

# 化粧品中 Methanol 試驗에 關한 研究

毒劇物科

吳世宗·裴秉勳·孫秉穆

## Study on the Methanol Test in Cosmetics

Toxicology Division

Sea Jong Oh, Byung Hoon Bae and Byeong Mog Son

### Abstract

A gas chromatographic method was developed for determination of methanol in cosmetic preparations. The procedure consists of collection of volatile components from the samples by simple distillation and gas chromatography of the distillates on Tenax GC column at 70°C with FID. Recovery was greater than 97% for cosmetic samples and the ideal detection limit was from 10ng to 200ng.

### 緒論

最近의 化粧品의 技術은 世界的인 추세로 보아 安全性, 有用性, 安定性 등의 評價가 確立되어 製造品質管理面에서 進歩가 이루어져야 할 때로 이미 GMP 自主基準의 導入과 GLP에 準한 安全性試驗이 實施되려고 하고 있다. 이에 우리나라의 化粧品 技術도 國際化 時代를 맞이하여 體系的이고도 精密性 있는 品質保證이 要求된다. 따라서 化粧品의 結定的인 分析, 試驗法과 機能效果面의 測定法에 對하여 一定한 法則 또는 方法이 統一된 基準(公定標準法)이 早期 確立되어 化粧品의 信賴性을 높이는 것이 必要하다.

化粧品 品質檢査 項目中 메탄올 시험은 “알코올이 함유된 제품의 메탄올의 허용량은 0.2W/V% 이하이어야 하고 다만 메탄올 함유 제품인 경우에는 제외한다”고 되어 있다.<sup>1)</sup> 이 방법은 폭신아황산에 의한 發色程度를 肉眼으로 觀察하는 法으로 人爲的인 誤差를 招來할 可能性이 있다. 本 研究에서는 機器的인 方法으로 가스 크로마토그래프法에 의한 方法을 檢討하였으며 食器洗滌用 中性洗劑에서는 이미 公定法으로 가스 크로마토그래프법을 採擇하고 있다.<sup>2)</sup>

### 材料 및 方法

#### 1. 材料

1986年度 市中에서 流通되고 있는 化粧水 6件, 밀크로오션 5件, 팩 2件, 化粧品原料로써 에탄올 外 6件 및 polyvinyl alcohol(PVA) 6件.

#### 2. 試藥

Methyl alcohol (E. Merck, GR), Iso-propyl alcohol (Junsei chemical Co. Ltd., GR), n-Propyl alcohol (Wako pure chemical Industries, LTD., GR) Sod. chloride (Wako pure chemical Industries, LTD., EP), Ethyl alcohol (E. Merck, GR), Silicon oil (Toshiba silicone, TSA 732) Tenax GC (Alltech Associates INC., 60~80mesh)

#### 3. 機器

Gaschromatograph (Shimadzu GC 8A), Ultrasonic generator (Branson 8200), Differential scanning calorimeter (Du pong Instruments, 910 DSC)

#### 4. 測定條件

① Gaschromatograph에 의한 測定條件은 다음과 같았다. Column은 Tenax GC( $\phi 3\text{mmid} \times 2.5\text{m}$ , stainless steel, 60~80mesh)로 새로 充塡하여 280°C에서 약 8時間 前處理한 後 使用하였으며, column 溫度는 70°C, injector 및 detector 溫度는 150°C, carrier gas는 窒

素, detector는 FID, sample size는 2 $\mu$ l이었다.

② Differential scanning calorimeter (DSC)는 10°C/min로 scanning 하였다.

### 5. 實驗方法

① 標準液의 調製—methanol 1g을 물에 녹여 100ml로 하여 標準原液으로 하고 그 0.5ml, 1.0ml, 2.0ml, 4.0ml, 10.0ml와 內部標準液 3.0ml와 물을 加하여 20.0ml로 하였다.

② 檢液의 調製—固體 또는 液體試料 10g을 取하여 蒸溜水와 鹽化나트륨 2g, silicon oil 1滴과 ethyl alcohol 10ml를 加하여 ultrasonic generator로 상온에서 5分間 混合한 後 70~80°C에서 蒸溜하고 溜液이 15ml가 되던 內部標準液 3.0ml와 물을 加하여 20.0ml로 하였다.

③ 內部標準液—n-propyl alcohol 50ml에 물을 加하여 500ml로 하였다.

④ 檢量線의 作成—各 濃度別 標準液을 上記의 條件으로 gaschromatography를 行하여 얻은 chromatogram에서 methanol과 內部標準品의 peak height ratio를 縱軸으로, methanol과 內部標準品의 peak height ratio를 橫軸으로 하여 檢量線을 作成하였다(Fig. 1).

⑤ 分析法—檢液을 使用하여 上記의 같은 條件에서 chromatogram을 作成하고 內部標準品과 methanol의 peak height ratio를 求하고 檢量線으로부터 methanol의 量을 求한다(Fig. 2).

⑥ 回收率 試驗—methanol이 檢出되지 않은 化粧水, milk lotion과 pack를 各 10ml, 10g, 10g을 取하여 methanol 標準原液 10ml, sodium chloride 2g, silicon oil 1滴과 ethanol 10ml를 加하고 5分間 ultrasonic generator로 상온에서 混合하고 70~80°C에서 蒸溜하고 溜

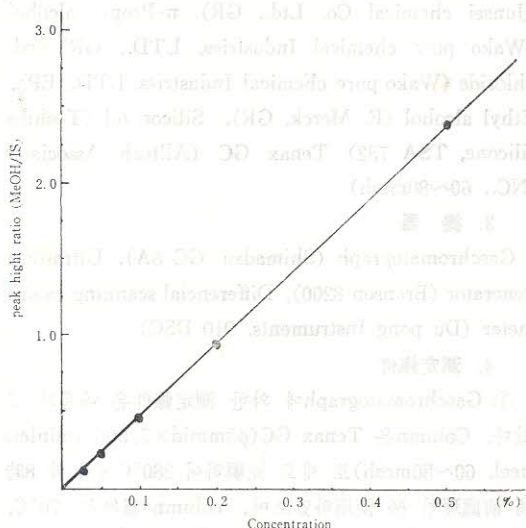


Fig. 1. Calibration curve of methanol.

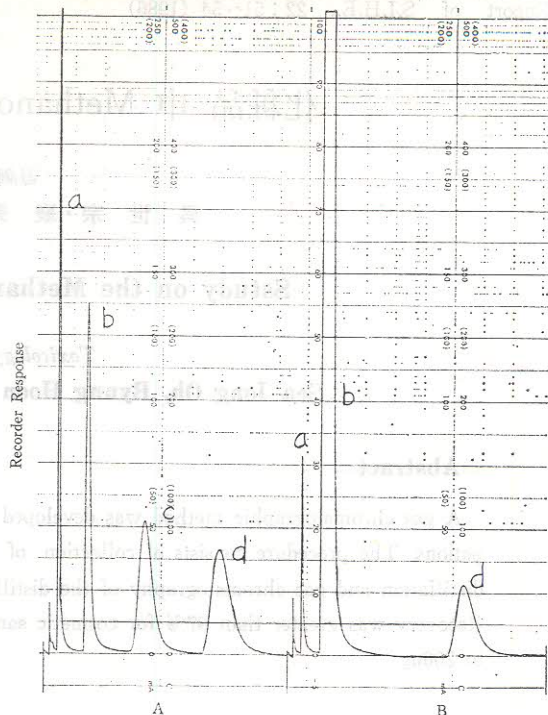


Fig. 2. Gas chromatogram of standard (A) and Sample (B) solution.

Key; a, methanol; b, ethanol; c, isopropanol; d, n-propanol (internal standard).

液이 15ml가 되던 內部標準液 3.0ml와 물을 加하여 20.0ml로 한 後 上記 가스 크로마토그래피 條件에 따라 分析하였다.

## 結 果

1. 標準液의 Gas chromatogram으로부터 얻은 檢量線은 Fig. 1.과 같으며 標準液의 methanol 濃度는 0.05~0.50%(w/v)에서 直線性을 나타내고 있으며 回收率은 97.8% 以上, 標準偏差 3.02% 以下로 매우 良好한 定量性을 나타내었다. (Table 1)

2. Fig. 3中 A는 市販 PVA의 DSC thermogram으로 gas chromatography로 分析한 結果에서는 methanol이 檢出되었으나 本 chromatogram에서는 methanol peak가 明確치 無었다. B는 A의 것을 100°C에서 4時間 乾燥시킨 것의 thermogram이며 水分 및 methanol의 peak는 確認되지 無었다. C는 乾燥시킨 PVA에 methanol을 1% 添加한 것의 thermogram으로 60°C 附近에서 methanol peak를 確認할 수 있었다. 市販 PVA에서 DSC로 methanol을 檢出을 試圖하였으



Table I. Recoveries of methanol added to cosmetic products

samples	sample size	added methanol	recovery(%) <sup>a)</sup>	SD <sup>b)</sup>
skin lotion	10ml	100mg	99.38	2.92
milk lotion	10g	100mg	98.66	3.02
pack	10g	100mg	97.80	1.94

a) Average of 5 trials

b) Standard deviation.

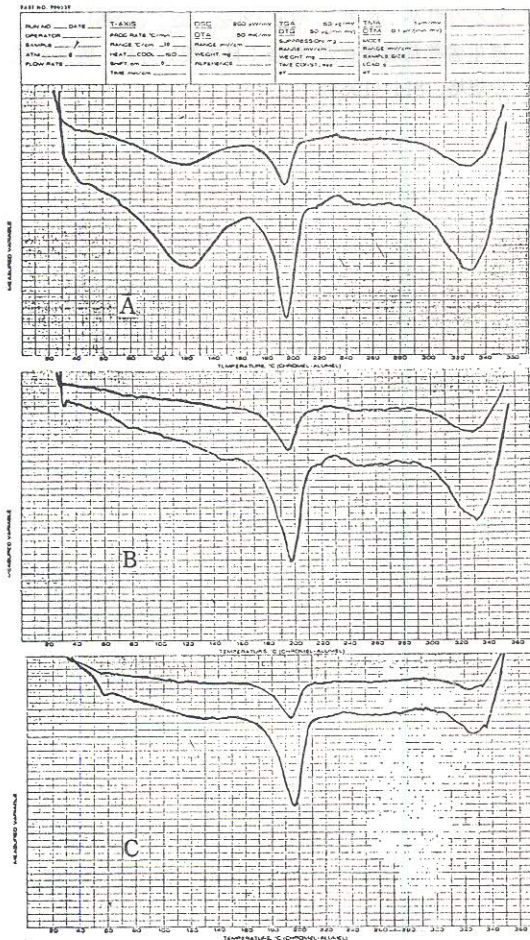


Fig. 3. DCS thermogram of PVA.

Key; A, PVA marketed; B, dried PVA marketed; C, dried PVA+methanol.

나上記와 같이 좋은 결과를 얻지 못하였지만 市販製品이 熱處理에 의한 乾燥品이 아닌것을 確認하였다 (Fig. 3).

### 考 察

메탄올(methyl alcohol, CH<sub>3</sub>OH)은 本來 나무를 乾

溜하여 얻었으므로 普通 木精(wood alcohol)이라고도 불리우며 요즘은 大部分 炭素化合物과 水素로부터 合成하고 있으며 工業用 溶劑로부터 페인트, 니스, 化學的 中間體, 물감, 에나멜, 플라스틱, 필름製調에 大量으로 쓰인다. 메탄올의 毒性은 皮膚吸收, 呼吸器에 의한 吸入, 經口服用 등으로 나타날 수 있으며 經口服用에 의한 人體의 致死量은 100~200ml이며 10ml 程度이면 永久的인 失明을 招來한다고 報告가 있으며 血中 濃度 80mg%이면 致命的으로 危險하며 에탄올과 混合服用時에는 毒性이 減少한다는 說도 있다.<sup>3,4,5)</sup>

메탄올의 皮膚吸收 또는 呼吸器 吸入에 의한 毒性이 나타난다는 事實은 化粧品에서 methanol의 嚴格한 規制와 密接한 關係가 있으리라 생각된다. 化粧品에서 메탄올이 檢出될 境遇에 그 原因으로 첫째 變性 alcohol 등의 純度가 나쁜 ethanol을 原料로 사용한 境遇와 둘째 PVC와 같이 메탄올로 再結晶한 原料를 사용한 境遇일 것이며, 後者의 境遇에는 메탄올이 常溫에서 쉽게 揮散되리라는 觀念과 公定書에서 規制가 없는 關係로 疏忽히 取扱되는 것으로 생각된다. 또 現行 完製一般化粧品의 메탄올 規格은 에탄올을 含有한 製品만 該當되어 配合比率上에 에탄올이 包含되지 않은 製品은 메탄올이 檢出될 수 있는 경우에도 이 試驗에서 除外될 수 있을 것으로 보여진다. 따라서 液狀이나 gel狀 製劑나 메탄올로 再結晶 또는 最終 處理하는 原料에 代하여는 메탄올의 許容限界試驗을 挿入하는 것이 바람직 하리라 본다. 試驗方法도 現行公定書의 특신아황산에 의한 發色法보다는 가스크로마토그래프法을 採擇하는 것이 바람직 할 것이라 생각된다. 또 製劑中에서 메탄올試驗의 不適合 要因에는 폴리비닐알콜의 再結晶에 使用한 메탄올이 殘留된 것을 疏忽히 한 境遇가 있었으며 常溫에서 包裝을 開封하고 펼쳐놓거나 오래 放置, 또는 加熱함으로 메탄올이 安全圈內로 除去될 수 있다. 公定書에는 폴리비닐알콜에서 메탄올의 規制가 없으며<sup>6)</sup> 우리나라에 폴리비닐알콜의 主要 供給國인 日本에는 暫定基準을 1.5%w/w 以下로 하고 있다.<sup>7)</sup> 따라서 PVA를 15% 以上 配合하거나 製造工程上의 不法

意는 메탄올이 基準値以上도 含有시킬 수 있을 것으로 생각된다. 또 PVA는 大部分 自然乾燥品임으로 메탄올 項을 挿入하는 것이 妥當하리라 思料된다.

### 結 論

에탄올을 配合하지 않은 完製化粧品에도 메탄올 試驗의 必要性이 있으며 完製一般化粧品과 메탄올로 精製 또는 結晶化하는 化粧品 原料에 對하여 直接抽出 또는 蒸溜後 Tenax GC column을 使用한 가스크로마토그래프法에 의하여 低溫(70°C)에서 容易하게 定量할 수 있었으며 對外的인 國産化粧品 品質保證에 利用될 수 있으리라 思料된다.

### 參 考 文 獻

1. 大韓藥學大學協會 藥事法規分科會：主解藥事總法,

綠地社, 154 (1985).

2. 韓國食品工業協會：食品等の 規格基準271 (1986).
3. J. Doull, C.D. Klassen, and M.O. Amdur: Casarett and Doull's Toxicology, the basic science of poisons, second edition, Macmillan. (1980).
4. 환경청：유해화학물질 해설집 (I), 565 (1986).
5. E.G.C. Clarke: Isolation and Identification of Drugs, London, The pharmaceutical press, 409 (1971).
6. 보건사회부：화장품 원료 기준, 323 (1986).
7. 厚生省藥務局審査課 監修：日本藥局方外 醫藥品成分規格, 814 (1983).