

# 液滴抽出法を用いたシャンプー、ヘアーリンス中の ピリチオン亜塩の定量法

中島 慶子, 矢崎 広久

## Determination of Zinc Pyrithione in Shampoos and Hair Rinses by Extraction Method Using Droplets

Keiko NAKAJIMA and Hirohisa YAZAKI

### Summary

An extraction system using a stream of droplets was devised. The system was applied to determine zinc pyrithione (ZPT) in shampoos, hair rinses and a hair treatment which cause emulsification difficulties in the usual shaking extraction.

ZPT was converted to copper (II) complex (CuPT) by shaking with copper (II) sulphate solution and chloroform in a glass tube.

CuPT was extracted with a steady stream of droplets of chloroform through emulsion without trouble and monitored continuously by UV detector set at 320 nm. Chloroform eluate containing CuPT was collected and concentrated. High-performance liquid chromatography was used for the determination.

The present method was found to have a sufficient accuracy and precision.

### I はじめに

シャンプーやヘアーリンス等の洗髪料にフケ・かゆみ防止成分として配合されるピリチオン亜塩 (ZPT) を高速液体クロマトグラフィーで分析<sup>1-3)</sup>するのに先立ち、試料の水溶液をクロロホルム等の有機溶媒と振とうする抽出操作が不可欠である。しかし、この際、試料によっては激しい乳濁化が起り、遠心分離を行っても二層が十分に分離しない場合がある。また、これらの試料は固相抽出法<sup>4)</sup>を用いる前処理においても、共存の界面活性剤がZPTの吸着や溶出を妨害するため、良好な結果が得られないことが多い。このような界面活性剤含有化粧品の前処理法として、これまでに著者らは液滴を用いる連続抽出法の検討を行い、防腐剤であるパラオキシ安息香酸エステル<sup>5)</sup>の定量<sup>6)</sup>に応用し、良好な結果を得ている。そこで、今回、洗髪料中のZPTの定量に液滴抽出法を応用し、オンライン方式で前処理を行う方法について検討したので報告する。

### II 実験

1. 試薬及び試料 ZPT: 東京化成工業(株)製。硫酸銅: 関東化学(株)製特級硫酸第二銅 (5水塩)。その他の試薬は市販の特級試薬を用いた。試料には市販のフケ防止用シャンプー11製品、ヘアーリンス4製品、ヘアトリートメント1製品を用いた。
2. 抽出装置 ポンプ: 日本精密科学(株)製高圧ポンプ NSP-800-9。液滴生成管: 既報<sup>7)</sup>で用いたのと同種の内径1 cm, 長さ20 cm, 容量15 mlのガラス管。検出器: 日本精密科学(株)製 NS-310 II。記録計: (株)日立製作所製056型。Fig. 1に示すようにこれらを内径0.5 mmのテフロンチューブで接続した。ポンプと液滴生成管との接続部(A)ではテフロンチューブはガラス管内に突出した形で固定されているのに対し、他の接続部(B)はテフロンチューブの着脱が可能な構造を有する。
3. 高速液体クロマトグラフ (HPLC) ポンプ: 日本精密科学(株)製 NSP-900-5 DX。オートサンプラー: 協和精密(株)製 KMT-60A-II。UV検出器: センシュー科学(株)製 S-3702。

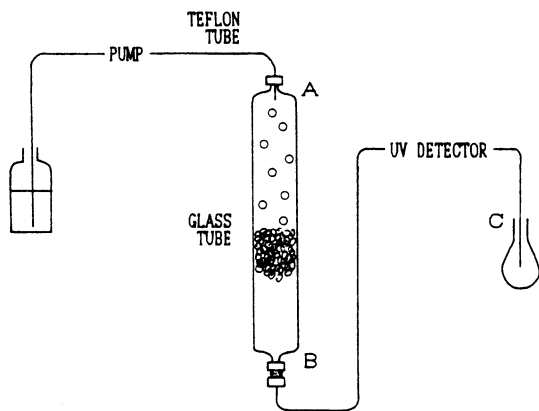


Fig.1 Schematic Diagram of Apparatus for Continuous Extraction

インテグレーター：システムインストルメンツ製7000B。

分析カラム：センシュ科学(株)製 Senshu Pak.

ODS-1151-N, 4.6mm.i.d.x150mm。

#### 4. 検量線の作成

クロロホルムで飽和した水10mlと1M硫酸銅溶液0.5ml及びZPTの水飽和クロロホルム溶液(0.4mg/ml)1mlを分液ロートに入れ、水飽和クロロホルム10mlずつで3回振とう抽出した。クロロホルム相を合わせ、減圧下溶媒留去し、残留物をクロロホルム4mlに溶かした。これをクロロホルムで希釈して段階的に濃度を変えた標準溶液を作成し、その5 $\mu$ lを既報<sup>9)</sup>と同一条件のHPLCに注入した。得られたZPTの銅錯体(CuPT)のピーク面積から検量線を作成した。

#### 5. 試料溶液の調製

ポンプから液滴生成管までのテフロンチューブ内を予めクロロホルムで満たし、空気を除去した。試料ジャンプのZPT10mg対応量を取り、クロロホルム飽和水で100mlとしたものの4mlを、接続部(B)を上にしてコネクターをはずした液滴生成管に入れ、更に1M硫酸銅溶液0.5ml、水飽和クロロホルム1mlを加えた。接続部(B)にめくら栓をした後、管を倒立させ、管内の空気がA端まで移動した瞬間、再び管を倒立させ、空気をB端に移動させた。このような操作を5分間繰り返すことにより、管内混合液の振とうを行った。次にB端を上にし、再びめくら栓をはずし、30%塩化ナトリウム溶液2mlを加え、更に水飽和クロロホルムで管内をすきまなく満たした。管内への液体の注入はいずれも注射器を用いた。接続部(B)にテフロンチューブを接続し、B端を下にした後、ポンプを用いてクロロホルムを毎分3mlの流速で送液した。クロロホルムは液滴生成管内の水相中を微細な液滴となっ

て落下し、界面のエマルジョンを通過して、管内下部に層積した。それに伴い、B端から流出したクロロホルム溶液をUV検出器(波長320nm, 2.56a.u.f.s.)でモニターしながら、CuPTの流出が終了するまでナスフラスコ(C)に分取した。これを減圧下溶媒留去し、残留物をクロロホルム4mlに溶かしたものを試料溶液とした。以下、検量線の作成と同様にHPLCを用いて分析し、予め作成した検量線から定量値を求めた。なお、試料がヘアーリス、ヘアートリートメントの場合は30%塩化ナトリウム溶液のかわりに15%ショ糖溶液を用いた。

### III 結果及び考察

#### 1. ZPTの銅錯体への変換

HPLC分析に際して、ZPTは非常に不安定であるので、より安定な銅錯体<sup>9)</sup>に変換する必要がある。そこで本実験においても1M硫酸銅溶液を加えてZPTをCuPTに変換することを試みた。しかしながら、ZPTはジャンプやヘアーリス中に溶解しているのではなく、懸濁粒子の形で分散<sup>9)</sup>している。そのため、硫酸銅を添加しただけでは、ZPT粒子の内部は、銅錯体に変換されないままクロロホルム液滴中に移行し、ZPTの抽出率も約50%と低い値であった。より良好な抽出効率を得るために、加温や超音波処理を試みたが、満足すべき結果は得られなかった。そこで、試料の希釈液に1M硫酸銅溶液と水飽和クロロホルムを加え、振とうして得られた混合物にクロロホルム液滴を流下させることを検討したところ、良好な抽出効率を得られた。液滴生成管は内径1cmと細いため、通常の方法では振とうすることが困難であるが、管を倒立させ再び元に戻すことを5分間繰り返すことにより、管内の二層を十分に振とうすることが可能であった。

#### 2. 抽出溶媒の送液

エマルジョンの生成を起こすような振とう操作なしに、目的成分を抽出できることが、液滴を用いる抽出法の本来の利点<sup>9)</sup>である。ところが、本実験では懸濁粒子というZPTの持つ特殊性のため、クロロホルムとの振とう操作を省略することができなかった。いずれの試料においても、液滴生成管内の界面付近には、振とうによる乳濁化が起きることが認められた。しかし、CuPTはエマルジョン内の微細なクロロホルムに溶解していることから、その部分にクロロホルム液滴を流下させることにより、CuPTを選択的に管外へ流出させることが可能と考えられた。そこで、振とう後の液滴生成管の空隙をクロロホルムで満たした後、ポンプを用いての送液を試みた。

ところが、予想に反してエマルジョンの新たな生成が起り、短時間のうちに管の下端から水相が流出したため、澄明なクロロホルム溶液を得ることができなかった。そこで、種々検討した結果、管内に30%塩化ナトリウム溶液、あるいは15%ショ糖溶液を添加するとエマルジョンの新たな生成は起こらず、澄明なクロロホルム溶液が得られることが認められた。各々の試料の送液に対し、エマルジョンの新たな生成を抑える作用を及ぼした溶液名をTable 1 に示した。シャンプーでは11試料中10試料で30%塩化ナトリウムの添加が適していた。ヘアーリンス、ヘアートリートメントでは、いずれも15%ショ糖溶液の添加が適していた。

Table 1 Suitable Addition of Sodium Chloride or Sucrose for Steady Stream of Chloroform Droplets

Sample	Additive	Volume of chloroform (ml) <sup>a)</sup>
shampoo 1	NaCl <sup>b)</sup>	25
2	NaCl	30
3	NaCl	25
4	NaCl	20
5	NaCl	25
6	NaCl	35
7	NaCl	30
8	Sucrose <sup>c)</sup>	30
9	NaCl	20
10	NaCl	35
11	NaCl	20
hair rinse 1	Sucrose	25
2	Sucrose	50
3	Sucrose	50
4	Sucrose	30
hair treatment 1	Sucrose	40

a) Volume of chloroform required for extraction of zinc pyrithione.

b) 2 ml of 30% sodium chloride was added.

c) 2 ml of 15% sucrose was added.

UV検出器 (Fig.1) での吸光度変化から得られた抽出曲線をシャンプー、ヘアーリンスそれぞれ1試料を例としてFig. 2 に示した。ZPTの抽出に要するクロロホルム量はTable 1 に示したように、全ての試料で50ml以下と少量であった。

### 3. 添加回収実験

ZPTを含まない市販のシャンプーにZPTを1%となるよう、またヘアーリンスに0.25%となるように添加し、

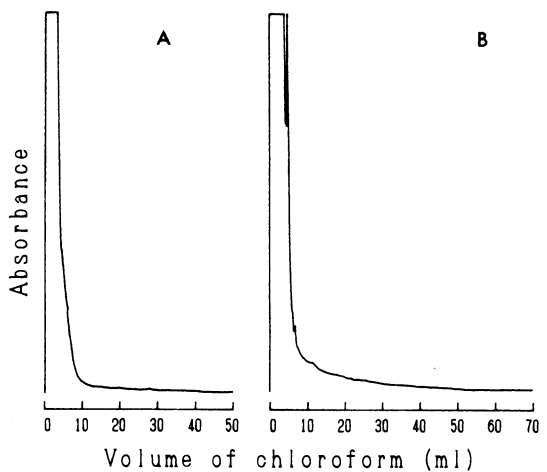


Fig. 2 Elution Curves of Zinc Pyrithione from Shampoo and Hair Rinse Using Continuous Extraction.

A : shampoo, B : hair rinse.

本法によりZPTの定量を行った。シャンプー、ヘアーリンス共に95%以上の回収率が得られ、再現性も良好であった (Table 2)。

Table 2 Recovery of Zinc Pyrithione

	Recovery (%) <sup>a)</sup>
Shampoo	96.5 ± 1.0
Hair rinse	96.1 ± 1.1

a) Results of 5 replicates (mean ± R.S.D.).

Shampoo containing 1% of zinc pyrithione and hair rinse containing 0.25% of zinc pyrithione were used.

## IV まとめ

液滴を用いたオンライン方式の連続抽出法を検討し、シャンプー、ヘアーリンス中のZPTの定量に応用した。本法の特長及び利点は以下のとおりであった。

1. 遠心分離等の操作を必要とせず、エマルジョン中から目的成分の抽出を行うことができる。
2. 目的成分の流出終了をモニターすることにより、抽出を確実に行うことができる。また、抽出溶媒の無駄が少ない。
3. オンライン方式であるため、実験者の有機溶媒に対する暴露が少ない。

文献

- 1) H.Cheng, R.R.Gadde, J.Chromatogr., 291, 434 (1984).
- 2) R.J.Fenn, M.T.Alexander, J.Liq.Chromatogr., 11, 3403 (1988).
- 3) K.Nakajima, T.Yasuda, H.Nakazawa, J.Chromatogr., 502, 379 (1990).
- 4) 久保博昭監修, “固相抽出法ハンドブック”, (株)ユ  
ニフレックス, 東京, 1986, p.110.
- 5) 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).
- 6) P.Sun, Q.Fernando, H.Freiser, Anal. Chem.,  
36, 2485 (1964).
- 7) 中島慶子, 福田芳男, 安田敏子, 中澤裕之, 第26回  
全国衛生化学技術協議会年会講演集, 神戸, 1989年,  
9月, pp.182-183.