

國産化粧品의 成分試驗에 關한 研究

—Chromotropic Acid法에 依한 Alcohol 含有 化粧品中の Methanol定量—

毒劇物科

李德行·李光國·金鍾德·金景·金玉男

The Studies on Ingredient Test for Korean Cosmetics : On the Determination of Methanol Content in Alcoholic Cosmetics by Chromotropic Acid Method

Duk Heng Lee, Kwang Kuk Lee, Jong Deok Kim, Kyung Kim and Ok Nam Kim

Toxicology Division

= Abstract =

The content of methanol in cosmetics must be less than 0.2%, and it has been usually analysed by chromotropic acid method. This method, however, was not always satisfactory owing to the interference of perfumes, surface active agents, and others in cosmetics.

The modified procedure is as follows:

Add 20ml of water to 5ml of Sample, and distill. Transfer 10ml of the distillate to a separator, shake with 5ml of petroleum benzene and add K_2CO_3 to the aqueous layer to separate alcohol. Transfer alcohol layer into a 50ml volumetric flask, dilute with ethanol to volume. Add 0.5g of active carbon, and the filtrate is apply to colorimetry. In this experiment, the optimal condition was 30 minutes at 100°C.

緒 論

現在 國産化粧品의 成分試驗은 保健社會部 告示로 基準 및 試驗方法¹⁾을 規定하고 있다. 告示內容의 基準 中에 methanol成分 含量은 0.2W/V% 以下로 規定하고 있으며 이의 methanol成分의 試驗方法은 fuchsine아황산의 比色試驗法²⁾으로서 이 方法에 依한 比色試驗 過程 中 一部 製品에서 色의 障害과 再現性의 缺如로 定量 試驗에 不確實性이 있음을 알 수 있었다.

即 인산酸性에서 methanol을 $KMnO_4$ 로써 酸化시켜 formaldehyde로 하고, 過量의 $KMnO_4$ 를 $H_2C_2O_4$ 로써 還元, 脫色시킨 후 Schiff's 試藥을 加하여 생긴 formaldehyde에 依한 呈色中에, ketone 및 不飽和의 酸化物이 亞黃酸과 같이 反應하고 fuchsine이 遊離되는 呈色反

應의 障害를 알 수 있었다.

그래서 이러한 障害를 일으키는 製品의 試驗方法을 改善하기 爲하여 chromotropic 方法을 적용 檢討한 바 意義있는 結果를 얻었기에 報告한다.

材料 및 試驗方法

試藥: 本 試驗에 使用되는 一般의인 試藥은 特級品을 使用하였으며, 水는 蒸溜水를 再蒸溜하여 使用하였다.

5% 磷酸溶液: 85% 磷酸 8.5ml를 取하여 水를 加하여 200ml로 하였다.

5% $KMnO_4$ 溶液: $KMnO_4$ 12g을 300ml의 beaker에 取하여 水 200ml을 加하고 加熱한 다음(約 4時間餘 加熱), 冷暗所에서 一晝夜 放置후에, glass filter를 利用하여 濾過하고 濾液은 褐色瓶에 저장하였다.

20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2g을 취하여 水를 加하여 全量을 10ml로 하였다.

75V/V% H_2SO_4 : 水 50ml를 beaker에 취하여 冷却하면서 H_2SO_4 150ml를 少量씩 加한다.

장치: Spectrophotometer Beckman Du II

試驗溶液의 調製: 試料中 5ml를 50ml의 round bottom flask에 취하여 水 20ml를 加한 다음, 蒸溜하여 溜液 10ml를 취하고 이溜液은 50ml의 分液漏斗에 옮겨 石油 benzene 5ml를 加하여 振盪한다.

分離된 下層液을 25ml의 共栓 mess cylinder에 옮기고, 上層液은 다시 水 2~3ml로 洗하여, 下層液은 다시 共栓 mess cylinder에 옮겨 넣고, 이液에 白濁이 되게끔 K_2CO_3 를 加하고 alcohol을 分離시킨다.

이 alcohol分에 ethanol을 加하여 全量을 50ml로 한다 이液에 chromatography用 活性炭 0.5g을 加하여 3分間 하고 5分間 放置한다.

이를 濾過하여 이液을 試驗用液으로 한다.

定量方法: 試驗溶液 1ml 및 methanol標準液 1ml를 各各 다른 共栓試驗管에 취하여 5% 磷酸溶液 1ml 및 KMnO_4 溶液 0.2ml를 加하여 흔들어 섞고 15分間 放置한다. 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0.2ml를 加하여 脫色하고 이에 2% chromotropic acid 溶液 0.3ml씩을 加한다.

各 試驗管을 氷水로 冷却시키면서 75V/V% 黃酸 4ml를 徐徐히 加한다. 마개를 막고 흔들어 섞은 후, 끓는 물-중에서 40分間 加熱한다. 冷却後 얻어진 呈色液을 波長 580nm에서 吸光度를 測定, methanol 標準溶液으로 얻어진 檢量線으로부터 試驗溶液中の methanol 濃度を 算出한다.

結果 및 考察

還元劑와 그 添加量: 一般적으로 使用되는 還元劑^{3, 4)}인 亞黃酸水素나트륨의 各 20% 水溶液에 對한 添加量과 吸光度의 관계는 Fig. 1과 같다.

그림 1에서 보는 바와 같이 亞黃酸나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)은 濃도에 對한 吸光度의 變動이 亞黃酸水素나트륨(NaHSO_3)에 비해 볼 때 현저한 차이로 變化가 있음을 알 수 있었다. 그래서 變動이 적은 NaHSO_3 還元劑를 사용하였다.

加熱溫度와 時間: 一般적인 試驗方法에 依한 加熱溫度와 時間에 對한 methanol含量과의 變化를 비교시험한 結果는 Fig. 2-a와 같으며 本 실험에서 檢討하여 얻은 結果는 Fig. 2-b와 같다.

그림 2에서 보는 바와 같이 Fig. 2-a의 조건에서는 methanol과 加熱時間에 따라서 檢量線이 不安定하였으

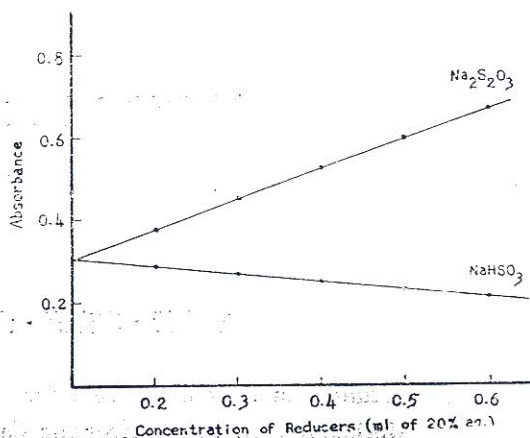


Fig. 1. Effect of reducers on the absorbance.

나 本實驗의 Fig. 2-b 조건에서는 安定된 檢量線을 얻을 수 있었다. 이런 點을 比較한 結果로 加熱溫度와 時間에 따른 methanol 含量은 變化가 있음이 사료된다.

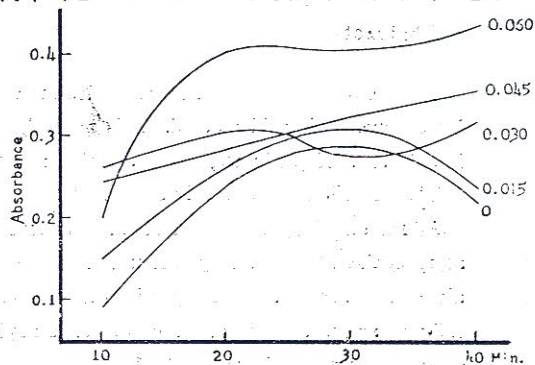


Fig. 2-a. Variation between absorbance and heating time at 80°C on various concentration ($\mu\text{l}/\text{ml}$) of MeOH by the official method.

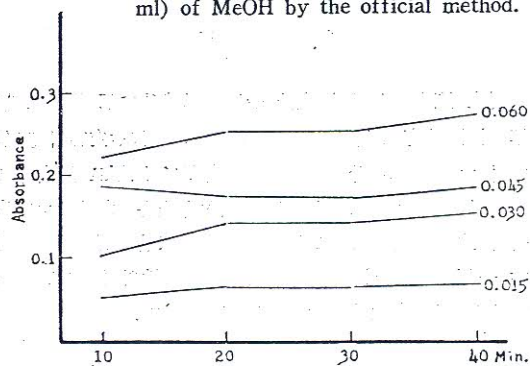


Fig. 2-b. Variation between absorbance and heating time at 100°C on various concentration ($\mu\text{l}/\text{ml}$) of MeOH by the modified method.

Ethanol濃度の影響 : Chromotropic acid法은 ethanol濃도가 影響을 주는 것으로 되어 있다³⁾. 試料로서 0.03 μ l/ml의 methanol에 ethanol 0~10%씩 添加한 때의 影響에 對하여 調査하였다.

이의 結果는 Fig. 3.에서와 같다. 즉 ethanol 濃도가 낮을 때의 影響은 極端이 컸으나 5%를 지나는 附近에서 부터 적어지고 있다. 바꾸어 말하면, ethanol濃度を 一定하게 調整할 必要性이 있음을 알았다. 그리하여 吸光度值가 一定해지는 起點인 10%의 濃度を 擇하였다.

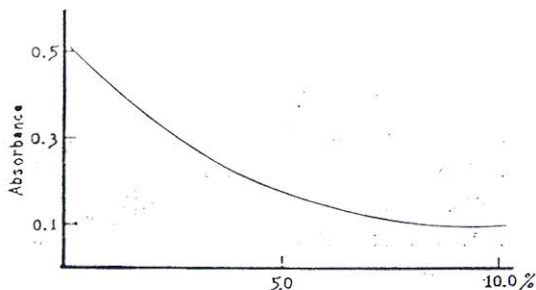


Fig. 3. Influence of EtOH(added 0.030 μ l/ml MeOH) concentration.

試驗溶液的 調製와 檢量線 : 試料에 石油 benzene을 넣어 油分類를 除去하는 操作으로서 活性劑로 乳化 現象을 일으켜준다. 乳化現象으로 分離되지 않는 것은 水를 加하여 蒸溜하고 石油 benzene으로 抽出하는 方法을 採擇하였다⁶⁾. (必要에 따라서는 消泡劑로서 silicone을 適當量 添加하여 준다).

黃酸에 依해 着色되는 試料에 對해서는 活性炭處理⁷⁾에 依하여 着色을 防止할 수 있다.

Fig. 4는 standard methanol을 活性炭으로 處理한것과 未處理에 依한 것의 檢量線에 對한 影響에 對하여

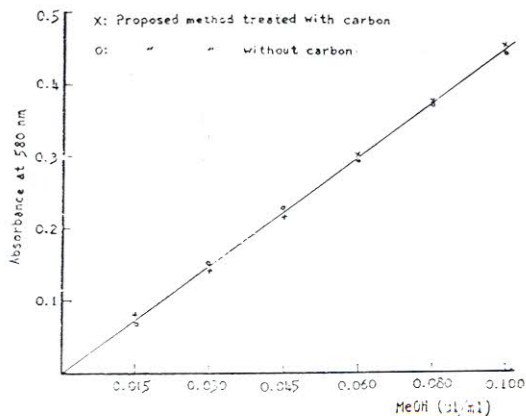


Fig. 4. Calibration curve.

調査한 것으로 이의 結果는 兩者 共히 一致하였다. 그러므로 活性炭處理에 依한 methanol의 吸着試驗은 無誤하여도 關係가 없을 것으로 思料되며, 蒸溜操作에 依해서도 methanol의 揮散은 별 影響을 주지 않았음을 알 수 있었다.

化粧品中の Methanol 定量 : 從來의 方法으로 測定이 不可하였던 各種 化粧品(10品目)을 選擇하여 一定量의 methanol을 添加하고 回收率과 同時에 活性炭으로 處理한 것과 未處理한 製品을 比較하여 얻은 結果를 Table I에 表示하였다.

試料 A, B, C 및 D는 活性炭處理를 하지 않은 것으로

Table I. Influence of Pretreatment with Charcoal Activated to Determine MeOH in Cosmetics

| Sample No | Method I | | | Method II | | |
|-----------|----------|-------|-------------------|-----------|-------|-------------------|
| | Found(%) | | | Found (%) | | |
| | I | II | Recovery rate (%) | I | II | Recovery rate (%) |
| S A | 0.006 | 0.015 | 46 | 0.007 | 0.020 | 40 |
| S B | 0.007 | 0.09 | 6 | 0.003 | 0.019 | 54 |
| S C | 0.009 | 0.015 | 14 | 0.002 | 0.021 | 60 |
| S D | 0.005 | 0.016 | 23 | 0.003 | 0.025 | 87 |
| S E | 0.008 | 0.018 | 35 | 0.016 | 0.040 | 75 |
| S F | 0.011 | 0.013 | 5 | 0.004 | 0.031 | 90 |
| S G | 0.006 | 0.012 | 20 | 0.005 | 0.034 | 98 |
| S H | 0.005 | 0.019 | 70 | 0.004 | 0.025 | 65 |
| S I | 0.007 | 0.016 | 50 | 0.005 | 0.025 | 65 |
| S J | 0.003 | 0.015 | 45 | 0.008 | 0.033 | 83 |

Method I : Official method(without charcoal)

Method II : Modified method(pretreated with charcoal)

I : Sample only

II : Added 0.02% MeOH

이는 언제나 黃色으로 變하였다. E, F, G 및 I는 強하게 吸着되어 定量이 不可하였으나 活性炭處理를 實施한 結果, methanol의 呈色을 나타냈으며, 回收率로부터 精密度를 檢討하여 얻어진 結果는 Table 2.에 統合하였다. 두 試料가 共히 直接 얻어진 methanol의 量은 程度差가 거의 같으나 回收率에는 差가 있음이 認定된다.

이것은 組成이 相違한 것으로부터 招來된 것 같으며, 個個의 成分과 相互作用에 依한 影響인 것으로 思料된다.

Table 2. Repeated Determination of Methanol Content and Recovery Rate in Some Cosmetics

| | Sample X | | Sample Y | |
|-----------------|--------------|------------|--------------|------------|
| | Found(%) | | Found(%) | |
| n | Sample Added | 0.03% MeOH | Sample Added | 0.03% MeOH |
| | only | | only | |
| 1 | 0.005 | 0.025 | 0.005 | 0.036 |
| 2 | 0.005 | 0.023 | 0.006 | 0.037 |
| 3 | 0.007 | 0.020 | 0.005 | 0.040 |
| 4 | 0.008 | 0.023 | 0.006 | 0.033 |
| x | 0.006 | 0.022 | 0.006 | 0.036 |
| Recovery rate % | 56 | | 102 | |

結 論

1. 從來의 公定試驗方法에 依한 測定에서 難點이었던 一部 試料를 本 試驗方法을 補完하여 微量의 methanol 이 含有된 試料에서도 迅速하고 正確하게 分析할 수 있다는 結論을 얻었다.

2. 本 試驗方法에서 加熱 및 時間은 Fig. 2-a 및 Fig 2-b와 같이 100°C에서 30분이 安全하였고 良好한 檢量

線을 얻을 수 있었다.

3. 試驗溶液의 調製에서 乾化現象은 檢量線作成에 影響이 있으나 水를 加하여 蒸溜하고 石油 benzene으로 抽出이 良好하였고, 黃酸으로 着色된 試料는 活性炭處理에 依해서 용이하게 着色을 막을 수 있었다.

4. 試料에 含有된 ethanol의 濃度에 依하여 定量分析에 影響이 있음을 알 수 있었으나 Fig. 3과 같이 ethanol 濃度를 一定하게 調整함으로써 分析에 容易함을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 保健社會部: 保健社會部 告示 第19號 (1975)
2. 韓龜東, 李南淳: 大韓藥典註解, 東明社, 서울(1975)
3. 日本藥學會: 衛生驗法註解. 金原出版社, 東京. p. 640. (1965)
4. A. O. A. C. : Official Method of Analysis. p. 138 (1965)
5. Pharmacopeia U.S.A. : The United States of Pharmacopeia, 17th. Ed. Mark Pub. Co., Easton, P. A. p. 21 (1965)
6. 高林稔雄: 香粧品の 成分試驗法に關する研究. 大阪資生堂研究所報告. 846 : 380. (1966)
7. 木本正二, 村上 Urio, 小川清子: 香粧品の成分試驗法に關する研究. 大阪資生堂研究所報告. 942 : 271 (1971)