

유통 염모제 중 접촉성피부염 유발물질 함량 연구

나영란[†] · 구희수 · 이승주 · 강정미
약품분석과

A Study on Contact Dermatitis-Causing Substances Concentrations in Commercial Oxidative Hair-Coloring Products

Na Young-ran[†], Koo Hee-soo, Lee Seung-ju and Kang Jung-mi
Drug Analysis Division

Abstracts

We measure the contact dermatitis-causing substances concentrations in 28 commercial oxidative hair-coloring products. This study was aimed to provide the fundamental data about oxidative hair-coloring products. We selected 10 oxidation dyes(p-phenylenediamine, toluene-2,5-diamine, m-phenylenediamine, nitro-p-phenylenediamine, p-aminophenol, m-aminophenol, o-aminophenol, p-methylaminophenol, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylene diamine sulfate, 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol) and 4 heavy metals(nickel; Ni, chromium; Cr, cobalt; Co, copper; Cu) as contact dermatitis-causing substances. To identify 10 oxidation dyes, hexane-2 % sodium sulfite was used for the rapid and simple extraction and ultra performance liquid chromatography(UPLC) analysis was used for simultaneous analysis in 12 minutes. 10 oxidative dyes was detected as indicated on the product packaging and each concentration was lower than prescribed upper concentration limit by Pharmaceutical Manufacturing Standards. And we analysed inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometer(ICP-OES) for content search of heavy metals after microwave digestion. The heavy metal average concentrations in oxidative hair-coloring products was not detected 0.572 µg/g for Ni, 3.161 µg/g for Cr, 2.029 µg/g for Co, 0.420 µg/g for Cu, respectively. The average of concentration in powder type(Henna) was higher than those of other foam and cream type oxidative hair-coloring products as follows; 1.800 µg/g for Ni, 10.127 µg/g for Cr, 7.082 µg/g for Co, 1.451 µg/g for Cu. Hair coloring products were classified into the 6 colors - black, dark brown, brown, dark brown, light brown, red brown and analyzed. It showed that brown color had the highest average concentration of Co and the others had the highest average concentration of Cr.

Key words : oxidative hair-coloring products, contact dermatitis, oxidation dyes, heavy metal, Ultra Performance Liquid Chromatography, inductively coupled plasma-Optical emission spectrophotometer

서 론

모발 염색의 역사는 기원전 3천년부터 시작되어 1863년 독일의 호프만에 의하여 p-phenylenediamine

(PPD)이 개발되면서부터 본격적으로 미용의 한 부분을 차지하게 되었다. 그 후 1924년에 미국의 에반스에 의해 p-toluenediamine(PTD)이 개발되었다. PPD는 유럽에서 피부에 알러지를 유발한다고 알려

[†] Corresponding author. E-mail : na9502@korea.kr
Tel : +82-51-309-2842, Fax : 82-51-309-2849

지면서 대신 PTD가 사용되고 있다. 그러나 이러한 PPD의 안전성 문제에도 불구하고 우수한 염색효과로 인하여 우리나라와 중국, 일본에서는 지금까지 염모제에 널리 사용되고 있다¹⁾. 최근 우리나라는 노령 인구의 급속한 증가에 따라 흰머리 염색 수요가 늘어나고 있고, 젊은 층에서도 염색을 패션의 일부분으로 받아들임에 따라 모발미용시장도 세분화되고 다양화되는 추세이다. 이에 따라 미용실에서 뿐만 아니라 가정에서 직접 염색을 시술하는 등 이용자가 늘고 있다. 식품의약품안전처의 2011년도 의약품 허가현황에 따르면 전체 의약품 2,347건 중 염모제는 1,347건에 달하여 가장 많이 허가받은 의약품으로 확인되어 염모제 생산량도 증가하는 추세를 확인할 수 있다²⁾.

염모제의 사용 증가와 더불어 모발미용에 대한 관심이 집중되어짐에 따라 염모제품의 안전성에 대한 관심도 증대되고 있다. 한국소비자원에 접수된 염모제 관련 위해 사례는 2009년 94건, 2010년 105건, 2011년 상반기 118건으로 매년 증가하는 추세이다. 부작용 유형으로는 가려움(19.1%), 부종(12.7%), 발진(8.4%), 홍반(7.4%) 등 접촉성 피부염 증세가 대부분을 차지하고 있다³⁾. 염모제품의 피부반응에 대한 연구 결과 디아민 계열과 아미노페놀 계열 등의 산화염료는 자극성 또는 알러지성 피부염 유발가능성이 높은 것으로 보고되고 있다^{4,9)}. 또한 염모제에는 산화염료 이외에도 인체에 유해한 중금속이 오염될 가능성이 있다. 그러나 현재 우리나라는 화장품에서는 납, 비소, 수은, 카드뮴, 안티몬의 기준이 설정되어 있으나¹⁰⁾, 염모제품에는 인체에 유해한 중금속에 대한 허용치는 마련되어 있지 않은 실정이다. 인체에 유해한 중금속 중 니켈(Ni), 코발트(Co), 크롬(Cr)은 수포, 습진, 다형홍반, 육아종, 구진, 소양증 등을 동반한 알러지성 피부염을 초래

하는 물질로 알려져 있다^{11,12)}. 또한 구리(Cu)로 인한 알러지성 접촉성 피부염, 비출혈, 금속 맛, 호흡기 자극, 금속열 등의 건강장애 보고도 있다¹³⁾.

염모제품은 미국이나 유럽에서는 화장품으로 분류하고 있으나 일본, 중국을 비롯한 동아시아 국가에서는 의약품으로 분류하여 관리하고 있다¹⁴⁾. 우리나라는 「의약품등 표준제조기준」(식품의약품안전처 고시 제2013-228호)에 염모제의 산화염료의 농도상한을 규정하여 관리하고 있으며¹⁵⁾, 기준규격 검사는 「의약품에 관한 기준 및 시험방법」(식품의약품안전처 고시 제2013-34호)에 따라 제품의 주성분으로 기재된 성분들을 박층크로마토그래프(thin-layer chromatography, TLC) 방법에 따라 확인하고 염모력 시험으로 함량시험을 대체하고 있다¹⁶⁾. TLC 방법은 고가의 장비를 사용하지 않고 수종의 시약과 TLC판을 이용하여 산화염료를 검출할 수 있는 장점이 있으나 검체의 전처리 등에 많은 시간이 소요되며 산화염료의 함유여부에 대한 확인만 가능하고 정량분석에는 어려움이 있었다. 산화염료의 확인과 정량 분석을 위하여 gas chromatography, liquid chromatography를 이용한 분석방법이 보고되었다¹⁷⁻¹⁹⁾.

이에 본 연구에서는 ultra performance liquid chromatography(UPLC) 및 inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometer(ICP-OES) 분석법을 사용하여 접촉성 피부염을 유발하는 것으로 알려진 디아민 계열과 아미노페놀 계열의 산화염료 및 Ni, Cr, Co, Cu의 중금속 성분에 대한 전처리 방법과 정성·정량 조건을 탐색하였다. 이를 토대로 시중에 유통되는 염모제품을 대상으로 접촉성피부염 유발 성분 모니터링을 수행하여 관련 분야에 기초자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

실험재료

부산지역 마트, 대형 인터넷 쇼핑몰에서 판매 중인 염모제 등 28건을 대상으로 하였다. 원산지별로는 국내산 20건, 수입산 8건이었고, 색상별로는 크림타입 17건, 분말타입(헤나염모제) 8건, 거품타입 3건이었다. 색상별로는 흑색 7건, 밝은 갈색 6건, 갈색 5건, 짙은 갈색 4건, 흑갈색과 붉은 갈색 3건이었다.

표준품 및 시약

산화염료 표준품은 p-phenylenediamine(Supelco, USA), toluene-2,5-diamine sulfate(Fluka, Germany), p-nitro-m-phenylenediamine sulfate, 2-nitro-p-phenylene diamine sulfate, p-aminophenol, m-aminophenol, o-aminophenol(Sigma, USA), p-methylaminophenol(Aldrich, USA), N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylene diamine sulfate(Wako, Japan), 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol(Tokyo Chemical LTD., Japan)을 사용하였고, 시료준비 및 UPLC 분석을 위하여 ethanol, acetonitrile(Merck, Germany, HPLC grade), n-hexane(Merck, Germany, GC grade), ammonium phosphate monobasic,

ammonium phosphate dibasic(Sigma, USA)을 사용하였다.

중금속 표준품은 ICP-multi-element standard solution XVI(As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn 100 mg/L, Merck KGaA, Germany)을 사용하였고, 중금속 전처리에는 질산, 염산(Matsunoen Chemicals LTD, Japan, 유해금속분석용), 황산(Merck, Germany)을 사용하였다. 시험에 사용한 증류수는 ELGA water purification system(ELGA, UK)을 통하여 제조하였다.

기기 및 분석조건

염모제 산화염료 확인을 위하여 Ultra Performance Liquid Chromatography(UPLC, Acquity UPLC I-Class, Waters, USA)를 사용하였고 이동상은 0.02 mol/L ammonium phosphate monobasic에 0.02 mol/L ammonium phosphate dibasic을 첨가하면서 pH를 5.1로 맞추는 후 0.2 µm filter로 여과한 용액을 acetonitrile과 혼합하는 gradient 조건을 사용하였다(Table 1). TLC는 식품의약품안전처 고시 「의약품외품에 관한 기준 및 시험방법」 2제형 산화형 염모제에 따라 수행하였다¹⁶⁾. 시료 전처리에는 microwave 장치(CEM MAR6, Agilent, USA), 초

Table 1. The operating conditions of UPLC

Column	Acquity UPLC® BEH C18(1.7 µm, 2.1×100 mm, Waters, USA)			
Flow rate	0.35 mL/min			
Injection Vol.	2.0 µL			
UV wavelength	235 nm			
	Time(min)	A(%)	B(%)	Slope
Mobile phase	0	100	0	
	7	95	5	7
	10	45	55	6
	10.5	100	0	6
	12	100	0	6

A: 0.02 mol/L ammonium phosphate(pH 5.1)
B: Acetonitrile

음파세척기(Powersonic420, 화신테크), 원심분리기 (MF-80, 한일), pH측정기(Seven Compact pH/Ion, Mettler-toledo AG, Switzerland)를 사용하였다. 중금속 전처리와 기기분석에 사용된 기구들은 중금속 오염을 방지하기 위하여 세척 후 30 % 질산에 6 hr 담근 뒤 1차 및 3차 증류수로 세척 후 건조시켜 분석에 사용하였다. 유해중금속 분석에 사용한 기기는 inductively coupled plasma-Optical emission spectrophotometer(ICP-OES, Optima 7000DV, PerkinElmer, USA)로 분석 조건은 Table 2와 같다.

검량선 작성

염모제 산화염료로 사용된 표준물질을 각각 50 mg을 취하여 에탄올 2.5 mL에 녹인 후, 2 % sodium sulfite를 넣어 50 mL로 하여 표준용액(100 µg/mL)을 제조하여 차광상태로 밀봉 냉장보관하면서 사용하였다. 각각의 표준품을 혼합 희석하여 0.5, 1, 5, 10, 50 µg/mL농도의 혼합표준액을 제조하여 UPLC로 분석하고, 검량선을 작성하였다. 유해중금속 분석을 위하여 Ni, Cr, Co, Cu를 포함하는 ICP- multi-element standard solution XVI 100 mg/L(Merck KGaA, Germany)을 3 % 질산으로 희석하여 25, 50, 100, 200, 500 µg/L로 각각 조제하여 검량선을 작성하였다. 작성된 검량선으로부터 각 성분에 대하여 검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)를 산출

하였다. 그것을 분석기기의 데이터 분석 프로그램 (Empower 3)상에서 신호 대 잡음비율(S/N, Signal to noise)이 10이 되는 농도를 예상정량한계농도로 설정하였다. 이후 예상정량한계농도를 포함하여 그것의 10배 농도 사이에서 3개 농도의 혼합 표준용액을 제작하였고, 이를 분석하여 얻은 검량선의 기울기(S)와 예상정량한계농도를 7회 연속 분석하여 얻은 피크면적의 표준편차(δ)로 하여 정량한계 (Limit of quantification, LOQ, $10 \delta \times S^{-1}$)와 검출한계(Limit of detection, LOD, $3.3 \delta \times S^{-1}$)를 산출하였다.

시료 전처리

시료(1제) 100 mg을 원심분리용 튜브에 취하고, n-hexane 0.3 mL을 넣어 분산하고, 다시 2 % sodium sulfite 10 mL을 가하여 분산하였다. 이를 3,000 rpm으로 20 min 간 원심 분리하고 하층액을 취하여 0.2 µm 주사기용 필터로 여과하여 산화염료 확인을 위한 시험액으로 하였다.

TLC는 식품의약품안전처 고시 「의약품에 관한 기준 및 시험방법」 2제형 산화형 염모제에 따라 수행하였다¹⁶⁾.

유해중금속 시료 전처리를 위하여 시료(1제) 100 mg을 microwave 전용용기에 취하여 질산 7 mL, 염산 2 mL, 황산 1 mL(헤나염모제의 경우 질산 9 mL, 염산 1 mL)을 첨가한 후 2 hr 이상 방치하였

Table 2. The operating conditions of ICP-OES

Parameter	Operating conditions
RF Power	1,400 watts
Nebulizer flow	0.55 L/min
Auxiliary flow	0.2 L/min
Plasma flow	17.0 L/min
Sample flow	1.5 L/min
Plasma viewing	Axial
Processing mode	Area
Wavelength	Ni(231.604 nm), Cr(267.716 nm), Co(228.616 nm), Cu(324.752 nm)

다. microwave 장비를 이용하여 최대파워 1,000 w, 최고온도 200 °C, 분해시간 35 min의 조건으로 분해하였다. 상온으로 식힌 다음 뚜껑을 열고 증류수로 용기 및 뚜껑을 씻은 후 침전물이 있을 경우 여과하고 전체량을 25 mL로 하여 유해중금속 분석용 시험용액으로 하였다. 따로 시료 없이 검액과 동일하게 조작하여 공 시험액으로 하여 결과 보정에 사용하였다. 본 연구에 사용한 염모제품은 모두 1제와 2제(헤나염모제의 경우 물)를 일정 비율로 혼합하여 사용하는 제품으로, 실제 모발에 적용하였을 때의 중금속 농도를 확인하기 위하여 각 제품설명서에 명시된 혼합비율을 중금속 농도 계산식에 반영하였다.

회수율

크림타입 염모제 1건과 헤나 염모제 1건을 바탕 시료로 하여 바탕시료 100 g에 산화염료 표준용액 100 µg/mL 1 mL과 중금속 혼합표준액 100 µg/mL 100 µL를 각각 첨가한 시험액과 바탕시료의 시험액에 대하여 확립된 전처리와 분석방법으로 동일하게 처리하여 산화염료와 중금속의 회수율을 구하였으며, 3회 반복 시험하였다.

통계처리

염모제품에서 검출된 중금속의 정상별, 색상별 타입간의 농도를 비교하기 위하여 일원분산 분석(One-way ANOVA)과 사후 검정으로 던컨(Duncan)의 방법으로 분석하였고, 통계 package는 SPSS(13.0 for Windows, September 2004)를 이용하였다.

결과 및 고찰

접촉성피부염유발 산화염료 검출

동시분석조건

본 연구에서는 디아민계열 및 아미노페놀계열

산화염료 중 자극성 또는 알러지성 접촉성피부염 유발 가능성이 있는 것으로 보고된 p-phenylenediamine, toluene-2,5-diamine^{4,9)}, m-phenylenediamine, nitro-p-phenylenediamine⁶⁾, p-aminophenol^{4,6,8,9)}, m-aminophenol^{4,5,7-9)}, o-aminophenol^{4,6,8,9)}, p-methylaminophenol, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine sulfate, 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol⁷⁾ 10종의 산화염료를 동시 분리하기 위하여 UPLC를 이용하여 0.02 mol/L ammonium phosphate(pH 5.1)와 acetonitrile 간의 적절한 농도구배(%) 조건을 탐색하였다(Table 1). 확립된 분석조건으로 10종의 산화염료 성분을 12 min 이내에 동시분석 할 수 있었다(Fig. 1). 0.5, 1, 5, 10, 50 µg/mL농도의 혼합표준액을 가지고 작성된 검량선의 직선상관계수(R^2)는 모두 0.9999 이상이었다. 또한 각 산화염료의 검출한계(Limit of detection, LOD)는 55.8 - 243.3 µg/L, 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 169.0 - 737.4 µg/L로 나타났다(Table 3).

시료전처리 조건

시료 100 mg을 원심분리용 튜브에 취하여 0.3 mL n-hexane과 2 % 아황산나트륨 10 mL를 가하여 분산한 후 원심분리하여 하층액을 여과하는 과정을 통하여 0.2 µm 실린지 필터로 여과가 용이하게 하였다. 바탕시료 100 mg에 산화염료 표준용액을 첨가하여 동일한 전처리 조건으로 회수율을 확인한 결과 크림제형 염모제 95.6 - 99.5 %, 헤나 염모제 89.8 - 99.1 %로 양호하였다(Table 3).

UPLC를 이용한 시료 중 산화염료의 확인

시중에서 유통되는 염모제품 28건을 대상으로 접촉성피부염을 유발하는 성분으로 선정한 10종의 산화염료 성분을 확인하고자 UPLC chromatogram상

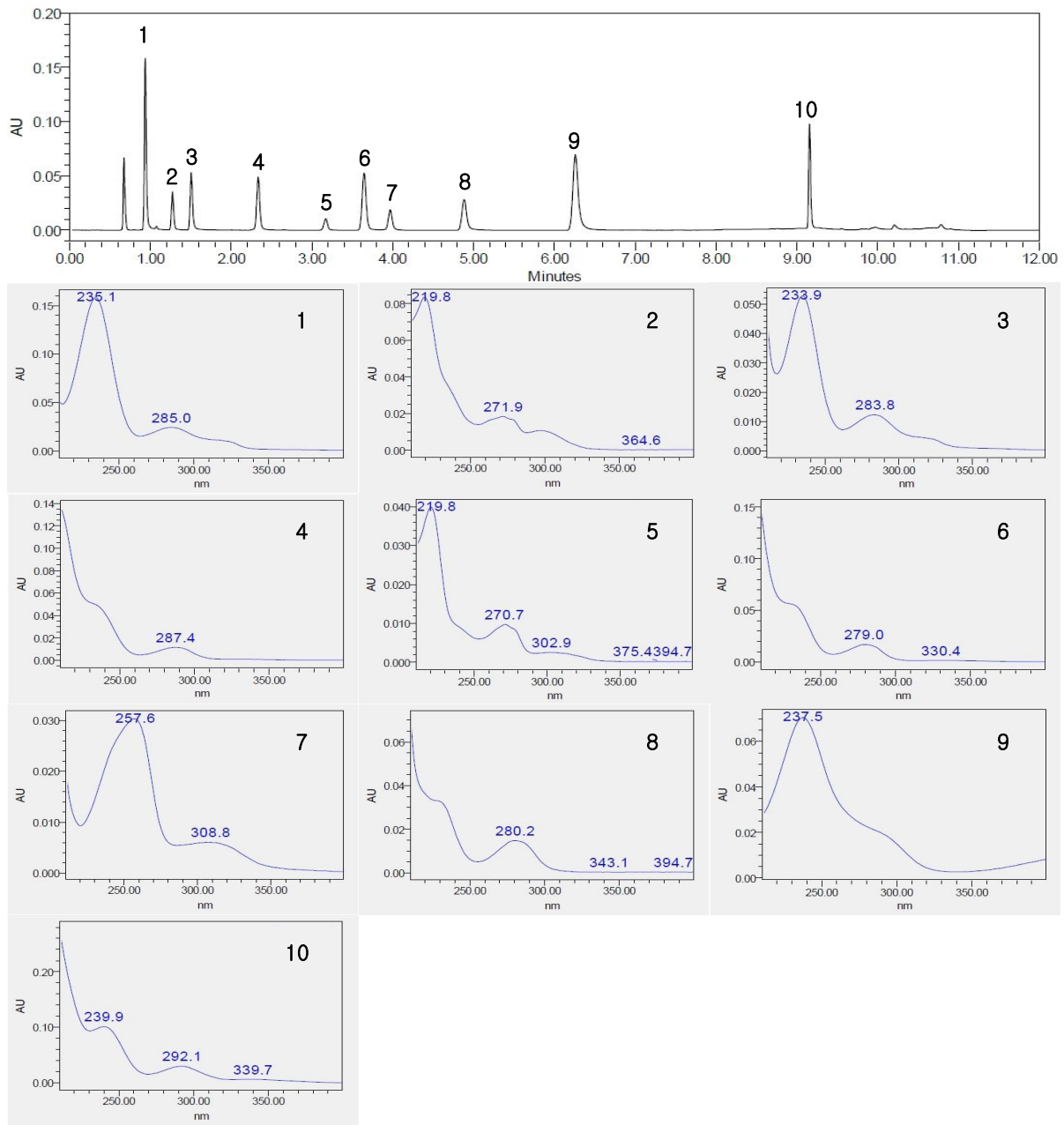


Fig. 1. The chromatogram and spectra of 10 oxidation dyes by UPLC.

1. p-phenylenediamine; 2. p-aminophenol; 3. toluene-2,5-diamine; 4. m-phenylenediamine; 5. p-methylaminophenol; 6. m-aminophenol; 7. N,N'-bis(2-hydroxyethyl) phenylenediamine sulfate; 8. o-aminophenol; 9. nitro-p-phenylenediamine; 10. 2-methyl-5-hydroxy aminophenol.

의 머무름 시간과 PDA로 분석된 spectrum을 확인하는 방법으로 동시분석하였다(Fig. 2). 본 연구에서 사용된 염모제품 28건 중 25건에서는 겉면에 표기되어 있는 산화염료 성분 중 분석대상에 해당하는 부분 모두를 확인할 수 있었다. 그리고 제품의

표기사항에는 페닐렌디아민과 아미노페놀로 표시되어 있었던 1건의 경우, 정확한 성분이 p-phenylenediamine, p-aminophenol, m-aminophenol, o-aminophenol인 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 확인된 산화염료 10종의 정량값은 모두 「의약품등

Table 3. Regression data of oxidation dyes by UPLC

Oxidation dyes	$R^{2a)}$	LOD ^{b)} ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ^{c)} ($\mu\text{g/L}$)	Average recovery rate (%, n=3)	
				Cream	Henna
p-phenylenediamine	0.999997	92.6	280.6	95.9	91.2
p-aminophenol	0.999976	88.4	267.9	99.5	93.8
toluene-2,5-diamine	0.999974	120.0	363.7	98.7	96.5
m-phenylenediamine	0.999992	243.3	737.4	96.9	92.8
p-methylaminophenol	0.999995	75.3	228.1	98.1	92.0
m-aminophenol	0.999977	124.9	378.6	97.6	96.2
N,N'-bis(2-hydroxyethyl) phenylenediamine sulfate	0.999979	55.8	169.0	96.0	95.4
o-aminophenol	0.999956	81.5	247.1	95.6	93.8
nitro-p-phenylenediamine	0.999982	102.1	309.4	98.4	89.8
2-methyl-5-hydroxyaminophenol	0.999969	95.9	290.6	98.3	99.1

^{a)}Coefficient of correlation(R^2)

^{b)}Limit of detection, LOD

^{c)}Limit of quantification, LOQ

표준제조기준에 규정된 사용할 때 농도상한(%) 이하인 것으로 확인되었고, 이들 유통염모체에 다빈도로 포함된 산화염료는 m-aminophenol, p-phenylenediamine, p-aminophenol, o-aminophenol 등 이었다(Table 4). 나머지 2건의 경우 헨나가루 100 %라고 표시되어 있었는데 분석대상 산화염료 10종 모두 검출되지 않았다.

TLC를 이용한 시료 중 산화염료의 확인

수거된 염모제의 산화염료를 확인하기 위하여 식품의약품안전처 고시 「의약품기준 및 시험방법」에서 규정된 TLC를 통하여 확인하였다. TLC는 전개용매로 이소프로필에틸·아세톤·이소프로판올(10:1:1)을 사용하였고 표준품과 검체에서 나타난 주반점이 같은 색과 Rf값을 갖는지 확인하는 방법으

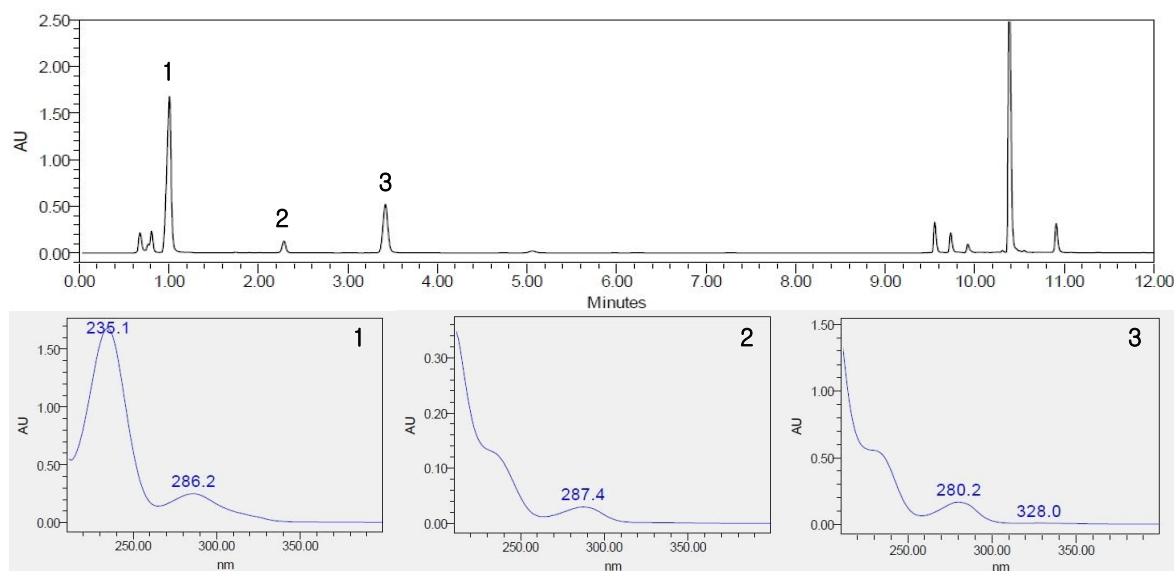


Fig. 2. The chromatogram and spectra of oxidation dyes in sample by UPLC.

1. p-phenylenediamine; 2. m-phenylenediamine; 3. m-aminophenol

Table 4. Detection of oxidation dyes in samples by UPLC(n=28)

Oxidation dyes	No. of samples	Amount ^{a)} (%)	UCL ^{b)} (%)
m-aminophenol	21	0.187 ± 0.279 0.007 - 1.033	2.0
p-phenylenediamine	17	0.659 ± 0.703 0.066 - 1.975	3.0
p-aminophenol	14	0.240 ± 0.481 0.006 - 0.773	3.0
o-aminophenol	10	0.042 ± 0.090 0.006 - 0.298	3.0
toluene-2,5-diamine	8	0.118 ± 0.145 0.007 - 0.387	2.5
m-phenylenediamine	5	0.143 ± 0.043 0.109 - 0.212	1.0
p-methylaminophenol	3	0.055 ± 0.054 0.013 - 0.115	1.0
2-methyl-5-hydroxyaminophenol	3	0.042 ± 0.022 0.027 - 0.032	0.5
nitro-p-phenylenediamine	1	0.008	3.0
N,N'-bis(2-hydroxyethyl) phenylenediamine sulfate	0	-	2.9

^{a)}Amount(%) of oxidation dyes in samples by UPLC

^{b)}Upper concentration limits(UCL) in hair-coloring products

로 수행하였다. 그 결과 염모제품에서 UPLC를 이용하여 산화염료를 확인했을 때와 마찬가지로 TLC를 통해서도 분석대상 산화염료 10종 성분 모두를 확인할 수 있었다. 그러나 TLC는 제품에 산화염료의 포함여부는 확인할 수 있지만 「의약품등 표준제조기준」에 규정된 산화염료의 농도상한을 준수하였는지의 여부는 확인할 수 없다¹⁶⁾. 그리고 TLC를 위한 시료의 전처리는 미량으로 함유된 성분의 확인을 위하여 시료의 혼합, 가열, 방치 등 시료의 전처리 과정이 복잡하고, 크림제, 액제 또는 로션제, 산제 등의 시료의 제형에 따라 전처리 방법이 상이하여 많은 시간이 소요되었다. 이에 반해 본 연구에서 확립된 방법은 시료의 전처리가 염모제의 제형과 상관없이 비교적 간단하고 짧은 시간이 소요되며, UPLC를 이용하여 짧은 분석시간으로 미량으로 함

유되어 있는 성분들을 동시에 확인 및 정량분석할 수 있었다.

접촉성피부염유발 중금속 검출

분석법의 정량 및 검출한계, 회수율 측정

염모제품 시료를 microwave법으로 분해한 후 염모제에서 알러지성 피부염을 유발하는 것으로 보고되어진 Ni, Co, Cr^{11,12)}, Cu¹³⁾에 대해 ICP-OES를 이용하여 분석하였다. 혼합 중금속표준액에서 4종 중금속의 검량선은 모두 0.9999 이상의 R²를 보였고, LOD는 Ni 0.7 µg/L, Cr 1.9 µg/L, Co 2.2 µg/L, Cu 27 µg/L이었고, LOQ는 Ni 22 µg/L, Cr 5.6 µg/L, Co 6.8 µg/L, Cu 8.2 µg/L이었다. 시료에 중금속 혼합표준액을 첨가하여 회수율을 확인한 결과

크림제형과 헤니염모제를 바탕으로 하여 분석한 중금속 농도 평균은 91.2 - 98.3 %로 양호하였다 (Table 5).

시료에서의 Ni, Cr, Co, Cu의 검출

Ni은 Cr과 더불어 가장 흔한 알러지 원인 물질 중의 하나로 특히 여성에 있어서는 빈번한 접촉성 피부염의 원인물질이다²⁰⁾. 본 연구결과 분석된 시료 전체의 Ni 평균농도는 0.572 $\mu\text{g/g}$ 으로, 최와 유¹⁴⁾의 0.51 $\mu\text{g/g}$, 최 등²¹⁾의 0.591 $\mu\text{g/g}$ 과 유사한 결과를 나타내었다.

Cr은 접촉성피부염의 빈번한 원인물질 중의 하나로 목타르(wood tar)와 Ni에 이어 3번째로 빈번한 유병률을 가지며 성별 알러지 유병률은 7:1로 남성이 여성보다 높은 유병률을 보였다¹⁾. 본 연구결과 총 Cr의 함량은 평균 3.161 $\mu\text{g/g}$ 으로 최 등 0.954 $\mu\text{g/g}$ 보다 높은 결과를 나타내었다¹⁴⁾.

Co는 독성이 적은 중금속 중의 하나이며 비타민 B12의 전구체로서 인체에 필수적인 원소이나²²⁾, Co 화합물 중 cobalt chloride는 알러지를 유발한다고 알려져 있다²³⁾. 본 연구의 결과 시료 중 Co는 평균 2.029 $\mu\text{g/g}$ 이 검출되어 최와 유의 0.003 $\mu\text{g/g}$ 보다 높은 결과를 나타내었다²¹⁾.

Cu는 생체 내에서 철의 대사와 관련된 필수 원소

이나 알러지성 접촉성 피부염, 비출혈, 호흡기 자극 등의 건강장애를 유발할 수 있다¹³⁾. 본 연구의 결과에 의하면 염모제 전체의 Cu 농도 평균은 0.420 $\mu\text{g/g}$ 으로 최와 유¹⁴⁾의 1.63 $\mu\text{g/g}$ 최 등²¹⁾ 0.544 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮은 결과를 나타내었다.

현재 우리나라는 유통 화장품에 납, 비소, 수은, 카드뮴, 안티몬의 기준을 설정하여 관리하고 있으나¹⁰⁾, 염모제에서는 인체에 유해한 중금속에 대한 허용치는 마련되어 있지 않은 실정이므로 염모제에서도 안전기준을 설정하여 관리하는 것이 필요하다고 생각된다.

피부안전성에 영향을 줄 수 있는 중금속들은 불용성화합물이 아닌 수용성염의 형태가 피부를 투과할 수 있어 유해한 영향을 미칠 수 있다. 특히 Cr은 분자구조에 따라 성질 및 독성에 대한 안전성이 판이하게 달라 3가 Cr은 인체대사에 필요한 필수 원소이지만 6가 Cr은 피부투과성이 매우 커서 쉽게 피부염을 초래하여 피부에 대한 유해성이 매우 크다²⁴⁾. 또한 수용성 Co인 cobalt chloride는 알러지를 유발하여 피부에 유해한 반면 cobalt aluminium oxide와 cobalt titanium oxide 및 cobalt blue는 그 안전성이 인정되어 국제적으로 화장품 원료로 널리 사용되고 있다²⁵⁾. 따라서 본 연구의 결과로 검출된 중금속의 함량은 수용성 및 불용성 염이 혼합된

Table 5. Regression data of heavy metals by ICP-OES

Heavy metals	R ^{2a)}	LOD ^{b)} ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ^{c)} ($\mu\text{g/L}$)	Average recovery rate (%, n=3)	
				Cream	Henna
Ni	0.999979	0.0007	0.0022	93.4	97.0
Cr	0.999980	0.0019	0.0056	93.3	98.3
Co	0.999971	0.0022	0.0068	91.9	95.0
Cu	0.999958	0.0027	0.0082	91.2	93.5

^{a)}Coefficient of correlation(R^2)

^{b)}Limit of detection, LOD

^{c)}Limit of quantification, LOQ

총 합의 형태로 분석되어, 이러한 결과만으로 유해성 여부를 판단하는 것은 성급하다고 생각되며 향후 수용성 및 불용성 염으로 나누어 분석할 필요가 있다.

성상별 중금속 함량

염모제의 성상은 크림(cream), 거품(foam), 분말(powder)타입으로 분류하였다. 성상별 중금속 농도 분석결과 통계적으로 유의한 차이를 보였으며($p < 0.05$), 헤나를 원료로 하는 분말 타입에서 평균 Ni 1.800 $\mu\text{g/g}$, Cr 10.127 $\mu\text{g/g}$, Co 7.082 $\mu\text{g/g}$, Cu 1.451 $\mu\text{g/g}$ 으로 크림이나 거품 타입보다 중금속 함량이 높게 측정되었다(Table 6). 이는 크림과 액체 타입에서는 Ni과 Cr이 가장 높은 농도를 나타내었고 분말 성상에서는 Cu가 높게 측정되었다는 최 등의 보고와 상이한 결과이다¹⁴⁾. 이전의 연구에서도 천연헤나가 원료로 사용된 경우에는 피부 자극 및 알러지성 접촉성 피부염을 일으킬 수 있는 중금속이 함유될 가능성이 높으며 Ni과 Co 및 납 등이 검출된 연구결과가 보고되었다^{26,27)}. 이는 생산과정에서 일 차로 정제된 염료를 원료로 하여 생산되는 거품 타입이나 크림 타입 염모제에 비하여, 헤나를 단순히 건조하여 분말로 한 헤나가루를 기본 원료로 하는 분말제품의 경우, 헤나의 재배환경에 따라 중금속이 오염될 가능성이 높고, 별도의 정제과정을

거치지 않은 원료를 사용하기 때문에 염모제품에 잔류된 중금속의 농도가 상대적으로 높아진 것으로 생각된다. 본 연구에 사용한 헤나 염모제는 모두 수입산(인도산)으로 나타나 제품에 대한 생산, 수입, 유통 등에 대한 철저한 관리가 필요할 것으로 생각된다.

색상별 중금속 함량

염모제의 색상은 제품 포장 겉면에 표기된 색상을 기준으로 흑색, 흑갈색, 갈색, 짙은 갈색, 옅은 갈색, 붉은 갈색의 6가지 색상으로 구분하였고, 색상별 중금속 농도의 평균 분포는 Table 7과 같고 통계적으로 유의한 차이는 보이지 않았다. 대체적으로 갈색의 경우 Co 농도가 가장 높고 나머지 색상에서는 모두 Cr의 농도가 높은 것을 알 수 있었다.

염모제의 표시실태 조사

본 연구에 사용한 28건의 염모제품 중 11건의 제품은 ‘암모니아, PPD를 첨가하지 않아 저자극 염모제’ 또는 ‘천연성분함유 저자극 염모제’, ‘웃이 타지 않은 염모제’등으로 표시 광고하고 있었지만 본 연구의 결과 접촉성 피부염 등의 부작용을 유발할 수 있는 산화염료 및 중금속 성분들이 검출되었다. 수거된 염모제 중 17건은 헤나, 한방, 오디, 감잎 등 천연성분을 함유하고 있다고 광고하고 있었으나 천

Table 6. Heavy metal concentration according to type in hair-coloring products(n=28)

Type	No. of sample	Ni($\mu\text{g/g}$)	Cr($\mu\text{g/g}$)	Co($\mu\text{g/g}$)	Cu($\mu\text{g/g}$)
Foam	3	0.162 \pm 0.099 ^{a)} 0.048 - 0.224	0.286 \pm 0.235 0.016 - 0.447	0.024 \pm 0.036 0.001 - 0.066	ND ^{b)} \pm 0.001 ND - 0.001
Cream	17	0.067 \pm 0.085 ND - 0.320	0.390 \pm 0.508 ND - 1.873	0.005 \pm 0.009 ND - 0.027	0.009 \pm 0.017 ND - 0.050
Powder	8	1.800 \pm 1.464 0.378 - 3.336	10.127 \pm 8.390 0.513 - 19.213	7.082 \pm 13.079 0.050 - 31.885	1.451 \pm 0.351 0.842 - 1.793

^{a)}Data were expressed as average \pm standard deviation(minimum - maximum)

^{b)}ND : Not detected

Table 7. Heavy metal concentration according to color in hair-coloring products

Color	No. of Sample	Ni($\mu\text{g/g}$)	Cr($\mu\text{g/g}$)	Co($\mu\text{g/g}$)	Cu($\mu\text{g/g}$)
Black	7	0.552 \pm 1.187 ^{a)} ND ^{b)} - 3.229	2.506 \pm 6.062 ND - 16.241	0.037 \pm 0.062 ND - 0.167	0.204 \pm 0.518 ND - 1.378
Black brown	3	0.036 \pm 0.032 ND - 0.049	0.172 \pm 0.162 ND - 0.321	0.002 \pm 0.004 ND - 0.007	0.014 \pm 0.025 ND - 0.043
Dark brown	4	0.827 \pm 1.484 ND - 3.050	5.561 \pm 9.125 0.256 - 19.213	0.047 \pm 0.078 ND - 0.163	0.421 \pm 0.843 ND - 1.686
Brown	5	0.795 \pm 1.429 ND - 3.336	3.844 \pm 7.786 ND - 17.730	6.396 \pm 14.249 ND - 31.885	0.530 \pm 0.746 ND - 1.624
Red brown	3	0.217 \pm 0.165 0.048 - 0.378	0.687 \pm 0.462 0.395 - 1.219	0.028 \pm 0.044 0.001 - 0.079	0.539 \pm 0.932 ND - 1.615
Light brown	6	0.686 \pm 1.176 ND - 3.046	4.488 \pm 6.973 0.251 - 17.703	4.049 \pm 9.835 ND - 24.124	0.722 \pm 0.848 ND - 1.793

^{a)}Data were expressed as average \pm standard deviation(minimum - maximum)

^{b)}ND : Not detected

연성분 100 %인 제품은 헤나염모제 중 2건뿐이었고 그 외 제품에는 PPD 등의 산화염료가 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 헤나가루 100 %인 두 제품에서도 산화염료는 검출되지 않았지만, Ni, Co, Cr, Cu 등의 피부건강에 유해한 중금속이 검출된 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 본 연구에 사용된 대부분의 염모제품에서 접촉성 피부염을 유발할 수 있는 성분들이 확인되었다. 2008년 한국소비자원에 접수된 주요한 부작용은 피부발진, 진물, 염증이 22.1 %로 가장 많고 부종, 가려움(17.2 %), 안구통증, 시력손상, 이물감(11.4 %)이었고, 여러 부작용이 동시에 나타나는 경우가 많았다²⁾. 그러므로 염색 전 염모제에 대한 피부 알러지 반응을 확인하기 위해 염모제를 붙인 패치를 팔 안쪽 혹은 귀 뒤쪽에 붙인 다음 48 hr 방치한 후 피부에 이상 유무를 검사하는 패치테스트가 중요할 것으로 생각된다. 그러나 김 등이 서울 및 수도권 소재의 미용실에 근무하고 있는 염색시술자들에 대한 산화염모제 사용실태에 관한 연구결

과 염색 전 피부 알러지 검사를 하는지 여부에 대한 문항에서 약 84 %가 패치테스트를 시행하지 않는 것으로 응답하였다고 보고하였고²⁸⁾, 가정에서 직접 염색 시술하는 소비자를 대상으로 조사한다면 패치테스트율은 더 떨어질 것으로 생각된다.

또한 강 등이 미용사를 대상으로 염모제품의 표기사항 확인 여부를 설문조사한 결과 '중요한 내용만 살펴본다'라는 응답이 가장 높았다는 보고가 있었고 이는 소비자들이 염색을 시술하기 전에 제품의 표기사항을 상세하게 확인하지 않고 있음을 시사한다²⁹⁾. 이에 따라 염모제의 안전한 사용을 위하여 제품 포장의 겉면에 주의 문구를 눈에 띄게 표시하는 것이 필요하고 생각된다. 본 연구에서 수행한 제품 중 포장의 겉면에 패치테스트 권장 문구를 별도로 표시한 제품은 28건 중 5건이었고, 알러지 등 부작용 발생가능성 경고 문구를 표시한 제품은 11건으로 나타나 염모제품의 제조업자나 수입자에게 제품 포장에 별도로 주의사항 문구를 표시하도록 권고하는 것이 필요할 것으로 생각된다.

결론

산화형 염모제품에서 접촉성 피부염을 유발하는 것으로 알려진 산화염료 10종과 중금속 4종을 선정하여 간단하고 신속한 분석방법을 확립하고, 대형마트와 인터넷 쇼핑몰에서 유통 중인 염모제 28건을 대상으로 검출 실태를 확인하여 관련분야에 기초자료를 제공하고자 본 연구를 실시하였다.

1. 문헌고찰을 통하여 접촉성피부염 유발물질로 보고된 p-phenylenediamine, toluene-2,5-diamine, m-phenylenediamine, nitro-p-phenylenediamine, p-aminophenol, m-amino phenol, o-aminophenol, p-methylaminophenol, N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine sulfate, 2-methyl-5-hydroxyethyl-aminophenol 10종을 접촉성피부염 유발 산화염료로, Ni, Cr, Co, Cu를 접촉성피부염 유발 중금속으로 선정하여 분석하였다.
2. 염모제품 중 접촉성피부염을 유발하는 10종의 산화염료를 분석하기 위하여 2 % 아황산나트륨과 n-hexane을 이용하여 신속하고 간단한 시료의 전처리법을 확립하였고, 미량성분의 검출이 용이한 UPLC를 이용하여 분석시간이 12 min으로 짧은 동시 분석조건을 확립하였다.
3. 확립된 10종의 산화염료 시험법을 시료 28건에 적용한 결과 각 제품에 표시된 성분 중 분석대상 산화염료 10종에 해당하는 성분은 모두 확인할 수 있었고, 이 성분들의 정량값은 모두 식품의약품안전처 고시 「의약품등 표준제조기준」에 규정된 농도상한(%)이하로 검출되었다.
4. 중금속 시험을 위한 전처리에는 microwave를 이용하였고, ICP-OES를 이용하여 분석방법을 확립하였다. Ni, Cr, Co, Cu에 대한 검량선은 모두 0.9999 이상의 R²를 보였고, 회수율 평균은 91.2 - 98.3 %로 양호하였다.
5. 28종 시료에서 검출된 중금속 농도평균은 Ni 0.572 µg/g, Cr 3.161 µg/g, Co 2.029 µg/g, Cu 0.420 µg/g으로 나타났다.
6. 염모제의 성상을 크림, 거품, 분말 타입으로 분류하여 분석한 결과, 헤나를 원료로 하는 분말 타입에서 평균 Ni 1.800 µg/g, Cr 10.127 µg/g, Co 7.082 µg/g, Cu 1.451 µg/g으로 크림이나 거품 타입보다 중금속 함량이 높게 측정되었다.
7. 흑색, 흑갈색, 갈색, 짙은 갈색, 옅은 갈색, 붉은 갈색의 6개 색상으로 구분하여 분석한 결과, 갈색의 경우 Co 농도가 가장 높고 나머지 색상에서는 모두 Cr의 농도가 높은 것을 알 수 있었다.
8. 수거된 염모제 28건의 표시·광고 사항을 확인한 결과 저자극 등으로 광고한 염모제는 11건이었고, 천연성분이 함유되었다고 표시한 제품은 17건이었다. 또한 포장지 겉면에 패치테스트 권장 문구를 표시한 제품은 28건 중 5건이었고, 알러지 발생가능성 경고 문구를 표시한 제품은 11건으로 나타났다.

참고문헌

1. 광형심, Art of hair color, 청구문화사, 53 - 54(2005)
2. 2011년도 의약품 허가 현황, 식품의약품안전처 (2011)
3. 염모제 안전실태 조사, 한국소비자원(2011)
4. 조진아, 조고미, "염모제 내 유해화학물질의 유해성고찰 및 관리방안에 관한 연구", 메이크업디자인학회지, 2(1), 91 - 101(2006)
5. Sosted H., Rastogi S.C., Anderson K.E., Johansen J.D. and Menne T., "Hair dye contact allergy : quantitative exposure assessment of selected

- products and clinical cases", *Contact Derm*, 50(6), 344 - 350(2004)
6. Sosted H., "Allergic contact dermatitis to hair dye ingredients", *Trykt I forrum for Nordic dermato-venereology*, 12(14), 1 - 57(2007)
 7. 잘 알고 사용하면 젊음과 멋을 주는 염모제, 식품의약품안전처(2009)
 8. Schledule E., Aberer W., Fuchs T., Gerner I., Lessemann H., Maurer T., Rossbacher R., Stropp G., Wagner E. and Kayger D., "Chemical substances and contact allergy-244 substances ranked according to allergic potency", *Toxicology*, 193, 219 - 259(2003)
 9. 노희영, 김윤신 "염모제의 유해성 고찰과 안전 실태에 관한 연구", 한양대학교 석사학위논문 (2008)
 10. 화장품 안전기준 등에 관한 규정, 식품의약품안전처.
 11. Basketter D.A., Briatico-Vangosa G., Kaestner W., Lally C. and Bontinck W.J., "Nickel, Cobalt and Chromium in allergic contact dermatitis", *Contact Derm*, 25, 15 - 25(1993)
 12. Yoshihisa Y., and Shimizu T., "Metal allergy and systemic contact dermatitis: An overview", *Dermatology research and practice*, 2012, 1 - 5(2012)
 13. 김정만, 정재열, 김두희, "동취급 작업장 공기중 동농도와 생물학적 폭로지수", *산업위생학회지*, 3(1), 78 - 90(1993)
 14. 최채만, 홍미선, 이윤정, 김화순, 김현정, 김정현, 채영주, "한국에서 유통중인 산화형 염모제의 중금속 농도에 관한 연구", *J. Soc. Cosmet Scientists Korea.*, 39(3), 241 - 249(2013)
 15. 의약품등 표준제조기준, 식품의약품안전처.
 16. 의약품에 관한 기준 및 시험방법, 식품의약품안전처.
 17. 김유경, 박원희, 박경애, 최부철, 정희정, 조남준, "산화형 염모제의 주성분 검사기법 개발", *서울특별시보건환경연구원보*, 43, 183 - 192(2007)
 18. Norihiko T., Seiichi K., Mitsuyoshi K. and Kenji H., "Practical GC/MS analysis of oxidation dye components in hair fiber as forensic investigative procedure", *J. Forensic Sci*, 44, 292 - 296(1999)
 19. 김동규, 김유경, 윤은선, 홍미선, 신지영, 정윤경, 김정현, 채영주, 박승국, "UPLC를 이용한 염모제 품에 함유된 유효성분에 대한 품질검사", *한국분석과학회지*, 26(1), 99 - 105(2013)
 20. Alexander S., "Allergy and the skin", *Practitioner*, 227(1382), 1271(1983)
 21. 최영진, 유유정, "시판중인 모발 반영구적 염색약의 중금속에 관한 연구", *한국인체예술학회지*, 1(2), 67 - 175(2000)
 22. 정희정, 김유경, 박원희, 이명숙, 조인순, 채영주, "ICP-OES를 이용한 화장품 중 백제의 유해중금속 함유량 조사", *서울특별시보건환경연구원보*, 44, 166 - 175(2008)
 23. 김영소, 정혜진, 장이섭, "화장품과 중금속", *대한화장품학회지*, 28, 15 - 30(2002)
 24. 정혜진, 주경미, 김영소, 박정은, 박진희, "메이크업 화장품에서 수용성 크롬의 안전성 평가", *J. Toxicol Pub Health*, 21(1), 15 - 21(2005)
 25. Goh C.L., "Epidemiology of contact allergy in Singapore", *Int J Dermatol*, 27(5), 308 - 11 (1988)
 26. 강익준, 박현호, 심우영, 허충립, 이무형, "시중에 유통 혹은 사용되는 헤나(Henna) 염료에 포함된 중금속과 PPD의 정량적 분석", *대한피부*

- 과학회 춘계학술대회 초록집 42(10), 155(2004)
27. 우효순, “헤나 염모제의 일부 중금속 성분의
정량분석 및 미용사들의 사용실태와 안전의식
에 관한 연구”, 서경대학교 석사학위논문(2006)
28. 김남희, “알칼리성 산화 염모제 사용실태와
안전의식에 관한 연구”, 대한피부미용학회지,
5(2), 219 - 227(2007)
29. 강무선, “컬러헤나 염모제 중 일부 화학성분의
정량분석과 사용 및 표시실태에 관한 연구”,
서경대학교 석사학위논문(2005)