

## 化粧品に配合が禁止されている成分の分析法に関する研究：水銀

内野 正<sup>#</sup>, 五十嵐良明, 徳永裕司

## Studies for Analyzing the Prohibited Ingredients such as mercury in Cosmetics

Tadashi Uchino<sup>#</sup>, Yoshiaki Ikarashi and Hiroshi Tokunaga

Mercury is one kind of prohibited ingredients in cosmetics by the Japanese Pharmaceutical Affairs Act. We established the analytical method for mercury in cosmetics by ICP-MS. Analytical procedures were as followed: Ten  $\mu$ l of 1 g/l mercury solution and 1 g of whitening cream were put into a 50 ml plastic tube. After adding 20 ml of 12% nitric acid into the 50 ml plastic tube, the mixture was sonicated for 10 min. After sonicating, the mixture was centrifuged at 3000 rpm for 10 min and then the supernatant was filtrated through a milli-pore membrane with the pore size of 0.45  $\mu$ m and 0.1  $\mu$ m. After filtration, the mixture was made up to 25 ml with 7% nitric acid and used as the test solution. The test solution of 100  $\mu$ l was analyzed by ICP-MS (HP-4500, monitoring mass 202). The calibration curve from 1 to 1000  $\mu$ g/l showed a linear line between the concentrations of mercury and the peak areas. Detection limit of mercury was 0.1  $\mu$ g/l. There was no effect of the ingredients in the whitening cream on mercury determination.

Keywords: mercury, ICP-MS, prohibited ingredients, cosmetics

## 1. 緒言

水銀はHgの分子式で示される分子量200.6, 密度13.5 g/cm<sup>3</sup>の常温で唯一の液体金属である<sup>1)</sup>. 無機水銀化合物のアミノ塩化第二水銀は美白作用を持つとされ<sup>2,3)</sup>, かつて化粧品にも用いられていたが, 現在はわが国では平成12年9月29日, 厚生省告示第331号の化粧品基準第4条の別表第1<sup>4)</sup>に収載された化粧品に配合が禁止されている成分の一つである. しかし, 中国では最大1 ppmまでは配合が認められており<sup>5)</sup>, 平成18年にはこれを大きく超える製品が見つかり<sup>2)</sup>, 問題となっている. 水にほとんど溶けず, 硝酸に可溶. 体温計や温度計などに広く用いられている. 水銀の分析法は水銀蒸気として分析する原子吸光光度法<sup>6)</sup> やイオン化して測定する誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)<sup>7)</sup>, <sup>202</sup>Hgに中性子を照射して測定する中性子放射化分析法<sup>1)</sup> などが報告されている. 化粧品への配合が禁止されている水銀の分析法として濃硝酸を加えて溶解させ, 12%硝酸で希釈してICP-MS法で分析する方法を検討し, 市販の美白クリームに添加, 回収試験を行ったので報告する.

## 2. 実験

### 2.1 装置

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)装置はHewlett Packard株式会社製HP-4500型ICP-MS装置を用いた.

### 2.2 試薬・試液

水銀は和光純薬株式会社製一級を, 水銀標準原液は関東化学株式会社製化学分析用 (Cat. No. 25828-1B 1000 mg/l in 0.1 mol/l HNO<sub>3</sub>)を用いた. 硝酸は和光純薬株式会社製有害金属測定用を用いた. 化粧品は市販の美白クリーム3種類 (日本製2種類: 中国製1種類)を用いた. 水銀標準溶液: 水銀標準原液の一定量を正確に量り, これを12%硝酸で希釈して1 lあたり水銀を1-1000  $\mu$ gを含む水銀標準溶液を調製した.

水銀溶液: 水銀約1.4 gを精密に量り, これを10 mlのメスフラスコに入れて濃硝酸を加えて溶解させ, 正確に10 mlとし, ここから一定量を正確に量り, これを12%硝酸で希釈して水銀濃度1 g/lの水銀溶液を調製した. なお, 硝酸の濃度が高すぎると測定時のICP-MS装置への負荷が大きくなり, かつ感度が下がるため, 負荷が比較的少ない12%硝酸を用いた.

### 2.3 定量法

美白クリーム約1 gを精密に量り, 50 mlの遠心チュー

<sup>#</sup> To whom correspondence should be addressed: Tadashi Uchino; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel:03-3700-1141 ext.318; Fax:03-3707-6950; E-mail: uchino@nihs.go.jp

ブに入れ、20 mlの12%硝酸を加え、超音波浴で10分間分散した。その後、3000 rpmまたは10500 rpm (3000 rpmで分離が不十分な場合) で10分間遠心分離し、上澄み液を孔径0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した。沈殿が生じる場合は更に孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、25 mlのメスフラスコに入れて12%硝酸で正確に25 mlとし、試料溶液とした。試料溶液及び水銀標準溶液 (水銀濃度1-1000  $\mu\text{g/l}$ ) 100  $\mu\text{l}$ を用い、次の条件でICP-MS装置による測定を行い、水銀標準溶液から作成した検量線から試料溶液中の水銀イオンの濃度C ( $\mu\text{g/l}$ )を求めた。

試料中の水銀の濃度 ( $\mu\text{g/g}$ ) =  $0.025 \text{ (l)} \times C \text{ (}\mu\text{g/l)} / \text{試料の秤取量 (g)}$

### ICP-MSの測定条件

RF power:1473W, RF refraction current:5W, Plasma gas current:15 l/min

Carrier gas current:0.96 l/min, Peri Pump, 0.3 rps

Monitoring mass: m/z 202 (Hg), Integrating interval:0.1 sec.

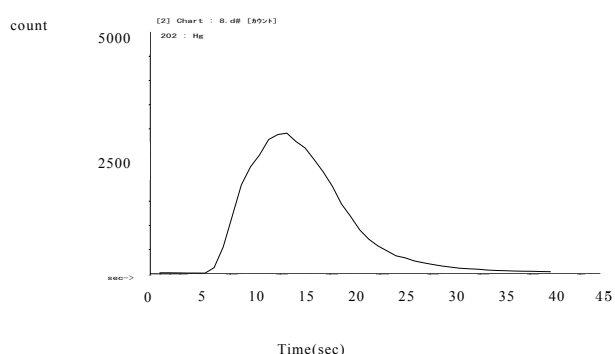
Sampling Period:0.3 sec.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 水銀標準溶液のICP-MSクロマトグラム

水銀濃度500  $\mu\text{g/l}$ の水銀標準溶液100  $\mu\text{l}$ をICP-MS装置に注入した時の水銀の測定質量数202のICP-MSクロマトグラムをFig.1に示す。

Fig.1 ICP-MS chromatogram for mercury standard solution

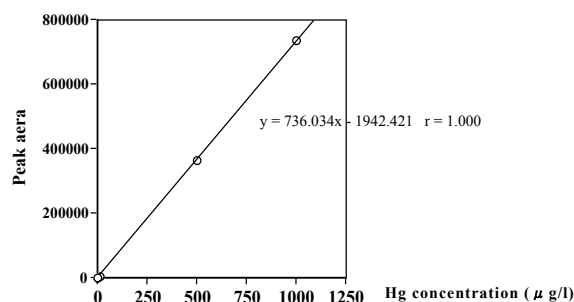


### 3.2 水銀標準溶液の検量線及び再現性

水銀標準溶液を用いて作製した検量線をFig.2に示した。Fig.2から分かるように、水銀濃度とピーク面積の間には良好な直線関係が成立した。水銀濃度500  $\mu\text{g/l}$ の水銀標準溶液100  $\mu\text{l}$ を用い、3回の繰り返し注入を行った時のピーク面積の平均値は364416、

差は2.30%であった。S/N=3での検出限界は0.1  $\mu\text{g/l}$ , S/N=10での定量下限は0.3  $\mu\text{g/l}$ であった。

Fig.2 Calibration curve for mercury standard solution

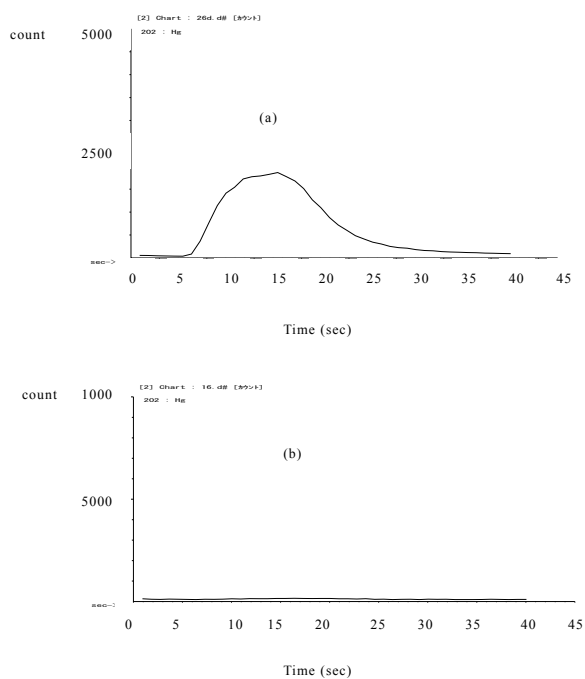


### 3.3 化粧品への応用

水銀は美白作用を持ち、中国では主に美白クリームから検出例があるため、美白クリームを対象品目とした。まず、前処理条件の検討を行った。美白クリーム約1 gを精密に量り、50 mlの遠心チューブに入れ、上記の水銀溶液10  $\mu\text{l}$ を正確に量り、これを加えて以下、2.3定量法に従い、水銀添加試料溶液を調製した。なお美白クリームCでは3000 rpmでは沈殿と上清が十分分離出来なかったが10500 rpmでは分離出来たため、美白クリームCでは10500 rpmで10分間遠心分離することとした。また美白クリームA-Cにおいて上澄み液を孔径0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過したが、ろ液に若干白い沈殿が見られたため更に孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過したところ清明な液を得ることが出来た。このため孔径0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、孔径0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過することとした。試料溶液100  $\mu\text{l}$ を用いてICP-MS装置による測定を行い、美白クリームC (中国製)での結果をFig.3に示した。水銀を加しない場合はFig.3 (b)に示すように、リテンションタイム15秒付近の水銀イオンのピークは認められなかった。今回検討した他の2種類も水銀を添加しない場合は同様に水銀イオンのピークは認められなかった。

Fig.3から分かるように、美白クリームC中の水銀は検出限界 (2.5 ng/g)以下であった。今回検討した他の2種類も同様の結果を示した。美白クリームA～C 1 gに水銀10.0  $\mu\text{g}$ を添加した時の回収率をTable1に示した。回収率はそれぞれ、84.1%, 94.7%, 93.4%であり、今回確立したICP-MS法により化粧品中の水銀の分離及び定量が出来ることが明らかになった。

Fig.3 ICP-MS chromatograms for whitening cream C with  
(a) or without (b) mercury



### 文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会, 「化学大辞典第5巻」, 化学大辞典編集委員会編, 共立出版, 東京, pp 5-7 (1963)
- 2) 「粧業ニュース」ホームページ: [http://cosmetic-web.jp/news\\_page8.htm](http://cosmetic-web.jp/news_page8.htm) (Accessed 20, June, 2007)
- 3) 横浜市衛生研究所ホームページ: [http://www.city.yokohama.jp/me/kenkou/eiken/life\\_inf/toku/kusuri/kagaku.html#hg](http://www.city.yokohama.jp/me/kenkou/eiken/life_inf/toku/kusuri/kagaku.html#hg) (Accessed 20, June, 2007)
- 4) Notification No.331 of Ministry of Health and Welfare dated on September 29, 2000 (2000)
- 5) 中国卫生部, 「中国化粧品衛生基準」(GB7916-1987), (1987)
- 6) 衛生試験法・注解2005編集委員会, 「衛生試験法・注解2005」, 日本薬学会編, 金原出版, 東京, pp 403 (2005)
- 7) Rodushkin, I. and Axelsson, M. D. :The Sci. Total Environ., 262, 21-36, (2000)

Table1 Recovery of added Hg in Cosmetics

	CreamA	CreamB	CreamC
No.1	85.9	98.6	98.6
No.2	82.7	96.2	94.5
No.3	83.8	89.4	87.1
average	84.1	94.7	93.4
R.SD. (%)	1.6	4.8	5.8