

## 皮膚の洗浄に関する研究

藤重昇永・市丸雄平・野瀬卓平

Shouei FUJISHIGE, Yuhei ICHIMARU, Takuhei NOSE

### 研究の目的：

近年洗剤の種類は著しく増加していて自分で日常の洗顔やボディケアに使う洗剤の選択に躊躇している人は多い。メーカーは他社製品に比べて少しでも優位性を主張するためにはプラスアルファを加えることとなり、これらの製品はますます成分・仕様・性能ともに多様化が進行している。

家政学の研究領域は他に類を見ないほどの広い分野からなる総合科学の範疇にあると思われるが、このような問題は未だ境界領域に置かれたままにあって公正な議論の場が存在しないといっても過言ではない状況にある。

衣類の洗浄や各種産業の生産現場での洗浄に関する研究事例はこれまで枚挙に遑が無いほど公開されている<sup>(1)</sup>のに比較して、皮膚の洗浄に関してはメーカー側からの一方的な報告が大勢を占めていて、ユーザー側の希望や意見をフィードバックさせるために必要とされる最も関係の深い立場にあるはずの皮膚科医療に携わる研究者はメーカーから絶えず試供品の提供を受けて研究しているこの関係は当分変わることはなさそうである。

現代でも、

- ① 羊毛製品は石鹼を使って洗濯すると羊毛が変質して（実際には組織がフェルト化してしまう）しまうので家庭での洗濯は避けてドライクリーニングを依頼する必要があるとされているのに、古くからの習慣とはいえ、人は自らの洗顔やボディケアに石鹼を使用していることの矛盾をどう説明するか？とか、
- ② 皮膚科の専門医の人たちが毎日シャンプーをしている人に「シャンプーで失われた

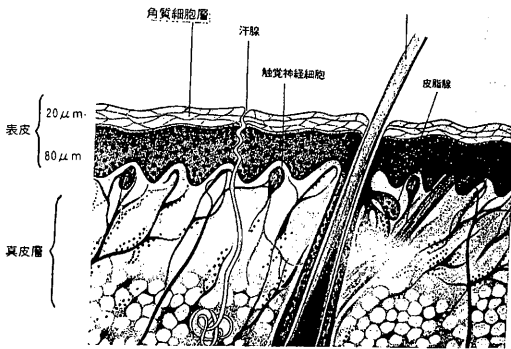
頭皮の皮脂の量が元の量まで回復するには24時間を要する・・・毛髪の皮脂量が洗髪前の量に回復するには2～5日ほど要する」<sup>(2)</sup>と警告を流しているが消費者の大部分は気にも留める様子はみられないが？

- ③ これまで中性とされていた合成洗剤が実際pHを測定してみたら、かなりアルカリ性に調整されていたり、
- ④ 近年弱酸性の洗剤がもてはやされ普及しているが、なぜ弱酸性の洗剤が良いか？あるいは、これまで“ずーつ”と使い続けてきた水に溶けてアルカリ性を示す石鹼ではどうなのか？など疑問が生じてくる。

本研究では、これらの素朴な疑問に応えながら、どのような目的にはどのような洗剤を選択すればよいかといった基本的な問題について指針を提示できるよう、基礎科学の観点から洗浄に関する情報を整理するとともに、不明確な点については研究課題として実験した結果を加えてはつきりさせるよう努めたい。

皮膚の微細構造：はじめに、洗浄の対象とする人の皮膚の組織がどうなっているかを整理すると図1のようになる；

図1 皮膚の組織図



表皮の最外層には約 $20\mu\text{m}$ の厚さでケラチン質からなる角質層細胞が15~25枚緻密に重なり合っていて、その間をセラミド、コレステロール、脂肪酸からなる細胞間脂質が埋めている構造をしている。この角質層細胞の表面は組織から水分が散逸しないよう絶えず適量の皮脂の薄膜で覆われているが、一部の脂肪酸は皮膚表面にいる常在菌によって加水分解されて皮膚の表面を弱酸性に維持する役を担っている。この角質層表面の皮脂の量は、体の部分によって異なり、頭皮についての報告<sup>(2)</sup>とは大きく異なり、若い女子学生を対象とした実験の結果、額でも頬でも洗顔後1~2時間で洗顔前の値に回復している<sup>(3)</sup>。この皮脂については専用の「油吸い取り紙」を使わなければ落とせないと思っ込んでいる人たちが多く見られるが、身近にあるタオルで擦っても、あるいはティッシュペーパーで擦っても同じ程度に拭き落とせることはわれわれの研究室にある油分計を使用して実証済である。

角質層は化学的には毛髪や爪と同じケラチン質から構成されていて、1枚の厚さは約500ナノメートルであるので走査型電子顕微鏡写真では形態の特徴を知ることができるが、光学顕微鏡では光の波長との関係で実像をはっきり観察することはできない。顔の部分では10枚程度、前腕部では15枚程度<sup>(4)</sup>といわれ、体全体では平均15~25枚。掌や足の裏のような厚い部分は200枚以上<sup>(5)</sup>にもなるといわれている。表皮はこ

のような「角質層細胞」の下に間もなく「角質層細胞に変化する移行層」、「顆粒層」、「有棘層」、そして真皮との境界には「基底層」が厚さ約 $80\mu\text{m}$ にわたってそれぞれ階層構造を形成している。この部分の最も重要な役割の一つは皮脂の合成でありメラニン色素もここで合成されている<sup>(6)</sup>。われわれに馴染みの深い毛細血管や触覚神経細胞はこの表皮との境界に近い真皮層に分布している。

洗顔をはじめ、ボディケアの洗浄の対象は衣類に洗濯の対象と類似して<sup>(7)</sup>顔やボディ表面に在るさまざまな有機物、無機物であり、表皮から分泌された汗、スクワレンその他の有機、無機物や表皮を被覆していた皮脂が環境に曝された結果生じる過酸化物質や環境から付着した塵埃などの微粒子を洗い流すプロセスが人のスキンケアのための洗浄であると考えられる。欧米の人たちとの相違は、日本の女性の大部分がクレンジングクリームを使用して油性の化粧を拭き去ったあとでさらに水を使って洗顔することである。

#### 洗浄の基礎科学：

洗浄のモデルにはいろいろな汚れが付着したガラスの表面を考える<sup>(8)</sup>。清浄なガラス平面状に付着しているそれぞれ；

- 1) 油脂状の有機質汚れは界面活性剤の作用で取り除かれる。
- 2) 固体状の有機質汚れは有機溶剤に溶解して取り除くか、溶解しない場合は酸あるいはアルカリ、酸化剤その他を使用して分解させて取り除く。
- 3) 物理的に付着している無機質汚れは水流で洗い流す。
- 4) 物理的に強固に付着している無機質汚れは水中で超音波照射でこそぎ落とす。
- 5) 物理的に強固に付着している無機質汚れは歯磨きペーストのようなスクラブ入りのクレンザーを使って擦り落とすのが基本的な要素となる。

人の生活の歴史の中で洗顔や入浴の起源を追跡することは難しいことであるが、日本における洗髪に関する歴史についてはインターネットのホームページを通して知ることができる<sup>(9)</sup>。これによれば洗髪の始まりは江戸時代で、湯を用いて月に1~2回とされている。整髪料を洗い落とすために必要とされる石鹼が庶民の手に入るようになったのは明治時代であった。液状のシャンプーの普及が始まったのが昭和39年と記されている。

ここで「水だけで洗浄効果は期待できるか?」という疑問が生まれてくる。平成14年の本学の学園祭の折に実施したアンケート調査によれば、240人中7名は水だけで洗顔していると回答している。

脂質の詳細な組成はワックスエステル、トリグリセリド、スクワレン、遊離脂肪酸、コレステロールエステル、セラミド、コレステロール、その他<sup>(10)</sup>からなると報告されているが、一般にはセラミド(40~50%)、遊離脂肪酸(20~25%)、コレステロール(20~25%)が細胞間脂質をはじめとして表皮の大切なバリア機能を果たす役割を担っている<sup>(6)</sup>と理解されている。分子構造の観点からそれぞれの役割を考えると、セラミドは生体内で脂質二重膜を形成しているリン脂質と同様に2本の親油性尾部と1個の親水性頭部で現される界面活性機能を備えた分子であり、遊離脂肪酸はそのままである程度水に対する溶解度を示すが一部が酸化されれば親水性が増加する。コレステロールはこのままでは水に対する溶解度は少ないが分子構造的には界面活性作用もあり、セラミドが共存すればセラミドによる乳化作用で容易に水に溶解すると考えられる。大量の水があれば(溜まり水ではない)洗顔もボディの洗浄も十分に可能である。これは長時間温泉に浸った後とか海水浴の後で掌から皮脂も水分も天然保湿成分も失って皸だらけになることがあるのと同じ原理による。

### 市場にある各種洗浄剤：

市場にある各種洗剤を機能別に分類すると以下のようになる：

- ① いろいろな石鹼/アニオン系界面活性剤：いろいろな油脂1モルに対して苛性ソーダ3モルを反応させて得られる脂肪酸のナトリウム塩を一般に石鹼と呼んでいる。古くから知られている原料にオリーブ油や椿油を使用してつくられた石鹼は20℃付近の水に対しても高い溶解性を示すので“すすぎ”が容易になるメリットがあるが、飽和脂肪酸でも例えばステアリン酸のみから造られた石鹼は60℃以上でないと水に溶解しにくい。実用的には牛脂とやし油を混ぜて原料とすることで、40~50℃の範囲で水に対して高い溶解性をしめす家庭用石鹼が生産されている。

不飽和の脂肪酸を原料にした石鹼には天然の配合で酸化防止剤が含まれている場合もあるが、安全のためにジブチルヒドロキシトルエン(DBHTまたはBHTと略称)が添加される。天然の油脂を原料にした場合には防カビ剤としてパラベンも添加されている。水道水に含まれる2価のカルシウムイオンや微量のマグネシウムイオンは水中で電離してマイナスイオンを持つ2個の石鹼分子と結合して污垢(スカムとも呼ばれる)を形成する核となるので、これを防止するためにEDTA-4ナトリウム塩が添加されている。他の界面活性剤に比較して著しく異なる点は、石鹼分子は弱酸と強塩基からつくられた塩なので、水中に溶けて電離してpH9~10のアルカリ性を呈することである。

模式的には図2-①であらわされる。

- ② いろいろな合成洗剤/アニオン系界面活性剤：石鹼が炭素数11~17のアルキル基を持つ脂肪酸のナトリウム塩であるのに比較して、同じ程度のアルキル基をもつ高級アルコールあるいは高級アルキルベンゼンの

硫酸エステル、硫酸エステルのナトリウム塩で代表される。模式的には図2-②であらわされるように、強酸と強塩基からつくられた塩のため水中に溶解しても電離する分子はごく僅かしかないので海水や温泉のような硬水にも容易に溶解する。水溶液のpHはほぼ中性に保たれるため“中性洗剤”とも呼ばれている。

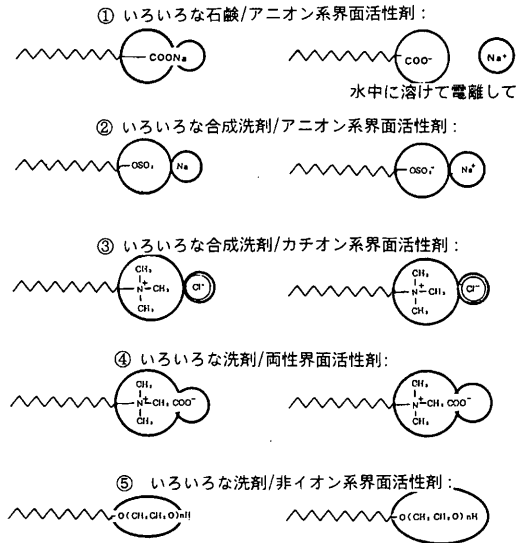
- ③ いろいろな合成洗剤/カチオン系界面活性剤：基本的には図2-③であらわされるように、高級アルコールのアルキルアミン塩酸塩であるが、水に対する溶解度の関係で実用されているのは4級アルキルアンモニウム塩酸塩がほとんどであり、これは界面活性作用を持つと同時に殺菌作用があるので、洗髪後のリンスに使用するほかいろいろな用途がある。

- ④ いろいろな洗剤/両性界面活性剤：模式的には図2-④であらわされるように、同一分子内に4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分をもつことで、中性の媒体中ではカチオン部分とアニオン部分の双方が電離しているが、酸性媒体中ではカチオン部分のみが電離した状態を採り、アルカリ性媒体中ではアニオン部分のみが電離した状態を採ることを特徴としている。天然には大豆や卵の黄身に含まれるレシチンもこの分子構造をしていて、マヨネーズやドレッシングの調製に使用されている。

- ⑤ いろいろな洗剤/非イオン系界面活性剤：高級アルコールや脂肪酸の末端の親水性基の部分にポリオキシエチレン単位とかグリセリンやグルコース、キシロースなどの多価アルコール単位をエーテル結合とかエステル結合させて合成される分子構造であることを特徴とする非イオン性の界面活性剤で、長鎖アルキル基の部分が親油性を担当するのに対して、オキシエチレン鎖やグルコース、キシロースのOH基の集団が親水性を担当している。

食品加工や化粧品の調製に多用されている。

図2 いろいろな洗剤の構造による分類



皮膚の洗浄のメカニズム：

石鹼による油分の乳化作用と合成洗剤による油分の乳化作用とは基本的には同じで、これらの分子が水中にほんの僅か溶解しているときは、これら分子のアルキル基である親油性の部分は容器の壁表面に付着している油分を探し求めて拡散しその部分に吸着するのみで終わる。

これに対して、石鹼や合成洗剤の水中における濃度がある限界濃度以上（臨界ミセル濃度＝CMCと略称する）になると、これらの分子は親油性のアルキル基の鎖を内側にして水との界面に親水性の部分が集合して生体のリボソームに見られたような規則性を持った球状や円筒状、層状のミセルを形成し、ミセル内部のアルキル基の部分には油性の成分を積極的に取り込める機能を備えるようになる。

このように、これらの洗剤分子でつくられるミセルによりミセル内部に取り込まれることで洗浄効果を期待できるのは油性汚れのみが対象であり、したがって水溶性汚れはミセル内部には入れてもらえないので、予め素洗いで洗い流

しておくことが必要となる。

ところが最近の商品でメカニズム的に上記の範疇に収まらない油性汚れも水溶性汚れにも有効な製品があり、高分子ジェルの新しい利用方法として注目を集めている。原理的にはアルギン酸ソーダその他類似の天然高分子多糖類の水系ジェルによる油分の乳化作用を利用しているもので(ミセルの形成を必要としていない)、ほとんど添加物なしの純粋な組成のまま皮膚の洗浄に使用して十分に洗浄力が発揮されている。これの原料に使用する高分子が油分を乳化する機能を持つことは以前より衆知の事実であったが、消費者がジェルを抵抗感なく受け入れるようになったことがこの種の商品を実現させている。

**皮膚の洗浄効果(影響)を評価する方法:**

皮膚表面のpHは先端を平らに加工された特殊なガラス電極を使用して、皮膚表面と電極の間に充たされた少量の蒸留水に溶解する電解質の量に依存する数値として読み取る方式を採用している。

皮膚表面の水分は厚さ約20 $\mu$ mの角質細胞層に分布する水分量を測定する目的で、薄いガラス製カバーで被覆された金の回路を用いて、40~75kHz領域での電気容量を実測して、相対的な水分量に換算する方式を採用している。

皮膚表面の油分は最近多くの女性が使用している「油吸い取り紙」が油を吸収した状態で透明度が増す現象を利用して、表皮の表面を被覆している油分を( $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)の値に換算して測定可能である。

洗浄直後の顔のツツパリ感は測定できるかどうか?という点に関して皮膚の粘弾性を測定する装置を用いて3人の女子学生に協力してもらいデータを集積したが、3人3様で共通した傾向をしめすデータは得られていない。装置メーカーによるマニュアルに記述されたデータの解析方法が不十分と考えて、粘性項の解析のモデルには典型的な高分子ジェルの一つであるコンニ

ャクを、弾性項の解析モデルには空気圧を変えたゴム風船を使用して実験を繰り返し、解析精度を向上させる努力を重ねたが、今度は向上した解析精度に相応の実験データの再現性には限界があり、現在までのところ、われわれの保有する実験装置よりは表皮の直下に分布している触覚神経細胞の感度のほうが優位にあると結論している。

**毛髪の等電点の測定と人の皮膚の等電点の推定:**

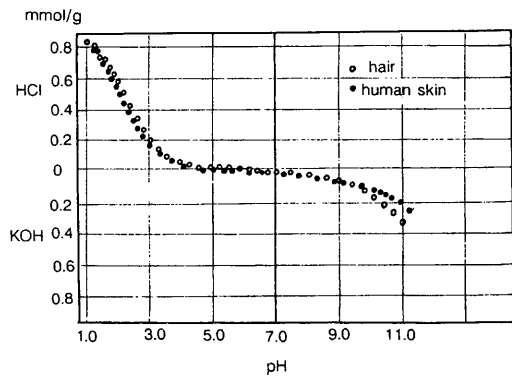
皮膚の等電点が求められればどのような良いことがあるか?

人の毛髪(自分の)についての等電点は実験で求めるとpH6.0~6.5であった。

皮膚(自分の左右の前腕部)についての等電点は毛髪についての実験で用いた塩酸水溶液と苛性カリ水溶液を使用して、pH測定を繰り返し、カーブフィッティングによる補正をして図3の●で表される関係を求めた。

ちなみに、メリノ羊毛の値はpH6.6/25 $^{\circ}$ C<sup>(11)</sup>。

図3 毛髪ならびに人の皮膚(前腕部)の等電点の決定



毛髪の等電点の測定と人の皮膚の等電点の推定

健康な人の肌のpHは女性では4.4~5.6、男性では4.1~5.6程度とされている(Courage+Khazaka社製PH900PCのマニュアルによる)データと矛盾するよう見えるが、これ

は既述したように表皮が皮脂で被覆されている状態にあるときは、この皮脂の一部が常在菌によって加水分解されて脂肪酸となっているために弱酸性が維持されているため、洗浄で皮脂を失った表皮の表面のpHは6.0から6.5の範囲に落ち着くはずである。特に新陳代謝の少なくなる冬季を中心に、無意識のうちに洗剤で洗い過ぎて皮脂が少なくなっている人の中には表皮のpHが等電点に近くなっている例が多く見られる<sup>(3)</sup>。

両性界面活性剤の項でも言及したことであるが、毛髪や皮膚を構成している分子にも等電点に近いpHの水中に置かれるときはカチオンに電離する部分とアニオンに電離する部分があるが、この等電点 (pH6.0~6.5) よりも酸性側の水中では電離する部分はカチオンのみであるから、これではリンスの主剤であるカチオン系の界面活性剤は電気的反発のために付着することは不可能である。かつてアルカリ性の洗剤をシャンプーに使っていたときの習慣でリンスには弱酸性であるほうが良いと誤解しているとしたらこの際改めたほうが賢明であろう。

図 4 等電点を境にした羊毛繊維に電離状態と染料の染色性

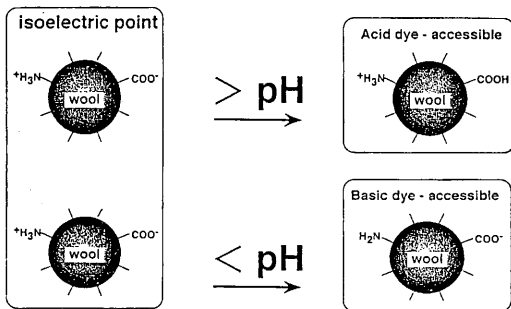


図4はこの関係をモデルで説明している。等電点よりも酸性側では電離している羊毛のカチオンに対して酸性染料が反応して染色されるが、アルカリ性側では電離しているのはアニオンであるから塩基性染料でなければ染色されない。

現在の問題点と研究課題：

商品に含まれる成分表示が法律で定められたといっても、ほとんどの消費者はそれぞれ記載されている成分がどのような目的で添加されているのか注目する習慣を持ち合わせていないのが一番の問題であるが、日常かなりの時間と経済的出費を余儀なくされている割に、学生たちまで含めて購入の際は質的に良いものを求めるというよりはムードで選択する傾向が高い。

皮膚に対する刺激性を抑えた洗剤の開発には著しい成果がみられている一方で、洗浄力も向上しているのだから洗剤の量は少なくなると期待していると、洗浄作用をマイルドにするという名目でわざわざ脂肪酸（ミセルにとっては油性汚れの成分と同じ）を加えていて、中には少量とはいえ苛性ソーダや苛性カリまで加えて“効き目”を増強しているものまで出現している。

ごく一般的な化粧石鹸を水に溶かしたときのpHはほぼ9.0~10.0であるが、pHが4.5となる石鹸も売っている。石鹸の製造工程でクエン酸を混合すればできるが、水に溶かしたときは沈殿が生じると思うのだがそこまで確かめる消費者はいないのかもしれない。

液体（合成洗剤を主剤とした）の洗浄剤はpH4.5~5.5の弱酸性のもの、pH10.0~10.2のアルカリ性のものとに分かれている。何れの洗浄剤を使用しても後のすすぎを丁寧にすることが大切といわれているので、どちらが良いとか悪いとかいえる問題ではない。ただ、羊毛製品の洗濯について例示したように人の肌では安易な失敗は許されないことを考えるとこのアルカリ性はさらに詳しく実験してみる必要がありそうな問題である。この場合唯一の救いは、使用している主剤は合成洗剤であることで、これも記述した水道水に含まれるカルシウムイオンでスカムを形成することは心配しなくても良いはずである。

石鹸には水道水に含まれるカルシウムやマグネシウムを捕捉するための成分（EDTA塩）が

添加されているが、これが十分に機能する機会がないまますぎがなされているので、カルシウムの微粒子が角質細胞の表面に付着している電子顕微鏡写真などで消費者の目に留まり、「石鹸は・・・」といった風評が生まれる原因になっている。

「何の目的で洗顔するか？」とか「何の目的でボディケア？」と考えれば、時には水で素洗いするだけで十分な場合もあり、ときには洗剤を使用する必要もある。衣類の洗濯と大きく異なる点は、洗剤を使用する際の温度が高いと洗剤の洗浄力をマイルドに保つことが困難となるため、室温に近いほうが良いということである。温水では皮膚から失うものが多いということである。

われわれの当面の研究課題は、角質細胞間に蓄えられて皮膚のバリアー機能の中心の役を果たしているセラミドやコレステロール、脂肪酸を簡単に流し去ってしまわないような、不要な成分だけを効果的に流し去ってくれる洗浄の条件は無いものか？ということである。そのためには上述した実験に加えて普遍的な指針を抽出できるような実験の積み重ねが不可欠の状況にある。

引用文献：

- 1) (例えば、日本油化学協会洗浄部会による「洗浄に関するシンポジウム20回記念論文集」)
- 2) M. Gloor et al., Hair and hair diseases, p977-1000(1990)
- 3) 本多真理, 生活科学研究所報告, 本号(2003)
- 4) 手塚正, Fragrance J., No. 17, 11-13(2000)
- 5) K. A. Holbrook, 皮膚の健康科学 p 154
- 6) P. M. Elias et al., Adv. Lipid Res., 24, 1-26(1991)
- 7) 阿部幸子, 衣服管理の科学 p 2-7, 片山倫子編, 建帛社 (2002)
- 8) 泉谷徹郎, 洗浄に関するシンポジウム20回記念論文集p296-307.
- 9) <http://www.karoyan.com/>
- 10) 山本綾子, MB Derma No. 15, 29-33(1998)
- 11) M. S. Kazumi & A. R. Mathieson, J. Appl. Polym. Sci., 27, 3121-3131(1982)