

Application News

卓上型両極性MALDI-TOF MS “MALDI-8030”を用いた化粧品中顔料の負イオンモード検出

S. Salivo¹、西風隆司
¹KRATOS ANALYTICAL LTD.

ユーザーベネフィット

- ◆ 安価な卓上型MALDI-TOF MSを用いて口紅中顔料の分析が簡単に行えます。
- ◆ 負イオンモード分析で得られる良好な分解能と十分な精度のスペクトルは化粧品製品の安全性の分野で有用です。
- ◆ オーガニック、ビーガンおよびハラールに対応した化粧品を識別するのに有用なワークフローを提供します。

■はじめに

化粧品は成長性の高い巨大産業であり、2024年にはおよそ8630億米ドルに達すると推定されています¹⁾。化粧品には、主にスキンケア、ヘアケア、メイクアップの3つの分野があります。色は、消費者にとっての魅力を決定し、身体イメージに対する自信を高めるため、化粧品が成功するための基本的な特性と捉えられています。

顔料は化粧品（メイクアップ）の着色剤として使われています。それらは、一部水溶性かつ混和性の「遊離型」として存在するか、水に溶けない塩の誘導体で、化粧品に長持ちする性質を与える「レーキ」として存在しています。レーキは、顔料のコア構造に塩（例えば、アルミニウム、バリウム、カルシウム、ジルコニウム）をとりこませることで生成します。

欧州では、顔料の使用と安全性は欧州化粧品規制（EC 1223/2009）によって規制されています。化粧品への使用が許可されている顔料は、製品ラベルにその慣用名とともに固有のカラーインデックス（CI）番号を記載しなければなりません。表1に、口紅製品に含まれる代表的な顔料の例をいくつか示します。

安全性だけでなく、生活習慣や食生活に基づいた原材料の由来にも左右されるため、分析によって確認することが重要です。例えば、ビーガン/ハラール市場は動物由来の顔料の使用を禁止しています。禁止顔料の中には、コチニールカイガラムシの体から抽出される強い赤色顔料であるCarmineがあります（図1）。

Carmineはこのような文化的問題のほかに、アレルギーであるという問題もあります。ビーガン/ハラール市場とは対照的に、オーガニックマーケットにおいてはCarmineのような天然（動物）ベースの顔料の使用を制限することはありませんが、顔料の由来が認証されている必要があります。このため、化粧品等の特定の顔料の有無を確認することは重要です。

ここでは、口紅中の顔料を検出する目的における、卓上型両極性のMALDI-TOF 質量分析計 “MALDI-8030” の能力を評価しました。様々なマーケットを代表するために、オーガニック口紅製品だけでなく、ビーガン/非ビーガンの例を選びました。口紅液から顔料を抽出し、負イオンモードで分析する簡単かつ迅速な手法を提案します（図2）。



図1 Carmine 顔料
(カーミン、カーミン、カルミンと訳す場合もある)

シンプルなサンプル調製ワークフロー

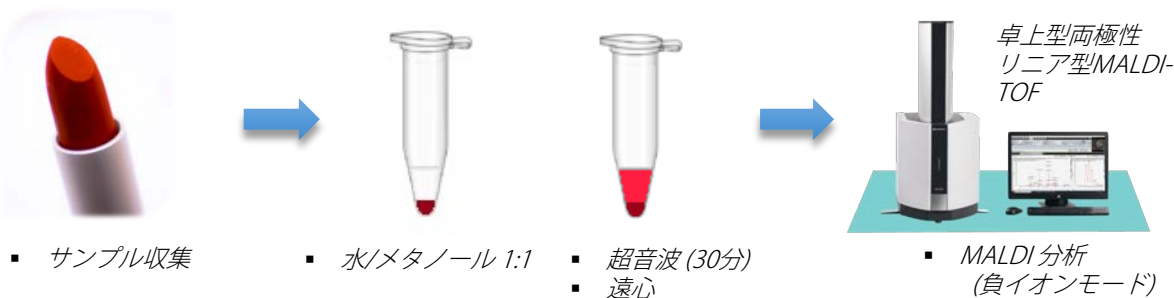












表1 ヨーロッパで化粧品への使用が認可されている代表的な顔料

一般名	カラーインデックス (CI)	色
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	

■ サンプルと測定条件

以下の市販ブランド口紅サンプルを英国で購入しました。

- ✓ 非ビーガン/非オーガニック 2種
- ✓ オーガニック (非ビーガン) 1種
- ✓ ビーガン/ハラール (非オーガニック) 1種

顔料標準品としてYellow 6、Yellow 5、Carmineをメルクライフサイエンス社から購入しました。また、Red 7およびRed 36は東京化学工業 (TCI) から購入しました。これらを水/メタノール (1:1) 溶媒中に濃度 1 mg/mLで溶解したものを顔料標準品のストック溶液としました。CI 12085/Red 36はジクロロメタンを溶媒として使用しました。

サンプル調製ワークフローを図2に示しました。口紅サンプルをマイクロ遠心管に入れ、50 µLの水/メタノール (1:1)、またはジクロロメタンを加えました。溶媒溶液が着色し濁るまで、少なくとも30分間超音波処理により顔料抽出を行いました。この超音波プロセスは、ワックス/オイル媒体から懸濁液への顔料の移動を容易にします。遠心分離後、抽出した顔料を含む溶液を分析のために回収しました。

試料はマトリックスとして9-Aminoacridine (9-AA、10 mg/mL メタノール溶液) とともにMALDIプレートに滴下しました。同位体分布を知るために、MALDI-8030を用いて負イオンモード測定を行いました。尚、試料中の顔料種を同定するため、標準顔料品及び口紅試料についてMALDI-7090でMALDI-MS/MS分析も追加で行いましたが、ルーチン分析では必要ありません。MALDI-7090での分析に関しては別途アプリケーションニュース12-MO-486-JPをご参照ください。

■ 非ビーガン/非オーガニック口紅の分析結果

4つの市販口紅のラベルに記載されている顔料の要約を、顔料の検出/不検出とそれらをどう確認したかも含めて表2に示しました。化粧品メーカーはさまざまな異なる色調の製品をシリーズ展開することがありますが、同一の成分/顔料がシリーズ全体にラベル表示されている場合があります。この場合、特定の色調の製品にはラベルされている顔料のいくつかが存在しないこともあります。

臭素及び塩素元素が非常に明確な同位体分布を与えるRed 22及びRed 28については、MS¹スペクトルにおける理論同位体分布との一致度をもって同一であると判断しました。他の顔料に関しては、標準品と試料のMS/MSスペクトルを比較して、同定を行いました (データ省略: 別途アプリケーションニュース12-MO-486-JPをご参照ください)。

表2 市販4種類の口紅の成分表に記載されている顔料リスト

非ビーガン/非オーガニック 口紅 1		
+/- 成分 "May Contain" *	検出/不検出	確認手法
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	-

非ビーガン/非オーガニック 口紅 2		
+/- 成分 "May Contain" *	検出/不検出	確認手法
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	-

オーガニック (非ビーガン) 口紅 3		
成分	検出/不検出	確認手法
CI 75470 / CARMINE	YES	b

ビーガン/ハラール (非オーガニック) 口紅 4		
成分	検出/不検出	確認手法
CI 15850:1	YES	b
CI 12085	YES	b

* "May Contain" 制度: 一種の化粧品を複数の色違いシリーズで展開する場合、その顔料成分を一括してラベル表示しても良いとする制度。ラベルに表示されている顔料であっても、化粧品の色調によってはいくつかの顔料が含まれない場合があります。

a; MS¹スペクトルの同位体分布によって確認されたもの (MALDI-8030)。
b; MS/MSスペクトルによって確認されたもの (MALDI-7090)。

図3は、2つの非ビーガン/非オーガニック口紅(口紅1および2)の負イオンモードMALDIマススペクトルを示しています。

口紅1では、以下の顔料が検出されました。

- ✓ CI 15850/Red 7
理論値 m/z 385.049、検出 m/z 385.078
- ✓ CI 15985/Yellow 6 Lake
理論値 m/z 407.001、検出 m/z 407.007
- ✓ CI 45380/Red 22 Lake
理論値 m/z 642.702、検出 m/z 642.552

口紅2では、以下の顔料が検出されました。

- ✓ CI 15850/Red 7
理論値 m/z 385.049、検出 m/z 385.173
- ✓ CI 15985/Yellow 6 Lake
理論値 m/z 407.001、検出 m/z 407.021
- ✓ CI 19140/Yellow 5 Lake
理論値 m/z 466.997、検出 m/z 466.960
- ✓ CI 45410/Red 28 Lake
理論値 m/z 778.547、検出 m/z 778.354
(理論値は塩を除いたモノアイソトピック質量)

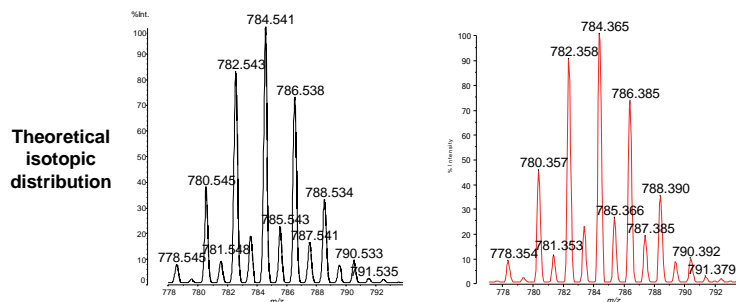
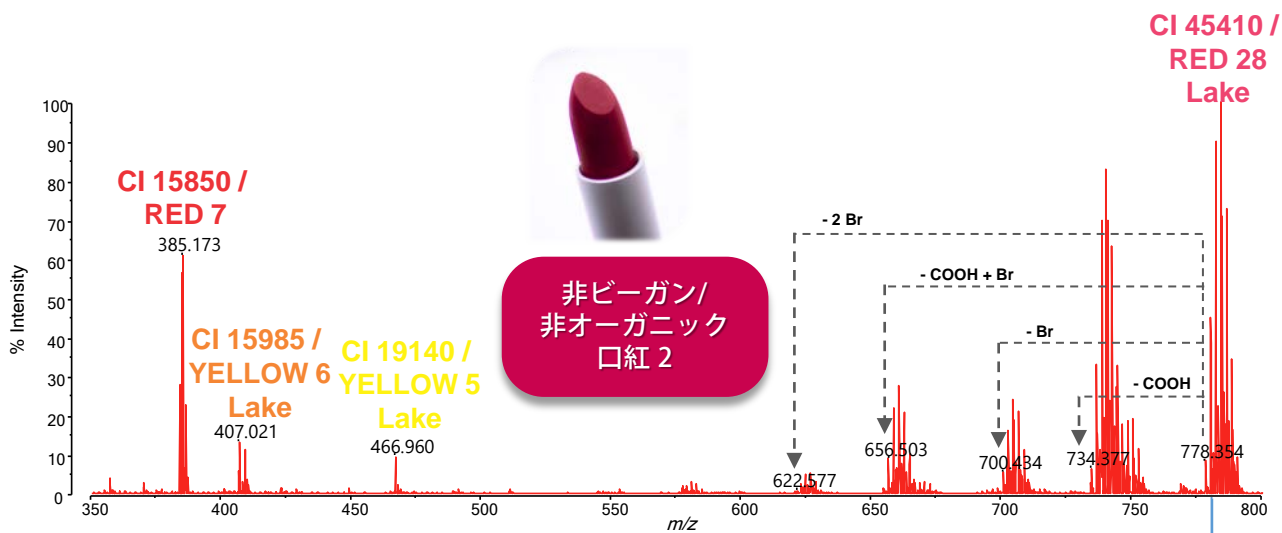
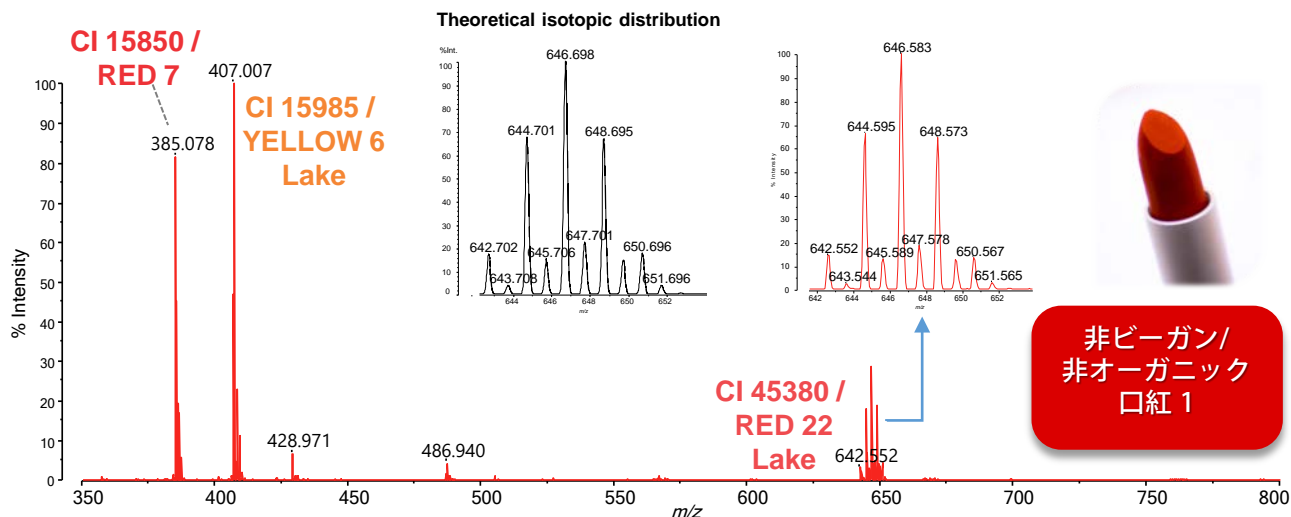


図3 二種の非ビーガン/非オーガニック口紅由来の顔料の負イオンモードMALDIマススペクトル

■オーガニック(非ビーガン)口紅の分析結果

図4は、オーガニック(非ビーガン)口紅3の負イオンモードMALDIマススペクトルを示しています。予想通り、CI 75470/Carmines 顔料が検出されました。(理論値 m/z 491.083、検出 m/z 491.060)。Carmines は、イスラム宗教では「ハラーム(禁忌)」または許容されないと考えられています[2]。

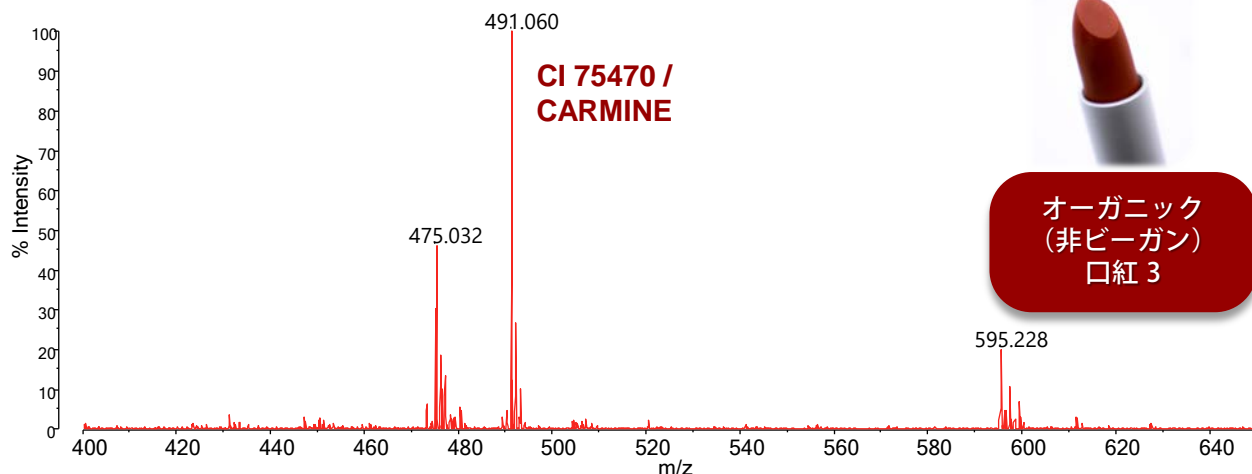


図4 非ビーガン/オーガニック口紅中顔料の負イオンモードMALDIマススペクトル。CI 75470/Carmines 顔料が検出されました。

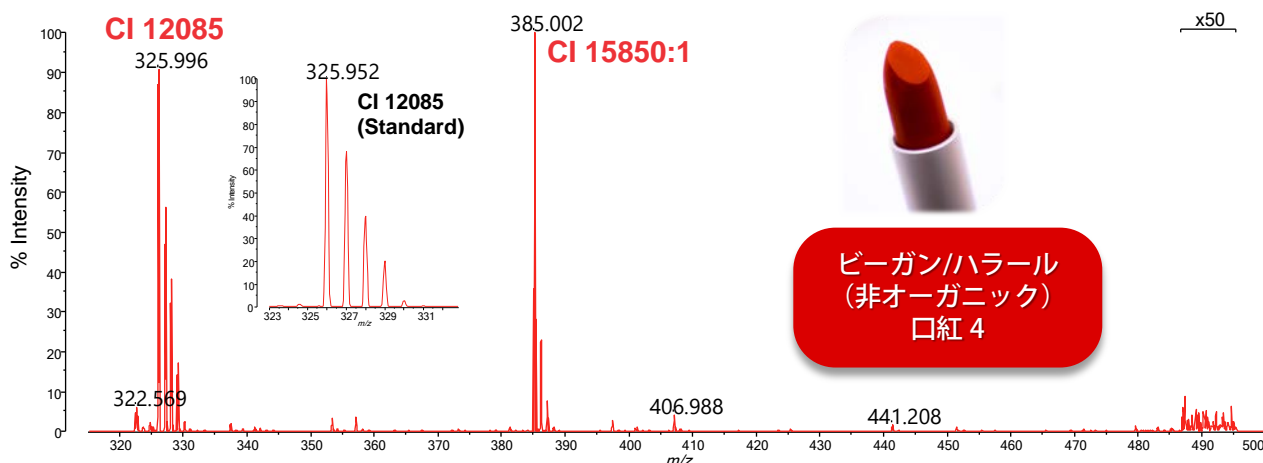


図5 ビーガン/非オーガニック口紅中顔料の負イオンモードMALDIマススペクトル。CI 12085とCI 15850:1の両方の顔料が検出された。Carminesはこの口紅の成分として記載されておらず、実際に m/z 491のピークは検出されない。

■まとめ

本アプリケーションニュースでは、化粧品中の顔料を検出する目的におけるMALDI-8030の能力を示しました。ここに示した例は、様々な市場(例えばビーガン/ハラール、オーガニック、非ビーガン/非オーガニック)の代表例と言えます。

シンプルな顔料抽出法と負イオンモード検出の組み合わせは、化粧品中の含有顔料の定性的な情報を得る容易かつ迅速な分析ソリューションと言えます。これは、ビーガン、オーガニック、ハラールなどユーザーの文化的要求に応じて、化粧品の適合性を確認するために使用できます。

■文献

- 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.