

## トリプル四重極型GCMSを用いた 化粧品中の香料アレルギー57成分の高感度分析

中筋 悠斗

### ユーザーベネフィット

- ◆ トリプル四重極型GCMSのMRMモードによって、化粧品中の香料アレルギーを高感度に分析可能です。
- ◆ 分析の高感度化によって、試料の希釈倍率を大きくすることが可能であり、試料気化室などの汚染を低減できます。
- ◆ MRMモードを使用することで選択性が向上し、解析の省力化および安定したラボ運用につながります。

### ■はじめに

化粧品に含まれる香料にはその含有量によってアレルギー症状を引き起こすことが懸念される成分が存在し、適切な量での使用が求められています。欧州の化粧品指令（EC 1223/2009）<sup>1)</sup>では、化粧品に使用される24成分の香料がアレルギー性物質として規制されていますが、最近ではその規制成分が80成分以上に拡大されることが検討されています。このため、化粧品を製造するメーカーは完成品または原料中に含まれる香料成分について正確に把握する必要があります。

[アプリケーションニュース 01-00526](#)「Twin Line MSシステムによる化粧品中の香料アレルギー57成分の定量分析」では、化粧品中の香料アレルギーをシングル四重極型のGCMSを用いて分析した例をご紹介しました。しかし、化粧品のようなマトリックスが複雑なサンプルでは、夾雑成分の妨害によって正確な定量が困難な場合があります。このような場合にはトリプル四重極型GCMSによるMRM分析を行うことで測定精度の向上が期待できます。本稿ではトリプル四重極型GCMSを用いて、感度、精度、分析安定性をさらに高める方法を検討した結果をご紹介します。



図1 AOC-30i+GCMS-TQ™8040 NX

### ■装置構成および分析条件

分析にはトリプル四重極型GCMS-TQ8040 NXを使用し、MRMモードで分析を行いました。使用した装置及び分析条件の詳細は表1に示す通りです。

標準試料には香料アレルギー57成分をMtBEで0.05～5 mg/kgに希釈した溶液を使用しました。また、内部標準物質として1,4-Dibromobenzeneおよび4,4'-Dibromobiphenylを使用し、それぞれ5 mg/kgとなるように調製しました。また、実試料には市販のヘアオイル0.1 gにMtBEを加えて10 mLにメスアップしたものを使用しました。ここでヘアオイルの希釈液には、各成分の溶出を確認するためターゲット成分の添加濃度が0.1 mg/kgとなるように標準試料を添加して分析しました。

表1 装置構成および分析条件

System	
GCMS Model	: GCMS-TQ8040 NX
Autoinjector	: AOC-30i
Column	: SH-1 (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
GC conditions	
Injection Mode	: Splitless
Sampling Time	: 1 min
High Pressure Injection	: 200 kPa (1.5 min)
Injection Volume	: 1 μL
Injector Temp.	: 280 °C
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: Linear velocity (40 cm/s)
Column Temp. Program	: 40°C(4min)_15°C/min_105°C(2min)_4°C/min_150°C_10°C/min_280°C(2min)
MS conditions	
Ion Source Temp.	: 200°C
Interface Temp.	: 280°C
Emission Current	: 20 μA
Data Acquisition Mode	: MRM
Loop Time	: 0.3 sec

### ■標準試料の分析

0.05～5 mg/kgの範囲で検量線を作成し、検量線の直線性および最小濃度におけるN=6の繰り返し再現性を確認しました。図2および表2に検量線の直線性および再現性を示しました。

分析の結果、Sclareolを除くすべての成分が $R^2 > 0.995$ と良好な結果が得られ、Sclareolについても $R^2 > 0.994$ と定量においては十分な直線性が得られました。また、検量線の最小濃度における再現性はすべての成分について面積% RSD < 10%と良好な結果が得られました。

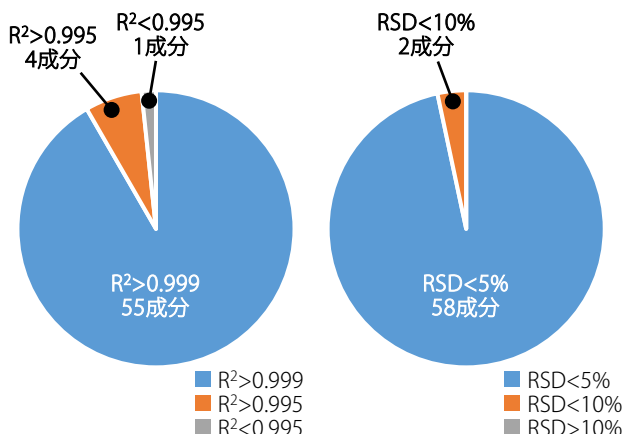


図2 検量線の直線性および面積再現性

表2 各化合物のR<sup>2</sup>および最小濃度における面積RSD

ID	化合物名	R <sup>2</sup>	%RSD
1	$\alpha$ -Pinene	0.99996	1.7
2	$\beta$ -Pinene	0.99999	1.9
3	$\alpha$ -Terpinene	0.99999	1.8
4	Limonene	0.99996	3.4
5	Benzaldehyde	0.99999	1.5
6	Terpinolene	0.99998	2.0
7	Linalool	0.99994	3.0
8	Benzyl alcohol	0.99983	1.5
9	Salicylaldehyde	0.99945	1.5
10	Menthol	0.99999	3.2
11	Camphor	0.99998	1.4
12	$\alpha$ -Terpineol	0.99999	2.8
13	Citronellol	0.99969	4.4
14	Linalyl acetate	0.99989	2.3
15	Methyl 2-octynoate	0.99991	4.3
16	Geraniol	0.99942	3.6
17	Methyl salicylate	0.99994	2.9
18-a	Neral	0.99995	3.8
18-b	Geraniol	0.99998	2.8
19	Carvone	0.99996	2.6
20	Hydroxycitronellal	0.99990	1.6
21	trans-Anethole	0.99999	3.2
22	Dimethylbenzylcarbinyl acetate	0.99997	2.0
23	$\beta$ -Caryophyllene	0.99996	2.0
24	Cinnamaldehyde	0.99991	2.1
25	Geranyl acetate	0.99982	2.7
26	$\delta$ -Damascone	0.99988	4.3
27	Anise alcohol	0.99978	4.0
28-a	Ebanol 1	0.99994	1.6
28-b	Ebanol 2	0.99989	3.0
29	Cinnamyl alcohol	0.99965	2.9
30	$\alpha$ -Damascone	0.99995	4.6
31	$\beta$ -Damasconone	0.99999	2.0
32	Eugenol	0.99975	2.9
33	$\beta$ -Damascone (E)	0.99992	3.2
34	Trimethyl-benzenepropanol	0.99992	2.1
35	$\alpha$ -Isomethylionone	0.99990	1.9
36	Isoeugenol	0.99972	2.4
37	Vanillin	0.99871	4.5
38	Butylphenyl methylpropional	0.99988	2.4
39	Amyl salicylate	0.99956	1.6
40	Coumarin	0.99998	2.7
41	Eugenyl acetate	0.99997	2.8
42	$\beta$ -Tetramethylacetyloctahydronaphthalene	0.99996	2.4
43-a	$\alpha$ -Santalol	0.99967	3.7
43-b	$\beta$ -Santalol	0.99920	3.2
44	3-Propylidene phthalide	0.99998	2.3
45	$\alpha$ -Amyl cinnamaldehyde	0.99968	3.4
46	trans,trans-Farnesol	0.99589	3.7
47	Isoeugenyl acetate	0.99997	2.3
48	Hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldehyde (major)	0.99969	3.4
49	$\alpha$ -Amylcinnamyl alcohol	0.99892	2.8
50	$\alpha$ -Acetyl cedrene	0.99996	4.6
51	$\alpha$ -Hexylcinnamaldehyde	0.99981	8.2
52	Galaxolide 1+2	0.99997	2.6
53	Benzyl benzoate	0.99997	2.1
54	Hexadecanolactone	0.99988	3.2
55	Benzyl salicylate	0.99909	2.3
56	Benzyl cinnamate	0.99944	3.0
57	Sclareol	0.99428	5.6

## ■ヘアオイルの分析

市販のヘアオイル希釈液をSIMおよびMRMモードで測定し、ヘアオイル中の香料アレルゲンのクロマトグラムを確認しました。

ヘアオイル中の香料アレルゲンの各種クロマトグラムの例を図3に示します。Methyl salicylateはSIMモードでは夾雑成分の影響を大きく受けており、正確なピーク検出ができませんでしたが、MRMモードでは夾雑成分の影響が低減され、良好な結果を得ることができました。

GCMS-TQは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

一方で、Benzyl salicylateについては、SIM/MRM共にピークとして検出されましたが、定量値を比較すると2倍以上の差がありました。SIMモードではターゲット成分と同じ保持時間に夾雑成分が溶出することにより、正確な定量ができていない可能性が考えられます。一方でMRMモードでは選択性が向上するため、より正確にターゲットの濃度を定量できていると考えられます。

このように、MRMモードを使用することでMSにおける選択性が向上するため、スプリットレス注入による高感度な分析が可能になります。また、定量精度の向上にもつながるため、SIMモードによる分析と比較してさらに安定した運用が期待できます。

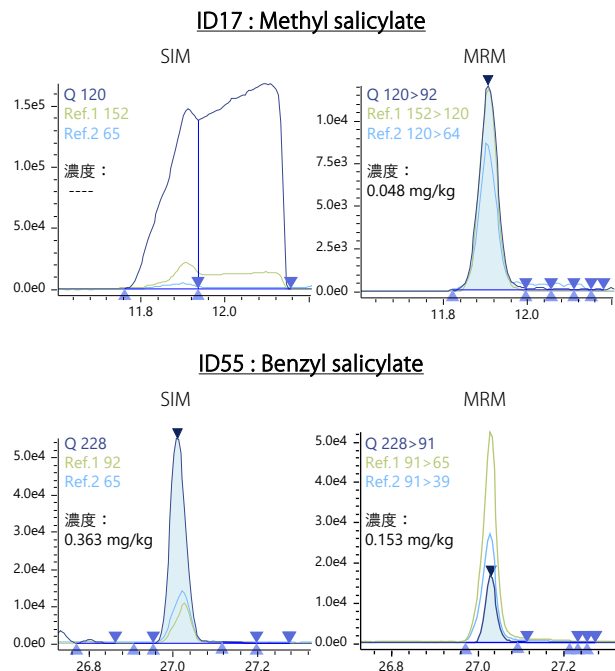


図3 ヘアオイル中の香料アレルゲンの各種クロマトグラム

## ■まとめ

本稿ではGCMS-TQ8040 NXを使用して、ヘアオイル中の香料アレルゲン57成分をMRM分析した例をご紹介しました。

MRM分析はSIM分析と比較して夾雑成分の影響を受けにくいので、化粧品のようなマトリックスの複雑なサンプルを分析する場合に有効な手法であり、解析の省力化およびより正確な定量につながります。また、MRM分析では目的成分を高感度に検出できるため、サンプルの希釈倍率を大きくすることが可能です。これによって、試料気化室の汚染が低減され、より安定した品質管理が期待できます。

[アプリケーションニュース 01-00526](#) 「Twin Line MSシステムによる化粧品中の香料アレルゲン57成分の定量分析」ではシングル四重極型のGCMSを用いた分析法についてご紹介しました。2本のカラムを使用することに加えてMRMモードを使用することによって定量分析における安定性を最大化することが可能です。

<参考文献>

1) Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009R1223&from=EN>

(参照2023-02-14)

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ GCMS-TQ™8040  
NX

トリプル四重極型 ガスクロマトグラフ質量分析計



▶ AOC-30シリーズ  
オートインジェクタ/オートサンプラ

## 関連分野

▶ 化粧品・パーソナル  
ケア

▶ Safe and Secure

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ