

네일 관련 제품들의 프탈레이트 분석에 관한 연구

박 신 희[†] · 송 서 현 · 김 현 주 · 조 윤 식 · 김 애 란 · 김 범 호 · 홍 미 연 · 박 상 현 · 윤 미 혜

경기도보건환경연구원 의약품분석팀
(2019년 5월 9일 접수, 2019년 7월 17일 수정, 2019년 8월 13일 채택)

A Study on Phthalate Analysis of Nail Related Products

Sin-Hee Rark[†], Seo-Hyeon Song, Hyun-Joo Kim, Youn-Sik Cho, Ae-Ran Kim,
Beom-Ho Kim, Mi-Yeun Hong, Sang-Hyun Park, and Mi-Hye Yoon

Pharmaceutical Analysis Team, Gyeonggi-Do Institute of Health and Environment,
95 Pajangcheon-ro, Jangan-gu, Suwon 16205, Korea

(Received May 9, 2019; Revised July 17, 2019; Accepted August 13, 2019)

요약: 프탈레이트는 내분비계 교란 물질로서 성호르몬과 구조가 유사하여 주로 생식독성과 발달독성을 나타낸다. 이번 연구에서는 우리나라 화장품규제 물질인 3종 프탈레이트 이외 어린이제품 안전공통기준, EU 화장품 기준 (EC No. 1223/2009) 등에서 규제하고 있는 프탈레이트 종류를 추가하여 총 11종 프탈레이트에 관하여 분석을 실시하였다. GC-MS/MS를 이용하여 분석조건을 설정하였고 분석방법에 대한 유효성 검증 결과 특이성, 직선성, 회수율, 정밀성, 정량한계 등을 만족하였다. 유효성이 검증된 시험방법을 이용하여 네일 화장품 및 네일 관련 제품 82건을 대상으로 분석을 실시하였다. 네일 폴리시에서는 DBP, BBP, DEHP, DPP, DIBP, DIDP 등 6종의 프탈레이트가 1.0 ~ 59.8 $\mu\text{g/g}$ 의 농도로 검출되었으나 우리나라 화장품기준에 적합하였다. 인조손톱에서는 DIBP, DBP 2종에서 1.1 ~ 2.6 $\mu\text{g/g}$, 글루에서 DBP, DEHP 2종 1.4 ~ 2.5 $\mu\text{g/g}$, 스티커 DIBP, DBP, DEHP 3종에서 2.5 ~ 33.3 $\mu\text{g/g}$ 의 결과가 나왔고 ‘어린이제품 공통안전기준’을 적용시 모두 적합하였다. DIBP는 우리나라에는 규제물질이 아니지만 DBP (86.6%), DEHP (63.4%)에 이어 14.6%의 검출률을 나타내었다. 현재 우리나라 기준으로는 네일 제품이 프탈레이트에 대해 안전하다고 판단되지만 비규제물질에 대한 지속적인 감시와 연구도 필요할 것으로 사료된다.

Abstract: Phthalates, endocrine disrupting chemicals, are similar in structure to sex hormones and mainly show reproductive toxicity and developmental toxicity. In this study, we analyzed 11 phthalates, including 3 kinds of phthalates prohibited in cosmetic use and 8 kinds of phthalates regulated in ‘Common standards for children’s products safety’ and EU cosmetic regulation (EC No. 1223/2009). The phthalate analysis was optimized using GC-MS/MS. In analytical method validation, this method was satisfied in specificity, linearity, recovery rate, accuracy and MQL. Therefore, we used this method to analyze 82 products of Nail cosmetics & polish. Although six phthalates such as DBP, BBP, DEHP, DPP, DIBP and DIDP were detected at concentrations of 1.0 ~ 59.8 $\mu\text{g/g}$, they were suitable to Korean cosmetic standards. DIBP and DBP were detected at concentration of 1.1 ~ 2.6 $\mu\text{g/g}$ in artificial nail, DBP and DEHP were 1.4 ~ 2.5 $\mu\text{g/g}$ in glue for nails, and DIBP, DBP, and DEHP were 2.5 ~ 33.3 $\mu\text{g/g}$ in nail stickers. Although substances such as DBP and DEHP in artificial nail, Glue for nails, and nail stickers were detected, they were suitable to ‘Common safety standards for children’s products. DIBP is not a regulated substance in Korea but showed the third highest detection rate following DBP (84.6%) and DEHP (63.4%). The concentration of phthalates detected in nail products is considered to be safe in current standards but continuous monitoring and research about non-regulated substances are also needed to be considered.

Keywords: nail polish, phthalates, cosmetic regulations, GC-MS/MS, validations

[†] 주 저자 (e-mail: psh75@gg.go.kr
call: 031) 250-2561

1. 서 론

최근 한 연구결과에 의하면 초등학교 6학년이 되면 대부분의 어린이들이 메이크업 화장품을 사용하는데 그중 네일 폴리시(nail polish)는 전체 조사학생의 45.9%가 사용한다는 조사 결과가 있었다. 두 명 중 한명은 네일 폴리시를 사용한다는 결과인데 가격이 비교적 저렴하고 색상이 다양한 네일 폴리시는 립글로스나 틴트 같은 립제품 다음으로 초등생들이 자주 사용하는 화장품이다[1]. 네일 폴리시 이외에도 네일을 꾸미기 위해서 인조손톱, 스티커, 손톱위에 고정시키는 파츠, 큐빅 등 다양한 소재와 형식의 제품들이 시장에 유통되고 있다. 요즘은 ‘립스틱 효과’ 대신 ‘매니큐어 효과’라는 유행어가 생길 정도로 네일 화장품은 적은 돈을 들여 큰 심리적 만족감을 얻는 아이템으로 자리 잡고 있다.

화장품법 시행규칙 제 19조 제3항 및 별표에 따르면 네일 폴리시는 네일 에나멜 이라고도 부르며 흔히 매니큐어라는 표현도 쓰지만 화장품의 분류 중에는 ‘손발톱용 제품류’에 속하며 네일 폴리시 외에 베이스코트(basecoats), 언더코트(under coats), 탑코트(topcoats), 네일 크림·로션·에센스, 네일 폴리시·네일 에나멜 리무버, 그 밖의 손발톱용 제품류가 포함되어 있다.

프탈레이트는 주로 플라스틱을 제조할 때 합성수지의 가공을 용이하게 하기 위한 가소제로서 첨가하는 화학물질이지만 점성조절제, 고화제, 안정제, 윤활제, 유화제로 쓰일 수 있는 성질이 있어 전자제품, 페인트 안료, 접착제, 식품용기, 샴푸, 향수, 화장품 및 의료용기 등 일상생활에서 광범위하게 사용되고 있다[2]. 프탈레이트의 다양한 기능과 저렴한 가격으로 현재 일상생활에서 프탈레이트의 노출을 완전히 피하는건 거의 불가능하다.

프탈레이트는 주로 경구나 흡입, 또는 피부를 통해 인체에 유입되게 된다[3,4]. 체내에서 프탈레이트는 주로 호르몬을 흉내내어 과반응을 유도시키거나 정상적 기능을 억제하기 때문에 내분비계 교란물질로서 작용한다. 대표적으로 남성의 경우 정자손상[5], 여성의 경우 성조숙증[6]을 유발시켜 생식기능에 심각한 영향을 주며 결국 불임에 이르게 한다. 특히 프탈레이트에 노출된 사춘기 여학생에서 발견되는 성조숙증은 사회적으로도 큰 이슈가 되어왔다. 프탈레이트는 1개의 벤젠고리(benzene ring)와 2개의 카르복실기(carboxyl group)의 위치에 따라 *ortho*, *meta*, *para* 구조로 나뉘어지는데 이중 *ortho* 구조가 에스트로겐과 유사

한 구조로서 성조숙증과 밀접한 관련이 있다[7].

프탈레이트는 저렴한 가격과 뛰어난 기능성으로 플라스틱, 화장품, 의료용기 등 다양한 제조산업 분야에서 사용되어져 왔다. 현대 일상생활에서 흔히 접할 수 있고 자연 상태에서 분해가 어려우며 내분비계 교란작용을 하는 프탈레이트에 대해 국가별로 규제를 하고 있지만 그 적용범위에 따른 종류와 강도는 다르다. 예를 들어 우리나라 화장품 기준은 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate, DBP), 디에틸헥실프탈레이트(diethylhexyl phthalate, DEHP), 벤질부틸 프탈레이트(benzyl butyl phthalate, BBP) 3종을 배합금지 물질로 분류하고 있으며 비의도적인 오염가능성 때문에 3종의 합으로서 100 ppm이하로 규제하고 있지만[8] EU는 총 8종의 프탈레이트 물질에 대해 배합금지 시키고 있다[9]. 또한 EU는 2019년부터 생산되는 전 전자제품에 대해 DBP, DEHP, BBP, 디이소부틸프탈레이트(diisobutyl phthalate, DIBP) 등 4종 물질에 대해 각 물질별 농도가 0.1%를 넘지 못하도록 하는 규정을 시행할 예정이다[10].

네일 화장품은 폭넓은 연령층에서 사용하면서도 나날이 다양한 칼라, 방식의 제품이 시중에 유통되고 있다. 이번 연구에서는 네일 화장품과 네일 관련제품에 대해 우리나라 화장품과 공산품에서 규제하고 있는 DBP, DEHP, BBP, 디이소노닐프탈레이트(diisononyl phthalate, DINP), 디-엔-옥틸프탈레이트(di-n-octyl phthalate, DNOP), 디이소데실프탈레이트(diisodecyl phthalate, DIDP) 등 6종의 프탈레이트 이외에 EU에서 화장품 배합금지 물질로 지정한 DIBP, 디메톡시에틸프탈레이트(di(2-methoxyethyl)phthalate, DMEP), 디-엔-펜틸 프탈레이트(di-n-pentyl phthalate, DnPP), 디이소펜틸 프탈레이트(diisopentyl phthalate, DiPP), 엔-펜틸이소펜틸 프탈레이트(n-pentylisopentyl phthalate, DPP) 등 5종의 프탈레이트에 대해 추가 분석을 시행하여 현재 우리나라에서 규제하고 있는 프탈레이트의 기준을 만족하는지와 우리나라에서는 아직은 규제물질이 아니지만 유럽에서 규제를 시행하거나 시행 예정인 물질들의 검출현황을 통해 관련 제품들의 프탈레이트 안전성에 대해 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

대형 유통매장과 백화점, 인터넷에서 유통되고 있는 시중 판매점 및 인터넷을 통해 유통되고 있는 네일 폴리시와 네일 관련 제품을 수거하였다. 그 중 화장품인 네일 폴리

Table 1. Origins of the Nail Products

Type Country	Nail polish	Nail glue	Artificial nail	Sticker	Total
Korea	53	3	1	3	59
China	5		2		8
Japan		1		3	4
Luxembourg	8				8
Poland	2				2
France	1				1
Total	69	4	3	6	82

시는 69건이었고 공산품 성격의 인조손톱 3건, 네일 글루 4건, 스티커 네일 5건, 스티커 네일(완구)1건으로 총 82건에 대하여 프탈레이트 분석을 실시하였다. 82건의 네일 제품을 4가지유형별로 구분하고, 제조 국가별로 나누어 Table 1에 나타내었다.

2.2. 표준품 및 시약

프탈레이트 표준품 11종을 사용하였으며 DBP, DEHP, DINP, DNOP, DIDP, BBP, DIBP, DMEP, DnPP, DiPP는 Sigma-Aldrich (USA)로부터 구매하였고 DPP는 CIL Cluzeau Info Laboratory (CIL, France)제품이었다. 내부표준물질은 플루오란센(Fluoranthene) d_{10} 으로 Sigma-Aldrich (USA)제품이었다. 네일 제품으로부터 프탈레이트를 추출시에는 헥산(hexane, Hex)와 아세톤(acetone, Acet)을 SK케미칼(한국) 사용하였다.

2.3. 전처리 장비

시료 전처리에는 초음파 추출장치(Branson 8510, Branson Ultrasonics, USA)를 사용하였고, 프탈레이트 분석에는 GC-MS/MS (Brucker 300-MS, Varian, USA)를 사용하였다.

2.4. 시료전처리 및 기기분석

네일 폴리시 및 네일 관련 제품의 프탈레이트를 분석하기 위하여 ‘화장품 안전기준 등에 관한 규정(식품의약품안전처고시 제2019-27 호, 2019.04.01.)’ 중 ‘별표 4 유통화장품 안전관리 시험방법’에 따라 전 처리하였다. 네일 폴리시는 약 1 g 을 비커에 취하고 헥산과 아세톤혼합액(Hex : Acet (8 : 2))액을 약 10 mL 가하여 약 30 min 동안 초음파 추출하였다. 이 액을 3000 rpm 에서 10 min 원심분리하고 상등액만 5 mL 취하여 10 mL 메스플라스크로 옮기고 내

부표준액 4 mL 을 가한 후 Hex : Acet (8 : 2)액을 최종 표선까지 가하였다. 이 액을 polytetrafluoroethylene (PTFE) 실린지 필터(0.45 μ m)로 여과한 후 기기분석 하였다. 글루는 약 0.5 g 취하여 네일 폴리시와 동일하게 전 처리하였다. 스티커와 인조손톱은 알콜로 깨끗이 닦은 가위를 이용하여 최대한 잘게 잘랐다. 잘린 조각을 약 1 g 칭량하여 취하고 이후 전처리하는 네일 폴리시와 동일하게 하였다. 전처리한 시료를 Table 2의 기기조건에 의해 분석을 실시하고 그 값을 산출하였다.

2.5. 표준액조제

프탈레이트류 표준품 각 50 mg 씩을 취하여 100 mL 갈색플라스크에 넣고 Hex : Acet (8 : 2)을 가하여 완전히 녹인 후 Hex : Acet (8 : 2)을 가하여 100 mL로 하였다(500 μ g/mL). 내부표준액(internal standard, IS)은 플루오란센- d_{10} 100 mg 을 취하여 200 mL 갈색 플라스크에 넣고 Hex : Acet (8 : 2)을 100 mL 가하여 완전히 녹인 후 다시 Hex : Acet (8 : 2)을 가하여 200 mL로 하였다(500 μ g/mL). IS 는 Hex : Acet (8 : 2)으로 단계 희석하여 최종 1 μ g/mL 액을 3 L 조제한 뒤 이 액을 전처리시 용매로 사용하였고, 표준액 혼합액 조제 시에도 사용하여 표준액과 검액에 동일한 농도의 IS 가 최종적으로 포함되도록 하였다. 표준액의 농도(μ g/mL)는 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 로 조제하였다. GC-MS/MS 기기 분석조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험법의 유효성 검증

화장품기준 및 시험방법에는 기기분석방법으로 2가지가 있는데 검출기로써 flame ionization detector (FID)를 이용하

Table 2. Instrumental Conditions for GC-MS/MS Analysis

GC conditions	Column	Varian VF-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m			
	Inlet	260 $^{\circ}$ C, splitless			
	Carrier gas	Helium, 1.0 mL/min constant flow			
	Injection vol.	1 μ L			
	Oven	Temp. ($^{\circ}$ C)	Rate ($^{\circ}$ C/min)	Hold (min)	Total (min)
		100	0	2	2
		180	20	0	6
		200	5	0	10
		210	2	0	15
		220	5	0	17
250		10	0	20	
270		5	0	24	
274	1	0	28		
300	10	2.4	33		
Detector conditions	Mode	EI (+)			
	Transfer line temp.	200 $^{\circ}$ C			
	EI source temp.	180 $^{\circ}$ C			
	Quad. temp.	40 $^{\circ}$ C			
	Solvent delay	9.5 min			
	Ion ratio tolerance (%)	20			

는 방법과 질량분석기를 이용한 방법이 있다.

FID를 이용하여 샘플을 분석한 결과 베이스라인에 프탈레이트 피크 이외의 너무 많은 피크들이 검출되어 머무름 시간(retention time, RT)을 기준으로 그물질로 확인하는 FID의 특성상 샘플에서 프탈레이트 피크인지 확인하기는 거의 불가능하였다. 그래서 GC-MS/MS 분석기를 이용한 분석조건을 다시 설정하였고 설정된 조건에 대한 유효성을 다음과 같이 검증하였다.

3.1.1. 특이성

특이성을 확인하기 위하여 공시험액(blank)을 조제하였다. 조제방법은 샘플 없이 용매인 Hex : Acet (8 : 2)을 이용하여 전처리 실험과정을 실시하였다. Hex : Acet (8 : 2)을 비이커에 담아 30 min 동안 초음파 처리한 뒤 이 액을 원심분리튜브에 담고 원심분리한 뒤 PTFE 시린지 필터(0.45 μ m)로 여과하여 기기분석 하였다. 그 결과 GC-MS/MS 의 total ion chromatogram (TIC)에서 프탈레이트 피크가 검출되지 않았다.

GC-MS/MS에서 목적 물질임을 확인하기 위해서 2개 이상의 product ion을 정성이온으로 선택하고 정량이온과의 양적인 이온비율(ion ratio)을 구하였다. 표준품과 비교하여 정

성 정량이온의 이온비율이 $\pm 30\%$ 이내이면 EU DG SANTE (the directorate - general for health and food safety)에서는 그 물질이 표준물질과 동일한 것으로 판단한다. 이번 실험에서는 기기 설정값인 이온비율 허용치를 $\pm 20\%$ 로 주고 분석하였고 이 기준을 만족하였다.

각 표준 물질별 모분자량 및 정성, 정량이온의 분자량, 크로마토그램상의 머무름 시간은 Table 3에 정리하였다.

3.1.2. 직선성

농도별 표준액 혼합액을 5회 반복 측정하여 회귀분석으로 검량선을 작성하였으며 R^2 값을 구하였다. 모든 분석물질의 농도와 반응값(intensity)간의 상관관계인 R^2 값은 0.99 이상으로 양호하였다. 각 물질별 회귀분석(regression equation)과 R^2 값은 Table 4에 나타내었다.

직선성 구간(linear range)은 회귀분석의 잔차와 실제 농도값의 차이로 EU DG SANTE에서는 20%이하인 구간을 직선성 구간으로 정하도록 하고 있다. 규정에 따라 계산하였을 때 이번 실험에서 직선성 구간은 0.1 ~ 5.0 μ g/mL로 결정하였다. 이로써 양호한 직선성을 나타냄을 검증하였다.

Table 3. Q1,Q2 Ions and Precisions for Each Phthalate

	Compounds	Cas. No	Mw	RT (min)	Q1	Q2	Collision energy (V)	Precision	
								interday RSD(%)	intraday RSD(%)
1	DIBP	84-69-5	278.3	11.1	149	65,93,121	20	1.7	4.3
2	DBP	84-74-2	278.3	12.7	149	65,93,121	20	1.4	4.1
3	DMEP	117-82-8	282.3	13.4	149	65,93,121	20	3.2	4.8
4	DIPP	605-50-5	306.4	14.8	149	65,93,121	20	2.2	2.8
	Fluoranthene- <i>d</i> ₁₀ (IS)	93951-69-0	212.3	15.2	212	160,184,208	40		
5	DPP	776297-69-9	306.4	15.7	149	65,93,121	20	1.6	3.6
6	DnPP	131-18-0	306.4	16.5	149	65,93,121	20	1.7	3.2
7	BBP	85-68-7	312.4	19.9	149	65,93,121	20	2.7	5.8
8	DEHP	117-81-7	390.6	22.2	149	65,93,121	20	1.1	8.4
9	DNOP	117-84-0	390.6	24.7	149	65,93,121	20	2.8	9.5
10	DINP	20548-62-3	418.6	26.4	149	65,93,121	20	1.0	15.7
11	DIDP	26761-40-0	446.7	27.6	307	57,149,167,219	10	1.3	16.4

Table 4. Regressions, R², Linear Ranges, LOD, LOQ and Recoveries for Each Phthalate

	Compounds	Regression equation	R ²	Linear range (μg/mL)	LOD (μg/mL)	LOQ (μg/mL)	Recovery(%)	
							0.25 (μg/mL)	1.0 (μg/mL)
1	DIBP	y = 2.5642x - 0.0719	0.9999	0.10 ~ 5.00	0.02	0.05	97.3	92.5
2	DBP	y = 3.1321x - 0.0944	0.9997	0.10 ~ 5.00	0.02	0.07	82.6	90.3
3	DMEP	y = 0.1835x - 0.0138	0.9987	0.10 ~ 5.00	0.05	0.15	103.0	97.6
4	DIPP	y = 1.8637x - 0.0872	0.9997	0.10 ~ 5.00	0.02	0.07	99.4	93.3
5	DPP	y = 2.1235x - 0.1068	0.9996	0.10 ~ 5.00	0.03	0.08	103.8	97.4
6	DnPP	y = 2.6473x - 0.1401	0.9994	0.10 ~ 5.00	0.03	0.10	75.9	86.4
7	BBP	y = 0.9959x - 0.0557	0.9993	0.10 ~ 5.00	0.04	0.11	75.6	87.2
8	DEHP	y = 1.4137x - 0.0618	0.9992	0.10 ~ 5.00	0.04	0.12	78.3	84.9
9	DNOP	y = 2.2364x - 0.0845	0.9991	0.10 ~ 5.00	0.04	0.12	82.8	87.4
10	DINP	y = 1.4842x - 0.0662	0.9989	0.10 ~ 5.00	0.04	0.13	87.6	91.6
11	DIDP	y = 1.5584x - 0.1454	0.9990	0.10 ~ 5.00	0.04	0.12	71.4	91.1

3.1.3. 정밀도, 정확도

정밀성을 검증하기 위하여 일간(interday), 일중(intraday) 정확성(precision)을 측정하였다. 0.5 μg/mL 표준액으로 시험 첫날, 둘째 날, 셋째 날까지 각 5회씩 반복측정 하였는데 그 결과 각 표준품별 상대표준편차(relative standard deviation, RSD(%))는 1.1 ~ 16.4 로서 EU DG SANTE 기준인 ± 20%를 만족하였다.

정확도는 회수율 시험이라고도 하는데 표준액을 조제하여 시험자가 알고 있는 농도의 표준물질을 시료에 소량첨

가(spiking)하고 이 시료를 전처리하여 분석을 실시한다. 분석결과가 시험자가 첨가한 농도와 어느 정도의 차이가 나는지를 확인하는 시험으로써 70 ~ 120%를 벗어나면 시료 매트릭스에 목적물질의 추출이나 분석을 방해하는 물질이 있는 것으로 판단할 수 있다. 회수율을 측정하기 위해 시료에 0.25 μg/g, 1.0 μg/g의 농도가 되도록 표준액 혼합액을 첨가하였다. 표준액 첨가된 시료를 전처리하여 프탈레이트를 분석한 결과 저농도인 0.25 μg/g를 첨가한 시료는 71.4 ~ 103.8%의 회수율을, 고농도인 1.0 μg/g를

첨가한 시료는 84.9 ~ 97.6%의 회수율로 EU DG SANTE 기준을 만족하였다.

3.1.4. 검출한계, 정량한계

검출한계(method detection limit, MDL)와 정량한계(method quantitation limit, MDQ)는 ICH Quality Guidelines[11]을 참조하여 limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ)를 먼저 구한 후 시료의 회석배수를 곱하여 계산하였다. LOD와 LOQ는 검량선을 작성하기 위해 농도별 표준액을 5회 반복 실험한 데이터로부터 얻어진 회귀방정식의 검량선의 기울기(S)를 반응의 표준편차(σ)로 나누고 3.3 혹은 10이라는 계수를 곱하여 산출하였다.

$$LOD=3.3 \times (\sigma/S)$$

$$LOQ=10 \times (\sigma/S)$$

3.2. 프탈레이트 정량결과

Table 1에서 표기한 네일 화장품 82건에 대한 프탈레이트 정량 결과는 Table 5와 같다.

3.2.1. 네일 폴리시

이번 연구를 위해 수거한 국내에서 유통되는 네일 폴리시는 한국, 중국, 룩셈부르크 등 다양한 나라에서 제조된 것이었다. 네일 폴리시에서 DIBP (1.0 ~ 4.3 $\mu\text{g/g}$), DBP (1.3 ~ 24.8 $\mu\text{g/g}$), DPP (1.7 $\mu\text{g/g}$), BBP (2.3 ~ 8.0 $\mu\text{g/g}$), DEHP (2.2 ~ 59.8 $\mu\text{g/g}$), DIDP(2.5 $\mu\text{g/g}$) 총 6종의 프탈레이트가 검출되었다. 검출률은 DBP (84.1%) > DEHP (63.8%) > DIBP, DBP (7.2%) > DPP, DIDP (1.4%)순이었다. 검출된 프탈레이트 중 우리나라 화장품 기준에 배합금지 물질로 지정되어있는 DBP, BBP, DEHP 3종의 합은 0.0 ~ 92.3 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 가장 높은 농도로 나온 검체도 프탈레이트 3종 합이 100 $\mu\text{g/g}$ 이하인 우리나라 화장품 기준에

Table 5. Detection rate, Ranges and Average for Each Phthalate in Nail Related Products

	Compounds		Nail polish	Artificial nail	Nail glue	Sticker	Total
1	DIBP	Detection rate(%)	7.2	66.7	0	83.3	14.6
		Range($\mu\text{g/g}$)	1.0 ~ 10.1	1.1 ~ 2.4	-	2.5 ~ 4.1	1.0 ~ 4.1
		Average($\mu\text{g/g}$)	4.3	1.7	-	3.2	3.5
2	DBP	Detection rate(%)	84.1	100	100	100	86.6
		Range($\mu\text{g/g}$)	1.3 ~ 24.8	1.2 ~ 2.6	12.4 ~ 18.5	3.8 ~ 9.8	1.2 ~ 24.8
		Average($\mu\text{g/g}$)	2.6	1.9	11.7	6.9	3.7
3	DMEP	Detection rate(%)			0		
4	DIPP	Detection rate(%)			0		
5	DPP	Detection rate(%)	1.4	0	0	0	1.2
		Range($\mu\text{g/g}$)	1.7	-	-	-	1.7
		Average($\mu\text{g/g}$)	1.7	-	-	-	1.7
6	DnPP	Detection rate(%)			0		
7	BBP	Detection rate(%)	7.2	0	0	0	6.1
		Range($\mu\text{g/g}$)	2.3 ~ 8.0	-	-	-	2.3 ~ 8.0
		Average($\mu\text{g/g}$)	4.1	-	-	-	4.1
8	DEHP	Detection rate(%)	63.8	0	50	83.3	63.4
		Range($\mu\text{g/g}$)	2.2 ~ 59.8	-	36.9 ~ 59.4	4.3 ~ 33.3	2.2 ~ 59.8
		Average($\mu\text{g/g}$)	5.5	-	48.2	4.8	7.6
9	DNOP	Detection rate(%)			0		
10	DINP	Detection rate(%)			0		
11	DIDP	Detection rate(%)	1.4	0	0	0	1.2
		Range($\mu\text{g/g}$)	2.5	-	-	-	2.5
		Average($\mu\text{g/g}$)	2.5	-	-	-	2.5

적합하였다. 네일 폴리시 제품중에서 제품 라벨에 “수성베이스” 혹은 “어린이용”이라고 표기된 제품의 결과만 따로 모아본 결과 DBP 1종류의 프탈레이트만 1.4 ~ 2.5 $\mu\text{g/g}$ 의 범위로 비교적 낮게 검출되어 일반 네일폴리시에 비해 검출된 프탈레이트 종류나 함량이 현저히 낮았다. 이는 네일 폴리시 제조 과정중에 유기용매 대신 물을 사용할 경우 제품의 프탈레이트 함량이 낮다는 의미로 해석된다. 프탈레이트는 물에는 거의 녹지 않지만 유기용매에는 매우 잘 녹는다[12]. 즉, Polyvinyl chloride (PVC)같은 플라스틱 재질의 용기 혹은 부자재의 제조에 프탈레이트가 사용되었다면 물보다는 일반 용매에서 프탈레이트가 용출될 가능성이 더 높을 것으로 추측해 볼 수 있다. 이번엔 수거한 네일 폴리시의 경우 제품이 담겨있는 용기의 재질은 유리재질도 있고 일부는 플라스틱 재질이었지만 제품을 손톱에 바를 때 사용하는 마개 겸 솔(bush)은 전제품이 플라스틱 제품이였다. 화장품을 제조할 때 배합금지로 되어있는 프탈레이트 성분이 사실상 화장품 용기에는 아무런 규제가 없다. 우리나라는 식품의 기구 및 용기포장 기준에는 프탈레이트류를 용출규격으로서 기준을 설정해 놓았는데 PVC재질의 경우 DBP 0.3 ppm이하, DEHP 1.5 ppm이하, DIDP와 DINP 2종의 합으로 9 ppm이하, DNOP 5 ppm이하, 디에틸헥실아디페이트(di-(2-ethylhexyl) adipate, DEHA) 18 ppm이하, BBP 30 ppm이하이다[13]. 즉, 식품과 관련된 용기에는 기준이 설정되어 있는 것이다. 제품의 제조시 프탈레이트를 사용하지 않는 것도 중요하지만 부자재나 용기에 프탈레이트 규격을 식품용기처럼 설정한다면 결국 네일 폴리시를 포함한 전체 화장품의 프탈레이트 함량을 줄이는데 기여할 수 있을 것이다.

3.2.2. 인조손톱

인조손톱제품에서는 DIBP(1.1 ~ 2.4 $\mu\text{g/g}$), DBP (1.2 ~ 2.6 $\mu\text{g/g}$)가 검출되었다. 검출률은 DBP (100.0%) > DIBP (66.7%)였다. 3가지 인조손톱의 표시사항을 확인한 결과 재질이 ‘ABS (acrylonitrile butadiene styrene) 플라스틱’으로 표시되어 있었다. ABS는 부타디엔과 아크릴로니트릴, 스티렌을 중합하여 제조하며 강하고 단단하며 자연색은 옅은 상아색을 띄지만 어떤 색으로도 착색할 수 있고 광택이 있는 성형품에 유리하기 때문에 전기전자제품 및 자동차 내외장제에 주로 많이 사용되는 플라스틱 종류이다[14]. 성질이 딱딱하며 다양한 색상을 표현하기에 적합하므로 인조손톱 제조에 사용된 것으로 보인다.

3.2.3. 네일 글루

네일글루에서는 DBP (12.4 ~ 18.5 $\mu\text{g/g}$), DEHP (36.9 ~

59.4 $\mu\text{g/g}$)가 검출되었다. 검출률은 DBP (100%) > DEHP (50.0%)였다. 네일 폴리시, 인조손톱, 네일글루, 네일 스티커의 4개 제품군 중에서 평균 프탈레이트 함량이 가장 높았다.

3.2.4. 네일 스티커

네일스티커에서는 DIBP (2.5 ~ 4.1 $\mu\text{g/g}$), DBP (3.8 ~ 9.8 $\mu\text{g/g}$), DEHP (4.3 ~ 33.3 $\mu\text{g/g}$)가 검출되었다. 검출률은 DBP (100.0%) > DIBP, DEHP (83.3%)였다.

스티커 제품 6건 중 1건에만 어린이제품으로서 ‘완구’라는 표시가 되어있었고 DIBP (3.7 $\mu\text{g/g}$), DBP (9.2 $\mu\text{g/g}$), DEHP (33.3 $\mu\text{g/g}$)가 검출되었다.

인조손톱, 네일글루, 네일 스티커는 공산품이지만 이 제품들에 적용할만한 프탈레이트 기준은 우리나라에 아직 존재하지 않는다. 하지만 공산품 중 프탈레이트 기준이 설정되어 있는 ‘어린이제품 공통안전기준’을 적용시켰을 때 모든 제품군에서 기준에 적합함을 확인하였다. DIBP는 우리나라 기준에는 없는 프탈레이트지만 전체 제품 82건 중에서 14.6% 검출되어 DBP (86.6%) > DEHP (63.4%)에 이어 세 번째로 자주 검출되었다. DIBP는 2010년부터 EU 화장품 기준에 배합금지물질로 신규지정 되었으며[15], 2019년부터 EU에서 생산되는 전자제품에서 최대 0.1%로 규제하는 법이 시행될 예정이다[10]. 최근 랫트를 이용한 동물실험에서 DIBP는 플라즈마 인슐린양과 렙틴양을 감소시켜 비만을 유도시킨다는 결과가 있었으며[16], 임신한 쥐에서 500 mg/kg이상 먹일 때 새끼의 몸무게가 줄어드는 등 발달독성을 나타낸다는 결과가 있었다[17]. 아직 우리나라에서는 규제하고 있지 않지만 독성자료에 대한 평가가 완료되지 않은 만큼 예의주시할 필요가 있다.

4. 결 론

시중에 유통중인 대표적인 네일 화장품인 네일 폴리시와 네일 관련 제품 총 82건을 수거하여 프탈레이트 11종에 대한 안전성조사를 실시하였다. GC-MS/MS를 이용하여 11종 프탈레이트의 동시분석방법에 대한 특이성, 직선성, 회수율, 정밀성, 정성한계, 정량한계 등을 검증하여 시험방법의 유효성을 확보하였다.

유효성이 검증된 시험방법으로 시료에 대한 분석을 실시한 결과 네일폴리시에서 DBP, BBP, DEHP등 6종의 프탈레이트가 1.0 ~ 59.8 $\mu\text{g/g}$ 검출되었으나 우리나라 화장품 기준에는 적합하였다. 네일 스티커는 DBP, DEHP 2종이

3.8 ~ 33.3 $\mu\text{g/g}$ 범위에서 검출되었고 글루에서도 DBP, DEHP 2종이 12.4 ~ 59.4 $\mu\text{g/g}$ 검출되었다. 인조손톱에서는 DBP가 1.2 ~ 2.6 $\mu\text{g/g}$ 검출되었다. 네일 스티커, 글루, 인조손톱 제품에 대하여 ‘어린이제품 공통안전기준’을 적용했을 때 모든 제품에서 적합하였다. 이번 연구 결과로 네일 화장품 및 네일 화장품 관련 제품류의 프탈레이트는 안전하게 관리되고 있는 것으로 판단된다. 하지만 우리나라 기준에 없는 DIBP가 14.6% 검출되는 등 비규제 프탈레이트에 대해 주시할 필요가 있다. 프탈레이트 종류별 인체 내 유해성에 대한 논란이 진행 중 인 점과 아직도 친환경 프탈레이트의 사용량이 전체 가소제 사용량의 5% 정도 밖에 되지 않는 점[18]들을 종합해 볼 때 프탈레이트류에 대한 모니터링과 연구는 계속 되어야 한다고 판단된다.

Reference

1. J. D. Kim, The study on elementary students' current conditions of cosmetics usage, *AJMAHS*, **7**(5), 381 (2017).
2. W. Kim and M. C. Gye, Maleficent effects of phthalates and current states of their alternatives: A review, *Korean J. Environ. Biol.*, **35**(1), 21 (2017).
3. J. J. Adibi, F. P. Perera, W. Jedrychowski, D. E. Camann, D. Barr, R. Jacek, and R. M. Whyatt, Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow, Poland. *Environ. Health Perspect.* **111**(14), 1719 (2003).
4. R. A. Rudel, D. E. Camann, J. D. Spengler, L. R. Korn, and J. G. Brody, Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(20), 4543 (2003).
5. R. Rozati, P. P. Reddy, P. Reddanna, and R. Mujtaba, Role of environmental estrogens in the deterioration of male factor fertility. *Fertil. Steril.*, **78**(6), 1187 (2002).
6. T. R. Chakraborty, E. Alicea, and S. Chakraborty, Relationships between urinary biomarkers of phytoestrogens, phthalates, phenols, and pubertal stages in girls, *Adolesc Health Med Ther*, **3**, 17 (2012).
7. J. M. Braun, S. Sathyanarayana, and R. Hauser, Phthalate exposure and children's health. *Curr. Opin. Pediatr.*, **25**(2), 247 (2013).
8. Ministry of food and drug safety, Notice No. 2019 - 27, Regulations on the safety standards, etc. of cosmetics (2019).
9. Regulation (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products (Text with EEA relevance).
10. Commission delegated directive (EU) 2015/863 of 31 March 2015 amending annex II to directive 2011/65/EU of the european parliament and of the council as regards the list of restricted substances.
11. 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).
12. John Autian, Toxicity and health threats of phthalate esters: Review of the literature. *Environ. Health Perspect.*, **3** (1973).
13. Ministry of food and drug safety, Notice No. 2018 - 11, Standards and specifications for food utensils, containers and packages (2018).
14. U.S. Patent US 2005/0217686A1 (2005).
15. P. Gimeno, A. F. Maggio, C. Bousquet, A. Quirez, C. Civade, and P. A. Bonnet, Analytical method for the identification and assay of 12 phthalates in cosmetic products: Application to the ISO 12787 internal standard "Cosmetics - analytical methods - validation criteria for analytical results using chromatographic techniques". *J Chromatogr A*, **1253**, 144 (2012).
16. J. Boberg, S. Metzdrorf, R. Wortziger, M. Axelstad, L. Brokken, A. M. Vinggaard, M. Dalgaard, and C. Nellemann, Impact of diisobutyl phthalate and other PPAR agonists on steroidogenesis and plasma insulin and leptin levels in fetal rats, *Toxicology*, **250**(2-3), 75 (2008).
17. A. M. Saillenfait, J. P. Sabate and F. Gallissot, Developmental toxic effects of diisobutyl phthalate, the methyl-branched analogue of di-n-butyl phthalate, administered by gavage to rats, *Toxicol. Lett.*, **165**(1), 39 (2006).
18. J. W. Woo, Environment-friendly plasticizer market status and prospect, *Konetic Report*, Korea Environmental Industry and Technology Institute, 11 (2017).