

火山灰由来原料を配合する洗顔料中の不溶性成分の分析

五十嵐良明[#], 内野 正, 西村哲治

Analysis of volcanic-ash-based insoluble ingredients of facial cleansers

Yoshiaki Ikarashi[#], Tadashi Uchino and Tetsuji Nishimura

The substance termed “Shirasu balloons”, produced by the heat treatment of volcanic silicates, is in the form of hollow glass microspheres. Recently, this substance has gained popularity as an ingredient of facial cleansers currently available in the market, because it lends a refreshing and smooth feeling after use. However, reports of eye injury after use of a facial cleanser containing a substance made from volcanic ashes are on the rise. We presumed that the shape and size of these volcanic-ash-based ingredients would be the cause of such injuries. Therefore, in this study, we first developed a method for extracting water-insoluble ingredients such as “Shirasu balloons” from the facial cleansers, and then, we examined their shapes and sizes. The insoluble ingredients extracted from the cleansers were mainly those derived from volcanic silicates. A part of the ingredients remained in the form of glass microspheres, but for the most part, the ingredients were present in various forms, such as fragments of broken glass. Some of the fragments were larger than 75 μm in length. Foreign objects having a certain hardness, shape, and size (e.g., size greater than 75 μm) can possibly cause eye injury. We further examined insoluble ingredients of facial scrubs, such as artificial mineral complexes, mud, charcoal, and polymers, except for volcanic-silicate-based ingredients. The amounts of insoluble ingredients extracted from these scrubs were small and did not have a sharp edge. Some scrubs had ingredients with particles larger than 75 μm in size, but their specific gravities were small and their hardness values were much lower than those of glass microspheres of ingredients such as “Shirasu balloons”. Because the fragments of glass microspheres can possibly cause eye injury, the facial cleansers containing large insoluble ingredients derived from volcanic ashes should be avoided to use around eyes.

Keywords : volcanic ashes, hollow glass microsphere, Shirasu balloons, facial cleanser, eye injury

緒言

近年、火山灰由来の原料を配合した洗顔料が、きめ細かな泡による毛穴の汚れや角質の除去効果をうたい、人気となっている。この火山灰由来原料は、主に南九州地方の火山噴出物「シラス」に含まれる火山ガラスを熱処理して作られた微細な中空ガラス球状体の「シラスバルーン」を指す¹⁻⁴⁾。マッサージ及び洗浄効果を増強するために配合する粉末のことをスクラブと呼び、米ぬか、

くるみ、炭、泥などのような天然物、ナイロン、ポリエチレン、ポリアクリル酸等の高分子材料、及び無機物などが使われている^{5,6)}。火山灰由来の原料も同様のスクラブ効果を期待しているものと考えられる。スクラブ入り洗顔料に関しては過去に結膜異物として眼に傷害を起こす症例があったため^{7,8)}、各会社ともスクラブの形状や大きさを管理し、現在ではこうした眼傷害事例は少なくなっている。一方、最近5年間で国民生活センターの危害情報システムに寄せられた洗顔料の異物による危害事例のうち、約半数は火山灰由来の原料を配合した洗顔料を使用して起こっている^{9,10)}。異物が眼障害を引き起こす要因として、その大きさ、形状、及び眼表面への残留性が関係すると言われている^{11,12)}。火山灰由来原料を配合する洗顔料の場合も、使用時に誤ってこの原料が眼に入

[#] To whom correspondence should be addressed :

Yoshiaki Ikarashi ; Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan ; Tel : +81-3-3700-1141 ext. 255, Fax : +81-3-3707-6950 ; E-mail : ikarashi@nihs.go.jp

り、異物として眼表面を傷つけてしまった可能性がある。

本研究では、洗顔料に配合された火山灰由来原料が異物として眼表面を傷つける可能性があるかどうかを評価するため、市販製品からの抽出法を開発し、得られた不溶物の形状等を調べた。

実験方法

1. 試料

火山灰由来原料配合洗顔石けん (TK 1 及び TK 2, K 1 ~ K 9), 及び市販の洗顔料 (スクラブ使用明記 R 2, S 1 ~ S 9, スクラブ明記なし N 1, N 2) (Table 1) を試験に用いた。市販製品に加えられる火山灰由来の原料成分を入手した。原料 IT 3, IS 4 及び IS 5 は化粧品

に、IT 6 及び IS 7 は医薬部外品に用いられる。

2. 不溶物の分離

2-1. 水簸試験

JIS 法¹³⁾に準じて行った。試料 (市販製品の場合は 10.0 g, 原料の場合は 5.0 g) を 300 ml ビーカーにとり、約 200 ml の水を加えて攪拌棒で緩やかに攪拌した。ろ紙 (No. 2) を通した水道水を約 70 ml/min の流量でビーカーに滴下し 24~36 時間オーバーフローさせた。残留物をガラス繊維ろ紙 (孔径 1 µm, Whatman 社 GF/B) でろ過し、105°C で 2 時間以上乾燥させた後、光学顕微鏡またはマイクロ스코プで形状を観察した。

2-2. 抽出試験

試料 (市販製品の場合は 1.0 g, 原料の場合は 0.5 g)

Table 1 Scrubbing ingredients listed on labels of facial cleansers

Code	Company	Information about scrubs	Labeling ingredients derived from volcanic ashes
Facial cleansers containing ingredients derived from volcanic ashes			
TK 1	A	桜島火山灰シラス配合	火山灰
TK 2	A	火山灰 (ケイ酸・ケイ酸アルミニウム焼成物) を含んだ, 医薬部外品	ケイ酸・ケイ酸アルミニウム焼成物
K 1	B	火山灰シラスでできた, 桜島火山灰ミネラル配合	火山灰
K 2	C	火山灰せっけん, 桜島火山の灰シラス	火山灰
K 3	D	火山灰白土	ケイ酸 Al
K 4	D	シラスの結晶である真っ白な「白土」	ケイ酸 AL (白土)
K 5	E	ホワイトパールン	ケイ酸 (Na/K/Al)
K 6	D	火山灰シラス	ケイ酸 Al
K 7	F	シラスパールン (吸着成分) 配合, わずか10ミクロンという超微粒子シラスパールンを使用	ケイ酸 Al
K 8	G		ケイ酸 Al
K 9	H	桜島シラスで作った石鹸, 桜島の火山灰, 火山灰シラス	火山灰
Scrub facial cleansers			
R 2	SB	炭・水酸化 M 配合: アブラとり成分-炭, メタルヒドロキシド, スクラブふつう	
S 1	SA	10000粒のミクログラブ洗顔: すぐときに自然にとけるミクロ顆粒	
S 2	SA	黒と白のダブルスクラブ洗顔: 黒 (毛穴の汚れを吸着、浮かせる), 白 (ベタベタ皮脂汚れを落とす)	
S 3	SB	5種のスクラブ	
S 4	SC	スゴ落ちスクラブ: スカッシュスクラブ (細かく砕けながら肌表面の汚れを除去), 超微粒子ナノスクラブ	
S 5	SC	やわらかスクラブ: 天然ソフトスクラブ&ソフト顆粒, 天然植物繊維 (ファイバー) でできたやわらかい粒子	
S 6	SD	3種の高性能スクラブ配合	
S 7	SD	泥オイリー肌にスクラブ in: 皮脂吸着クレイ	
S 8	SE	スクラブ洗顔: 超微小の炭 (皮脂吸着マイクロパウダー), 洗浄力を高めるスクラブ	
S 9	SF	炭でつくったスクラブ配合洗顔: 炭粉末・クルミ殻粒 (洗浄補助成分)	
Facial cleansers not using a term of scrubs			
N 1	SB	特になし	
N 3	SA	特になし	

を50 mlの試験管にとり、約20 mlの水を加えてよくかき混ぜた後、70℃水浴上で10分間、毎分100回転とうした。5～10分間静置後、上清を除き沈殿物を得た。沈殿物はさらに水、エタノール及びアセトンそれぞれ20 mlで2回抽出操作を行って洗浄した後、ガラス繊維ろ紙でろ過し、105℃で2時間乾燥後、光学顕微鏡で観察した。

3. 原料の純度試験

医薬部外品成分規格ケイ酸・ケイ酸アルミニウム焼成物の純度試験¹⁴⁾に従って、原料の(1)水可溶物、(2)アルカリ、(3)塩化物、(4)硫酸塩及び(5)重金属を分析した。すなわち、試料10 gをとり水150 mlを加え水浴上で1時間加熱後、遠心して得た液75 mlに水を加えて100 mlとし、(1)～(3)用の試料溶液とした。硫酸塩試験は、水可溶物試験の残留物を希塩酸に溶かし塩化バリウム試液を加え、比較液(0.005 mol/l 硫酸1.0 ml)と混濁の程度を比較した。また、試料1.0 gに水20 ml及び塩酸3 mlを加えて煮沸し、ろ過して得られた沈殿物を希酢酸で溶かした溶液を(5)重金属用の試料溶液とした。硫化ナトリウム試液を加えたときの色を鉛標準液3.0 mlと比較した。

4. 元素分析

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(PANalytical社 Epsilon 5)を用いて火山灰由来原料及び洗顔料から得られた不溶物の元素分析を行った。

結果と考察

1. 水簸試験

水簸試験は、土を水に沈降させて分離し粒度を検査する方法である¹³⁾。本方法で火山灰由来原料を配合した洗顔料からは白色凝集物と灰色砂状物が得られ、それぞれ石けん成分、火山灰由来原料と考えられた。しかし、洗顔料は界面活性剤を配合することから、乳化によって水に不溶でも中空状の軽いものは浮遊して流去してしまった。また、残留物の種類や量も滴下する水の流速及び攪拌頻度によって大きく変動した。よって、不溶物の分離には以下の抽出試験を検討した。

2. 抽出試験

水に不溶でかつ早期に沈殿するものを有機成分と分離して得ることを目的とした。まず試料を水に懸濁させて不溶物を分離し、次に有機成分はエタノールとアセトンで洗浄して除いた。本法でも洗顔料の乳化作用によってある程度の大きさや重さのものでも沈殿として得られないが、水簸試験より一定した量の結果が得られた(データ未掲載)。原料IT 3及びIT 6はほとんどが沈殿物として残り、IS 4、IS 5及びIS 7については50%前後が残存した。スクラブ配合の表示がある製品からは1 g当たり6～43 mgの不溶物が得られた。製品について得ら

れる不溶物の量はそれぞれ異なるものの、火山灰由来原料を配合する洗顔料は、他のスクラブを配合する洗顔料より多くの不溶物が残存した(Table 2)。

Table 2 Percentage of insoluble bodies extracted from facial cleansers by extraction test

Sample Code		Residue (%)
Raw materials		
IT3		95.5
IS4		46.2
IS5		60.0
IT6		95.3
IS7		55.9
Facial cleansers containing ingredients derived from volcanic ashes		
TK1	Exp.1	15.9
	Exp.2	18.2
TK2	Exp.1	17.3
	Exp.2	18.4
K1		8.9
K2		1.1
K3		18.1
K4		17.7
K5		2.4
K6		16.9
K7		1.7
K8		0.8
K9	Exp.1	ND
	Exp.2	ND
Scrub facial cleansers		
R2		ND
S1	Exp.1	2.4
	Exp.2	3.0
S2	Exp.1	2.9
	Exp.2	3.1
S3		ND
S4		ND
S5	Exp.1	3.4
	Exp.2	4.1
S6		1.6
S7		0.6
S8		ND
S9	Exp.1	3.4
	Exp.2	3.6
Facial cleansers not using a term of scrubs		
N1		—
N2		—

—: Insoluble matter was not remained.

ND: Amount of insoluble bodies was lower than 0.1 mg.

3. 純度試験

火山灰由来原料は、医薬部外品製品にケイ酸・ケイ酸アルミニウム焼成物として成分表示される。医薬部外品原料規格では、ケイ酸・ケイ酸アルミニウム焼成物は主として二酸化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化第二鉄からなる粉末である¹⁴⁾。5種の原料に対し純度試験を実施した結果、水可溶物、アルカリ、塩化物、硫酸塩及び重金属は限度内であり、これらの品質は規格範囲内であった。

4. 元素分析

4-1. 火山灰由来原料

蛍光X線分析により原料の化学組成（酸化物で示す）を調べた。いずれの原料ともSiO₂ 82~85%, Al₂O₃ 7~8%, Fe₂O₃ 2~3%とほとんど差はなかった。この組成比は「シラス」の化学組成¹⁵⁾と大きく違うものではなかった（Table 3）。先の純度試験では重金属は検出限界レベル以下であったが、X線分析ではPbOを17~38 ppm 検出した。純度試験に規定されている試料溶液の調製法では溶解が不十分で、重金属の回収率が十分でない可能性もある。

4-2. 火山灰由来原料を配合した洗顔料から得られる不溶物

TK 1及びTK 2から得られた不溶物を構成する元素（酸化物）はいずれもSiO₂, Al₂O₃及びFe₂O₃であった（Table 3）。原料に比べてSiO₂の比率が80%とわずかに低く、TiO₂が数%と高かった。この値は火山灰由来原料の組成と若干の相違があるが、製品に成分として添加されたTiO₂の混入と考えられるため、洗顔料の不溶物はほとんどが火山灰由来原料であると判断した。

Table 3 Results of elemental analyses of ingredients derived from volcanic ashes and of insoluble bodies extracted from facial cleansers containing ingredients derived from volcanic ashes

Sample	Ratio (%)					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂
Raw materials						
IT3	8.6	80.2	3.7	3.2	3.3	0.7
IS4	8.7	82.2	2.9	3.2	2.4	0.4
IS5	8.0	83.1	3.0	3.2	2.1	0.4
IT6	8.4	81.6	3.1	3.5	2.6	0.5
IS7	7.1	85.4	2.6	3.1	1.4	0.1
Insoluble bodies from facial cleansers						
TK1	8.1	77.0	3.5	3.0	2.8	5.4
TK2	6.7	74.4	3.3	3.2	4.0	8.1

The analyses were performed using an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer.

5. 不溶物の形状観察

5-1. 火山灰由来原料

原料の写真をFig. 1に示した。IT 3及びIT 6はいずれも鋭角なガラス破片状で長さ100 µmを超えるものも認められた。IS 4からは小さいものは80 µm, 大きいものでは200 µmを超える中空の球状物が得られ、「シラスバルーン」と考えられた。一方、これらが壊れたと思われる破片状物、及び50 µm程度の黒色塊も認められた。IS 5については、中空球状物はわずかで破片状のものが

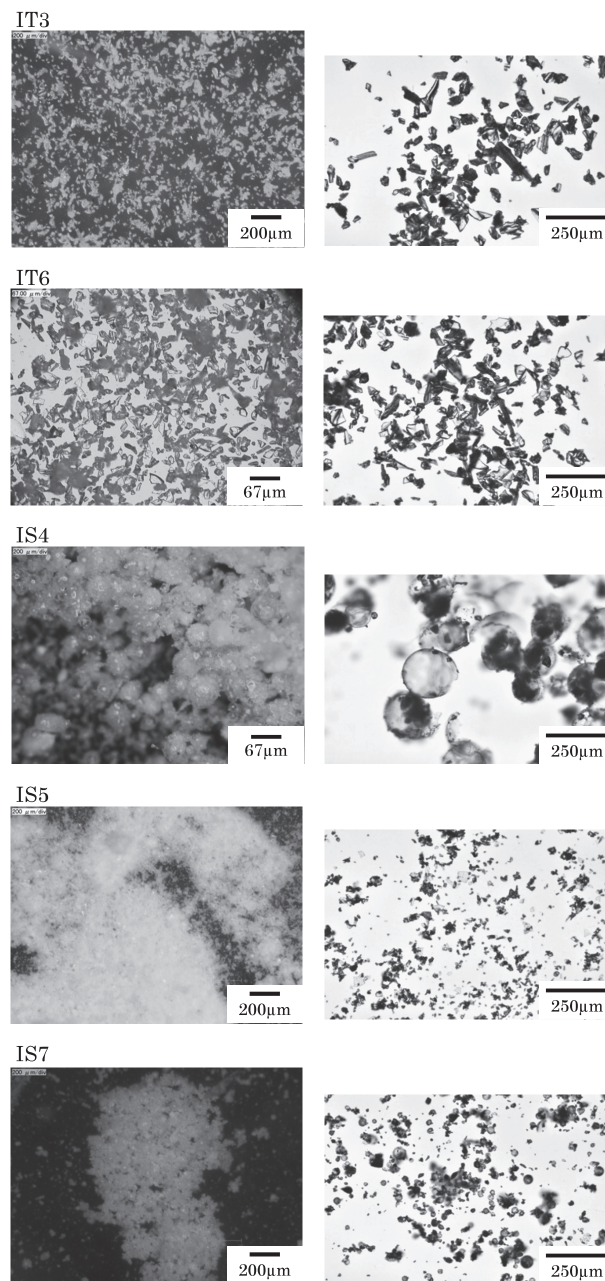


Fig. 1 Photograph of cosmetic ingredients derived from volcanic ashes
IT 3, IS 4, and IS 5 were added to the facial cleansers. IT 6 and IS 7 were added to facial cleansers that were categorized as quasi-drugs.

大部分であった。IS7で認められる中空球状物は40 μm以下のものがほとんどであった。

5-2. 火山灰由来原料を配合する試料

A社から化粧品として製造販売されていたTK1には、種々の大きさの中空球状物(a)及びそれが壊れたような破片様のもの(b)が混在して観察された(Fig. 2)。医薬部外品として販売されているTK2にもTK1

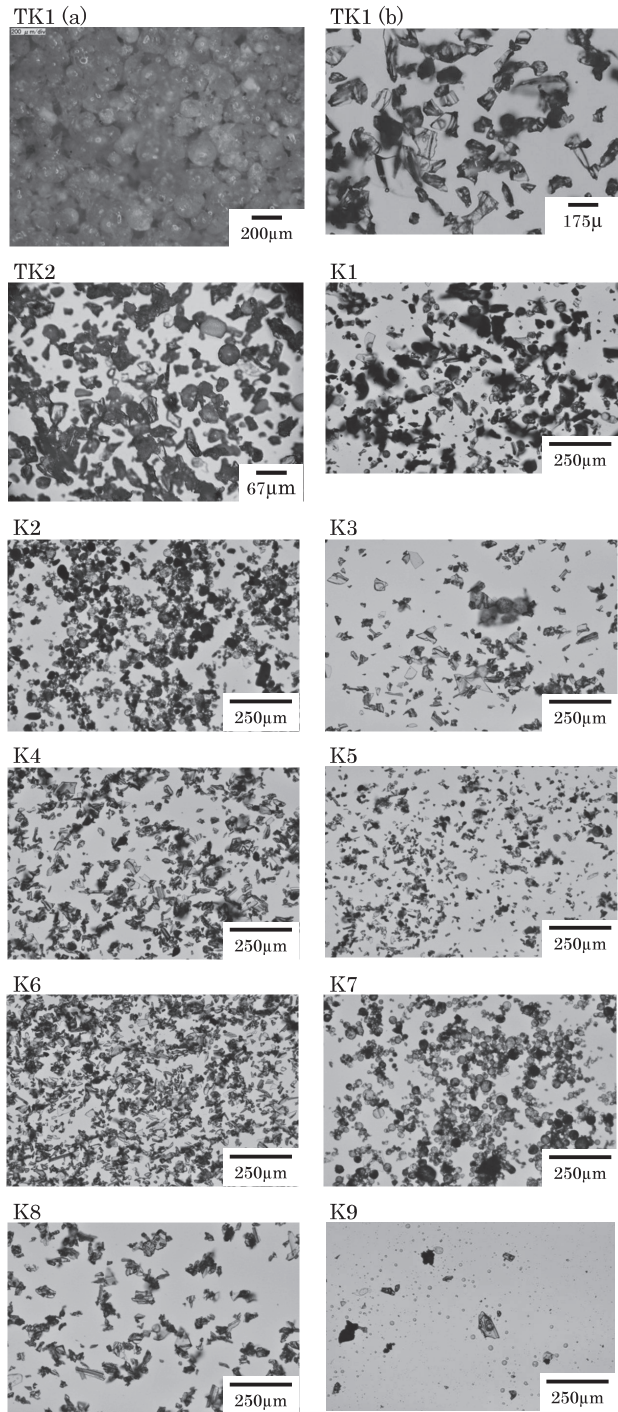


Fig. 2 Photographs of insoluble bodies extracted from facial cleansers containing ingredients derived from volcanic ashes

と同様の球状物及び破片様物が混在して認められるが、全体的にサイズは小さかった。他社製品(K1~K9)

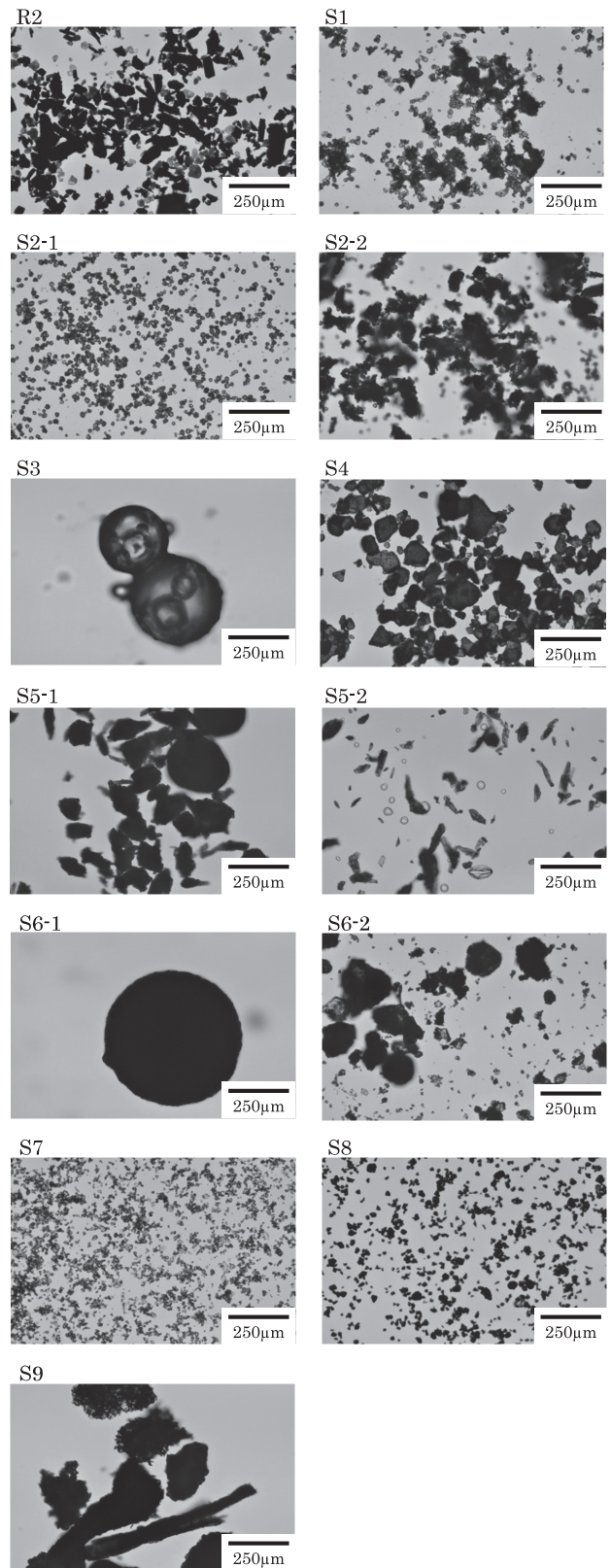


Fig. 3 Photographs of insoluble bodies extracted from various facial cleansers not using scrubbings ingredients derived from volcanic ashes

についても同様に中空球状物は認められるものの、これが壊れた破片状の方が多く100 μm を越える鋭利な物も存在した。K 2 及び K 7 については、これら以外にも50 μm 程度の灰、茶及び黒色粒子が認められた。固形石けん K 9 から得られる不溶物は少ないが、ガラス破片状及び不定形の粒子が認められた (Fig. 2)。

5-3. 火山灰以外のスクラブを配合する試料

スクラブ使用の表示のない試料 N 1 及び N 2 では不溶物はほとんど残らず、写真は撮らなかつた。火山灰由来以外のスクラブを配合する製品から得られた不溶物の写真を Fig. 3 に示した。R 2 ではごく少量の100 μm 弱の黒色物体と20 μm 程度のやや角ばった茶色の粒子が得られた。製品の表示から、炭及び金属ヒドロキシドが該当すると思われた。S 1 と S 2 では、S 2-1 に示すような20 μm 程度の粒子と、S 2-2 のようにこれらの粒子が集まった150 μm 程度のじゃがいも様凝集塊が認められた。S 3 では500 μm 以上の高分子の粒子が数個残った。S 4 では100 μm 弱の白色不定形の粒子が少量得られた。これらは使用中に細かく崩壊していくスクラブと製造会社から情報を得ている。S 5 からは200 μm 程度の白色球状物 (S 5-1) 及び30~100 μm 程度の不定形物 (S 5-2) が得られ、ソフト顆粒、ソフトスクラブ、天然植物繊維 (結晶性セルロース) の粒子と思われる。S 6 には500 μm 以上の白色球状物 (S 6-1)、100 μm 程度の緑色のじゃがいも様物、及び10 μm 以下の破片物 (S 6-2) が認められた。S 7 は泥 (クレイ) 配合と表示されており、20 μm 以下の粒子が認められた。炭を配合した S 8 では、50 μm 以下の黒色粉末が得られた。S 9 は250 μm 以上の大きな不溶物が残り、クルミ殻粒と思われた。現在市販されている製品にも抽出試験で不溶物として得られるスクラブはあるものの、火山灰由来原料とは性状及び形状が大きく異なった。

6. まとめ

眼軟膏剤では医薬品粒子の大きさは75 μm 以下とし、容器のふた等からくる50 μm 以上の金属性異物は一定数以下でなければならないとしている¹⁶⁾。大きさが75 μm 以上の金属くずのような堅さと形状の異物は眼に何らかの傷害を起こす可能性があるとしてされる。火山灰由来原料を配合する洗顔料には、中空球状物ばかりでなく75 μm を超えるガラス破片の様な鋭利な物の方が多く認められた。こうした破片様物は、製品の製造過程に原料が破損してできた物と、バルーン形成が不十分で原料にもともと混在していた物と考えられる。試験操作中に中空球状の原料が壊れてきた可能性もあるが、それは洗顔料を使用するときにも中空球状物が壊れることを示唆する。洗顔料に使用されているスクラブにもサイズが大きな物はあるが、火山灰由来の成分とは明らかに形状等の

性質が異なっていた。火山灰由来原料に由来する不溶物は、ガラス質の破片様のものが多く一定の堅さを有するものであることから、眼に刺さり傷害を起こす可能性は高いと思われる^{10-12, 17)}。製造会社からは「シラスバルーン」の直径を小さくし、一定以上の大きさの破片物ができないよう改良したとの回答がされている¹⁰⁾。火山灰を含有する洗顔料に対しては、原料の大きさをコントロールするとともに製品の表示や使用方法に関して注意喚起が必要である。

謝 辞

元素分析にご協力いただきました当所食品添加物部・六鹿元雄氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) Kimura, K., Jinnai, K. and Isayama, Y.: *J. Ceramic Association, Japan (Yogyo-Kyosai-Shi)*, **80**, 84-91 (1972)
- 2) Kimura, K., Takeyama, H., Jinnai, K. and Tsuneyama, K.: *J. Ceramic Association, Japan (Yogyo-Kyosai-Shi)*, **90**, 503-510 (1982)
- 3) Kimura, K., Tai, W. -P. and Jinnai, K.: *Shigen-to-Sozai*, **115**, 443-337 (1999)
- 4) Japanese Society of the Volcano Silicates Industry
<http://www.kumin.ne.jp/vsi/>
- 5) "Encyclopedia of Cosmetics," eds. by The Society of Cosmetic Chemists of Japan, MARUZEN Co. Ltd., Tokyo (2003)
- 6) Murotani, I.: *FRAGRANCE JOURNAL*, **74**, 48-51 (1985)
- 7) Fujita, K., Iwata, J. and Kanai A.: *J. Japan Ophthalmologists Assoc. (Nihon no ganka)*, **61**, 941-942 (1990)
- 8) Yanagida, Y., Wakasa, M. and Ono, Y.: *J. Japan Ophthalmologists Assoc. (Nihon no ganka)*, **61**, 939-940 (1990)
- 9) National Consumer Affairs Center of Japan. Accident Information Databank. http://www.jikojo.go.jp/ai_national/
- 10) National Consumer Affairs Center of Japan. Press Release (August 18, 2010)
http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20100818_2.pdf
http://www.kokusen.go.jp/news/data/n-20100818_2.html
- 11) Matsubara, M.: *Japanese Review of Clinical Ophthalmology*, **85**, 2253-2260 (1991)
- 12) Matsubara, M.: *Japanese Review of Clinical Ophthalmology*, **95**, 225-231 (2001)
- 13) Japan Industrial Standards Committee : JIS A 1204 :

2009. Test method for particle size distribution of soils

- 14) Silica·Aluminium Silicate Ceramics. “Japanese Standards of Quasi-drug Ingredients 2006,” eds. by YAKUJI NIPPO LIMITED., Tokyo (2006)
- 15) Iwamatsu, A., Fukushige, Y. and Koriyama, S.: *J. Geography (Chigaku Zasshi)*, **98**, 379-400 (1989)
- 16) Ministry of Health, Labour and Welfare: Test for Metal Particles in Ophthalmic Ointments. “The Japanese Pharmacopoeia, Sixteenth Edition”, pp.109 (2011)
- 17) Ministry of Health, Labour and Welfare: Notice of No. 0818-1 (August 18, 2010)
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000000kgav-img/2r9852000000kgcc.pdf>