化粧品分析における ^{13}C -NMR
自動検索システム芝本 耿 西谷 宏 難波隆二郎
森川良広 田中宗男 松本 勲Computerized information retrieval system for
components of cosmetics by ^{13}C -NMRAkira Shibamoto, Hiroshi Nishiya, Ryûjirô Namba, Yoshihiro
Morikawa, Muneo Tanaka, Isao Matsumoto

In order to analyze main components of cosmetics by ^{13}C -NMR, we have developed the compact and simplified information retrieval system by using IBM S/34.

The original data are consisted of about 500. These are standard spectra of raw materials mostly used in cosmetics.

The data base is composed of max 10 selected signals and its reproducibility, which characterize partial or total structure.

By changing signal matching allowance range according to each data base signal's reproducibility, we have successfully determined main components of cosmetics.

For example, analyzing several cosmetics by this useful method, despite some incorrect components answers, we are able to determine all its main components. These incorrect answers are considered to be due to the similarity of standard signals.

1. 緒 言

^{13}C -NMR は、有機化合物の基本的構成元素である炭素の分子構造上の差異に関する直接的な情報が得られることから、有機化合物の構造を解析する上で欠くことのできない分析機器の一つである。一方化粧品は、非常に多種多様な有機成分から構成されているため、 ^{13}C -NMR を化粧品分析に利用することは極めて有効であると思われる。さらに ^{13}C -NMR は、 ^1H -NMR と比較してシグナルの重なりが極めて少ないので、混合物のまま定性を行なうことも可能である。今回著者らは、化粧品分析をより迅速により正確に行なうという観点から、まず ^{13}C -NMR による化粧品成分の自動検索システムを開発し、

その応用として種々の化粧品の主要成分の一次スクリーニング分析を行なってその有効性を確認した。本報では、IBM S/34 を用いた自動検索システムの内容と、二、三のモデル処方化粧品の応用例について報告する。

2. 実験および結果

2・1 ^{13}C -NMR 測定条件

機種；日本電子 FX-100 型 FT-NMR 装置

観測周波数幅；5 KHz

溶媒； CDCl_3 または D_2O

測定温度；約 25°C (室温)

内部標準；TMS または 1,4-ジオキサン

データポイント；8192 ポイント

パルス幅； $\pi/6$ パルス

パルス間隔；2 秒

資生堂研究所：横浜市港北区新羽町 1050
Shiseido Laboratories : Nippachô 1050 Kohokuku,
Yokohama, Japan

2・2 使用コンピュータシステム

IBM S/34 モデル E23

メインストレージ 128KB

ディスク容量 27.1MB

開発言語 JIS 7000 レベル FORTRAN

2・3 基礎データ

検索を行なうための基礎データは、化粧品に通常使用される有機系の原料約500種類(油分, 界面活性剤, 多価アルコール, 各種薬剤などを対象とし, 高分子, 色材, 香料は除いた)を対象にして, 著者らが実際に測定したスペクトルおよび SADTLER の標準スペクトル集から抜粋したものを合わせた。

2・4 化学シフトの再現性の検討

一般に ^{13}C -NMR スペクトルでは、縦軸に相当するシグナル強度の再現性はあまり良好ではないが、横軸に相当する化学シフトの再現性は優れていることが知られている。著者らは化学シフトを手掛りにした検索を行なう前提として、最初に化学シフトの再現性がどの程度のものであるのかという点について、実際の測定データに基づいて検討を行なった。

検討にあたって用いたデータは、アルカン炭素、アルケン炭素、酸素に隣接する炭素、カルボニル炭素を含む化粧品の主要原料のスペクトルデータから選んだ23種類

の炭素の化学シフト値で、それぞれのデータ数は6～36である。この時の溶媒は CDCl_3 , 測定温度は約25°C(室温)に固定した。上記23種類の炭素の化学シフト値についてその変動幅 R ($\pm$ ppm) を求め、 R の値による分布を求めた。Fig.-1 にその結果を示したが、 ± 0.3 ppm の範囲に約83%の炭素が含まれることがわかった。なお、この時のデータポイント数による分解能は0.05ppmである。ここで変動幅が ± 1.6 ppmにも及んでいる炭素は脂肪酸のカルボニル炭素であり、この場合の変動の原因は試料濃度によるものと思われる。著者らが目的としている検索が混合系の未知試料を対象にしていることを考慮すれば、各成分の濃度を固定することは不可能であるので、検索プログラムを作成するにあたってはこの変動の大きなものの扱いを考慮すべきことが示唆される。また実際の試料においては、濃度の他にも共存成分による影響も考慮しなければならない。

以上の検討結果から、検索を行なうためには各炭素の変動幅を予め実測または予測し、それぞれの変動幅に合わせた検索許容幅を設定する必要があると判断された。

2・5 自動検索プログラムの作成

2・5・1 検索用データベース

検索用の標準データベースとしては、前述の基礎データ(標準スペクトル)から、特徴的な部分構造もしくは全体構造に対応する特性シグナルの化学シフト値を最大10本まで選んで電算機に登録した。この際、比較的分子鎖の長い成分(油分, 界面活性剤など)については共通する部分構造毎に分割し、比較的分子量の成分および特異な構造を有する成分(プロピレングリコール, スクワランなど)についてはそのまま全体構造として登録した。Fig.-2. にその一例を示すが、例1のミリスチルアルコールの場合は、a; n-アルキル末端(特性シグナル4本), b; メチレン鎖(特性シグナル1本), c; n-アルコール(特性シグナル3本)の3つの部分構造に分割して登録した。これに対して例2のプロピレングリコールの場合は、その3本のシグナルを特性シグナルとして全体構造のまま登録した。

ここで、前述した化学シフトの再現性の問題を考慮し、全基礎データから各特性シグナルの化学シフトの変動幅を推定した。そして各特性シグナルの記述は、Table-1の検索用データベースの内容例に示す如く、小数点以下1桁目まででその化学シフト値を記述し、小数点以下2桁目の数字でその変動幅を示すようにした。すなわち、変動幅を3段階に分け、 ± 0.2 ppm 以下のものには2桁目の数字として0を、同じく $\pm 0.3 \sim 0.6$ ppm のものに

Fig.-1 Reproducibility of chemical shifts (in CDCl_3 , at 25°C)

Fig.-2 Generation of ^{13}C -NMR standard data base

Table-1 Example of standard data base

CODE NO	STANDARD NAME	CHART NO
094	N-ACID ESTER	** A-02233-00
PEAK NO :	1 2 3	
PPM :	25.00 34.23 173.09	
CODE NO	STANDARD NAME	CHART NO
173	2,4-DIISOPROPYLCINNAMIC ACID ESTER	* A-06988-01
PEAK NO :	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	
PPM :	23.70 34.30 118.93 123.60 124.10 126.80 130.10 142.20 147.80 151.10	

は3を、 ± 0.7 ppm 以上のものには9を与えた。この分類は次に述べる検索プログラムの中で利用される。(なお、Table-1の中の★★印は2桁目が9のものまで存在することを、同じく★印は3のものまで存在することを示す符号である。)

検索用データベースは使用溶媒により CDCl_3 用と D_2O 用の2ブロックに分かれており、1980年10月現在 CDCl_3 用268データ、 D_2O 用156データ、計424のデータが登録されている。

2・5・2 検索プログラム

未知試料を測定して得られた ^{13}C -NMR スペクトルの化学シフト値（およびシグナル強度）をディスクットを用いて電算機に入力し、それらの一つ一つに対して合致する特性シグナルを検索用データベースの中から検索する。この時の合致の判定は、予め設定した検索許容幅（通常は $\pm 0.2\text{ppm}$ を設定するがそれ以外の値も設定可能）を未知試料の各化学シフト値に与え、その範囲内に標準の特性シグナルが存在すれば合致とした。但し、検索用データベース内の特性シグナルは、前述したようにその変動幅により3段階に分類されているので、検索許容幅もそれぞれの場合に対応して自動的に変化するように設定した。すなわち、標準の特性シグナルの小数点以下2桁目の数字が0のものに対しては設定した検索許容幅通りで検索を行なうが、2桁目が3のものに対しては3倍、同じく9のものに対しては10倍に検索許容幅を自動的に拡張して検索を行なうように設定した。

以上の検索の結果、各部分（または全体）構造を構成する特性シグナル数 (STD PEAK) に対して、合致した未知試料中のシグナルの数 (HIT PEAK) の比率 (HIT PEAK/STD PEAK) を求め、これを適合の指標 (HIT RATE) とした。検索許容幅内に2本以上の合致シグナルがあっても重複の合致は認めないことにすることにより、完全一致（すべての特性シグナルに対し合致するシグナルが存在する）の場合のその部分（または全体）構造の HIT RATE は1.0となる。検索が終了すると、HIT RATE の高い順に、HIT RATE 0.4 以上で上位50位までのものに関して、その部分（または全体）構造名、STD PEAK 数、HIT PEAK 数、HIT RATE、標準チャート番号などが打出される。検索結果の打出し例については、次に述べる標準混合試料を用いた実施例の打出し

結果 (Table-3) を参照されたい。なお、未知試料の化学シフト値は最大100個まで入力可能であり、使用溶媒、検索許容幅などを併せて入力することにより直ちに自動検索が実行出来るようにした。

2.5.3 標準混合試料による実施例

以上述べた検索プログラムの標準混合試料による検討を以下に行なった。標準混合試料としては、市販試薬のミリスチルアルコールおよびプロピレングリコール、および著者らが合成したミリスチルミリステートの3種の標準試料を CDCl_3 に溶解したものをを用いた。標準混合試料中の3成分の部分（または全体）構造名を Table-2 に示す。この試料を測定して得られた ^{13}C -NMR スペクトルの全化学シフト値を電算機に入力し、前述の検索プログラムにより検索を行なった結果、Table-3 のような検索結果が得られた。この検索結果では、HIT RATE 1.0 の完全一致の解は上位7位までの7個であるが、これらの中に Table-2 で示した部分（または全体）構造はすべて含まれており、検索論理の妥当性を確認することが出来た。但し、試料中に含まれていない Succinic acid diester という解も完全一致として現われている点については、Succinic acid diester の2本の特性シグナルのうちの1本が Methylene chain の特性シグナルと、また他の1本が n-Acid ester の特性シグナルの1本と極めて類似するために起こったことがわかった。

2.6 化粧品の主要成分分析への応用例

著者らは、2・5で述べた自動検索プログラムの応用例として各種の化粧品の主要成分の一次スクリーニング分析を試みた。化粧品の種類は非常に多くその製品形態も多様であるので、 ^{13}C -NMR の測定までの前処理操作も一様ではないが、測定用の溶媒を CDCl_3 または D_2O の2種類に限定していることから、概略次のような簡単な前処理を行なって測定用試料とした。試料を湯浴上に置いて揮発分を揮散させ、得られた揮発残分が CDCl_3 または D_2O のいずれかに完全に溶解する時はそのまま測定用試料とした。不溶物がある場合は、無機粉末については遠心分離によって除き、その他はクロロホルムなどの有機溶媒と水の系で分液ロートを用いて溶媒分離し、それぞれの層を乾固して測定用試料とした。本報では代表例として、モデル処方シェービングフォーム、ヘアトリートメント、固型白粉の3例について以下に報告する。

2.6.1 シェービングフォームの例

モデル処方のシェービングフォームAの揮発残分を CDCl_3 を溶媒として ^{13}C -NMR を測定したところ、580回の積算で Fig-3 のような比較的単純なスペクトルが得

Table-2. Standard sample and its partial or total structure

Component of standard sample	Partial or total structure
MYRISTYL ALCOHOL	(1) N-ALKYL END (2) METHYLENE CHAIN (3) N-ALCOHOL
MYRISTYL MYRISTATE	(1) N-ALKYL END (2) METHYLENE CHAIN (3) N-ALKYL ESTER (4) N-ACID ESTER
PROPYLENE GLYCOL	(1) PROPYLENE GLYCOL

Table-3. Information retrieval result for standard sample

SAMPLE : STANDARD SAMPLE		SOLVENT : CDCL ₃		RANGE : 0.2	
CHEMICAL STRUCTURE ASSIGNMENTS		STD PEAK	HIT PEAK	HIT RATE	CHART NO
1	METHYLENE CHAIN	1	1	1.000	A0132000
2	N-ALKYL END	4	4	1.000	A0132000
3	N-ALCOHOL	* 3	3	1.000	A0172500
4	N-ALKYL ESTER	* 3	3	1.000	A0267000
5	PROPYLENE GLYCOL	* 3	3	1.000	A0184000
6	N-ACID ESTER	** 3	3	1.000	A0223300
7	SUCCINIC ACID DIESTER	** 2	2	1.000	A0269900
8	AMYL ALCOHOL	5	4	0.800	B0080200
9	SUCCINIC ACID MONOESTER	** 4	3	0.750	B0351300
10	NEOPENTANOL	3	2	0.667	B0408600
11	ISOLATED HYDROXY ALKYL/P.O.E.ETHER	3	2	0.667	A0331001
12	N-ACID/TRIETHANOLAMINE SALT	** 3	2	0.667	A0359704
13	FURFURYL ALCOHOL	5	3	0.600	A0191100
14	ISOPROPANOL	2	1	0.500	A0160001
15	SEC-BUTANOL	4	2	0.500	B0068800
16	MALIC ACID DIESTER	** 4	2	0.500	A0262304
17	GLYCERIN 1,3-DIESTER	2	1	0.500	A0359001
18	P.O.E.PHOSPHATE	* 2	1	0.500	A0346700
19	N-ALKYL/P.O.E.ETHER	2	1	0.500	A0343600
20	N-ALKYL/P.O.P.ETHER	2	1	0.500	A0349200
21	PENTAERITHRITOL/TETRA-P.O.E.ETHER	2	1	0.500	A0198100
22	2-ETHYLHEXANOIC ACID	** 8	4	0.500	A0250002
23	BUTYRIC ACID ESTER	** 4	2	0.500	B0079200
24	GLYCOLIC ACID ESTER	** 2	1	0.500	B0079500
25	2-ETHYLHEXANOIC ACID ESTER	** 8	4	0.500	A0317100
26	A-BRANCHED ACID ESTER	** 4	2	0.500	A0260000
27	N-N-ACYL GLUTAMIC ACID	** 7	3	0.429	A0369004
28	3,3,5-TRIMETHYLHEXANOIC ACID ESTER**	7	3	0.429	A0269003
29	AMYL ESTER	* 5	2	0.400	B0458100
30	N-ALKYL PHOSPHATE	5	2	0.400	A0346001
31	ETHYLENE GLYCOL DIBUTYL ETHER	5	2	0.400	B0150400
32	N-ACID MONOETHANOLAMIDE	** 5	2	0.400	A0352100
33	N-METHYL PYRROLIDONE	** 5	2	0.400	A0293100
34	ASCORBIC ACID DIESTER	5	2	0.400	A0623400

られた。このスペクトル上の全シグナルの化学シフト値を電算機に入力し、前述の検索プログラムを用いて検索を行なったところ、Table-4 のような検索結果が得られた。この検索結果の中で HIT RATE が 1.0 の解は、1 番目の Methylene chain から 6 番目の Triethanolamine/n-Acid salt までの 6 個である。このシェービン

 Fig.-3 ¹³C-NMR spectrum of nonvolatile material of Shaving Foam A (in CDCl₃, at 580 scans)

Table-4. Information retrieval result for Fig.-3

	Chemical structure assignment	Std. Peak	Hit Peak	Hit Rate
1	Methylene chain	1	1	1.000
2	n-Alkyl end	4	4	1.000
3	Polyethylene glycol chain	1	1	1.000
4	n-Acid/Triethanolamine salt	** 3	3	1.000
5	Polyethylene glycol end	* 2	2	1.000
6	Triethanolamine/n-Acid salt	** 2	2	1.000
7	2-Ethylhexanoic acid ester	** 8	5	0.625
...	...	...	...	...
21	Amyl alcohol	5	2	0.400

Table-5. Comparison of components of Shaving Foam and its information retrieval result

Component	Retrieval result (Hit Rate=1.0)
N-FATTY ACID	1 METHYLENE CHAIN
	2 N-ALKYL END
POLYETHYLENE GLYCOL	3 POLYETHYLENE GLYCOL CHAIN
	4 N-ACID/TRIETHANOLAMINE SALT
	5 POLYETHYLENE GLYCOL END
TRIETHANOLAMINE	6 TRIETHANOLAMINE/N-ACID SALT

Table-6. Tentative prescription of Hair Treatment B

WATER	77.8 %
○ ISOPROPYL MYRISTATE	6.6
○ ALKYL TRIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE	4.7
○ CETYL ALCOHOL	4.3
○ OLEYL ALCOHOL	2.8
LIQUID PARAFFIN	2.7
○ POLYOXYETHYLENE ALKYL ETHER	0.8
P-HYDROXY BENZOIC ACID ESTER	0.2
SODIUM ALKYL SULFATE	0.1

グフォームAの揮発残分中の主成分は、処方値から換算してポリエチレングリコール (49.1%), ノルマル脂肪酸 (30.5%), トリエタノールアミン (13.9%) の3成分で93.5%を占めていることがわかっている。この3成分とTable-4のHIT RATE 1.0の6個の解を比較すると、Table-5に示したように、3成分の部分(または全体)構造はすべて6個の解の中に含まれており、且つ6個の解のすべてが正しい解であることを確認出来た。(脂肪酸とトリエタノールアミンは溶液中で塩を形成し、それぞれ単独の場合と特性シグナルが大きく異なるので、データベース内の標準データも2種類ずつに分けて登録されている。)

Fig.-4. ^{13}C -NMR spectrum of nonvolatile material of Hair Treatment B

2・6・2 ヘアトリートメントの例

Table-6 のようなモデル処方ヘアトリートメントBの揮発残分を、 CDCl_3 を溶媒として ^{13}C -NMRの測定を行ない、2800回の積算で **Fig.-4** のようなスペクトルを得た。**Fig.-4** では TMS と CDCl_3 を含め全部で36個のシグナルが観測されているが、これらの化学シフト値を入力して検索した結果 **Table-7** のような検索結果が得られた。**Table-7** では HIT RATE 1.0 の解が11個得られているが、これらの解と **Table-6** の処方中の成分との対応は **Table-8** に示した通りで、処方中の5成分 (**Table-6** に○印で示した)については正しく検索されてきていることがわかった。(処方量が2.7%の流動パラフィンが検出されていないのは、流動パラフィンが分岐炭化水素を含む複雑な混合物であることから、個々のシグナル強度が小さくなることによるものと考えられる。)

なお、**Table-8** において、Amyl alcohol, Succinic

acid diester, C-20 monoenyl の3つの解については処方中に該当する成分がなく、2・5・3で述べたように特性シグナルが類似することにより検索されてきたいわゆるノイズに相当するものである。

2・6・3 固型白粉の例

Table-9 のようなモデル処方の固型白粉Cを、ベンゼン-エタノール (1:1) を溶媒として遠心分離により無機粉末を分離し、得られた抽出物の ^{13}C -NMRを測定したところ **Fig.-5** のような複雑なスペクトルが得られた(溶媒; CDCl_3 , 積算回数;5000回)。このスペクトル上に現われた計52本のシグナルの化学シフト(および強度)の値を入力して検索した結果、**Table-10** のような検索結果が得られた。**Table-10** では HIT RATE 1.0 の解が16個得られているが、これらの解と **Table-9** に示した処方中の成分との対応は **Table-11** に示した通りで、処方値0.4%のポリプロピレングリコールを含む5成分 (**Table-9** に○印で示した)については正しく検索

Table-7. Information retrieval result for Fig.-4

Chemical structure assignment	Std. Peak	Hit Peak	Hit Rate
1 Methylene chain	1	1	1.000
2 n-Alkyl end	4	4	1.000
3 Oleyl	3	3	1.000
4 n-Alcohol	* 3	3	1.000
5 Amyl alcohol	5	5	1.000
6 Isopropyl ester	* 2	2	1.000
7 Polyethylene glycol chain	1	1	1.000
8 n-Acid ester	** 3	3	1.000
9 Succinic acid diester	** 2	2	1.000
10 n-Alkyl trimethyl ammonium salt	4	4	1.000
11 C-20 monoenyl	2	2	1.000
12 Isostearyl	6	5	0.833
⋮	⋮	⋮	⋮
50 α-Branched acid ester	** 4	2	0.500

Table-8. Comparison of components of HairTreatment B and its information retrieval result

Component	Retrieval result(Hit Rate=1.0)
CETYL ALCOHOL	1 METHYLENE CHAIN
	2 N-ALKYL END
OLEYL ALCOHOL	3 OLEYL
	4 N-ALCOHOL
ISOPROPYL MYRISTATE	5 AMYL ALCOHOL
	6 ISOPROPYL ESTER
POLYOXYETHYLENE ALKYL ETHER	7 POLYETHYLENE GLYCOL CHAIN
	8 N-ACID ESTER
ALKYL TRIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE	9 SUCCINIC ACID DIESTER
	10 N-ALKYL TRIMETHYL AMMONIUM SALT
	11 C-20 MONOENYL

Table-9. Tentative prescription of Powder Cake C

INORGANIC POWDER	84.9 %
○ DIMETHYL POLYSILOXANE	5.0
○ GLYCERYL TRI-2-ETHYLHEXANOATE	4.0
○ DECYL OLEATE	3.0
○ SQUALANE	2.0
○ POLYPROPYLENE GLYCOL	0.4
BUTYL P-HYDROXY BENZOATE	0.4
OLEIC ACID	0.2
SOLID PARAFFIN	0.1

Fig.-5. ^{13}C -NMR spectrum of benzene-ethanol (1:1) extract of Powder Cake C**Table-10.** Information retrieval result for Fig.-5

Chemical structure assignment	Std. Peak	Hit Peak	Hit Rate
1 Methylene chain	1	1	1.000
2 n-Alkyl end	4	4	1.000
3 Oleyl	3	3	1.000
4 n-Alkyl ester	* 3	3	1.000
5 Neopentanol	3	3	1.000
6 Ethylene glycol diester	1	1	1.000
7 Glycerin triester	* 2	2	1.000
8 Dimethyl polysiloxane	1	1	1.000
9 Methyl hydrogen polysiloxane	2	2	1.000
10 Polypropylene glycol chain	7	7	1.000
11 n-Acid ester	** 3	3	1.000
12 Succinic acid diester	** 2	2	1.000
13 Squalane	9	9	1.000
14 Pristane	8	8	1.000
15 2-Ethylhexanoic acid ester	** 8	8	1.000
16 C-20 monoenyl	2	2	1.000
17 2-Ethylhexanoic acid	** 8	7	0.875
⋮	⋮	⋮	⋮
50 Maleic acid diester	** 2	1	0.500

されてきていることがわかった。また、Table-11 からい
 わゆるノイズに相当する解はこの場合 6 個であることが
 わかった。このように入力するシグナル数が多くなるに
 つれて、HIT RATE 1.0 で検索されてくるノイズの数

も増えるということは当然予想されることであるが、著
 者らはこのノイズの数を減少させる一つの試みとして、
 入力するシグナルの強度のデータを利用することを以下
 のように検討した。

Table-11. Comparison of components of Powder Cake C and its information retrieval result

Component	Retrieval result (Hit Rate=1.0)
DECYL OLEATE	1 METHYLENE CHAIN
	2 N-ALKYL END
	3 OLEYL
	4 N-ALKYL ESTER
	5 NEOPENTANOL
	6 ETHYLENE GLYCOL DIESTER
DIMETHYL POLYSILOXANE	7 GLYCERIN TRIESTER
	8 DIMETHYL POLYSILOXANE
POLYPROPYLENE GLYCOL	9 METHYL HYDROGEN POLYSILOXANE
	10 POLYPROPYLENE GLYCOL CHAIN
GLYCERYL TRI-2-ETHYLHEXANOATE	11 N-ACID ESTER
	12 SUCCINIC ACID DIESTER
SQUALANE	13 SQUALANE
	14 PRISTANE
	15 2-ETHYLHEXANOIC ACID ESTER
	16 C-20 MONOENYL

シグナル強度の値としては、測定装置から化学シフト値と一緒に打出されるシグナルの高さの値をそのまま利用することとした。基本的な考え方としては、同じ部分（または全体）構造に属する複数個のシグナルの強度はおおよそ同程度のレベルにあるという前提に立ち、入力した未知試料のシグナルを強度によって分類した上で検索を行なうことを検討した。強度による分類は、 ^{13}C -NMRのシグナル強度の再現性が良好でないことを考慮して、**Fig.-6** に示したように、強度上限閾と下限閾をお互いに重なり合うように設定した上で、上限閾以上の強度を持つシグナルを HIGH グループ、下限閾以下の強度を持つシグナルを LOW グループとして分類した。したが

って、両閾値の間に存在するシグナルの両方はグループに属することになる。また、カルボニル炭素はシグナル強度が極端に小さくなる傾向があるので、160ppm より低磁場のシグナルはすべて両方のグループに含めることにした。このような分類を行なった上で、各グループ毎に独立して前述の検索プログラムにより検索を行ない、両方のグループの検索が終了した時点で、各部分（または全体）構造に対して HIT RATE の高い方の結果を採用して打出させるようにした。以上のような検索方法を用いることにより、複数個の特性シグナルが偶然に他のシグナルに酷似していることから HIT RATE 1.0 で現われたノイズのうち、シグナル強度間に大きな差がある

Fig.-6 New retrieval method by adding intensity of signals

Table-12. Comparison of two types of retrieval method
(○ ; correct answer, × ; incorrect answer)

Retrieval result by chemical shift only	Retrieval result by chemical shift and intensity
○ 1 Methylene chain	○ 1 Methylene chain
○ 2 n-Alkyl end	○ 2 n-Alkyl end
○ 3 Oleyl	○ 3 Oleyl
○ 4 n-Alkyl ester	○ 4 n-Alkyl ester
× 5 Neopentanol	× 5 Ethylene glycol diester
× 6 Ethylene glycol diester	○ 6 Glycerin triester
○ 7 Glycerin triester	○ 7 Dimethyl polysiloxane
○ 8 Dimethyl polysiloxane	○ 8 Polypropylene glycol chain
× 9 Methyl hydrogen polysiloxane	○ 9 n-Acid ester
○ 10 Polypropylene glycol chain	× 10 Succinic acid diester
○ 11 n-Acid ester	○ 11 Squalane
× 12 Succinic acid diester	× 12 Pristane
○ 13 Squalane	○ 13 2-Ethylhexanoic acid ester
× 14 Pristane	× 14 C-20 monoonyl
○ 15 2-Ethylhexanoic acid ester	
× 16 C-20 monoonyl	
○ = 10, × = 6	○ = 10, × = 4

ものについては除去されることが期待される。

前述の固型白粉Cについて、この強度情報を加えた検索を行なってみた。この時の強度上限閾および下限閾は、Fig-5のスペクトルから大まかに判断して、最大シグナルを100%としてそれぞれ7%と14%のところに設定した。その結果 HIT RATE 1.0 で検索されてきた解を、前述の化学シフトのみによる検索結果と比較して示したのが **Table-12** である。ここで○印は実際に存在することが確認された正しい解、×印はノイズに相当する解であるが、強度情報を加えた新しい検査によって Neopentanol と Methyl hydrogen polysiloxane の2つのノイズが消失し、且つ正しい解は10個とも消失せずに検索されてきてきた。この結果から、強度情報を加えることによってノイズの数を減少させるという試みは、ある程度成功しているものと判断された。

3. 考 察

以上述べた以外の50以上に及ぶ実施例も含めて、本検

索システムは、一部ノイズの解も検索されてくるという点はあるが、一定量以上存在する成分は必ず HIT RATE 1.0 で検索された解の中に含まれており、化粧品のような多成分試料の一次スクリーニング分析手段として極めて有効であった。ノイズの解については避けられない問題であり、本報で述べた強度情報を用いた除去の試みも、特性シグナルが1本のものやシグナル間の強度が同程度の場合は除去出来ず、ある限定された範囲でのみ有効であると言えよう。実際的には、他の分析手段 (GC, MS, IR など) から得られる情報と組み合わせることにより解決すべき問題と考えられる。

以上のような除去出来ないノイズの解を含むという点はあるとしても、化粧品のような多成分試料の分析において、複雑な分離操作を行なう前に1回測定するだけで主要成分を非常に限定された範囲まで絞り込めるという点で、本検索システムは極めて有効であると考えられる。

(昭和55年11月11日受理)