

# HPLC에 의한 수입 일소방지용 화장품 중 자외선 차단제 동시분석

療品科

金和順·曹海銓·朴養順·崔秉玄

## Simultaneous Determination of Sunscreen Agents in Imported Sunscreen Cosmetic Products by High Performance Liquid Chromatography

Cosmetic Division

Hwa Soon Kim, Hae Jeon Cho, Yang Soon Park and Byung Hyun Choi

### = Abstract =

A simple and rapid method for the simultaneous determination of sunscreen agents (benzophenone-4, dioxybenzone, oxybenzone, octyldimethyl PABA, octylmethoxy cinnamate, octylsalicylate) was developed by HPLC. The six components were separated by  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column with MeOH-THF-H<sub>2</sub>O (4:3:3) as the mobile phase at 313nm. Good linearity was obtained over the range of 20-100 $\mu$ g/ml for each sunscreen agents.

The retention times of benzophenone-4, dioxybenzone, oxybenzone, octyldimethyl PABA, octylmethoxycinnamate and octylsalicylate were 1.96, 5.26, 6.76, 16.58, 20.85 and 24.4 minutes. The recovery rates of six components were ranging from 97.3 to 109.9%.

### 緒 論

자외선 차단제는 태양광선을 효과적으로 산란시키거나 태양광선 에너지 중에서 흥반을 일으키는 부분을 흡수하는 물질을 말하며 이는 자외선이 피부에 닿지 않도록 하는 것이 아니라 노출에 대한 피부의 방어 능력을 높힐 수 있도록 광선의 감도를 감소시키는 것이다.<sup>1)</sup>

따라서 이들은 일소방지, 흥반방지, 피부의 노화방지, 피부암의 발생방지 등의 효과를 지니고 있다.

자외선 중 특히 피부에 영향을 미치는 파장은 280 -

320nm의 중파장자외선(UVB)이고<sup>2,3)</sup> 320 - 400nm의 장파장자외선(UVA)은 표피의 환원 멜라닌을 산화하여 피부를 태운다고 하며 280nm 이하의 단파장자외선(UVC)은 거의 대기 중에 흡수되므로 피부에 영향을 미치는 것은 대부분 중파광선이라 한다.<sup>1)</sup>

따라서 자외선으로부터 피부를 보호하기위한 일소방지용 화장품 중 자외선 차단제의 적절한 배합은 가장 중요하다.

그러므로 자외선 차단제가 배합한도 내로 배합되었는지를 알아보기 위해 자외선 차단제의 분석이 필요하나 이에 대한 기준 및 시험 방법이 설정되어있지 않고 연구 보고도 미비하다.<sup>4)</sup>

이에 보건사회부고시로 자외선 차단제의 배합한도가 규정되어있는 성분<sup>5)</sup> 중 많이 사용되어지는 디옥시벤존, 벤조페논-4, 옥틸살리실레이트, 옥시벤존, 옥틸메톡시신나메이트, 옥틸디메틸파바의 동시분석법을 확립하고 추후 기준 및 시험방법 설정에 대비하기 위하여 HPLC를 사용하여 분석한 결과, 양호하였기에 보고하고자 한다.

## 材料 및 方法

### 1. 材料

시판되고 있는 수입일소방지용 화장품 중 자외선 차단제를 함유한 크림·로션류와 리퀴드, 화운데이션, 립글로서, 그리고 자외선 차단제를 함유하지 않은 크림·로션을 사용하였다.

### 2. 試藥

Benzophenone-4(BP-4)와 dioxybenzone(DOB), oxybenzone(OBZ)은 Sigma Co. 제품을 사용하였고, octyldimethyl PABA(ODP)와 octylmethoxycinnamate(OMC), octylsalicylate(OSL)는 TCI Co. 제품을 사용하였다. Methanol은 HPLC용을, tetrahydrofuran(THF)은 특급시약을 사용하였다.

### 3. 機器

High performance liquid chromatograph는 Waters Co.와 Waters 486 tunable absorbance detector, Waters 746 data module 그리고 Waters 515 HPLC pump를 사용하였다.

### 4. 實驗方法

#### (1) 표준액의 조제

벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤존, 옥틸디메틸파바, 옥틸메톡시신나메이트와 옥틸살리실레이트 100mg을 정밀히 취하여 메탄올에 녹여 100ml로 한 후 벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤존은 2ml씩, 옥틸디메틸파바, 옥틸메톡시신나메이트는 1ml씩, 옥틸살리실레이트는 10ml를 취하여 메탄올을 넣어서 전량을 50ml로 하였다.

#### (2) 검액의 조제

시판 화장품 8종(크림·로션류 5종, 리퀴드, 화운데이션, 립글로서) 1g을 취하여 100ml 메스플라스크에 넣고 메탄올을 적당량 가해 초음파진탕기로 추출, 메탄올을 넣어 100ml로 하고, 이 액을 각각 5ml씩 취하여 메탄올을 가해

전량을 100ml로 하였다. 이상의 조제한 액은 Millipore filter로 여과한 후 검액으로 하였다.

### (3) 실험조건

6종의 자외선차단제 성분분석의 HPLC조건은 Table 1과 같았다.

Table 1. Condition of HPLC for analysis

Column	: $\mu$ -Bondapak C <sub>18</sub> column
Detector	: UV 313 nm
Chart speed	: 0.25 cm/min.
Flow rate	: 1.0 ml/min.
Injection volumn	: 20 $\mu$ l
Mobile phase	: MeOH/THF/H <sub>2</sub> O (4 : 3 : 3)

### (4) 검량선 작성

벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤존, 옥틸디메틸파바, 옥틸메톡시신나메이트와 옥틸살리실레이트의 각 표준원액을 ml당 20, 40, 60, 80, 100 $\mu$ g의 농도가 되도록 정확히 취하여 메탄올로 희석한 후 각 20 $\mu$ l를 HPLC에 주입하여 검량선을 작성하였다.

### (5) 회수율

자외선차단제를 함유하지 않은 크림·로션 3종에 벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤존은 표준원액을 ml당 30-40 $\mu$ g이 되도록 가했으며, 옥틸디메틸파바, 옥틸메톡시신나메이트는 ml당 20 $\mu$ g, 옥틸살리실레이트는 ml당 100-200 $\mu$ g이

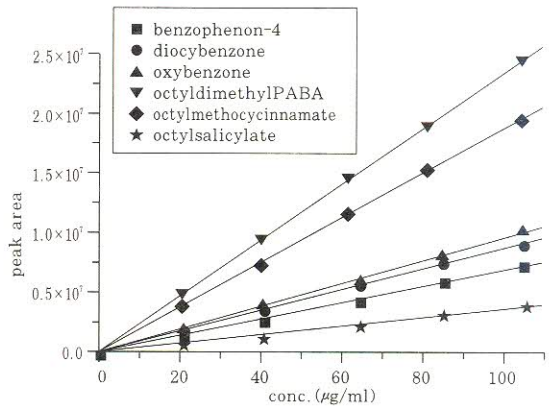
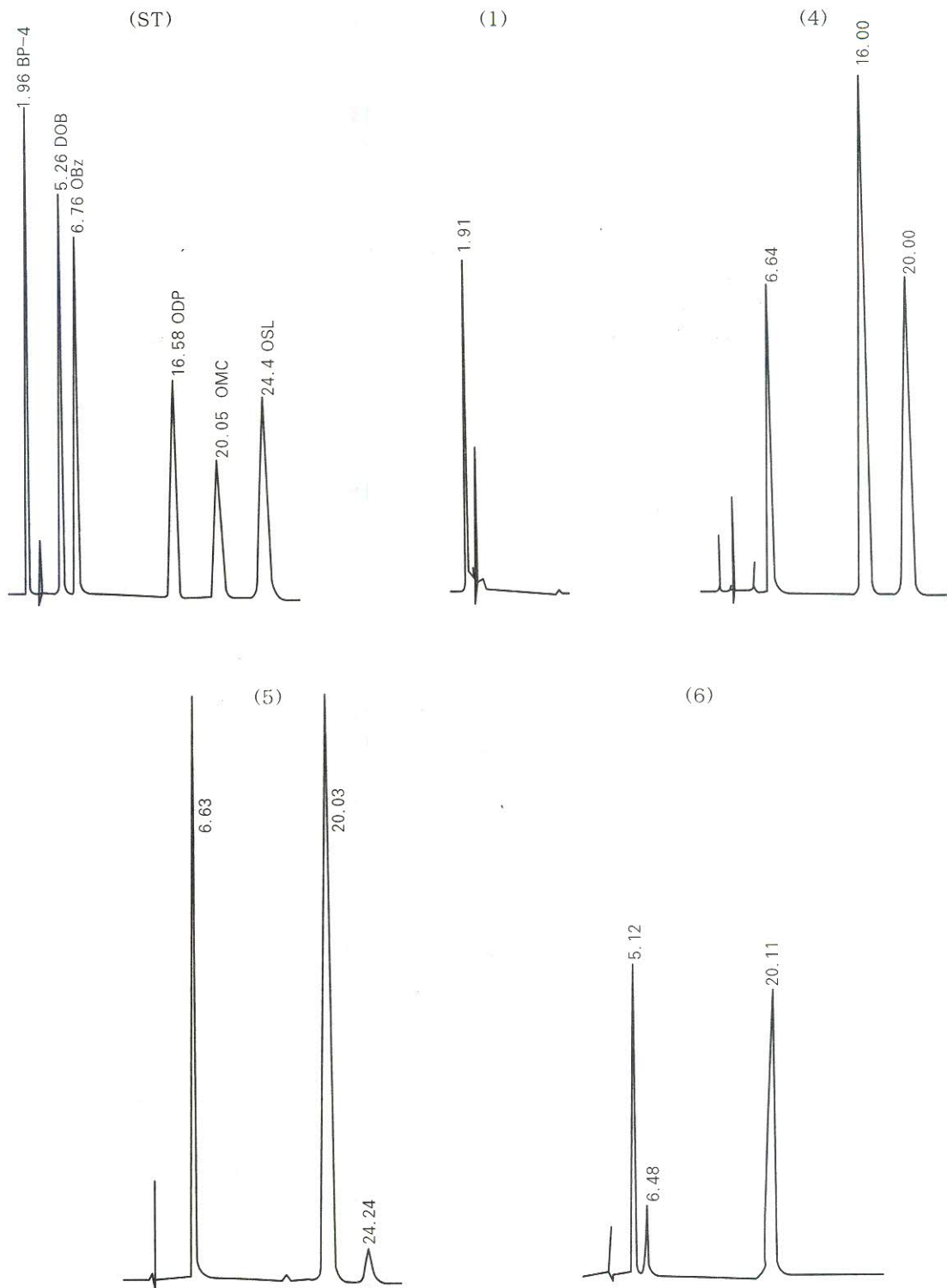


Fig. 1. Calibration curve of benzophenone-4, dioxybenzone, oxybenzone, octyldimethyl PABA, octylmethoxycinnamate, octylsalicylate standard.



**Fig. 2.** HPLC chromatogram of standard mixture of sunscreen agents and sample No. 1, 4, 5, 6.

되도록 가하여 각각의 회수율을 측정하였다.

### 結果 및 考察

상기 실험방법에 따라 각 표준액의 농도별 검량선은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 양호한 직선성을 나타냈으며 Table 2와 같은 직선관계를 보여주었고 R값은 매우 상관성이 크므로 정량성이 높음을 나타내었다.

Column은  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>, Novapak, Lichrosorb RP-18을 사용하였으나 많이 사용되어지는  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column이 양호한 분리능을 보여주었다.

이동상은 메탄올 50%, 70%, 80%와 50% 메탄올에 1% 초산, 80% 메탄올에 PIC B<sub>6</sub>, 3% 초산, 인산(pH 3.0), methanol-THF-H<sub>2</sub>O (4:3:3)을 사용하였으며 측정시 파장은 254nm, 280nm, 311nm, 313nm, 325nm

에서 행한 결과 이동상은 methanol-THF-H<sub>2</sub>O (4:3:3)이 가장 적합하였고 파장은 313nm에서 6성분이 양호한 peak로 분리되어 동시 정량이 가능하였으므로 313nm의 파장을 선택하였다.

위의 조건에서 실험시 6성분의 HPLC chromatogram은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤존, 옥틸디메칠파바, 옥틸메톡시신나메이트와 옥틸살리실레이트의 retention time이 각각 1.96, 5.26, 6.76, 16.58, 20.85, 24.4분으로 peak가 완전히 분리되어 나타남으로써 6성분의 동시정량이 가능하였다.

각 차단제 성분에 대한 회수율을 조사한 바 결과는 Table 3과 같았으며 6종의 차단제 성분에 대한 회수율은 97.3-109.9%를 나타내었다. (Fig. 3)

이상의 결과에 대해서 장 등<sup>4)</sup>이 보고한 '일소방지제 중 자외선 차단제의 분석법'과 대조해 볼 때 이들은 이동상 용

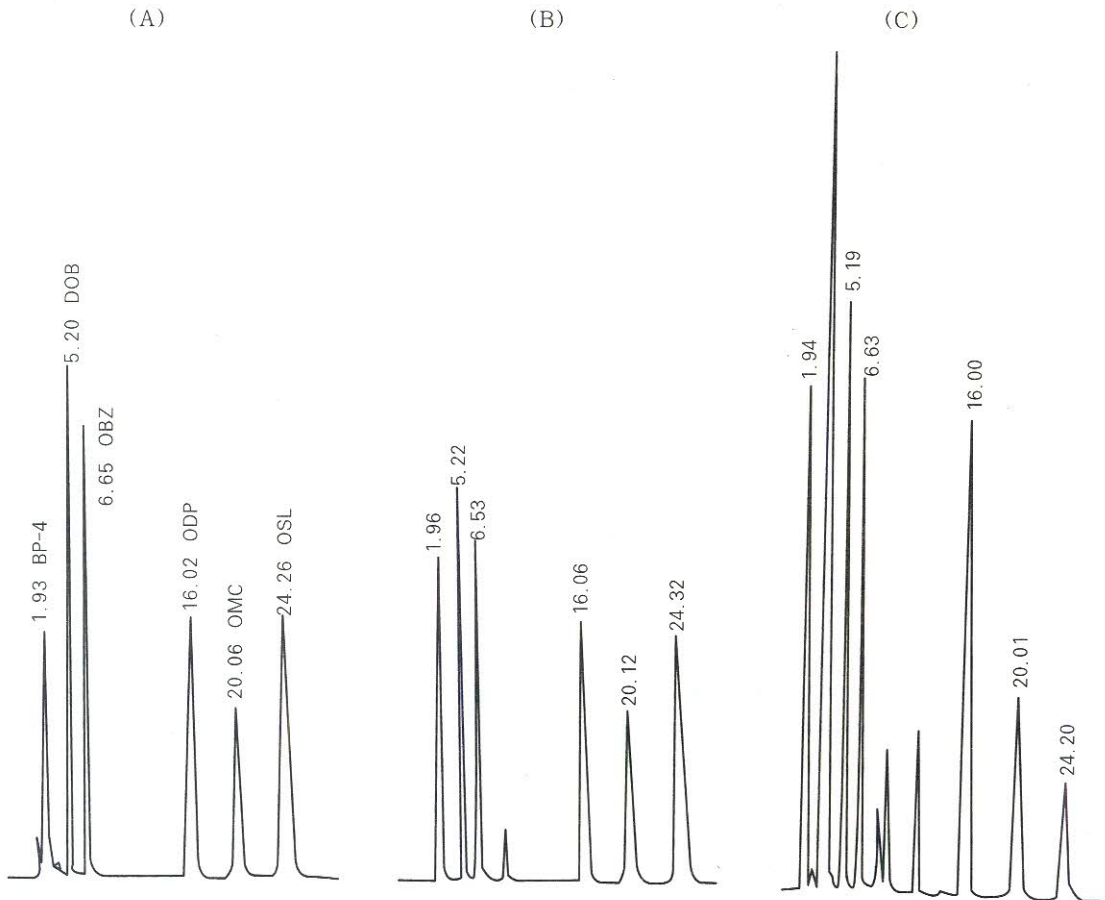


Fig. 3. HPLC chromatogram of sample A, B, C.

**Table 2.** Equation and correlation coefficient (=R) in calibration curves of sunscreen agents.

Sunscreen agents	Equation	R
Benzophenone-4	Y = 65395 X - 7952	0.9994
Dioxybenzone	Y = 84772 X - 19809	0.9999
Oxybenzone	Y = 91652 X - 78476	0.9995
Octyldimethyl PABA	Y = 230011 X + 45428	0.9999
Otylmethoxycinnamate	Y = 184640 X + 16000	0.9999
Octylsalicylate	Y = 32619 X + 1607	0.9997

**Table 3.** Recoveries of sunscreen agents in prepared samples.

Samples	A	B	C	mean (%)	mean $\pm$ SD
Benzophenzone-4	109.4	107.3	109.2	108.6	1.159
Dioxybenzone	100.4	100.6	109.9	103.6	5.428
Oxybenzone	100.7	103.5	106.6	103.6	2.951
Octyldimethyl PABA	97.3	98.5	97.3	97.7	0.693
Octylmethoxycinnamate	99.0	99.7	109.8	102.8	6.043
Octylsalicylate	101.5	97.9	98.8	99.4	1.873

**Table 4.** Analytical results of sunscreen in samples.

Samples	cream		lotion		liquid foundation			lip glosser	mixture limits	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Benzophenzone-4	0.078% (1.6%)								5%	
Dioxybenzone	2.98% (99.3%)								3%	
Oxybenzone	6.63% (132.6%)		3.40% (68.0%)		4.95% (99.0%)	2.00% (40.0%)	1.18% (23.5%)	2.80% (56.0%)	5%	
Octyldimethyl PABA	0.39% (4.9%)								8%	
Octylmethoxycinnamate	9.40% (125.3%)		7.37% (98.3%)		4.13% (55.1%)	7.41% (98.8%)	7.40% (98.7%)	1.99% (26.5%)	6.73% (89.7%)	7.5%
Octylsalicylate	4.93% (98.6%)		2.98% (59.6%)		2.59% (51.8%)			5%		

\* ( ) : percent by mixture limits

매로서 83% 메탄올, Zorbax C<sub>8</sub>, 313nm 파장을 사용해 ODP, OMC, OSL 중 각각 1가지 성분에 BP-4, DOB, OBZ를 조합한 4가지 성분만을 동시에 분석하였고, OMC, ODP 및 OSL의 3성분은 동시분석을 못한 것으로 보고하였다.

이에 본 실험에서는 이동상 용매로 methanol-THF-H<sub>2</sub>O (4:3:3), HPLC에서 자주 사용되는  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column을 가지고 앞에서의 여러 파장 중 가장 적합한 파장 등<sup>4)</sup>과 동일한 313nm에서 6성분을 동시에 분리함으로써

차이를 보여주었다. 시중에 유통되고 있는 제품 8종에 대하여 Table 1의 조건에 따라 분리 정량해 본 결과는 Table 4 및 Fig. 2와 같았다. 검체 7종의 경우, 자외선 차단제 성분인 BP-4는 0.078%, DOB 2.98%, OBZ 1.18-4.95%, ODP 0.39%, OMC 1.99-7.41%, OSL 2.59-4.93%로서 화장품 특수원료 배합한도에서 규정<sup>5)</sup>된 농도 이내로 검출되었으나, 크림 1종은 OBZ 6.63%, OMC 9.40%로 검출되므로서 법정 배합한도인 OBZ 5%, OMC 7.5% 이상이 검출되었다. (Table 5)

**Table 5.** Analytical result of cream No.2.

Sunscreen agents	Labeled amount* (%)	Detected amount (%)
Oxybenzone	5.0	6.63
Octylmethoxycinnamate	7.5	9.40

\* : in certificate of manufacture

따라서 본 실험은 자외선 차단제 분석에 대한 기준 및 시험방법이 설정되어있지 않고 연구 보고도 미비한 시점에서 자외선 차단제가 배합된 일소방지용 화장품의 품질관리에 크게 도움이 될 것으로 생각되어진다.

### 結 論

일소방지, 홍반방지, 피부의 노화방지, 피부암 발생방지를 위한 자외선 차단제의 분리 정량을 HPLC로 측정할 결과는 다음과 같다.

1. Column은  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>, 이동상은 methanol-THF-H<sub>2</sub>O (4:3:3), 파장은 313nm에서 각 성분을 양호하게 분리할 수 있었다.
2. 자외선 차단제 성분인 벤조페논-4, 옥시벤존, 디옥시벤

존, 옥틸디메칠과바, 옥틸메톡시신나메이트와 옥틸살리실레이트의 각 표준품을 ml 당 20-100 $\mu$ g의 농도가 되도록 하였을때 R=0.999로서 좋은 직선성을 보여주었다.

3. HPLC에서 가장 많이 사용되는  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> column으로 분석한 결과 각 자외선 차단제의 retention time은 벤조페논-4 1.96, 디옥시벤존 5.26, 옥시벤존 6.76, 옥틸디메칠과바 16.58, 옥틸메톡시신나메이트 20.85, 옥틸살리실레이트 24.4분이었다.
4. 6성분에 대한 회수율은 97.3-109.9%로 양호하였다.

### 參 考 文 獻

1. 화장품 과학연구회 편 : 최신 화장품 과학, 391-392 (1981)
2. 岡谷吉雄 : 향장품의 분석시험법과 기능 효과의 측정법, 75-81 (1985)
3. 福因實 : 향장품의 분석시험법과 기능 효과의 측정법, 400-405 (1985)
4. 장영경, 우제승, 최상숙 외 : 화장품의 특수성분에 관한 연구, 국립보건원보, 26, 397-408 (1989)
5. 보건사회부고시 제 94-55호 : 화장품 제조업 및 제조(수입) 품목허가 등 처리 지침 (1994)