

## アセチルアセトンポストカラム誘導体化 検出法を用いたホルムアルデヒド分析

ホルムアルデヒドは防腐剤や樹脂製品の原材料として有用な成分である一方、シックハウス症候群の原因物質になることから、その含有量は注目を浴びています。

日常使用するシャンプーや化粧水、ファンデーションは一般に化粧品と呼ばれ、ヒトの身体に用いられるものであることから、これら化粧品の配合成分は特に厳しく規制されています。ホルムアルデヒドは、日本では化粧品基準（厚生省告示第331号）により、化粧品中の配合禁止成分の1つとされています。また、EUでは化粧品規則No.1223/2009 Annex IIIにより、マニキュアなどのネイル用品中の含有が5%以下に規制されています。

今回は化粧品試験法に採用されているアセチルアセトンポストカラム誘導体化検出法に従って、化粧品中のホルムアルデヒドを分析しました。

ここでは、Nexera™シリーズのNexera XRによるホルムアルデヒドの分析例をご紹介します。

M. Hayashida, A. Morita

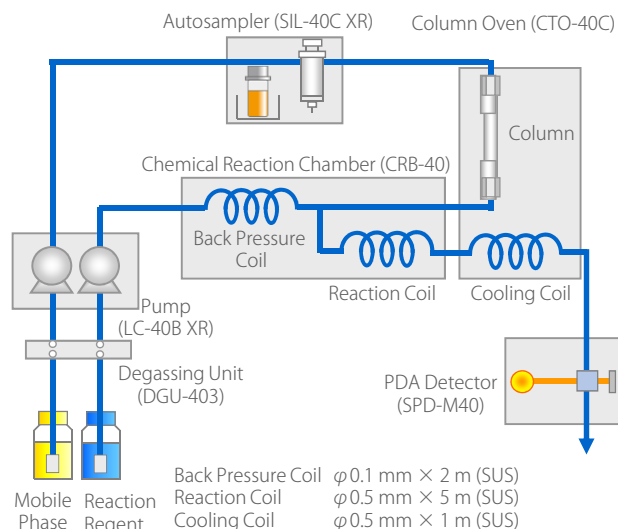


図1：分析装置の流路図

### ■分析装置および分析条件

今回使用したShim-pack™ GIST C18-AQカラムは、一般的なODSカラムと比べてホルムアルデヒドのような高極性化合物をより強く保持でき、水100%に近い移動相でも、良好な保持、ピーク形状を維持することができます。

図1に本分析に用いた装置の流路図を、図2に装置の外観を示します。ホルムアルデヒドは、逆相ODSカラムで分離後、オンラインでアセチルアセトンと90℃で反応させ、その生成物（3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン）をPDA検出器(414nm)を用い、選択的に検出します。分析条件を表1に示します。

表1：ホルムアルデヒドの分析条件

System	: Nexera XR
■ Separation Column	: Shim-pack GIST C18-AQ*1 (150 mm × 4.6 mm I.D., 5 μm)
Mobile Phase	: 6 mmol/L Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (pH=2.1)*2
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 30℃
Injection Vol.	: 10 μL
Vial	: LCLCMS用LabTotal Vialキット*3
■ Post Column Derivatization and Detection	
Reaction Reagent	: Solution of acetyl acetone*4
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 90℃
Detection	: SPD-M40 at 414 nm

\*1 P/N: 227-30017-07

\*2 リン酸を用いてpH=2.1に調整

\*3 P/N: 227-34001-01

\*4 酢酸アンモニウム150 g、酢酸3 mL、アセチルアセトン2 mLを超純水に溶解させながら1000 mLに定容して調製。

### ■ホルムアルデヒドの アセチルアセトンによる誘導体化

ホルムアルデヒドは、図3のように酢酸アンモニウム存在下で2分子のアセチルアセトンと反応し、1分子の3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジンを生成します。この生成物（誘導体）を利用して分析を行いました。

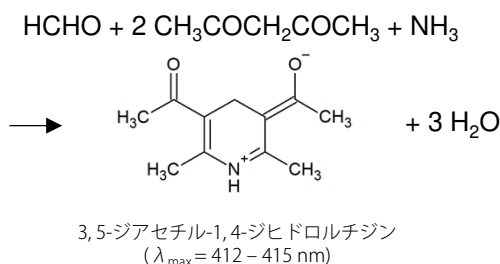


図3 ホルムアルデヒドとアセチルアセトンの反応

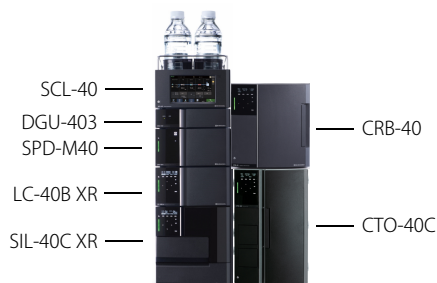


図2：分析装置の外観イメージ

## ■ホルムアルデヒド標準液の分析

化粧品試験法で規定されている試料溶媒を表2に示します。今回分析したシャンプーと化粧水は水に可溶、コンディショナーは水に難溶だったため、検量線を2種類作成しました。

ホルムアルデヒド標準液を分析したクロマトグラムを図4に示します。約2.8分にホルムアルデヒドが誘導体化された3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジンに該当するピークが検出されました。ホルムアルデヒド標準液は、市販の100 mg/L (水溶媒) 標準液を水または水/THF = 20/80でそれぞれ希釈することにより、調製しました。移動相に有機溶媒が含まれていないため、標準液にメタノールやアセトニトリル等が含まれると、溶媒効果によりピーク形状が崩れる恐れがあります。

濃度範囲0.05~1.0 mg/Lにおいて5点のホルムアルデヒド標準液で作成した検量線を図5に示します。濃度範囲1~4 mg/Lで検量線を作成することが規定されていますが、今回は微量のホルムアルデヒドを定量するために試験法より低い濃度範囲で検量線を作成しています。

寄与率  $r^2=0.9999$ 以上の良好な直線性が得られました。

表2：化粧品試験法に規定されている試料溶液と標準液の溶媒

	試料溶媒	標準液の溶媒
水に可溶性試料	水	水
水に難溶性試料	水/THF = 50/50	水/THF = 20/80

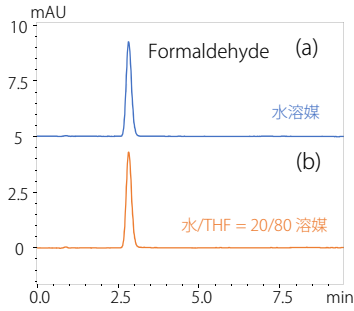


図4：ホルムアルデヒド標準溶液 (1.0 mg/L) のクロマトグラム (a) 水溶媒、(b) 水/THF = 20/80溶媒

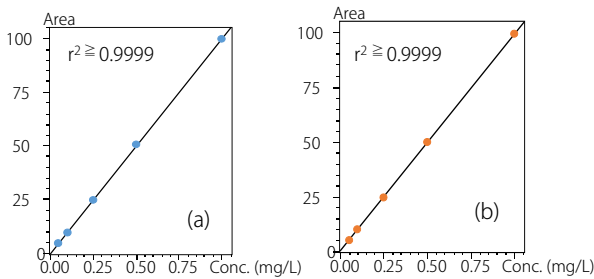


図5：ホルムアルデヒド標準溶液の検量線 (a) 水溶媒、(b) 水/THF = 20/80溶媒

表3：化粧水およびシャンプー、コンディショナー中の定量値と添加回収率 (n=3)

品目	定量値 (mg/L)	添加回収率 (%)
化粧水	<0.05	102
シャンプー	n.d.*	102
コンディショナー	<0.05	97

\* n.d.: not detected

## ■化粧水およびシャンプー、コンディショナー中のホルムアルデヒド分析

今回は化粧品として日本で市販されている化粧水およびシャンプー、コンディショナーの3点を分析しました。先述の通り、日本国内において製造、販売、流通する化粧品へのホルムアルデヒドの配合は禁止されています。

図6~図8には、化粧水、シャンプー、コンディショナーをそれぞれ前処理して得られた溶液およびその溶液に0.1 mg/L濃度になるようホルムアルデヒドを添加した試料の各クロマトグラムを、表3には添加回収試験の結果を示しました。化粧水、シャンプー、コンディショナー中のホルムアルデヒドは、すべて検量線の最低濃度(0.05 mg/L)以下でした。

前処理は、試験法よりスケールダウンして調製しました。化粧水とシャンプーは、各試料0.2 gに水20 mLを加えて攪拌後、メンブランフィルター (0.45 μm) を用いてろ過しました。コンディショナーは、試料0.2 gにTHF10 mLを加えて溶解後、水10 mLで希釈し同様にろ過しました。

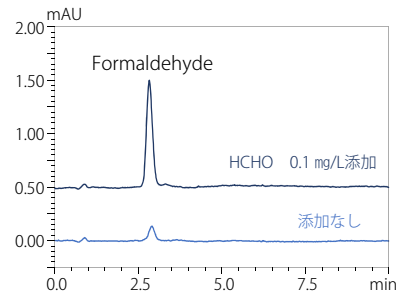


図6：市販化粧水のクロマトグラム (水溶媒)

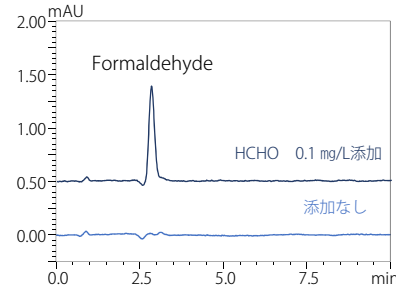


図7：市販シャンプーのクロマトグラム (水溶媒)

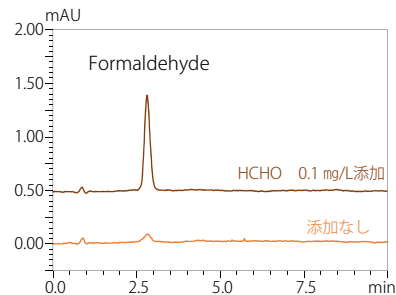


図8：市販コンディショナーのクロマトグラム (水/THF = 50/50溶媒)

## ■まとめ

Nexera XRIによるアセチルアセトンポストカラム誘導体化検出法でホルムアルデヒドを測定しました。ホルムアルデヒドを誘導化することで選択性の高い波長で検出可能となり、試料の夾雑物の影響を受けにくくなります。

NexeraおよびShim-pack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：2020年7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。