化粧品中のプロピレングリコール、
1,3-ブチレングリコールの分析

秋元宣子 山本政利 佐藤四郎 増井俊夫

Analysis of Propylene Glycol and 1,3-
Butylene Glycol in CosmeticsNoriko Akimoto, Masatoshi Yamamoto,
Shiro Sato and Toshio Masui

A rapid simple method was developed for the determination of propylene glycol (PG) and 1,3-butyleneglycol (1,3-BG) in cosmetics including lotions, milk lotions, creams, cleansing foams and packs. The procedure is as follows: 1,2-butyleneglycol (1,2-BG) (0.5w/v% ethanol solution) was added to samples as internal standard and it was mixed enough on ultrasonic bath. After the mixture was evaporated to dryness, the residue was extracted with methanol. Finally the extract obtained was analyzed by gas chromatography on 20% PEG-20M column. Three well separated sharp peaks, which correspond to PG, 1,3-BG and 1,2-BG respectively, were detected within 10min. Average recoveries of both PG and 1,3-BG were greater than 97.8% and coefficients of variation were less than 2.1%. It was found that the proposed method was applicable to the quantitative determination of PG and 1,3-BG in commercial cosmetics.

1. 緒 言

プロピレングリコール (PG), 1,3-ブチレングリコール (1,3-BG) は皮膚の保湿を目的として化粧水, 乳液, クリーム, パックなどの基礎化粧品に用いられている。昭和55年薬事法の一部改正により, PG はアレルギーを起こす場合があることからその名称を表示することが義務づけられたが¹⁾, 1,3-BG には表示の義務がない。

この PG, 1,3-BG のうち, PG の分析法には n-ヘプタンやイソオクタンとの共沸を利用して基剤から分離後滴定²⁾ やガスクロマトグラフィー (GC)^{3,4)} により定量する方法があるが, 1,3-BG の分析法についての報告は少なく⁴⁾ 使用状況についても十分把握されていない。

そこで化粧品中の PG 及び 1,3-BG の使用状況を知る目的で PG, 1,3-BG の同時分析法すなわち GC を用い

た簡便で迅速な分析法を検討し良好な結果を得た。また本法を用いて市販化粧品の使用実態を調査したので併せて報告する。

2. 実 験

2.1 試料

市販化粧品45検体 (化粧水11検体, 乳液8検体, クリーム10検体, 洗顔料9検体, パック4検体, その他3検体)

2.2 試薬

PG, 1,3-BG 標準原液: PG, 1,3-BG (東京化成工業 (株) 製) 各 5 g を精秤しメタノールを加えて正確に 100ml とする。

内標準原液及び内標準溶液: 1,2-ブチレングリコール (1,2-BG) (東京化成工業 (株) 製) 5 g にメタノールを加えて正確に 100ml とし内標準原液とする。さらにこれをエタノールで10倍希釈し内標準溶液とする。

その他の試薬はすべて特級品を用いた。

静岡県衛生環境センター・静岡市北安東 4-27-2
Shizuoka Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Science: 4-27-2, Kitaandō,
Shizuoka, Japan

2.3 装置

ガスクロマトグラフ：日立 163 形 (FID 付)

超音波発振槽：国産電気㈱製 UT-6 型

ロータリーエバポレーター：東京理化機械㈱製 N-1 型

ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS)：日立 M-80A 形

2.4 試料溶液の調製

試料約 1.0 g を精秤し内標準溶液 10ml を正確に加える。超音波により試料をよく分散させたのち、減圧下 40°C で乾固する。残留物にメタノール 10ml を加え超音波をかけて溶解したのち遠心分離 (10000rpm×5min) し、この上澄液を試料溶液とする。

2.5 定量

試料溶液 2 μ l を GC に注入し、PG 及び 1,3-BG の内標準物質に対するピーク面積比を測定する。あらかじめ作成した検量線より試料中の含有量を算出する。

2.6 検量線

PG, 1,3-BG 標準原液を正確に 1, 5, 10, 15, 20ml

とりそれぞれに内標準原液 5 ml ずつを正確に加えメタノールで 50ml 定容とし標準溶液とする。各標準溶液 2 μ l を GC に供し、内標準法により検量線を作成する。

Table-1 Retentin Time of Various Compounds by Gas Chromatography

Compound	tr _R *(min)	Relative tr
2,3-Butylene glycol	4.39	0.95
Propylene glycol	4.62	1.00
Ethylene glycol	5.41	1.17
1,2-Butylene glycol	6.57	1.42
1,3-Butylene glycol	8.14	1.76
Trimethylene glycol	9.66	2.09
1.4-Butylene glycol	16.28	3.52

*: Retention time

GC condition; column : 20%PEG-20M Chromosorb W (AW DMCS) 60/80mesh 3mm i.d.×2m, col. temp. : 160°C, N₂ : 1.0kg/cm²

Fig.-1. Gas chromatograms of PG and 1,3-BG in standard solution (A) and extract from cream (B)
1: PG 2: I.S. (1,2-BG) 3: 1,3-BG
GC condition is shown in Table-1.

2.7 GC 条件

カラム 充てん 剤: 20% PEG-20M Chromosorb W
(AW DMCS) 60/80mesh

ガラスカラム: 3 mm i.d. × 2 m

カラム温度: 160°C

注入口温度: 200°C

キャリアーガス: N₂ 1.0kg/cm²

2.8 GC—MS 条件

カラム 充てん 剤: 2% PEG-20M Celite 545 AW 60
/80mesh

ガラスカラム: 3 mm i.d. × 2 m

カラム温度: 140°C

注入口温度: 180°C

キャリアーガス: He 1.0kg/cm²

イオン化電圧: 20eV

イオン化温度: 180°C

加速電圧: 3 kV

Table-2 Recoveries of PG and 1,3-BG added to Cosmetics

Sample Added (mg)		Recovery (%)* (C.V.(%))	
		PG	1,3-BG
Lotion	10	97.8 (0.9)	98.7 (1.2)
	50	100.1 (1.7)	101.1 (1.0)
Milk lotion	10	100.8 (1.0)	100.5 (1.7)
	50	100.4 (1.5)	101.5 (0.8)
Cream	10	99.4 (1.5)	98.8 (2.1)
	50	98.4 (1.4)	102.0 (1.1)

*: means of 5 detriminations

Table-3 Analytical Results of PG and 1,3-BG in Commercial Cosmetics

Sample		Content (%)		Sample		Content (%)	
		PG	1,3-BG			PG	1,3-BG
Lotion	1	—*	—	Cream	1	—	3.3
	2	—	—		2	—	—
	3	—	15.8		3	—	4.4
	4	4.2	—		4	—	—
	5	—	—		5	5.7	—
	6	—	18.6		6	5.3	—
	7	—	1.1		7	—	11.2
	8	—	4.3		8	6.1	4.4
	9	—	1.7		9	—	—
	10	—	—		10	—	—
	11	—	—		1	—	13.5
Milk lotion	1	—	2.1	Cleansing foam	2	—	—
	2	—	5.7		3	—	5.8
	3	—	15.3		4	—	11.7
	4	6.6	—		5	—	—
	5	—	—		6	—	—
	6	—	10.9		7	—	16.9
	7	7.3	2.8		8	—	—
	8	—	—		9	—	5.4
Pack	1	—	—	Others	1	—	13.4
	2	—	—		2	—	3.6
	3	—	—		3	—	—
	4	—	3.3				

—*: less than 1.0%

3. 結果及び考察

3.1 GC 条件の検討

カラム充てん剤には、食品中の PG の分析で良好な結果を得た⁵⁾との報告のある PEG-20M を用い、その液相量 10% 及び 20% について比較検討した。その結果、液相量 10% ではピークのテーリングが大きく分離も不十分であったのに対し、20% ではテーリングの少ないシ

ャープなピークが得られ、相互に分離も良好であった。そこで以後の実験は 20% PEG-20M を用いて行った。

3.2 内標準物質の検討

内標準物質として Table-1 に示す 5 種の構造類似のグリコール類について保持時間を検討した。その結果、1,2-BG が目的成分との分離も良好でしかも短時間で分析ができたことから、内標準物質として最適であった。2.7 に示す GC 条件での標準溶液及び試料溶液のクロマトグラムを Fig.-1 に示した。PG, 1,3-BG の内標準物質に対する分離度はそれぞれ 3.4, 2.3 と定量操作に十分な値であった。なお試料中の水分を共沸により除去する目的で内標準物質はエタノール溶液として添加した。

3.3 検量線

PG, 1,3-BG とともに 0.10~2.0w/v% の範囲において相関係数 $r=0.9999$ 以上の原点を通る良好な直線性を示した。なお本法による定量下限値は 1.0% であった。

3.4 添加回収実験

PG 及び 1,3-BG を含有しない市販化粧品（化粧水、乳液、クリーム）各 1.0g に PG, 1,3-BG をそれぞれ 10mg または 50mg 添加し本法に従い回収実験を行った。その結果、Table-2 に示すように PG, 1,3-BG いずれも回収率は 97.8~102.0%, 変動係数 (C.V.) は 2.1% 以下と良好な結果が得られた。

3.5 市販化粧品の分析

本法により市販化粧品 45 検体について PG, 1,3-BG の分析調査を行い、その定量値を Table-3 に、使用状況を Table-4 に示した。分析した 45 検体中約 60% の 26 検体に PG または 1,3-BG が用いられており、使用頻度は PG より 1,3-BG の方が高かった。使用濃度の分布を Fig.-2 に示した。PG の使用されていた 6 検体はその濃度がすべて 10% 以下であったのに対し、1,3-BG は

Fig.-2. Contents of PG and 1,3-BG in commercial cosmetics

Table-4 Survey of PG and 1,3-BG in Commercial Cosmetics

Sample	n (a)	No. of positive b/a (%) (b)		No. of detected	
				PG	1,3-BG
Lotion	11	6	54	1	5
Milk lotion	8	6	75	2	5
Cream	10	6	60	3	4
Cleansing foam	9	5	55	0	5
Pack	4	1	25	0	1
Others	3	2	67	0	2
Total	45	26	58	6	22

Fig.-3. Mass spectrum of PG (A) and 1,3-BG (B) in cream
 GC-MS condition ; column : 2%PEG-20M Celite 545 AW 60/80mesh
 3mm i. d. $\times$ 2m, col. temp. : 140°C, He : 1.0kg/cm², ionization voltage :
 20eV, ion source temp. : 180°C

使用検体中の約40%が10%以上の濃度で使用されており最も高濃度のもは18.6%であった。10%以上の濃度のPGは刺激反応を起こす⁶⁾との指摘もあることから、PGに代わって同等の作用を有する1,3-BGの使用が高まってきたのではないかと推察される。

なおPG及び1,3-BGの両者が検出されたものが2検体あったが、PGと1,3-BGの併用例はほとんど報告がないので、これらの検体については両成分をGC-MSにより確認した。この時のマススペクトルをFig.-3に示した。PGではm/z 45, 31, 1,3-BGではm/z 45, 43のフラグメントイオンを示し標準品と一致したので、PG及び1,3-BGであることが確認された。

以上のように各種の市販化粧品の実分析を行ったところ、本分析方法は前処理操作が非常に簡便であるので短時間に多数の検体を処理することができた。また他成分

の妨害を受けることなくすべての検体に本法を適用することができた。

文 献

- 1) 昭和55年9月26日厚生省告示167号
- 2) 日本化粧品工業連合会, 化粧品標準試験法, p. 104 (1981)
- 3) A.O.A.C., Official Methods of Analysis, 14th Ed., p.659 (1984)
- 4) 伊藤引一ら, 東京衛研年報, **34**, 102 (1983)
- 5) 山本政利ら, 静岡県衛生環境センター報告, **25**, 153 (1982)
- 6) 赤枝民世, 朝田康夫, フレグランスジャーナル, **71**, 91 (1985)

(昭和62年3月20日受理)