

Application News

No. L540

高速液体クロマトグラフィー

化粧品中の規制対象防腐剤 24 成分の 表面多孔性粒子充てんカラムを用いた 高速一斉分析

化粧品は食品と同様に水分や油分を多く含みます。また、基本的に常温にて保存するため菌やカビが繁殖しやすく、匂いの変化したり腐ることがあります。薬機法には、化粧品は「3年を超えて性状および品質が安定なものでなければならず、3年以内に変質する恐れのあるものは『使用期限』を表示しなければならない」と規定されています。そこで安定性を高めるために、多くの化粧品はパラベン類や2-フェノキシエタノール等の防腐効果を持つ化合物を配合しています。しかしながら、これら防腐剤は殺菌作用だけではなく、人体（主に皮膚）に対しても湿疹や皮膚炎等のアレルギー症状を引き起こす可能性があります。そのため、これらの配合量にはそれぞれ制限が設けられており、欧州では特に厳しい配合量規制が敷かれています。

本稿では、厚生労働省にて定められた化粧品基準に記載されている化粧品防腐剤、および欧州委員会が定めている化粧品防腐、計 24 種類の化合物を超高速度液体クロマトグラフ (UHPLC) を用いて一斉分析する手法をご紹介します。分析には Nexera™シリーズおよび表面多孔性粒子 (superficially porous particles: SPP、別名 コアシエル) 充てんカラムである Shim-pack Velox™ C18 を用い、高い分離能と分析時間短縮を共に実現しました。

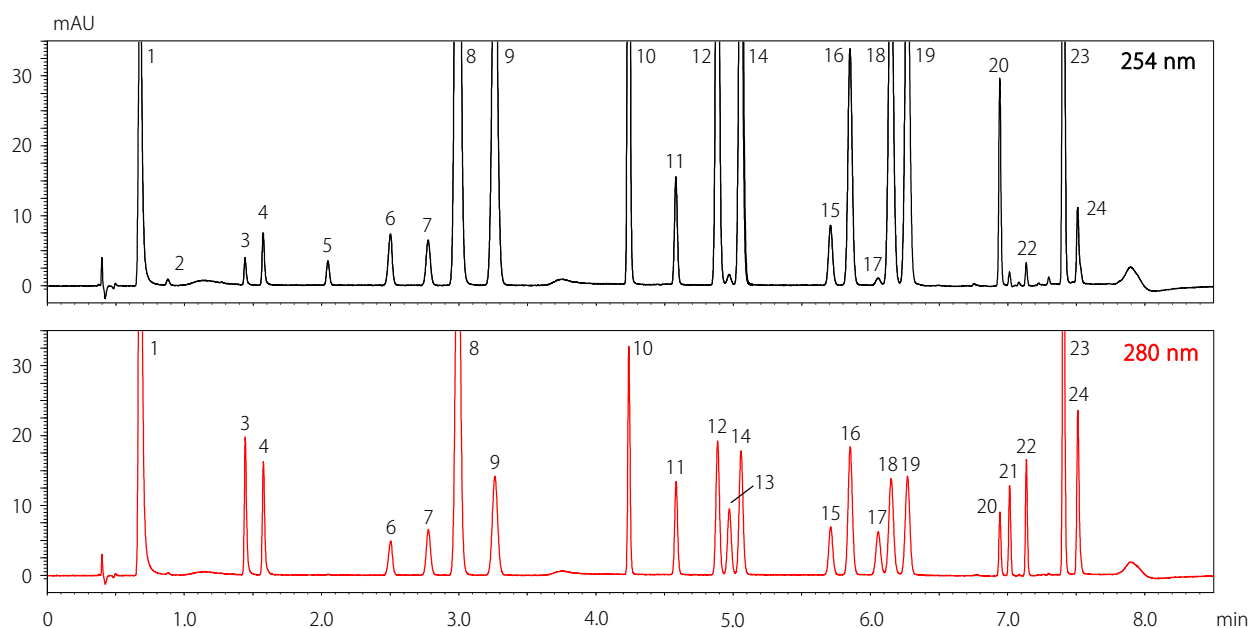
Y. Toyota

標準混合溶液の分析

パラベン類および 2-フェノキシエタノールは化粧品防腐剤として広く使われています。ここでは、これらの代表的な化合物に加え、厚生労働省の薬機法および欧州委員会で規制されている化合物 (計 24 種類) の一斉分析を“Shim-pack Velox C18”を用いて検討しました。標準溶液は全て 50 mg/L になるように調製しました。図 1 に一斉分析結果を、表 1 に分析条件を示します。本分析条件では約 9 分でこれら 24 成分全ての分離、検出が可能でした。なお、分析におけるカラム最大圧力は約 45 MPa でした。

表 1 HPLC 分析条件

Column	: Shim-pack Velox C18 (100 mm L × 3.0 mm I.D., 2.7 μm)
Mobile phase	: A) 25 mmol/L NaH ₂ PO ₄ aq. (pH 3.8) B) MeOH/CH ₂ CN=9/1
Time program	: B Conc. 8% (0 min) → 30% (0.31 min-3.00 min) → 49% (3.01 min-4.50 min) → 53% (5.00 min-5.50 min) → 80% (6.50 min-7.20 min) → 8% (7.21 min-9.00 min)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temperature	: 45 °C
Injection volume	: 1 μL
Detector	: SPD-M40 Photo diode array detector
Cell	: Semi-micro cell
Wave length	: 254 nm and 280 nm



■ Peaks:

1. 2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 2. 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol, 3. salicylic acid, 4. isothiazolinones, 5. benzyl alcohol, 6. benzoic acid, 7. 2-phenoxyethanol, 8. sorbic acid, 9. methyl paraben, 10. ethyl paraben, 11. methyl benzoate, 12. isopropyl paraben, 13. 4-chloro-3-methylphenol, 14. propyl paraben, 15. ethyl benzoate, 16. 2-phenylphenol, 17. chloroxylenol, 18. isobutyl 4-hydroxybenzoate, 19. butyl paraben, 20. phenyl benzoate, 21. 2,4-dichloro-3,5-dimethylphenol, 22. clorofene, 23. triclocarban, 24. triclosan

図 1 化粧品防腐剤混合標準溶液 (各 50 mg/L) のクロマトグラム

■ 表面多孔性粒子充てんカラム

Shim-pack Velox カラムは島津製作所初のコアシェルテクノロジーを搭載したカラムで、表面多孔性粒子により背圧を低く抑えつつ高速分離を可能にします。表面多孔性粒子は中心部に無孔性の核が存在しており、試料成分が入り込む多孔性の層は表面部分にあります。そのため、粒子内での分子の平均移動距離が短くなり、各分子の移動距離の分布としての物質移動拡散が全多孔性粒子よりも小さくなります。この構造により、同じ粒子径でも表面多孔性粒子の方が全多孔性粒子に比べてシャープなピーク形状が期待でき、高い理論段数を得ることができます。

今回使用した Shim-pack Velox C18 の固定相イメージを図 2 に示します。このカラムは高いエンドキャッピング率および高疎水性保持により、医薬品・食品・環境分野等、広い分野においてファーストチョイスとして使用することができます。

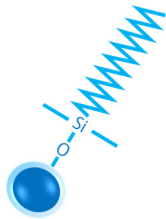


図 2 Shim-pack Velox C18 の固定相イメージ

■ 化粧水の分析例

図 3、4、5 にそれぞれ化粧水 A、B、C のクロマトグラムを示します。これらの実サンプル約 0.1 g をはかり取り取り、50 mL のメスフラスコにてメタノールで定容した後、メンブランフィルタでろ過し、その 1 μL を分析しました。分析条件は表 1 と同様です。

化粧水 A、B および C から 2-フェノキシエタノール、メチルパラベンおよびエチルパラベンが検出されました。化粧水 C に関してはプロピルパラベンも検出されました。これらの含有量を表 2 に示します。各成分の含有量は、薬機法に基づく化粧品基準に記載されている最大配合量 (1000 mg/100 g) を下回っています。

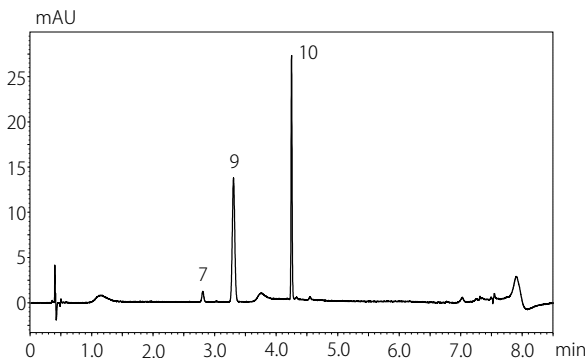


図 3 化粧水 A のクロマトグラム

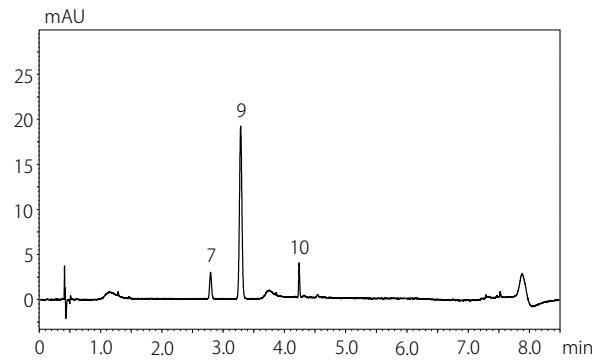


図 4 化粧水 B のクロマトグラム

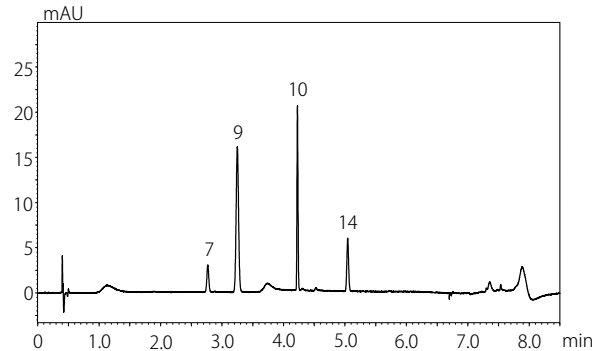


図 5 化粧水 C のクロマトグラム

表 2 各化粧水サンプル中の防腐剤定量結果

Preservatives	Contained amount/mg/100 g		
	A	B	C
Phenoxyethanol	99.0	224.5	261.6
Methylparaben	112.9	152.6	142.1
Ethylparaben	97.3	11.2	79.2
Propylparaben	-	-	41.5

■ まとめ

表面多孔性粒子充てんカラムを用いることにより低いカラム背圧で、日本および欧州で規制されている防腐剤成分、計 24 成分について 9 分以内の分析時間で全ての分離を達成しました。また、実サンプル中の防腐剤成分を分析し、パラベン類および 2-フェノキシエタノールを定量した結果、全て規制配合量以下でした。本アプリケーションに限らず、表面多孔性粒子充てんカラムは様々な分野や用途の分析に適応可能です。

Nexera および Shim-pack Velox は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年4月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。