No.	Chlorophenesin	Phenoxyethanol	Benzyl alcohol	Methyl-4-Hydroxybenzoate	Propyl-4-Hydroxybenzoate
Cream (18)	1	0.1349	0.0717			
	2	0.1197	0.0541			
	3	0.0153	0.1343			
	4	0.1229	0.1244		0.0429	0.1717
	5	0.1519	0.1259			
	6	0.1535				
	7	0.2391				
	8	0.1833	0.1924			
	9	0.0675	0.0354			
	10	0.0906	0.0662			
	11	0.0041	0.1044			
	12	0.0750	0.0333			
	13					
	14		0.0349			
	15		0.0005			
	16		0.0814			
	17		0.1231		0.0413	0.0244
		18	0.0668		0.0504	
Lotion (5)	19	0.1294	0.0654			
	20		0.0728			
	21	0.0759	0.0368			
	22					
	23		0.0007			
Serum (11)	24	0.0706	0.0709			
	25		0.0691			
	26	0.2878	0.0597			
	27	0.0639	0.0354			
	28					
	29					
	30		0.0555			
	31					
	32		0.0539			
	33		0.0010			
	34		0.0746			
Skin (16)	35	0.0751	0.0918			
	36		0.0672			
	37	0.0485	0.0972			
	38	0.0983				
	39	0.1403	0.0778			
	40	0.0041	0.1060			
	41	0.0829	0.0380			
	42					
	43					
	44		0.0530			
	45		0.0368			
	46		0.0539			
	47		0.0513			
	48		0.0798			
	49		0.0011			
		50				

과 chlorophenesin 성분만 검출되었고 검출률은 phenoxyethanol 이 높았다. 총 50개 제품 분석결과 chlorophenesin을 사용한 제품은 24개, phenoxyethanol은 38개로 phenoxyethanol을 보존료로 사용하는 제품이 많았고, chlorophenesin과 phenoxyethanol을 혼합사용한 제품은 20개로 두 성분을 혼합사용하는 경우가 많았다. Benzyl alcohol을 사용한 제품은 크림 1개, paraben류는 2개 제품에서 검출되었다. 보존료를 2개 이상 혼합사용하는 제품은 22개(44%)로 나타났다.

4. 결 론

우리나라에서 화장품에 사용하는 살균·보존제 성분은 원칙적으로 규제(금지)된 상태에서 사용이 인정되는 성분에 대하여 리스트화 함으로써 기준이 설정되어 있지 않은 성분들의 사용을 금지하는 positive list 개념으로 관리하고 있다. positive list 로 관리하는 성분들의 경우 필연적으로 정량이 가능한 실험법이 필요하다. 본 연구에서는 화장품에 적용되는 positive list 항목 중 살균·보존제 성분의 분석에 필요한 분석법을 개발하였다. 분석장비는 GC/FID 를 이용하였고, dehydroacetic acid 성분을 제외하고 살균·보존제 14종을 동시분석했다. 본 연구로 개발된 분석법의 validation 검토과정과 유통 화장품 50개의 수거 검사를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개발한 분석방법은 dehydroacetic acid 를 제외한 14개 성분이 특이성(specificity), 직선성(linearity), 검출한계(detection limit), 정량한계(quantitation limit), 정밀성(precision), 정확성(accuracy) 모두 AOAC 가이드라인 기준에 적합하여 분석법으로 적절하였다.
2. Dehydroacetic acid 성분의 경우 직선성이 0.9891로 반복측정에 따른 상대표준편차는 7.1로 높게 나타났다. Dehydroacetic acid 는 본 연구를 통해 개발한 GC 분석법 사용에 부적합하였다.
3. 개발한 분석법을 이용하여 유통 중인 화장품 50개를 수거하여 측정한 결과 phenoxyethanol (38개), chlorophenesin (24개), methyl-4-hydroxybenzoate (2개), propyl-4-hydroxybenzoate (2개), benzyl alcohol (1개) 순으로 검출되었고 2가지 성분 이상 혼합사용한 제품은 22개(44%)였다.
4. 본 연구를 통해 GC 를 이용한 살균·보존제 14종 분석법을 개발하였고, 유통 화장품 50개를 분석한 결과 살균·보존제 성분들은 기준이하로 관리되고 있었다.

Reference

1. M. S. Shin, 2017 Cosmetics Industry Analysis Report, Korea health industry development institute (KHIDI), 3 (2017).
2. Ministry of food and drug safety (MFDS) Notice No. 2017-114, MFDS, Korea (2017.12.29.).
3. National Institute of food and drug safety, Analytical method of Cosmetics, National Institute of food and drug safety, Korea 11 (2016).
4. Korea crop protection association, *Agrochemical News Magazine*, **4**, 37 (2006).
5. G. B. Park and S. G. Lee, Simultaneous determination of parabens in cosmetics by LC/MS, *Analytical Science & Technology*, **23**(1), 54 (2010).
6. T. Wu, C. Wang and Q. Ma, Simultaneous determination of 21 preservatives in cosmetics by ultra performance liquid chromatography, *Int J Cosmet Sci*, **30**(5), 367 (2008).
7. Ministry of food and drug safety, Notice No. 2014-194, Validation guidelines in the korea pharmacopoeia 11 edition, 2431 (2014.12.5.).
8. International conference on harmonization of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use, Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1), 1 (2005).
9. Association of official agricultural chemists (AOAC), Guidelines for standard method performance requirements, Appendix F, 9 (2016).
10. S. J. Jung, Y. S. Hwang, C. M. Choi, A. S. Park, S. U. Kim, H. J. Kim, J. H. Kim, and K. Jung, Examination and quantification of preservatives in cosmetics for children, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **41**(3), 219 (2015).
11. J. H. Park, J. P. Kim, J. A. Kim, K. W. Seo, E. S. Kim, and J. M. Seo, Survey of preservatives and UV filter ingredients of distributed sunblock products in korea, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea* **43**(4), 381 (2017).