

파라벤류의 방부력에 대한 화장품용 안료의 영향

조완구[†] · 이용화* · 황승진**

[†]전주대학교 대체의학대학 기초의과학과

*호서대학교 융합기술연구소

**LG 생활건강 화장품연구소

(2010년 10월 12일 접수 ; 2010년 11월 30일 채택)

Effects of Cosmetic Pigments on the Bactericidal Activities of Parabens

Wan Goo Cho[†] · Young Hwa Lee* · Seong Jin Hwang**

[†]*Depart. of Basic Medical Science, College of Alternative Medicine, Jeonju University, Hyoja-dong, Wansan-gu, Jeonju, 560-759, Korea*

**Institute of Fusion Technology, Hoseo University, Baebang-eup, Asan, 336-795, Korea*

***Cosmetic R&D Center, LG H&H Ltd, Jang-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea*
(Received October 12, 2010 ; Accepted November 30, 2010)

Abstract : In this study, we evaluate the anti-microbiological activity of paraben in eye shadows that are composed of pigments and oil binders using various analytical methods and microbiological tests. Paraben does not show the microbiological activity properly when it was used with Nylon SP[®] 10, Talc RF SSA[®], OMC Talc AS[®] and BaSO₄. In the test of fungi, Nylon SP[®] 10 causes the decrease of microbiological activity regardless of the type of oil binders. The pigment of Mango violet also causes the decrease of microbiological activity when ester oil binder was used. Regardless of the type of oil binder, samples containing nylon SP 10, 0.15% of methyl paraben and 0.05% of propyl paraben had not been able to maintain microbiological activity only if the concentration of parabens were increased. Trace amounts of metal ions present in pigments reduced the activity of preservatives by inactivation of hydroxyl group of paraben. It is thought that swollen nylon SP 10 in ester oil increase the absorption or interaction of parabens and swollen nylon powder causes the inactivation of paraben.

Keywords : pigment, methyl paraben, inactivation, nylon powder

[†]주저자 (E-mail : wgcho@jj.ac.kr)

1. 서론

방부제는 화장품에 배합되어 외부로부터 오염되는 미생물의 증식을 억제하며, 시간이 지남에 따라 사멸시켜 제품의 열화를 방지하는 목적으로 사용된다. 이와 같이 미생물의 증식을 억제하는 작용을 정균작용 (microbiostasis)라 하며, 방부제는 화장품 중에서 정균작용을 함으로써 제품이 변질되는 것을 방지하고 있다. 단독으로 사용되는 방부제의 효과는 별로 강하지 않아 몇 가지 방부제를 혼합으로 사용하는 것이 일반적이다. 대표적인 것은 파라옥시안식향산에스테르로 일반적으로 파라벤 (paraben)이라고 부른다.

방부제는 미생물에 대해 독성을 갖는 물질이고, 살균효과를 갖는 물질은 방부효과도 있다. 이들을 기본적으로는 세포에 독성을 갖고 있으므로 이것을 대량으로 인체에 투여하면 당연히 위해를 미치게 되나 제품이 부패, 변패한 경우의 사고를 방지하기 위해서 최소, 유효량으로 배합할 필요가 있다.

첨가된 방부제는 혼용되는 각종 원료들과의 상호작용으로 불활성화되어 항균력이 감소된다고 알려져 있다[1-4]. 방부제의 항균력 저하 요인으로는 일반적으로 화장품에 함유되는 물과 오일의 종류에 따른 방부제의 분배계수[5], 계면활성제의 마이셀 형성에 따른 방부제 불활성화[6], 고분자 물질과의 복합작용[7], 그리고 무기 안료에 의한 방부력 감소 등이 보고되고 있다[8,9].

다양한 메이크업 화장품 중에서 눈 화장품은 특히 점막에 사용되기 때문에 안전성과 함께 미생물 오염에 의한 안정성이 중요한 품질요소가 된다. 특히 눈 화장품류는 다양한 색상을 표현하기 위하여 다양한 안료와 펴이 사용된다. 아이세도우는 다양한 분체와 결합제로 구성되는 제품으로 미생물에 취약하다.

본 연구에서는 일반적인 눈 화장품 중에서 분체와 결합제로 구성되는 아이세도우의 방부력을 평가하고자 하였다. 사용되는 각종 안료, 펴 및 결합제인 오일의 종류와 함량에 따른 방부력 평가와 방부력의 저하의 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

사용된 시약은 Table 1에 나타난 것과 같은 화장품용 원료를 사용하였다. 사용균주는 세균은 표준균주로서 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538을, 진균은 *Candida albicans* ATCC 10231를 사용하였다.

2.2. 항균력 평가

항균력을 측정하기 위하여 세균은 BHI(Brain Heart Infusion) 배지에서 35 °C 조건으로 24 hr 배양한 후 사용하였고 진균은 PDA(Potato Dextrose Agar) 배지에서 30 °C 조건으로 48 hr 배양 후 사용하였다. 세균을 0.85 % NaCl 용액에 혼합하여 균수가 10⁹ CFU/mL⁻¹ 농도로 제조 후 0.1 mL씩 시료 50.0 g에 접종하였다. 진균을 0.85 % NaCl과 0.05 % Tween 80 용액에 10⁸ CFU/mL⁻¹ 농도로 제조 후 0.1 mL씩 시료 50.0 g에 접종하였다. 1, 2일 차 이후 28일 차 까지 시료 1 g을 취하여 D/E(Dey/Engley) 배양액에 10배로 희석 후 세균은 SDC 배지, 진균은 SDA (Sabouraud Dextrose Agar) 배지에 도말하여 세균은 35 °C, 진균은 30 °C에서 2~4 일간 배양 후 균수를 측정하였다.

2.3. ICP 및 NMR 측정

유도 결합 플라즈마 발광분석기(ICP, Seiko, Japan)를 이용하여 성분 원소를 분석하였다. 각 원소에 대해 4회 측정하였으며 편차가 큰 값을 제거하고 나머지 3회 측정값을 평균하였다. ¹NMR(Bruker ARX 400, Bruker, Swiss)은 내부 표준물질은 TMS를 사용하였고 용매는 DMSO를 사용하여 측정하였다.

2.4. FTIR 측정

Fourier transform-infrared(FT-IR, JASCO, model 5300, USA) 분석을 수행하였다. 시료 없이 Beam을 쏘여 BKG(background) 데이터를 얻은 후 시료를 챔버에 위치시키고 Beam을 쏘인 후 모니터에 나타난 스펙트럼을 관찰, 분석하였다.

2.5. 아이세도우의 제조

안료와 색소를 혼합 계량 후 실온에서 약자 사발에 넣고 10분 정도 충분히 혼합한 후 결합제인 오일에 방부제를 혼합 분무하고 다시 10분 동안 균일하게 분산시켰다.

Table 1. Materials for Experiments

Material name	Producer	Material name	Producer
Methyl p-hydroxybenzoate(MP)	Nipa(Japan)	Propyl p-hydroxybenzoate(PP)	Nipa(Japan)
Manganese violet(Mango Violet)	Sun Pigments(USA)	Liquid paraffin(Lily [®] 70)	Kukdong(Korea)
Talc(Talc RF SSA)	K.S. Pearl(Korea)	Triethylhexanoin(TOG)	Kokyo Alcohol(Japan)
Talc(OMC Talc AS)	K.S. Pearl(Korea)	Caprylic/capric Triglyceride(Lexol [®] GT 865)	Inolex(USA)
Boron Nitride(Ceram Blanche)	Kawasaki(Japan)	Dimethicone(DC [®] 200/6CS)	Dow Corning(USA)
Silica(Sunsil [®] 130)	SUNJIN(Korea)	Dimethicone(DC [®] 200/100CS)	Dow Corning(USA)
Barium sulfate (Nylon Powder(Nylon SP [®] 10))	Presperse(USA) KOBO(USA)	Cyclomethicone(DC [®] 245)	Dow Corning(USA)
Zn Stearate	Wonpoong(Korea)	Isononylisononanoate(Salacos [®] 99)	Nisshin Oil(Japan)
Mauve Quartz Mica(MQM)	Coastal Scents	Polyglyceryl-2 Triisostearate(Cosmol [®] 43)	Nisshin Oil(Japan)
Blue 1 Lake(Cellini Blue)	BASF(Germany)	Octyldodecanol(Eutanol [®] G)	Cognese(Germany)
Mica & TiO ₂ (F. Ultra Sparkle)	BASF(Germany)	Trimethylol Propanetriisostearate(Salacos 6318)	Nisshin Oil(Japan)
Mica & TiO ₂ (F. Satina)	BASF(Germany)	Isopropylisostearate(ISIS)	Kokyo Alcohol(Japan)
Sorbitan sesquiisostearate (Cosmol [®] 182 V)	Nisshin Oil(Japan)	Octyldodecyl stearoyl stearate(DUB SSOD)	Stearinerie dubois(France)
Nylon SP [®] 10	Kobo(USA)	Squalane(Pripure [®] 3759)	Croda(UK)
Phytosteryl/isoostearyl/cetyl/stearyl/behenyl dimer Dilinoleate(Plandoo [®] 1 H)		Nippon Fine Chem.(Japan)	

3. 결과 및 고찰

3.1. 아이세도우 각 성분별 Challenge Test

파라벤의 항균력에 영향을 미치는 원료를 검색하고자 아이세도우를 구성하는 각각의 원료에 메틸파라벤을 첨가하고 세균을 접종하여 시간별로 세균수의 추이를 실험하였다. Table 2에 나타낸 것과 같이 각각의 원료 농도에 0.2 g의 방부제를 혼합한 후 초기에 접종한 10⁶의 세균이 5 hr 및 24 hr 후의 균수 변화 추이를 측정하였다. 실험 결과 Nylon SP 10, Talc RF SSA, OMC Talc AS 및 BaSO₄에서는 균수가 현저하게 떨어지지 않음을 보이고 있다. 따라서 이들 분체에서는 파라벤이 방부력을 제대로 나타내지 못함을 보여준다.

세균에 대한 1차 실험 결과와 함께 각각의 원료에 혼합된 파라벤의 진균에 대한 방부력을 측정하기 위하여 아이세도우에 사용되는 원료들을 사용하여 Table 3과 같이 각각의 원료들을 혼합하여 건본(1-13)을 제조하고 진균에 대한 채린지 실험을 실시하였다. 건본 3과 9의 실험결과로부터 Nylon SP 10는 사용되는 결합제인 오일의 종류에 관계없이 방부력 저하의 원인이 되었으며 실험 건본 11번 실험결과에서 Mango Violet 색소도 에스테르 오일 결합제를 사용하는 경우는 방부력 저하의 원인으로 작용하였다. 건본 13의 실험결과에서는 에스테르 오일을 사용하지 않은 경우는 방부력 저하가 발생하지 않았다.

Table 2. Results of Microbial Experiment with Materials and Paraben Against *S. aureus*.

Materials	Conc. (wt.%)	Change of bacterial count(CFU/g)			Antimicrobial effect*	
		Initial	After 5 hrs	After 24 hrs		
Preservative	Methyl Paraben	0.2	10^6	10^3	< 20	-
Color	Mango Violet	3.5	10^6	< 200	< 20	-
	Talc RF SSA	17.5	10^6	10^5	10^4	++
	OMC Talc AS	5.6	10^6	10^6	10^4	++
Pigments	Boron Nitride	9	10^6	10^6	10^2	+
	Sunsil 130	5	10^6	10^6	< 20	+
	BaSO ₄	5	10^6	10^6	10^4	++
Polymer	Nylon SP 10	5	10^6	10^6	10^5	+++
	Zn Stearate	1	10^6	10^5	< 20	+
	G. Mauve Quartz	20	10^6	10^6	10	+
Pearl	Cellini Blue	0.7	10^6	10^4	< 20	±
	F. Ultra Sparkle	5	10^6	10^6	10^2	+
	F. Satin	10	10^6	10^6	< 20	+

*: + growth, - no growth

Table 3. Results of Microbial Experiment with Materials and Paraben Against Fungi.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Composition (g)												
Talc RF SSA	0	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	0	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8
OMC Talc AS	8	0	8	8	8	8	8	0	8	8	8	8	8
Nylon SP 10	10	10	0	10	10	10	10	10	0	10	10	10	10
BaSO ₄	10	10	10	0	10	10	10	10	10	0	10	10	10
Mango Violet	10	10	10	10	0	10	10	10	10	10	0	10	10
Methyl Paraben	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Propyl Paraben	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
G.Mauve Quartz	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
F.Ultra Sparkle	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Cosmol 43	8	8	8	8	8	8	0	0	0	0	0	0	0
N.Squalane	0	0	0	0	0	0	8	8	8	8	8	8	0
Results*	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-

*: + growth, - no growth

Table 4. Results of Microbial Experiment with Materials and Paraben Against Fungi.

Sample No.	A	B	C	D	E	F	G	H
Composition (g)								
Talc RF SSA	18	18	18	18	18	18	18	18
OMC Talc AS	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
Nylon SP 10	5	0	5	5	5	5	5	5
Zn Stearate	1	1	1	1	1	1	1	1
Boron Nitride	9	9	9	9	9	9	9	9
Sunsil 130	5	5	5	5	5	5	5	5
BaSO ₄	5	5	5	5	5	5	5	5
Methyl Paraben	0.15	0.15	0.3	0.4	0.15	0.15	0.15	0.15
Propyl Paraben	0.05	0.05	0.1	0.15	0.05	0.05	0.05	0.05
Mango Violet	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
G. Mauve Quartz	20	20	20	20	20	20	20	20
Cellini Blue	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
F. Ultra Sparkle	5	5	5	5	5	5	5	5
F. Satin	10	10	10	10	10	10	10	10
Cosmol 182 V	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Plandool H	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DUB SSOD	2	2	2	2	0	0	0	0
Cosmol 43	8	8	8	8	2.5	5	7.5	0
Squalane	0	0	0	0	7.5	5	2.5	10
Results*	+	-	+	-	+	+	+	+

*: + growth, - no growth

Table 3의 실험 결과를 토대로 다양한 결합체인 오일을 변경하여 견본을 제작하고 진균에 대한 체린지 실험을 실시하였다. Table 4에 실험결과를 나타낸 것과 같이 오일의 종류에 관계없이 Nylon SP 10을 함유하는 견본에서는 메틸파라벤 0.15 %와 프로필파라벤 0.05 %에서는 방부력을 유지할 수 없었으며 견본 C, D와 같이 방부제를 증량하는 경우에만 방부력을 보였다. 이상의 결과로부터 Nylon SP 10는 세균 및 진균에서 파라벤의 방부력을 약화시키는 원인 물질로 생각된다.

3.2. 금속 이온에 의한 방부제 불활성화

Mango Violet의 파라벤 항균력 약화에 대한 원인을 실험하고자 첫 번째로는 분체 내에 존재하는 미량 금속의 파라벤 불활성화와 두 번째는 Nylon Sp 10의 파라벤 흡착 가능성을 가정하고 실험을 실시하였다.

일반적으로 각종 제품에 존재하는 미량금속은 물질의 산패 등에 촉매 등으로 작용하여 제품의 안정성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다[10,11]. 방부제의 불활성화 원인 중 미량 금속 이온에 의한 작용 여부를 판단하고자 1.0 %의 Mango Violet을 트리소스테아레이트 용액의 미량금속이온을 ICP를 이용하여 측정하였다. 측정결과 시료 내에서는 철, 망간, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 및 나트륨 등의 금속이온이 20 ppm 정도 측정되었다.

이의 실험 결과를 기초로 미량금속의 파라벤 불활성화 정도를 측정하고자 메틸 파라벤의 하이드록시기의 불활성화 정도를 NMR를 이용하여 측정한 결과 Fig 1과 같이 금속이온의 정도에 따라 하이드록시기의 피크가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 존재하는 미량 금속이온은 파라벤의 하이드록시기를 불활성화 시켜 방부제의 방부력을 감소시키

는 것으로 생각된다.

3.3. FTIR 측정

탈크 및 카오린 등의 점토 광물은 계면활성제인 벤잘코늄클로라이드와 4급암모늄 계면활성제에 흡착되어 계면활성제의 살균력이 감소됨을 보고하였다[12]. Nylon SP 10의 파라벤 흡착 정도를 평가하기 위하여 Table 5와 같은 시료를 준비하여 하이드록시기의 불활성화 정도를 FTIR로 측정하고자 하였다.

Table 5의 시료를 FTIR를 이용하여 투과도를 측정하여 Table 6에 나타냈다. 시료 B와 C를 비교하면 투과도 값에서 큰 차이를 보이며 이는 Nylon SP 10의 에스테르 계통의 오일에서의 팽윤을 가정할 때 파라벤의 흡착정도가 더 큰 것으로 생각된다. 결과 팽윤된 나이론 파

우다의 파라벤 흡착 정도가 커서 파라벤의 불활성화를 유발시킨다고 생각할 수 있다.

4. 결론

메이크업 화장품 중 아이섀도우의 방부력 저하에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nylon SP 10, Talc RF SSA, OMC Talc AS 및 BaSO₄에서는 세균수가 현저하게 떨어지지 않음을 보였다. 이들 분체에서는 파라벤이 방부력을 제대로 나타내지 못하였다.
2. 진균 시험에서 Nylon SP 10는 사용되는 결합제인 오일의 종류에 관계없이 방부력 저하의 원인이 되었으며 Mango Violet 색소도

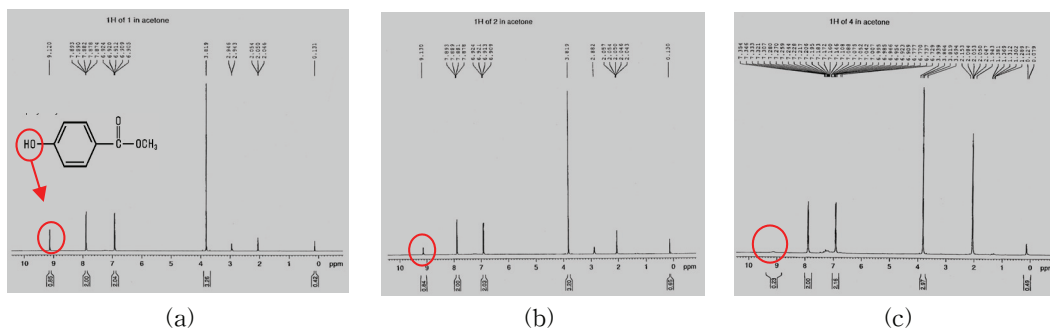


Fig. 1. Peaks of hydroxyl group of methyl paraben: (a) 0.2 % methyl paraben aq. soln., (b) 0.2 % methyl paraben with 1.0 % mango violet aq. soln., (c) 0.2 % methyl paraben with 500 ppm iron sulfate aq. soln.

Table 5. Samples for Measuring the Transmittance of Hydroxyl Group of Paraben.

	A	B	C
Samples for FTIR	aq. solun. of 0.2 % Metyl paraben and 10 % Nylon SP 10	aq. solun. of 0.2 % Metyl paraben, 10 % Nylon SP 10 and 8 % squalane	aq. solun. of 0.2 % Metyl paraben, 10 % Nylon SP 10 and 8 % ISIS

Table 6. Transmittance of Hydroxyl Group of Paraben Measured by FTIR.

	A	B	C
Hydroxyl group transmittance(%)	8.0	7.8	4.8

- 에스테르 오일 결합제를 사용하는 경우는 방부력 저하의 원인으로 작용하였다.
3. 결합제인 오일의 종류에 관계없이 Nylon SP 10을 함유하는 건본에서는 메틸 파라벤 0.15%와 프로필 파라벤 0.05%로는 방부력을 유지할 수 없었으며 방부제를 증량하는 경우에만 방부력을 보였다.
 4. 분체 등의 원료에 존재하는 미량 금속이온은 파라벤의 하이드록실기를 불활성화 시켜 방부제의 방부력을 감소시키는 것으로 생각되었다.
 5. Nylon SP 10는 에스테르 계통의 오일에서 팽윤이 되어 파라벤의 흡착정도가 더 큰 것으로 생각되고, 팽윤된 나이론 파우더의 파라벤 흡착 정도가 커서 파라벤의 불활성화를 유발하였다.
- 참고문헌**
1. C. W. Bruch, Cosmetics: Sterility vs. microbial control, *Am. Perfumer and Cosmetics*, **86**, 45 (1971).
 2. M. S. Parker, Microbiologically acceptable cosmetic, *Am. Perfumer and Cosmetics* **86**, 35 (1971).
 3. I. R. Gucklhorn, Cosmetic microbiology, *Manufacturing Chemist and Aerosol News*, **2**, 3 (1968).
 4. R. A. Anderson and C. E. Chow, The distribution and activity of benzoic acid in some emulsified systems, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **18**, 207 (1966).
 5. D. Coates and G. Richardson, Relationships between estimates of binding of antimicrobial agents by macromolecules, based on physicochemical and microbiological data: Benzoic acid and a nonionic surfactant, *J. Appl. Bacteriol.*, **3**(6), 257 (1973).
 6. S. M. Blaug and S. S. Ahsan, Interaction of parabens with nonionic macromolecules, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 441 (1961).
 7. R. T. Yousef, M. A. EI-Nakeeb, and S. Salama, Effect of some pharmaceutical materials on the bactericidal activities of preservatives, *Cand. J. of Pharm. Sci.*, **8**, 54 (1973).
 8. T. Sakamoto, M. Yanagi, S. Fukusima, and T. Mitsui, Effects of some cosmetic pigments on the bactericidal activities of preservatives, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **38**, 83 (1987).
 9. D. N. Entrekin, Relation of pH to preservative effectiveness, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 743 (1961).
 10. A. D. Russel, Bacterial adaptation and resistance to antiseptics, disinfectants and preservatives is not new, *J. Hosp. Infect.*, **57**, 97 (2004).
 11. H. S. Kim, K. W. Cho, and D. K. Lee, A study on the antimicrobial activity and preservative effect of tiamine dilauryl sulfate in cosmetics, *J. Kor. Oil Chem.Soc.*, **22**(3), 212 (2005).
 12. D. Coates and G. Richardson, Relationships between estimates of binding of antimicrobial agents by macromolecules, based on physicochemical and microbiological data: Benzoic acid and a nonionic surfactant, *J. Appl. Bacteriol.*, **36**, 257 (1973).