デオドラント製品中の殺菌剤の薄層 クロマトグラフィーによる同定法

桐井日出雄 高橋加津明*

Identification of Germicides in Deodorant Products by Thin Layer Chromatography.

Hideo KIRII · Katsuaki TAKAHASHI

Difficulty of determination of germicide mixture in deodorant products by the conventional U. V. Analytical method has been solved by employing thin layer chromatography technique.

A variety of antiseptics can be identified by using silica-gel TLC plate, mixed solvent of benzene and ethyl ether and UV-lump.

1. 緒 言

現在、市販されている石けん、化粧品、および、その他の家庭用製品に配合されている殺菌剤混合物の判別には、紫外分光法（UV 法）が一般に用いられている。しかし、UV 法では、極大吸収波長のかさなり等の障害により、その定性分離が困難である。

特に、最近では、2種類以上の殺菌剤を組合せて、薬剤の相乗効果を求める傾向があり、薬剤種別の判定はより複雑になってきている。それに加えて、化粧品には防腐剤として、*o*-オキシ安息香酸エステル、酸化防止剤のブチルヒドロキシトルエン等が配合され、ベンゼン核を有する有機物の UV 測定は、より複雑な様相を呈している。そこで、薄層クロマトグラフィーにより分離判定を行なった。

ここでは、10種類の殺菌剤と、これらを含有するデオドラント石けん、デオドラントシャンプーについて実験を行ない、あわせて2種類の防腐剤と、これらを含有するクリームについて実験を行い、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

(1) ベンゼン	(試薬特級)
(2) エタノール	(試薬1級)
(3) N,N-ジメチルホルムアミド	(試薬特級)

* 牛乳石鹸共進社株式会社総合研究所 大阪市城東区今福中1丁目177番地

Fig.-1 Structures of germicides.

(4) 4-アミノアンチピリ	(")
(5) フェリシアン化カリウム	(")
(6) <i>o</i> -オキシ安息香酸メチル	(局 方)

Fig.-2 各種殺菌剤の分離

- 試料; (1)—Mixtures of TBS and DBS (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (2)—DBS (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (3)—TBS (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (4)—3, 5-Dibromo-3'-trifluoromethylsalicylanilide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (5)—4, 4'-Dichloro-3-trifluoromethylcarbanilide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (6)—3, 4, 4'-Trichlorocabanilide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (7)—2, 4, 4'-Trichloro-2'-hydroxydiphenylether (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)

展開溶媒; ベンゼン—エーテル (80 : 20)

保持体; シリカゲル GF₂₅₄

検出方法; UV ライト 253 mμ 360 mμ

顕色剤; 0.75% 4-アミノアンチピリン, 2.0% フェリシアン化カリウム

- (7) *o*-オキシ安息香酸プロピル (")
 (8) サルチル酸 (試薬1級)
 (9) レゾルシン (")
 (10) デハイドロ酢酸ナトリウム (")

2・2 試料および顕色剤

2・2・1 標準物質としての殺菌剤

Fig.-1 に示す各種殺菌剤は、市販品をそのまま実験に供した。

これらの殺菌剤をそれぞれ、0.2%, N,N-ジメチルホルムアミド溶液とした。

Fig.-3 各種殺菌剤および防腐剤の分離

- 試料; (1)—Zinc 2-pyridinethiol 1-oxid (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (2)—Hexachlorophene (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (3)—Tetramethylthiuramdisulfide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (4)—Methyl *p*-hydroxybenzoate (0.2% エタノール溶液)
 (5)—Propyl *p*-hydroxybenzoate (0.2% エタノール溶液)
 (6)—Mixture of (4), (5) (0.2% エタノール溶液)
 (7)—Buthyl hydroxytoluene (0.2% エタノール溶液)

展開溶媒; ベンゼン—エーテル (80 : 20)

保持体; シリカゲル GF₂₅₄

検出方法; UV ライト 253 mμ

顕色剤; 0.75% 4-アミノアンチピリン, 2.0% フェリシアン化カリウム

2・2・2 市販デオドラント製品

現在市販されているデオドラント石けん、および、デオドラントシャンプー 15 種類を供試料とした。

石けんは、約 2g を磁製乳鉢にとり、N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml を加えて、カユ状になるまですりつぶし、これを定性口紙 (東洋 No. 2) で口過して、口液を試料溶液とした。

シャンプーは、約 10g を 105°C 乾燥器中で、水分を蒸発乾固したものに、N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml を加えて溶解したものを、試料溶液とした。この際、不溶物があれば口過を行う。

Table-1 Identification of Antibacterial Agent

Agent	Rf value	Black light	Color reagent	Short wave UV
Hexachlorophene (G-11)	0.12		Red, Pink	+
Zinc 2-pyridinethiol 1-oxid (Zinc omadine)	0.30	+		+
3, 4, 4'-Trichlorocarbaniide (T. C. C.)	0.24			+
4, 4'-Dichloro-3-trifluoromethylcarbanilide (Irgasan-CF ₃)	0.22			+
2, 4, 4'-Trichloro-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan DP-300)	0.94	+	Orange	+
3, 5-Dibromo-3'-trifluoromethylsalicylanilide (Fluorophene)	0.66	+	Violet	+
3, 4', 5-Tribromosalicylanilide (T. B. S.)	0.75	+	Violet	+
4', 5-Dibromosalicylanilide (D. B. S.)	0.84	+	Violet	+
Mixtures of T. B. S. and D. B. S (ASC-4 Diaphene)	0.76	+	Violet	+
Tetramethylthiuramdisulfide (T. M. T. D.)	0.80			+
Methyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	0.50			+
Propyl <i>p</i> -hydroxybenzoate	0.57			+
Buthyl hydroxytoluene (B. H. T.)	Solvent front			+

2.2.3 標準物質としての防腐剤

- (1) *p*-オキシ安息香酸メチル, および, プロピルの 0.2% エタノール溶液
- (2) サリチル酸, レゾルシン, デハイドロ酢酸ナトリウムの 0.2% エタノール溶液

2.2.4 O/W型クリームおよび市販ハンドクリーム 処方

ステアリン酸	12.0%
グリセリンモノステアレート	2.0
セチルアルコール	2.0
プロピレングリコール	10.0
水酸化カリウム	0.3
精製水	74.5
<i>p</i> -オキシ安息香酸メチル	0.15
<i>p</i> -オキシ安息香酸プロピル	0.05

クリームは, 約 1g をエタノール 1 ml に溶解し, その上澄液を試料溶液とした。

2.2.5 顕色剤

0.75% 4-アミノアンチピリン水溶液を噴霧後, ただちに, 2.0 % フェリシアン化カリウム溶液を噴霧する。

2.3 薄層クロマトグラフ法

クロマトグラフィーは東洋科学産業製の薄層クロマト装置を用い, 室温, 上昇法で行ない, 保持体は, Merck 社製シリカゲル GF₂₅₄, 30 部に対して, 水 60 部を加えて常法により, あらかじめよく洗浄した, 20×20 cm のガラス板に, 層厚 0.25 mm の薄層を作製し, 110°C で 2 時間活性化した後, デシケーター中に保存する。展開

溶媒として, ベンゼン-エチルエーテル (80 : 20) の混合溶媒を用い, 展開槽をあらかじめ十分飽和させ, プレートの下端より 1.5 cm の位置に, 試料溶液を適当量スポットし, 展開槽に入れ展開距離約 13 cm として, 展開を行なった。

展開後, UV ライト, および, 顕色剤の噴霧により, 展開されたスポットを識別した。

3. 結 果

3.1 標準物質としての殺菌剤および防腐剤の分離

Fig.-1 に示した各種殺菌剤の, 0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液を試料として, 分離させたところ, Fig.-2~3 に示されるように, ほぼ満足のいく分離が行われた。

このようにして分離された殺菌剤のそれぞれのスポットは, UV ライト (360 mμ, 253 mμ), および, 顕色剤によってスポットの位置を識別し, Table-1 に示すそれぞれの Rf 値を得た。

Fig.-4 では殺菌剤と, *p*-オキシ安息香酸メチル, および, プロピルとの分離を試みたが, その分離は良好で試料 2 の 3, 5-Dibromo-3'-trifluoromethylsalicylanilide (Fluorophene) と, *p*-オキシ安息香酸メチル, および, プロピルのスポットが重なっているが, これは UV ライトの長波長と, 短波長の使用の使いわけによって, 容易に識別することができた。

Fig.-5 は *p*-オキシ安息香酸メチルおよび, プロピルと, その他の防腐剤のサリチル酸, レゾルシン, デハイドロ酢酸ナトリウムとの分離を試みたが, Fig.-5 に示

Fig.-4 *p*-オキシン安息香酸メチルおよび *p*-オキシン安息香酸プロピル混合物と各種殺菌剤との分離

- 試料; (1)—Mixtures of TBS and DBS (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (2)—3, 5-Dibromo-3'-trifluoromethylsalicylanilide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (3)—4, 4'-Dichloro-3-trifluoromethylcarbanilide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (4)—3, 4, 4'-Trichlorocarbanilide (0.2% ジメチルホルムアミド溶液)
 (5)—2, 4, 4'-Trichloro-2'-hydroxydiphenylether (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (6)—Zinc 2-pyridinethiol 1-oxid (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (7)—Hexachlorophene (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)
 (8)—Tetramethylthiuramdisulfide (0.2% N,N-ジメチルホルムアミド溶液)

展開溶媒; ベンゼン-エーテル (80 : 20)

保持体; シリカゲル GF₂₅₄

検出方法; UV ライト 253 mμ, 360 mμ

顕色剤; 0.75% 4-アミノアンチピリン, 2.0% フェリシアン化カリウム

されるように良好な分離を示している。

以上の結果、殺菌剤と防腐剤の分離については、UV ライトの短波長によって、すべての殺菌剤、防腐剤のスポットの位置を検出することができ、長波長によって、Salicylanilide 系の殺菌剤と、Zinc 2-pyridinethiol 1-oxide (Zinc omadine) が検出される。また、顕色剤の噴霧によって、Salicylanilide 系の殺菌剤、Hexachlor-

Fig.-5 パラオキシン安息香酸メチル, パラオキシン安息香酸プロピル混合物とその他の防腐剤との分離

- 試料; (1)—Mixtures of Methyl and Propyl *p*-hydroxybenzoate (0.2% エタノール溶液)
 (2)—Salicylic acid (0.2% エタノール溶液)
 (3)—Resorcin (0.2% エタノール溶液)
 (4)—Sodium dehydroacetic acid (0.2% エタノール溶液)
 (5)—Mixtures of (1), (2)
 (6)—Mixtures of (1), (3)
 (7)—Mixtures of (1), (4)

展開溶媒; ベンゼン-エーテル (80 : 20)

保持体; シリカゲル GF₂₅₄

検出方法; UV ライト 253 mμ

ophene (G-11), および, 2, 4, 4'-Trichloro-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan DP-300) が発色して検出される。これらの結果は Rf 値とあわせて Table-1 に示した。

3・2 市販デオドラント製品より殺菌剤の分離

2・2・2 で調製した、試料溶液を用いて分離を行い、Fig. 6~7 に示すような結果を得た。

Fig.-6 は、すべて石けんより抽出した試料で、Fig.-7 は、試料番号 1~2 が石けん、3~7 はシャンプーより抽出したものである。いずれの分離も十分識別できるものであるが、3, 4, 4'-Trichlorocarbanilide (TCC) と、4, 4'-Dichloro-3-trifluoromethylcarbanilide (Irgasan-CF₃) の Carbanilide 系の混合物、および、3, 4', 5-Tribromosalicylanilide (TBS), 4', 5-Dibromosalicylanilide (DBS) と、3, 5-Dibromo-3'-trifluoromethyl-

Fig.-6 市販デオドラント製品より抽出した殺菌剤の分離

試料; (1)―A社石けん (G-11)
 (2)―B社石けん (Irgasan CF₃, TMTD)
 (3)―C社石けん (Irgasan CF₃, TCC)
 (4)―D社石けん (Irgasan CF₃)
 (5)―E社石けん (TBS, DBS)
 (6)―F社石けん (TCC, TBS, DBS)
 (7)―G社石けん (TCC)
 (8)―H社石けん (G-11, TCC)
 展開溶媒; ベンゼン―エーテル (80 : 20)
 保持体; シリカゲル GF₂₅₄
 検出方法; UV ライト 253 mμ, 360 mμ
 顕色剤; 0.75 % 4-アミノアンチピリン, 2.0 % フェリシアン化カリウム

Fig.-7 市販デオドラント製品より抽出した殺菌剤の分離

試料; (1)―I社石けん (TBS, DBS)
 (2)―J社石けん (TBS, TCC, Irgasan CF₃)
 (3)―A社シャンプー (Irgasan CF₃)
 (4)―B社シャンプー (TBS, TCC)
 (5)―C社シャンプー (G-11)
 (6)―D社シャンプー (TCC)
 (7)―E社シャンプー (Zinc omadine)
 展開溶媒; ベンゼン―エーテル (80 : 20)
 保持体; シリカゲル GF₂₅₄
 検出方法; UV ライト 253 mμ, 360 mμ
 顕色剤; 0.75 % 4-アミノアンチピリン, 2.0 % フェリシアン化カリウム

Fig.-8 クリーム中より分離した *p*-オキシ安息香酸メチルと *p*-オキシ安息香酸プロピル

試料; (1)―*p*-オキシ安息香酸メチルと *p*-オキシ安息香酸プロピルを含有する *o/w* 型クリーム
 (2)―市販ハンドクリーム
 展開溶媒; ベンゼン―エーテル (80 : 20)
 保持体; シリカゲル GF₂₅₄
 検出方法; UV ライト 253 mμ

salicylanilide (Fluorophene) の Salicylanilide 系の混合物のように、同一グループ内における分離は、その Rf 値が接近しているため、識別は困難である。

3.3 *o/w* 型クリームおよび市販ハンドクリームより防腐剤の分離

2・2・4 において、調製した試料を用いて、*p*-オキシ安息香酸メチル、および、プロピルを分離したが、殺菌剤の分離と同一条件において、Fig.-8 に示すように、接近したスポットではあるが、2成分に十分識別される。

4. 総 括

本実験においては、殺菌剤は Bisphenol, Carbanilide, Salicylanilide と、そして、その他のグループに大別され同定される。同一グループ内における識別は困難であるが、防腐剤が混合されていても、殺菌剤との分離には影響をおよぼすことなく分離される。

殺菌剤の同一グループ内における分離については、異った展開溶媒により、2次展開を試みるのも今後に残された課題であるが、この方法によっても比較的、簡単な抽出方法で製品より殺菌剤、および、防腐剤が抽出され、薄層クロマトグラフィーによる同定法としては、簡

便な方法である。

今後、殺菌剤の新種のものが、市場に供給された場合、それらの同定がこの方法により十分行えるものと思っている。

(昭和46年4月6日受理)