

薬用石けん中の色素の分析について

中島 慶子, 矢崎 廣久

Analysis of Coal-Tar Dyes in Medicated Soaps

Keiko NAKAJIMA and Hirohisa YAZAKI

I はじめに

石けんは皮膚の洗浄, 殺菌に用いられる香粧品であるが, 他の香粧品同様, 使用感や商品価値を高める目的で, 着色されている場合が多い。石けんの着色にはベンガラ等の無機性着色料と共にタール色素と呼ばれる有機性着色料が用いられる。タール色素は色調が豊富で鮮明という利点がある反面, 皮膚刺激性や発ガン性を持つものがあるため, 香粧品に使用できるタール色素は, 薬事法によりその安全性が確認されたものに限定されている。

また一方で, タール色素はしばしばアレルギー性接触皮膚炎の原因物質となる。そのため, わが国ではタール色素等, 感作性を有する成分を配合した場合は, その成分名を製品に表示²⁾することが義務付けられている。このような成分表示は, アレルギー性接触皮膚炎が発症した場合, その原因物質を知る手がかりとなるうえ, また, ひとたび原因物質が究明されれば, 以降はその物質を含まない製品を選ぶことが可能となり, 再発を防止することができる。このように, 成分表示には重要な意味があり, 正しく表示されていなければならない。ところがこれまでの著者らの調査で, 同様に表示指定成分であるパラベンにおいて, 内容と表示の不一致事例³⁾がしばしば見出されている。

石けん中の色素の実態調査⁴⁾は, 確立された分析法がないことから従来, ほとんど行われていない。しかし, 石けんは乳幼児も含め, 多くの人々が使用するものであるため, その適正な成分表示は薬事衛生上, 特に重要である。そこで, 今回, 分析法の検討と併せて, 市販の薬用石けん中使用されているタール色素の分析を行い, 表示と合致したタール色素が使用されているかどうかの調査を行った。

II 実験

1. 試料 1989年に千葉県内で市販されていた固形の薬用石鹸7製品。

2. 装置 分光光度計: 日立製作所製自記分光光度計320型。

紫外線検出器: 入江製作所製紫外線検出器LS-D3。(波長253.7nm, 365.0nm)

3. 試薬等

(1) タール色素標準品 赤色202号(C.I.15850)は国立衛生試験所標準品を用いた。赤色227号(C.I.17200), 黄色4号(C.I.19140), 黄色203号(C.I.47005), 黄色205号(C.I.21090), 黄色406号(C.I.13065), 緑色201号(C.I.61570), 青色404号(C.I.74160)は市販の色素を用いた。黄色203号のモノスルホン酸ナトリウム体は供与されたものを用いた。

(2) 薄層板 シリカゲル(メルク社製Kieselgel 60, F₂₅₄ 5cm x 20cm, 0.25mm)

(3) 展開溶媒 ① n-ブタノール・エタノール・0.5Nアンモニア水(6:2:3) ② n-ブタノール・エタノール・0.5N酢酸(6:2:3) ③ 水飽和1, 1-ジクロロエタン ④ 水飽和1, 1, 2-トリクロロエタン。

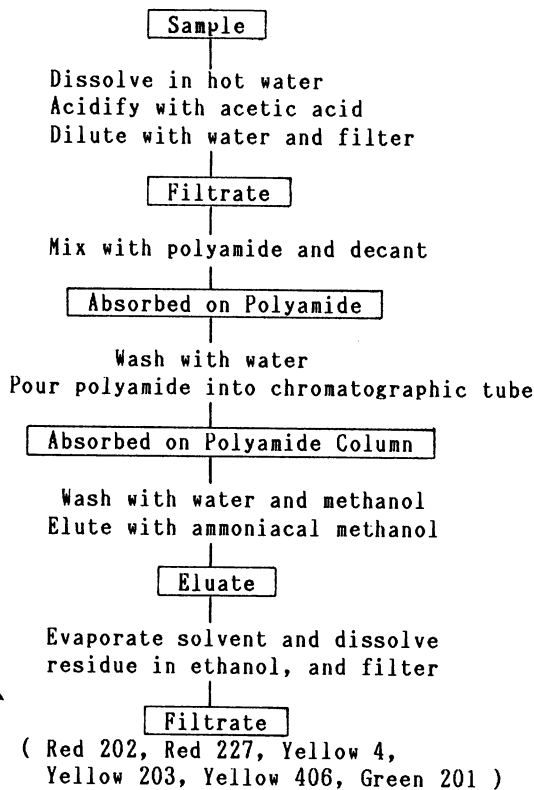
(4) その他の試薬 ポリアミド: 和光純薬工業(株)製カラムクロマトグラフ用ポリアミド C-100, セライト: Johns-Manville社製セライトNo.545, メンブランフィルター: 昭和電工(株)製液クロ用ディスプレイフィルターユニットED-13CR。これ以外の試薬はすべて特級試薬を用いた。

4. 水溶性タール色素の分析

細切した試料10gを水50mlに加温溶解し, 氷酢酸10ml及び水400mlを加え, よく混和した。液性が酸性であることを確認後, ろ過し, ろ液にポリアミド2gを入れ, マグネチックスターラーを用いて5分間かく拌した。しばらく放置した後, 上澄みを捨て, 水500mlを加え, 同様に5分間かく拌する操作を二度繰り返した。最後に得

られたポリアミドを、水を用いて長さ30cm、内径2cmのガラスカラムに充填した。カラムを水50ml、次いでメタノール50mlで洗浄した後、2%アンモニア・メタノール溶液で色素を溶出し、溶出液を水浴上で乾固した。残留物にエタノールを加えて溶かし、0.45 μ のメンブランフィルターでろ過した。その一部を薄層板にスポットし、①、②の展開溶媒を用いて展開し、標準品と色、紫外線照射下でのけい光の有無及びRf値を比較した。以上の分析方法をChart 1. に示した。

Chart 1. Analytical Scheme of Water Soluble Coal-Tar Dyes in Soap

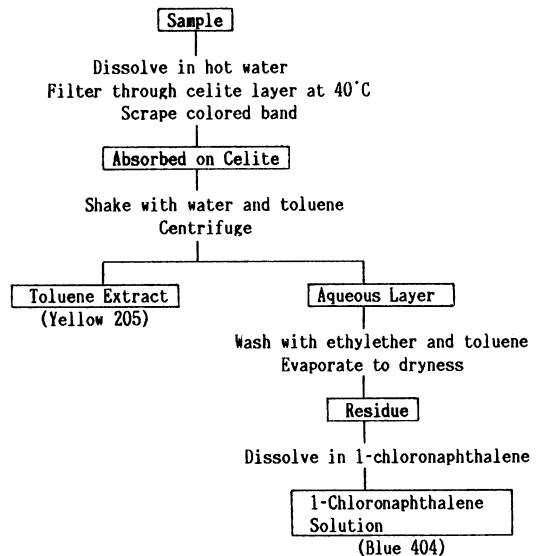


5. 油性タール色素および顔料の分析

セライト 5 g を水を用い、内径95mmのヌッチェに充填した。この上に細切した試料10 g を水50mlに加温溶解したものを流し、ヌッチェの上端をポリフィルムで覆い、40°Cで一晩放置した。ろ過後、着色したセライト表面をナイフで薄く切り取り、水10ml、トルエン5 mlを加えて振とうし、遠心分離したものの上層を水浴上で濃縮した。これを0.45 μ のメンブランフィルターでろ過したものの一部を薄層板にスポットし、③、④の展開溶媒で展開し、標準品と色、紫外線照射下でのけい光の有無およびRf値を比較した。

下層はトルエン、エチルエーテルで洗浄後、水浴上で乾固し、残留物を1-クロロナフタリンに溶かし、その可視部吸収スペクトルを標準品と比較した。以上の分析方法をChart 2. に示した。

Chart 2. Analytical Scheme of Oil Soluble Coal-Tar Dyes in Soap



III 結果および考察

1. 水溶性タール色素の前処理法

固形石けん中の水溶性タール色素の分析に際して、中村ら⁹⁾は試料溶液に温時、塩酸を加え、脂肪酸を遊離させた後、DEAE Sephadexカラムを用いて、色素を分離している。しかし、塩酸により色素が変化しやすいことやDEAE Sephadexの前処理に長時間を要するため、今回、より簡易なポリアミド法⁹⁾の応用を試みた。ポリアミド法は食用色素の精製に用いられる方法であるが、本実験においても妨害物質を効率よく除去することができ、石けん中の水溶性色素の精製法として、優れていることが認められた。ポリアミドカラムに吸着された色素は、2%アンモニア・メタノール溶液を流すことにより、すべて溶出させることができた。試料No.3で、法定外の黄色色素の使用が疑われたため、ポリアミドカラムを0.01%のアンモニア・メタノール溶液で溶出したところ、その黄色色素を溶出、単離することができた。

2. 油性タール色素の前処理法

前述の中村ら⁹⁾は油性タール色素および顔料を、脂肪酸との混合物として抽出している。しかし、脂肪酸も

また油性であるため、この前処理法では、色素を十分に精製することができなかった。そこで、脂肪酸を遊離させることなく、油性タール色素等を石けん成分から分離する方法を検討した。その結果、石けん成分や水性タール色素はセライト層を通過するのに対し、油性タール色素や顔料はセライト表面に吸着されることが認められた。しかしながら、これらの色素はセライト層を水洗すると、セライト表面に留まることなく、水と共に溶出してしまった。このことから、これらの色素は界面活性剤とのコンプレックスの形でセライトに吸着されており、水洗により界面活性剤との相互作用がなくなると、吸着されなくなることが推察された。このように、油性タール色素や顔料はセライトに保持はされるものの、共存する石けん成分を洗浄により除去することはできなかった。そこで色素が吸着されているセライト表面のみを薄く切り取ることにより、余分な石けん成分の混入を最小限に抑えることができた。

3. 試料の分析結果

試料から検出された色素名と、製品に表示されていた色素名とをまとめて、Table 1 に示した。

Table 1. Analytical Results of Coal-Tar Dyes in Medicated Soaps

Sample No	Sample color	Coal-Tar Dye	
		indicated	detected
1	green	Y-205	Y-205
		B-404	B-404
2	orange	R-227	R-227
		Y-4	Y-4
		G-201	G-201
3	orange	R-202	R-202
		Y-203	Y ^{a)}
4	green	Y-205	Y-205
		G-201	G-201
5	yellow	none	Y-4
6	yellow	Y-406	Y-406
7	yellow	none	- ^{b)}

a) : mono-sodium sulphate of Y-203.
 b) : not detected.
 Y : yellow, B : blue, R : red, G : green.

展開溶媒①を用いた薄層クロマトグラフィーにおいて、黄色203号標準品がRf値0.42を示したのに対し、試料No.3から単離された黄色色素は、Rf値0.67を示した。また、展開溶媒②では黄色203号標準品がRf値0.40を示したのに対し、得られた黄色色素はRf値0.62と、明ら

かに異なっていた。さらに可視部吸収スペクトルについても両者は一致しなかった。省令¹⁾で認められている黄色203号は2-(2-キノリル)-1, 3-インダンジオン(黄色204号, キノリンエローSS)のジスルホン酸ナトリウム体のみであるが、米国ではモノスルホン酸ナトリウム体がD&C Yellow No.10として許可されている。そこでモノスルホン酸ナトリウム体標準品との比較を行ったところ、薄層クロマトグラフ、可視部吸収スペクトルともに一致が見られ、試料No.3が省令で認められていない黄色203号のモノスルホン酸ナトリウム体を使用していることが明らかとなった。念のため、ジスルホン酸ナトリウム体を水溶性色素の分析法に従って操作し、分析操作の過程でモノスルホン酸ナトリウム体の生成が起こらないことを確認した。なお、No.3は他にロットの異なる3製品についても分析したが、結果はいずれも同じであった。

試料No.5からは黄色4号が検出されたが、製品には色素名の表示がされていなかった。試料No.7は黄色の透明石けんであり、水溶性色素の分析法に従って操作したところ、黄色の色素が得られた。この色素は展開溶媒①、②を用いた薄層クロマトグラフィーにおいて、単一のスポットを示したが、そのRf値は黄色4号、黄色202号、黄色203号、黄色401号、黄色403号、黄色406号のいずれとも一致しなかった。このことから、試料No.7は天然色素を使用しているか、あるいは製造工程において原料から着色物質が生成したものである。

今回は、調査の対象を薬用石けんに限定したため、着色された試料が7試料しか入手できなかった。しかしながら、7試料のうち、No.3, 5のように問題のある試料が2試料見いだされたことから、今後、輸入品も含めた広範囲な色素使用の実態調査を行う必要があると考えられる。

謝辞

黄色203号のモノスルホン酸ナトリウム体標準品を戴きました東京都立衛生研究所の伊藤弘一氏に感謝致します。

文献

- 1) 昭和41年8月31日付け厚生省令第30号(昭和42年1月23日付け厚生省令第3号および昭和47年12月13日付け厚生省令第55号により一部改正)。
- 2) 昭和55年9月26日付け厚生省告示第167号。

- 3) 中島慶子, 安田敏子, 大熊佐和子, 久保博昭, 木下俊夫, 中澤裕之, 藤田昌彦, 衛生化学, 34, 15 (1988).
- 4) 中村義昭, 観 照雄, 伊藤弘一, 風間成孔, 東京都立衛生研究所研究年報, 35, 152, (1984).
- 5) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 金原出版, 東京, 1990, pp530-547.