



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

김 주 덕 교수 지도
석사학위 청구논문

1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올이
함유된 화장품의 방부력 연구

2019

성신여자대학교 뷰티융합대학원
뷰티융합학과 화장품학전공

민 영 희

1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올이
함유된 화장품의 방부력 연구

김 주 덕 교수 지도

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2019년 5월

성신여자대학교 뷰티융합대학원

뷰티융합학과 화장품학전공

민 영 희

인 준 서

민영희의 석사학위 논문으로 인준함

2019년 5월

심사위원장_____ (인)

심사위원_____ (인)

심사위원_____ (인)

성신여자대학교 뷰티융합대학원

논문개요

화장품은 인류 문명의 역사와 함께 발달해온 문화의 산물이며 점차 신체를 보호하는 용도에서 아름답게 꾸미기 위한 기능으로 발전되어 왔다. 인간의 아름다움에 대한 욕구와 갈망에 따라 화장품산업은 비약적인 발전을 이뤄 왔으며, 화장품산업의 발전에 따라 우리뿐만 아니라 전 세계적으로 기능성화장품과 코스메슈티컬 제품에 대한 요구가 증가하고 있어, 이에 따른 화학물질에 대한 안전성 문제도 증가하고 있다. 화장품 구매 시 성분에 대한 고려도가 높고, 가장 우려하는 성분이 방부제로 나타나는 등 화장품에 사용되고 있는 방부제에 대한 소비자의 관심이 날고 증가하고 있음을 시사하고 있다.

본 연구에서는 화장품의 안전성과 사용성에 있어 반드시 필요한 성분인 방부제 성분으로, 현재 용제 및 보습제로 사용되고 있고, 높은 함량에서도 별다른 피부 자극이 없음이 보고된바 있는 1,2-헥산다이올과 옥탄다이올 성분을 기존 방부제로 사용되고 있는 성분인 페녹시에탄올과 비교하여 방부효과를 검토, 방부제 대체 함량을 알아보고자 연구실험 하였다. 실험 제형으로 사용량이 증가하고 있는 시트마스크 제형, 하이드로겔 제형, 그리고 크림제형에 적용하여, 이를 토대로 화장품에서 방부제 프리(preservative-free)를 소구할 수 있는 기초 자료를 제공하고자 연구실험 하였다. 그 연구실험결과는 다음과 같다.

첫째, 크림제형에서 세균에 대한 각 성분의 각 함량에 있어 페녹시에탄올 0.3% 처방에서만 7일 차에 모두 사멸하였고, 다른 처방에서는 모두 3일 차에 사멸하였다. 효모균에서는 각 헥산다이올 2.0%, 옥탄다이올 0.3%, 페녹시에탄올 0.3% 처방에서 7일 차에 모두 사멸하였으며, 곰팡이균에서는 각 헥산다이올 3.0%, 옥탄다이올 0.7%, 페녹시에탄올 0.5%에서 28일 차 모두 사멸하였다.

옥탄다이올의 함량 0.7%, 헥산다이올 3.0% 적용한 처방에서 방부력이 가장 양호한 것으로 나타났으며, 방부제 성분으로서 헥산다이올과 옥탄다이올이 대체 가능성을 확인하였다. 또한, 옥탄다이올은 헥산다이올의 대체성분 가능성의 결과를 얻었다.

둘째, 시트마스크제형에 있어 세균에 대한 각 성분, 각 함량에 있어 헥산다이올 2.0%, 옥탄다이올 0.3%, 페녹시에탄올 0.3%에서는 3일 차와 7일 차에 점차 균수가 감소하여 14일 차에 완전히 사멸하였고, 효모균에서는 헥산다이올과 옥탄다이올의 처방에서 7일 차에 완전히 사멸하였다. 페녹시에탄올 0.5% 처방에서 7일 차에 완전히 사멸하였다. 곰팡이균에서는 옥탄다이올 0.7% 처방에서 3일 차에 방부력이 나타났다.

셋째, 하이드로겔제형에 있어 세균과 효모균에서는 헥산다이올 2.5%, 옥탄다이올 0.5% 처방에서 유사한 방부력을 보였으나, 곰팡이균에서는 방부력을 나타내지 못했다. 세균에 있어서 헥산다이올과 옥탄다이올은 3일 차 또는 7일 차에서 균이 완전히 사멸하였고, 페녹시에탄올은 0.3% 처방에서는 7일 차에 0.4%, 0.5% 처방에서는 3일 차에 완전히 사멸하였다. 효모균에서는 페녹시에탄올 0.3%는 방부력을 나타내지 못했으나 0.4%와 0.5%에서는 3일 차에 완전히 사멸하였다. 반면에, 옥탄다이올 처방에서는 모든 함량에서 완전히 사멸하였다.

결론적으로, 보존제 성분을 사용하지 않는 방부제 프리 처방으로 크림제형에서는 1,2-헥산다이올 3.0%, 옥탄다이올을 0.7%, 시트마스크제형에서는 옥탄다이올 0.7% 적용이 가능하며, 하이드로겔 제형에서는 곰팡이 균을 제외한 일반세균과 효모균에 있어 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올 0.3%,

0.5%, 0.7% 적용이 가능하다 하겠다. 하지만, 각 제조원의 환경과 조건에 따라 방부력 실험을 별도로 진행해야 하고 이에 따른 피부자극 시험과 제형별 안정성을 확인한 후 사용이 가능할 것으로 판단된다.

목 차

논문개요

I. 서론	1
1. 연구의 목적 및 필요성	1
2. 연구 문제	4
II. 이론적 배경	5
1. 화장품의 정의 및 구성	5
2. 화장품과 방부	13
3. 최근 화장품의 방부제 동향	34
III. 실험 재료 및 방법	40
1. 실험재료	40
2. 실험방법	44
IV. 결과 및 해석	52
1. 크림제형의 방부력 실험	52
2. 시트마스크제형의 방부력 실험	59
3. 하이드로겔제형의 방부력 실험	66

V. 결론 및 제언73

1. 요약 및 결론73

2. 연구의 한계점 및 제언75

참고문헌

ABSTRACT

표 목 차

<표 1> pH와 미생물	7
<표 2> 원료의 미생물오염 가능성 등급 및 관리방법	12
<표 3> 미생물 증식에 필요한 물리 화학적 조건	14
<표 4> 화장품을 오염시키는 미생물의 일반적인 성질	15
<표 5> 방부에 영향을 주는 원료	20
<표 6> 대표적인 합성방부제	23
<표 7> 성분의 구조식	25
<표 8> 방부력 시험기준 비교	30
<표 9> 방부력 시험에 사용되는 시험균주	31
<표 10> 인터넷 상에서 확인할 수 있는 무첨가 화장품	38
<표 11> 수입세척제 검사결과 부적합 제품현황	39
<표 12> 방부력 실험에 사용되는 균주 및 보존배지	40
<표 13> 세균용 배지 성분함량	41
<표 14> 진균용 배지 성분함량	42
<표 15> 크림제형 처방	45
<표 16> 시트마스크 제형 처방	47
<표 17> 하이드로겔 제형 처방	49
<표 18> 접종균수	51
<표 19> 크림제형에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값	54
<표 20> 크림제형에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값	55
<표 21> 크림제형에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값	56
<표 22> 크림제형에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값	57

<표 23> 크림제형에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값	58
<표 24> 시트마스크 제형에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값	61
<표 25> 시트마스크 제형에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값	62
<표 26> 시트마스크 제형에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값	63
<표 27> 시트마스크 제형에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값	64
<표 28> 시트마스크 제형에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값	65
<표 29> 하이드로겔 제형에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값	68
<표 30> 하이드로겔 제형에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값	69
<표 31> 하이드로겔 제형에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값	70
<표 32> 하이드로겔 제형에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값	71
<표 33> 하이드로겔 제형에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값	72

그림 목 차

<그림 1> 크림치방에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값 그래프	54
<그림 2> 크림치방에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값 그래프	55
<그림 3> 크림치방에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값 그래프	56
<그림 4> 크림치방에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값 그래프	57
<그림 5> 크림치방에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값 그래프	58
<그림 6> 시트마스크 제형에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값 그래프	61
<그림 7> 시트마스크 제형에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값 그래프	62
<그림 8> 시트마스크 제형에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값 그래프	63
<그림 9> 시트마스크 제형에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값 그래프	64
<그림 10> 시트마스크제형에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값 그래프	65
<그림 11> 하이드로겔 제형에서 <i>S. aureus</i> 균의 log 값 그래프	68
<그림 12> 하이드로겔 제형에서 <i>E. coli</i> 균의 log 값 그래프	69
<그림 13> 하이드로겔 제형에서 <i>P. aeruginosa</i> 균의 log 값 그래프	70
<그림 14> 하이드로겔 제형에서 <i>A. brasiliensis</i> 균의 log 값 그래프	71
<그림 15> 하이드로겔 제형에서 <i>C. albicans</i> 균의 log 값 그래프	72

I. 서론

1. 연구의 목적 및 필요성

화장품은 인류 문명의 역사와 함께 발달해온 문화의 산물이며 점차 신체를 보호하는 용도에서 아름답게 꾸미기 위한 기능으로 발전되어¹⁾ 인간의 아름다움에 대한 욕구와 갈망에 따라 화장품산업은 비약적인 발전을 이뤘다. 화장품산업의 발전에 따라 우리나라 뿐 아니라 전 세계적으로 기능성화장품과 코스메슈티컬 제품에 대한 요구가 증가하고 있어, 이에 따른 화학물질에 대한 안전성 문제도 증가하고 있다. 소비자의 화장품 구매 시 성분에 대한 고려가 높고,²⁾ 가장 우려하는 성분이 방부제로³⁾ 나타나는 등, 화장품에 사용되고 있는 방부제에 대한 소비자의 관심은 날로 증가하고 있음을 시사하고 있다.

화장품산업은 화장품에 대한 필수제품으로의 인식 고취, 여성 경제활동 인구의 증가, 소비 계층의 확대, 소비자 욕구의 다양화, 고령화 시대 진입, 온·오프라인 공유 플랫폼 확산 등에 힘입어 세계적인 경제위기 상태에도 불구하고 끊임없이 새로운 시장 창출이 기대되는 분야⁴⁾로, 국내 화장품 산업은 2017년 12월 기준 생산실적 13조 5,155억원, 수출실적 5조 5,900억원으로 2013년부터 2017년 12월까지 연평균 41.6%의 수출성장률을 기록하고 있다.⁵⁾ 화장품에 사용 가능한 화학방부제 성분의 종류 및 배합 한도가 국가별로 정해져 있음에도 불구하고, 이들의 안전성에 대해서는

1) 하병조, 2007, 화장품 성분표기제와 명명법에 대한 조사연구, 대한미용학회지, Vol.3 No.2

2) Opensurve, 2019, 뷰티 트렌드 리포트.

3) 윤수현, 2015, 화장품성분에 대한 인식 수준이 구매행동에 미치는 영향, 숙명여자대학교 원격대학원, 국내석사.

4) 한국보건산업진흥원, 2017년 화장품산업 분석 보고서, p35.

5) 식품의약품안전처, 화장품 산업 현황, 2019년 3월.

지속적인 의문이 제기되고 있다. 특히, 파라벤 인체 안전성에 관련된 많은 논란과 논문이 발표⁶⁾ 되었고, 유럽연합 (EU, European) 보고서에 따르면 “파라벤이 내분비 장애물질로 의심된다”는 유해성에 대한 문제가 존재한다고 발표했으며,⁷⁾ 2011년 3월에는 덴마크에서는 3세 이하의 영유아에게 사용되는 제품에 프로필파라벤과 부틸파라벤의 사용을 금지하였고, 같은 해 10월에는 유럽소비자안전과학위원회(SCCS, Scientific Committee on Consumer Safety)에서 “호르몬에 영향을 줄 수 있는 파라벤에 대해 6개월 미만 영아의 생식기 주변에 사용하는 제품에 대해 안전성을 확보할 수 없다”는 보고서⁸⁾를 발표하였다.

국내에서는 2011년 가슴기 살균제로 인한 폐 손상 등으로 산모, 영유아 등이 사망하거나 폐 질환에 걸린 사건을 시작으로 2016년 영아용 물티슈에서 일부 살균제 물질이 검출되는 등의 일로 데일리 케어 제품에 대한 방부제 성분에 특히 더 많은 관심을 갖게 되었다. 또한, 이러한 일들로 식품의약품안전처에서 인정하고 있는 방부제 성분에 대해서도 불안감을 떨쳐내지 못하여 제품에 방부제프리, 7무(無), 10무(無)에 대한 요구가 증가하고 있으며, 제품 선택에 있어 천연성분이나 유기농 제품, EWG (Environmental Working Group, 환경운동그룹) 그린 등급의 원료만 적용된 제품, 또는 Minimalism 처방(성분을 단순화한 제품)의 제품 등 Clean Beauty(중금속 등이 포함되지 않은 성분의 제품), Safe Beauty(안전한 성분의 제품)가 제품 선택에 중요한 기준이 되고 있다. 이에 더하여 인터넷과 모바일 서비스의 발달로 소비자들은 본인이 사용하는 제품에 대한 정보를 손쉽게

6) Darbre, P. D., Aljarrah, A., and Miller, W.R. Concentrations 84 of parabens in human breast tumors. J.Appl.Toxicol. 2004;24:5-13.

7) Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS), The SCCS's Notes of Guidance for the Testing of Cosmetic Ingredients and their Safety Evaluation, 8th Revision.

8) Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) Parabens used in cosmetics, 2011년 6월.

찾아볼 수 있게 되었으며, 제품을 구매하기 전 사용 후거나 적용 성분을 고려하여 자신이 원하는 효과와 더욱 안전한 성분의 제품을 선택할 수 있게 되었다.

소비자의 니즈에 맞는 대체 방부제의 선행 연구로는 봉독 첨가에 따른 방부효과에 관한 연구(김소연, 2017), 1,3-부틸렌 글라이콜 및 알칸디올계 조성에 따른 방부력에 관한 연구(서지영, 2016), 1,2-알칸다이올의 피부안전성 및 방부력에 대한 연구(김종일, 2016), 한방추출물을 이용한 방부제 개발(권민정, 2013), 인체 인공피부 모델을 이용한 화장품 천연방부제와 합성방부제의 피부 독성 비교(이경희, 2010), 천연 방부제의 항균활성과 화장품 조정에 따른 방부력 변화(최은영, 2006), 황금추출물을 이용한 방부력에 관한 연구(황신혜, 2009), 천연 방부제의 항균력 평가(최나영, 2009) 등이 있다. 대체 방부제에 관련한 많은 연구가 이루어지고 있지만, 천연 방부제에 대한 연구와 비교하여 알칸디올계의 방부제에 대한 연구는 미비한 실정이다. 천연방부제의 경우 합성 방부제보다 효과가 낮고, 많은 양을 사용해야 하고, 여러 천연 방부제를 함께 사용해야 한다. 또한, 많은 천연 방부제는 알레르기를 유발할 수 있고, 고농축인 경우 그 강도는 더욱 높아지며, 비용적인 면에서도 합성 대체 물질에 비해 고가에 해당된다.⁹⁾

본 연구에서는 1,2-알칸다이올(1,2-alkanediol) 중 보습제로 많이 사용되고 있는 1,2-헥산다이올과 옥탄다이올을 선택하여 페녹시에탄올 대체 함량을 알아보려고 연구를 하였다. 실험 제형으로 크림제형과 함께 최근 사용량이 증가하고 있는 시트마스크 제형과 하이드로겔 제형, 시트마스크 제형에 적용하여 방부효과를 비교검토, ‘유통화장품 안전기준 등에 대한 규정’에서 보존제로 등록되지 않은 화장품 성분으로 방부력을 나타내는 처방을 검토하여 기초 자료로 제공하고자 연구실험 하였다.

9) A Guide to Cosmetic Product Preservatives, The Eco Well J Novakovich 2018.

2. 연구문제

본 연구는 1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올을 크림제형, 시트마스크제형, 그리고 하이드로겔 제형에 적용하여 방부력 평가를 진행하였다. 이는 향후유사 제형의 기초자료를 제공하는데 그 목적을 둔다.

< 연구문제 1 >

화장품의 크림 제형, 시트마스크 제형, 하이드로겔 제형에 1,2-헥산다이올과 옥탄다이올, 페녹시에탄올의 함량을 변화시키면서 방부력을 확인한다.

< 연구문제 2 >

각 제형에 적용할 성분의 함량은 페녹시에탄올 0.3%, 0.4%, 0.5% 대비 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올의 함량 0.3%, 0.5%, 0.7%로 한다.

< 연구문제 3 >

각 제형별 실험한 결과를 토대로 제형별 대체 방부로 진행할 수 있는 함량값을 균별로 비교·분석하여 방부효과를 확인한다.

II. 이론적 배경

1. 화장품의 정의 및 구성

1) 화장품의 정의

화장품에 대한 정의는 국가별로 차이가 있는데, 우리나라는 ‘화장품법 제2조에 의해 ‘화장품이라 함은 인체를 청결, 미화하여 매력을 더하고 용모를 밝게 변화시키거나 피부, 모발의 건강을 유지 또는 증진하기 위해 인체에 사용되는 물품으로 그 작용이 경미한 것’을 말한다.¹⁰⁾ 일본에서는 ‘인체를 청결, 미화하고 매력을 더하고 용모를 변화시키거나 피부·모발을 건강하게 유지하기 위하여 신체에 바르고 문지르거나 뿌리는 등 이와 유사한 방법으로 사용되는 것이 목적인 물품으로, 인체에 대한 작용이 경미한 것’으로 정의¹¹⁾되어 있으며, 중국에서는 ‘인체표면의 모든 부위(피부, 모발, 손톱, 입술 등)에 도포, 살포 또는 기타 유사한 방법으로 사용하는 것으로, 약취제거, 청결, 피부보호, 가꿈 및 미용의 목적을 달성하는 일상용 화학공업제품’으로 정의¹²⁾되어있고, 미국에서는 ‘외모를 청결, 미화, 매력을 증진 또는 개선하기 위해 인체에 바르거나 붓거나 뿌리거나 분무하거나 더하거나 기타 도포하는 용도의 품목’으로 정의¹³⁾되어 있다. 또한 유럽의 경우 ‘인체의 외부 부분(표피, 모발 조직, 손톱, 입술 및 외부 생식 기관들) 또는 치아 및 구강 점막에 적용하여 세정, 방향, 외관 변화, 보호, 좋은 조건으로 유지하거나 신체 냄새를 완화하도록 의도된 물질 또는 혼합물’로 정의¹⁴⁾되어 있다. 이처럼 우리나라, 중국, 일본, 미국의 경우는 서

10) 식품의약품안전처, 화장품법 제1장 총칙 제 2조(정의) 1항

11) 대한화장품산업연구원, 일본약기법(의약품,의료기기 등의 품질, 유효성 및 안전성 확보 등에 관한 법률 제2조 3항

12) 대한화장품산업연구원, 중국 화장품 위생감독 조례 제1장 총칙 제2조

13) 대한화장품산업연구원, 미국FD&C Act (Federal Food, Drug, and Cosmetic Act) 제2장1항

14) 대한화장품산업연구원, 유럽 화장품 법령 (EC No 1223/2009) 2.1a

로 비슷하나 유럽의 경우 치아 및 구강 점막에 적용되는 제품을 포함하여 조금 더 포괄적이라 하겠다.¹⁵⁾

2) 화장품의 구성

화장품은 일반적으로 20~50가지 정도의 성분이 배합되는데, 크게는 수용성 성분과 유용성 성분으로 구분된다. 수용성 성분에는 물, 폴리올이나 히아루론산 등의 보습제, 수용성 폴리머가 포함되며, 유용성 성분에는 올리브오일과 같은 식물성 오일이나 스쿠알렌과 같은 동물성 오일, 바세린과 같은 광물성 오일 등의 오일성분과 카르나우바왁스나 칸데릴라 왁스 같은 식물성 왁스와 밀납이나 라놀린과 같은 동물성 왁스 등이 포함된다. 추가적으로, 색소와 같은 파우더류나 방부제 등이 포함되며, 이들과 더불어 유효성분으로 동물성·식물성추출물의 천연물 등이 포함되는데, 이러한 천연 추출물들의 환경은 미생물이 증식하기 용이하다. 최근 천연 유래 원료에 대한 소비자의 관심이 증가하고, 효능·효과를 표시하는 다양한 제품들이 출시됨에 따라 단백질이나 천연추출물이 첨가된 제품이 증가하고¹⁶⁾ 있어, 화장품은 미생물이 활발하게 증식하기 위한 좋은 조건을 갖게 되었다.

3) 화장품 원료와 미생물

(1) 물

물은 화장품의 주원료 중 하나로 미생물 생장에 꼭 필요한 요소이다. 일반적으로 수돗물은 그 안에 미네랄이나 염을 함유하고 있다.¹⁷⁾ 수돗물에 함유된 염은 제품의 향, 안정성, 투명도 등에 영향을 미칠 수 있으므로 화장품 제조수로 적합하지 못하다. 따라서 화장품 제조사들은 양·음이온 제거를 위해

15) CMN Focus 주간신문, '김주덕 교수의 무엇이든 물어보세요 화장품 Q&A' 2005.09.28

16) 김성장, 2011, 한약재 혼합물을 이용한 화장품 방부 효과에 관한 연구, 건양대학교, 국내석사.

17) 김연주 외, 1999, 화장품과학 청구문화사, p49.

이온교환 수지를 통과 시키며, 외국의 경우 염소처리를 하기도 하는데 이 과정을 거쳐 정제하면 병원성 균인 그람 음성세균(*Salmonella*, *Shigella*, *E.coli*) 등을 제거할 수 있지만, 미생물을 완벽하게 제어하지는 못하므로 항상 주의를 기울여야 한다.¹⁸⁾

화장품 오염의 대부분은 오염된 물이 원인인 경우가 많으므로 오염된 화장품에서 분리된 대부분의 균들은 물에서 매우 증식이 잘 된다.

(2) 산, 염기와 염

일반적으로 미생물은 중성에서 잘 자란다.¹⁹⁾ 대부분의 효모과 곰팡이는 산성 조건에서 잘 자라지만, pH(hydrogen ion concentration, 수소이온농도)가 4이하이거나 10 이상인 경우에는 미생물들이 손상을 입어 미생물의 오염 문제는 적다. 그러나 강산 또는 강알칼리의 pH에서도 생존하는 미생물이 있다는 점을 항상 고려하여야 한다.

건조한 무기염(marine salts, sea salts, dead sea salts)들은 물리적으로 미생물이 성장하기에 적합하지 않지만 일부 미생물이 존재한다. 무기염은 미생물의 물 이용성을 억제하여 성장을 억제한다.

pH에 따른 미생물을 <표 1>에 정리하였다.

<표 1> pH와 미생물

pH	3.5	5.0	7.0	8.0
	—————>			—————>
미생물	Yeasts 곰팡이	Yeasts 곰팡이 유산균	일반적인 세균 (G+, G-, 포자형성균)	일부세균(<i>Pseudomonas</i>) 일부 곰팡이

18) 이향우 외, 2007, 신화장품과학 도서출판 성화, p69.

19) 현형환 외, 미생물학길잡이 6판 라이프사이언스, pp213~214.

(3) 오일, 왁스와 파라핀

무수 지질(anhydrous lipida)은 미생물이 성장하지 못한다. 그러나 물이 혼입된 상태로 보관하면 계면에서 미생물 증식이 일어나 미생물 에너지원으로 이용 가능하게 된다. 미생물이 생산하는 라파아제(lipase)나 포스포리파아제(Phospholipase)등은 트리글리세라이드(Triglycerides)나 포스포리피드(Phospholipids)를 분해할 수 있다. 미생물 중에는 슈도모나스(*Pseudomonas*)속 미생물이 다양한 물질을 가장 잘 이용하는 것으로 알려져 있다.

(4) 지방산, 알코올과 에스터

지방산, 알코올, 에스터(esters)는 물이 없는 경우에는 미생물에 영향을 줄 수 없어 미생물 문제가 대부분은 없는 원료들이다. 라우르산(Lauric acid), 미리스트산(Myristic acid) 같은 리포필릭산(lipophilic acids)은 세포막에서 산화물들의 이동을 저해하기 때문에 항균 효과를 보인다. 지방산 중 그람 양성세균이 가장 잘 이용하는 포화지방산은 C_{12} 이고 불포화 지방산으로는 $C_{18:2}$ 가 있다.²⁰⁾ 지방산들은 그람 음성세균에 대해서는 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 용제로 첨가되는 알코올²¹⁾은 점도조절 물질, 쿨링효과, 방부효과 등의 역할을 한다. 사슬의 길이에 따라 미생물 제어 효과가 다른 것으로 알려져 있는데, C_8 보다 짧은 알코올이 수용액 시스템에서 세포막을 잘 통과하기 때문에 짧을수록 효과적인 것으로 생각된다. 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol)도 일부 원료의 용매로 사용되며 에탄올(Ethanol)과 유사한 항균력을 가지고 있다.²²⁾

20) 현형환 외, 2009, 미생물학 라이프사이언스, pp46~49.

21) 최경임 외, 2009, 화장품학, 관문각, pp78~80.

22) 김연주 외, 2006, 화장품과학 2nd edition 청구문화사, pp50~51.

(5) 계면활성제(Surfactant)

계면활성제는 제품에서 습윤제, 세제, 유화제의 역할을 하는데, 분말 상태에서는 미생물 성장에 영향을 주지 않는다.

음이온 계면활성제는 그람 양성균에는 효과가 있으나 그람 음성균은 오히려 탄소원으로 이용될 수 있다. 양이온 계면활성제는 거의 대부분 항균력을 가지고 있는데,²³⁾ 염화벤잘코늄(benzalkonium chloride)은 항균제로 광범위하게 사용되고 있다. 비이온 계면활성제는 방부제인 파라옥시안식향산 에스테르 활성화에 영향을 주는 원료이므로 제품에 적용할 때 주의가 필요하다.

비이온 계면활성제에 의한 방부제의 불활성화 작용원리에 대한 보고가 여러 개 있으며,²⁴⁾ 이와 같은 결과는 방부제가 미셀(micelle)내로의 용해로 인해 방부력이 감소되는 것으로 판단된다. 계면활성제의 미셀에 친화성을 갖지 않은 방부제의 경우 방부력은 계면활성제가 포함되어 있을 때 변화가 없거나 더 효과적일 수 있다.²⁵⁾

(6) 보습제(Humectant)

보습제는 건조를 막거나 피부 수분공급을 위해 사용되는 원료²⁶⁾이다. 화장품에서 주로 사용되는 보습제는 글리세린(Glycerin), 부틸렌글라이콜(Butylene Glycol), 프로필렌글리콜(Propylene Glycol), 소르비톨(Sorbitol) 등이 있는데, 이들은 수분 활성도(Water Activity, Aw)를 낮춰주는 역할을 하며 미생물 성장을 억제한다. 글리세린은 95%나 99% 농도에서 미생물 성장을

23) 현황환 외, 2009, 미생물학 라이프사이언스 p360.

24) Coates, D. 1973, Interaction between preservatives and surfactants. Mfg. Chem. Aerosol News, 44, 41 - 42 The Inactivation of Phenolic Preservatives In Emulsions. Cosmet Toilet 96:39-43.

25) 최종완, 1996, 화장품의 UV-B 자외선 차단제와 방부제의 항균력 및 세포독성에 관한 연구, 건국대학교, 대학원, 국내박사.

26) 최은영, 2015, 화장품학 훈민사, p68.

막고, 소르비톨 83%, 100% 프로필렌글리콜 등도 미생물의 성장을 억제하는 역할을 한다.²⁷⁾

(7) 탈크(Talc)와 점토(Clay)

탈크(Talc)와 점토(Clay)는 주로 토양으로부터 얻어지는 원료로 미생물이 함유된 경우가 많은데, 미생물에 대한 오염도는 원료 산지에 따라 차이가 있으며, 카올린(Kaolin)이나 벤토나이트(Bentonite)에서 10~1,000마리/g의 미생물이 검출되었다는 보고가 있다. 이외에도 탈크는 방부제 활성에 영향을 많이 주는 원료이므로 제품에 사용할 때 주의하여야 한다.²⁸⁾ 대부분 적용 전 감마레이 등의 멸균을 한 후 화장품 원료로 적용된다.

(8) 단백질 가수 분해물, 전분, 검류, 식물성 원료

화장품원료로 사용하는 단백질은 산 가수분해 공정에서 미생물이 대부분 사멸되지만, 그 이후 공정에서 오염될 가능성이 있다. 원료의 가공 공정 중 건조 분말화 과정에서 많은 미생물들이 사멸되지만, 바실러스(Bacillus) 포자까지 없애지는 못하므로, 가공과정에 주의를 기울여야 한다.

전분은 주로 곡물에서 가공하여 얻어지는 원료로, 미생물이 이용하기에 가장 좋은 탄소에너지원이 된다. 이외에 알로에베라 같은 식물성 원료들도 미생물이 잘 이용하는 원료이다. 구아검(Guar gum), 카라야검(Gum karaya), 아라비아검(Gum arabic) 같은 검(Gum)류 들도 미생물 오염이 잘되는 원료다. 특히 잔탄검(Xanthan gum)은 *Xanthomonas campestris*의 발효과정을 통해 얻어지는데 건조 공정에서 미생물이 완전히 사멸될 수 있도록 항상 주의해야 하며, 천연검, 단백질 분말, 전분 등은 제조공정 중 물에 용해될 때 미생물이 증식할 수 있어 주의가 필요하다.

27) The Inactivation of Phenolic Preservatives In Emulsions. Cosmet Toilet 96:39-43.

28) 이도원 외, 1996, 토양미생물학과 생화학 대우학술총서, pp33~36.

(9) 색소

색소(Colorant)에서도 미생물이 자랄 수 있으며, 물이 혼입되거나 물을 사용하는 공정에서 오염될 수 있다. 따라서 원료의 제조공정 과정에 특히 유의해서 사용한다.²⁹⁾

(10) 방부제, 항산화제, 금속이온 봉쇄제

방부제, 항산화제, 금속이온 봉쇄제들은 화장품의 물리적, 생물학적, 화학적 안정성을 위해 사용되며 방부제(Preservative)는 자체 방부력이 있기 때문에 액상으로 사용해도 별 문제가 생기지 않고,³⁰⁾ 항산화제(Anti-Oxidant)는 산화를 억제하는 성분으로 방부제의 효과를 높이는데 도움이 되고, 금속이온 봉쇄제(Chelating agents)는 수용액 속에서 금속이온과 결합하여 제형 안정성을 높이는데 사용하는 원료로 방부제의 효과를 높이는 목적으로도 사용된다.

(11) 향료와 에센셜 오일

원료자체로 항균 성분을 함유하고 있는 경우가 많으며 수분활성도가 매우 낮아 미생물이 증식하지 않는다.³¹⁾

화장품에서 사용되는 원료는 살균할 수 없는 성분들이 많다. 따라서 화장품에 사용되는 원료를 미생물 오염 가능성 정도에 따라 분류하고 미생물 오염도 시험을 분류 구분에 따라 수행해야 한다. 화장품 원료의 미생물 오염에 대한 민감도를 5가지 단계로 분류하여 <표 2> 에 정리하였다.

1등급에 속하는 원료는 미생물 증식에 필요한 영양원을 공급하지 못하므로 미생물이 증식할 수 없으며, 미네랄 오일, 바셀린, 스테아린산 등과 같은 원료들로 매우 낮은 수분활성을 보인다. 2등급에 속하는 원료는 물에

29) 최경임 외, 2009, 화장품학 광문각, p85.

30) 이향우 외, 2007, 신화장품과학 도서출판 성화, pp104~105.

31) 한상길, 2001, 향료와 향수 신광출판사, p44.

회석되면 미생물 증식에 필요한 기질을 공급할 수 있다. 글리세린, 소르비톨 수용액 등이 여기에 속한다. 3등급 원료에는 암모늄라우릴설페이트(Ammonium Lauryl Sulfate, ALS) 수용액, 단백질 수용액, 알로에겔 등이 속하며 적당한 방부제가 원료에 함유되지 않을 경우 미생물이 증식할 수 있다. 4등급 원료에는 이온수와 같이 미생물 증식에 적합한 환경을 제공할 뿐 아니라 미생물에 의해 심하게 오염될 수 있는 원료들이 속한다. 여기에서 유의할 부분은 미생물은 매우 다양하고, 다른 물질에 대한 적응력을 획득할 수 있는 가능성이 낮은 방부제와 같은 원료도 조건에 따라 미생물에 분해될 수 있음을 잊지 말아야 한다.³²⁾

<표 2> 원료의 미생물오염 가능성 등급 및 관리방법

등급	미생물오염가능성	샘플링 및 분석빈도	원료유형
0	전혀없음	미생물 실험 필요 없음	방부제, 산, 알칼리, 알코올
1	거의없음	기록을 위해 가끔 한다	미네랄 오일
2	낮음	1년에 한번 수행	글리세린, 솔비톨 수용액
3	보통	모든 로트에서 수행	ALS수용액, 단백질 수용액, 알로에겔
4	높음	사용할 때 마다 수행	이온수

32) 서경희, 화장품과 미생물 화장품신문, pp81~90.

2. 화장품과 방부

1) 화장품에서의 미생물 발생

화장품에는 다량의 물이 함유되어 있어 세균이나 진균 등의 미생물에 의한 오염이 발생되기 쉽다. 화장품은 일반적으로 *Aspergillus*, *Cladosporium* 또는 *Penicillium* 등 원료에 의한 오염과 제조 환경에 의한 오염이 발생할 수 있다. 또한 복합오염 균으로 보편적인 진균과 *Chaetium* 이 파우더 제품에 나타날 수 있고, 크림, 로션에는 *Aureobasidium*, *Fusarium*, *Phialophorae* 등이 특징적으로 나타날 수 있다. 전자는 원료 중의 탈크, 셀룰로오스, 셀룰로오스겔에 주로 발생하며 후자는 오염된 물에서 발견되는 진균이다.

자연에 널리 분포되어 있는 세균, 효모, 진균과 같은 미생물 중에는 화장품 원료를 분해하여 에너지원으로 이용할 수 있는 능력을 가지고 있는 미생물도 있다. 또한 화장품 원료는 다양한 물성을 가지고 있으므로 미생물의 종류와 오염정도는 미생물의 원료 이용도와 미생물 생육 조건의 민감도에 따라 달라진다.

세균과 진균은 증식방법은 서로 다르지만, 미생물 등은 최적의 조건에서 주위의 영양분을 흡수하면서 증식한다. 미생물은 증식에는 적당한 수분과 온도가 반드시 필요하다. 그 외에도 적당한 유기탄소를 필요로 하는데 단백질, 아미노산, 당, 전분, 유기산, 비타민, 알코올, 지질에서 이런 탄소를 얻는다. 미생물에 따라 유기탄소 이용도에는 차이가 있으며, 유기탄소 외에 질소, 황, 인 기타 미네랄과 이온 물질들이 미생물 증식에 필요하다. 화장품에 오염된 미생물들은 원료로부터 이런 영양분을 얻게 되며 특히 *Pseudomonas* 속 미생물은 다양한 유기물들을 이용할 수 있는 능력을 가지고 있다.

화장품 원료의 미생물 오염은 미생물의 원료 이용 능력과 오염된 미생물의 종류 및 오염정도에 따라 좌우된다. <표 3>에 미생물 증식에 필요한 물리 화학적 조건을 정리하였다.

<표 3> 미생물 증식에 필요한 물리 화학적 조건

구분	조건
물리적인 조건	1. pH와 배지, 2. 온도, 3. 삼투압 또는 수분활성화도
화학적인 조건	1. 영양분(탄소, 질소, 황) 2. 산소, 3. 미네랄, 4. 수분, 5. 유기생장 성분 6. 살균제 방부제 등이 없어야 한다.

2) 화장품에서의 오염

(1) 화장품 오염을 일으키는 미생물

우리들의 일상생활 가운데 있는 미생물로서 화장품을 오염시키고 번식하는 것은 대부분 세균인데, 곰팡이나 효모도 오염원이 되고 있다. 이들의 일반적인 성질과 대표적인 균을 <표 4>에 정리하였다.

<표 4> 화장품을 오염시키는 미생물의 일반적인 성질

구분	곰팡이	효모	세균(박테리아)
생육온도	20~30℃	25~30℃	25~37℃
좋은 영양소	전분질 식물성 식품	당질 식물성 식품	단백질, 아미노산 동물성 식품
생육 pH 영역	산성측	산성측	약산~약알칼리
공기(산소) 요구성	호기성	호기성~혐기성	보통 호기성 혐기성도 있다
주요 생산물	산류	알코올, 산류, 탄산가스	아민, 암모니아, 산류, 탄산가스
대표적인 오염균	푸른곰팡이 <i>Penicillium</i> 맥아곰팡이 <i>Aspergillus</i> <i>Rhizopus</i>	빵효모 <i>Saccharomyces</i> 칸디다증균 <i>Candida albicans</i>	시든풀균 <i>Bacillus subtilis</i> 황색포도상구균 <i>Staphylococcus aureus</i> 녹농균 <i>Pseudomonas aeruginosa</i> 대장균 <i>Escherichia coli</i>

3) 화장품에서 방부제의 역할

피부는 신체 중 가장 큰 장기로 외부 환경에 직접 노출되어 있으며, 자외선, 공해, 흡연, 미생물, 독성물질 등 외부의 다양한 유해성분으로부터 일차적인 장벽으로 체내를 보호하는 기능을 하는 중요한 조직으로, 피부의 장벽 기능 무너지게 되면 건조해지고 가려움 및 염증반응을 일으키게 된다.³³⁾ 또한 정상 피부에는 미생물이 존재하여 인간의 면역체계를 형성하는데 도움을 준다.³⁴⁾ 피부에 기생하는 미생물에는 세균에 해당하는 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 고초균(*Bacillus subtilis*), 및 진균에 해당하는 칸디다증균(*Candida albicans*) 등으로 이들을 피부 상재균이라고 한다.³⁵⁾ 이러한 피부 상재균이 정상적으로 존재할 때에는 이로우나, 과다 증식 및 외부로부터 유해한 병원균의 침입이 발생하는 경우에는 피부는 손상되고 피부 장벽은 무너지게 된다.³⁶⁾ 황색포도상구균은 불규칙적인 포도송이 모양으로 호기성 그람 양성 세균에 해당하며 피부 중 겨드랑이, 회음부 및 코에 주로 존재한다. 피부의 상처를 통하여 화농을 발생, 피부 표면의 부스럼 및 종기 등의 원인균이다.³⁷⁾ 또한 정상적인 피부에서는 5% 미만만 발견되지만 아토피 피부염인 경우에는 90% 이상 발견된다고 한다.³⁸⁾ 녹농균이 속한 그

33) Thomas Welss, D. A. Basketter, and K.R. Schroder. In vitro skin irritation: facts and future. State of the art review of mechanisms and models. Toxicol. In Vitro. 2004; 18(3), pp231-243.

34) B. Forslind, S. Engstrom, J. Engblom, and L. Norlen, A novel approach to the understanding of human skin barrier function, J. Dermatol. sci., 14(2), 115 (1997).

35) 원두현 외, 2013, 삼지구엽초 추출물의 항균 및 항산화 활성에 대한 연구, 한국미생물생명공학 회지 Vol.41 No.3.

36) E. A. Grice and J. A. Segre, The skin microbiome, Nature Rev. Microbiol., 9(4), 244 (2011).

37) 김혜진 외, 2013, 원산지별 감초 추출물의 항균 활성 비교 및 천연방부제로써의 효능 연구, 한국미생물생명공학회지, Vol.41 No.3.

38) M. R. Kim 외, 2006, 아토피 성 피부염에서 *Staphylococcus aureus*의 분포에 관한 연구 Cosmet. Scientists Korea, 32(2), 93.

람 음성 세균은 정상적인 피부의 건조한 조건에서는 존재하지 않으며, 습한 환경에서 흔히 발견된다.

또한 슈도모나스(*Pseudomonas*) 종에 감염된 환자의 피부에서 괴저성 농창이 나타난다.³⁹⁾ 칸디다증균은 진균으로 정상 피부나 점막에 서식하면서 질병을 유발하지는 않는다. 그러나, 면역력 저하 등의 건강상의 이상이 발생하는 경우 병원균으로 작용, 피부 질환을 일으키기도 한다. 그 증상으로는 여성의 질염 및 아구창과 같은 국소감염을 일으키는 칸디다증, 또는 전신 감염이 있다.⁴⁰⁾

화장품에는 글리세린, 아미노산 유도체, 단백질 및 솔비톨 등의 성분이 함유되어 있고 수분의 함량이 높아 미생물이 증식하기 용이한 조건이며, 화장품은 상온에 보관되고 장기간 사용되기 때문에 공기 중 소비자의 손이나 도구에 의해 오염될 수 있다. 미생물에 의해 오염이 되면 피부 감염 및 화장품의 변질로 인해 상품의 가치가 하락 된다.⁴¹⁾ 일반적으로 화장품에 사용되는 합성 방부제로는 파라벤류(paraben), 페녹시에탄올, 이소치아졸화합물(isothiazole compounds) 및 이미다졸리디닐우레아(Imidazolidinyl Urea) 등이 있다. 이들 성분은 국내의 식품의약품안전처에서 보존제로 배합한도를 규제하고 있는 성분으로 피부자극 등 안전성에 문제가 될 수도 있다.⁴²⁾

1,2-알칸다이올이 화장품 방부제 대체성분으로 적용하기 되기 위해서는 원료 수준에서의 미생물에 대한 항균력도 중요하지만, 인체에 대한 안전성 확보가 무엇보다도 중요하다. 또한 미국의 PCPC(Personal Care Products Council)에서 2010년도 발표한 보고서에 따르면 펜탄다이올(1,2-pentanediol), 1,2-헥산

39) Skin microflora and bacterial infections of the skin. J Investig Dermatol Symp Proc. 2001 Dec;6(3):170-4.

40) Virulence factors of *Candida albicans* RA Calderone 9(7), 327 (2001).

41) 구정은 외, 2013, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 아시안뷰티화장품학술지

42) 이은영 외, 2006, A Study of Influencing Factors for Sensory Irritation Due to Preservatives of Cosmetics 대한화장품학회지, Vol.32 No.1.

다이올, 옥탄다이올은 이미 다양한 종류의 제품에 사용되고 있고, 1,2-알칸다이올의 방부제로서의 사용은 미국, 일본, 유럽 보다 국내에서 대체제로 많이 적용되고 있다.⁴³⁾ 1,2-알칸다이올의 화장품 원료로서의 인체안전성, 항균력평가 및 적용된 제품의 방부력 평가와 안전성평가가 조속히 진행되어야 할 과제라 하겠다. 화장품에 방부제로 사용되는 페녹시에탄올과 더불어 펜탄다이올, 1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올을 혼합 사용했을 때 방부력 보다 더 양호한 결과를 보고한 연구 자료도 있다.⁴⁴⁾

4)化粧品の 방부제 선택 시 검토사항

화장품에 적용되는 방부제는 단독으로 작용하지 않고 적용된 다른 원료나 물성 등에 의해 효과와 안정성에 영향을 받게 된다.⁴⁵⁾ 적절한 방부제의 선택 뿐 아니라 배합된 방부제의 효과를 높이기 위한 처방 연구도 필요하다.

방부제의 활성화에 영향을 미치는 요인으로는 제품 pH, 수분활성화도, 계면활성제의 종류와 농도, 탈크 등의 파우더, 향산화제, 폴리머 등이 있다. 극성이 작은 기름, HLB(hydrophile-lipophile balance, 친수성 친유성 비)가 낮은 계면활성제나 부틸렌글리콜 등의 불활성 작용이 적은 성분으로 구성하면 방부제, 곰팡이 방지제의 필요량을 감소시키는 것이 가능하며, 반대로 극성이 큰 기름, HLB가 높은 계면활성제나 폴리에틸렌 글리콜(polyethylen glycol, PEG) 등의 불활성화 작용이 큰 성분을 다량으로 배합하면, 필연적으로 방부제의 양을 증가시켜야 한다는 것이 확인되었다.⁴⁶⁾

43) 김종일, 2016, 화장품에서 1,2-alkanediol의 피부안전성 및 방부력에 대한 연구, 한남대학교 대학원. 국내박사.

44) Ziosi, P외 4. Caprylyl glycol / Phenethyl alcohol blend for alternative preservation of cosmetics. Cosmetic&Toiletries. 2013; 128: 538-551.

45) 김성장, 2011, 한약재 혼합물을 이용한 화장품 방부 효과에 관한 연구, 건양대학교, 국내석사.

46) M.YMAGUCHI et al. : J. Soc. Cosmetic Chemists., 33, 297, (1982)

화장품은 천연에서 유래된 성분과 미생물의 번식이 용이한 원료가 많이 사용되기 때문에 제조과정 및 유통과정 그리고 소비자가 사용 중에도 세균, 효모, 곰팡이 등의 미생물에 의해 쉽게 오염되기 때문에, 이러한 균의 성장을 억제하기 위해 방부제 성분을 사용해야 하고, 최적의 량으로 최대의 효과를 나타낼 수 있도록 해야 한다. 따라서 제품 내의 원료 배합, 제조 형태, pH, 방부제의 사용 및 안정성을 고려해야 하며 적용된 성분에 대한 피부자극 여부 및 항균 활성능을 미리 확인하여 각 제품별로 적합한 방부 시스템을 적용하는 것은 매우 중요한 일이다.⁴⁷⁾⁴⁸⁾

좋은 방부시스템이란 원료와 방부제의 상관성을 충분히 고려하여 최적의 방부제를 선정, 최소의 방부제로 최대의 방부효과를 낼 수 있도록 방부시스템을 결정하는 것이다. 이외에도 미생물 증식을 촉진하는 원료들이 적게 함유되도록 베이스 처방까지도 고려해야 하며, 방부제의 피부에 대한 안전성에 대한 고려도 잊지 말아야 한다. <표 5>에 방부에 영향을 주는 원료에 대해 정리하였다.

화장품 산업에서 방부제 성분의 적용은 제조 중에 발생될 수 있는 미생물을 사멸하기 위한 목적만이 아니라, 소비자의 사용 중에 발생될 수 있는 미생물에 의해, 병원균이 원인이 되어 인체에 미치는 피해를 막기 위한 목적과 미생물에 오염된 제품의 품질 변질을 막기 위한 것이다.⁴⁹⁾⁵⁰⁾ 따라서 방부제의 첨가는 신중해야 한다. 즉, 소비자에 의한 미생물 오염 발생을 방지할 수 있는 최적의 안전한 양을 첨가하여 과량의 방부제가 함유되지 않도록 해야 한다.⁵¹⁾

47) 최종완, 1990, 화장품에 있어서 비이온 계면활성제의 농도가 방부제 활성에 미치는 영향, 건국대학교, 대학원, 국내석사.

48) 특허청 제986249호 이보섭 외, 2008, 관중추출물 및 이를 이용한 천연 항균, 방부제 조성물.

49) 김성장, 2011, 한약재 혼합물을 이용한 화장품 방부 효과에 관한 연구, 건양대학교, 국내석사.

50) 구정은, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향. 대한피부미용학회. 11권 5호. pp835~844

51) 김주덕 외, 2004, 신화장품학, 동화기술, pp 267~268.

<표 5> 방부에 영향을 주는 원료

구분	해당성분
미생물	식물추출물, 비타민, 알로에, 소듐하이알루로네이트, 꿀
방부제 불활성화시키는 원료	셀룰로오즈검, 잔탄검, 레시틴, 폴리소르베이트
방부제 흡착하는 원료 증식 촉진 원료	규조토, 카올린, 실리카, 탈크, 이산화티탄, 운모
기타원료	산화철, 울트라마린 색소

5) 화장품에 사용되는 방부제

(1) 파라벤

화장품에 가장 많이 사용되어온 합성 방부제인 파라벤(paraben)은 무색의 취가 없는 비휘발성 물질로 광범위한 pH범위에서 활성을 보여 다양한 미생물에 효과적이다.⁵²⁾ 파라벤에는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 파라벤(methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-paraben)의 4가지 종류가 가장 많이 사용되고 있고, 국내에서의 ‘p-하이드록시벤조익애씨드, 그 염류 및 에스터류’ 항목으로 사용 한도는 단일 성분일 경우 0.4%(산으로), 혼합사용일 경우 0.8%(산으로)를 초과할 수 없도록 규정하고 있다.⁵³⁾⁵⁴⁾

(2) 알코올

알코올 중에는 에탄올이 가장 많이 사용되고 있고, 화장품에 20%이상 함유 될 경우 자체적으로 살균력이 있다. 페녹시에탄올, 벤질알코올, 클로페네신 등

52) 최은영, 2015, 화장품학, 훈민사, p92.

53) 구정은, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 대한피부미용학회. 11권 5호 pp835~844.

54) 식품의약품안전처, 화장품법 별표 2 사용상의 제한이 필요한 원료.

이 이에 해당되며, 값이 저렴하고, 다양한 미생물에 효과적이지만 알레르기 유발 및 유아에게 탈수를 일으킬 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁵⁾

식품의약품안전처에서 규정하고 있는 보존제의 배합한도는 페녹시에탄올 1% 이하, 벤질알코올 1%(벤조익애씨드 및 그 소듐염은 사용 후 씻어내는 제품에 산으로 2.5%), 클로페네신(3-(p-클로로페녹시)-프로판-1,2-다이올) 0.3% 이다.

(3) 유기산과 염

안식향산(벤조익애씨드)과 소르빈산(소르빅애씨드)과 칼륨염(포타슘솔베이트), 나트륨염(소듐솔베이트), 데하이드로아세트애씨드(3-아세틸-6-메칠피란-2,4(3H)-디온) 및 그 염류 등이 유기산과 염들에 속하는 방부제로 가장 많이 사용된다. 해당 성분들은 pH 5이하에서만 방부력을 나타낸다는 단점이 있다.

(4) 이소치아졸 화합물

이소치아졸 화합물에 포함되는 방부제 성분으로는 메칠클로로이소치아졸리논(CMIT, Methylchloroisothiazolinone), 메칠이소치아졸리논(MIT, Methyl-isothiazolinone) 등으로 식품의약품안전처에서 규정하고 있는 보존제이다. 배합한도는 메칠클로로이소치아졸리논 성분의 경우, 사용 후 씻어내는 제품에 0.0015% (CMIT:MIT=(3:1)혼합물로서)이며 기타 제품에는 사용금지이다. 메칠이소치아졸리논은 사용 후 씻어내는 제품에 0.01%(단, 메칠클로로이소치아졸리논과 메칠이소치아졸리논 혼합물과 병행사용금지)이며, 기타 제품에는 사용금지⁵⁶⁾이다. 외관상 연한 호박색을 띠며 부드러운 향취가 나는 투명한 액상의 물질로 낮은 함량에서도 다양한 미생물에 효과적으로 미생물에 대한 방부력이 우수한 만큼 피부에 대한 자극도 높다.

55) 구정은, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구동향, 대한피부미용학회. 11권 5호 pp835~844.

56) 대한화장품협회, 성분사전 국내 규제정보.

(5) 우레아(Urea)

우레아(Urea, CasNo. 57-13-6, Cas No(Cheical Abstracts Service Registry Number))는 그람 음성균에 대한 방부력 위하여 많이 사용되는 백색 분말 형태로 세균에 대한 방부력은 좋지만 효모, 곰팡이에 대한 방부력은 다른 방부제와 함께 사용해야 효과가 있다. 국내에서는 화장품에 10%까지 사용할 수 있으며, 해당 성분이 포함되는 손·발의 피부연화 제품인 경우 눈, 코, 입 및 다른 점막에 닿지 않도록 주의하여할 것 등의 사용 시 주의사항을 추가적으로 기재하도록 하고 있다.⁵⁷⁾

(6) 트리클로산(Triclosan)

트리클로산(Triclosan, Cas No. 3380-34-5)은 사용 후 씻어내는 인체세정용 제품류, 피부결점을 감추기 위해 국소적으로 사용하는 파운데이션, 페이스파우더, 데오도란트(스프레이 제품 제외)에 0.3%까지 적용이 가능하고, 기타 제품에는 사용금지이고, 사용 후 씻어내는 제품류에 0.3%, 기능성화장품의 유효성분으로 사용하는 경우에 한하며 기타 제품에는 사용을 금지⁵⁸⁾하고 있으며 물성으로는 특이취가 있고, 알루미늄이나 철이 있을 때 불안정하다는 단점이 있고⁵⁹⁾, 유아에게 적용 시 알레르기를 유발할 수 있다는 보고도 있다.⁶⁰⁾

이러한, 합성방부제들은 방부력이 우수하고 저렴한 반면 피부자극, 탈수, 접촉성 피부염 등의 위험성이 있다. <표 6>에 대표적인 합성방부제를 정리하였다.

57) 식품의약품안전처, 화장품법 시행규칙 화장품 유형과 사용 시의 주의사항(제19조 제 3항관련).

58) 대한화장품협회, 성분사전 국내규제 정보.

59) 황신혜 외, 2009, 황금의 에탄올추출물에 의한 화장품 방부효과, KSBB Journal(한국생물공학회), Vol.24 No.4 .

60) 구정은, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 대한피부미용학회, 11권 5호 pp835~844.

<표 6> 대표적인 합성방부제 61)62)

구분	종류	장점	단점
파라벤류 (Paraben, 파라옥 신안식향산에스텔)	메틸-(methyl-) 에틸-(ethyl-) 프로필(propyl-) 부틸-(butyl-)	넓은 pH범위에서 활성, 다양한 미 생물에 효과적	체내 축적되어 내분비계 교란
알코올 (Alcohol)	페녹시에탄올 벤질알코올 클로르페네신	값이 싸고, 다양 한 미생물에 효 과적	알레르기 유발, 유아에게 탈수 발생 가능성
유기산과 염들	안식향산과 나트륨염 소르빈산과 칼륨염 디하이드로초산과 나트륨염		pH 5이하에서만 효과
이소치아졸화합물 I s o t h i a z o l e compounds)	메틸클로로 이소치아졸 (Methylchloro- isothiazolone) 메틸 이소치아졸리논 (Methylisothiazolinone)	낮은 농도에서도 다양한 미생물에 효과적	피부 자극
우레아 (Urea)	이미다졸리디닐우레아 (Imidazolidinyl Urea) 디아졸리디닐 우레아 (Diazolidinyl Urea)	세균에 대한 효 과 좋음	효모, 곰팡이에 대한 효과 나쁨 분해 시 포름알 데히드 발생
트릭로산 (Triclosan)		세균과 진균에 모두 항균 효과 적	유아적용시 알레 르기 유발가능
2-브로모-2-니트로 프로판-1,3-디올 2-bromo-2-nitropr opane-1,3-diol)		세균, 곰팡이 효 과적	특이취, 철이나 알루미늄 포함시 불안정

62) 구경은 외, 2013, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 아시안뷰티화장품학술지.

63) CIR, (12-01) Safety assessment of 1,2-glycols as used in cosmetics.

(<https://www.cir-safety.org/>)

64) CIR, Ingredient Status Report Caprylyl Glycol(<https://www.cir-safety.org/>)

(7) 1,2-헥산다이올(1,2-Hexanediol)

1,2-헥산다이올은 탈취공정 횟수에 따라 차이는 있지만, 무색, 무취의 원료로 방부제로 사용되는 파라벤의 대체 원료 및 저감제로 사용되며 인체에 민감한 스킨케어 및 모든 코스메틱 제품의 원료로 사용되고 있는 성분으로, 보습력 및 향균력과 방부력이 있는 성분이다. CIR(Cosmetic Ingredient Review, USA)의 화장품에 사용된 1,2-헥산다이올 성분의 안전성 보고서에 따르면, 반복누적칩포실험(RIPT, Repeated Insult Patch test)에서 피부 자극성, 민감성은 음성으로, 사용자실험(In-use test)에서 자극성, 민감성은 없는 것으로 보고하고 있다.⁶³⁾

(8) 1,2-옥탄다이올(1,2-Octanediol, Caprylyl Glycol)

1,2-옥탄다이올성분은 흰색의 불투명한 고상으로 40도 이상에서 투명한 액상이 되는 원료로 화장품에서 모발컨디셔닝제나 피부유연화제 등으로 사용되며, CIR(Cosmetic Ingredient Review, USA)의 화장품에 사용된 1,2-옥탄다이올성분의 안전성 보고서에 따르면, 반복누적칩포실험(RIPT)에서 피부자극성, 민감성은 없는 것으로 보고하고 있다.⁶⁴⁾

<표 7>은 대표적인 합성방부제와 1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올 성분의 구조식을 나타내었다.

63) CIR, (12-01) Safety assessment of 1,2-glycols as used in cosmetics.

(<https://www.cir-safety.org/>)

64) CIR, Ingredient Status Report Caprylyl Glycol(<https://www.cir-safety.org/>)

<표 7> 성분의 구조식⁶⁵⁾

성분명	구조식	성분명	구조식
메틸파라벤 (Methylparaben)		소듐솔베이트 (Sodium Sorbate)	
에틸파라벤 (Ethylparaben)		데하이드로 아세트에씨드 (Sodium Dehydroacetate)	
프로필파라벤 (Propylparaben)		메칠클로로이소치아 졸리논 (Methylchloroisothia zalone)	
부틸파라벤 (Butylparaben)		메칠이소치아졸리논 (Methyl- Isothiazolinone)	
페녹시에탄올 (Phenoxyethanol)		우레아 (Urea)	
벤질알코올 (Benzyl Alcohol)		트리클로산 (Triclosan)	
클로페네신 (Chlorphenesin)		1,2-헥산다이올 (1,2-Hexanediol)	
벤조익에씨드 (Benzoic Acid)		1,2-옥탄다이올 (Caprylyl Glycol)	
포타슘솔베이트 (Potassium Sorbate)			

65) <https://commons.wikimedia.org/wiki/File>

6) 이상적인 방부제

화장품의 방부제 사용 목적은 제품상의 처방 특성을 면밀히 고려한 성분을 선정하는데 있으며, 화장품의 특성을 고려할 때 이상적인 방부제 조건은 다음과 같다.⁶⁶⁾

- (1) 낮은 온도에서도 다양한 균에 대해 효과를 나타낼 수 있어야 한다.
- (2) 넓은 온도 및 pH 범위에서 안정하고, 장기적으로 효과가 지속되어야 한다.⁶⁷⁾
- (3) 제품의 물리적 성질에 영향을 미치지 않아야 한다.
- (4) 처방 중의 어떤 종류의 원료나 포장 재료와 반응하지 않아야 한다.
- (5) 제품의 안정성, 색상, 냄새, 점도, 질감 등과 같은 외적인 안정성에 영향을 미치지 않아야 한다.
- (6) 미생물이 존재하는 물 파트에서 충분한 농도를 유지할 수 있는 적절한 오일/물 분배계수를 가져야 한다.⁶⁸⁾
- (7) 미생물에 빠르게 작용하여 방부처방에 대한 미생물 내성을 방지할 수 있어야 한다.
- (8) 사용하기에 안정해야 한다. 방부제가 함유된 화장품의 피부에 대한 노출 뿐 아니라 작업자의 방부제에 대한 직접적인 피부 노출과 흡입이 가능하므로 방부제의 안전성은 매우 중요하다.
- (9) 법적 규제 한도 내에서 효과를 나타낼 수 있어야 한다.
- (10) 입수가 용이하고 가격이 저렴해야 한다. 가장 이상적으로 방부제의 가격은 제품 원가에 큰 영향을 미치지 않아야 한다.
- (11) 자연계에서 쉽게 분해되어야 하며, 분해산물에서도 독성이 없어야 한다.⁶⁹⁾

66) 정혜빈. 2016, 독활·정향·황련추출물을 이용한 항균 활성 및 안정성 검증, 건국대학교 산업대학원, 국내석사

67) 구정은 외, 2013, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 아시안뷰티화장품학술지

68) 대한화장품협회, 화장품&보존제

7) 방부력 측정법

방부력 시험은 미생물의 성장을 억제할 수 있는 방부제의 최적농도를 결정하기 위한 시험으로, 소비자가 사용 중 발생할 수 있는 미생물 오염과 오염된 미생물로 인한 부산물에서 유발되는 유해 물질로부터 소비자와 제품을 보호하는데 목적이 있다. 최적의 방부효과를 거두기 위해서는 제형에 적합한 방부제의 사용과 함께 제품의 pH나 수분활성도 같은 물리적 환경 등에 대해서도 고려해야 한다.

화장품의 방부력 측정법은 일반적으로 USP(United States Pharmacopeia)와 CTFA(Cosmetic, Toiletry & Fragrance Association)의 방법을 많이 사용하고 있다. 이 두 가지 방법은 제품에 미생물을 접종 후 28일간 접종 미생물수의 증감을 관찰하는 Long Term Method 이다. 이외에 빠른 측정법으로 linear gression method가 사용되기도 한다. 이들 시험법의 근본적 차이는 배양 시 온도, 균액의 제조, Aerobic Plate Count(APC)의 결정시간과 rechallange test의 유무 등이다. 화장품 회사에서 일반적으로 사용하는 시험법은 Long Term Method 이다.

다음은 방부력 시험방법에 따른 방부력 평가 허용기준이다.

(1) USP 51

USP 51 가이드라인에 따른 방부력 시험 기준은 다음과 같다.⁷⁰⁾

세균 접종 14일 후의 생존 세균수가 초기 접종 균수의 2log 이상 감소(0.1% 이상 잔존하지 않아야) 한다. 그리고 미생물 접종 14일, 28일에 곰팡이와 효모의 수가 증가하지 않아야 한다. 각 시험 미생물수가 28일 동안 증가하지 않아야 한다. 이를 만족할 때 제품의 방부력이 인정된다.

69) 김주덕 외, 2015, 신화장품학 제2판 동화기술

70) The United States Pharmacopeial Convention. 2011, Microbiological Tests/ <51> Antimicrobial Effectiveness Testing

(2) CTFA Microbiology Guideline

CTFA 가이드라인에 따른 방부력 시험 기준은 다음과 같다.⁷¹⁾

일반 화장품 처방 제품의 방부력 시험에 대한 기준은 세균 접종 7일 이내 적어도 99.9% 이상의 미생물 수의 감소를 보여야 하고, 시험 기간 중 미생물수의 증식이 없어야 한다. 또한 미생물 접종 7일 이내 효모와 곰팡이는 적어도 90% 이상 미생물 수가 감소해야 하고, 시험기간 중 미생물 수의 증식이 없어야 한다.

눈 주위 사용 액상 제품이나 반(半)액상 제품의 방부력 시험에 대한 기준은 세균 접종 7일 이내 적어도 99% 이상의 미생물 수의 감소를 보여야 하고, 시험기간 중 지속적으로 미생물수가 감소해야 한다. 그리고 미생물 접종 7일 이내 효모와 곰팡이는 적어도 90% 이상 미생물 수의 감소를 보여야 하고, 시험기간 중 지속적으로 미생물수가 감소해야 한다.

(3) E.P 5.1.3

유럽의 방부력 실험 가이드라인으로 E.P 5.1.3 (European Pharmacopoeia 5.1.3)의 시험기준은 다음과 같다.⁷²⁾

일반 화장품 처방 제품에서 세균은 접종 2일 이내 접종 균의 10^2 이상, 7일에 10^3 이상 균수가 감소해야하며 28일에 증식이 없어야 한다. 그리고 진균은 접종 14일 이내 10^2 이상 균수 감소해야 하며 28일 시험기간 동안 증식이 없어야 한다.

눈 주위 사용 액상 제품이나 반(半)액상 제품의 방부력 시험에 대한 기준은 세균 접종 14일 이내 적어도 10^3 이상의 미생물수의 감소를 보여야 하고, 28일에 증식이 없어야 한다. 그리고, 미생물 접종 14일 이내 효모와 곰팡이는 적어도 10^1 이상 미생물 수의 감소를 보여야 하고, 시험기간 중 28일 시험기간 동안 증식이 없어야 한다. 다음은 <표 8> 방부력 시험기준을 비교 분석한 내용이다.

71) CTFA microbiology guidelines 2007

72) EUROPEAN PHARMACOPOEIA 5.1.3. Efficacy of antimicrobial preservation 2005

제품의 방부력 시험에 사용되는 미생물은 단독 시험균의 형태로 사용되지
만, 조합된 시험균의 형태로 사용하는 경우도 있다. 단일균주(Pure Culture)
는 시험 미생물을 균주별로 시료에 각각 따로 접종한 후 시험기간 동안 제품
에 생존하는 미생물 수를 구해, 각 미생물 별로 사멸되는 속도에 대한 결과를
얻는 방법이다. 이 실험 결과로 미생물 균주 별로 제품에 대한 저항성에 대해
정보를 얻을 수 있다. 혼합균주(Mixed Culture)는 제품에 다양한 미생물을 혼
합하여 접종한 후 시험기간 동안 제품에 생존하는 미생물 수를 구하는 방법으
로 단일균주에 비해, 실험이 간편하고 전반적으로 제품이 방부기준에 적합한
지를 평가하는데 편리하다는 장점을 가지고 있다. 접종 미생물수는 두 방법
모두 동일하다.

이외의 중요한 요인으로 방부시스템에 대해 적응이 일어난 미생물은 방부력
시험에 사용해서는 안 된다. 그 이유는 방부시스템에 적응된 미생물들은 수분
활성도, pH, 온도 등 다양한 물리적 조건에 적응되어 있으므로, 이런 미생물을
사멸시키기 위해 많은 방부제를 사용하게 되어 결국 제품의 피부 부작용 빈도
를 높이는 결과를 초래하기 때문이다.

일반적으로 화장품 방부력 시험에 적용되는 미생물의 종류를 <표 9>에 정리 하
였다.

<표 8> 방부력 시험기준 비교⁷³⁾

시험법	USP	CTFA	Linear regrssion
접종량	0.1mL	0.1mL	0.1mL
내용물	20mL	20mL	20mL
실접종량	10 ⁵ ~10 ⁶ mL	10 ⁶ 이상/mL	10 ⁶ 이상/mL
배양온도	20~25℃	상온(또는 적온)	상온(또는 적온)
APC	7d, 14d, 21d, 28d	0d,1d,2d,7d,14d,28d	0,2,4,24h:세균 0,4,8,24h:곰팡이
시험균주	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231 <i>Aspergillus niger</i> ATCC 16404 <i>Escherichia coil</i> ATCC 8739 <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9097 <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231 <i>Aspergillus niger</i> ATCC 9642 <i>Escherichia coil</i> ATCC 13388 <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 15442 <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 <i>Penicillium luteum</i> ATCC 9644	병원성균 <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> 비병원성균 미지정 필요에 따라 가장 큰 활성화 율을 가지는 균주 사용.
판정기준	1)세균: 접종 14일 후 접종균의 0.1% 또는 그 이하 균수가 잔존, 더 이상 증가하지 않 음. 2)진균: 접종 14일 후 초기접종 균수를 유 지, 그 이후 더 이상 증가하지 않음. 28일 동안 초기 수준 이거나 그 수준이하	1)세균: 접종 7일 이 내 접종균의 99.9% 이상 균수가 감소, 증가하지 않 음. ⁷⁴⁾ 2)진균: 접종 7일 이 내 최소 90% 이상 균 수 감소, 증가하지 않 음. ⁷⁵⁾ 포자에 대한 정균작용 이 전 실험 중에 이행 되어야 한다.	병원성균 D ≤ 4h 비병원성균 D ≤ 28h 즉, 일반 비병원성은 7일 이내 사멸되어야 하며, 병원성균은 1일 이내 사멸되어야 한 다.

73) 최중완, 1996, 화장품의 UV-B 자외선 차단제와 방부제의 항균력 및 세포독성에 관한 연구, 건국대학교, 대학원, 국내박사

<표 9> 방부력 시험에 사용되는 시험균주⁷⁶⁾

유형	접종미생물	추천수
직접분리균주(In-House Isolate)	적용이 가능한 경우	1종이상
그람양성구균 (Gram-Positive Cocci)	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Staphylococcus epidermidis</i>	1종이상
발효성 그람음성 간균 (Fermented Gram-Negative Rod)	<i>Klebsiella pneumonia</i> <i>Enterobacter cloacae</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Proteus species</i> <i>Enterobacter gergoviae</i>	1종이상
비발효성 그람음성 간균 (Non-Fermented Gram-Negative Rod)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Burkholderia cepacia</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas putide</i> <i>Flavobacterium species</i> <i>Acinetobacter species</i>	P.aeruginosa 외 1종 이상
효모균(Yeast)	<i>Candida albicans</i> <i>Candida parapsilosis</i>	1종이상
사상균(Molds)	<i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium luteum</i>	1종이상
포자형성균 (Spore-Forming Bacteria)	<i>Bacillus subtilis</i>	선택사항

74) 특허청 제986249호 이보섭 외, 2008, 관중추출물 및 이를 이용한 천연 향균, 방부제 조성물

75) 특허청 10-2008-0028391 특허 생명자원정보서비스(BRIS)

76) CTFA Microbiology Guideline

8) 방부제의 연구

파라벤을 포함한 화학방부제의 인체안전성과 관련된 이슈들로 인해 전세계 화장품 회사들은 파라벤 성분이 포함 되지 않은 파라벤프리 제품을 출시하거나, 화학방부제가 포함되지 않은 방부제프리 화장품 연구를 활발히 진행하고 있다. 파라벤의 항균 기작은 세포막을 파괴하고 세포 내 단백질을 변성에 의한 것⁷⁷⁾으로 알려져 있다.

파라벤에 이어서 현재 제품에 가장 많이 사용하고 있는 방부제는 페녹시에탄올이며, 수십 년 동안 잉크, 염색 등 다양한 산업분야에서 이용되어온 물질이다. 오일리한 액상으로 약한 방향성 냄새를 가지고 있으며, 알코올과 잘 섞인다. 물에 대한 용해도는 2.67%이다. 파라벤과 함께 사용될 때 그람 음성세균에 대해 좋은 활성을 보인다.⁷⁸⁾ 페녹시에탄올의 항균 기작은 지질용해로 인한 세포막의 붕괴와 단백질 변성에 의한 것으로 알려져 있다.

화장품의 품질은 제품의 조성, 성분 및 상태를 위생적인 측면에서의 성능 및 안전성에 따라 평가하며 유화 제품으로서 광물유, 식물유 및 동물유의 지방성분, 탄수화물성분 등이 함유되어 있다.⁷⁹⁾

미생물의 성장은 적절한 pH, 온도, 습도 등에 영향을 받고, 살아있거나 죽어 있는 유기체내에서 기하급수적으로 번식하기 때문에 미생물오염의 우려가 많다.⁸⁰⁾⁸¹⁾

77) AALTO TR 외 1953, p-Hydroxybenzoic acid esters as preservatives. I. Uses, antibacterial and antifungal studies, properties and determination, J Am Pharm Assoc Am Pharm Assoc.

78) 대한화장품협회, 화장품&보존제

79) 유미숙, 1990, 화장품의 미생물 오염방지에 대한 방부력 효과, 성균관대학교, 대학원, 석사논문

80) 조춘구 외, 2002, 합성 항균제를 대체하기 위한 천연물질의 항균효과. 대한피부미용학회지

81) 최은영, 2015, 페녹시에탄올과 알칸디올계 화합물의 혼합사용이 항균 활성과 화장품 방부력에 미치는 영향, 대한피부미용학회지, Vol.13 No2

9) 화장품의 제품별 미생물 기준

식품의약품안전처에서 규정하고 있는 미생물한도는 다음과 같다.⁸²⁾

- (1) 영·유아용 제품 및 눈화장용 제품류의 총호기성생균수는 경우 500개/g(mL)이하.
 - (2) 기타 화장품의 경우 1,000개/g(mL)이하.
 - (3) 대장균(*Escherichia Coli*), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa*), 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)은 불검출
- 대부분의 제조현장에서의 제조사별 기준은 100개/g(mL) 이하로 관리되고 있다.

82) 식품의약품안전처, 화장품 안전기준 등에 관한 규정,

3. 최근 화장품의 방부제 동향

1) 화장품에서의 방부제 동향

미국 캘리포니아 의회에서는 2019년 3월 독성화학 물질 20개를 함유하는 화장품을 판매 금지 하는 ‘무독성 화장품 법안(Toxic-Free Cosmetics Act)’를 도입하면서 납, 수은, 석면 등 20가지 화학 물질이 포함된 화장품을 캘리포니아에서 판매되는 것을 금지하는 법안을 발의하였다.⁸³⁾

2019년 opensurvey에서 발표한 뷰티 트렌드 리포트에 따르면 현재 사용 중인 기초스킨케어 제품류에서 마스크·팩류가 62.3%를 차지하고 있으며, 평소 피부 관리방법으로 가장 많은 비중을 차지하고 있는 것이 집에서 마스크 팩을 사용한다는 내용이 71.8%, 구매 시 고려요소로 성분에 대한 고려도가 69%로 높은 편으로 나타났다.⁸⁴⁾

경기도보건환경연구원은 2018년 10월부터 11월까지 3회에 걸쳐 경기도내에서 유통되고 있는 화장품 중 50개 제품(크림류 18종, 로션류 5종, 세럼류 11종, 스킨류 16종 등)을 대상으로 총 14종의 보존제 성분의 함량을 분석한 결과, 모두 ‘화장품 유통 안전기준’이 규정한 배합한도 이하로 관리되고 있었으며, 총 29종의 화장품에는 페녹시에탄올 성분 함량이 최대 0.19% 수준으로 기준치인 1%의 5분의 1 이하로 나타났다. 총 24종의 화장품에 함유된 클로페네신 성분의 함량도 최대 0.28% 로 기준치인 0.3%를 넘지 않았으며, 일부 화장품에 포함된 메칠파라벤, 프로필파라벤 등의 성분도 모두 적합한 수준인 것으로 확인 되었다.⁸⁵⁾

2015년도에 발표된 ‘화장품성분에 대한 인식수준이 구매행동에 미치는 영향’ 논문에서 여성들이 구매 시 가장 우려하는 성분으로 전체 응답 자중 67.0%가

83) 미국 리트포 2019 캘리포니아’무독성 화장품 법안’도입 국가 규정 변경, 코스인코이라닷컴

84) Opensurve, 2019, 뷰티 트렌드 리포트 2019

85) 헤럴드경제 2019, 경기도내 유통화장품 살균·보존제로부터 ‘안전’, 2019.04.04

보존제라고 하였으며 2순위가 계면활성제 16.0%, 3순위 향료 7.8%, 4순위 색소 7.3%로 나타났다. 여성들이 구매 시 가장 고려하는 사항으로는 화장품 구매 시 효능·효과를 고려하는 여성이 67.2%로 1순위, 2순위로 안전성 여부 11.5%, 브랜드 7.5%, 가격 2.9% 순으로 나타났다.⁸⁶⁾

소비자가 대형마트에서 손쉽게 구입할 수 있는化妆품을 7가지 유형으로 분류하여 화장수류 15종, 로션류 21종, 크림류 17종, 바디 로션류 14종, 어린이용 로션류 13종, 자외선 차단제류 14종, 마스크 팩류 13종 등 총 107종을 대상으로 13종의 보존제 성분을 분석하였다. 결과로 전체 중 79.4%의 검체에서 1종 이상의 보존제 성분을 포함하고 있는 것으로 확인되어 많은 화장품에서 품질 유지 등을 위해 합성 보존제가 첨가되고 있음을 알 수 있었다. 성분별 검출률에서 페녹시에탄올과 메틸파라벤이 62.4%로 중 가장 높은 빈도를 나타냈고, 프로필파라벤이 37.6%로 메틸파라벤과 함께 사용되는 보존제로 확인되었다. 화장품 유형별 보존제 성분별 검출률과 대상 보존제 검출률과 함량에 대해 조사한 결과로 제품 유형별 대상 보존제 성분의 검출률은 자외선 차단제류 42.9%, 어린이용 로션류과 팩제품류 69.2%, 크림류 82.4%, 화장수류 93.3%, 로션류 95.2%, 바디 로션류 92.9%로 나타났으며, 전체 시료의 79.4%에 해당하는 85종에서 1종 이상 보존제 성분이 검출되었다.⁸⁷⁾

화장품에서의 보존제 관련 논문에서는 화장품의 스킨, 로션, 크림 등에서의 방부에 대한 연구가 지속적으로 이뤄져 왔는데, 최근 인기 제형으로 자리잡은 시트마스크에 대한 방부력 관련 논문을 찾을 수 없어, 본 연구에서는 국민의 대부분이 사용하고 있는 시트마스크에서의 방부제에 대한 연구를 진행하였다. 시트마스크는 기존의 스킨, 로션, 크림과는 다르게 부직포라는 부자재가 포함

86) 윤수현, 2015, 화장품성분에 대한 인식 수준이 구매행동에 미치는 영향, 숙명여자대학교, 원격대학원, 국내석사

87) 류용재, 2013, 액체크로마토그래피를 이용한 13종 화장품 보존제 성분의 동시분석 및 모니터링, 충북대학교대학원, 석사논문

되며 에센스가 함침 되어 얼굴 등에 적용되는 제형으로 짧게는 5분에서 길게는 30분까지도 피부에 적용되기 때문에 다른 제형에 비해 자극에 대해서도 매우 민감한 제형에 해당된다. 따라서 시트마스크는 부직포를 포함한 방부력 뿐만 아니라 사용자의 피부에 자극을 최소화 하여야하기 때문에 매우 중요한 요소에 해당된다.

2) 국내외 제품별 특징

현재 인터넷상에서 판매되고 있는 무(無)첨가 제품의 동향을 다음 <표 10>에 정리하였다. 식품의약품안전처에 인정하고 있는 무(無)첨가의 기준은 화장품표시지정성분이 포함되지 않은 화장품으로 검출되는 성분의 경우 그 증명자료를 보유하고 있는 경우에 인정하고 있으며, 배합금지원료인 경우는 당연히 포함해서는 안 되기 때문에 이에 대한 광고를 하지 못하도록 규제하고 있으나 해당 제품을 제조하고 판매하는 업체에서는 이를 혼돈하여 적용하고 있는 실정이다. <표 10>은 인터넷 상에서 확인할 수 있는 무(無)첨가 화장품에 대한 내용을 정리한 자료이다.

2019년 식품의약품안전처에서 수입 위생용품 세척제를 통관·유통단계에서 검사한 결과, 일부 제품에서 사용이 금지된 살균보존제인 ‘메칠클로로이소치아졸리논/메칠이소치아졸리논(CMIT/MIT)’이 검출되어 통관금지 및 수거·폐기 조치된 사례와⁸⁸⁾ 유럽집행위원회(EC)에서 ‘샴푸 앤 배스 젤’과 ‘라피드 클레어의 퓨리파잉 앤 스킨톤 로션’에 대해 화장품 규정 미준수에 따라 제품 회수 발표가 내려졌는데, 해당 내용은 ‘디즈니 샴푸 앤 배스 젤’은 ‘녹농균(*Pseudomonas putida*)검출’로 유럽기준 EN ISO 17516 미준수⁸⁹⁾, ‘라피드 클레어의 퓨리파잉 앤 스킨톤 로션’(RAPID’ CLAIR, Purifying and skin tone lotion)은 피부자극과 발암성 논란으로 배합금지성분인 하이드로퀴논

88) 식품의약품안전처, 사용금지 살균보존제 함유 세척제 회수·폐기 결과보고서

89) 식품의약품안전처, 유럽연합집행위원회(EC), “Halloween Blood Spray” 제품회수발표

(hydroquinone)이 중량의 1.4%가 포함되어 있어 온라인을 통해 구입하지 않도록 주의하고 이미 구매한 경우 즉각 폐기해야 한다고 발표하였다.⁹⁰⁾ <표 11>에 식품의약품안전처의 수입 세척제 검사결과 부적합 제품 현황을 나타내었다.

90) 식품의약품안전처, 유럽연합집행위원회(EC), “Purifying and skin tone lotion” 제품회수발표

<표 10> 무첨가 화장품 동향

제품명	책임 판매원	특징	비고(광고문구)
파워텐션 트리트먼트 트 임산부 크림	듀이트리	무 광물성오일, 무 다이옥신, 무 벤조페논, 무 아하, 무 인공색, 무 메탄올, 무 포름알데하이드	7무제품 아기와 엄마 바디 관리
아이에센스	듀이트리	7가지 선택적인 유해요소 제거	7무제품
AC DEW 트리블 카밍 칼라민 토너	듀이트리	7무 실리콘, 트리클로산, 파라벤, 미네랄오일, 트리에탄올아민, 벤조페논, 인공색소	동일제품으로 여 러개의 제품이 판 매되고 있고 Version up 된 제 품과 동시 판매
프로캄 마스크팩	한미약품	유해성분 무첨가	약국판매(화장품)
마미또 베이비 크림	마미또	화학성분 13무	EWG 그린등급획득
오가닉 듀얼클린 페 이스오일(미국)	Walgreens	파라벤, 페녹시에탄올, TEA, 알코올, 미네랄오일, 인공향, 인공색소	7가지 화학성분 무첨가
스노우 버블팩 스노우 버블 미스트 에센스 تون업크림에센스	스비스	주요 무첨가성분 10가지 프탈레이트, 파라벤, 트리에탄올아민, 미네랄오일, 트리클로산, 벤조페논, 설페이트, 인공색소, 탈크, 콜타르	EWG 녹색등급지 향 바이오화장품
퓨어수딩젤 베이비오일 모이스처로션	베베셀	20가지 주의성분 0개 알레르기 주의성분 0개 무향료, 무유해성분 무화학방부제	아기전용 99% natural 유래 원료 EWG 그린등급

<표 11> 수입 세척제 검사결과 부적합 제품 현황

수입업체(소재지)	제품명	제조업체(제조국)	비고
쁘띠엘린 (경기 군포시)	에티튜드 무향 13189	BIO SPECTRA INC (캐나다)	통관금지, 수거·폐기
쁘띠엘린 (경기 군포시)	에티튜드 무향 13179	BIO SPECTRA INC (캐나다)	통관금지
대성씨엔에스(주) (경남 양산시)	엔지폼 PRO	REALCO S.A. (벨기에)	통관금지 (국내유통제품 없음)
에이비인터내셔널 (서울시 마포구)	스칸팬 세척제	J I A N G Y I N Y I N G H U A M E N G H O U S E W A R E C O . L T D (중국)	통관금지

최근 동향정보에서 확인할 수 있는바와 같이 소비자의 다양한 니즈에 따른 많이 제품이 출시되고 있기는 하지만, 안전성 검토가 미비한 상태이며, 이에 따른 소비자의 불안감도 커져가고 있다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 시험균주

본 연구에서 방부력 시험에 사용된 균주는 호기성 그람 음성 세균인 *Pseudomonas aeruginosa* (American Type Culture Collection, ATCC 9027, *P. aeruginosa*)와 *Escherichia coli* (ATCC 8739, *E. coli*), 호기성 그람 양성 세균인 *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538, *S. aureus*), 진균인 *Aspergillus brasiliensis* (ATCC 16404, *A. brasiliensis*) 와 *Candida albicans* (ATCC 10231, *C. albicans*)으로 총 5종의 균주로, 한국 미생물 보존센터 (KCCM, Korean Culture Center of Microorganisms, Seoul, Korea)에서 분양 받아 사용하였다. 각 균주를 배양하는데 필요한 배지 조건을 다음 <표 12>에 나타내었다.

<표 12> 방부력 실험에 사용되는 균주 및 보존배지

ATCC No	KCCM No	균주 분류	균주 명	보존배지
9027	11802	BACTERIA	<i>P. aeruginosa</i>	Nutrient Agar
8739	40271	BACTERIA	<i>E. coli</i>	Nutrient Agar
6538	11335	BACTERIA	<i>S. aureus</i>	Nutrient Agar
10231	11282	YEAST	<i>C. albicans</i>	Potato Dextrose Agar
16404	60143	FUNGI/Molds	<i>A. brasiliensis</i>	Potato Dextrose Agar

2) 시험배지

본 실험에 이용한 세균용 배지(Nutrient Agar)와 진균용 배지(Potato Dextrose Agar)는 Difco, USA 제품을 사용하였다.

(1) 세균용 배지 제조 방법

Nutrient Agar 파우더 23g을 취하여 정제수 1000mL에 넣고 교반기로 교반하며 가열하여 1분 동안 끓인다. 완전히 용해된 후 121℃에서 15분간 고압 증기 멸균한 다음의 pH가 6.6~7.0이 되도록 조정한다. 액체배지의 성분함량을 <표 13>에 정리하였다.

<표 13> 세균용 배지 성분함량

성분	함량
Beef Extract	3.0g
Peptone	5.0g
Agar	15.0g
물	1000mL

(2) 진균용 배지 조제 방법

Potato Dextrose Broth 파우더 24g을 취하여 정제수 1000mL에 넣고 교반기로 교반하며 가열하여 1분 동안 끓인다. 완전히 용해된 후 121℃에서 15분간 고압 증기 멸균한 다음의 pH가 4.9~5.3이 되도록 조정한다. 완성된 액체배지의 성분함량을 <표 14>에 정리하였다.

<표 14> 진균용 배지 성분함량

성분	함량
Potato Starch	4.0g
Dextrose	20.0g
물	1000mL

(3) 균주 취급방법

동결 건조된 균주는 온도차에 따른 스트레스를 최소화하기 위해 상온에 보관한다. 분양 받은 미생물은 가능한 한 빠른 시간 내에 생존실험을 수행한다.

(4) 균주 활성화

① 준비물

글라스커터, Nutrient Broth, Potato Dextrose Broth, 멸균된 루프, 글리세린, 마이크로튜브, 동결 건조된 균주, 마이크로 튜브랙

② 배지 준비

배지는 일반 세균용 Nutrient Broth, 진균용 Potato Dextrose Broth를 준비하여, 각 Broth를 용기에 명기된 함량대로 정제수에 녹인 후 Broth 70%, 글리세린 30%를 혼합하여 Broth가 투명해질 때까지 교반, 가온한 후 오토클레이브(가압 증기 멸균기, Auto Clave, 한국)를 통해 멸균하고 실온까지 냉각한다.

③ 균주 활성화

각 균마다 마이크로튜브 12개에 1mL씩 해당 멸균배지를 넣어 준비한 후 동결 건조된 균주글라스를 글라스커터를 이용해 흠집을 내고 잘라준다. 이때, 습을 깔끔하게 제거한다. 이에 멸균생리식염수 0.5mL을 가하고 멸균루프로 섞어서 잘 녹여준 다음 배지가 담긴 마이크로튜브에 1~2방울씩 녹이고 보르텍스 믹서(Vortex Mixer, MX-S, USA)를 이용하여 충분히 혼합해 준다. 완전히 혼

합된 균용액은 냉동고에 보관한다. 사용할 균 용액을 고체배지에 도말하여 균주가 잘 자라는지 생존을 확인한다.

3) 대체 방부제

본 실험에 사용한 두 종류의 1,2-알칸다이올(1,2-헥산다이올, 옥탄다이올)은 (주)비앤비의 제품 BH-800, BO-800을 적용하였고, 순도 99.5% 이상의 원료를 제공받아 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

페녹시에탄올(Phenoxetol, Clariant), 1,2-헥산다이올(BH-800, (주)비엔비), 옥탄다이올(BO-800, (주)비엔비) 각각을 크림제형, 시트마스크제형, 하이드로겔 제형에 각 성분별 3가지 함량으로 제조하여 방부력을 측정하였다,

1) 제형제조

(1) 크림제형

크림제형에서 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.70%, 페녹시에탄올을 0.3%, 0.4%, 0.5% 각 적용하여 제조하였다.

크림제형 제조에 사용된 원료로 글리세린(Glycerin, Pacific Oleochemicals), 다이프로필렌글라이콜(DPG-FG, SKC), 폴리솔베이트60 (Tween-60, Uniqema), 솔비탄스테아레이트(Arlacel-165, Uniqema), 글리세릴스테아레이트/피이지-100스테아레이트 (Arlacel-165, Uniqema), 세틸에틸헥사노에이트(CEH, SINA BT Co), 카프릴릭/카프릭트라이글리세라이드(Palmester 3580, KLK Oleo), 카보머(Carbopol 934, NOVEON), 트로메타민(TRIS AMINO ULTRA PC, ANGUS), 알로에추출물(Aloe vera gel, Terry), 병풀추출물(Centella Asiatica HS, Alban Muller), 라벤더오일(한빛향료) 등이며, 원료함량을 동일하게 적용하였다. 정제수는 함량이 100%가 되도록 조정하고, 각 함량을 적용하여 일반적인 크림제형 제조방법으로 제조한 후 방부력을 확인하였다. 각 함량에 따른 물성은 pH 6.1~6.3(Metler toledo, FEP-20, Switzerland), 점도 35000~43000(#64, 12rpm) (Brookfield, DVEELVTJ0, USA)으로 유사한 물성을 나타내었다.

크림 처방을 <표 15>에 정리하였다.

<표 15> 크림제형 처방

원료명	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
정제수	59.89	59.39	58.89	61.59	61.39	61.19	61.59	61.49	61.39
글리세린	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
다이프로필렌글라이콜	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
폴리솔베이트60	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
솔비탄스테아레이트	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
글리세릴스테아레이트/ 피이지-100스테아레이트	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
세틸에틸헥사노에이트	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
카프릴릭/카프릭트라이 글리세라이드	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
카보머	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
트로메타민	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
알로에추출물	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
병풀추출물	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
라벤더오일	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
핵산다이올	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	2.50	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
옥탄다이올	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0.70	-	-	-
페녹시에탄올	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50

(2) 시트마스크 제형

시트마스크제형에서 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7%, 페녹시에탄올을 0.3%, 0.4%, 0.5%를 각 적용하여 제조하였다.

시트마스크제형 제조에 사용된 원료는 다이소뎀이디티에이(Clewat N2, Nageese), 카보머(Carbopol 940, NOVEON), 잔탄검(Keltrol F, Kelco), 글리세린(Glycerin, Pacific Oleochemicals), 부틸렌글라이콜(1,3-B.G, KYOWA HAKKO), 폴리솔베이트20(Tween-20, Uniqema), 트로메타민(TRIS AMINO ULTRA PC, ANGUS), 알로에추출물(Aloe vera gel, Terry), 병풀추출물(Centella Asiatica HS, Alban Muller), 라벤더오일(한빛향료)로 원료함량을 동일하게 적용하였으며, 정제수를 사용하여 함량이 100%가 되도록 하였다.

각 함량을 적용하여 일반적인 시트마스크제형 제조방법으로 제조한 후 방부력을 확인하였고, 각 함량에 따른 물성은 pH 6.1~6.3(Metler toledo, FEP-20, Switzerland), 점도 200~300(#63, 100rpm) (Brookfield, DVEELVTJ0, USA)으로 유사한 물성을 나타내었다.

시트마스크 처방을 <표 16>에 정리하였다.

<표 16> 시트마스크 제형 처방

원료명	D-1	D-2	D-3	E-1	E-2	E-3	F-1	F-2	F-3
정제수	87.53	87.03	86.53	89.23	89.03	88.83	89.23	89.13	89.03
다이소듐이디티에이	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
카보머	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
잔탄검	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
글리세린	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
부틸렌글라이콜	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
폴리솔베이트20	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
트로메타민	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
알로에추출물	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
병풀추출물	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
라벤더오일	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
핵산다이올	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	2.50	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
옥탄다이올	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0.70	-	-	-
페녹시에탄올	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50

(3) 하이드로겔마스크 제형

하이드로겔마스크제형에서 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7%, 페녹시에탄올을 0.3%, 0.4%, 0.5%로 각각 적용하여 제조하였다.

하이드로겔마스크제형 제조에 사용된 원료는 다이소뎀이디티에이(Clewat N2, Nagese), 시트릭애씨드(Citric Acid Anhydrous, SHIN WON) 아가(한천, 한국카라겐), 글리세린(Glycerin, Pacific Oleochemicals), 캐롭검(로커스트빈검, 한국카라겐), 카라기난(Carrageenan, 한국카라겐), 폴리솔베이트20(Tween-20, Uniqema), 알로에추출물(Aloe vera gel, Terry), 병풀추출물(Centella Asiatica HS, Alban Muller), 라벤더오일(한빛향료)이다. 원료함량은 동일하게 적용하였으며, 정제수를 사용하여 함량이 100%가 되도록 조정하였고, 각 함량을 적용하여 일반적인 하이드로겔제형 제조방법으로 제조한 후 방부력을 확인하였다. 각 함량에 따른 물성은 pH 4.5~6.5(Metler toledo, FEP-20, Switzerland)로 유사한 물성을 나타내었다.

하이드로겔 제형 처방은 <표 17>와 같다.

<표 17> 하이드로겔 제형 처방

원료명	G-1	G-2	G-3	H-1	H-2	H-3	I-1	I-2	I-3
정제수	87.37	86.87	86.37	89.07	88.87	88.67	89.07	88.97	88.87
다이소듐이디티에이	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
시트릭에씨드	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
아가	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
글리세린	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
캐롭검	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
카라기난	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
폴리솔베이트20	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
알로에추출물	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
병풀추출물	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
라벤더오일	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
헥산다이올	2.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	2.50	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	3.00	-	-	-	-	-	-
옥탄다이올	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0.70	-	-	-
페녹시에탄올	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	0.40	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50

2) 접종액 준비와 접종 방법

각 제형에 접종할 세균 접종액을 만들기 위해 각 종류의 세균을 백금이를 이용하여 충분히 떼어낸 후 0.85%(w/v) NaCl(DW-90, HUKO FS) 수용액에 균일하게 혼합하여 각 세균 접종액을 만들고, 효모의 균액도 세균과 동일한 방법으로 혼합하여 제조하였다. 사면 배양한 *A. brasiliensis* 시험에 polysorbate 80 (Sigma Aldrich, USA) 0.05%(w/v)에 녹인 0.85%(w/v) NaCl 수용액을 넣고 균사를 잘 떼어낸 후, 혼합하여 제조하였다. 그리고 각 제형으로 제조된 화장품은 스크류 캡이 있는 멸균 용기(Conical Tube)에 20g씩 분주하였다. 제조한 5가지 균액을, 각 제품이 담긴 용기에 0.2 μl 씩 접종하고 보르텍스 믹서(Vortex Mixer)를 이용하여 골고루 섞일 때까지 혼합하였다. 균액을 접종한 각 샘플용기는 상온에서 보관하고, 접종되는 균액의 양은 최소로 하여, 방부제 농도에 영향을 주지 않도록 하였으며, 접종 후 즉시 세균 및 진균 접종용 샘플에서 1개씩을 초기 접종 균수(zero time, inoculum size)를 결정하는데 사용하였다. 샘플에 각 균액을 접종한 직후 샘플 1g씩 취하여 Difco사의 broth (Becton, Dickinson and Company, USA)를 사용하여 세균용 한천배지 및 진균용 한천배지에 도말한 후 37°C와 25°C 배양기에서 배양하였다. 접종한 미생물의 초기 접종수는 세균은 10^6 CFU/g, 진균 1×10^6 CFU/g 이상이 되도록 접종을 하였다.

3) 균수 측정 및 평가 기준

각 방부제 성분이 포함된 샘플에 세균과 진균 균액을 각각 접종한 후 상온 보관하면서 접종 후 0일, 3일, 7일, 14일, 그리고 28일에 각 샘플에 1g씩 샘플링하여 균수를 측정하였다. 1g씩 소분한 샘플은 0.85%(w/v) NaCl(DW-90, HUKO FS)을 희석 액으로 이용하여 5~7회 연속 희석 후, 동일한 배지에 1 ml씩 도말하고 37°C와 25°C 배양기에서 배양하였다. 세균은 72시간, 진균은 120시간 동안 배양한 후 각각의 균수를 측정하여, 세균 및 진균의 균수를 log 취한 값을 바탕으로, 방부력 평가 방법에 따라 각 균별로 초기 균수 대비 감소된 정도를 비교하여 화장품에 대한 방부력을 평가하였다. 제형별 접종균수를 <표 18>에 정리하였다.

<표 18> 접종균수

균류	접종수
<i>S. aureus</i>	2.5X10 ⁶
<i>E. coli</i>	7.3X10 ⁶
<i>P. aeruginosa</i>	8.9X10 ⁶
<i>A. brasiliensis</i>	2.0x10 ⁶
<i>C. albicans</i>	8.0x10 ⁶

IV. 결과 및 해석

1. 크림 제형의 방부력 시험

크림제형에 헥산다이올의 함량을 2.0%, 2.5%, 3.0% 적용한 처방은 A-1, A-2, A-3이고, 옥탄다이올의 함량을 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 처방이 B-1, B-2, B-3, 페녹시에탄올의 함량을 0.3%, 0.4%, 0.5% 적용한 처방은 C-1, C-2, C-3이다.

크림제형에서 세균에 대한 방부력 시험결과 페녹시에탄올 0.3% 적용한 C-1 처방에서 *S. aureus*, *E. coli* 균에서 균수가 3일 차 부터 줄어들어 7일 차에서는 완전히 사멸하였고, *P. aeruginosa* 세균에서는 3일 차부터 완전히 사멸하였으며, 페녹시에탄올 0.4%, 0.5% 적용한 C-2, C-3 처방에서 *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* 균은 3일 차부터 완전히 사멸하였다. 헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0% 적용한 A-1, A-2, A-3 처방과 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 처방에서 *S. aureus*, *E. coli*과 *P. aeruginosa* 균은 3일 차 부터 완전히 사멸하였다. 효모균인 *C. albicans*은 페녹시에탄올 0.3% 적용한 C-1, 옥탄다이올 0.3% 적용한 B-1, 헥산다이올 2.0% 적용한 A-1에서 3일 차부터 균수가 줄어들어 7일 차에는 사멸하였으며, 페녹시에탄올 0.4%, 0.5% 적용한 C-2, C-3, 옥탄다이올 0.5%, 0.7% 적용한 B-2, B-3, 헥산다이올 2.5%, 3.0% 적용한 A-2, A-3는 3일 차 부터 완전히 사멸하였다. 곰팡이 균인 *A. brasiliensis* 균에서는 헥산다이올의 함량 2.0%, 2.5%를 적용한 A-1, A-2, 옥탄다이올의 함량 0.3%, 0.5%를 적용한 B-1, B-2, 페녹시에탄올 함량을 0.3%, 0.4% 적용한 C-1, C-2에서는 방부력을 나타내지 못했으며, 헥산다이올의 함량이 3.0% 적용된 A-3, 옥탄다이올의 함량이 0.7% 적용한 B-3, 페녹시에탄올 함량 0.5%

적용한 C-3에서 14일 차부터 약간의 방부력을 나타내었고 28일 차에 사멸하였다. <표 19>~<표 23>에 각 균별 로그값을 정리하였고, <그림 1>~<그림 5>에 로그값을 그래프로 나타내었다. 그림 상에서 동일한 결과 값을 나타낸 처방에 대해서는 하나의 실선으로 나타났었다.

결과적으로, 크림제형에 있어서 3가지 성분 중 일반세균과 효모균에서 옥탄다이올이 가장 뛰어난 항균력을 보였고, 헥산다이올, 페녹시에탄올 순으로 낮은 항균력을 보였다. 이는 기존 논문의 ‘페녹시에탄올과 알칸다이올계화합물의 혼합사용이 항균활성과 화장품 방부력에 미치는 영향’⁹¹⁾과 유사한 결과를 보이며, 해당 논문에서 실험되지 않은 곰팡이균에 대해서는 헥산다이올의 함량 3.0%, 옥탄다이올의 함량 0.7%, 페녹시에탄올 함량 0.5% 적용한 처방 14일 차부터 약간의 방부력을 나타내었고 28일 차에 사멸하였다. 이는 <USP 51> 기준에서는 14일 차 증가하지 않음, 28일 차 증가하지 않음으로 적합수준이고, <CTFA M-3> 기준에서 7일 차에 log 값이 1이상 줄고, 14일 차와 28일 차에 각각 증가하지 않아야 하는 기준에도 적합한 결과를 보였다. 알칸다이올계 화합물이 미생물에 대해 항균력을 보이는 것은 미생물의 세포막 형성을 방해하기 때문으로 알려져 있고,⁹²⁾ 알칸다이올계 화합물의 경우 탄소체인의 길이가 증가할수록 세포막 형성을 방해하는 효과가 증가하여 항균효과 또한 증가한다고 보고되었다.⁹³⁾ 따라서, 본 크림 처방에서 헥산다이올 대비 옥탄다이올의 함량을 낮게 적용하였음에도 우수한 방부력을 나타낸 것으로 사료된다.

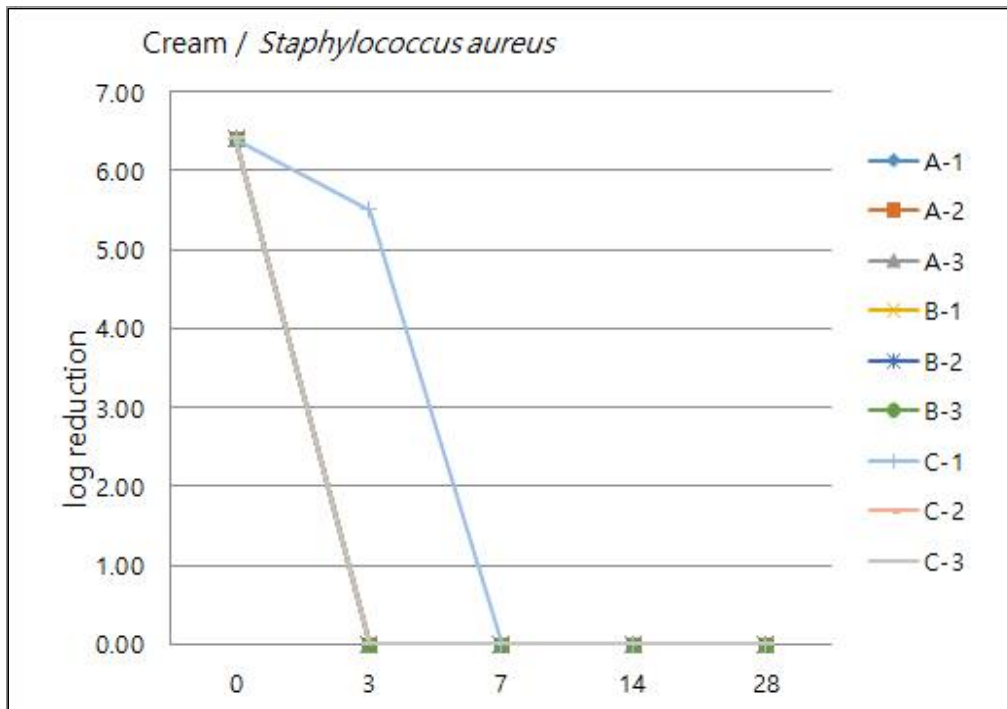
91) 최은영 페녹시에탄올과 알칸다이올계 화합물의 혼합사용이 항균 활성과 화장품 방부력에 미치는 영향, Kor. J. Aesthet. Cosmetol., Vol. 13 No. 2, 213-220, April 2015

92) Kabara J, Orth D. Preservative-free and self-preserving cosmetic and drug products: Principle and practices. Cosmetic Science and Technology Series , 16: 243- 261, 1997.

93) Schmaus G et al. . 1,2-diol combinations: A safe way to reduce preservatives in cosmetics formulation. Cosmetic and Toiletries., 123: 53-64. 2008.

<표 19> 크림제형에서 *S. aureus* 균의 log 값

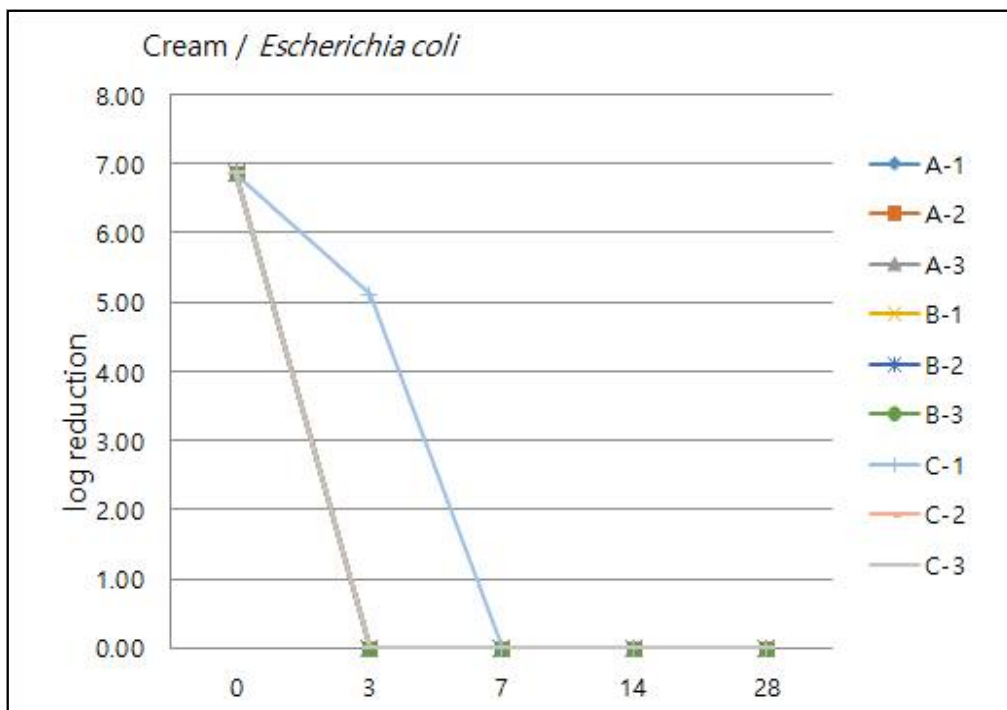
day 처방	0	3	7	14	28
A-1	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
A-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
A-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
B-1	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
B-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
B-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
C-1	6.40	5.51	0.00	0.00	0.00
C-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
C-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 1> 크림처방에서 *S. aureus* 균의 log 값 그래프

<표 20> 크림제형에서 *E. coli* 균의 log 값

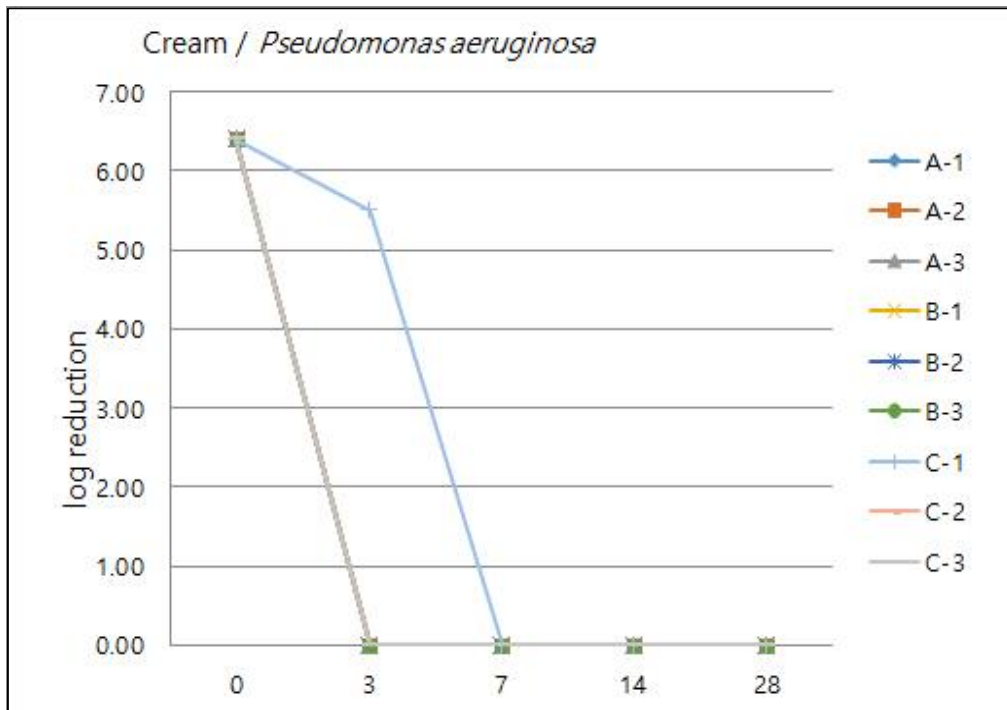
처방 \ day	0	3	7	14	28
A-1	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
A-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
A-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
B-1	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
B-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
B-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
C-1	6.86	5.11	0.00	0.00	0.00
C-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
C-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 2> 크림처방에서 *E. coli* 균의 log 값 그래프

<표 21> 크림제형에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값

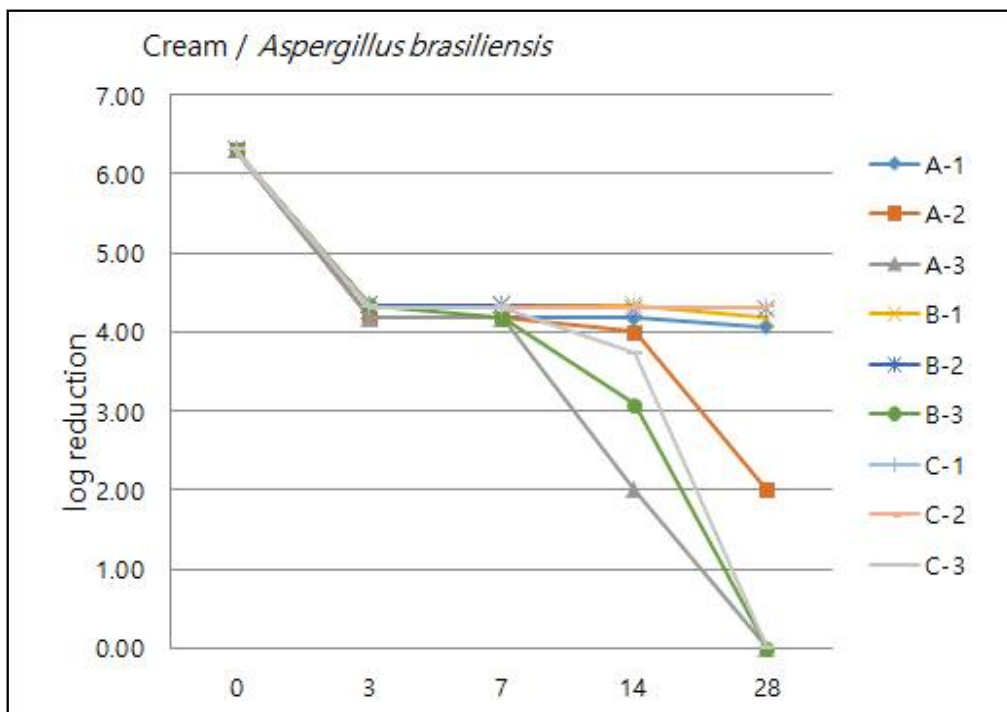
day 처방	0	3	7	14	28
A-1	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
A-2	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
A-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
B-1	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
B-2	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
B-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
C-1	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
C-2	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
C-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 3> 크림처방에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값 그래프

<표 22> 크림제형에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값

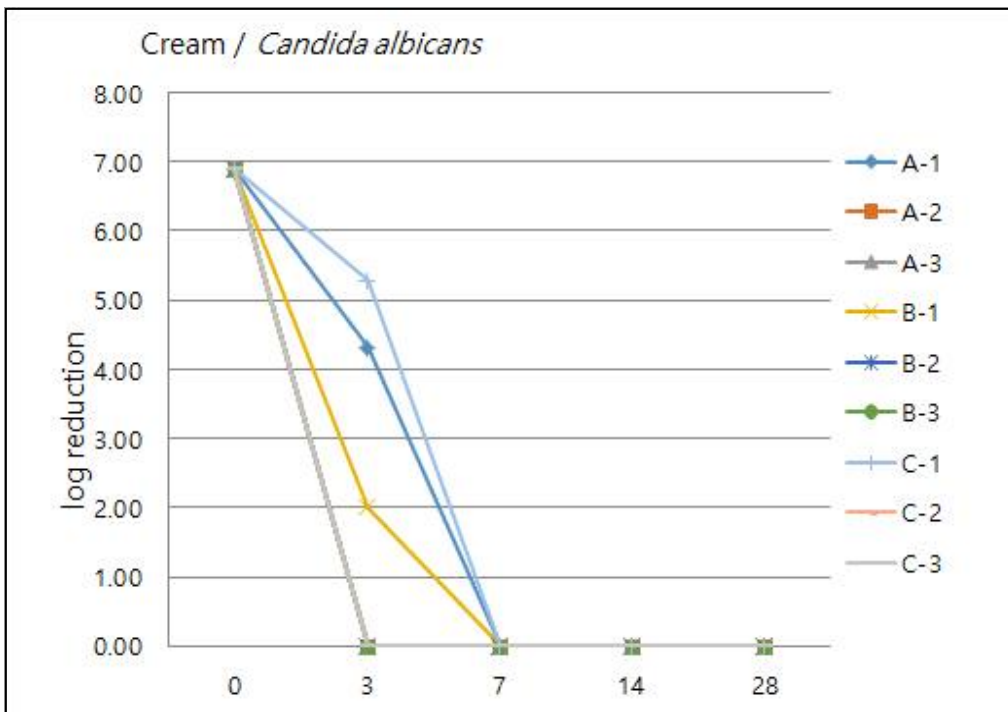
day 처방	0	3	7	14	28
A-1	6.30	4.18	4.18	4.18	4.06
A-2	6.30	4.18	4.18	4.00	2.00
A-3	6.30	4.18	4.18	2.00	0.00
B-1	6.30	4.34	4.34	4.34	4.18
B-2	6.30	4.34	4.34	4.30	4.30
B-3	6.30	4.34	4.18	3.08	0.00
C-1	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
C-2	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
C-3	6.30	4.32	4.32	3.72	0.00



<그림 4> 크림처방에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값 그래프

<표 23> 크림제형에서 *C. albicans* 균의 log 값

처방 \ day	0	3	7	14	28
A-1	6.90	4.32	0.00	0.00	0.00
A-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
A-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
B-1	6.90	2.00	0.00	0.00	0.00
B-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
B-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
C-1	6.90	5.29	0.00	0.00	0.00
C-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
C-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 5> 크림처방에서 *C. albicans* 균의 log 값 그래프

2. 시트마스크 제형의 방부력 시험

시트마스크제형에 헥산다이올의 함량을 2.0%, 2.5%, 3.0% 적용한 처방은 D-1, D-2, D-3이고, 옥탄다이올의 함량을 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 처방이 E-1, E-2, E-3, 페녹시에탄올의 함량을 0.3%, 0.4%, 0.5% 적용한 처방은 F-1, F-2, F-3이다.

시트마스크 제형에서 세균에 대한 방부력 시험결과 페녹시에탄올 0.3% 적용한 F-1 처방에서 *S. aureus*, *E. coli* 균수가 3일 차부터 줄어들어 7일 차까지 감소하다가 14일 차에서는 완전히 사멸하였고, *P. aeruginosa*는 3일 차부터 완전히 사멸하였으며, 페녹시에탄올 0.4%, 0.5% 적용한 F-2, F-3 처방에서 *S. aureus*, *E. coli* 균은 3일 차에 감소를 보이다가 7일 차에 완전히 사멸하였다. *P. aeruginosa* 균은 F-1과 동일하게 3일 차부터 완전히 사멸하였다. 헥산다이올 2.0% 적용한 D-1과 옥탄다이올 0.3% 적용한 E-1에서 *S. aureus*, *E. coli* 균이 3일 차부터 균수가 감소하기 시작하여, 14일 차에 완전히 사멸하였다. 헥산다이올 2.5% 적용한 D-2에서는 *S. aureus*, *E. coli*과 *P. aeruginosa* 균이 3일 차부터 균수가 감소, 7일 차에 완전히 사멸하였으며, 헥산다이올 3.0% 적용한 D-3에서는 3가지의 일반세균이 3일 차에 완전히 사멸하였다. 옥탄다이올 0.5% 적용한 E-2는 *S. aureus* 균은 3일 차부터 균수가 감소하여, 14일 차에 완전히 사멸하였으며, 옥탄다이올 0.7% 적용한 E-3는 3일 차에 완전히 사멸하였다. 옥탄다이올 0.5% 적용한 E-2, 0.7% 적용한 E-3에서는 *E. coli*, *P. aeruginosa* 균이 3일 차에 완전히 사멸하였다. 효모균인 *C. albicans* 균은 페녹시에탄올 0.3%, 0.4% 적용한 F-1, F-2에서는 방부력을 나타내지 못했고, 0.5% 적용한 F-3에서 7일 차에 완전히 사멸하였다. 헥산다이올 2.0%, 2.5% 적용한 D-1, D-2에서는 3일 차부터 균수가 줄어들어 7일 차에 사멸하였으며, 3.0% 적용한 D-3에서 3일 차에 완전 사멸하였고, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%,

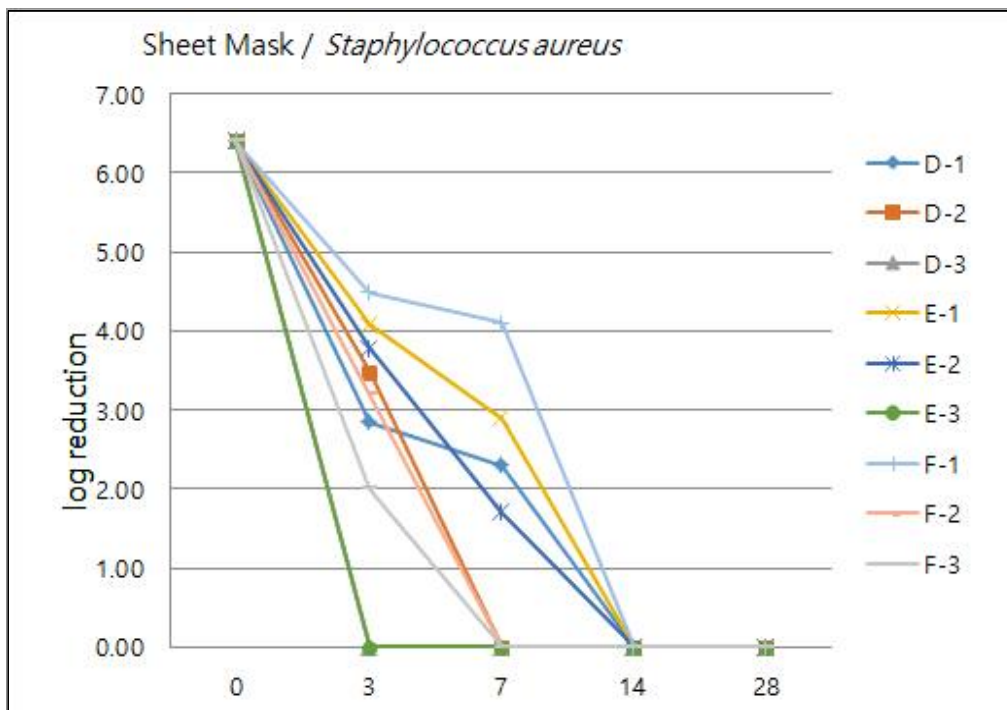
0.7% 적용한 E-1, E-2, E-3에서는 7일 차에 완전히 사멸한 결과를 보였다. 곰팡이 균인 *A. brasiliensis* 균에서는 옥탄다이올의 함량이 0.7% 적용한 E-3에서만 방부력을 나타내었다. 시트마스크제형에서 <표 24>~<표 28>에 각 균별 로그값을 정리하였고, <그림 6>~<그림 10>에 로그값에 대한 그래프를 나타내었다.

결과적으로, 시트마스크 제형에 있어서 3가지 성분 중 일반세균에서 헥산다이올과 옥탄다이올이 유사하고, 페녹시에탄올에 비해서는 우수한 방부력을 보였다. 효모균에서는 헥산다이올의 방부력이 옥탄다이올에 비해 우수한 항균력을 보였으며, 곰팡이균에 가장 뛰어난 항균력을 보이는 성분은 옥탄다이올 성분으로 확인되었다. 이는 화장품에서 1,2-알칸다이올의 피부안전성 및 방부력에 대한 연구 논문의 에멀전에 대한 방부력 시험결과와 유사한 결과이다.⁹⁴⁾

94) 김종일, 2016, 화장품에서 1,2-alkanediol의 피부안전성 및 방부력에 대한 연구, 한남대학교 대학원, 국내박사.

<표 24> 시트마스크 제형에서 *S. aureus* 균의 log 값

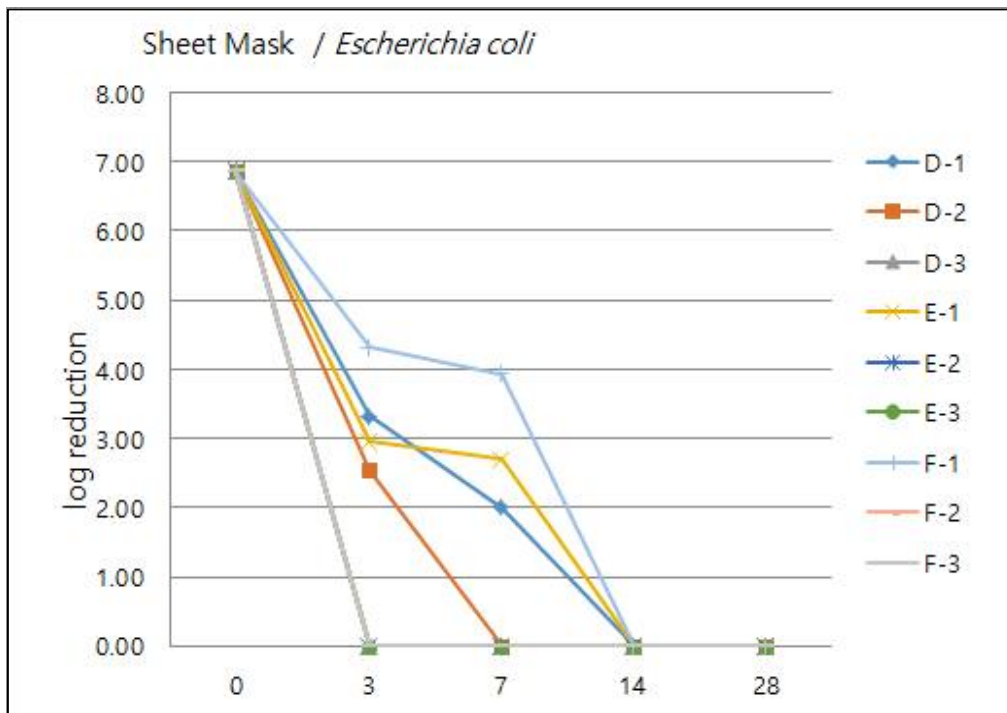
처방 \ day	0	3	7	14	28
D-1	6.40	2.85	2.30	0.00	0.00
D-2	6.40	3.48	0.00	0.00	0.00
D-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
E-1	6.40	4.08	2.90	0.00	0.00
E-2	6.40	3.78	1.70	0.00	0.00
E-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
F-1	6.40	4.48	4.10	0.00	0.00
F-2	6.40	3.20	0.00	0.00	0.00
F-3	6.40	2.00	0.00	0.00	0.00



<그림 6> 시트마스크 제형에서 *S. aureus* 균의 log 값 그래프

<표 25> 시트마스크 제형에서 *E. coli* 균의 log 값

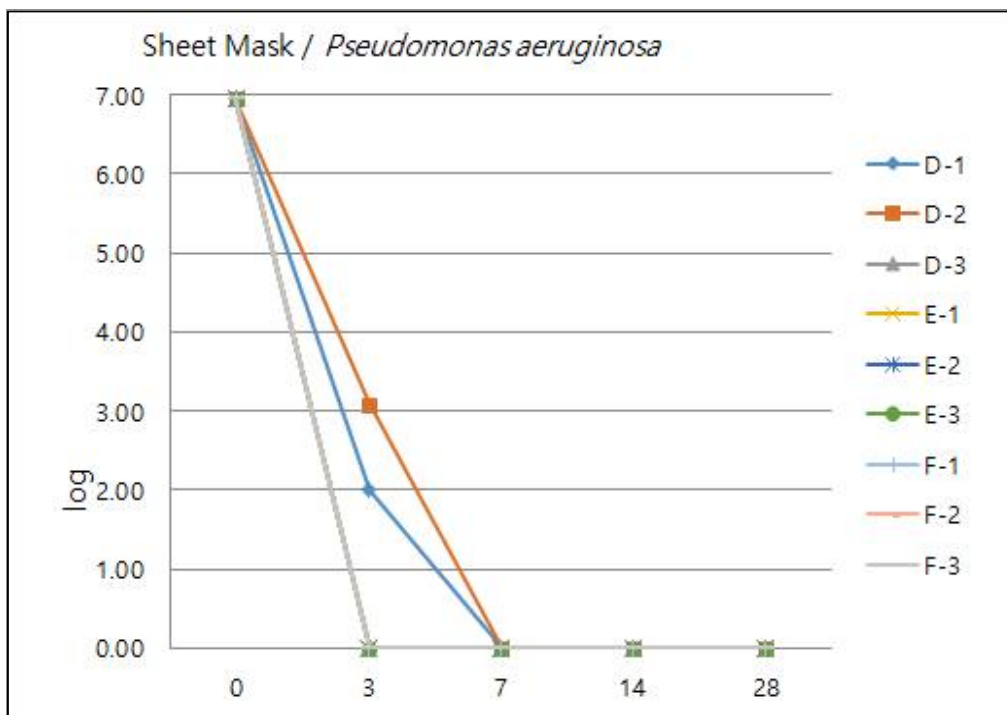
처방 \ day	0	3	7	14	28
D-1	6.86	3.32	2.00	0.00	0.00
D-2	6.86	2.54	0.00	0.00	0.00
D-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
E-1	6.86	2.95	2.70	0.00	0.00
E-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
E-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
F-1	6.86	4.32	3.94	0.00	0.00
F-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
F-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 7> 시트마스크 제형에서 *E. coli* 균의 log 값 그래프

<표 26>시트마스크제형에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값

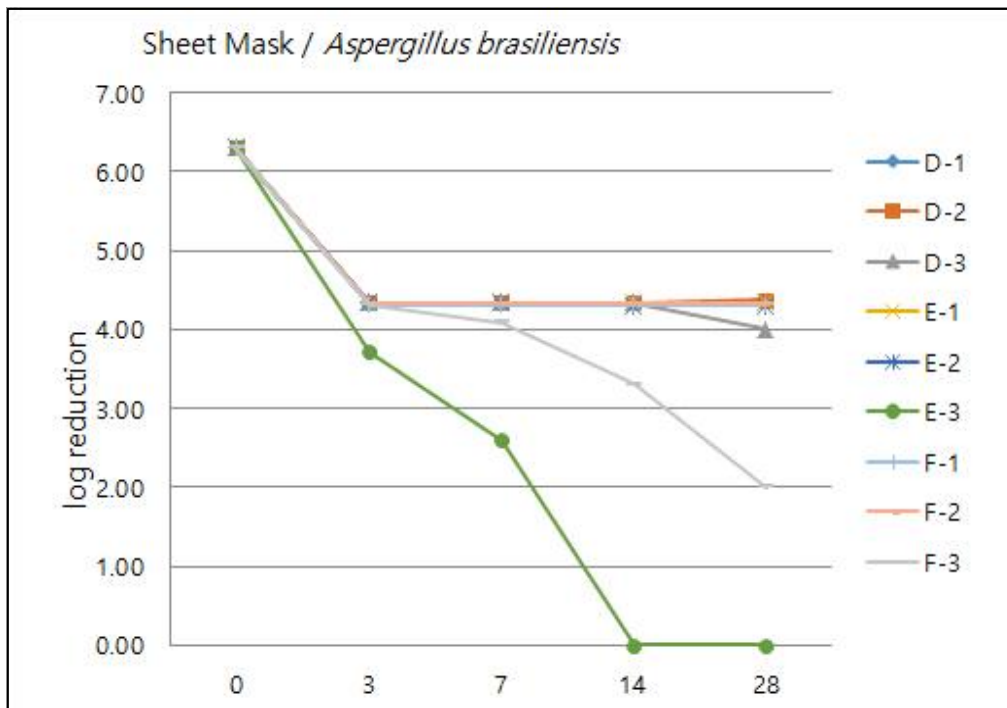
처방 \ day	0	3	7	14	28
D-1	6.95	2.00	0.00	0.00	0.00
D-2	6.95	3.08	0.00	0.00	0.00
D-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
E-1	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
E-2	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
E-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
F-1	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
F-2	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
F-3	6.95	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 8> 시트마스크 제형에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값 그래프

<표 27> 시트마스크 제형에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값

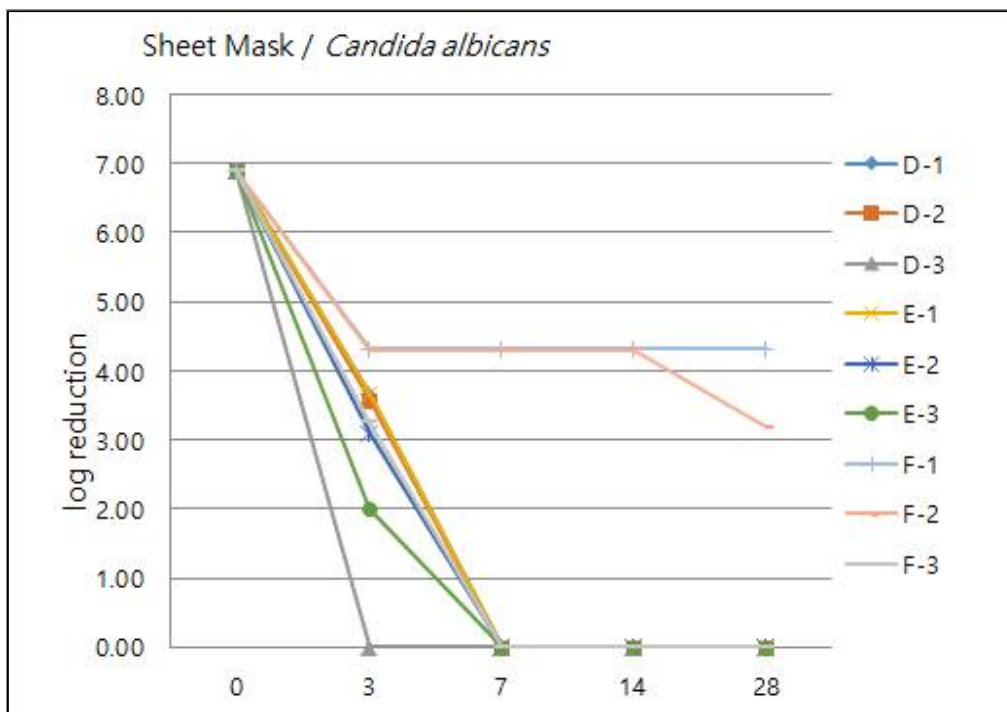
day 처방	0	3	7	14	28
D-1	6.30	4.34	4.34	4.34	4.34
D-2	6.30	4.34	4.34	4.34	4.37
D-3	6.30	4.34	4.34	4.34	4.00
E-1	6.30	4.34	4.34	4.34	4.34
E-2	6.30	4.34	4.34	4.30	4.30
E-3	6.30	3.72	2.60	0.00	0.00
F-1	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
F-2	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
F-3	6.30	4.32	4.09	3.30	2.00



<그림 9> 시트마스크 제형에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값 그래프

<표 28> 시트마스크 제형에서 *C. albicans* 균의 log 값

day 처방	0	3	7	14	28
D-1	6.90	3.66	0.00	0.00	0.00
D-2	6.90	3.58	0.00	0.00	0.00
D-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
E-1	6.90	3.66	0.00	0.00	0.00
E-2	6.90	3.10	0.00	0.00	0.00
E-3	6.90	2.00	0.00	0.00	0.00
F-1	6.90	4.32	4.32	4.32	4.32
F-2	6.90	4.30	4.30	4.30	3.18
F-3	6.90	3.26	0.00	0.00	0.00



<그림 10> 시트마스크제형에서 *C. albicans* 균의 log 값 그래프

3. 하이드로겔 제형의 방부력 시험

하이드로겔제형에 헥산다이올의 함량을 2.0%, 2.5%, 3.0% 적용한 처방은 G-1, G-2, G-3이고, 옥탄다이올의 함량을 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 처방이 H-1, H-2, H-3, 페녹시에탄올의 함량을 0.3%, 0.4%, 0.5% 적용한 처방은 I-1, I-2, I-3이다.

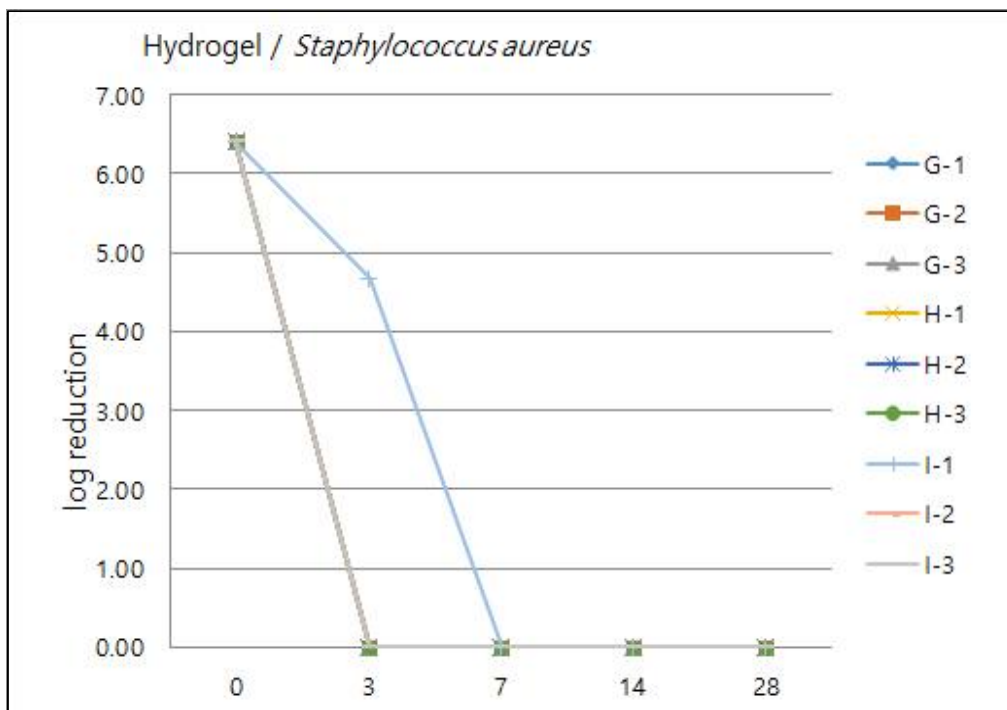
하이드로겔제형에서는 세균에 대한 방부력 시험결과 페녹시에탄올 0.3% 적용한 I-1 처방에서 *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* 균에서 균수가 3일 차부터 줄어들어 7일 차에서는 완전히 사멸하였으며, 페녹시에탄올 0.4%, 0.5% 적용한 I-2, I-3 처방에서 *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* 균은 3일 차부터 완전히 사멸하였다. 헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0% 적용한 G-1, G-2, G-3 처방과 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 처방에서 *S. aureus*, *E. coli*과, *P. aeruginosa* 균은 3일 차부터 완전히 사멸하였다. 효모균인 *C. albicans*은 페녹시에탄올 0.3% 적용한 I-1에서 방부력을 나타내지 못했고, 헥산다이올 2.0% 적용한 G-1에서 3일 차부터 균수가 줄어들어 7일 차에는 사멸하였다. 페녹시에탄올 0.4%, 0.5% 적용한 I-2, I-3, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용한 H-1, H-2, H-3, 헥산다이올 2.5%, 3.0% 적용한 G-2, G-3에서는 3일 차부터 완전히 사멸하였다. 곰팡이 균인 *A. brasiliensis*는 모든 처방에서 확실한 방부력을 나타내지 못하였다. <표 29>~<표 33>에 각 균별 로그값을 정리하였고, <그림 11>~<그림 15>에 로그값을 그래프로 나타내었다. 그림 상에서 동일한 결과 값을 보인 처방의 경우 하나의 실선으로 나타내었다.

결과적으로, 하이드로겔제형에서 일반세균에 가장 우수한 방부력을 보이는 성분은 헥산다이올로 그 값이 옥탄다이올과 유사하며, 효모균에 가장 우수한 방부력을 보이는 성분은 옥탄다이올로 확인되었으나, 곰팡이 균에서는 방부력을 나타내지 못했다. 이는 3가지 제형 중 정제수의 함량을 고려했을 때 시트 마스크제형과 유사한 결과를 보여야 하지만, 제조 후 실온상태가 되면 굳어지

기는 하이드로겔 제형의 특성 때문에 방부력을 나타내는 성분들의 활성화도가 떨어져 실험한 제형 중 가장 낮은 항균력 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

<표 29> 하이드로겔 제형에서 *S. aureus* 균의 log 값

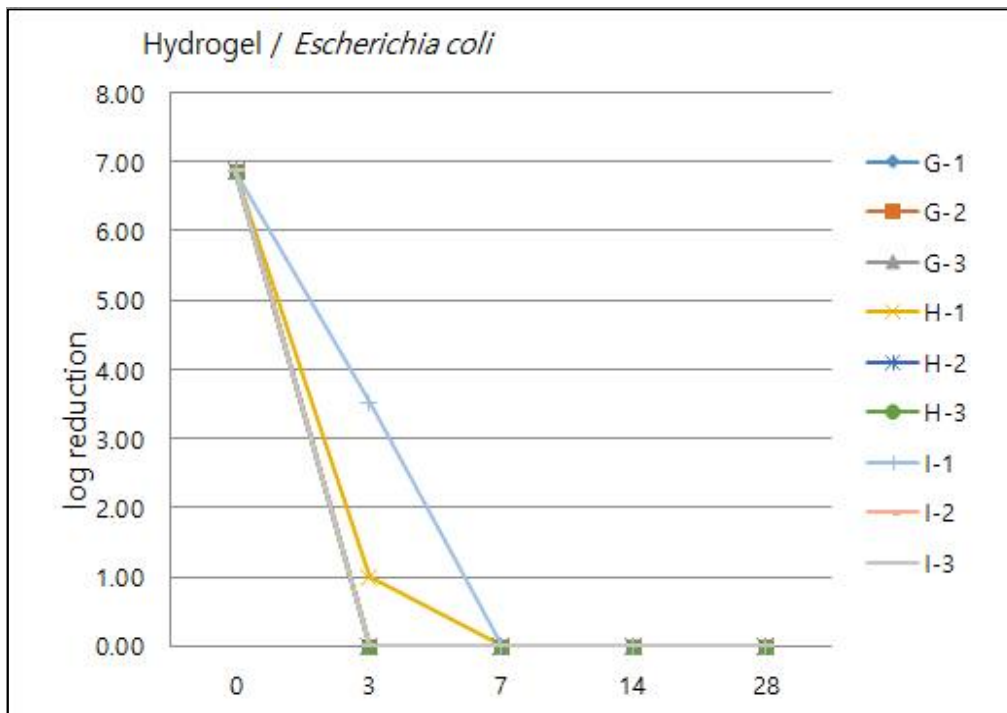
처방 \ day	0	3	7	14	28
G-1	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
G-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
G-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
H-1	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
H-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
H-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
I-1	6.40	4.67	0.00	0.00	0.00
I-2	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00
I-3	6.40	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 11> 하이드로겔 제형에서 *S. aureus* 균의 log 값 그래프

<표 30> 하이드로겔 제형에서 *E. coli* 균의 log 값

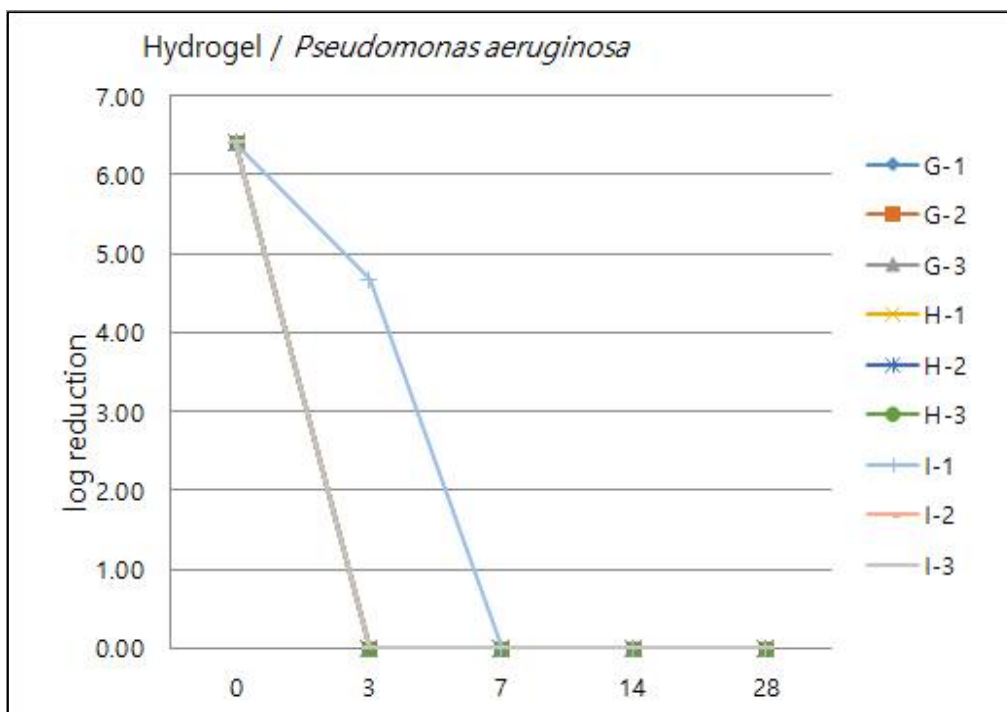
처방 \ day	0	3	7	14	28
G-1	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
G-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
G-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
H-1	6.86	1.00	0.00	0.00	0.00
H-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
H-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
I-1	6.86	3.52	0.00	0.00	0.00
I-2	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00
I-3	6.86	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 12> 하이드로겔 제형에서 *E. coli* 균의 log 값 그래프

<표 31> 하이드로겔제형에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값

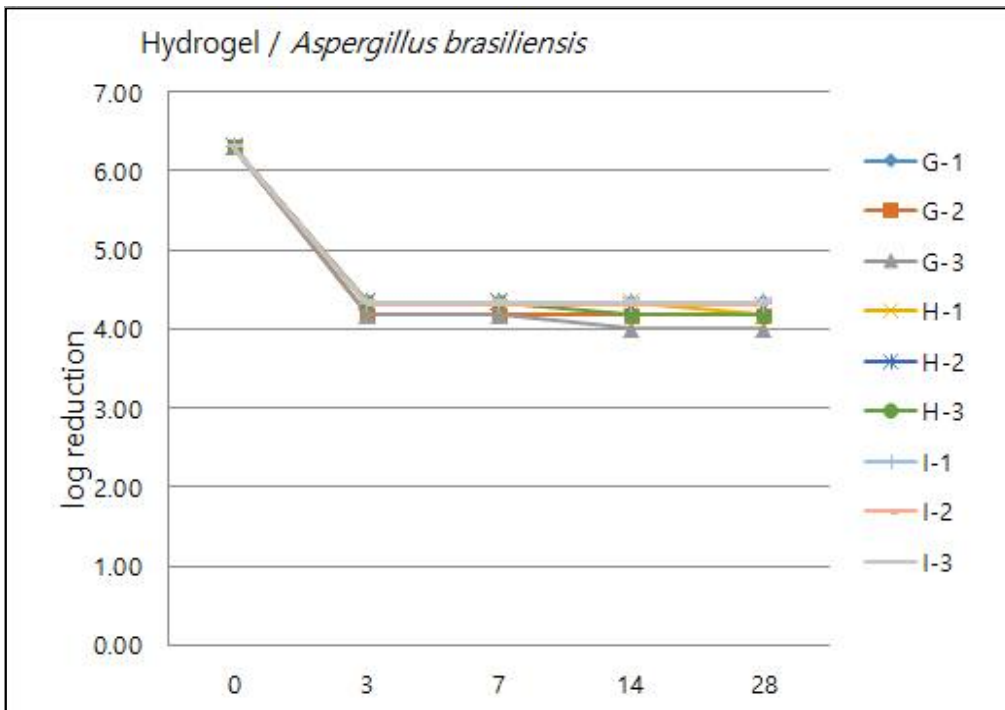
처방	day	0	3	7	14	28
	G-1		6.95	0.00	0.00	0.00
G-2		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
G-3		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
H-1		6.95	2.00	0.00	0.00	0.00
H-2		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
H-3		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
I-1		6.95	2.30	0.00	0.00	0.00
I-2		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00
I-3		6.95	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 13> 하이드로겔 제형에서 *P. aeruginosa* 균의 log 값 그래프

<표 32> 하이드로겔 제형에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값

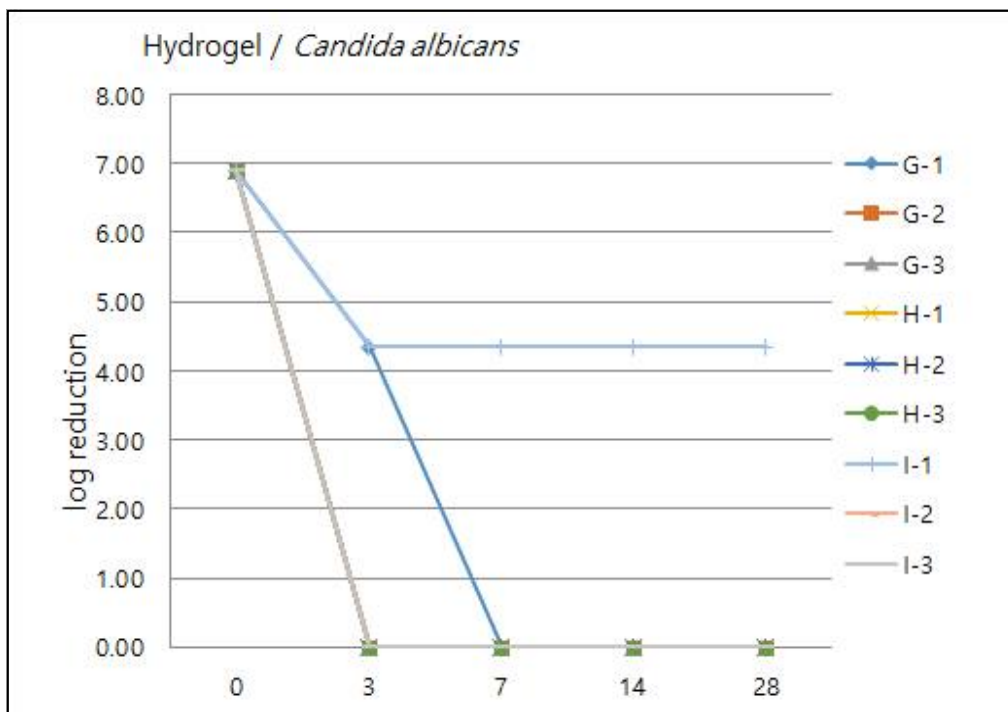
처방 \ day	0	3	7	14	28
G-1	6.30	4.34	4.34	4.34	4.34
G-2	6.30	4.18	4.18	4.18	4.18
G-3	6.30	4.18	4.18	4.00	4.00
H-1	6.30	4.34	4.34	4.34	4.18
H-2	6.30	4.34	4.34	4.30	4.30
H-3	6.30	4.34	4.34	4.18	4.18
I-1	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
I-2	6.30	4.32	4.32	4.32	4.32
I-3	6.30	4.34	4.34	4.34	4.34



<그림 14> 하이드로겔 제형에서 *A. brasiliensis* 균의 log 값 그래프

<표 33> 하이드로겔 제형에서 *C. albicans* 균의 log 값

처방 \ day	0	3	7	14	28
G-1	6.90	4.34	0.00	0.00	0.00
G-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
G-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
H-1	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
H-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
H-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
I-1	6.90	4.34	4.34	4.34	4.34
I-2	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00
I-3	6.90	0.00	0.00	0.00	0.00



<그림 15> 하이드로겔제형에서 *C. albicans* 균의 log 값 그래프

V. 결론 및 제언

1. 요약 및 결론

본 연구에서는 화장품에서 주로 보습제로 사용되고 있는 1,2-헥산다이올 및 옥탄다이올의 제형별 방부력에 관한 평가를 진행하였다. 방부력 평가 방법은 국가별 평가 기준이 상이하지만, 본 연구에서는 CTFA에서 제시하는 M-3법을 참고하였고, 방부력 평가 기준 또한 이에 근거하였다. 본 논문에서의 방부력 평가 결과는 논문상에 명시되어 있는 처방에만 해당되며, 각 처방의 모든 원료가 제품의 방부력에 영향을 미칠 수 있기 때문에 제품에서 처방이 변경될 경우 변경된 처방에 대한 방부력 검증 실험은 반드시 필요하다. 본 연구를 수행함으로써 ‘유통화장품 안전기준 등에 대한 규정’에서 보존제로 등록되지 않은 화장품 성분으로 방부력을 나타내는 처방을 검토하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 크림제형에서 옥탄다이올의 함량 0.7%, 헥산다이올 3.0% 적용한 처방에서 가장 양호한 방부력을 얻었으며, 헥산다이올과 옥탄다이올이 방부제 성분으로 대체 가능함을 확인하였다. 또한, 옥탄다이올은 헥산다이올의 대체성분으로 가능성의 결과를 얻었다. 세균에 대한 각 성분의 각 함량에 있어 페녹시에탄올 0.3%를 제외하고는 3일 차에 모두 사멸하였고, 페녹시에탄올 0.3% 처방도 7일 차에 모두 사멸하였다. 효모균에서는 각 헥산다이올 2.0%, 옥탄다이올 0.3%, 페녹시에탄올 0.3% 처방에서 3일 차에 균수가 줄고 7일 차에 모두 사멸하였다. 곰팡이 균에서는 각 헥산다이올 3.0%, 옥탄다이올 0.7%, 페녹시에탄올 0.5%에서 28일 차 모두 사멸하였다.

둘째, 시트마스크제형에 있어서 옥탄다이올의 함량 0.7% 처방에서 가장 양호한 결과를 얻었다. 세균에서는 헥산다이올 2.5%, 3.0%와 옥탄다이올 0.5%, 0.7% 처방이 유사하게 나타났고, 효모균과 곰팡이 균에서는 옥탄다이올 0.7% 처방이 조금 더 양호한 결과를 보였다. 세균에 대한 각 성분, 각 함량에 있어 1번 처방 즉, 헥산다이올 2.0%, 옥탄다이올 0.3%, 페녹시에탄올 0.3%는 3일 차와 7일 차에 균수가 감소하여 14일 차에 완전히 사멸하였다. 효모균에서는 페녹시에탄올을 제외한 두가지 성분 즉, 헥산다이올과 옥탄다이올의 처방에서 7일 차에 완전히 사멸하였고, 페녹시에탄올 0.5% 처방에서 7일 차에 완전히 사멸하였다. 곰팡이 균에서는 옥탄다이올 0.7% 처방에서 3일 차에 방부력을 나타내었다.

셋째, 하이드로겔 제형에 있어 세균에 있어서 헥산다이올과 옥탄다이올은 3일 차에서 균이 완전사멸하거나 7일 차에서 완전히 사멸하였고, 페녹시에탄올 0.3% 처방에서는 7일 차에 0.4%와 0.5% 처방에서는 3일 차에 완전히 사멸하였다. 효모균에서는 페녹시에탄올 0.3%는 방부력을 나타내지 못했고, 0.4%와 0.5%에서는 3일 차에 완전히 사멸하였다. 옥탄다이올 처방에서는 모든 함량에서 완전히 사멸하여 방부력을 보였다. 세균과 효모균에서는 헥산다이올 2.5%, 옥탄다이올 0.5% 처방에서 유사한 방부력을 보였으나, 곰팡이균에서는 방부력을 나타내지 못했다.

결론적으로, 본 연구에서는 식품의약품안전처의 ‘유통화장품 안전기준 등에 대한 규정’에서 배합한도를 갖는 보존제 성분이 포함되지 않는 방부제프리 처방으로써 보존제 성분을 사용하지 않는 방부제 프리 처방으로 크림제형에서는 1,2-헥산다이올 3.0%, 옥탄다이올을 0.7%, 시트마스크제형에서는 옥탄다이올 0.7% 적용이 가능하며, 하이드로겔 제형에서는 곰팡이 균을 제외한 일반세균

과 효모균에 있어 1,2-헥산다이올 2.0%, 2.5%, 3.0%, 옥탄다이올 0.3%, 0.5%, 0.7% 적용이 가능하다고 하겠다. 세 가지 제형 중 크림제형에서의 방부력이 가장 양호하게 나타났는데 이는 다른 제형에 비해 정제수의 함량은 낮고, 폴리올의 함량이 높아 나타난 결과로 선행연구논문인 ‘화장품에서 1,3-부틸렌 글라이콜 및 알칸다이올계 조성에 따른 방부력에 관한 연구’에서 보습제로 사용되는 폴리올의 함량이 높은 크림에서 방부력이 우수한 결과를 나타낸 것과 동일한 결과로 사료된다. 단, 곰팡이 균에 효능효과가 있는 폴리올류 성분이나 에틸헥실글리세린(ethylhexylglycerin) 성분을 추가하여 제형을 형성할 필요가 있다고 하겠다.

2. 연구의 한계점 및 제언

본 연구결과를 토대로 산업현장에서 즉시 사용하기에는 방부력에 영향을 줄 수 있는 요인이 매우 다양하여 어려움이 있다. 따라서 각 제조원의 환경과 조건에 따라 방부력 실험을 진행하고 이에 따른 피부자극 시험과 제형별 안정성을 확인한 후 사용이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 시트마스크의 경우 반제품에서의 방부력 시험으로 충족될 수 없으며 이는 부자재를 포함하고 있어 더욱 주의가 필요하다. 해당 검증은 즉시 충전과 시간 경과별 충전에 따른 방부력의 활성을 반드시 확인할 필요가 있다고 하겠다.

본 연구를 바탕으로 향후 옥탄다이올을 대체 방부제로 이용하거나 헥산다이올과 혼합하여 적용 시 현재 식품의약품안전처의 기준에 따라 방부제 프리 처방시스템을 구축하는데 응용 가능성이 있음을 시사한다.

참 고 문 헌

1. 학위논문

- 김성장, 2011, 한약재 혼합물을 이용한 화장품 방부 효과에 관한 연구, 건양대학교, 국내석사.
- 김종일, 2016, 화장품에서 1,2-alkanediol의 피부안전성 및 방부력에 대한 연구, 한남대학교 대학원. 국내박사.
- 유미숙, 1990, 화장품의 미생물 오염방지에 대한 방부력 효과, 성균관대학교, 대학원, 석사논문.
- 류용재, 2013, 액체크로마토그래피를 이용한 13종 화장품 보존제 성분의 동시분석 및 모니터링 충북대학교대학원, 석사논문.
- 윤수현, 2015, 화장품성분에 대한 인식 수준이 구매행동에 미치는 영향 숙명여자대학교 원격대학원, 국내석사.
- 정혜빈. 2016, 독활·정향·황련추출물을 이용한 항균 활성 및 안정성 검증, 건국대학교 산업대학원, 국내석사.
- 최종완, 1990, 화장품에 있어서 비이온 계면활성제의 농도가 방부제 활성에 미치는 영향, 건국대학교, 대학원, 국내석사.
- 최종완, 1996, 화장품의 UV-B 자외선 차단제와 방부제의 항균력 및 세포독성에 관한 연구, 건국대학교, 대학원, 국내박사.
- 황신혜, 2008, 황금추출물을 이용한 화장품에서의 방부력에 관한 연구, 경희대학교, 국내석사.

2. 국내외 학술지

- 구정은 외, 2013, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구 동향, 아시아뷰티화장품학술지.

- 구정은, 화장품에 사용되는 천연방부제 연구동향 대한피부미용학회 11권 5호 pp835~844.
- 김혜진 외, 2013, 원산지별 감초 추출물의 항균 활성 비교 및 천연방부제로써의 효능 연구, 한국미생물.생명공학회지, Vol.41 No3 .
- 원두현 외, 2013, 삼지구엽초 추출물의 항균 및 항산화 활성에 대한 연구, 한국미생물 생명공학 회지 Vol.41 No.3.
- 이은영 외, 2006, A Study of Influencing Factors for Sensory Irritation Due to Preservatives of Cosmetics, 대한화장품학회지.
- 이후섭 외, 2014, 가스크로마토그래피를 이용한 화장품 중 항균작용의 3종의 식쇄상 1,2-알칸디올류의 동시분석. 대한화장품학회지.
- 조춘구 외, 2002, 합성 항균제를 대체하기 위한 천연물질의 항균효과. 대한피부미용학회지.
- 최은영, 2015, 페녹시에탄올과 알칸디올계 화합물의 혼합사용이 항균 활성과 화장품 방부력에 미치는 영향, 대한피부미용학회지, Vol.13 No2.
- 하병조, 2007, 화장품 성분표기제와 명명법에 대한 조사연구, 대한미용학회지, Vol.3 No.2.
- 황신혜 외, 2009, 황금의 에탄올추출물에 의한 화장품 방부효과, KSBB Journal (한국생물공학회), Vol.24 No.4.
- A Guide to Cosmetic Product Preservatives
The Eco Well J Novakovich 2018.
- AALTO TR 외 1953, p-Hydroxybenzoic acid esters as preservatives. I. Uses, antibacterial and antifungal studies, properties and determination, J Am Pharm Assoc Am Pharm Assoc. Vol.42 No.8.
- B. Forslind 외, 1997, A novel approach to the understanding of human skin barrier function, J. Dermatol. sci.,
- Coates, D. 1973, Interaction between preservatives and surfactants. Mfg. Chem. Aerosol News, 44, 41 - 42 The Inactivation of Phenolic Preservatives In Emulsions. Cosmet Toilet 96:39-43.

- Darbre, P. D., Aljarrah, A., and Miller, W.R. Concentrations 84 of parabens in human breast tumors. *J.Appl.Toxicol.* 2004;24:5-13.
- M. R. Kim 외, 2006, 아토피 성 피부염에서 Staphylococcus aureus의 분포에 관한 연구. *Cosmet. Scientists Korea*, 32(2), 93.
- Marouchoc SR. Cosmetic preservation. *Cosmet. Technol.* ,2: 38, 1980.: Soni MG, Carabin IG, Burdock GA. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem. Toxcol.* , 43: 985-1015, 2005.)
- Schmaus G et al. 1,2-diol combinations: A safe way to reduce preservatives in cosmetics formulation. *Cosmetic and Toiletries.*, 123: 53-64. 2008.
- The Inactivation of Phenolic Preservatives In Emulsions. *Cosmet Toilet* 96:39-43.
- Thomas Welss 외, 2004, In vitro skin irritation: facts and future. State of the art review of mechanisms and models. *Toxicol. In Vitro.*
- Virulence factors of *Candida albicans* RA Calderone 9(7), *Trends Microbiol.* 2001 Jul; 9 (7) : 327-35.
- Ziosi, P외, 2013, Caprylyl glycol / Phenethyl alcohol blend for alternative preservation of cosmetics. *Cosmetic.*

3. 단행본

- 김연주 외, 1999, 화장품과학, 청구문화사, p49
- 김연주 외, 2006, 화장품과학 2nd edition, 청구문화사, pp50~51
- 김주덕 외, 2004, 신화장품학, 동화기술, pp 267~268
- 김주덕 외, 2015, 신화장품학 제2판, 동화기술
- 이도원 외, 1996, 토양미생물학과 생화학 대우학술총서, pp33~36
- 이향우 외, 2007, 신화장품과학, 도서출판 성화, p69, pp104~105
- 서경희, 화장품과 미생물 화장품신문, pp81~90
- 최경임 외, 2009, 화장품학 광문각, pp78~80, p85
- 최은영, 2015, 화장품학 훈민사, p68, p92

한상길, 2001, 향료와 향수, 신광출판사, p44

현형환 외, 미생물학길잡이 6판 라이프사이언스, pp213~214

현형환 외, 2009, 미생물학 라이프사이언스, p360, pp46~49

E. A. Grice 외, 2011, The skin microbiome, Nature Rev. Microbiol.

Kabara J, Orth D. Preservative-free and self-preserving cosmetic and drug products: Principle and practices. Cosmetic Science and Technology Series, 16: 243- 261, 1997.

M.YMAGUCHI et al. : J. Soc. Cosmetic Chemists., 33, 297, (1982)

Skin microflora and bacterial infections of the skin. J Investig Dermatol Symp Proc. 2001 Dec;6(3):170-4.

4. 기타(인터넷기사, 관련규정 및 사이트)

헤럴드경제 2019, 경기도내 유통화장품 살균·보존제로부터 ‘안전’ 2019.04.04

대한화장품협회, 성분사전 국내 규제정보.

대한화장품협회, 화장품&보존제.

미국 리트포, 2019 캘리포니아’무독성 화장품 법안’도입 국가 규정 변경,
코스인코이라닷컴.

대한화장품산업연구원, 미국FD&C Act (Federal Food, Drug, and Cosmetic Act)
제2장 1항

식품의약품안전처, 사용금지 살균보존제 함유 세척제 회수.폐기 결과보고서

식품의약품안전처, 화장품 산업 현황, 2019년 3월

식품의약품안전처, 화장품 안전기준 등에 관한 규정

식품의약품안전처, 화장품법 별표 2 사용상의 제한이 필요한 원료

식품의약품안전처, 화장품법 시행규칙 화장품 유형과 사용 시의 주의사항
(제19조 제 3항관련)

식품의약품안전처, 화장품법 제1장 총칙 제 2조(정의) 1항

대한화장품산업연구원, 유럽 화장품 법령 (EC No 1223/2009) 2.1a

대한화장품산업연구원, 일본약기법(의약품,의료기기 등의 품질, 유효성 및 안전성 확보 등에 관한 법률 제2조 3항

대한화장품산업연구원, 중국 화장품 위생감독 조례 제1장 총칙 제2조

한국보건산업진흥원, 2017년 화장품산업 분석 보고서 p35

특허청 10-2008-0028391 특허 생명자원정보서비스(BRIS)

특허청 제986249호, 이보섭 외, 2008, 관중추출물 및 이를 이용한 천연 향균, 방부제 조성물

CMN Focus 주간신문, '김주덕 교수의 무엇이든 물어보세요 화장품 Q&A' 2005.09.28

Opensurve, 2019, 뷰티 트렌드 리포트 2019

CIR, (12-01) Safety assessment of 1,2-glycols as used in cosmetics. (<https://www.cir-safety.org/>)

CIR, Ingredient Status Report(<https://www.cir-safety.org/>)

CTFA microbiology guidelines 2007

EUROPEAN PHARMACOPOEIA 5.1.3. Efficacy of antimicrobial preservation 2005

The United States Pharmacopeial Convention. 2011, Microbiological Tests/ <51> Antimicrobial Effectiveness Testing

SCCS Parabens used in cosmetics 2011년 6월

Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS), The SCCS's Notes of Guidance for the Testing of Cosmetic Ingredients and their Safety Evaluation, 8th Revision

ABSTRACT

A Study on the Preservatives efficacies of Cosmetics with 1,2-Hexandiol and Octandiol

Younghee Min
Cosmetic Major
Dept. of Convergence Beauty
Graduate School of
Convergence Beauty
Sungshin University

Cosmetics are a product of culture that has developed with the history of human civilization and have gradually evolved into a function to decorate the body beautifully in the purpose of protecting the body. The cosmetic industry has made rapid progress in line with the desire and yearning for human beauty. With the development of the cosmetic industry, the demand for functional cosmetics and cosmeceutical products is increasing not only in Korea but also around the world. Therefore, safety issues for chemicals are also increasing. There is a high level of consideration for ingredients when purchasing cosmetics. The most worrisome ingredients appear to be preservatives, suggesting that consumers are becoming increasingly interested in preservatives used in cosmetics.

In this study, the preservative as necessary ingredient for the safety and usability of cosmetics, the experiment was conducted to compare and investigate the preservative effect of 1,2-Hexandiol and Octandiol which are reported ingredients that do not irritate skin even though we use high concentration in the formulas used commonly as solvent and moisturizer with Phenoxyethanol currently we use as preservative. The test was conducted to the sheet mask, hydrogel and cream formulas which are demanding products these days. Based on this, the research and testing was conducted to provide basic data for obtaining preservative-free in cosmetics. The results of the study were as follows.

First, in cream type, for each ingredient's content, 0.3% of Phenoxyethanol obliterated in 7 days. All other formulas obliterated in 3 days. In yeast, 2.0% of 1,2-Hexandiol, 0.3% of Octandiol, and 0.3% of Phenoxyethanol all obliterated in 7 days. In fungi, 3.0% of 1,2-Hexandiol, 0.7% of Octandiol, and 0.5% of Phenoxyethanol all obliterated in 28 days. The best preservative was found in the formula of 0.7% Octandiol and 3.0% 1,2-Hexandiol. 1,2-Hexandiol and Octandiol were identified as possible alternative preservatives as a result. In addition, Octandiol obtained the results of the potential for substitute of 1,2-Hexandiol.

Second, in case of bacteria in sheet mask formula, 2.0% of 1,2-Hexandiol, 0.3% Octandiol and 0.3% of Phenoxyethanol in each concentration. The bacteria gradually decreased in 3 days and 7 days and completely obliterated in the 14 days. In yeast, the formula of 1,2-Hexandiol and

Octandiol was completely obliterated in 7 days. 0.5% Phenoxyethanol formula completely obliterated in 7 days. In fungi, 0.7% Octandiol formula showed preservative effect in 3 days.

Third, similar preservative effect were shown in the hydrogel formula of 2.5% of 1,2-Hexandiol and 0.5% of Octandiol. In case of fungi, they did not show no preservative effect. But In bacteria, 1,2-Hexandiol and Octandiol completely obliterated in 3 days or in 7 days. 0.3% of Phenoxyethanol formula completely wiped out in 7 day and 0.4% & 0.5% in 3 days. In yeast, 0.3% of Phenoxyethanol showed no preservative effect, but 0.4% and 0.5% were completely exterminated in 3 days. On the other hand, the Octandiol formula completely obliterated in all its contents.

In conclusion, as preservative-free formula, 1,2-Hexandiol 3.0%, Octandiol 0.7% for cream type and Octandiol 0.7% for sheet mask formula can be used. Also it would be possible to apply 1,2-Hexandiol 2.0%, 2.5% and 3.0%, Octandiol 0.3%, 0.5%, and 0.7% in general bacteria and yeast except fungi. However, according to the environment and conditions of each manufacturer, the preservative test shall be carried out separately and the skin irritation test and the stability of each type shall be verified before use.