

## 製品中の陽イオン界面活性剤について

阿部敦子 南部佳弘 和泉千尋 佐々木泰子

### 要 旨

陽イオン界面活性剤として使用されている4級アンモニウム4種(アルキル鎖の長さが異なる11物質)とピリジニウム1物質について、分析法を開発し、製品の調査を行った。

消毒薬等4製品からは、ベンザルコニウム、ベンゼトニウム、セチルピリジニウムが概ね表示どおりに検出された。ヘアコンディショナー等6製品からは、アルキルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウムが検出されたが、検出量は標準物質が無いベヘントリモニウムが多かった。柔軟仕上げ剤4検体のうち抗菌剤の表示があるものが3検体あったが、そのうち1検体から消毒薬とほぼ同じ濃度のベンザルコニウムを検出した。

### 1. 緒 言

陽イオン界面活性剤は、手指や口中の消毒、衣類等の静電気防止などの目的で洗浄剤、ヘアコンディショナー、柔軟仕上げ剤などに使用されているが、基準値は定められていない。環境水中の試験法は、ベンジルジメチルアルキルアンモニウムのものがあるが<sup>1)</sup>、さらに疎水性が強い物質に関しては検討例が少ない。札幌市において、環境への排出は、パーソナルケア製品として使用されたものが下水を通じて出てくるものが主であると考えられるため、環境調査に先立ち製品の調査を行った。

### 2. 方 法

#### 2-1 標準物質

ベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルオクタデシルアンモニウムクロリド及びステアリルトリメチルアンモニウムブロミドは和光ケミカル社製、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリドはシグマ社製、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ジメチルジパルミチルアンモニウムブロミド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミドは東京化成社製、ヘキサデシルピリジニウムクロリド1水和物は和光純薬特級、塩化ベヘントニウムは和光純薬1級を用いた。構造式、

略称(以下これを用いる)を図1に分子量などを表1にまとめた。

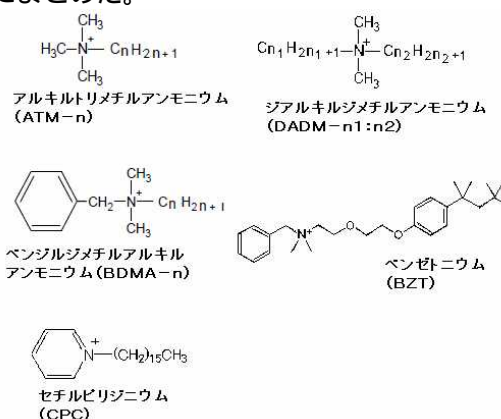


図1 4級アンモニウム等の構造式と略称

表1 4級アンモニウム等の分子量等

短縮名	標準物質		陽イオンのモアリティック質量
	組成式	CAS RN	
BAC12	C21H38NBr	7281-04-1	304.2994
BAC14	C23H42NCl	139-08-2	332.3306
BAC16	C25H46NCl	122-18-9	360.3618
BAC18	C27H50NCl	122-19-0	388.3930
DADM-16:16	C34H72NBr	70755-47-4	494.5646
DADM-16:18	入手できず		522.5958
DADM-18:18	C38H80NBr	3700-67-2	550.6270
ATM-16	C19H42NBr	122-19-0	284.3306
ATM-18	C21H46NBr	112-03-8	312.3618
ATM-22	入手できず		368.4242
CPC	C21H38NCl	6004-24-6	304.2994
BZT	C27H42NO2Cl	121-54-0	412.3204

## 2-2 調査対象製品

2012年2月に札幌市内で購入した消毒薬2検体、うがい薬1検体、口洗液1検体、ヘアコンディショナー5検体、柔軟仕上げ剤4検体及びヘアコンディショナー試供品(製造年不明)1検体を用いた。表示等を表2に示した。

表2 製品の表示等

商品名	分類	表示成分1	表示濃度1	表示成分2
A 消毒薬	第3類医薬品	ベンゼン系塩化物	100mg/100mL	
B 消毒薬	医薬部外品	塩化ベンザルコニウム	0.15%	
C うがい薬	医薬部外品	塩化セチルトリモニウム	2.5mg/1mL	
D 口洗液	医薬部外品	塩化セチルトリモニウム		
E ヘアコンディショナー	医薬部外品	塩化アルキルトリモニウム		塩化ジアルキル(12-18)ジモニウム液
F ヘアコンディショナー	医薬部外品	塩化ジアルキルトリモニウム		ステアリルモニウムクロリド*
G ヘアコンディショナー	医薬部外品	塩化アルキルトリモニウム液		
H 整髪料	トリートメント整髪料	ステアリルモニウムクロリド*		セトリモニウムクロリド*
I ヘアコンディショナー		ベヘトリモニウムクロリド*		セトリモニウムクロリド*
J ヘアコンディショナー	ヘアスプレー	ベヘトリモニウムクロリド*		ステアリルモニウムクロリド*、ジアルキルモニウムクロリド*
K 柔軟仕上げ剤		エステル型ジアルキルアンモニウム塩		防臭剤、安定剤
L 柔軟仕上げ剤		エステル型ジアルキルアンモニウム塩		トリオキシフェニルアルキルエーテル、抗菌剤、繊維潤滑剤
M 柔軟仕上げ剤		エステル型ジアルキルアンモニウム塩		安定化剤
N 柔軟仕上げ剤		エステル型ジアルキルアンモニウム塩		抗菌剤、香料

## 2-3 試薬・器具

50mM ギ酸 50mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液：ギ酸 0.38mL とギ酸アンモニウム 0.63g をメタノールに溶かして 200mL とした。標準溶液原液：それぞれ約 1000 p p m となるよう 50mM ギ酸 50mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液に溶かし、ポリプロピレン容器に保存した。混合標準溶液：標準溶液原液を各々10ppm となるよう 50mM ギ酸 50mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液で希釈し、ポリプロピレン容器に保存した。

精製水はミリQ Gradient A10 と活性炭カートリッジで精製したもの、塩化ナトリウム、ギ酸アンモニウムは特級、アセトニトリル、メタノール、ギ酸は LC/MS 用、アンモニアは精密分析用、その他の試薬は残留農薬試験用を、陽イオン交換カートリッジは Oasis MCX plus (Waters) を用いた。

4級アンモニウムはガラス表面の負電荷とイオン結合しやすいので、メスフラスコなどを除きできる限りガラス容器の使用を避けた。ポリプロピレンなど合成樹脂の容器でも、長期間の保存では疎水的吸着により溶液の濃度低下が起きるため、1 p p m 以下の標準溶液は1ヶ月を目安に調製しなおした。

## 2-4 機器・分析条件

機器の操作条件等を表3にまとめた。

表3 機器分析条件

HPLC: Waters e2695  
 カラム: L-Column ODS (2.1mmX100mm 5Um)  
 流速: 0.2mL/min カラム温度: 40℃ 注入量: 5μL

検出器: Waters Quattro micro  
 キャピラリー電圧: 3.0V (ESI positive)  
 イオン源温度: 120℃ デブルベーション温度: 350℃  
 コーンガス流量: 50L/hr デブルベーションガス流量: 600L/hr

グラジエント:  
 A: 10mM ギ酸 + 10mM ギ酸アンモニウム水溶液  
 B: アセトニトリル  
 C: 10mM ギ酸 + 10mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液  
 initial A:B:C=20:0:80 (2分保持)  
 2分→10分 A:B:C=20→0 :0 :80→100 (1分保持)  
 10分→11分 A:B:C=0 :0→80 :80→20 (11分保持)  
 22分→23分 A:B:C=0→20 :80→0 :20→80 (10分以上)

モニターイオン:  
 ・標準物質があるもの  
 BDMA12:304.2>91.0 BDMA14:332.3>91.0 BDMA16:360.3>91.0  
 BDMA18:388.2>91.0 ATM16:284.3>60.0 ATM18:312.5>60.0  
 DADM1616:494.6>57.0 DADM1818:550.7>57.0  
 CPC:304.2>80.0 BZT:412.4>91.0  
 ・標準物質が無いもの  
 ATM20:340.2>60.0 ATM21:356.2>60.0 ATM22:368.3>60.0  
 ATM23:382.4>60.0 ATM24:396.4>60.0  
 DADM1618:522.6>57.0 DADMn1+n2=26:410.4>57.0  
 DADMn1+n2=27:424.4>57.0 DADMn1+n2=28:438.5>57.0  
 DADMn1+n2=29:452.5>57.0 DADMn1+n2=30:466.5>57.0

## 2-5 試料調製方法

液体試料(製品A~D)は、1mLをメタノールでコンディショニングしたMCXに負荷し水洗いした。固形試料(A~D以外の製品)は、1gにメタノールを加え攪拌後静置し上清5mL(0.2g相当)をMCXに負荷した。MCXをメタノール、アセトニトリル、アセトンで順次洗浄し疎水的に結合しているものを除去した後、ギ酸アンモニウムメタノール溶液で4級アンモニウム等を溶出した。

フローを図2に示した。

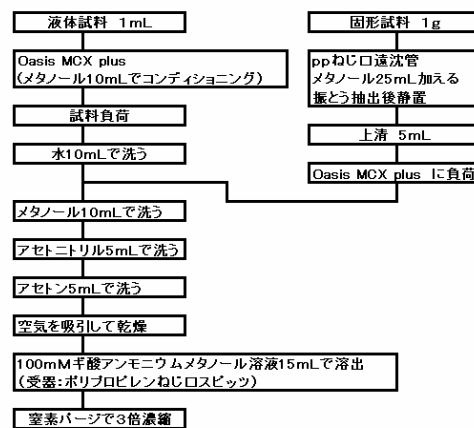


図2 前処理フロー

### 3. 結果

#### 3-1 混合標準溶液クロマトグラム

混合標準溶液各々100ng/mL のマスイオンクロマトグラムを図3に示した。

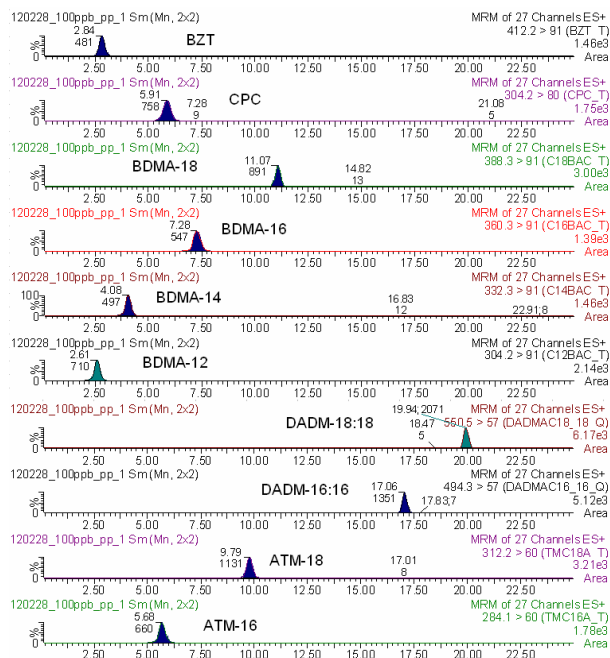


図3 各々100ng/mL のクロマトグラム

#### 3-1 検量線

代表的な検量線を図に示した。

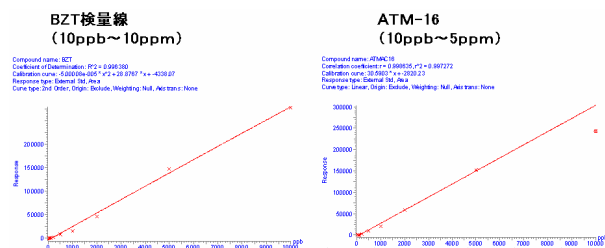


図4 検量線

10 ppb から 10 ppm までの範囲で濃度とピーク面積で作成したところ、概ね良好な直線性を示した。アルキルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウムで、高濃度が飽和していると思われるものについては、10 ppb から 5 ppm までを用いた。

#### 3-2 標準物質が有るものの定量結果

フロー2により調製した製品抽出液を注入し、ピ

ーク面積から製品中の濃度を求めた。検量線の範囲を超えた場合は、適宜 50mM ギ酸 50mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液で希釈した。製品 A ~ D の結果を表に示した。

表3 消毒薬の4級アンモニウム等 測定結果

商品名	単位	BZT	BDMA-12	BDMA-14	CPC
A 消毒薬	g/100mL	0.025			
B 消毒薬	g/100mL		0.058	0.014	
C うがい薬	mg/mL				0.95
D 口洗液	mg/mL				0.24

Aの消毒薬はベンゼトニウムの表示が0.1 g / 100 mL のところ 0.025 g / 100m L、Bの消毒薬は塩化ベンザルコニウムの表示が 0.15 g / 100m L のところ合計値で 0.072 g / 100m L、Cのうがい薬は塩化セチルピリジニウムの表示が 2.5m g / m L のところ 0.95m g / m L であり、それぞれ回収率は 48%、25%、36%であった。

ヘアコンディショナー類の結果を表4に示した。

表4 ヘアコンディショナー類 4級アンモニウム測定結果 (検出したもののみ)

検体番号	ATM-16	ATM-18	DADM-16:16	DADM-18:18
E	180	3700	3	
F	34	32	4	14
G	100	1700	2	
H	540	2200		
I	220	2300		
J	150	2900		

(単位:  $\mu\text{g/g}$ )

アルキルトリメチルアンモニウムが多く含まれ、炭素数 18 のものが 1 g 当たり 0.03 ~ 3.7m g、炭素数 16 と 18 の合計で、重量%で 0.3%程度であった。

#### 3-3 標準溶液のペアレントスキャン結果

アルキル基の長さが異なっても、ATM では m/z 60、DADM では m/z 57、BDMA では m/z 91 などプロダクトイオンは共通であることから、ペアレントス

キャンを検討した。

混合標準溶液のペアレントスキャンのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図に示した。m/z 60 を生成するプリカーサーは ATM に限られていたが、m/z 57 を生成するプリカーサーは DADM だけではなく、CPC や ATM から m/z 57 のプロダクトイオンが生成されていた。

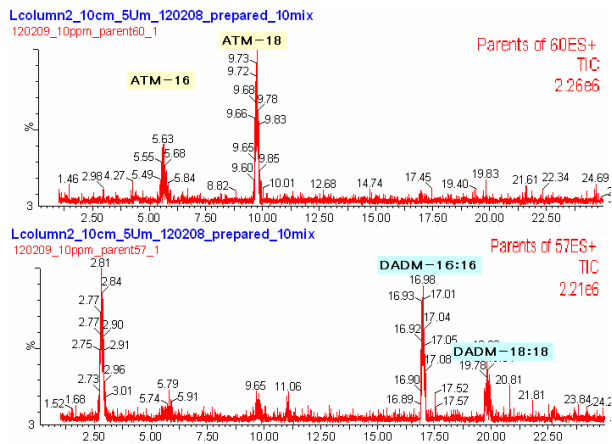


図5 標準溶液のペアレントスキャン TIC

### 3-4 製品のペアレントスキャン結果

標準溶液同様、製品 E 抽出液のペアレントスキャン TIC を図に示した。

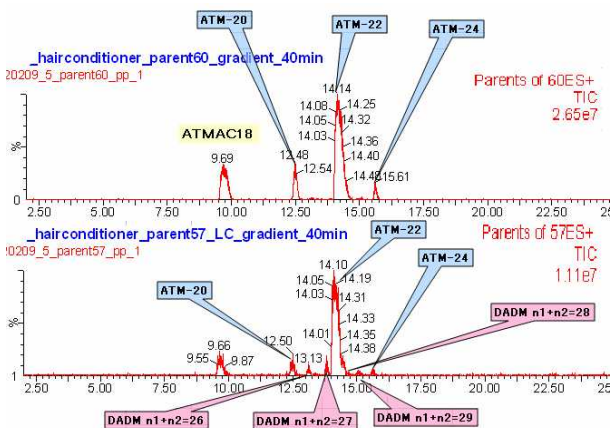


図6 製品 E のペアレントスキャン TIC

m/z 60 の TIC には、標準物質がある ATM-18 のほかに 3 本のピークを検出し、それぞれのプリカーサーの分子量から ATM-20、ATM-22、ATM-24 と推

定された。さらに、m/z 57 の TIC には ATM のピークも出現するため、それらを除いたピークについてプリカーサーの分子量を求め、DADM のアルキル基の合計炭素数が 26 ~ 29 のものが存在すると推定された。

このように製品に存在すると推定される 4 級アンモニウムについて、製品抽出液を用いてコーン電圧などの最適化を行い作成した MRM メソッドを用いて個々のピーク面積を測定し、DADM-16:16 の検量線を流用して含有量を推定した。

### 3-5 ヘアコンディショナー中の 4 級アンモニウムのうち標準物質が無いものの推定値

結果を表 5 に示した。

表 5 ヘアコンディショナー類 4 級アンモニウム推定値 (検出したもののみ)

検体番号	ATM-n					DADM-n1:n2			
	n=20	21	22	23	24	n1+n2=26	27	28	29
E	1.2	0.3	15	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1
G	2.6		26	0.1	0.3				
I	0.3	0.1	28	0.1	0.8				
J	0.6		27	0.1	0.2				

単位: mg/g

アルキルトリメチルアンモニウムの炭素数 22 のものが多く、重量%で全体の 1.5% ~ 2.8%、標準溶液で測定した ATM-18 の 10 倍ほど含まれていた。ベヘントリモニウムクロリド (ATM-22) の表示があるものだけでなく、ステアリルトリモニウムクロリド (ATM-18) の表示だけがある製品でも同様の結果であった。

### 3-6 柔軟仕上げ剤の測定結果

柔軟仕上げ剤の結果を表 6 に示した。

4 検体中 3 検体に抗菌剤の表示があり、ベンザルコニウムが検出された。最も含有量が多かったものは、合計で 8mg/mL 含まれ、消毒薬の表示濃度 (1%) とほぼ同じレベルであった。アルキルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウムを微量検出したが、主成分のエステル型ジアルキルアンモニウム、及びエステルアミド型ジアルキルアミンは今回検討した 4 級アンモニウムとは構造が異なる化合物であると考えられ、含有量を推定

することはできなかった。

表6 柔軟仕上げ剤の4級アンモニウム測定値  
(検出したもののみ)

	BDMA12	BDMA14	BDMA16	BDMA18	DADM1616	ATM_18
K				0.08		0.04
L	5.1	2.7	0.67			
M				0.04	0.01	
N				0.04	0.02	

(mg/mL)

#### 4. 考 察

海外で行われた底質調査では<sup>2)</sup>、ジアルキルジメチルアンモニウムが最も多量に存在し、次いでベンジルジメチルアンモニウム、アルキルトリメチルアンモニウムの順であったが、今回の製品からの検出状況と若干異なっている。疎水性が高く、水中での分解が遅いものほど底質に蓄積しやすいと考えられるが、生物、光などによる分解性が水質と底質では異なることも考えられるため、これらの挙動を検討することが必要と考えられる。

#### 5. 結 語

4級アンモニウム等の試験法を開発し、製品の調査を行った。消毒薬などのベンザルコニウム、ベンゼトニウム、セチルピリジニウムについては、回収率は悪いものの概ね表示どおりの成分が検出された。他にヘアコンディショナーのベントリモニウム、柔軟仕上げ剤のベンザルコニウムなどの含有量が多く、環境調査を行う際には考慮すべきと考えられる。

#### 6. 文 献

- 1) 吉田寧子、村上雅志、坂本保子 他：環境試料中塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウムの定量. 水環境学会誌, Vol.31, No.4:203-208,2008
- 2) Xiaolin Li, Brownawell Bruce J.: Quaternary Ammonium Compounds in Urban Estuarine Sediment Environments - A Class of Contaminants in Need of Increased Attention? : Environmental Science & Technology, Vol.44, No.19, pp.7561-7568, 2010