

UPLC에 의한 화장품 중 타르색소 분석

독성약품팀

이명숙 · 김유경 · 박원희 · 조인순 · 정희정 · 채영주

Simultaneous Analysis of Tar Colors in Cosmetics by Ultra-Performance Liquid Chromatography

Toxicopharmaceutical Team

**Myung-sook Lee, Yoo-kyung Kim, Won-hee Park, In-soon Cho,
Hee-jeong Jeong and Young-zoo Chae**

Abstract

A simple, rapid and reproducible method for the quantitative determination of fourteen tar colors (Yellow 202, Yellow 5, Yellow 4, Red 2, Yellow 203, Blue 1, Red 102, Red 106, Red 203(2), Orange 205, Red 3, Red 202, Violet 401 and Red 218) in fifty eight lipsticks and eight lipglosses was evaluated by ultra-performance liquid chromatography (UPLC). A UPLC system with a photodiode array (PDA) detector and Acquity BEH C₁₈ (2.1mm I.D. × 100 mm, 1.7 μm) column were used. A gradient programmed mobile phase of methanol and acetonitrile with 0.025 mol/L ammonium acetate containing 0.01 mol/L tetrabutylammonium bromide at 254 nm gave satisfactory separation of the fourteen tar colors within 10.42 minutes. The recovery rates ranged from 96.0 to 100.5% except for Blue 1. The most commonly used tar colors in sixty six cosmetics were Red 202 (89.3%) and Orange 205 (50.0%), which were detected in the range of 1.25~236.05 μg/mL and 1.05~34.73 μg/mL respectively.

Key words : tar colors, ultra-performance liquid chromatography, cosmetics

서 론

오늘날 일상생활에서 인체를 청결·미화하여 매력을 더하고 용모를 밝게 변화시키거나 피부·모

발의 건강을 유지 또는 증진시키기 위하여 다양한 종류의 화장품을 많이 사용하는데 최근 들어서는 피부의 미백, 주름개선 및 자외선차단의 목적으로 기능성화장품을 사용하기도 한다. 그러나 피부에

직접 접촉되기 때문에 장기간 사용하면 피부 알레르기, 호르몬 이상뿐만 아니라 발암의 가능성까지 제기되는 등 화장품의 위해성 논란은 끊이지 않고 있다. 메이크업 제품류에 사용되는 타르색소도 유해한 화학물질 중에 하나로 거론되고 있는데 립스틱은 왁스류, 유지류, 향료와 유기 또는 무기성 착색료로 구성되어 있고 복용의 가능성이 있어서 위생적인 측면에서의 품질관리와 규제가 필요하다.

식품에 첨가되는 타르색소는 우리나라 식품첨가물공전에 식용색소로 적색2호 등 9종의 타르색소가 식품첨가물로 허용되어 있으며(1), 의약품, 의약외품 및 화장품용 타르색소는 식품의약품안전청 고시 제2007-40호(2007. 6. 20)에 총 76개가 내복용 타르색소, 점막을 포함한 외용색소 및 점막을 제외한 타르색소로 구분하여 지정되어 있다(2). 그런데 2008년 현재 국내에서 식품첨가물공전에 허용된 식용 타르색소 9종 중 7개의 타르색소(적색3호, 적색40호, 황색4호, 황색5호, 녹색3호, 청색1호, 청색2호)는 의약품, 의약외품 및 화장품용 타르색소 중 내복용 타르색소와 동일하지만 2개의 식용색소인 적색2호, 적색102호는 내복용으로 사용하지 못하고 점막을 포함한(제외한) 외용색소 용도로 분류되어 있다. 또한 황색203호의 경우 의약품, 의약외품 및 화장품용 타르색소의 내복용으로는 사용가능하지만 식용 타르색소로는 허용되어 있지 않다. 미국에서는 적색2호 및 적색102호가 모든 용도에서 사용이 금지되어 있으며 특히 적색2호의 경우 발암물질 가능성 논란이 있다(3~5). 우리나라에서도 적색2호(알루미늄레이크 포함)는 어린이 기호식품에 사용을 금지하도록 2008년 5월 고시되어 있고 앞으로 어린이 기호식품에 대해서는 식품첨가물공전에 허용된 타르색소가 모두 사용 금지될 예정이다. 그러나 일본에서는 적색2호와 적색102호 색소에 대해서 2008년 현재 모든 영역에서 사용이 허용되어 있다(6).

식품중의 타르색소는 식품공전에 여지크로마토그래프법 및 박층크로마토그래프법에 의한 정성법을 규정하고 있고, 정량법은 고속액체크로마토그래프법(HPLC)을 이용한 254 nm에서의 동시분석법과 각 색소의 최대흡수파장(황색: 420 nm, 적색: 520 nm, 청색: 620 nm)에서의 계통분석법이

개발되었다(7~13). 또한 화장품 중의 타르색소 분석법도 용매유출에 의한 분리 후 여지크로마토그래프법 및 박층크로마토그래프법, 흡광광도법 등을 통한 확인방법이 있고 HPLC에 의한 분석법이 보고되어 있다(14). 그러나 화장품에는 일반적으로 유지류 등이 많이 함유되어 있어 그 성분의 분석이 어렵고 분석이 가능하더라도 장시간이 소요되는 등의 문제점이 있다.

본 연구에서는 의약품, 의약외품, 화장품 및 식품첨가물용 타르색소에 대하여 각 나라별 명칭 및 사용현황을 비교조사하고, 시중에 유통중인 립스틱 및 립글로스 66건을 대상으로 초고성능액체크로마토그래프(UPLC)를 이용한 간편하고 신속한 타르색소 14종의 동시분석 결과와 타르색소 함유량을 보고함으로써 화장품 중의 안전성확보를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

시중에 유통중인 립스틱 58건과 립글로스 8건을 대상으로 분석하였으며 이 중 수입산은 립스틱 22건과 립글로스 8건이었다.

2. 표준품 및 시약

색소표준품은 적색 3호(R3, Erythrosine, FD&C Red No.3), 황색 4호(Y4, Tartrazine, FD&C Yellow No.5), 황색 5호(Y5, Sunset Yellow FCF, FD&C Yellow No.5), 청색 1호(B1, Brilliant Blue FCF, FD&C Blue No.1), 적색 2호(R2, Amaranth, FD&C Red No.2), 적색 102호(R102, New Coccine), 적색 202호(R202, Lithol Rubine BCA, D&C Red No.7), 적색 218호(R218, Tetrachlorotetrabromofluorecein, D&C Red No.27), 적색 203호의(2)(R203(2), Eosine YSK), 등색 205호(O205, Orange II, D&C Orange No.4), 황색 202호(Y202, Uranine, D&C Yellow No.8), 적색 106호(R106, Acid Red), 자색 401호(V401, Alizurine

Purple, Ext D&C Violet No.2) 등 13종은 TCI 社(Tokyo Chemical Industry, Japan) 제품을 사용하였고 황색 203호(Y203, Quinoline Yellow WS, D&C Yellow No.10)는 ACROS organics 社(USA) 제품을 사용하였다.

UPLC(ultra-performance liquid chromatograph) 용매로서 methanol(MeOH)과 acetonitrile (ACN)은 HPLC grade(J.T.Baker, USA)를 사용하였고 그 외의 시약은 특급시약으로 ammonium acetate(Junsei, Japan), tetrabutylammonium bromide(TBA-Br, Aldrich, USA), hexane(Kanto chemical Co., Japan) 그리고 sulfuric acid(Matsunoen chemicals LTD., Japan)을 사용하였으며 표준액 및 분석시료액 여과에는 0.2 μm GHP syringe filter(Millipore Co., USA)를 사용하였다.

3. 기기 및 분석조건

분석에 사용한 UPLC는 Waters사(Milford, MA, USA)의 eL PDA detector, sample manager, binary solvent manager, data program(Empower)으로 구성된 것으로서 분리용 컬럼은 Acquity BEH C₁₈(2.1 mm I.D. × 100

mm, 1.7 μm , waters, USA)을 사용하였다. UPLC 분석조건은 표 1과 같으며 이동상으로 0.01 mol/L TBA-Br을 함유한 0.025 mol/L ammonium acetate와 acetonitrile, methanol을 65:25:10과 40:50:10으로 혼합한 두 가지 조성의 용매를 gradient mode로 사용하였다(15). 시료전 처리는 초음파 추출기(Fisher 7652H, Fisher Scientific, USA)와 원심분리기(Universal 320, Andreas Hettich GmbH & Co., KG, Germany)를 사용하였다.

4. 실험방법

1) 표준액의 조제 및 검량선작성

14종의 표준품을 각각 10 mg씩 취하여 10% 황산 0.5 mL에 메탄올을 가하여 100 mL로 만든 황산성 메탄올 10 mL로 용해시켜 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 표준액을 조제하였다. 다시 일정량씩 분취하여 혼합 표준액을 만든 후 황산성 메탄올로 5, 10, 20, 50 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 희석하여 검량선을 작성하였다.

2) 검액의 조제

립스틱 58종 및 립글로스 8종을 각각 10~20 mg씩 에펜도르프튜브에 정밀하게 취하고 기체를

Table 1. Analytical conditions of tar colors by UPLC

Column	Acquity BEH C ₁₈ (2.1 mm I.D. × 100 mm, 1.7 μm)			
Flow rate	0.3 mL/min			
Injection volume	1 μL			
Wavelength	UV 254 nm			
	A : 0.025 mol/L ammonium acetate with 0.01 mol/L TBA-Br : ACN : MeOH = 65:25:10			
	B : 0.025 mol/L ammonium acetate with 0.01 mol/L TBA-Br : ACN : MeOH = 40:50:10			
	Time(min)	A	B	Slope
	0.00	100	0	
Mobile phase (gradient)	0.79	100	0	6
	4.12	50	50	6
	6.72	25	75	6
	8.20	0	100	6
	9.31	100	0	6
	10.42	100	0	

비롯한 방해성분을 제거하기 위하여 hexane 1 mL 를 가하여 진탕기로 추출한 후 7,500 rpm으로 20 분간 원심분리하였다. 분리된 hexane층을 조심하 여 따라버리고 황산성 메탄올 5 mL를 가하여 진 탕한 후 20분간 초음파 추출하여 분석하고자 하는 타르색소를 분리하였다. UPLC로 분석하기 전에 0.2 μ m GHP syringe filter로 여과하였다.

질명과 색소번호 및 물질특성정보를 기초로 국가 별로 관리를 하고 있으나 동일한 표기법이 적용되 고 있지 않다. 이에 이(6)는 식품의약품안전청고 시 제2007-40호에 기재된 76종 타르색소 명칭을 표 2와 같이 비교분석하였다.

국내에서는 식약청고시 제2007-40호(2007.6. 20)에 의해 의약품, 의약외품, 화장품용 타르색소 로 76종이 법적으로 사용이 허용되어 있으며 식품 에 첨가되는 타르색소는 식품첨가물공전에 식용색 소로 적색2호 등 9종의 타르색소가 식품첨가물로 허용되어 있다. 식용 타르색소로 허용된 색소 중 적색2호(어린이 기호식품 제외), 적색102호는 의 약품, 의약외품, 화장품용 타르색소 중 점막을 포 함한(제외한) 외용색소로 분류되어 있고 황색203 호는 의약품, 의약외품, 화장품용 타르색소에는

실험결과 및 고찰

1. 타르색소의 국내외 사용현황

국내에서는 타르색소가 식품첨가물, 의약품, 의 약외품, 화장품 등 여러 용도로 사용되고 있고 현 재 국내외적으로 각각의 타르색소에 대한 화학물

Table 2. Comparison list of seventy six tar colors in major countries

No.	Korean name	English name	FDA name(USA)	CI number (EU)	Color index name (EU)
1	적색3호	Erythrosine	FD&C Red No.3	45430	Acid Red 51
2	적색40호	Allura Red AC	FD&C Red No.40	16035	Food Red 17
3	황색4호	Tartrazine	FD&C Yellow No.5	19140	Acid Yellow 23
4	황색5호	Sunset Yellow Calcium stable	FD&C Yellow No.6	15985	Orange Yellow S
5	황색203호	Quinoline Yellow WS	D&C Yellow No.10	47005	Acid Yellow 3
6	녹색3호	Fast Green FCF	FD&C Green No.3	42053	Food Green 3
7	청색1호	Brilliant Blue FCF	FD&C Blue No.1	42090	Acid Blue 9
8	청색2호	Indigo Carmine, Indigotine	FD&C Blue No.2	73015	Acid Blue 74
9	적색2호	Amaranth	(FD&C Red No.2)	16185	Acid Red 27
10	적색102호	New Coccine, Ponceau 4R	-	16255	Acid Red 18
11	적색103호의 (1)	Eosine YS	D&C Red No.22	45380	Acid Red 87
12	적색104호의 (1)	Phloxine B	D&C Red No.28	45410	Acid Red 92
13	적색104호의 (2)	Phloxine BK	-	45410	Acid Red 92
14	적색105호의 (1)	Rose Bengal	-	45440	Acid Red 94
15	적색201호	Lithol Rubine B	D&C Red No.6	15850	Pig. Red 57-1
16	적색202호	Lithol Rubine BCA	D&C Red No.7	15850	Pig. Red 57
17	적색215호	Rhodamine B-Stearate	(D&C Red No.37)	45170	Solv. Red 49

Table 2. (Continued)

No.	Korean name	English name	FDA name(USA)	CI number (EU)	Color index name (EU)
18	적색218호	Tetrachlorotetrabromo fluorecein	D&C Red No.27	45410	Solv. Red 48
19	적색219호	Brilliant Lake Red R	D&C Red No.31	15800	Pig. Red 64
20	적색220호	Deep Maroon	D&C Red No.34	15880	Pig. Red 63(ca)
21	적색223호	Tetrabromofluorecein	D&C Red No.21	45380	Solv. Red 43
22	적색225호	Sudan III	D&C Red No.17	26100	Solv. Red 23
23	적색226호	Helindone Pink CN	D&C Red No.30	73360	Vat Red 1
24	적색227호	Fast Acid Magenta	D&C Red No.33	17200	Acid Red 33
25	적색228호	Permaton Red	D&C Red No.36	12085	Pig. Red 4
26	적색230호의 (2)	Eosine YSK	-	45380	Acid Red 87
27	등색201호	Dibromofluorescein	D&C Orange No.5	45370	Solv. Red 72
28	등색204호	Benzidine Orange G	-	21110	Pig. Orange 13
29	등색205호	Orange II	D&C Orange No.4	15510	Acid Orange 7
30	등색206호	Diiodofluorescein	D&C Orange No.10	45425	Solv. Red 73
31	등색207호	Erythrosine Yellowish NA	D&C Orange No.11	45425	Acid Red 95
32	황색201호	Fluorecein	D&C Yellow No.7	45350	Acid Yellow 73
33	황색202호의 (1)	Uranine	D&C Yellow No.8	45350	Acid Yellow 73
34	황색204호	Quinoline Yellow SS	D&C Yellow No.11	47000	Solv. Yellow 33
35	황색205호	Benzidine Yellow G	-	21090	Pig. Yellow 12
36	녹색201호	Alizarine Cyanine Green F	D&C Green No.5	61570	Acid Green 25
37	녹색202호	Quinazarine Green SS	D&C Green No.6	61565	Solv. Green 3
38	녹색204호	Pyranine Conc	D&C Green No.8	59040	Solv. Green 7
39	청색201호	Indigo	D&C Blue No.6	73000	Vat Blue 1
40	청색204호	Carbanthrene Blue	D&C Blue No.9	69825	Vat Blue 6
41	청색205호	Alphazurine FG	D&C Blue No.4	42090	Acid Blue 9
42	자색201호	Alizurine Purple SS	D&C Violet No.2	60725	Solv. Violet 13
43	적색105호의 (2)	Rose Bengal K	-	45440	Acid Red 94
44	적색106호	Acid Red	-	45100	Acid Red 52
45	적색205호	Lithol Red	(D&C Red No.10)	15630	Pig. Red 49(Na)
46	적색206호	Lithol Red CA	(D&C Red No.11)	15630	Pig. Red 49(Ca)
47	적색207호	Lithol Red BA	(D&C Red No.12)	15630	Pig. Red 49(Ba)

Table 2. (Continued)

No.	Korean name	English name	FDA name(USA)	CI number (EU)	Color index name (EU)
48	적색208호	Lithol Red SR	(D&C Red No.13)	15630	Pig. Red 49(Sr)
49	적색214호	Rhodamine B-Acetate	(D&C Red No.20)	45170	Solv. Red 49
50	적색221호	Toluidine Red	(D&C Red No.35)	12120	Pig. Red 3
51	적색401호	Violamine R	(Ext D&C Red No.3)	45190	Acid Violet 9
52	적색404호	Brilliant Fast Scarlet	-	12315	Pig. Red 22
53	적색405호	Permanent Red F5R	-	15865	Pig. Red 48
54	적색501호	Scarlet Red N.F	-	26105	Solv. Red 24
55	적색503호	Ponceau R	(D&C Red No.5)	16150	Acid Red 26
56	적색504호	Ponceau SX	FD&C Red No.4	14700	Food Red 1
57	적색506호	Fast Red S	(Ext D&C Red No.8)	15620	Acid Red 88
58	등색402호	Oange I	(FD&C Orange No.1)	14600	Acid Orange 20
59	황색202호의 (2)	Uranine K	(D&C Yellow No.9)	45350	Acid Yellow 73
60	황색401호	Hanza Yellow	(Ext D&C Yellow No.5)	11680	Pig. Yellow 1
61	황색403호의 (1)	Naphthol Yellow S	Ext D&C Yellow No.7	10316	Acid Yellow 1
62	황색406호	Metanil Yellow	(Ext D&C Yellow No.1)	13065	Acid Yellow 36
63	황색407호	Fast Light Yellow 3G	(Ext D&C Yellow No.3)	18820	Acid Yellow 11
64	녹색2호	Light Green SF Yellowish	(FD&C Green No.2)	42095	Acid Green 5
65	녹색401호	Naphthol Green B	(Ext FD&C Green No.1)	10020	Acid Green 1
66	녹색402호	Guinea Green B	(FD&C Green No.1)	42085	Acid Green 3
67	청색202호	Patent Blue NA	-	42052	Acid Blue 5
68	청색203호	Patent Blue CA	-	42052	Acid Blue 5
69	청색403호	Sudan Blue B	-	61520	Solv. Blue 63
70	청색404호	Phthalocyanine Blue	Phthalocyaninato(2-) copper	74160	Pig. Blue 15
71	자색401호	AlizuroI Purple	Ext D&C Violet No.2	60730	Acid Violet 43
72	흑색401호	Napthol Blue Black	(D&C Black No.1)	20470	Acid Black 1
73	적색203호	Lake Red C	(D&C Red No.8)	15585	Pig. Red 53
74	적색204호	Lake Red CBA	(D&C Red No.9)	15585	Pig. Red 53(Ba)
75	적색213호	Rohdamine B	(D&C Red No.19)	45170	Basic Violet 10
76	등색203호	Permanent Orange	(D&C Orange No.17)	12075	Pig. Orange 5

* No.1~No.8 : internally applied tar colors, No.1~No.42 : externally applied tar colors including mucous membrane, No.1~No.76 : externally applied tar colors excepting mucous membrane(Korea Food & Drug Administration Notice 2007-40).

내복용으로 지정되어 있으나 식용 타르색소로는 허용되지 않았다. 일본의 경우 후생성 112호 고시(2004.7.9)로 허용된 법적 타르색소는 83개로 7개가 더 많다. 국내에서 허용된 적색40호는 일본에서 사용이 금지되어 있고 일본에서 허용된 갈색 201호는 국내에서 사용이 금지되어 있는 타르색소이며 일본에서만 허용된 타르색소가 7개 있다. 미국의 경우 허용된 타르색소 44개 중 국내에서 사

용되는 색소는 37개로 미국에서만 사용되는 허용된 타르색소는 5개이다(6, 15).

2. 색소표준용액의 UPLC 분석 및 스펙트럼 비교

립스틱에 주로 사용되는 타르색소를 기준으로 14종의 타르색소를 선택하여 각각 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 조제한 후 UPLC-PDA 검출기로 분석한 결과 그림 1과 같은 크로마토그램을 얻었다.

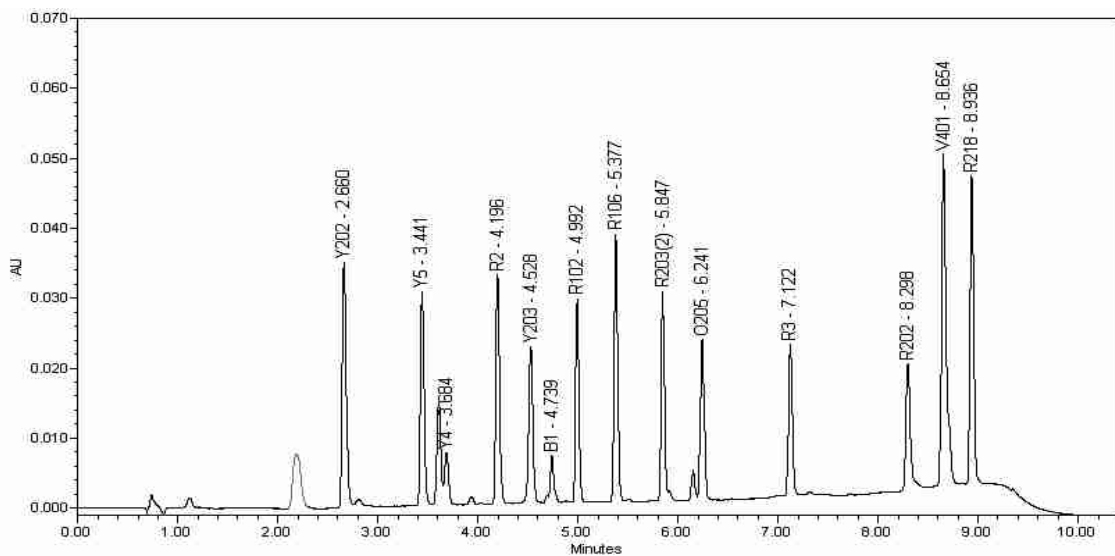


Fig. 1. Standard chromatogram of fourteen mixed tar colors by UPLC.

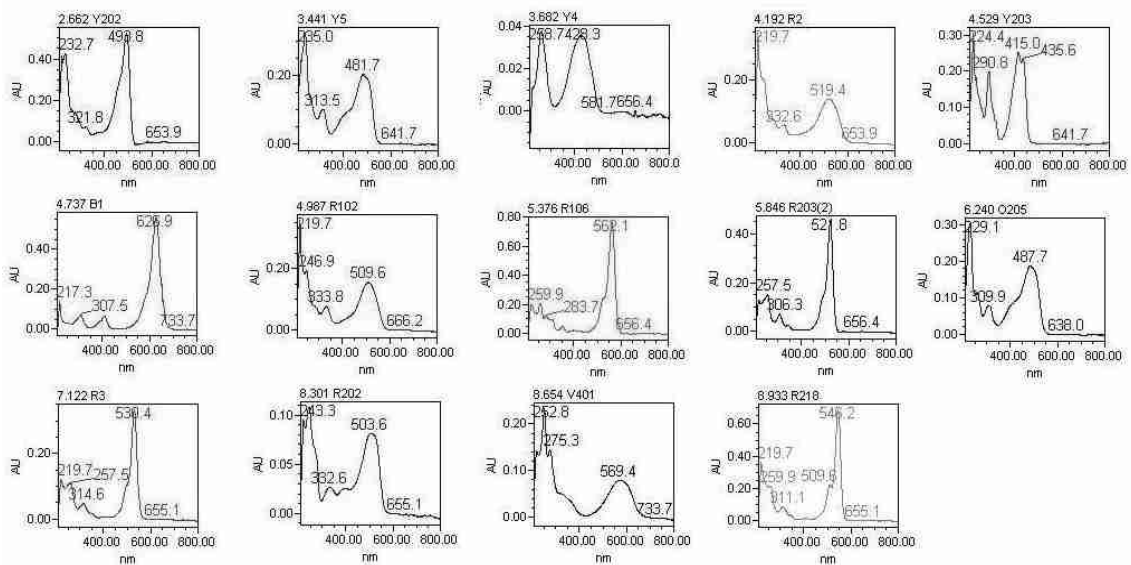


Fig. 2. Spectrums of fourteen tar colors by UPLC-PDA.

박 등(7)과 김 등(15)의 식품 중 식용타르색소 분석결과에 의하면, 254 nm에서는 동시분석이 가능하고 황색계통은 420 nm, 적색계통은 520 nm 그리고 청색 및 녹색계통은 620 nm에서 최적파장임을 보고하였다. 본 실험결과도 그림 2의 개별 스펙트럼에서 보듯이 색소계통별로 최대파장에 차이가 있음을 확인하였으며 혼합색소를 동시에 모두 분리할 수 있는 254 nm를 동시분석과장으로 정하였다. 각 색소별 머무름 시간은 Y202, Y5, Y4, R2, Y203, B1, R102, R106, R203(2), O205, R3, R202, V401 및 R218 순이었으며 10.42분내에 모든 분석이 가능하였다.

3. 검량선 작성 및 회수율 검토

색소표준액 5, 10, 20 및 50 µg/mL 농도를 254 nm에서 UPLC로 분석하여 검량선을 작성하였으며 그 결과 각 색소별 상관계수(R)가 0.9996~1.0000으로 양호하였다(표 3).

회수율측정은 표준액으로 사용한 14종의 타르색소가 검출되지 않은 시료 3종에 10 µg/mL 농도의 혼합표준용액을 첨가한 후 3회 반복하여 실시하였다. 각 색소별 회수율은 표 4와 같으며 B1을 제

외하고는 평균 96.0~100.5%의 회수율을 얻었다.

4. 화장품 중 타르색소 검출 및 사용실태

시중에 유통중인 립스틱 58건과 립글로스 8건에 대해 타르색소 함유여부 및 함유량을 조사하였으며 총 66건 중 61건에서 타르색소 8종이 검출되었다. 검출된 타르색소는 R202가 59건(89.3%)으로 대부분의 제품에 함유되어 있었으며 농도범위는 1.25~236.05 µg/mL였고 평균농도는 29.33 µg/mL였다. 다음으로 많이 검출된 타르색소는 O205로 농도범위 1.05~34.73 µg/mL에서 33건(50.0%) 검출되었고 평균농도는 5.72 µg/mL로 R202보다 낮은 농도였다. 그 외에 Y5, Y203, Y4, R218, R203(2) 그리고 B1이 검출되었으며 분석한 14종의 타르색소 중 6종은 전혀 검출되지 않았다(그림 3, 표 5). 김 등(17)은 색조화장품의 아이탬별 색채 특성을 분석한 결과 립스틱, 블러셔, 네일에서는 red가, 아이섀도에서는 yellow red가 가장 많이 사용되었다고 보고하였다. 본 실험결과도 립스틱에 주로 사용하는 red 계열의 타르색소가 주로 사용되었음을 확인할 수 있었다. 분석한 14종의 타르색소 중 타르색소 1종을 사용

Table 3. Regression data of tar colors

Tar colors	Linearity equation	Coefficient of correlation(R ²)
Yellow 202	y = 5.924x + 5.447	1.0000
Yellow 5	y = 6.451x + 4.066	0.9999
Yellow 4	y = 2.002x + 659	0.9999
Red 2	y = 7.738x + 582	1.0000
Yellow 203	y = 5.892x + 2.261	1.0000
Blue 1	y = 1.652x + 1,431	0.9996
Red 102	y = 7.510x - 15,884	1.0000
Red 106	y = 8.522x + 4,121	1.0000
Red 203(2)	y = 5.575x + 3,832	1.0000
Orange 205	y = 5.795x + 2,563	0.9999
Red 3	y = 4.331x + 485	0.9998
Red 202	y = 4.742x + 1,084	1.0000
Violet 401	y = 12.459x + 4,993	0.9999
Red 218	y = 7.929x + 2,593	0.9999

Table 4. Recovery rates of tar colors

Tar colors	Added level ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery rates(% , Mean \pm SD* : n=3)			
		1	2	3	mean
Yellow 202	15.7	98.0 \pm 0.95	100.2 \pm 0.11	99.1 \pm 1.84	99.1
Yellow 5	12.1	97.5 \pm 0.95	99.7 \pm 0.59	99.5 \pm 1.52	98.9
Yellow 4	10.3	96.3 \pm 0.75	98.7 \pm 1.22	96.3 \pm 1.70	97.1
Red 2	10.8	97.9 \pm 1.77	101.0 \pm 0.98	99.2 \pm 1.82	99.3
Yellow 203	10.6	96.6 \pm 1.35	99.1 \pm 0.84	97.7 \pm 1.69	97.8
Blue 1	9.9	119.1 \pm 6.73	127.0 \pm 4.66	124.6 \pm 9.09	123.5
Red 102	10.9	98.9 \pm 1.76	101.3 \pm 0.68	100.0 \pm 1.79	100.1
Red 106	10.6	97.5 \pm 0.88	99.6 \pm 0.43	98.1 \pm 2.03	98.4
Red 203(2)	12.5	98.0 \pm 1.00	100.0 \pm 0.35	98.9 \pm 1.97	99.0
Orange 205	10.6	97.4 \pm 1.53	99.9 \pm 0.40	99.5 \pm 2.28	99.0
Red 3	13.0	98.8 \pm 1.24	101.1 \pm 0.32	98.3 \pm 0.91	99.4
Red 202	11.4	93.2 \pm 1.46	96.6 \pm 2.43	98.3 \pm 1.50	96.0
Violet 401	12.1	98.3 \pm 0.97	100.0 \pm 0.60	99.0 \pm 1.91	99.1
Red 218	13.1	99.3 \pm 1.16	101.7 \pm 0.40	100.5 \pm 1.92	100.5

* SD : standard deviation.

한 제품은 26건이었고 2가지 이상의 혼합색소를 사용한 제품은 35건이었으며 4가지 색소를 사용한 제품도 1건이 있었다. 립글로스 8건 중 4건에서는 본 실험에서 분석한 14종의 타르색소 중 1종도 검

출되지 않았다. 그러나 색조화장에 사용되는 립스틱 및 립글로스에 색소를 사용하지 않을 수는 없으므로 본 실험에 사용된 타르색소 이외의 존재여부는 확신할 수 없었다.

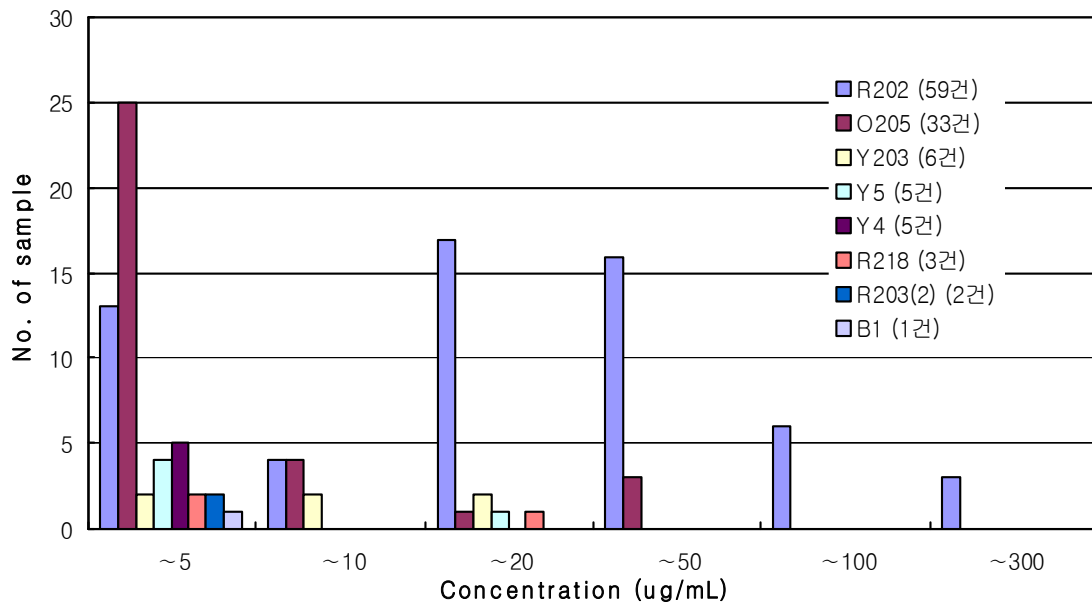
**Fig. 3.** Concentration of eight tar colors detected in sixty six samples.

Table 5. Tar colors detected in fifty eight lipsticks and eight lipglosses

No. of sample	Tar colors detected ($\mu\text{g/mL}$)	No. of sample	Tar colors detected ($\mu\text{g/mL}$)
1	O205(1.05), R202(14.55)	34	R202(10.43)
2	O205(5.07), R202(38.82), Y4(4.00)	35	O205(5.84), R202(54.41), Y5(1.87)
3	O205(8.92), R202(70.98), Y4(1.53)	36	R202(15.28)
4	O205(3.29), R202(46.15)	37	R202(12.43)
5	O205(1.29), R202(15.93)	38	O205(1.79), R202(24.60)
6	O205(1.26), R202(17.44)	39	O205(1.86), R202(16.51), Y5(1.05)
7	O205(1.25), R202(22.85)	40	R202(10.01)
8	O205(1.80), R202(21.05)	41	O205(4.71), R202(34.86)
9	O205(4.27), R202(43.82)	42	R218(2.43)
10	R202(13.00)	43	O205(15.33), R202(80.33), Y5(15.17)
11	R202(2.37)	44	O205(1.77), R202(4.01), R218(13.69), Y4(1.30)
12	O205(34.73), R202(236.05)	45	R202(4.03)
13	R202(4.86)	46	O205(2.80), R202(18.73), Y5(0.99)
14	R202(2.48)	47	O205(1.87), R202(1.72), Y203(5.63)
15	R202(2.47)	48	O205(1.50), R202(11.21)
16	R202(9.78)	49	O205(1.18), R202(13.98), Y203(4.13)
17	O205(1.06), R202(24.89)	50	O205(1.92), R202(20.82)
18	O205(2.22), R202(23.46)	51	R202(2.74)
19	O205(1.79), R202(20.05)	52	O205(30.31), R202(129.49), Y203(40.26)
20	R202(20.22)	53	O205(24.82), R202(191.31), Y203(29.50)
21	O205(6.95), R202(69.65), Y4(1.63)	54	O205(3.28), R202(26.93), Y203(8.46)
22	not detected	55	O205(4.05), R202(69.35), Y203(1.71)
23	R202(2.55)	56	O205(1.92), R202(30.19)
24	not detected	57	R202(13.17)
25	R202(8.12)	58	O205(2.37), R202(27.14)
26	Y5(3.64), R218(1.15)	59	O205(1.52), R202(13.19), B1(2.43)
27	R202(21.71), Y5(4.43), R203(2)(1.04)	60	R202(8.66)
28	R202(18.02)	61	O205(5.00), R202(78.24), Y4(2.81)
29	R202(10.22)	62	not detected
30	R202(7.76)	63	R202(1.25)
31	R202(19.10), R203(2)(1.53)	64	not detected
32	R202(1.76)	65	R202(2.10)
33	R202(1.78)	66	not detected

1~25, 62~66 : imported cosmetics, 26~61 : domestic cosmetics.

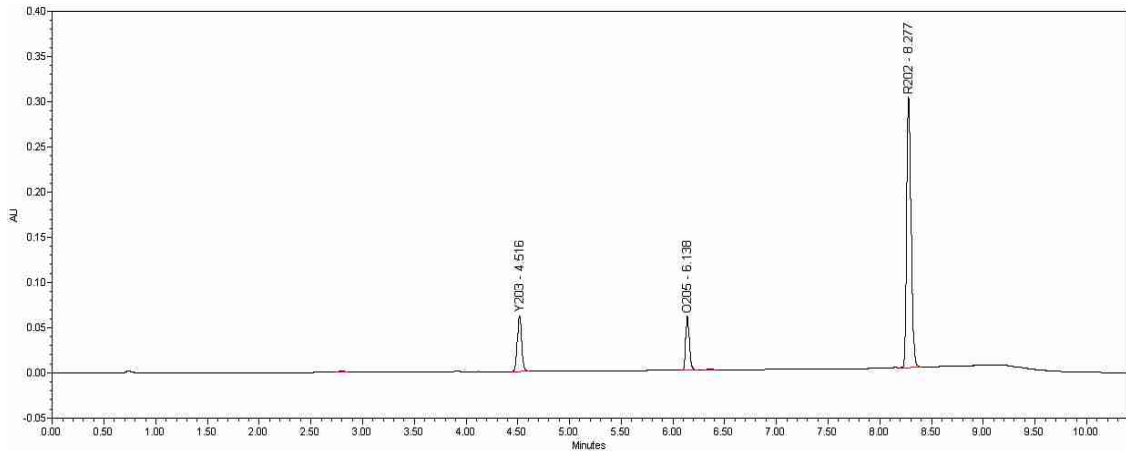


Fig. 4. Sample(53) chromatogram of tar colors by UPLC.

또한 표 1의 UPLC 분석조건에 따라 분석한 시료 중 Y203, O205 및 R202 3가지 색소를 동시에 함유한 시료(53)의 크로마토그램을 그림 4에 나타냈다.

식품에 첨가되는 식용 타르색소가 사용기준이 규정되어 있는 것과는 달리, 화장품에서는 식품의약품안전청고시 제2007-40호에 의하여 의약품, 의약외품 및 화장품에 사용할 수 있는 타르색소를 지정하고 있을 뿐이다. 본 실험결과, 검출된 타르색소 8종 중 Y5, Y203, Y4 및 B1은 내복용 타르색소로 허용되어 있고, R202, O205, R218 및 R203은 점막을 포함한 외용색소로 규정되어 있어 시판제품인 립스틱과 립글로스에 사용하는데 법규상 문제는 없다. 그러나 립스틱이나 립글로스는 구강내에 쉽게 유입될 수 있기 때문에 내복용으로 허용되지 않은 타르색소를 사용했을 때 인체내의 안전성을 확신할 수 없다. 또한 식품과 마찬가지로 혼합색소를 사용할 경우 상승효과로 인한 위해성이 우려되므로 최소량의 사용이 요구된다.

결론

시중에 유통중인 립스틱 58건과 립글로스 8건을 대상으로 UPLC-PDA를 이용하여 타르색소 14종에 대한 함유량 및 함유실태를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. UPLC-PDA를 이용하여 254 nm 파장에서 동시분석한 결과 Y202, Y5, Y4, R2, Y203, B1, R102, R106, R203(2), O205, R3, R202, V401 및 R218 순으로 검출되었고 분석시간은 10.42분이었다. 각 색소별 검량선을 작성한 결과 상관계수(R^2)가 0.9996~1.0000으로 양호하였고, B1을 제외하고는 평균 96.0~100.5%의 회수율을 얻었다
2. 분석한 14종의 타르색소 중 8종이 시판 립스틱 및 립글로스에서 검출되었고 제품 66건 중 R202가 59건(89.3%), O205가 33건(50.0%)으로 검출빈도가 높았으며 다음으로 Y5, Y203, Y4, R218, R203(2) 그리고 B1 순으로 많이 검출되었다. Y5, Y203, Y4 및 B1은 내복용 타르색소로 허용되어 있고, R202, O205, R218 및 R203은 점막을 포함한 외용색소로 허용되어 있다.
3. 색소별 평균검출농도는 R202 29.33 $\mu\text{g}/\text{mL}$, O205 5.72 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Y5 5.23 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Y203 14.95 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Y4 2.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$, R218 5.76 $\mu\text{g}/\text{mL}$, R203(2) 1.29 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 및 B1 2.43 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였고, 검출최고농도는 R202로 236.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 였다.

상기 분석결과로 보아 화장품 중 타르색소의 분석시 UPLC 이용은 검체 전처리의 간편성과 분석시간의 신속성 면에서 색소의 효율적인 품질관리에 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 식품의약품안전청 : 식품첨가물공전(1). p183~215, 2005.
2. 식품의약품안전청고시 제2007-40호. 2007. 6. 20.
3. 조양희, 함태식 : 착색료의 안전사용 및 각국의 관리현황. 식품기술, 10:28~51, 1997.
4. Ha KW, Kim MH, Oh HY, Heo OS and Han ES : Mutagenicity studies of cosmetic dyes(2). J. Fd. Hyg. Safety, 13:135~142, 1998.
5. Ahlstrom LH, Sparr EC and Bjorklund E : Determination of banned azo dyes in consumer goods. Trends Anal. Chem., 24:49~56, 2005.
6. 이원재 : 의약품, 의약외품 및 화장품용 타르색소 안전관리연구. 2007년도 식품의약품안전청 용역연구개발사업, 2008. 4. 9.
7. 박성관, 홍현, 정용현, 이창희, 윤혜정, 김소희, 이종옥 : 식품 중 타르색소의 동시분석 및 계통분석을 위한 HPLC 분석조건 및 정제과정 확립. 한국식품과학회지, 33:33~39, 2001.
8. Park SK, Lee TS and Park SK : Method development for sample preparation and quantitative analysis of synthetic colors in foods. Korean J. Food Sci. Technol., 36:893~899, 2004.
9. Dugar SM, Leibowitz JN and Dyer RH : Identification of synthetic colors in beverage alcohol products by solid-phase extraction and thin-layer chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 77:1335, 1994.
10. Ruttemans ML, Dryon L and Massart DL : Evaluation of thin layer, paper and high performance liquid chromatography for identification of dyes extracted as ion-pair with tri-n-octylamine. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 65:730~736, 1982.
11. Ming M, Xubiao L, Bo C, Shengpei S and Shouzhuo Y : Simultaneous determination of water-soluble and fat-soluble synthetic colorants in foodstuff by high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 1103:170~176, 2006.
12. Minioti KS, Sakellariou CF and Thomaidis NS : Determination of 13 synthetic food colorants in water. Soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. Analytica Chimica Acta, 583:103~110, 2007.
13. Yoshioka N and Icjihashik : Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column photodiode array detection. Talanta, 74:1408~1413, 2008.
14. 장영경, 하광원, 공학수, 최상숙, 김인규, 정기선, 정종부 : 의약품의 품질보증을 위한 체계학적 연구(3) 화장품중 색소의 분석법에 관한 연구(HPLC에 의한 립스틱에 사용한 색소의 분리법). 국립보건원보, 20:249~257, 1983.
15. 김남훈, 이상미, 김옥희, 박영애, 김정현, 김민영 : HPLC-DAD를 이용한 빙과류와 음료에서의 타르색소 동시분석. 서울특별시 보건환경연구원보, 42:50~61, 2006.
16. 안정림 : 화장품용 색소관리 방안 연구. 2007년도 식품의약품안전청 용역연구개발사업, 2007. 11. 30.
17. 김영인, 주미영, 이현주, 김석정 : 국내외 메이크업 브랜드 색조화장품의 색채 특성. 한국색채학회지, 18:91~101, 2004.