

## UPLC법에 의한 화장품에서 옥토크릴렌, 메톡시제피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 정량

윤정호, 김성희, 전해경

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《생산과 건설에서 질을 높이기 위하여서는 생산과 건설의 모든 공정들에서 질적지표에 따르는 과학기술적요구를 엄격히 지켜야 합니다.》

현재 세계적으로 자외선복사로부터 피부를 보호하기 위하여 많은 화장품들에 새로운 자외선흡수제들을 첨가하거나 1개이상의 자외선흡수제[2]를 첨가하고있다.

옥토크릴렌, 메톡시제피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄은 화장품에서 자외선흡수제로 널리 리용되고있으며 화장품에서 이 성분들의 정량은 화장품의 질을 높이는데서 중요한 문제로 나선다.

옥토크릴렌을 비롯한 자외선흡수제들은 주로 HPLC로 분석하고있는데 여러가지 성분들을 서로 분리하기 위하여 복잡한 구배용출을 진행하거나 용매추출을 진행하고있다.[3]

분리탑에  $2\mu\text{m}$ 이하의 고정상립자들을 리용하는 초고성능액체크로마토그래프법은 전통적인 고성능액체크로마토그래프법(HPLC)에 비하여 분해능과 분석속도, 감도가 몇배나 더 높다.[1, 4]

우리는 초고성능액체크로마토그래프(UPLC)법을 리용하여 화장품에서 옥토크릴렌, 메톡시제피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄을 신속히 정량하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

기구로는 초고성능액체크로마토그래프(《ACQUITY UPLC》), 빛2극소자배렬검출기, 전자천평, 초음파분산기, 원심분리기, 10mL 및 25mL 눈금플라스크를, 시약으로는 메틸알콜(HPLC급), 옥토크릴렌(99.9%), 메톡시제피산에틸헥실(99.9%), 부틸메톡시디벤조일메탄(99.9%), 초순수, 0.02mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 용액을 리용하였다.

UPLC측정조건 옥토크릴렌, 메톡시제피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 크로마토그래프특성은 일정한 량의 옥토크릴렌, 메톡시제피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄 표준용액을 UPLC체계에 주입하여 연구하였다.

UPLC측정조건은 다음과 같다.

탑: ACQUITY BEH Shield RP C18,  $1.7\mu\text{m}$ ,  $2.1 \times 150\text{mm}$ ,

탑온도:  $30^\circ\text{C}$ ,

이동상: 메틸알콜,

류속: 0.15mL/min,

주입체적:  $10\mu\text{L}$ ,

실행시간: 10min,

측정과장: 옥토크릴렌-305nm, 메톡시계피산에틸헥실-310nm, 부틸메톡시디벤조일메탄-356nm

이 조건에서 측정한 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 크로마토그램은 그림 1과 같다.

시료준비 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출은 일정한량의 시료를 취하여 메틸알콜 20mL를 첨가한 후 초음파분산기로 5min동안 분산시켰다. 그다음 용액을 원심분리하고 적당한량의 상등액을 취해 크로마토그래프측정을 진행하였다.

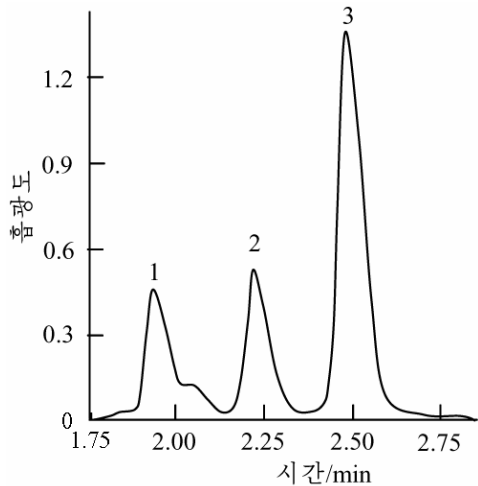


그림 1. 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 크로마토그램

## 실험결과 및 분석

### 1) 추출조건

용매의 영향 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률에 미치는 용매의 영향은 표 1과 같다.

표 1. 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률에 미치는 용매의 영향

| 시료종류        | 에틸알콜 | 50% 에틸알콜 | 50% 메틸알콜 | 메틸알콜 |
|-------------|------|----------|----------|------|
| 옥토크릴렌       | 98   | 90       | 89       | 96   |
| 메톡시계피산에틸헥실  | 95   | 87       | 88       | 94   |
| 부틸메톡시디벤조일메탄 | 86   | 92       | 90       | 97   |

표 1에서 보는바와 같이 메틸알콜을 추출용매로 리용할 때 세 성분의 추출률이 다 같이 크므로 메틸알콜을 추출용매로 리용하였다.

초음파분산시간의 영향 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률에 미치는 초음파분산시간의 영향은 그림 2와 같다.

분산시간 4min후에는 추출률이 일정하므로 대상물분석에서는 초음파분산시간을 5min으로 정하였다.

온도의 영향 온도는 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률에 거의 영향을 미치지 않는다.(그림 3)

실지 시료에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출은 20℃ 이상의 방온도에서 진행하였다.

추출용매체적의 영향 시료에서 옥토크릴렌, 메

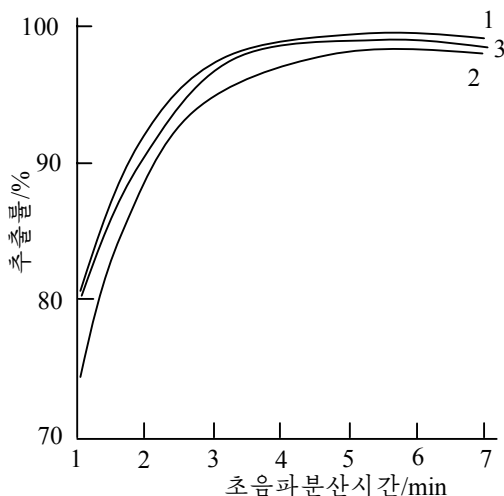


그림 2. 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 추출률에 미치는 초음파분산시간의 영향

특시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률에 미치는 메틸알콜체적의 영향은 그림 4와 같다.

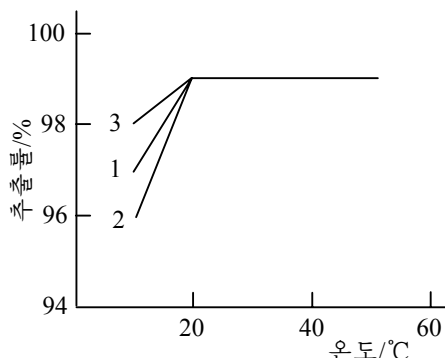


그림 3. 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 추출률에 미치는 온도의 영향

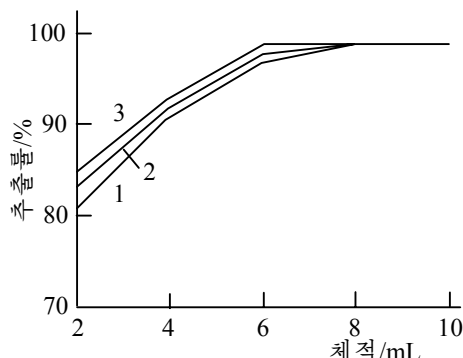


그림 4. 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 추출률에 미치는 메틸알콜체적의 영향

시료에 첨가하는 메틸알콜의 체적이 증가함에 따라 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 추출률도 커지다가 8mL 이상에서는 추출률이 일정해지므로 대상물분석에서는 메틸알콜을 20mL 첨가하여 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄을 추출하였다.

## 2) 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 분리조건

실험방법의 UPLC측정조건에서 이동상조성의 변화에 따르는 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 크로마토그램은 그림 5와 같다.

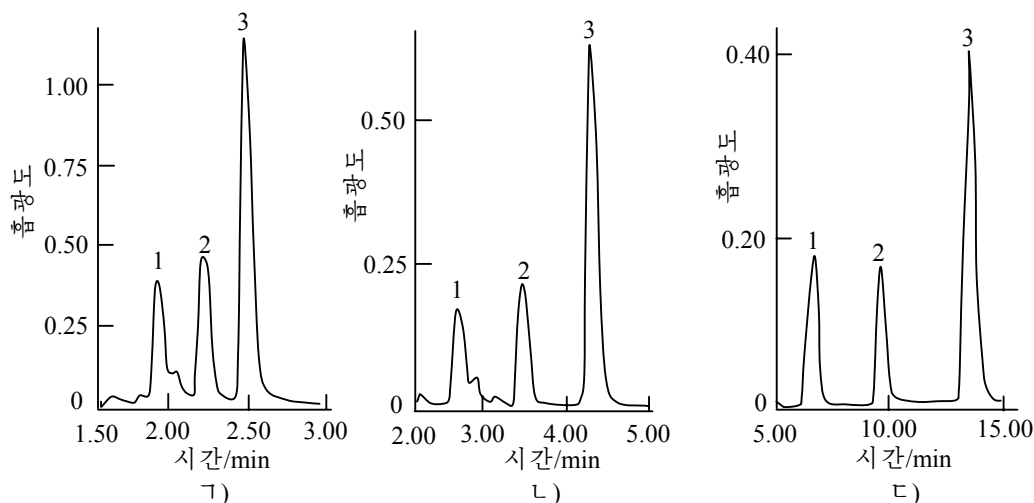


그림 5. 이동상조성의 변화에 따르는 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 크로마토그램

ㄱ) 메틸알콜 100%, ㄴ) 0.02mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 메틸알콜=10 : 90(체적비),

ㄷ) 0.02mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 메틸알콜=20 : 80(체적비)

그림 5에서 보는바와 같이 메틸알콜의 함량이 증가함에 따라 세 물질의 유지시간이 커지면서 분리도 더 잘된다. 그러나 이동상의 조성에 따라 흡광도에서 큰 차이가 있다.

그러므로 화장품속에 존재하는 방해성분에 따라 각이한 이동상조성을 리용할수 있으나 감도를 높이고 분석시간을 줄이기 위해서는 메틸알콜의 함량을 증가시키는것이 좋다.

### 3) 검량선의 선형범위와 검출한계

옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 농도와 크로마토그램봉우리면적사이의 관계는 그림 6과 같으며 이때 상관결수, 검출한계(S/N=3)를 표 2에 보여주었다.

표 2. 자외선흡수제들의 회귀방정식, 상관결수, 검출한계

| 물질   | 회귀방정식             | 상관결수  | 검출한계( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) |
|------|-------------------|-------|--|
| OCR  | $64.186X - 3.810$ | 0.998 | 0.07                                     |
| EMC  | $52.986X - 5.476$ | 0.999 | 0.06                                     |
| BMDM | $64.186X + 4.286$ | 0.999 | 0.10                                     |

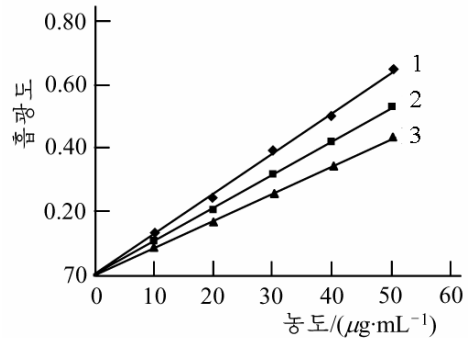


그림 6. 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 농도와 크로마토그램봉우리면적사이의 선형범위

### 4) 대상물분석

대상물분석은 표준첨가법으로 하였다.

저울질한 일정한 량의 시료와 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄표준용액을 100mL 눈금플라스크에 넣고 약 50mL 메틸알콜을 넣었다. 5min동안 초음파분산시키고 눈금까지 메틸알콜을 채운 후 원심분리관에 옮겨 7 000r/min에서 원심분리하고 일정한 량의 상등액을 취해 UPLC체계에 주입하였다.

몇가지 화장품에서 추출한 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 크로마토그램은 그림 7과 같으며 분석결과를 표 3에 보여주었다.

화장품에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄을 정량할 때 변동결수( $n=5$ )는 3.9%이하였으며 실지 시료에 첨가한 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 회수율은 95.8%이상이었다.

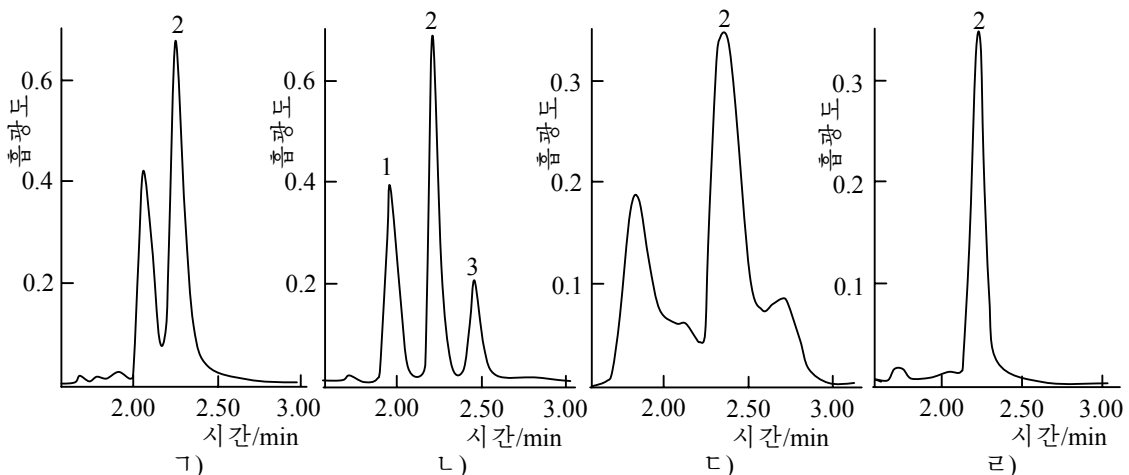


그림 7. 시료에서 추출한 옥토크릴렌(1), 메톡시계피산에틸헥실(2), 부틸메톡시디벤조일메탄(3)의 크로마토그램

ㄱ) 물크림1, ㄴ) 해빛타기방지크림1, ㄷ) 해빛타기방지크림2, ㄹ) 물크림2

표 3. 몇가지 화장품에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 함량

| 시료         | 물질          | 함량/ % | 변동계수(CV)/% | 회수률/%      |
|------------|-------------|-------|------------|------------|
| 해빛타기방지 크림1 | 옥토크릴렌       | 2.15  | 3.2        | 97.4~103.6 |
|            | 메톡시계피산에틸헥실  | 6.40  | 2.5        | 97.1~104.7 |
|            | 부틸메톡시디벤조일메탄 | 1.45  | 3.9        | 95.8~104.9 |
| 해빛타기방지 크림2 | 메톡시계피산에틸헥실  | 8.5   | 2.8        | 97.2~102.9 |
|            | 물크림1        | 10.3  | 2.3        | 98.3~103.5 |
|            | 물크림2        | 7.90  | 3.1        | 97.7~103.1 |

## 맺는 말

초고성능액체크로마토그래프법(UPLC)을 리용하여 화장품에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄을 동시에 정량하기 위한 분석방법을 확립하고 몇가지 크림속에서 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄을 정량하였다. 확립한 분석법은 간단하고 짧은 시간에 높은 정밀도(CV 3.9%이하)로 측정할수 있으며 실지시료에 첨가한 옥토크릴렌, 메톡시계피산에틸헥실, 부틸메톡시디벤조일메탄의 회수률은 95.8%이상이다.

## 참고 문헌

- [1] Solfrid Hegstad et al.; Journal of Chromatography, B 947—948, 83, 2014.
- [2] A. Fourtanier et al.; Photodermatol. Photoimmunol. Photomed., 24, 164, 2008.
- [3] D. De Orsi et al.; Chromatographia, 64, 509, 2006.
- [4] Konghai Ni et al.; Journal of Chromatography, B 990, 181, 2015.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

## Determination of Octocrylene, Ethylhexylmethoxycinnamate, Butylmethoxydibenzoylmethane in Cosmetics by UPLC Method

Yun Jong Ho, Kim Song Hui and Jon Hye Gyong

We established the analytical method that could simply determine octocrylene, ethylhexylmethoxycinnamate and butylmethoxydibenzoylmethane in cosmetics by ultra performance liquid chromatography.

The linear range of calibration curve of octocrylene, ethylhexylmethoxycinnamate, butylmethoxydibenzoylmethane is 0.1~50 $\mu$ g/mL, the detection limit(S/N=3) is below 0.1 $\mu$ g/mL, the variation coefficient of determination for octocrylene, ethylhexylmethoxycinnamate and butylmethoxydibenzoylmethane in various cosmetics is below 3.9% and the recovery percent is over 95.8%.

Key words: UPLC, cosmetics