歯磨中の ABS の試験について

市川重春, 南城 実, 狩野静雄 (国立衛生試験所*)

On the Examination of ABS in Tooth Paste.

Shigeharu Ichikawa, Minoru Nanjō and Shizuo Kanō

(National Institute of Hygienic Sciences*)

Sodium lauryl sulfate (SDS) or sodium N-lauryl sarcosinate (SLS) is contained in tooth-paste as forming agent and surfactant.

Besides these agents sodium alkyl benzensulfonate (ABS) is suspected to be used for similar purpose.

In order to ascertain this suspicion some commercial tooth-pastes (including foreign articles) were tested.

In the case of the sample which contained SDS and ABS in the ratio of seven to three ABS was detectable by infrared absorption spectrum as a method for detection. (With this method the presence of SLS had no effect on detection of ABS)

Five micrograms of ABS in the mixture composed of 200 mg of SDS and 5 mg of ABS was detectable by paper chromatography of the hydrolysate using pinakryptol yellow as a coloring agent.

The surfactants were extracted from the commercial tooth-pastes and tested in this way, but ABS was not detected.

(Received October 4, 1963)

歯磨中成分として、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 ABS と称す) が配合されているという説の真偽を確かめるため、先ず試験法を検討すると共に市販品を試験した結果について報告する。市販品について品目成分表を調査したところ、ラウリル硫酸ナトリウム (以下 SDS と称す) またはソジウムラウリルサルコシネート (以下 SLS と称す) は必ず配合されているが ABS は配合されていない。ABS, SDS, SLS はいずれも陰イオン界面活性剤でその化学構造が示すように類似の化学的性状を有する。現在陰イオン界面活性剤の試験法¹⁾としては、Methylen Blue 法, p-Toluidine 法などがあり ABS の試験法としても応用されているが, ABS のほか, SDS, SLS が混在している場合はこれらも同様に反応するため直接この方法を用いることは困難であるので, その改良法である Longwell-Maniece 法または硫酸処理-Methylen-Blue 法など ABS, SDS の酸加水分解能の差を利用する方法が考案されたが, 追試の結果いずれも成績にばらつきがあり, かつ操作も複雑で本目的のためには不適当であった。特に歯磨中より抽

出する場合は活性剤以外の香料, 油脂, 高級アルコールなども同時に抽出されるのでこれらの影響も考えられ誤認の原因となる。その他薄層クロマトグラフィーを用いる分離法, 1-Methylheptylamine を用いる分離抽出法, Benzen 核のニトロ化, 紫外吸収スペクトル法などについても検討を試みたが所期の目的を達することは困難であった。しかし, ABS, SDS, SLS の赤外吸収スペクトルには Fig. 1 に示すように明らかに異った特性を有している²⁾。また ABS, SDS, SLS 共存の場合における ABS の確認限度は, SLS は影響なく, SDS は試験の結果 Fig. 2 に示すように SDS : ABS = 7 : 3 であったので本目的に適するものと認め赤外吸収スペクトル法について検討を試みた。

つぎに ABS, SDS についてペーパークロマトグラフィーを行ない, ピナクリプトールイエロー水溶液を噴霧し, 紫外線を照射するときは, 橙黄色の蛍光スポットを生ずる。この反応は非常に鋭敏で, ABS, SDS の酸加水分解能の差を併用するときは, SDS 10 % 含有する場合でも ABS 0.01 % まで確認できたので微量検出法として本目的に適するものと認め検討を試みた。

1. 赤外吸収スペクトルによる試験について

* 東京都世田谷区玉川用賀町 2-203 ; Tamagawa-yōga-machi, Setagaya-ku, Tokyo.

Fig. 1 Infrared Absorption Spectra of ABS, SDS and SLS

まず歯磨中より活性剤の抽出法について検討を行なったところ、歯磨基剤の影響を受けず、また活性剤を損うことなく目的にすることができたのでつぎの方法によって試験を行なった。すなわち、試料 5.0 g をとり、水 5 ml を加え、塊がなくなるまでよくかきまぜる。つぎにアセトン 3 ml を加えて再びよくかきまぜさらにアルコール 50 ml を加えてふりまぜたのち水浴上で 1 時間温浸する。乾燥口紙を用いて上清液をろ過する。残留物にはアルコール 30 ml を加えて同じように 30 分間水浴上で温浸したのち、前の口紙を用いてろ過し、ろ液は先のろ液に合し水浴上でアルコール分を除去する。これに水 30 ml を加え加温して溶かし冷後 25 % 塩化バリウム溶液 3 ml を加え生じたバリウム塩の沈でんをろ過する。つぎに熱アルコールを加えて沈でんを溶かし、これよりバリウム塩を再結晶し赤外吸収スペクトル (Nujol) を測定する。この方法によって、活性剤を含まない歯磨に SDS, ABS を比率を変えて添加した試料を作り試験を行なった。

(1) 活性剤を配合しない歯磨の吸収スペクトル

歯磨中の成分が活性剤にあたえる影響を調べるため活性剤を含まない歯磨について上記の試験法により吸収スペクトルを測定したところ活性剤におよぼす影響は見られなかった。

(2) 歯磨中の SDS, ABS の確認限度

単品における SDS 中の ABS の確認限度は、Fig. 2

Fig. 2 Infrared Absorption Spectra of ABS in SDS

において明らかであるが歯磨中に配合された場合について検討を行なったところつぎの通りであった。

1) SDS 1.92 % 配合歯磨+ABS 1.015 %

明らかに ABS を確認できる。

2) SDS 1.94 % 配合歯磨+ABS 0.521 %

SDS, ABS を対象として考えた場合 ABS を確認できる。

3) SDS 1.94 % 配合歯磨+ABS 0.312 %

SDS, ABS を対象として考えた場合 ABS を推定できる。

4) SDS 1.94 % 配合歯磨+ABS 0.104 %

ABS の確認は困難であるが、SDS のみのスペクトルと比較して変化が見られる。

(3) 市販歯磨中の ABS の試験について

以上の結果にもとづいて市販品 18 種 (うち外国品 4 種) について試験を行なったところ ABS は検出されなかった。

2. ペーパークロマトグラフィーによる試験について

前述のように、ペーパークロマトグラフィーによる ABS, SDS の確認について、SDS 中の ABS を検出するため両活性剤の塩酸加水分解能の差について、その条件を種々検討したところ、塩酸 5 ml を用い水浴上で 1 時間加水分解するときは、SDS 500 mg については完全に分解し、ペーパークロマトグラフィーにおけるスポッ

(sol. : upper layer of n-BuOH-Pyridine-H₂O 10 : 3 : 10)

Fig. 3 Paper Chromatography of SDS and ABS

トは原点に止まる。ABS は同条件で加水分解するとき、大部分が分解しないで残存する。これは ABS 5mg を加水分解した場合でも同様である。したがって加水分解物についてペーパークロマトグラフィーを行ないピナクリプトールイエロー水溶液で呈色させるときは、 $R_f = 0.74 \sim 0.75$ の位置に紫外線下で橙黄色螢光を有するスポットを認める (ABS 絶対量 5 γ)。つぎに SDS, ABS の混合物について試験を行なったところそれぞれの単品における同様の結果を得たので活性剤を含有しない歯磨に SDS, ABS を別個にまたは同時に添加しつぎの方法によって試験を行なったところ、SDS, ABS のみの場合における同様に ABS を確認できた。(Fig. 3)。

(1) 試験法

試料 5.0g をとり、水 5ml を加えて塊がなくなるまでかきまぜる。つぎにアセトン 3ml を加えてよくかきまぜたのちアルコール 50ml を加えて再びよくかきまぜる。水浴上で 1 時間温浸したのち抽出液をろ過する。容器中の残留物にアルコール 30ml を加え水浴上で 30 分間温浸したのち前のろ紙でろ過し、ろ液は前のろ液に合する。アルコール抽出液を水浴上で注意して加温しアル

コールを除去する。残留物は水約 10ml を用いて三角フラスコに洗い込む。塩酸 5ml を加え冷却器をつけて注意しながら直火で 1 時間加熱加水分解したあと少量のアルコールおよび水で冷却器を洗い、洗液はフラスコ中の分解液に合する。分解液を分液ロートに移し 10 ~ 15 ml のエーテルで 2 回抽出する。抽出液はエーテルを除去したのちアルコール 2ml を加えて溶かしその 0.03 ml をろ紙上にスポットし上昇法によりペーパークロマトグラフィーを行なう。展開ろ紙は風乾後 0.1% ピナクリプトールイエロー水溶液を噴霧し紫外線下で観察するときは、 $R_f = 0.74 \sim 0.75$ の位置に橙黄色の螢光を有するスポットを認める。本試験による ABS の確認限度は試料 (歯磨) 中 0.01% (ABS 絶対量 5 γ) である。

ろ紙 : 東洋ろ紙 No. 50, 1.5 × 40 cm

展開溶媒 : n-ブタノール : ピリジン : 水 = 10 : 3 : 10 の上層液を用いる。

展開時間 : 10 ~ 12 時間

(2) 市販歯磨中の ABS の試験について

上記の結果にもとづいて、市販品 18 種 (うち外国品 4 種) について試験を行なったところ、いずれも ABS を検出しなかった。

総 括

歯磨中の ABS を検出するため一般に歯磨に使用されている、SDS, SLS と共に確認法を検討したところ、赤外吸収スペクトル法によるときは、SLS は関係なく、SDS : ABS = 7 : 3 中の ABS を確認できた。また SDS, ABS を加水分解しペーパークロマトグラフィーを行なうときは、SDS 200mg + ABS 5mg 中の ABS (絶対量 5 γ) を確認できたので赤外吸収スペクトル法およびペーパークロマトグラフィー法によって市販歯磨について試験を行なったところ、いずれも ABS を検出しなかった。

文 献

- 1) 西一郎, 今井怡知朗, 笠井正威 : “界面活性剤便覧” 789 (1961), 産業図書株式会社版。
- 2) J. W. Jenkins, K. O. Kellenbach : Anal. Chem., 31, 1056 (1959).