


## アプリケーション ノート

# 化粧品の安全性と 品質における 水分活性の重要性



‘水分活性’という非常に有用ではあるもののあまり使われていない品質パラメーターは、ISO29621の発行により化粧品業界でいま注目を集めている。

化粧品業界は、数百のブランドと製品タイプを擁し、5,110億ドルの市場規模があるといわれている。石鹸やシャンプー、アイライナー、アイシャドウとその製品範囲は非常に多岐にわたり、利用目的、成分、物理特性もそれぞれ異なる。これらの製品はすべて何らかの方法で皮膚に局所的に塗布されるため、安全に使用でき、宣伝されている使用効果を発揮することが必要不可欠である。

水分活性値は化粧品ごとに異なるため（表1）、その値を測定管理することは、製品が微生物による汚染リスクに対してどれほど敏感であるかを判断し、一貫した製品品質を提供するために重要である。

## INTRODUCTION はじめに

2017年に、ISO29621：2017化粧品-微生物学 微生物学的に低リスクの製品のリスクアセスメントと同定のためのガイドラインが発行され、水分活性が、化粧品における微生物増殖の可能性を決定する最も重要な要素の1つであると特定された。

化粧品内において、微生物が増殖するための水にアクセスできるかどうかは、製品中の水分含有量ではなく、水分活性によって決定される。増殖するための水分活性レベルは、微生物により異なるが、水分活性が0.60 $a_w$ 未満になると増殖は停止する。また水分活性は、化粧品の化学的および物理的安定性とも強い相関関係を有している。一般的に水分活性が低下すると、酸化や加水分解などの化学反応速度が低下し、化粧品の保存期間は延長される。

ただし水分活性を低下させると、同時に化粧品の物理的特性も変化するため、時には望ましくない結果になり得ることもある。そのため、各化粧品の理想的な水分活性の範囲を模索し、リリース仕様として決

定していくことが重要となる。また、実際の製造現場で、定期的な品質保証の一環として水分活性値を測定管理していくことも非常に有用である。

化粧品の種類	$a_w$ 水分活性値
ファンデーション	0.68
ハンドクリーム	0.96
ルースボディパウダー	0.76
口紅	0.68
マスクラ	0.96
パウダーアイシャドウ	0.76
シャンプー	0.99
シャンプーコンディショナー	0.97
歯磨き粉	0.86
ウェット/ドライ アイシャドウ	0.57

表1. 一般的な化粧品の水分活性値 (Fontana and Schmidt, 2020より引用)

## WHAT IS WATER ACTIVITY? 水分活性とは

水分活性は、システム内の水のエネルギー状態を表す尺度として定義されるもので、熱力学の基本法則のひとつであるギブスの自由エネルギー方程式を適用し、ある温度におけるシステム内の水の活性を算出することが出来る。その値は、マトリックス内での表面、凝集、毛細管相互作用によって決定される水の相対的な化学ポテンシャルエネルギーを表している。

実際には、サンプルと平衡状態にあるヘッドスペース内の水の部分蒸気圧 (P) を、同じ温度 (T) での飽和蒸気圧 (P<sub>0</sub>) で割ることによって算出される。そのため水分活性は、平衡相対湿度 (ERH) を100で割った値と等しい。:

$$a_w = \left( \frac{P}{P_0} \right)_T = \frac{\%ERH}{100}$$

この水分活性指数は、完全に乾燥した状態を示す'0'から、部分蒸気圧と飽和蒸気圧が等しい場合の純水を示す'100'までの範囲をカバーしている。水分活性は、「自由水」と呼ばれている

ケースがあるが、この言葉は高エネルギー状態の水を指す場合にはよいが、「自由」という単語自体が科学的に定義されていないため、文脈により異なる解釈がなされる場合があり、時として誤解を招く可能性がある。自由水という言葉が、定量的な測定で求められる物理的な結合をしていない水の量を指しているのか、定性的な測定で求められる水が高エネルギーから低エネルギー状態へ移行する際に必要なエネルギーのどちらを指しているのか混乱を生じさせる恐れがある。水分活性が0.50である状態とは、50%が自由水であることを示しているのではなく、サンプル内の水が同じ環境状況で純水が持つエネルギーの50%を持っていることを示している。水分活性が低ければ低いほど、システム内の水は純水のような動きをしないということになる。

水分活性値は、サンプル内の液相水と密閉チャンバー内ヘッドスペースの気相水が平衡化した時の平衡相対湿度ERHとして算出されるが、その湿度はセンサーを使用して測定される。測定に使用されるセンサーには、電気抵抗式センサー、冷却ミラーセンサーまたは静電容量センサーなどがある。

LabMaster-aw neoなどのNovasina社装置は、サンプルを含む密閉チャンバー内のERHの変化を電解質を塗布したセンサーで電気抵抗値の変化として捉え、測定をしている。この方法は、非常に安定しており、冷却ミラーセンサーでは弱点となりうるサンプルによる汚染に伴う不正確な読み取りが起こりにくい。また電気抵抗式センサーは、メンテナンスや頻繁な校正なしで最高レベルの精度と正確性を実現できるため、化粧品の水分活性測定に最適である。

水分活性は、システム内の水のエネルギーを表す示強性質であり、一方で水分含量は、製品内の水分量を決定する示量性質である。その関係性は密接で、水分吸脱着等温線で示される。水分含量は通常、乾燥減量法や化学滴定法で測定され、その値は純度の測定や同一性の基準としては役立つが、微生物の増殖や化学的安定性、物理的安定性との相関は水分活性ほど高くない。

## REGULATORY INFORMATION 規制について

### 連邦食品・医薬品・化粧品法 Federal Food, Drug and, Cosmetics Act (FD&C)

化粧品とみなされるものを定義するFD&C（食品・医薬品・化粧品法）は、化粧品に適用される唯一の規制でもある。この規制では、混入または虚偽表示された化粧品の販売を禁止しているが、化粧品の安全性に関する具体的な要件については規定をしていない。その代わりに、安全性を確保するために必要な措置を講じる責任は、製造者にあると法的に義務付けられている。

FDAは、製造者に対し「既存のデータおよび情報を考慮した、適切な追加毒性試験およびその他の試験を実施する」ことで安全性を立証するように勧告している。（連邦官報 1975年3月3日 p.8916）

水分活性測定は、化粧品の微生物汚染の感受性を判断するための有効な試験ではあるが、化粧品製造において、まだその利用は広がっていないのが現状である。水分活性そのものの認知度以外にも、水分活性を安全性保証のために使用できるパラメータとしてバリデーション項目に追加するための追加検証が必要であるのかもしれない。

### ISO 29621 化粧品－微生物学－微生物学的低リスク製品のリスク評価および識別のためのガイドライン Cosmetics - Microbiology - Guidelines for the Risk Assessment and Identification of Microbiologically Low-Risk Products

ISO 29621は、FD&Cによって設定された「既存のデータおよび情報」の前例に基づいて、化粧品製造者に必要な検証を提供している。この文章は、微生物汚染のリスクが低く、保存効力試験（チャレンジテスト）を必要としない最終化粧品製品を定義することを目的としている。第4.2.2節には、水分活性が微生物の成長限界を下回る製品は、保存効力試験にかける必要はないと記載されており、これは低水分活性であることが十分な保存効果をもつことを示している。

## 水分活性の化粧品への応用

- 製品が使用できなくなるような物理的変化を防ぐ
- 製品の微生物汚染に対する感受性を低減する
- 保存効力試験の削減を正当化するためのツールを提供する
- 化学反応による製品処方の劣化を減少させる
- 水分移動を防止する
- 安全な水分活性レベルを維持するために必要な包装の湿気バリア性を確立する



## WATER ACTIVITY AND PHYSICAL STABILITY 水分活性と物理的安定性

一般的に非晶質な化粧品粉末は水分が少なく、準安定なガラス状態にある。その安定性は、製品の寿命を通じてガラス状態を維持できるかどうかによって依存している。ひとたび「ガラス転移」と呼ばれる、賦形剤マトリックスがガラス状態からゴム状態へ遷移する現象が起きると、たちまち構造崩壊、可動性の増加、凝集や結晶化に対する感受性の増加が生じてしまう。(Roos 2020) その結果、製品は流動せず固まり、意図した機能を果たせなくなってしまう。

ガラス転移は、温度の変化または水分活性の変化により誘発されることがある。製品にガラス転移が発生する水分活性を「臨界水分活性 Critical Water Activity」と呼び、水分吸脱着等温線上で急激な変曲点として識別することができる。(表1).

非晶質な化粧品の機能性維持には、その臨界水分活性を特定し、完成品の水分活性を測定管理することで、製品の

寿命全体にわたってその臨界水分活性を下回っていることを確認することが重要である。

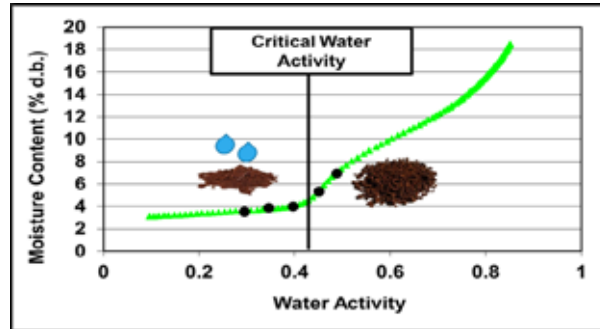


図1. ガラス転移の臨界水分活性を示す水分吸脱着等温線

臨界水分活性以下では製品は安定を保つが、超えると不安定となり保存期間が短くなることを示す (Carter and Schmidt 2012より引用)

## WATER ACTIVITY AND MICROBIAL SAFETY 水分活性と微生物の安全性

微生物は、膨圧（細胞内へ水が進入することによって細胞内に生じる圧力）を維持し、正常な代謝活動を行うために、十分なエネルギーを持つ水にアクセスする必要がある。水が微生物の体内に移動するためには、微生物内部の水分活性が周囲のそれよりも低くなければならない。言い換えると、水分活性とは、微生物が成長するために利用できる水分そのものを示して

いるのではなく、細胞内外に水が移動できるかどうかを決定する水のエネルギー量を示している。微生物は、体内水分活性よりも低い環境に遭遇すると浸透圧ストレスを受け、水が細胞外へ流出してしまう。これにより、膨圧が低下し、代謝活動が停止する。(図2) ある程度までの環境変化については、体内の水分活性値を制御し対応を行うが、微生物ごとに異なる増殖に必要な最

低限水分活性値を持っている。(表2) 微生物が増殖できるかどうかを決定するのは、生育環境内の水の量ではなく、細胞内外の水分活性値（エネルギー）であるため、ここでは、微生物の増殖に影響を与える要因として、水分含有量については言及をしていない。微生物汚染のリスク管理や微生物限界試験を削減する際には、水分含有量ではなく水分活性の測定に基づく判断が必要である。

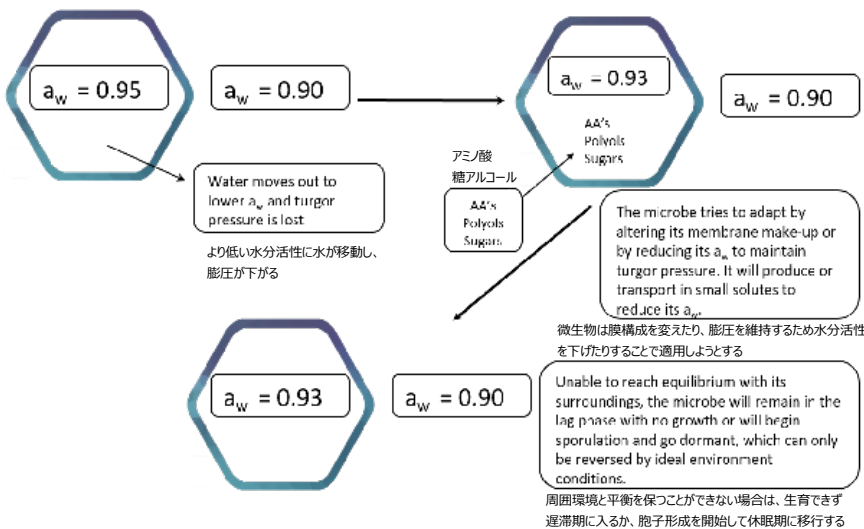


図2. 微生物の増殖に対する水分活性制御の作用機序 (Potts 1994より引用)

微生物の増殖との関係性から、水分活性そのものを化粧品の最良の天然防腐剤としてみなすことが出来る。製品の微生物安全性を確保する上で、製品固有の水分活性値を設けることは、保存効力試験（チャレンジテスト）よりもその信頼性は高いといえる。（保存効力試験における陰性結果は、検査したサンプル内の微生物が感染レベルに達していないことを示すのみであり、サンプルを採取していない箇所の評価が出来るわけではないため）化粧品の水分活性が重要なカットオフ値0.70 $a_w$ を超える場合には、保湿剤として知られる添加物を使用して、水分活性を下げながら製品を乾燥させないようにすることが出来る。Kerdudoら(2015)は、グリセリンが化粧品の水分活性を制御し、微生物汚染のリスクを減少させる上で特に効果的な保湿剤であることを示している。



望ましい水分活性の低下を達成するために必要な保湿剤の濃度は、Norrish方程式 (Bell and Labuza, 2000)を使用してモデル化することが出来る。

$a_w$ 水分活性	微生物
0.91	グラム陰性菌
0.86	グラム陽性菌
0.88	酵母
0.80	マイコトキシンの生成
0.70	カビ
0.60	増殖限界

表2. 微生物ごとの増殖における必要最低限水分活性レベル (Buechat 1983より引用)

## WATER ACTIVITY AND CHEMICAL STABILITY 水分活性と化学的安定性

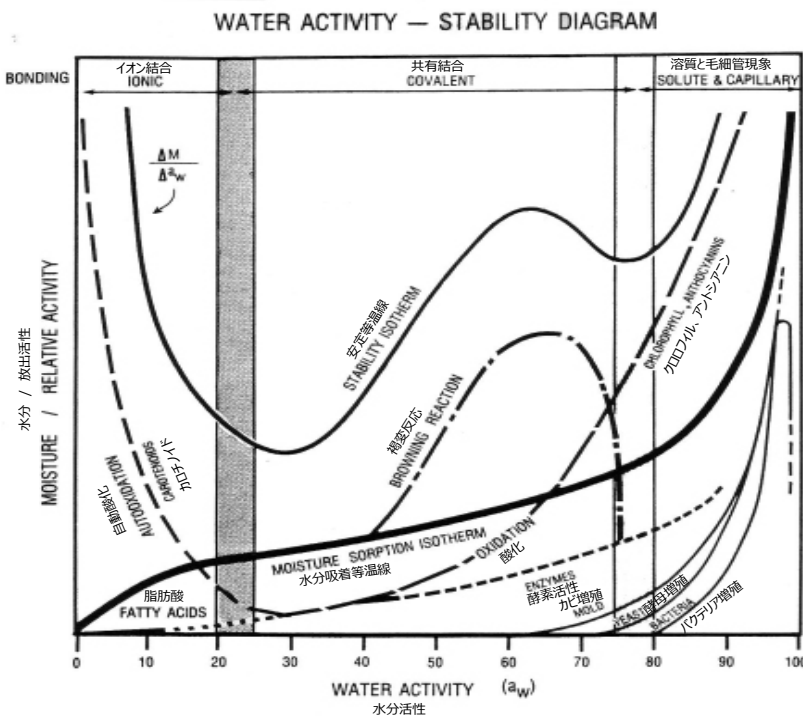


図3. 水分活性の安定性図

水分活性が様々な劣化反応と相関関係を持ち、その結果 保存期間を短縮させることを示す (Ted Labuza氏の許可を得て掲載)

水分活性が $0.7a_w$ 未滿の化粧品は、微生物の増殖の影響は受けない。ただし、水分活性がこの範囲であったとしても、その保存期間が無制限な訳ではない。水分活性が $0.40 \sim 0.70a_w$ の製品は、品質安定性の維持が化学劣化によって難しくなる。一般的に、水分活性が増加すると、反応速度も増加するが、脂質酸化については非常に低い水分活性においても反応速度が増加するため特に留意が必要である。(図3)

化粧品の劣化につながる最も一般的な反応は、加水分解または脂質酸化(酸敗)であるが、酵素反応も品質低下の一因となる可能性がある。特定の色特性を持つように設計された製品では、非酵素的褐変などの色の変化につながる反応も懸念される。

これらの化学反応が、製品の不良につながるのを防ぐ最も効果的な方法は、反応を最小限にする低い水分活性まで処理を行い、その水分活性を維持することである。ただしそれは化学反応を最小限に抑えるのと同時に、製品の物理的特性にも影響を及ぼすことになるため、常に選択肢になるとは限らない。望ましい物理的品質を実現しながら、反応速度を十分に遅くして最長の保存期間を達成する水分活性値の模索が必要となる。

次のセクションでは、反応速度を水分活性と温度に対してモデル化を行い、目標の水分活性で保存期間を決定する方法について紹介する。

## WATER ACTIVITY AND SHELF-LIFE STABILITY 水分活性と保存期間の安定性

望ましくない変化を引き起こす化学反応によって化粧品が劣化する場合、ある特定の水分活性および温度環境で、その反応が許容できない範囲まで進行するのに要する時間がその製品の保存期間として設定される。反応の速度定数が複数の異なる保存条件で決定されれば、予測モデルを使用して、任意の保存条件下で反応が許容できないレベルに進行するまでの時間を推定することが出来る。これを行うためには、反応の進行を何らかの定量的評価方法を用いて追跡する必要がある。

これまでの報告文献に、いくつかの保存期間を予測するためのモデル例があるが、水分活性と温度の両方の影響を同時に考慮したものは湿熱時間モデル

(Hygrothermal time) のみである。このモデルは、温度による化学反応の速度変動を求める際に用いられるアインリングの式と自由エネルギーに関するギブス方程式を組み合わせて、温度と水分活性に基づく反応速度を算出する：

$$r = r_0 \exp\left(Ba_w - \frac{E_a}{RT}\right)$$

ここで、Tは温度 (K)、Rは気体定数 (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)、E<sub>a</sub>は活性化エネルギー (J mol<sup>-1</sup>)、Bは分子体積比、a<sub>w</sub>は水分活性、そしてr<sub>0</sub>は標準状態での速度となっている。(Carter et al. 2017) 実際

には、B、E<sub>a</sub>/Rおよびr<sub>0</sub>の値は、それぞれの状況に固有であり、最小二乗法による反復で経験的に導出される。定数がわかれば、この予測モデルを使用して、任意の温度と水分活性における反応速度を求め、その条件下での製品の保存期間を決定することが出来る。

## TRACKING MOISTURE CHANGE WITH WATER ACTIVITY 水分活性による水分変化の追跡

水分吸着等温線に示されるように、水分活性が増加すると、水分含有量も増加していくが、その関係は非線形であり、製品ごとに固有のものである。等温線の傾きが増加していくと、それに伴い吸湿性も増加していくが、逆に水分活性の変化については、水分が吸収されるにつれて制限がかかっていく。この特性は化粧品においては、製品が水分を吸収しながらも、劣化反応の速度を制限するレベルの水分活性を維持することが出来るため、しばしば望ましいものである。

化粧品において、水分活性が安全なレベルから逸脱する例としては、メイクアップキットのように複数の化粧品が1つのパッケージ化されている場合の水分移動があげられる。各製品の水分活性が異なる場合、水分含有量に関係なく製品間で水分移動が起きる。(Fontana and Mumford 2005) 水は、高水分濃度から低水分濃度へ移動するのではなく、水分活性 (エネルギー) の高い方から低い方へ移動する。そのため各製品の水分活性が平衡状態に到達するまで、製品間で移動を続ける。なお、この平衡状態となる水分活性値は、初期の水分活性値の半量点となるわけではない。(図 4)

この最終的な水分活性値が、いずれかの製品の安全範囲外となった場合、最初には安全な水分活性値であった製品においても劣化する可能性が生じてくる。この問題を回避するためには、同梱する化粧品の水分活性を同じに設計する必要がある。異なる水分活性値の複数製品を同じ容器に入れる必要がある場合には、モデルを

使用して最終的な平衡状態における水分活性を予測することで、製品の安定性への影響を判断することが出来る。(Bell and Labuza 2000)

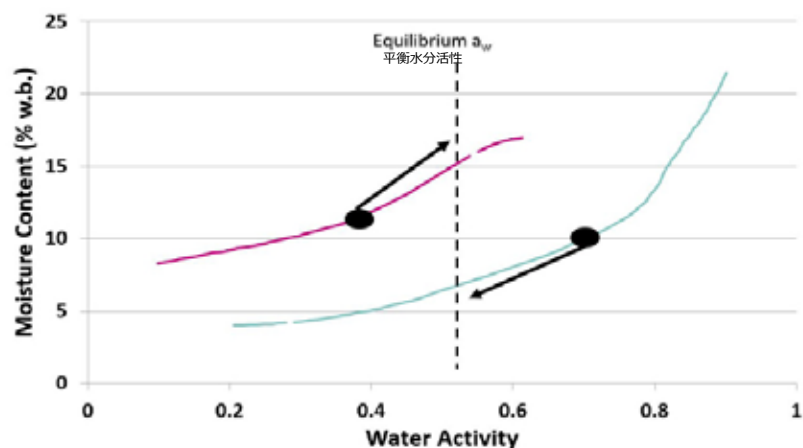


図 4. 異なる初期水分活性値を持つ2つの成分を含む製品の水分吸着等温線

黒い点は初期の水分活性を、矢印は各成分の水の移動方向とそれに伴う水分含有量の変化を示す点線の縦線は、両成分の水分活性が平衡状態となり水分の移動が停止する時の水分活性を、等温線が点線と交差する点は、最終水分活性での各成分の水分含有量を表す (Bell and Labuza 2000より引用)

## WATER ACTIVITY AND PACKAGING SELECTION 水分活性とパッケージの選択

理想的な水分活性が特定されたら、その水分活性を輸送中および保管中でも維持することが重要である。前述の通り、水分活性は平衡相対湿度であることから、室内の湿度にさらされることでも変化が起きる可能性がある。水分活性が $0.40a_w$ の化粧品が相対湿度60%の環境にある場合、その化粧品の水分活性は外環境の $0.60a_w$ と平衡になるまで水分を吸収し続ける。もちろんこの過程には長時間を要するが、製品が適切に保護されていない

場合は、水分活性が理想的な範囲をはずれ、安定性を失うリスクがある。これを防ぐため、製品に防湿包装を行うことが有用である。包装資材の防湿性能については、いずれの製造元からも入手できる水蒸気透過率(WVTR)がパラメータのひとつとしてあげられる。水分活性の変化を防ぐためにWVTR値が十分に低い包装資材を使用することはもちろん重要ではあるが、過剰包装をすることで不要な経費が発生する可能性もある。既知のWVTRを持つ包

装資材内での水分活性の変化速度は、フィックの拡散方程式を用いてモデル化することが出来るので、望ましい保存期間を達成するために必要な最低限の包装資材の透過性についても同様に検討することが可能である。(Bell and Labuza 2000).



## CONCLUSION まとめ

これまで化粧品業界において、水分活性というパラメータは、残念ながら十分に活用をされてこなかったが、水分吸着等温線とともに、水分活性という値は製品の安定性を最適化するための重要な情報となり得る。

ISO29621の発行により、化粧品メーカーは水分活性測定を活用するための適切な指針と検証を得ることが出来たといえる。固化や凝集、微生物リスク、化学分解などの様々な製造課題は、化粧品の理想的な

水分活性範囲を特定し、バッチリリースの日常的なパラメータとして水分活性測定を実施することで解決が可能となる。

## 【著者紹介】

Brady Carter博士

カーターサイエンティフィックソリューション社 シニアリサーチサイエンティスト

専門分野：水分活性および水分吸着

ウェバー州立大学で植物学の学士号を取得後、ワシントン州立大学で食品工学と作物化学の修士および博士号取得

自身会社設立前、デカゴンデバイス社ならびにワシントン州立大学に勤務し、20年にわたる研究開発に従事

数多くの水分活性に関するセミナー講師を務め、世界中の企業にオンサイトで水分活性測定をトレーニングした経験を持つ

論文執筆多数、保存期間の簡略化パラダイムと湿度温度保存期間モデルを開発



## 参考文献

1. Bell, L. N., & Labuza, T. P. (2000). Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use (Vol. Second) 2. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists.
2. Beuchat, L. 1983. Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeasts and molds. *Journal of Food Protection* 46(2):135-141.
3. Carter, B.P and S.J. Schmidt. 2012. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chemistry* 132:1693-1698.
4. Carter, B. P., Syamaladevi, R. M., Galloway, M. T., Campbell, G. S., & Sablani, S. S. 2017. A Hygrothermal Time Model to Predict Shelf Life of Infant Formula. In U. Klinkesorn (Ed.), *Proceedings for the 8th Shelf Life International Meeting* (pp. 40-45). Bangkok, Thailand: Kasetsart University.
5. Carter, B.P. 2020. Applications for Dynamic Moisture Sorption Profiles in Foods. In *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Wiley-Blackwell.
6. Fontana, A. J., & Mumford, J. (2005). Incorrect Water Measurements Costly; Water activity is key to pharmaceutical safety and quality. *Pharmaceutical Formulation and Quality*, 7(6), 63-66.
7. Fontana, A.J. and Schmidt, S.J. 2020. Appendix F: Water activity values of select consumer and pharmaceutical products. In *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Wiley-Blackwell.
8. Kerdudo, A., Fontaine-Vive, F., Dingas, A., Faure, C., & Fernandez, X. (2015). Optimization of cosmetic preservation: Water activity reduction. *International Journal of Cosmetic Science*, 37(1), 31-40.
9. Potts, M. 1994. Desiccation tolerance of prokaryotes. *Microbiological Reviews* 58:755-805.
10. Roos, Y.H. 2020. Water activity and glass transition. In *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Wiley-Blackwell.

DKSHマーケットエクспанションサービスジャパン株式会社  
テクノロジー事業部門 科学機器部

本社  
〒108-8360 東京都港区三田3-4-19  
Phone 03-5730-7610 FAX 03-5730-7605

大阪サービスセンター  
〒564-0052 大阪府吹田市広芝町2-3  
Phone 06-6170-3607 FAX 06-6170-3608

e-mail [tp.labtyo@dksh.com](mailto:tp.labtyo@dksh.com)  
URL [www.dksh.jp](http://www.dksh.jp)

