가스크로마토그래피를 이용한 화장품 중 항균작용의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 동시분석

이 후 섭[†] · 이 상 훈 · 김 은 죽 · 정 철 희 · 표 형 배

한불화장품(주) 품질보증팀

(2013년 9월 2일 접수, 2013년 10월 1일 수정, 2013년 12월 11일 채택)

Simultaneous Analysis of Antimicrobial Three Straight Chain 1,2-alkanediols in Cosmetics by Gas Chromatography

Hoo Seob Lee[†], Sang Hun Lee, Eun Juk Kim, Cheol Hee Chung, and Hyeong Bae Pyo

Quality Assurance Team, Hanbul Cosmetics Co. Ltd., 547-62, Daesung-ro, Sansung-myeon,
Umsung-gun, Chungcheongbuk-do 369-834, Korea

(Received September 2, 2013; Revised October 1, 2013; Accepted December 11, 2013)

요 약: 화장품에 사용되는 방부제로는 가격이 저렴하고 방부효과가 좋은 파라벤류, 페녹시에탄올 및 클로로페네신 등이 일반적으로 사용된다. 하지만, 최근들어 이들 방부제가 독성과 피부 자극을 유발할 수 있다는 소비자들의 인식으로 인하여 항균 작용이 있는 직쇄상 1,2-알칸디올로 대체되고 있는 추세이다. 하지만, 항균 작용의 직쇄상 1,2-알칸디올도 피부에 자극을 줄 수 있어 제한적으로 사용되어야 하므로 화장품 내 함량을 관리하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 가스크로마토그래피 불꽃이온화검출기(GC/FID)를 이용하여 화장품에서 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 중, 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol을 동시 분석하였다. 분석법 Validation 결과 특이성을 확인할 수 있었고, 3종의 직쇄상 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol의 검량선은 100~1,200 $\mu\text{g/g}$ 의 농도 범위에서 상관계수가 0.999 이상의 양호한 직선성을 나타내었다. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 각각 31, 40, 19 $\mu\text{g/g}$ 와 98, 108, 57 $\mu\text{g/g}$ 로 나타났다. 화장품 내 함량에 대한 정밀성(반복성)은 2.0% 이하의 상대표준편차(% RSD)를 나타냈고, 정확성(회수율)은 99.3 ~ 103.3%, 99.4 ~ 106.7%, 97.5 ~ 107.3%로 각각 나타났다. 따라서 화장품 내에서 3종의 1,2-알칸디올류의 동시 분석이 가능함을 알 수 있었다. 본 시험법은 3종의 1,2-알칸디올류를 화장품에서 정확하게 정량하는데 활용될 수 있을 것이다.

Abstract: Preservatives such as paraben, phenoxyethanol, and chlorophene are commonly used in cosmetics thanks to cheap price and good antiseptic effect. Recently, consumers' concerns about their possible toxicity and skin irritation forced them to be replaced with straight 1,2-alkanediols. However, as the alkanediols may also irritate skin, limited amount of them should be used in cosmetics. Three 1,2-alkanediols including 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, and 1,2-octanediol in cosmetics were analyzed simultaneously by gas chromatography with flame ionization detector. As a result of method validation, the specificity was confirmed by the calibration curves of 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, and 1,2-octanediol showing good linearity correlation coefficient of above 0.999 over the concentration range of 100 ~ 1,200 $\mu\text{g/g}$. The limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) of 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, and 1,2-octanediol were 31, 40, and 19 $\mu\text{g/g}$ and 98, 108, and 57 $\mu\text{g/g}$, respectively. The precision (Repeatability) of the amount in cosmetics showed less than 2.0%. Relative Standard Deviation (% RSD) and the Accuracy (% recovery) of the amount in cosmetics showed 99.3 ~ 103.3, 99.4 ~ 106.7, 97.5 ~ 107.3% respectively. As a result, simultaneous analysis

[†] 주 저자 (e-mail: egija27@hanbul.co.kr)

of antimicrobial three 1,2-alkanediols in cosmetics were possible. This method can be utilized in accurate quantitative analysis of 1,2-alkanediols in cosmetics.

Keywords: gas chromatography, pentanediol, octanediol, hexanediol, alkanediol

1. 서 론

화장품에 사용되는 방부제의 종류는 매우 다양하며 화장품 산업의 증가로 인해 그 사용량 또한 증가하는 추세이다. 화장품은 미생물이 이용 가능한 성분들이 풍부하여 장기간 보관 및 사용 중에 미생물에 오염되기 쉬우므로 이를 방지하기 위해 방부제를 사용하는 것은 필수적이기 때문이다. 일반적으로 화장품의 방부제로 사용되는 대부분의 화학 방부제로는 파라옥시안식향산류(파라벤류), 페녹시에탄올, 클로로페네신 등이 사용되지만, 이러한 화학 방부제들은 미생물의 성장을 억제하여 제품의 안정성을 부여함과 동시에 민감성 피부 및 접촉성 피부염 등 피부 알러지와 환경 호르몬 및 자극 유발의 원인이 되기도 한다[1,2]. 또한 안전 지향의 소비자들 요구로 인해 화장품의 표시성분으로 제품에 표기되는 화학 방부제에 대한 소비자의 거부감이 크게 증가하고 있다. 따라서 화장품에 사용되는 모든 화학 방부제들은 사용상의 제한이 필요한 원료(배합한도)로 지정하여 관리되고 있다. 이러한 많은 소비자들의 안전성에 관한 요구로 인해 화장품 업계에서는 방부제를 사용하지 않은 preservative-free 제품, 자체 방부기능을 가능하게 할 수 있는 원료를 사용하는 self-preserving 제품 등에 관심이 많았다[3]. 최근에는 자체 항균작용이 있는 직쇄상 1,2-알칸디올의 원료를 사용하여 화장품에서 방부 효과를 나타낼 수 있는 방법이 지속적으로 검토되고 있다. 항균작용의 직쇄상 1,2-알칸디올 중 대표적으로 1,2-octanediol (caprylyl glycol)과 1,2-hexanediol (ehtylhexyl glycerin) 성분 등이 화장품 내에서 항균작용 기능의 원료로 적용되어 사용하고 있다[3-6]. 하지만, 항균작용의 직쇄상 1,2-알칸디올류도 자극을 유발할 수 있으므로 화학 방부제와 마찬가지로 사용상의 제한 기준이 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 항균 작용을 하는 직쇄상 1,2-알칸디올류 성분들 중 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 성분을 로션 화장품 내에

서 Gas chromatography / Flame ionization detector (GC/FID)로 동시 분석 방법을 시도하였다. 또한 화장품은 그 자체의 구성성분이 다양하고 방해물질이 다량 존재 하므로 이를 해결하기 위해서는 신속하면서도 정확한 분석법이 확립되어야 하므로 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 GC/FID 동시분석법의 과학적인 근거 및 타당성을 입증하기 위해 특이성, 직선성, 정밀성, 정확성, 검출한계 및 정량한계 설정 등 분석법의 Validation을 실시하였다. 본 연구의 동시분석법을 이용하여 기존 방부제의 대체 성분으로 사용가능한 항균작용의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 품질관리에 기초자료로 제시하고자 하였다[7,8].

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

본 연구에 이용된 시료는 로션 제형의 대조액과 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류를 임의 투입한 화장품을 검체로 사용하였고, 동시분석실험에 사용한 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올의 표준시약은 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol (Sigma-Aldrich, USA) 그리고 가스크로마토그래피용 메탄올을 사용하였다. 실험에 사용된 분석기기는 GC (Acme 6000, 영린기기, 한국), 분석 컬럼은 DB-WAX capillary column (60 m, 0.25 mm id., 0.25 μ m film thickness, Agilent J&W, USA), Detector는 FID (불꽃이온화 검출기)를 사용하였다.

2.2. 분석방법 및 Validation

본 실험에 적용한 로션 제형의 화장품 대조액의 조성은 Table 1에 나타냈고, 이 화장품 대조액에 항균 작용의 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 표준시약을 각각 약 0.1 ~ 0.8% 함량으로 임의 투입한 로션 제형의 화장품을 농도별로 검체를 각각 약 10 g을 정밀히 칭량하여 100 mL 플라스크에 넣고, 메탄올을 약 80 mL가 되도록 첨가하여 30분간 초음파 추출 후 메탄올을 추가로 첨가

Table 1. Ingredients of the Lotion Cosmetic Product

Ingredient	Content(%)	Ingredient	Content(%)
Water	qs to100	Glyceryl stearate	0.3000
Glycerin	10.0000	Peg-100 stearate	0.3000
Snail secretion filtrate	10.0000	Glyceryl caprylate	0.1500
Cyclomethicone	3.0000	Carbomer	0.1000
Dimethicone	3.0000	Tocopheryl acetate	0.1000
Betaine	2.0000	Triethanolamine	0.1000
Butylene glycol	2.0000	Xanthan gum	0.0300
Squalane	1.0000	Polysorbate 20	0.0180
Cetyl alcohol	1.0000	Disodium edta	0.0100
Peg-20 methyl glucosesquistearate	0.7000	Etc.	-
1,2-pentanediol	0.1~0.8	1,2-hexanediol	0.1~0.8
1,2-octanediol	0.1~0.8		

하여 100 mL로 정용하여 분석시료로 사용하였다. 이 액을 Advantec syringe 필터(PTFE, 0.45 μ m)로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 표준용액의 조제는 Sigma-Aldich사에서 구입한 3종의 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol의 표준시약 약 1.0 g을 각각 정밀하게 칭량하여 메탄올에 넣어 100 mL로 한 액을 표준액으로 하였다. 이 표준액을 각각 10 mL를 취하여 혼합한 후, 메탄올을 넣어 100 mL로 하여 혼합 표준용액을 만들어 사용하였다. 분석에 사용한 GC는 FID가 장착된 Acme 6000 system (영린기기, 한국)을 사용하였고 주입구와 검출기의 온도는 각각 230 $^{\circ}$ C와 250 $^{\circ}$ C로 설정하였으며, 이동상으로는 질소가스 3.0 mL/min를 사용하였다. 시험용액 및 혼합 표준용액은 1 μ L를 주입하였으며, split ratio 10 : 1 조건으로 50 $^{\circ}$ C에서 시료를 주입하고 5분간 유지한 후 10 $^{\circ}$ C/min의 비율로 250 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시켜 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol을 동시 분석하였다.

GC/FID를 이용한 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 동시 분석법의 타당성을 검토하는 Validation은 특이성, 직선성, 정밀성(재현성), 정확성(회수율) 및 정량한계, 검출한계 등을 이용하여 검토하였다.

2.3. 특이성(Specificity)

특이성은 공존이 예측되는 불순물, 분해물 및 배합

성분들이 서로 영향을 받지 않고 특이적으로 측정할 수 있는 능력이다. 대조액을 전 처리한 시험용액과 대조액에 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 혼합 표준액을 임의 투입한 분석시료를 조제한 후 전 처리하여 시험용액을 만들어 GC/FID로 측정하였고, 측정 후 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 주성분 피크의 일치여부를 비교하여 특이성을 판단하였다.

2.4. 직선성(Linearity)

직선성은 측정범위 내에 있어서 측정하는 특성치와 측정치와의 사이에 직선 관계가 있다는 것을 전제로 하고 있다. 즉 정량법의 경우 측정범위 내에서 농도 증가에 따라 비례하여 증가한다는 것을 증명해야 한다. 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 혼합 표준액을 적당히 희석하여 각 농도별 혼합 표준액을 측정한 후 성분 농도별 분석 조건에 의한 피크 면적비를 구하여 검량선을 작성하였다. 작성된 검량선으로부터 직선식의 상관계수를 구하여 직선성을 검토하였고, 3회 반복 측정하여 평가하였다.

2.5. 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 표준액 각각의 검량선의 직선성 범위가 좋은 부분을 이용하

여 혼합 표준용액을 농도별로 희석하여 3회 동시 분석한 후 다음과 같은 식을 이용하여 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 산출하였다. 또한 검량선으로부터 산출된 검출한계와 정량한계를 검증하기 위해 계산된 농도로 검액을 조제 및 분석하여 검출한계의 S/N비가 3 이상, 정량한계의 S/N비가 10 이상 되는지를 확인하여 검량선으로부터 계산된 검출한계 및 정량한계 농도가 타당한지를 검증하였다.

$$\text{검출한계} = 3.3 \times \delta/S \text{ (S/N=3)}$$

$$\text{정량한계} = 10 \times \delta/S \text{ (S/N=10)}$$

이때 δ 는 절편의 평균 표준편차이며 S는 기울기의 평균을 의미한다.

2.6. 정밀성(Precision)

정밀성은 하나의 균질화된 분석시료를 반복해서 분석할 때 재현성이 얼마나 좋으나를 나타내는 것이다. 다시 말해 분석값이 평균치에 얼마나 근접하고 집중되어 있는지를 나타내는 것이며, 실제 측정 시에는 n 회 반복 시험하여 평균과 표준편차를 구한 후 상대표준편차(% RSD)를 확인하여 2% 이내면 적합한 것으로 본다. 표준편차가 크면 원인을 알 수 없는 오차인 우연 오차가 크다는 것을 말해 준다.

2.7. 정확성(Accuracy)

정확성은 분석시료에 대한 회수율을 확인하는 것으로 분석시료의 참값(농도)에 대한 분석법에 의해 얻어진 평균 시험결과와의 근접성을 의미하며, 실제 측정 시에는 측정범위 내 농도별로 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 분석물질들을 함유한 분석시료를 조제하여 n회 반복시험한 후 평균 회수율(%)을 구해 정확성을 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 특이성(Specificity)

특이성은 분석시료 내 다른 물질(불순물, 분해물, 배합성분 등)의 공존 시 해당 분석물질을 분리하고 정량하는 분석 능력을 나타낸다. 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올 표준액(1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octane-

Figure 1. Gas chromatogram of 1,2-pentanediol (a), 1,2-hexanediol (b), 1,2-octanediol(c) standard solutions.

Figure 2. Gas chromatogram of lotion cosmetic control.

Figure 3. Gas chromatogram of spiked 1,2-pentanediol (a), 1,2-hexanediol (b), 1,2-octanediol (c) with lotion cosmetic control.

diol), 화장품 대조액 및 화장품 대조액에 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올 표준액을 투입한 분석시료를 GC/FID로 각각 측정한 결과 1,2-pentanediol 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 혼합 표준액에서의 피크 머무름 시간(Retention time, Rt)은 각각 19.05, 20.21 및 22.44 min

Figure 4. Linearity of the standard calibration curves of 1,2-pentanediol (a), 1,2-hexanediol (b) and 1,2-octanediol (c).

Table 2. Linear Regression of Standard Calibration for the 1,2-Alkanediols (n = 3)

Compounds	Concentration range ($\mu\text{g/g}$)	Regression eqn.	Correlation coefficient (R^2)
1,2-pentanediol	100~1,200	$7.9973x + 77.54$	0.9998
1,2-hexanediol	100~1,200	$8.1087x + 88.02$	0.9991
1,2-octanediol	100~1,200	$7.9499x + 44.55$	0.9997

이었으며, 머무름 시간(Rt)의 % RSD는 0.025 ~ 0.03 5%로 재현성이 있어 분석에 적합하였다. 화장품 대조액에 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올을 투입한 분석시료에서도 일정하게 나타남을 Figure 1, 2 및 3에서 알 수 있었고, 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 각 성분 피크 머무름 시간(Rt)에 화장품 대조액에서 피크가 나타나지 않아 화장품 대조액의 기타 다른 성분들과 명확하게 분리할 수 있어 특이성을 확인할 수 있었다.

3.2. 직선성(Linearity)

1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol의 표준시약을 1.0 g까지 무게를 달아 메탄올에 용해시켜 10,000 $\mu\text{g/g}$ 의 농도가 되도록 표준용액을 만들고, 이를 메탄올로 희석하여 100 ~ 1,200 $\mu\text{g/g}$ 의 농도범위로 희석하여 사용했다. 100, 800, 1,000 및 1,200 $\mu\text{g/g}$ 4 point 농도로 희석된 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 혼합 표준액을 GC/FID로 3회 반복 분석하였을 때 얻은 피크면적을 Y축으로 표준액 농도를 X축으로 하여 검량선을 작성하였고, 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류를 분석하여 얻어진 상관 관계식을 Figure 4에 나타냈다. Table 2에서 알 수 있듯이 표준액 농도범위에서 R^2 값이 모두 0.9991 이상을 나타냄에 따라 직선성이 매우 좋고 분석방법이 적합함을 알 수 있었다.

3.3. 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)

1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올 혼합 표준액을 직선성이 가장 좋은 범위에서 3회 동시 분석하여 얻어진 3개의 검량선 기울기 평균과 Y절편의 표준편차를 구해 2.5의 계산식으로 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 산출하였다. 즉, 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올 중 1,2-pentanediol과 1,2-hexanediol은 31 ~ 40 $\mu\text{g/g}$ 의 검출한계와 98~108 $\mu\text{g/g}$ 의 검출한계를 나타냈고, 1,2-octanediol은 19 $\mu\text{g/g}$ 의 검출한계와 57 $\mu\text{g/g}$ 의 정량한계를 나타내었다. 또한 화장품 시료에서 각 성분의 계산된 검출한계와 정량한계의 타당성을 입증하기 위해 로션 제형의 화장품에 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 표준시약을 임의 투입하고 메탄올로 전처리하여 최종적으로 약 20, 30, 40, 60, 100 $\mu\text{g/g}$ 농도가 되도록 한 시료 검액을 분석하였다. 시료 내 각각 분석된 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올의 피크 높이와 베이스라인 노이즈 비(S/N)를 구하여 검량선으로부터 계산하여 얻어진 검출한계와 정량한계의 농도값을 검증하였다. 그 결과 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 검출한계는 S/N비가 5 이상, 정량한계는 S/N비가 12 이상임이 확인되어 검량선으로부터 계산된 검출한계와 정량한계의 농도값이 타당함을 검증하였고 그 결과를 Table 3에서 나타내었다.

Table 3. The Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) for the Determination of the 1,2-Alkanediols

Standards	LOD ($\mu\text{g/g}$)	S/N	LOQ ($\mu\text{g/g}$)	S/N
1,2-pentanediol	31	7.2	98	12.4
1,2-hexanediol	40	6.9	108	18.6
1,2-octanediol	19	5.7	57	20.8

Table 4. Precision (System Suitability) for the Determination of the 1,2-Alkanediols (n = 6)

Compounds	Conc. ($\mu\text{g/mL}$)	Average Rt (min)	RSD (%)	Average area	RSD (%)
1,2-pentanediol	800	19.043	0.025	8174.6	0.5
1,2-hexanediol	800	20.21	0.035	9028.7	1.0
1,2-octanediol	800	22.435	0.035	9187.2	1.2

3.4. 정밀성(Precision)

정밀성은 검액에 대한 재현성을 확인하는 것으로 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 800 $\mu\text{g/g}$ 농도의 검액을 6회 반복 측정하여 머무름 시간(retention time, Rt)과 측정값(area)의 상대표준편차(% RSD)로 시스템 적합성(System Suitability)을 확인하였다. 또한 화장품 대조액에 800, 1,000, 1,200 $\mu\text{g/g}$ 농도의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 혼합 표준액을 첨가하여 화장품 검체를 만든 후 전 처리하여 농도 농도별로 각각 3회 반복 총 9번 동시 분석하여 측정된 시료 중 농도값의 상대표준 편차(% RSD)로 검액에 대한 재현성 즉, 반복성(Repeatability)을 확인하였다. 시스템 적합성(System Suitability)에 대한 결과는 Table 4에서 볼 수 있듯이 검액 중 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol의 머무름 시간(Rt) 및 측정값(area)의 상대표준편차(% RSD)는 매우 우수하게 나타났다. 또한 검액에 대한 재현성 즉, 반복성(Repeatability)에 대한 정밀성도 각각 농도별 검액들의 상대표준편차(% RSD)가 약 2%이하로 나타남을 Table 5에서 확인할 수 있었다.

3.5. 정확성(Accuracy)

정확성은 분석 시료에 대한 회수율(% Recovery)을 확인하는 것으로 로션 제형의 화장품 대조액에 800, 1,000, 1,200 $\mu\text{g/g}$ 농도의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 혼합 표준액을 첨가하여 검체를 만든 후 농도별로 각각 3회 반복 총 9회 동시 분석 하여 화장품에서 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 회수율(%)을 확인하였다. 로

션 제형 화장품 내에서 1,2-pentanediol의 회수율은 99.3 ~ 103.3%, 1,2-hexanediol은 99.4 ~ 106.7% 및 1,2-octanediol의 회수율(%)은 97.5 ~ 107.3 % 이내로 각각 확인되어 화장품 내에서 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 동시 분석법의 정확성이 매우 우수한 것으로 Table 5에서 알 수 있었다.

3.6. 고찰

화장품의 방부력 및 안정성을 위해 투입되는 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 함량은 일반적으로 0.5~0.8% 정도 사용된다. 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 분석은 여러 가지 분석기기 GC/FID, HPLC ELSD, HPLC RI 등을 사용하여 정량 분석이 가능하다. 하지만 HPLC ELSD, RI 검출기를 사용한 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 분석은 재현성, 분석컬럼 선택 및 분석 감도가 GC/FID 보다는 일반적으로 떨어진다. 본 실험에서 알 수 있듯이 GC/FID 기기를 이용하여 현재 화장품에 사용되는 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 동시분석 및 정량분석이 가능함을 증명하였다. 본 실험은 화장품에 적용하는 첫 번째 동시 분석으로 로션 제형에서만 분석을 진행 하였지만 이 실험을 토대로 여러 제형의 화장품에서 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 정량분석 실험이 향후에는 이루어질 것으로 사료된다.

4. 결 론

미생물 오염을 통해 화장품이 변질되거나 분해되는

Table 5. Accuracy (Recovery) and Precision (Repeatability) for the Determination of the 1,2-Alkanediols in Lotion Cosmetic (n = 3)

Compounds	Spiked ($\mu\text{g/g}$)	Measured ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)	Repeatability (% RSD)
1,2-pentanediol	800	820.8	102.6	0.6
		814.4	101.8	
		826.4	103.3	
	1000	1002	100.2	0.13
		1000	100.0	
		999	99.9	
	1200	1233.6	102.8	1.47
		1202.4	100.2	
		1191.6	99.3	
1,2-hexanediol	800	852	106.5	1.34
		828.8	103.6	
		853.6	106.7	
	1000	1022	102.2	1.19
		1016	101.6	
		994	99.4	
	1200	1266	105.5	2.06
		1219.2	101.6	
		1207.2	100.6	
1,2-octanediol	800	8424	105.3	1.64
		809.6	101.2	
		831.2	103.9	
	1000	986	98.6	0.53
		986	98.6	
		975	97.5	
	1200	1287.6	107.3	1.51
		1256.4	104.7	
		1242	103.5	

것을 방지하기 위해 사용되는 살균, 보존제인 화학 방부제는 소비자의 안전을 위해 최근에는 자체 항균 작용이 있는 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류가 대체 방부제로 다양하게 이용되어질 것으로 기대되어지고 있다. 하지만 화장품에 사용되는 방부제들과 마찬가지로 항균 작용의 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류 또한 피부 자극에 민감할 수 있으므로 화장품에 사용 시 어느 정도 제한이 되어질 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 화장품 내에서 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 GC/FID 동시 분석법을 마련함과 동시에 분석법 Validation을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 화장품 중 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류(1,2-

pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol) 성분은 60 m DB-WAX 컬럼을 이용하여 injector 온도 230 °C, detector 온도 250 °C, 질소유량 3.0 mL/min 및 split ratio 10 : 1 조건으로 50 °C에서 시료를 주입하고 5분간 유지한 후 10 °C/min의 비율로 250 °C까지 온도를 상승시켜 동시 분석했을 때 양호하게 분리되었다.

2) 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 직쇄상 1,2-알칸 디올류 피크의 머무름 시간(Rt)은 각각 19.05 min, 20.21 min 및 22.44 min이었으며, 100 ~ 1,200 $\mu\text{g/g}$ 의 농도 범위에서 상관계수가 0.9991 이상의 양호한 직선성을 나타내었다.

3) 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종

의 직쇄상 1,2-알칸 디올류의 검출한계(LOD)는 각각 31, 40, 및 19 $\mu\text{g/g}$ 이었고, 정량한계(LOQ)는 각각 98, 108, 및 57 $\mu\text{g/g}$ 이었다.

4) 화장품 중 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, 1,2-octanediol 3종의 직쇄상 1,2-알칸디올류의 GC/FID 동시 분석법에 대한 시스템의 적합성을 확인하였고, 검액의 농도별 반복성(재현성)의 상대표준편차(% RSD)는 약 2% 이하로 나타났으며 화장품 내에서 정확성(회수율)은 각각 99.3 ~ 103.3%, 99.4 ~ 106.7% 및 97.5 ~ 107.3%로 매우 양호하게 나타났다.

본 실험에서는 화학 방부제 대체 원료로 사용할 가능성이 있는 자체 향균 작용의 3종의 직쇄상 1,2-알칸 디올류에 대한 GC/FID 분석법의 타당성을 검증하였고, 이를 바탕으로 화장품 내에서 사용상 제한이 필요한 원료로 설정되었을 경우 품질관리에 대한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

Reference

1. S. R. Marouchoc, Cosmetic preservation, *Cosmet. Technol.*, **2**, 38 (1980).
2. M. G. Soni, I. G. Garabin, and G. A. Burdock, Safety assesment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens), *Food Chem. Toxcol.*, **43**(7), 985 (2005).
3. D. S. Orth and J. J. Kabara, Presevative-free and selfpreserving cosmetics and drugs, *Cosmet. Toil.*, **113**, 51-58 (1998).
4. T. A. Gaonkar, I. Geraldo, M. Shintre, and S. M. Modak, *In vivo* efficacy of an alcohol-based surgical hand disinfectant containing a synergistic combination of ethylhexylglycerin and preservatives, *J. Hosp. Infect.*, **63**, 412-7 (2006).
5. M. S. Shintre, T. A. Gaonkar, and S. M. Modak, Efficacy of an alcohol-based healthcare hand rub containing synergistic combination of farnesol and benzethonium chloride, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **209**, 477-87 (2006).
6. S. Levy, Safety of a new preservative system containing 1,2-hexanediol and caprylyl glycol for use in cosmetic products, *J. Am. Acad. Dermato.*, **58**, Suppl. 2, AB55 (2008).
7. C. M. Riley, Development and validation of analytical methods, eds. C. M. Riley and T. W. Rosanske, **3**, 20, Elsevier Science Ltd., U. K. (1996).
8. KFDA Notice No 2009-173, Regulation of Validation Protocol in Drug, Ministry of Food and Drug safety, KOREA (2009).