

방부제 용해도의 교차점에 대하여

鄭 教 民

太平洋化學技術研究所

序 論

병원성 미생물에 의한 오염 및 변질 미생물의 생장에 따른 제품의 변질을 방지하기 위하여 방부제를 첨가하며(정과 홍, 1977), 향장류의 대부분은 물과 오일이 계면활성제에 의해 분산되어 있는 형태이다.

계면활성제에 의하여 방부제가 불활성화되지 만(정, 1981), 본 보고에서는 오일양의 변화에 따른 paraben 류의 방부력을 비교하였다.

현재 방부력은 액상의 방부제 농도에 의해 결정된다고 알려져 있으며(정, 1979), 오일 양이 증가할 때 방부력을 유지하기 위하여 더 많은 방부제가 요구된다. 대신 액상의 양이 증가하면 오일에 녹아있던 방부제가 액상으로 移轉하기 때문에(정, 1979), 적은 양으로 효과를 나타낼 수 있다.

한편 유동파라핀과 같은 포화탄화수소계 오일은 방부제를 잘 녹이지 못하기 때문에, 오일 양이 증가하면 증가할수록 액상의 방부력은 증가하며, 여러 오일을 섞어 방부제에 대한 분배율이 1인 혼합오일계도 만들 수 있다.(정, 1980)

Methyl, Propyl, butyl 등 여러 alkyl기를 갖는 paraben 류의 각 오일에 대한 분배율을 측정하던 중, 오일양의 증가에 따라 방부제 용해도 직선에서 교차점이 형성됨을 관찰하고, 이에 대한 방부효과를 비교하였다.

材料 및 方法

방부제로써 단일화학회사의 methyl, Propyl, butyl Paraben을 재결정하여 사용하였다. 오일은 isopropyl myristate (Em-

ery사), oleic acid(Junsei), LP70(Liquid Paraffin: Witco)를 사용하였다.

각각의 오일과 물을 부피비로써 80:20, 60:40, 40:60, 20:80으로 혼합한 뒤, 방부제를 녹여 포화되도록 진탕하였다. 층이 분리되면 물相과 오일相의 방부제를 정량하고(정, 1979, 1980), 부피를 곱하여 各相에 녹아있는 방부제의 양을 구하였다.

분배율은 같은 부피에 대한 오일의 용해도/물의 용해도이므로, 위에서 구한 값에서 이를 계산하였다.

Isopropyl myristate, Oleic acid, Liquid Paraffin 등의 오일류는 대장균에 대한 생장억제효과가 없기 때문에 24시간 경과뒤, 집중한 균수의 99.99%를 감소시키는 농도를 혼합계의 부피마다 구하였다.(정, 1981)

結果 및 考察

오일 종류별로 측정된 물相과 오일相의 방부제 농도, 용해량, 혼합계의 총 용해량, 그리고 분배율을 Tables 1-3에 수록하였다.

Methyl paraben에 대한 isopropyl myristate, oleic acid, liquid paraffin의 분배율은 前報(정, 1980)와 같이 15,4,0.25를 유지하고 있었다. Propyl, butyl paraben에 대한 각 오일류의 분배율은 Table 4에 수록하였다.

Tables 1-3에서 얻은 값을 바탕으로 혼합계에서의 방부제 용해도를 Figs 1-3으로써 도식화하였다.

Isopropyl myristate의 경우(Fig.1), propyl, butyl paraben은 오일에 대한 용해도

가 크기 때문에 20:80의 혼합비 이내에서 methyl paraben의 용해도와 교차점을 형성하였다.

Oleic acid의 경우(Fig.2), 10:90의 혼합비에서 butyl paraben과 methyl paraben의 용해도가 교차되며, 30:70의 혼합비에서 Propyl paraben과 methyl paraben의 용해도가 교차하였다. Fig.2에서 60:40의 혼합비를 갖는 혼합계를 가정하면, 계의 포화에 필요한 방부제의 양은 Propyl paraben이 0.65%, butyl paraben은 1.9%가, methyl paraben의 경우에는 0.6%이었다.

따라서 methyl paraben을 0.6%첨가함으로써 계를 포함시킬 수 있는 반면, butyl paraben의 경우에는 1.9%가 필요하므로 methyl paraben과 동량인 0.6%를 첨가할 경우에는 방부효과를 기대할 수 없을 것이다. 방부효과는 계의 포화상태보다 일반적으로 낮은 농도에서 이루어지며, 본 실험에서 얻은 대장균에 대한 최소억제 농도는 액상 방부제 포화농도의 0.7에 해당하였다. 이는 Ferguson의 원리에 따른 포화분율(saturation fraction percent) 이론이며(O'Neill 등, 1978,1979), 본 보고에서는 미생물에 대한 실험결과를 따로이 수록하지 않았고, 혼합비에 따른 최소억제농도의 도표도 방부제 용해도 적선과 경향이 일치하므로 제외하였다.

Fig. 1과 2에 따르면 오일량의 증가에 따라 형성되는 교차점 이내의 오일량을 갖는 혼합계에서는 propyl, butyl paraben의 방부력이 크며, 교차점 이상의 오일량이 많을 때에는 methyl paraben이 방부효과가 있었다.

Paraben을 물보다 적게 녹이는 탄화수소계 오일, 예를 들어 유동파라핀(Liquid Paraffin)의 경우에는 위의 현상이 일어나며 Fig. 3에 따르면 세 개 정도의 교차점이 형성되고, 오일량이 적을 때에는 butyl paraben이 85:15의 혼합비 이상에서는 propyl paraben이 효과적이었다. 그러나 방부제에 대한 오일의 용해도가 물에 대한 용해도 보다 매우 낮으므로, 탄화수소계에서는 아무 방부제를 사용하더라도 방부효과를 얻을 수 있었다.

摘 要

Isopropyl myristate에 대한 methyl, propyl, butyl paraben의 분배율은 15, 57.7, 241.2이며, oleic acid의 경우에는 4, 20.1, 112.8, 유동파라핀의 경우에는 0.25, 0.97, 2.66이었다.

각각 오일과 물의 혼합계에서 오일량의 증가에 따라 methyl paraben과 propyl, butyl paraben의 용해도는 증가하면서 교차점을 형성하였다. 혼합비에 따른 대장균에 대한 최소억제농도를 측정하였을 때, 교차점 이상의 오일량이 많을 때에는 methyl paraben이 방부효과가 높았다.

따라서 방부처방 결정에서 교차점 이상의 오일량이 많을 때에는 methyl paraben이 효과적이며, 교차점 이내에서는 propyl, butyl paraben을 사용하는 것이 효과적이다.

참 고 문 헌

1. 鄭教民, 洪淳佑, 1977. 香粧類工業에 있어서의 微生物學的 品質管理, 韓國微生物學會誌, 15, 131.
2. 鄭教民, 1979. IPM: water의 오일의 부피비에 따른 methyl paraben의 分配率. 化粧品化學會誌, 7, 40.
3. 鄭教民, 1980. 混合오일계에서의 methyl paraben의 分配率. 化粧品化學會誌, 8, 13.
4. 鄭教民, 1981. 비이온성 계면활성제 용액에서 methyl paraben의 용해도와 대장균에 대한 최소억제농도의 변화, 韓國微生物學會誌, 19, 103.
5. J. J. O'Neill et. al. 1978. Application of the Ferguson principle to the selection of sparingly soluble preservatives. Dev. Ind. Microbiol. 19, 335.
6. J. J. O'Neill et. al. 1979. selection of parabens as preservatives for cosmetics and toiletries, J. Soc. cosm. chem. 30, 25.

Table 1. Paraben solubility and partition coefficient in isopropyl myristate: water system

Cw : conc. in aqueous solution : mg/ml
 Aaq : amount in aqueous solution : mg
 Co : conc. in oil : mg/g
 Ao : amount in oil : mg
 Aaq + Ao : total amount in the system
 Kw : partition coefficient

	oil volume	Cw	Aaq	Co	Ao	Aaq + Ao	Kw
methyl paraben	80	2.0	40	35.2	2393.6	2413.6	14.96
	60	2.08	83.2	36.3	1943.1	2026.3	15.57
	40	2.15	129	38.1	1295.4	1424.4	15.06
	20	2.38	190.4	40.1	681.7	872.1	14.32
propyl paraben	80	0.48	9.6	44.2	2468.4	2478.0	64.28
	60	0.6	24	45.0	2045.1	2069.1	56.81
	40	0.68	40.8	46.0	1564	1604.8	57.50
	20	0.8	64	49.0	833	897.0	52.06
butyl paraben	80	0.28	5.6	80	5440	5445.6	242.86
	60	0.31	12.4	83	4233	4245.4	227.58
	40	0.26	15.6	72	2488	2503.6	242.34
	20	0.27	21.6	80	1360	1381.6	251.85

Table 2. Paraben solubility and partition coefficient in oleic acid : water system

	oil volume	Cw	Aaq	Co	Ao	Aaq + Ao	Kw
methyl paraben	80	2.06	41.2	9.8	666.4	700.6	4.04
	60	2.24	89.6	10	510	599.6	3.79
	40	2.4	144	11.8	401.2	545.2	4.18
	20	2.36	188.8	14.6	248.2	437.0	5.26
propyl paraben	80	0.6	12	12.4	843.2	855.2	17.57
	60	0.74	29.6	14.1	719.1	748.7	16.20
	40	0.7	42	18.2	618.8	660.8	22.10
	20	0.74	59.2	19.1	324.7	383.9	24.55
butyl paraben	80	0.25	5	-	-	-	-
	60	0.27	10.8	37.2	1897.2	1908.0	117.11
	40	0.28	16.8	36.7	1247.8	1264.6	111.41
	20	0.28	22.4	36.2	615.4	637.8	109.89

Table 3. Paraben solubility and partition coefficient in liquid paraffin: water system

	oil volume	Cw	Aaq	Co	Ao	Aaq+Ao	Kw
methyl paraben	80	2.52	50.4	0.77	61.6	112	0.306
	60	2.46	98.4	0.66	39.7	138.1	0.269
	40	2.64	158.4	0.49	19.6	178.0	0.186
propyl paraben	80	0.8	16	0.78	62.4	78.4	0.975
	60	0.76	30.4	0.77	46.2	76.6	1.013
	40	0.82	49.2	0.76	30.4	79.6	0.927
butyl paraben	80	0.3	6	0.84	67.2	73.2	2.8
	60	0.33	13.2	0.84	50.4	63.6	2.546
	40	0.32	19.2	0.84	33.6	52.8	2.625

Table 4. Partition coefficients of parabens

	methyl paraben	propyl paraben	butyl paraben
isopropyl myristate	15	57.7	241.8
oleic acid	4	20.1	112.8
liquid paraffin	0.25	0.97	2.66

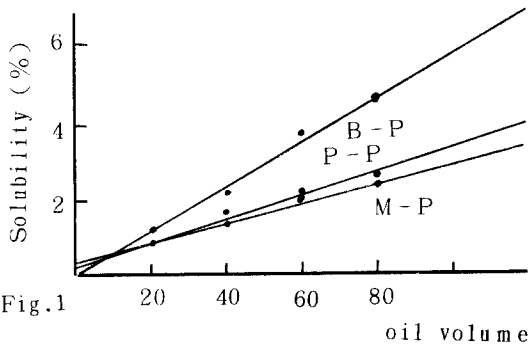


Fig.1

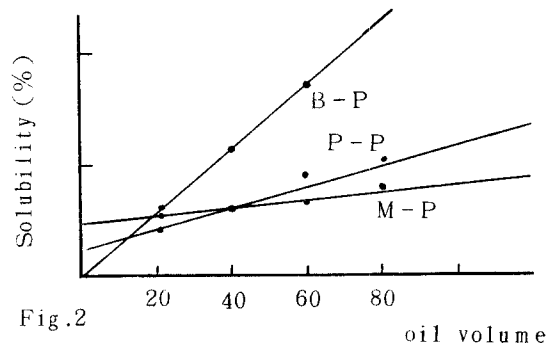


Fig.2

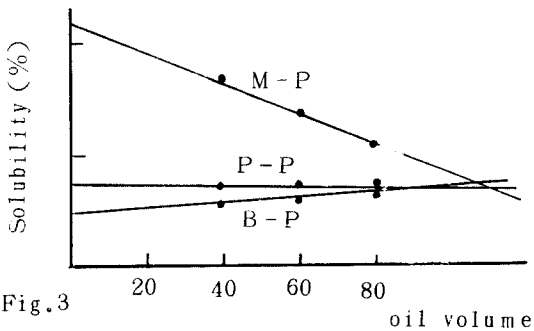


Fig.3

Fig. 1. Solubility of parabens in isopropyl myristate:water systems

Fig. 2. Solubility of parabens in oleic acid:water systems

Fig. 3. Solubility of parabens in liquid paraffin:water systems

ABSTRACT

Increasing the oil volume in the oil: water mixtures using isopropyl myristate, oleic acid as oils, the solubilities of methyl, propyl and butyl parabens and the MICs (minimum inhibitory concentrations) to *E. coli* were increased. But in liquid paraffin, the solubility was reversed. The relation between MIC and solubility of parabens had constant factor of 0.7 as saturation fraction percent.

The solubility of methyl paraben was crossed over in those of propyl and butyl parabens, when the oil volume was increased. When the oil was used over the cross-over point, methyl paraben was useful to preserve the systems, and below the cross-over point the more lipophilic propyl and/or butyl parabens were effective.