

【報文】

**化粧品の中性子放射化分析を通して考える成分表示法の問題点**

An issue of cosmetics ingredient notation considered by  
instrumental neutron activation analysis

古田悦子

お茶の水女子大学大学院

Etsuko FURUTA

Ochanomizu University Graduate School

**要旨：**白金、銀、金を含むとする化粧品が売られている。化粧品は全成分表示が義務付けられている。しかし、化粧品の成分表示は成分の含有率を示す必要はない。また、化粧品への添加を禁じられた成分も存在する。これらの化粧品を機器中性子放射化分析法（INAA）などを用い分析した。白金の含有量は1から80ppmであった。一部の化粧品試料では、これら金属元素が成分として表示されているにもかかわらず、検出下限値以下であり、検出できなかった。ある成分を添加したと称された場合、添加されていないと証明することは困難である。本稿は、化粧品の成分表示法に疑問を呈するものである。

**キーワード：**化粧品、成分表示、分析法、検出下限値、白金、金、銀

**Abstract:** Cosmetics claiming inclusion of Pt, Au and Ag are available through many shops. The manufactures have to indicate the ingredients of cosmetics. However, these cosmetics don't need to have labels of indicating the percentage of the ingredients by law. These cosmetics were analyzed by using instrumental neutron activation analysis (INAA) and so on. The percentage of the Pt ranged from 1 to 80 ppm among the samples. The lower detection limit of Pt of the standard sample was 1 ppm under the present experimental condition of INAA. Some samples contained Pt as claimed in the labels by the producers, however, were less Pt than detection limits contrary to the claiming in the label. Furthermore, it is extremely troublesome to prove that some ingredients are not added if it was claimed to have added to some ingredients. This paper presents an issue to the ingredient notation of cosmetics.

**Key words:** Cosmetics, ingredient notation, Analysis method, Detection limit, Platinum, gold and silver

## 1. はじめに

化粧品は、医薬品と同様に人体に直接塗布する等の使用方法であるため、薬事法の規制を受ける。すなわち、厚生労働大臣の製造販売業又は製造業の許可を受けた者でなければ製造できず、また業としてこれらを輸入してはならないと定められている。これら化粧品の製造・輸出入に関しては、薬事法の理念に基づいた品質及び安全性の確保に努めなければならない（厚生労働省令 2004）。化粧品の成分分析法としての医薬部外品原料規格 2006 一般試験法（薬事日報社 2006）には 82 種の試験法が掲載されている。また、化粧品の安全性確保のために、化粧品には「不純物も含めた添加禁止リスト」（ネガティブリスト）と「添加制限成分」（ポジティブリスト）がある（医薬審発 2001）。ネガティブリスト等に含まれ元素等の有無がこれら試験法により確認されることになっている。

日本では 2001 年に化粧品全成分表示制度が導入された。ネガティブリスト・ポジティブリスト以外の成分については、企業の責任の下に配合可能となるとともに、全ての成分の表示が義務付けられた。すなわち、化粧品の成分表示は次のルールにのっとっている。

1. 含有率 1%以上の成分は含有率のおお高い順に記載すること。
2. 1%以下の成分および着色剤は順不同でよい。
3. キャリーオーバー成分（配合されている成分に付随する不純物も含めた成分）は表示の必要はない。
4. 化粧品容器または被包へ成分表示する。ただし 10 g（10m l）以下の容器ではディスプレイカードに記載して良い。

このルール及びネガティブ・ポジティブリスト制度でわかることは、①化粧品であるならば、必ず添加した成分を表示しなくてはならない、②ネガティブリスト等の成分以外であれば、何を添加しても良い、③記載されている先頭の成分は最も多い、あるいは多分 1%以上含まれていると考えられるが、何%なのかは不明である、④製品の「売り」にしている成分が、どの程度含まれているかは、不明な場合が少なくない。これが、日本の化粧品の成分表示の現状である。

化学物質管理の適正化に関しては、1992年の国連環境開発会議（United Nations Conference on Environment and Development : UNCED）においてアジェンダ21第19章が採択され、国際化学物質管理行動計画が開始された（UNCED, 2004）。それ以後、化学物質総合管理は世界の主要な課題の一つと位置付けられており、2002年の持続可能な発展に関する世界首脳会議（World Summit on Sustainable Development: WSSD）においても化学物質総合管理の強化と加速化が合意された（WSSD 2002）。そうした背景の下、化学物質に関する情報の共有化と開示が重要な課題の一つとなっており、2003年には化学物質の分類と表示に関する世界調和システム（Globally Harmonized System of classification and labeling of chemicals : GHS）が国連勧告として発行された（GHS, 2003）。こうした世界的な化学物質総合管理の潮流に照らして、化学物質の一つである化粧品に係る日本の情報開示の実態について、化学的測定に基いた検証が必要であると考えられる。

近年、美容効果が高いとして、白金（Pt）、金（Au）、銀（Ag）を含むとする化粧水・ジェル・クリーム等の基礎化粧品が売られている。Au を含むとする化粧品は、きらきら輝く小片が見てとれる。一方、Pt, Ag に関しては、ナノサイズの Pt, Ag を含むとされており、ナノサイズであるためなのか何も目に見えるものはない。これら金属元素がどの程度添加されているのか、必ずしも明らかではない。

本研究の目的は、基礎化粧品に含まれる金属元素の機器中性子放射化分析法による定量とともに、その粒径を走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分析装置（SEM-EDX）を用いて明らかにすること、および化粧品の成分表示法に潜む問題点を明らかにすることにある。

## 2. 実験

白金、金、銀を含むと謳っている基礎化粧品を化粧品専門店、百円ショップ及び通信販売より購入した。表 1 に試料一覧を示す。試料は全て、日本製である。白金試料が 11 種、金試料が 2 種、銀試料が 3 種類である（重複あり）。標準試料として、白金、銀、金の原子吸光用試薬（和光純薬）の 3 種類の濃度、および岩石標準試料 JA-2, JR-2 の 2 種類を用いた。試料は、ろ紙（ADVANTEC 5A,  $\phi$ 16 mm、東洋濾紙、最大 5 枚）に吸収させ、赤外線ランプを用いて乾燥させ、ポリエチレンフィルムを用いて 2 重に封入した。試料重量は 150~300 mg であった。日本原子力研究開発機構 JRR-3, PN-1（熱中性子束； $5.2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>·sec）において 10 分間中性子照射し、2 日間冷却後に Ge 検出器を用い  $\gamma$  線の測定を開始した。測定時間は、試料の放射能強度に応じ 300~30,000 秒とした。測定核種（半減期）とエネルギーは、<sup>109</sup>Ag(n, $\gamma$ )<sup>110m</sup>Ag(250 d); 658 keV, 885 keV、<sup>198</sup>Pt (n, $\gamma$ )<sup>199</sup>Pt→<sup>199</sup>Au(3.14 d); 158 keV, 208 keV、<sup>197</sup>Au (n, $\gamma$ )<sup>198</sup>Au(2.69 d); 412 keV である。その他の測定元素は、ストロンチウム(Sr)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、砒素(As)、クロム(Cr)である。

SEM-EDX (Model JSM6700F) 用の試料として、試料 No.5,8 をカーボンプレート上で乾燥後、加速電圧 15 kV により試料の画像を得るとともに、X 線解析により元素の定性を行った。

表 1 試料一覧

試料	種類	特徴	単価(円/unit)
1	ローション	Pt,Ag ナノコロイド (同一メーカー)	20
2	美容液		30
3	クリーム		53
4	クリーム	Pt ナノシリカ	360
5	美容ジェル	Au	23
6	クリーム	Pt ナノコロイド	17
7	クリーム	Pt ナノコロイド	84
8	美容液	ナノ Pt 化	298
9	美容液	ナノ Pt 化	168
10	クリーム	Pt ナノコロイドフラーレン (同一メーカー)	273
11	美容液		204
12	化粧水		46
13	ジェル	Au:24 金箔	63

## 3. 結果及び考察

機器中性子放射化分析法により求めた化粧品試料中の白金 (Pt)、金 (Au)、銀 (Ag) の含有量を表 2 に示す。表中に太い活字で示した含有量は、各製造者が添加したと謳っている元素を表している。本法による化粧品の検出限界は、Pt=0.4~14 ppm、Au=0.7~22 ppm、Ag=20~80 ppb であった。試料 No.4 など一部の試料では、ナトリウムの含有量が非常に多く、中性子照射により生成した短半減期核種である <sup>24</sup>Na が検出限界を押し上げていた。このためか、添加してあると謳っている白金等が検出限界以下の含有量であった試料が、Pt について試料 No.4、

6、7、12 の 4 種類存在した。No.5、13 の Au 試料は、目に見える輝く小片があり、どの部分を試料としたかによって、INAA による定量値に幅が出た。しかし、いずれの基礎化粧品試料も、本法により測定、解析が可能であった。また、Au を添加していると謳っている試料 No.5 には、Ag を添加していると謳っている試料 No.1~No.3 以上に Ag が含まれていた。この無添加であるが存在した Ag は、Au の不純物であると考えられる。金箔として種々販売されている他の金試料の更なる解析が必要と考えている。

表 2 化粧品試料中の白金、金、銀の含有量

試料	Pt(ppm)	Au(ppm)	Ag(ppb)
1	1.6±0.2	<1×10 <sup>-3</sup>	120±20
2	1.3±0.2	<1×10 <sup>-3</sup>	88±18
3	2.4±0.3	<2×10 <sup>-3</sup>	93±19
4	<4	<6×10 <sup>-3</sup>	<50
5	<14	150±0.5~280±0.8	940±76
6	<2	<3×10 <sup>-3</sup>	<30
7	<1	<1×10 <sup>-3</sup>	<50
8	79±2.2	<1×10 <sup>-3</sup>	<70
9	3.3±0.3	<2×10 <sup>-3</sup>	<30
10	22±1.2	<2×10 <sup>-3</sup>	<70
11	0.9±0.2	<1×10 <sup>-3</sup>	<30
12	<1	<2×10 <sup>-3</sup>	<30
13	-	66±0.2~220±0.5	-

ネガティブリスト等に挙げられた金属元素である Sr, Zr, Zn, As, Cr の濃度は、全て検出限界以下であった。As（砒素）は唯一添加限度値が 2 ppm と示されている。INAA による As の検出限界は約 0.2 ppm であった。このため、As に関しては、添加されていないといえた。しか

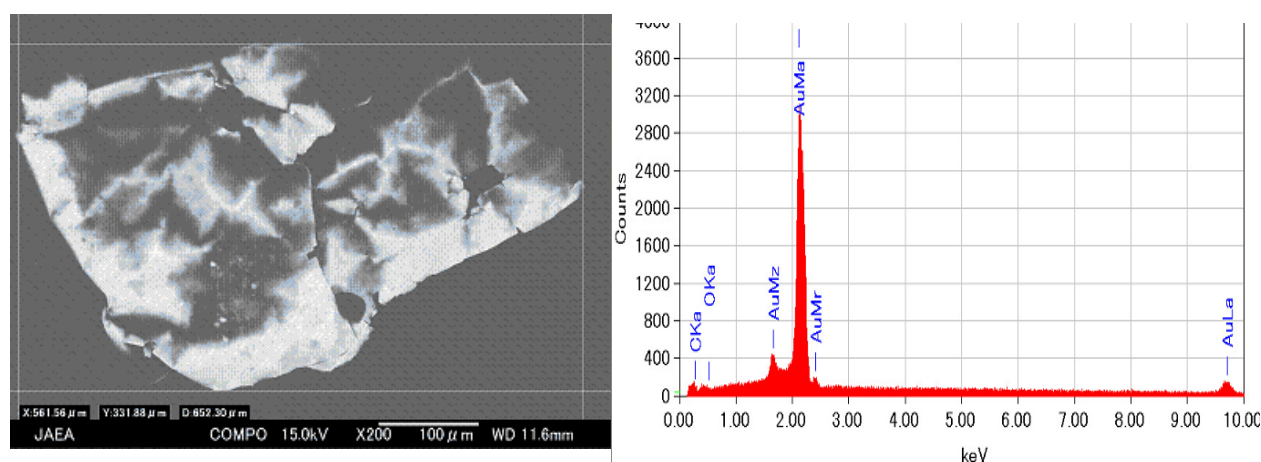


図 1 試料 No.5 の SEM 画像（左）と小片中央部の EDX による解析スペクトル（右）

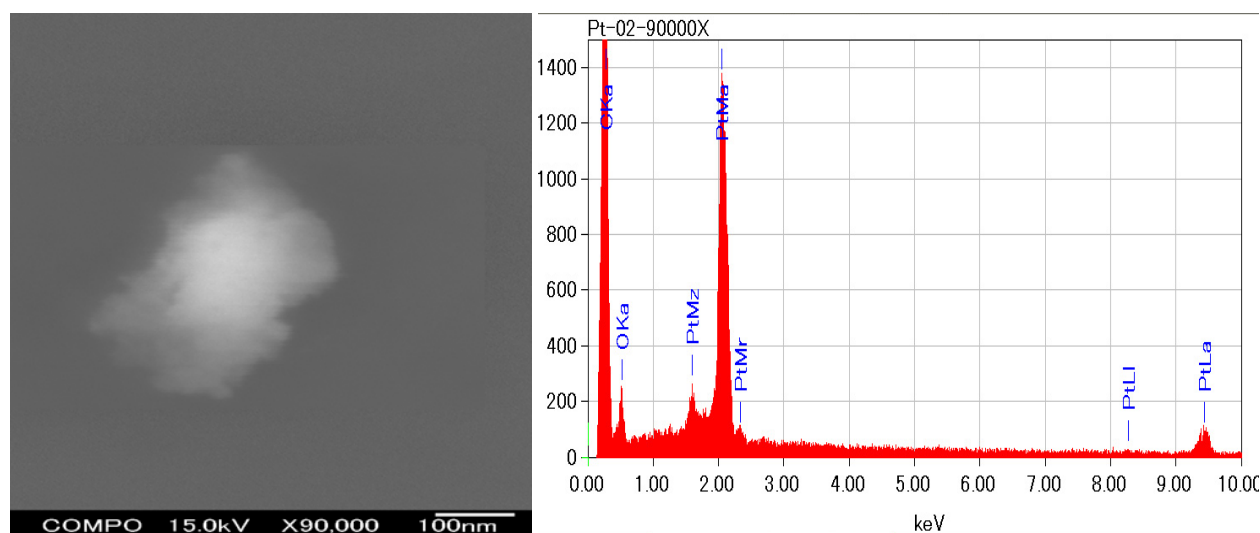


図2 試料 No.8 の SEM 画像（左）と小片中央部の EDX による解析スペクトル（右）

し、他の元素に関しては添加限度値が設定されていないため、INAA の検出限界以下であるとはいえるものの、添加されているのかどうかの確認は出来なかった。

試料 No.5 の SEM による画像と、EDX による解析スペクトルを図 1 に示す。試料 No.5 の目に見える輝く小片は「金」であり、その大きさは、 $300 \times 500 \mu\text{m}$  程度であった。一方、ナノサイズの Pt を添加したと謳っている目に見ることの出来ない試料 No.8 の Pt は、図 2 に示すとおりその大きさは  $100 \text{ nm}$  程度であり、ナノサイズにした Pt を添加していることが確認された。しかし、最も含有量の多かった試料 No.8 であっても、 $100 \text{ ppm}$  に満たないため、ナノサイズの「白金」を見つけることは容易ではなかった。

表 1 の単価と、表 2 の含有率を比較した場合、含有率が上がると単価が高くなるといった相関関係はなかった。「売り」の成分が、価格を押し上げているわけではないと考えられる。

#### 4. 化粧品の成分表示の問題点

全成分表示はヨーロッパ (EU, 1999)、アメリカ、日本などに取り入れられ、世界標準として各国が参考としている。しかし、現在日本において取り入れられている化粧品の成分表示法には、主に以下の 5 種類の問題点があると考えられる。

- ① 全成分を表示しているというが、その証拠が示されていない。元素あるいは化合物を化学的に検出するには、各種の検出法がある。しかし、「A は B の方法を用いれば、必ず C の濃度以上が検出できる」とは言えない。それは、同時に存在する他元素等が、ある種の検出法では妨害となるからである。すなわち、医薬部外品原料規格 2006 I において試験法を紹介しているが、その試験法を用いれば「A は必ず C の濃度以上が検出できる」とは言えないわけである。それでは、表示されている成分は必ず添加されているのか。添加していなくとも、その検出法では検出できません、といってしまうのではないのかといった疑問が生ずる。これに対する回答としては、「添加している」すなわち検出している証拠を提示すれば良い。ホームページなどを用いてこうした提示をすることにより、使用者にも添加が分かるようにすべきであると考えられる。
- ② 表示の仕方として、含有率 1% 以上は多い順に表示するとされているが、どこまでが 1% なのかが不明である。1% 以上は多い順に並べているのであれば、1% は此処までであると

表示すべきではないか。

- ③ 含有率 1%以下の成分はどの程度含まれているのか、使用者には全く分からない。効果が期待される成分は特にその量が気になる場所である。しかし、この含有率も多くの場合表示されていない。製造者側には当然分かっているわけであり、単に表示をすればよいわけである。効果を大々的に宣伝していても限りなく微量であるならば、これで効果があるのかといった疑問が生じてくる。実際、今回調べた白金試料に関しては、検出限界の 1 ppm 以下のケースも存在した。効果の検証が個人的には出来ないだけに、含有量の成分表示法は誰が見ても理解できる明確な形にすべきである。
- ④ なぜ 1%以下は多い順に表示しないのか。化粧品成分として添加しているのであれば、表示可能なはずである。効果を謳った主要成分が相当に後ろに来ることが予想されるが、使用者の「目」を養うような説明書きを添えれば、すなわちなぜそのように微量であるのか、あるいはその量でもそれなりの効果が期待できることを示せば良い。
- ⑤ ネガティブリストにある元素は本当に添加されていないのか。ネガティブリストにある元素は、①に述べたように検出方法により限度値が変わってこないことがない様、砒素のように、いかなる方法を用いようとも検出されてはならない限度値を示すべきである。

今回試料とした全ての日本製基礎化粧品は、INAA により不純物が検出されないことから、相当に精製された原材料が使用されていることが証明された。しかし、化学物質の関する情報の共有化と開示が重要視される中であって、化粧品に係る日本の情報開示の実態は充分といえるものではない。製品製造には企業秘密の部分が当然あり、全てを開示することが不可能であることは理解できる。日本製品は、クリーンな品を供給しているのであるから、これら問題点を解決し、使用者の側に立った安全・安心のための成分表示法に改めるべきと考える。いずれの問題点も、実行しようと思えば、直ぐに実行可能なものばかりである。

経済産業省による 2008 年度国内化粧品出荷統計によると、高価格帯（5,000 円以上）と低価格帯（2,000 円未満）の市場が拡大しており、特に低価格帯で高機能な商品に人気が高い。すなわち「～効果」を謳った商品が売れる傾向にある。市場への出荷は、国内 2 大メーカーで 50% を超えているものの、無名な手作りメーカーの出荷も 20% を超えており、2 極化傾向が鮮明になっていると分析されている（繁村京一郎, 2009）。「～効果」の表示は、使用者にとって、選択の際の大きな指針になっていると考えられる。それだけに、効果の基となる有効成分の量と成分表示法には今以上の厳格な方法が望まれる。

## 5. まとめ

機器中性子放射化分析法を用い、基礎化粧品中の金属元素の分析を行った。本法による化粧品に添加された金属元素の検出限界は、白金 = 0.4~14 ppm、金 = 0.7~22 ppm、銀 = 20~80 ppb であった。ネガティブリストにある 5 元素は、いずれも検出されなかった。白金を添加したと謳っている化粧品の中には、白金が検出限界以下であり、添加が確認できない化粧品が存在した。化粧品に係る日本の情報開示の実態は、不十分と言わざるを得ない。すなわち、現在の化粧品の成分表示法では添加の程度が全く不明である。成分は多い順に表示し、効果を代表する主要成分に関する添加量を表示するとともに、添加していることの証拠を示すべきであると考えられる。さらに、ネガティブリストにある金属元素に関しては、検出限度値を示すべきであると考えられる。

## 謝辞

本稿の執筆に当たり、お茶の水女子大学大学院教授、増田優氏に「国連環境開発会議の動向」等についてご教授頂きました。この場をお借りして深謝いたします。

## 参考文献：

1. EU Directive 76/768/EEC; Cosmetics legislation V.1 (1999)
2. UNECE; Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals Rev.1 (2006)
3. UNCED; Environmentally Sound Management of Toxic Chemicals, including Prevention of Illegal International Traffic in Toxic and dangerous Products, Agenda 21, Chapter19 (2004)
4. WSSD; <http://www.worldsummit2002.org/> (2002)
5. 医薬審発第百六十三号；化粧品の成分表示の表示方法について（2001）
6. 医薬部外品原料規格 2006 I、薬事日報社（2006）
7. 厚生労働省令第百七十九号；医薬品及び医薬部外品の製造管理及び品質管理の基準に関する省令（2004）.
8. 繁村京一郎、be share 「化粧品」、朝日新聞 be on Saturday コーナー、b7、3/7（2009）