

Application News

No. 12-MO-484-K

MALDI-TOF Mass Spectrometry Analysis MALDI-8030

Dual Polarity Benchtop MALDI-TOF 질량분석기 MALDI-8030을 이용한 화장품 중 색소의 Negative mode 분석

Negative Mode Detection of Pigments in Cosmetics using the MALDI-8030 Dual Polarity Benchtop MALDI-TOF Mass Spectrometer

사용자 활용 포인트

- ◆ Benchtop MALDI-TOF로 립스틱 제품 중 색소를 간편하게 분석할 수 있다.
- ◆ Negative mode에서 우수한 분해능과 정확도를 갖는 양질의 스펙트럼으로 화장품 안전성 확인에 유용하다
- ◆ 유기농, 비건 및 할랄 사용자를 위한 화장품 적합성을 확인하는 데 유용한 분석 절차이다.

■ 서론

화장품은 2024년 추정 가치가 약 8,630억 달러로 지속적으로 성장 중인 거대한 산업이다^[1]. 산업의 3대 주요 부문은 스킨케어, 헤어케어, 메이크업으로 나뉜다. 색상은 소비자의 매력을 결정하고, 신체 이미지에 대한 자신감을 높여주기 때문에 화장품의 성공을 위한 근본적인 특성이다.

색소는 일반적으로 화장품용 착색제로 사용된다. 이들은 부분적으로 수용성과 혼화성인 자유 형태로 존재할 수 있으며, 또는 불수용성인 '레이크'로 존재할 수 있는데 이는 보다 안정한 유도체로 메이크업 제품이 오래 지속되는 특성을 나타내게 한다. 색소의 레이크는 색소 중심에 염(예: 알루미늄, 바륨, 칼슘, 지르코늄)을 혼합하여 생성된다.

유럽에서는 화장품의 색소의 사용 및 안전성이 유럽연합 화장품에 관한 규정(European Regulation of Cosmetics, EC1223/2009)에 의해 규제된다. 화장품에 사용이 허용되는 색소는 일반 이름과 함께 고유한 색상 지수(Colour Index, CI)번호를 제품 라벨에 명시해야 한다. 표 1에는 립 제품에서 찾을 수 있는 가장 일반적인 색소 중 일부를 나열하였다.

고객의 제품 선택은 안전성 외에도 라이프 스타일이나 식습관에 따라 재료의 유래에 영향을 받기 때문에 분석하여 확인하는 것이 중요하다.

예를 들어 비건/할랄 시장에서는 동물성 색소의 사용을 금지하고 있다. 그 중 연지벌레의 몸에서 추출한 강한 붉은색을 띠는 색소인 카민이 있다(그림 1). 이 색소를 사용하는 것에 대한 문화적 장벽 외에 카민은 알레르기원이기도 하다.

비건/할랄 시장과 대조적으로 유기농 시장(organic market)도 있는데, 여기서 카민과 같은 천연(및 동물) 유래 색소의 사용을 제한하지 않지만 인증된 유기농 색소 사용을 요구한다.

우리는 Benchtop linear MALDI-TOF 질량분석기인 Dual Polarity MALDI-8030을 이용하여 립스틱에 존재하는 색소를 확인하였다. 다양한 시장을 대표하기 위해 유기농 립 제품 뿐만 아니라 비건/논비건 제품도 선택하여 분석하였다. 이 뉴스레터를 통해 립스틱 매트릭스에서 색소를 추출하고 Negative mode로 분석하는 간단하고 빠른 방법을 제안하고자 한다(그림 2).



그림 1. 카민 색소

■ 분석 조건과 시료

시료는 상업용 브랜드 립스틱으로 영국에서 구입하였다: 논비건/비유기농 2개, 유기농(논비건) 1개, 비건/할랄(비유기농) 1개. 다음의 색소 표준물질은 Merck Life Science에서 구입하였다: Yellow 6, Yellow 5, Carmine, Red 7, Red 36은 Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 구입하였다.

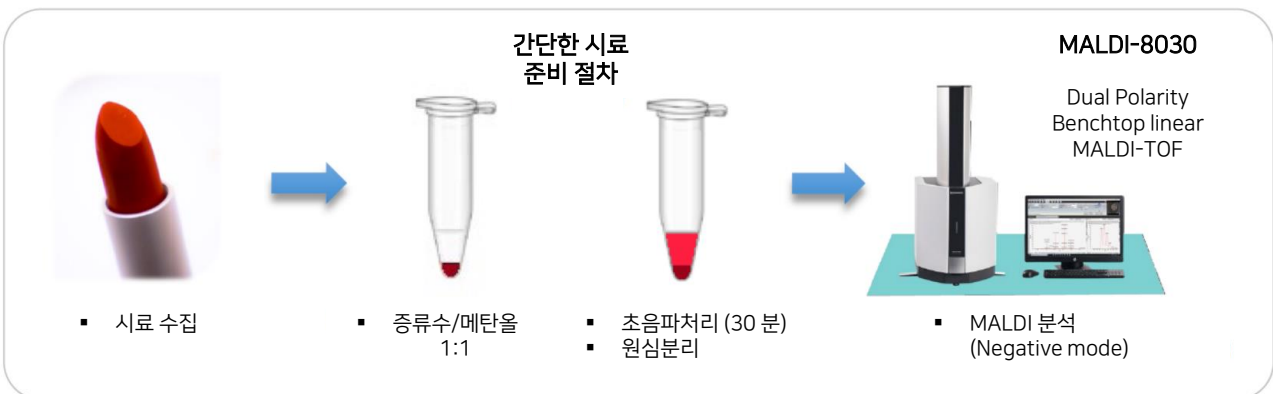












그림 2. 화장품 중 색소 검출을 위한 시료 전처리와 분석 절차

표 1. 유럽에서 화장품에 사용이 승인된 일반적인 색소 목록

Common name	Colour Index (CI)	Colour
YELLOW 5 LAKE	19140	
YELLOW 6 LAKE	15985	
RED 6	15850	
RED 7	15850:1	
RED 22 LAKE	45380	
RED 27	45410:1	
RED 28 LAKE	45410:2	
RED 36	12085	
CARMINE	75470	
BLUE 1 LAKE	42090	

색소 표준물질의 개별 원액은 물/메탄올(1:1)로 희석하여 1 mg/mL로 준비하였다.

시료의 준비 절차는 그림 2에 설명하였다. 일정량의 립스틱을 원심분리용 마이크로 튜브에 넣고 50 µL의 물/메탄올(1:1)을 첨가한다. 색소 추출은 용액의 색이 변하고 흐려질 때까지 최소 30분 간 초음파 처리하였다. 이 과정은 왁스/오일 매질에서 현탁액으로 색소를 옮기는 것을 용이하게 한다. 원심분리 후 추출된 색소를 포함하는 용액을 분석을 위해 회수한다.

MALDI 분석을 위해 시료를 9-아미노아크리딘(9-AA, 메탄올로 희석하여 조제, 10 mg/mL)으로 플레이트에 점적한다. 모든 분석은 동위원소 질량을 측정하기 위해서 MALDI-8030에서 Negative mode로 분석하였다. 시료 내 색소 종류를 확인하기 위해 표준물질 및 시료에 대해 MALDI-7090에서 MALDI-MSMS 데이터를 수집했지만 일상적인 분석에는 필요하지 않다(데이터는 표시하지 않음).

■ 논비건/비유기농 립스틱의 분석결과

표 2는 립스틱 4 종의 라벨에 기재된 색소들과 함께 색소 검출여부 및 색소 확인 방법을 요약하여 정리하였다. 화장품 제조업체들은 대개 다양한 색상이나 색소를 사용해 제품 라인을 생산한다. 따라서 동일한 성분/색소가 전체 제품 라인에 대해 기재될 수 있지만 실제로는 색상에 따라 일부 색소는 제형에 존재하지 않을 수 있다.

브롬 및 염소 원소가 매우 독특한 동위원소 분포를 보이는 Red 22 및 Red 28 색소의 경우, 계산된 종과 검출된 종의 동위원소 패턴을 비교하여 색소의 유무를 확인하였다. 표의 완성을 위해 다른 색소는 MSMS 데이터로 확인하였다(데이터는 표시하지 않음).

그림 3은 2개의 논비건/비유기농 립스틱(립스틱 1 및 립스틱 2)의 Negative mode MALDI 스펙트럼을 보여준다. 립스틱 1의 경우, 아래의 색소가 발견되었다: CI 15850/Red 7 (m/z 385.049 exact, m/z 385.078 detected); CI 15985/Yellow 6 레이크 (m/z 407.001 exact, m/z 407.007 detected); CI 45380/Red 22 Lake (m/z 642.702 exact, m/z 642.552 detected). 립스틱 2의 경우 아래의 색소가 발견되었다: CI 15850/Red 7 (m/z 385.049 exact, m/z 385.173 detected); CI 15985/Yellow 6 레이크 (m/z 407.001 exact, m/z 407.021 detected); CI 19140/Yellow 5 레이크 (m/z 466.997 exact, m/z 466.960 detected);

CI 45410/Red 28 레이크 (m/z 778.547 exact, m/z 778.354 detected). 정확한 m/z 값은 염을 제외한 단일 동위원소 종에 대해 계산되었다.

표 2. 4가지 립스틱의 성분 목록에 명시된 색소 및 MALDI-8030에서의 검출 여부

논비건/비유기농 립스틱 1		
+/-May contain *	검출여부	ID confirmed
CI 45380 / RED 22 LAKE	YES	a
CI 15850 / RED 7	YES	b
CI 15985 / YELLOW 6 LAKE	YES	b
CI 45410 / RED 28 LAKE	NO	-
CI 19140 / YELLOW 5 LAKE	NO	-
CI 42090 / BLUE 1 LAKE	NO	-
CI 75470 / CARMINE	NO	-

논비건/비유기농 립스틱 2		
+/-May contain *	검출여부	확인 방법
CI 45410 / RED 28 LAKE	YES	a
CI 15850 / RED 7	YES	b
CI 15985 /YELLOW 6 LAKE	YES	b
CI 19140 / YELLOW 5 LAKE	YES	b
CI 45380/ RED 22 LAKE	NO	-
CI 42090 / BLUE 1 LAKE	NO	-
CI 75470 / CARMINE	NO	-

유기농 (논비건) 립스틱 3		
Contains	검출여부	확인 방법
CI 75470 / CARMINE	YES	b

비건/할랄 (비유기농) 립스틱 4		
Contains	검출여부	확인 방법
CI 15850:1	YES	b
CI 12085	YES	a

* 색소에 따라 일부 색소가 있을 수도 있고 없을 수도 있음.
a 동위 원소 분포에 의해 확인됨.
b MSMS (MALDI-7090)에 의해 확인됨.

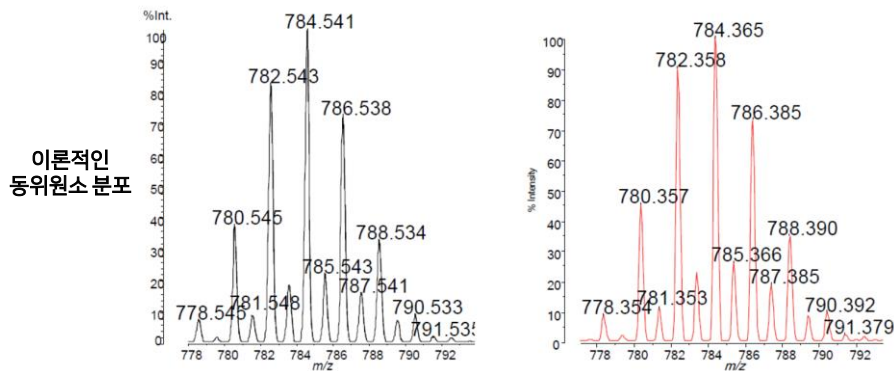
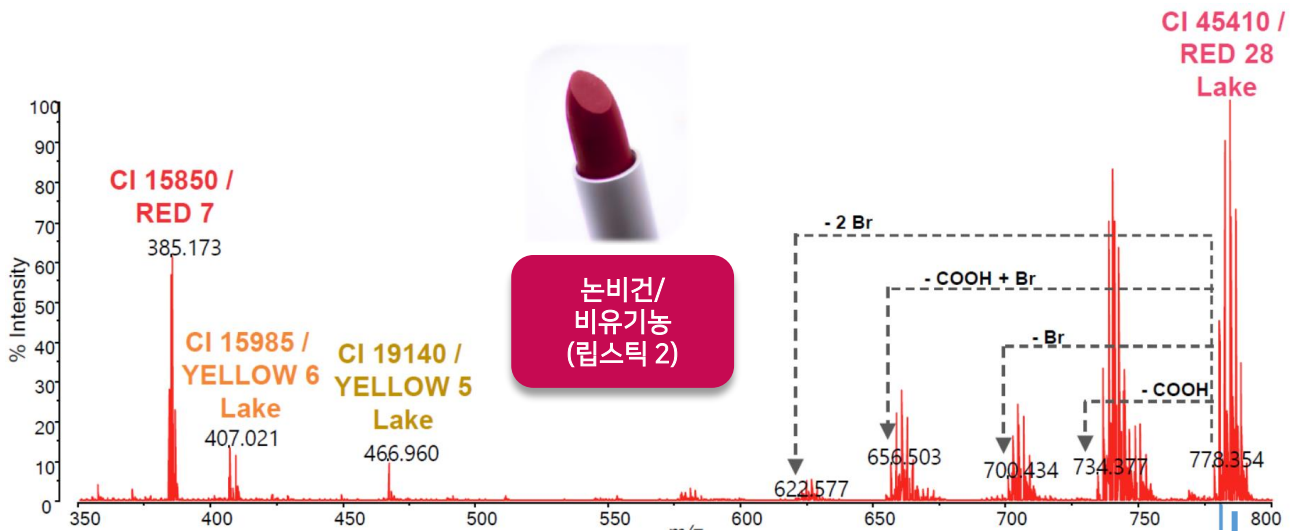
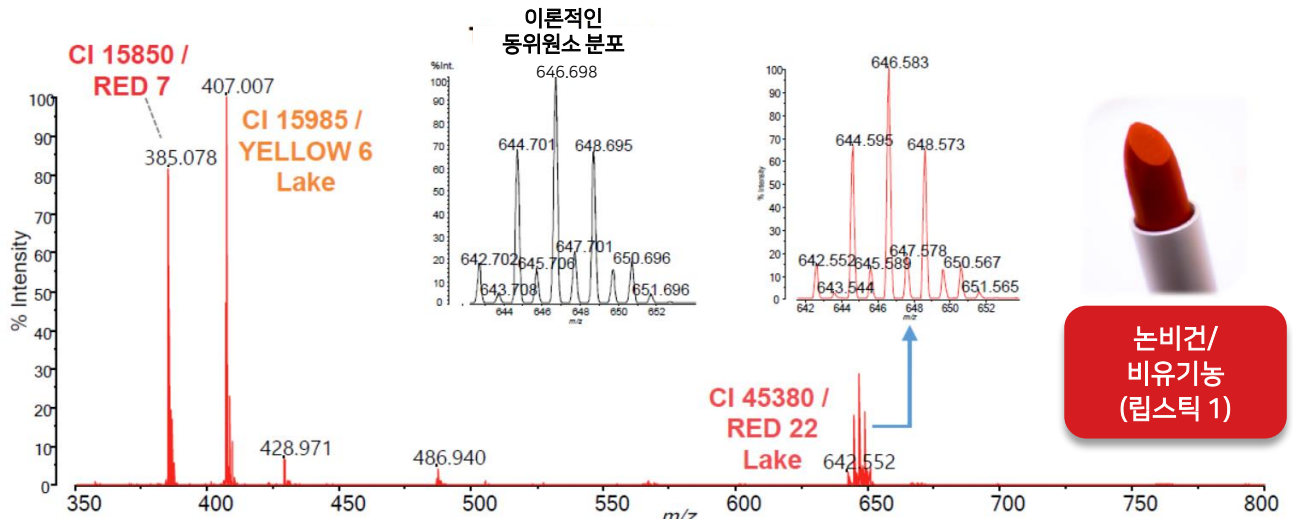


그림 3. 논비건/비유기농 립스틱 내 색소의 Negative mode MALDI 스펙트럼

■ 유기농(논비건) 립스틱의 분석결과

그림 4에는 유기농(비건) 립스틱(lipstick 3)의 Negative mode MALDI 스펙트럼을 나타내었다. 예상되는 CI 75470/카민 색소가 성공적으로 검출되었다. (m/z 491.083 exact, m/z 491.060 detected). 카민은 '하람(haram)' 또는 이슬람 종교에서 허용되지 않는 것으로 간주된다^[2].

■ 비건/할랄(비유기농) 립스틱의 분석결과

그림 5에는 비건/할랄(비유기농) 립스틱(lipstick 4)의 Negative mode MALDI 스펙트럼을 나타내었다. 다음과 같이 예상되는 색소가 검출되었다: CI 12085 (m/z 326.033 exact, m/z 325.996 detected); CI 15850:1 (m/z 385.049 exact, m/z 385.002 detected).

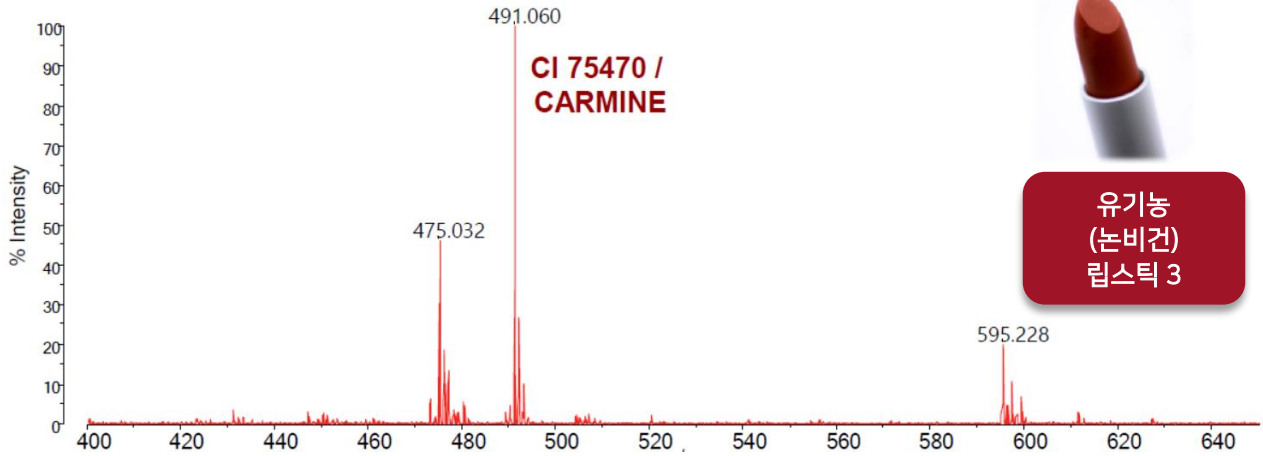


그림 4. 논비건/유기농 립스틱 내 색소의 네거티브 모드 MALDI 스펙트럼. 예상되는 CI 75470/Carmine 색소가 성공적으로 검출됨.

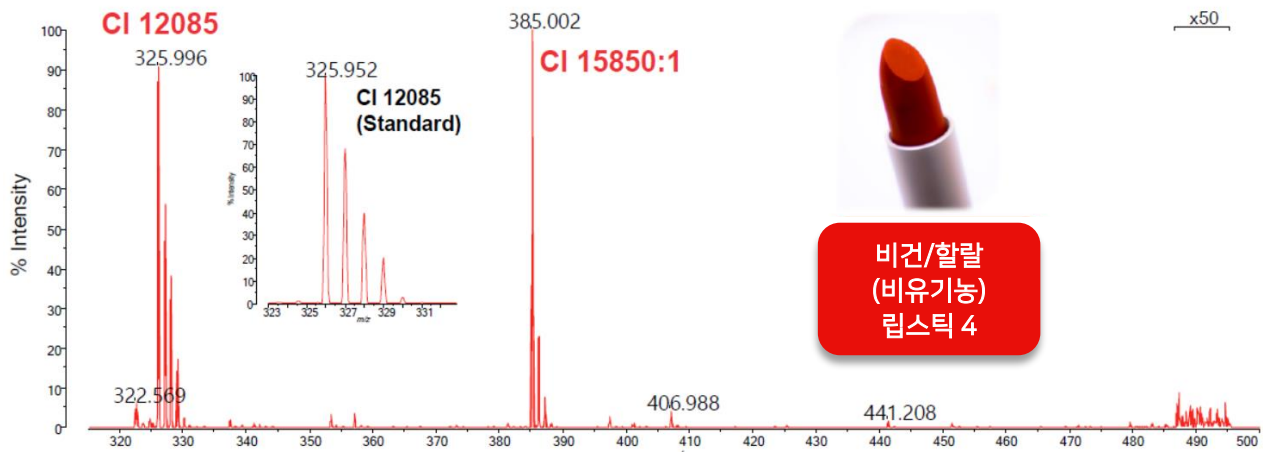


그림 5. 비건/비유기농 립스틱 내 색소의 Negative mode MALDI 스펙트럼. CI 12085와 CI 15850:1로 예상되는 색소가 성공적으로 검출됨. 카민은 립스틱 재료로 기재되지 않았으므로 m/z 491에서 피크가 보이지 않음.

■ 결론

이 뉴스레터에서는 MALDI-8030이 화장품 내 색소를 검출하는 기능을 나타내었다. 분석에 사용한 시료는 비건/할랄, 유기농, 논비건/비유기농과 같은 다양한 시장을 대표하였다.

뉴스레터에서 제안한 간단한 추출 방법은 Negative mode 검출과 결합되어 메이크업 제품의 색소 함량에 대한 정성적 정보를 얻기 위한 빠르고 간단한 분석 솔루션을 제공한다. 이를 통해 비건, 유기농 및 할랄 사용자와 같은 고객의 문화적 요구에 따라 적합성을 확인하는 데 사용할 수 있다.

■ 참고문헌

- [1] Zion Market Research. 2018. 'A Global Cosmetic Products Market Size, Share 2017: Industry Trends, Growth Analysis and Forecast, 2024.' [online]. [Accessed 20 December 2020]. Available from: <http://www.globenewswire.com/news-release/2018/06/22/1528369>.
- [2] Riaz, M.N. and Chaudry, M.M., 2018. 30 Halal Food Model. Handbook of Halal Food Production, p.30.