ライトデューティー合成洗剤

藤 井 徹 也

ライオン油脂株式会社研究所（東京都江戸川区平井3丁目）

Light-duty Detergent

Tetsuya FUJII

Research Laboratory, Lion Fat & Oil Co., Ltd. (Hirai-3, Edogawa-ku Tokyo)

ま え が き

はじめての合成洗浄剤として高級アルコール硫酸エステル塩が Gardinol なる名称の下に家庭用合成洗剤の市場に現われた 1930 年（昭和 5 年）を契機として界面活性剤時代の幕が切って落とされ、今日の合成洗剤のベースとして利用される各種の陰イオン界面活性剤をはじめとして非イオン性、陽イオン性の界面活性剤が相次いで紹介された。なかんづく、アルキルベンゼンスルホン酸塩は 20 世紀の合成洗剤の立役者として、アメリカで発展し、Nacconol, Santomerse, Oronite, Ultrawet, Neolene などが有力化学工業および石油化学工業会社から相次いで紹介された。ついで、これらアルキルベンゼンスルホン酸塩を主成分とする、包装された家庭用合成洗剤が 1940 年代の中ごろから後半にかけて米国の有力セッケン会社から Tide, Dreft, Fab, Vel, Surf, Trend などの名称のもとに相次いで発表された。

合成洗剤の発展の初期の段階では、中性のいわゆるライトデューティー系のものが主体であったが、化学的安定さとか合成品である利点に加えて、トリポリリン酸ナトリウムなどの一連の縮合リン酸塩を中心とする無機ビルダーやケイ光漂白剤などの有機の性能向上剤の進歩発達によって今日の合成洗剤の主流がアルカリ性のヘビーデューティー系のものに移行してきている。とはいえ、食器洗い用、fine fabric 用、シャンプーなどのライトデューティー系の合成洗剤の伸長も著しい。

わが国では、中性洗剤が、食器具、野菜、果実などの洗浄用としての新分野の開拓によって合成洗剤の発展に寄与している。のみならずまた、食品衛生、保健衛生上にも大きな貢献をなしているのである。

本稿では、この食器具、食品用中性洗剤を中心としてその効用について述べるが、さらに洗剤が常に当面する皮膚に対する影響についてもまとめてみた。

1 わが国における中性洗剤の生い立ち

家庭用の合成洗剤として高級アルコール硫酸エステル

塩がわが国の市場に現われたのは昭和 12 年であるが、この種のものは羊毛、絹などの高級衣料用洗剤として今日でもその主成分をなしている。しかし原料の高級アルコールはマッコウ鯨油からの蒸留アルコールはもちろんのこと、天然のヤシ油の還元によるものからも脱却して、石油からの合成アルコールに漸次変換しつつある。

昭和 25 年、米国 Oronite 社より商品名 Alkane なるアルキルベンゼンおよびその硫酸化物であるアルキルベンゼンスルホネートがわが国に紹介されてから、翌 26 年には早くも、本邦主要セッケンおよび化学工業会社よりソープレスソーブの名称を冠してフレック状あるいはペースト状の形で合成洗剤が市販されるに至った。当初合成洗剤はその水溶液が中性なるがゆえに、その特長を生かして毛、絹などの fine fabric の洗浄はもちろんのこと、頭髮や食器類をも洗浄し得ることをうたっていたのであるが、昭和 31 年に新たに食器具、野菜、果実等洗浄用の専用洗剤としての分野が開発されるに及んで、このものが日本食品衛生協会から、その使用は食品衛生上有益であるとして推薦を受け、ついで厚生省公衆衛生局環境衛生部長から各都道府県知事あてに『野菜類食器等の合成洗剤による洗浄』について通達が発せられ今日のいわゆる台所用中性洗剤の発展のいとぐちが開かれたのである。

最近まで、食器具、食品用中性洗剤の占める割合は全合成洗剤中 16~17% であったがここ 2 年ほどの間に一段と成長しとくに昭和 43 年度は合成洗剤の主力であるヘビーデューティー系洗剤の年間の増加が 1.5 万 t 弱であったのに比べ、2.5 万 t 強と著しい伸びをみせその占める割合も 25% と大幅な伸長を示した。

かつて、中性洗剤といえば毛、絹用の洗剤の代名詞であったが今日では中性洗剤の代表は食器具、食品用の洗剤にとって替わられ、しかも前者は、数量的にも金額的にも現在ではシャンプーの後ジンを押している。

2 ライトデューティー洗剤の現況

表-1 に合成洗剤の生産量推移を形状別に示した。表

表-1 家庭用合成洗剤状況別生産推移 数量 t (%)

年 次	粉 粒 状	液 状	そ の 他	合 計
昭和37年	111,899 (83.4)	21,547 (16.0)	841 (0.6)	134,287
38	158,641 (83.8)	29,263 (15.5)	1,338 (0.7)	189,242
39	227,307 (81.6)	49,414 (17.7)	1,763 (0.7)	278,484
40	273,959 (82.0)	58,818 (17.6)	1,258 (0.4)	334,035
41	333,283 (83.1)	67,165 (16.8)	543 (0.1)	400,991
42	372,629 (78.3)	103,120 (21.7)	260 (—)	476,009
43	387,442 (75.0)	128,253 (24.9)	556 (0.1)	516,251

家庭用合成洗剤工業会調

中の粉粒状の大部分はヘビーデューティー用であるがこれには粒状の中性洗剤が含まれており、また液状の中にはヘビーデューティーに属する住居用洗剤も含まれている。現在、食器具、食品用中性洗剤の大部分は液状によって占められているが粉粒状のものから液状に移行し始めたのは昭和 37 年ころからであり同 39 年には主体は液状のものになった。食器具、食品用中性洗剤が発売された昭和 31 年から同 43 年までの生産量推移を表-2 に示してある。

毛、絹などの繊維用中性洗剤については他の洗剤ほど著しい発展はみられず、また正確な統計も得られないが、その生産量は毎年千 t 弱の伸びであると考えられ現在年間 1 万 t 弱の生産量と推定される。シャンプーについては表-3 の数字が示すように現在では液状のものが全体の 80% 以上を占めている。

3 ライトデューティー洗剤の成分

ライトデューティー洗剤の主要成分は界面活性剤であるがその性質上ヘビーデューティー洗剤とは異なってアルカリビルダーは含まれず、粉粒状のものには無機塩としてボウ硝が使用される程度である。繊維用の中性洗剤としては粒状のものが大部分であるためボウ硝のほか、CMC のような有機ビルダーが少量とその他にケイ光漂白剤と香料が加えられている。液状のものが大部分である食器具、食品用洗剤ではベースとなる界面活性剤のほかに可溶化剤が相当量含まれるが、可溶化剤としてはエチルアルコールのような低級アルコール、トルエン、またはキシレンのスルホン酸塩、

表-2 台所用中性洗剤生産実績

年 次	数量(t)
昭和31年	100
32	533
33	2,219
34	7,930
35	15,449
36	26,856
37	29,126
38	37,173
39	47,345
40	57,468
41	71,212
42	92,368
43	110,273

通産省化学工業局化学第二課調

表-3 シャンプー形状、原料別生産量

昭和 42 年度			
形 状	原 料	生 産 量(t)	
粉 末	鉱 油 系	5	
	高 ア ル 系	1,192	
	そ の 他	21	
	計	1,218	
液 状	鉱 油 系	231	
	高 ア ル 系	21,073	
	そ の 他	1,112	
	計	22,416	
練 状	鉱 油 系	197	
	高 ア ル 系	2,350	
	そ の 他	726	
	計	3,274	
	合 計	26,908	

通産省化学工業局化学第二課調

尿素などが用いられる。シャンプーはその要求される性質が複雑であり、商品としても種々の外観、形状を有するものがあるが、これら三者に共通する界面活性剤のおもなものについてその種類と用途別に適合性をまとめて表-4 に示した。

4 食器具、食品用中性洗剤（台所用中性洗剤）

われわれの周囲の生活環境の中で食品や食器具などのよごれの除去については比較的なおざりにされていた。富山^りはこれら食品衛生上の汚物の除去について関心を払うべきことを述べているが、かつての人肥の使用による農作物の汚染、特に寄生虫卵の付着や、近年の農作物

表-4 中性洗剤として使用される界面活性剤と用途別適合性

名 称 (略 称)	構 造 式	食品・ 食器用	繊維用	シャン プー用
アルキルベンゼン スルホネート (LAS)	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ (R; C ₁₂)	◎	○	△
アルキルサルフェート (AS)	$R-O-\text{SO}_3\text{Na}$ (R; C ₁₂ ~C ₁₄)	○	◎	◎
α-オレフィンスルホネート (AOS)	$R-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ (原料オレフィン; C ₁₈ ~C ₁₈)	○	◎	○
アルキルスルホネート (PS)	$R-\text{SO}_3\text{Na}$ (R; C ₁₅ ~C ₁₈)	◎	○	○
アルキルエーテル サルフェート (AES)	$R-O-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{SO}_3\text{Na}$ (R; C ₁₂ ~C ₁₄)	◎	○	◎
ポリオキシエチレン アルキルフェニルエー テル	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (R; C ₉)	○	○	△
ポリオキシエチレン アルキルエーテル	$R-O-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (R; C ₁₂ ~C ₁₄)	○	○	△

注) ◎; 優, ○; 良, △; 可

の収穫に著しい功績を果たしたとはいえ、残留農薬による人体への被害、食器や調理具の汚染からくる病気の感染など見えざる汚物がわれわれの周囲をとりまいている。これらの汚物は、洗浄力の強い、化学的に安定な、しかも毒性の少ない中性洗剤の出現によってその大部分が除去されたのであるが、この分野において中性洗剤が果たした功績はきわめて大きいといわねばならない。台所用中性洗剤の効果に関する研究はきわめて多いが順を追って述べてゆきたいと思う。

4.1 野菜、果物洗浄

4.1.1 米国における食品洗浄の状況

野菜、果物の洗剤による洗浄に関しては National Canners Assoc. (NCA) から膨大な資料が出されているが、その中から特に関連のある主要なものを紹介する。野菜については、アスパラガスをアルキルベンゼンスルホネート (ABS) で洗浄すると²⁾細菌は 92% 除去されるが水のみの場合には 40% しか除去されず、しかも洗剤の残留量もごく微量であった。また果実の洗浄、皮むきについても、トマトやモモの皮むきに ABS またはアルコールサルフェート 0.1~0.25% を添加したアルカリ液を用いると効果がある³⁾。トマトからショウジョウバエの卵を除くのに洗剤は有効であり⁴⁾さらに、洗剤とカセイソーダを併用すると効果が上がる⁵⁾。農作物を洗剤で洗うことによって泥や微生物、昆虫その他のきょう雑物が効率よく除かれ農薬の除去にも有効である⁶⁾という。

これらの実験から、NCA では、U.S. Dept. of Health Education and Welfare の Food and Drug Administration に対し、アルキルベンゼンスルホネート、2-エチルヘキシルサルフェートなどの 7 種の界面活性剤を、野菜、果物の洗浄に使用することの許可願⁷⁾を提出している。これより先、米国の Federal Register には『直接食品に添加する指定食品添加物』にアルキルベンゼンスルホネートおよびアルキルサルフェートが登録されており¹⁰⁾さらにその後『野菜、果物の洗浄に用いる化学薬品』の項¹¹⁾にはアルキルベンゼンスルホネートは、洗浄後飲用水で洗浄すれば 0.2% 以下の濃度で野菜、果物の洗浄に使用できることが規定されているし、アルキルナフタリンスルホネートも同様に使用できる¹²⁾とされている。また U.S. Dept. of Agriculture の Meat Inspection Regulations の中にも「食肉の加工にアルキルベンゼンスルホネートの使用が許可」¹³⁾されている。

4.1.2 寄生虫卵の除去

食器具、食品用中性洗剤が開発された背景には、わが国が世界有数のカイ虫卵保有国であり、その原因が人肥汚染された野菜類からくるものであるという事実から、食品を洗剤で洗うことによってカイ虫の寄生を予防することに一つの大きなねらいがあった。たしかに国民のカ

イ虫卵保有率は、中性洗剤が誕生した昭和 31 年当時は、全国平均 30% 近い数字を示していたが中性洗剤が本格的に普及し始めた昭和 35 年には約 1/3 に保有率が減少し、同 38 年には 8% 程度まで低下し、その後さらにこの数字は減少している¹⁴⁾。このことは中性洗剤の生産量推移と対比しながらみると非常に興味深い。カイ虫卵保有率の減少がすべて中性洗剤の使用によるものとはいえないであろうし、化学肥料の普及も影響を与えていると思うが、洗剤の普及が重大な影響を与えたことは確かであろう。

中性洗剤によるカイ虫卵の除去について、伊藤ら¹⁵⁾はカイ虫卵で汚染した野菜を実験室的に調製して、中性洗剤による除去効果を清水と比較して観察した結果、清水で 1 回の振り洗いでは約 30%、10 回振り洗いでは約 50%、20 回で約 80% の除去率であったが、中性洗剤では 0.3% 液で 10 回振り洗いすることによって、ほぼ完全にカイ虫卵が除去されることを認めた。小林ら¹⁶⁾は同様に市販中性洗剤を用いて振り洗いによる洗浄の効果を比較したところ、カイ虫卵の除去率は水の場合 46~71% であるのに比べ、中性洗剤の場合は 86~96% とほとんど除去されていた。ソ菜に付着するカイ虫卵を洗浄除去する場合の洗剤濃度と浸セキ時間について、熊田¹⁷⁾によれば、有効な使用条件は 0.3% 液、5 min 浸セキであり、国立予防衛生研究所の実験¹⁸⁾でも洗剤の濃度は 0.3% 以上は効果に著しい影響を与えず、浸セキ時間も 2.5~5 min で除卵効果は急増するが、5 min 以上はあまり大きな変化はないことが認められている。また、カイ虫卵除去効果と、油污こうの除去効果とは必ずしも一致しない¹⁹⁾が少なくとも中性洗剤は野菜に付着した虫卵の除去には単なる水洗よりはよほど効果的であることが示されている。

寄生虫の感染予防について行なわれた実験では²⁰⁾、3 才から 16 才までの児童に完全に駆虫処理を施してこれを A および B の 2 集団に分け、A グループは食器、野菜を 0.5% の中性洗剤に浸セキした後十分に水洗したものを、また B グループは中性洗剤で洗浄しないものをそれぞれ供して 13 カ月後に寄生虫の保有の有無をしらべたところ、A のグループでは寄生虫保有者は 138 名中 4 名であったのに比べ B のグループでは 94 名中 33 名という結果となり、中性洗剤による明らかな効果が認められた。

4.1.3 食品類の除菌効果

最近、市場では泥の付着した野菜を店頭で見かけることは少なくなったが、その代わりに、生食野菜はポリエチレンの袋に包装して売られている。しかしながらこれらの野菜類は包装されているとはいえ細菌的に汚染がはなだしくあるものについてはバラ売りのものよりも汚染度の大きい場合がある。今木²¹⁾はピーマン、レタス、

キュウリについて汚染度を大腸菌群と一般生菌数を指標として調査した結果、包装された野菜も細菌的に汚染が甚だしく、細菌汚染は気温に関係することを認めた。またこれらの野菜について中性洗剤による除菌効果を調べ水洗のみの場合と比較した結果、水洗浄では 62.7% の除菌率であったが洗剤使用の場合は 80.6% であり、その使用効果は大であった。

また、今木ら²²⁾は中性洗剤によるイチゴの洗浄を行ない、イチゴは洗浄によっていたむことはほとんどないが、洗浄の際の摩擦による影響が著しいこと、生菌数の除去は、水洗のみでは除去困難であるが、中性洗剤を用いた場合は 表-5 のようにすぐれた除菌効果を示すことを認めた。

表-5 中性洗剤によるイチゴの除菌効果
(イチゴ 1g 当たりの生菌数を示す)

実験区分	条 件	
	培 養 温 度	
	27°C	37°C
無 洗 浄 イ チ ゴ	3.1×10^5	2.7×10^5
水 洗 イ チ ゴ	1.2×10^5	1.8×10^5
洗剤 1 min 洗イチゴ	1.7×10^4	7.2×10^3
洗剤 3 min 洗イチゴ	1.3×10^4	6.6×10^3

今木, 福田, 川村, 栄養と食糧, 15 (2), 145 (1963)

生食用野菜の細菌汚染について河村ら²³⁾はレストランなどで盛付けされる刻みキャベツについて細菌検査を行ない、検体のすべてから大腸菌群を検出している。そしてキャベツの葉について細菌汚染を調べ、市販キャベツは内側になるほど汚染度は少ないが、汚染の甚だしいものは外側から 16 枚目においてもなお、大腸菌群陽性であった (表-6)。そして中性洗剤による洗浄は細菌の除去に有効であるが、次亜塩素酸ナトリウムを併用すればさらに好結果が得られることを述べている。

大塚ら²⁴⁾は、ブドウ果房を水および中性洗剤で洗浄してブドウ酒を醸造する場合の洗剤の影響について検討し、洗剤の使用によって果汁中の微生物や銅化合物は減少し、生成酒が清澄になり、洗剤の使用による効果を認めている。

4.1.4 付着農薬の除去

表-6 市販キャベツの細菌汚染検査結果

試 料	外側からの葉の順序 細菌の種類	1 枚 目	3 枚 目	7 枚 目	11 枚 目
葉 の 巻 き 状 態; かたい キャベツ中の水滴; 少ない	一般細菌	6.0×10^5	2.8×10^5	2.0×10^4	3.2×10^5
	大腸菌群	2.3×10^3	1.6×10^3	0	0
葉 の 巻 き 状 態; ゆるい キャベツ中の水滴; 多い	一般細菌	1.7×10^6	6.4×10^5	1.0×10^5	6.4×10^5
	大腸菌群	8.0×10^3	3.2×10^3	80	0
葉 の 巻 き 状 態; かたい キャベツ中の水滴; 多い	一般細菌	9.1×10^6	1.6×10^6	8.0×10^5	1.5×10^5
	大腸菌群	$>3.0 \times 10^5$	9.7×10^6	2.0×10^8	4.7×10^2

* デスオキシコーレート培地による。

近年、効果のすぐれた農薬が次々に開発され大量生産されるようになって、農作物の増収に農薬が果たした役割はきわめて大きい。しかしその反面、農薬による急性中毒事故も毎年相当数に達し、農民の新しい職業病ともなりつつある。表-7 には食品への残留農薬の実態調査結果²⁵⁾を掲げてあるが、社会問題をひき起こした水銀については、すでにその使用は昭和 42 年度末をもって禁止されている。また農薬のやっかいさは、それが特性上展着剤の使用によって容易には農作物から脱落しないようになされていることであり、したがってとりいれ作物の処理いかんでは、農薬が家庭に持ちこまれることもあり得ることである。ここにおいて、食品類を中性洗剤で洗うことの重要な意味があるわけである。

表-7 残留農薬実態調査結果 (ppm)

	ヒ素 (亜ヒ酸として)	鉛	水銀	BHC	DDT	パラチオン
リ ン ゴ	3.5	7	—	—	7	—
	2.0	3.2		0.08	2.5	0.03
	0.6	1.6		0.01	0.3	0.01
キュウリ	0.4	0.4	0	5	7	1
	0.1	0.1		0.01	0.001	0.01
ト マ ト	3.5	7	0	5	7	1
	0.3	0.9		0.1	0.1	0.1
	0.1	0.1		0.01	0.01	0.01
ブ ド ウ	—	7	0	5	7	1
	0.5	0.6		0.01	0.1	0.03
	0.1	0.2		0.01	0.01	0.01
玄 米	—	—	0	—	—	—
			0.3 0.17			

1 段目; 許容量, 2 段目; 最大値, 3 段; 最小値

田辺, 食品衛生研究, 17, 111 (1967)

聖城ら²⁶⁾は、全国の市販リンゴの農薬残留量を調べ、リンゴには収穫後も農薬が残留し、加工食品に利用する場合も十分に事前に洗浄する必要があることを説いている。末永ら²⁷⁾も、農場で処理されたリンゴについてヒ素と鉛の量を調査し、ついで水および洗剤による農薬除去の実験を行ない、明らかに中性洗剤の利点を認めたが、さらに完全にするためにはリンゴ表面を摩擦するか酸洗いするかすれば良いと述べている。

飯島ら²⁷⁾はリンゴ果実について、慣行の農薬散布を行なった果樹園からのものを用いて、各種の洗い方で農薬の除去を検討し、果実表面に付着しているヒ素量を定量した結果、中性洗剤で洗ってから水洗した場合

の効果は大きく、さらにあらかじめ希塩酸で洗ってから、中性洗剤および水洗いしたものはきわめて大きな洗浄効果を示した。川城ら³⁹⁾は、ナシ、リンゴ、大根菜、トマトなどについて、実際に使用されているのと同様の条件で農薬を散布し、その残留量を測定すると同時に、これらのものについて、市販洗剤による洗剤効果を検討した結果、水洗いだけでもはじめの残留量に比べて減少するが、中性洗剤を用いて洗浄するとさらに農薬の残留量が減少することを認めた。

小野口³⁰⁾は、各種の野菜、果物に、実験的にパラチオン、ボルドー液、ヒ酸鉛を散布し、中性洗剤による農薬の除去効果を検討し、水洗いしか行なわない場合は、ほとんどすべてが 3 min 洗った後も農薬が許容限度以上に残留するが、中性洗剤で洗浄した場合は、同一の条件で 2~3 min の洗浄で、すべて許容限度以下の残留量になることを認めた(表-8)。

表-8 中性洗剤洗浄による農薬除去効果
白菜洗浄試験成績 (ppm)

農 薬	洗浄時間	0	1 min	2 min	3 min
	洗浄方法				
EPN	水	5.4	3.4	2.5	1.8
	中 性 洗 剤	5.4	2.6	1.1	0.4
ヒ酸鉛	水	10.1	7.5	5.1	3.8
	中 性 洗 剤	10.1	5.8	2.8	1.2

小野口, 食衛誌, 4 (6), 362 (1963)

4.2 食器具の汚染と洗浄

飲食店、料理店、旅館などの施設における洗剤の使用状態について戸田ら³¹⁾の報告があるが、中性洗剤の普及率が高いにもかかわらず、食器の汚染度も高いのは洗浄の条件や方法に問題があるのであろう。森田ら³²⁾は給食施設における中性洗剤の実用テストを行ない、食物残分の洗浄に洗剤の使用が有効であり残存細菌もほとんど認められなかったが、食器の材質については陶器やアルマイトに比べてプラスチックのものは残存汚こうが多いことを認めている。小野口ら³³⁾は食器の油性汚こうの除去について実験室的評価を試み、実際洗浄の場合と比較して市販中性洗剤の性能については両者間にはほぼ平行した関係が得られたと報じている。また、浦久保ら³⁴⁾は³²Pを含む培養基で大腸菌を培養して得た³²P 標識大腸菌浮遊液を用いてガラス、アルマイト、アルミニウムを汚染し、各種の洗剤の洗浄力を検討しているが、よごれの落ちやすさは、ガラスは他のものに比べて非常に落ちやすく、他のものは傷がある場合には一層よごれが落ちにくくると述べている。

食器具の細菌汚染については、武原ら^{35), 36)}によれば一般の給食場では、ブドウ球菌数は、100~10,000 であるが、魚屋とかすし屋の場合はこの値がさらに高くなり大腸菌数、腸球菌数は 7,000~100,000、ブドウ球菌数は

100 万にも達するという。これらの細菌の除去について中性洗剤の効果を検討した報告では³⁷⁾、処理付着菌が完全に取り除かれたとみられるものの比率は、中性洗剤で洗浄後、熱湯消毒した場合、合成 マナイタ で 70%、木製で 40%、塩素系消毒剤や逆性セッケンを使用した場合はいずれもそれぞれ 40% および 30% 前後で、中性洗剤で洗った場合はあまり効果はないが、熱湯の併用により著しく除菌効果が向上した。給食施設におけるアルマイト食器について手洗いにより洗浄した鈴木ら³⁸⁾の実験では、大腸菌群や結核菌の残留は水洗いでも中性洗剤洗いでも認められなかったし、タンパク質や含水炭素の残分も検出されなかったが、脂肪については明らかに中性洗剤の効果が認められた。また、ほとんどの家庭で使用されているスポンジは、予想以上に細菌汚染がみられ、スポンジに水分を含ませたまま放置すると細菌汚染が進行するので、使用後は洗剤と水洗いを行ない、水分を充分にきって風干することが好ましい³⁹⁾。

4.3 その他の汚染とその除去

中性洗剤の利点は、その溶液が中性であることはもちろんのこと、酸、アルカリに強く、加水分解を起こさないことであるが、この性質を利用して従来のセッケンではなし得なかった多くの洗浄の用途に用いられることである。それゆえに食品洗浄にも用いられて効果をあげているのであるが、単に汚物の除去のみならず、食品中のビタミンなどについてもそれを損うことなく洗浄の目的を果たし得る。すなわち、飯盛⁴⁰⁾は、大根、白菜の洗浄の際の V.C への影響を調べ、V.C は中性洗剤の 0.25~2% の濃度範囲ではいずれの濃度でも 3~5 min 浸セキでは損失はなく、V.C の損失に係る因子は浸セキ時間で、時間が長くなれば損失率が高くなるが、これは水の場合も同様であり、中性洗剤が有用であることを認めている。

近年、鶏卵の生産は急速に増大し、数十万 t にも達するが、その鮮度保持と汚染除去は食品衛生上重要な問題であり。よく管理された工場でも表面はかなり汚染されている場合が多い。今木ら⁴¹⁾は鶏卵の汚染除去に中性洗剤を用いる実験を行ない、中性洗剤で洗浄した鶏卵の卵黄破壊率がアルカリに比べて低く、また腐敗菌の含有率が著しく低い値を示していることから、中性洗剤で鶏卵を洗浄することをすすめている。Pino⁴²⁾は、アルキルベンゼンスルホネートで卵を洗い 60°F で 4 週間放置したが汚染はみられなかったと報じ、Forsythe⁴³⁾はアルカリを含む洗剤で卵を洗って 82% の菌を除去したと述べている。

野菜に付着する汚染の中で農薬とともに恐ろしい放射性物質による汚染の除去について、西脇ら⁴⁴⁾は実験室的な検討を行なって、アルキルベンゼンスルホネートに EDTA を加えたものが効果的であること、また西岡⁴⁵⁾

は、放射性物質の表面汚染と除染の機構を植物の葉と綿布について検討し、EDTAのようなキレート剤単独よりもアルキルベンゼンスルホネートを併用した方が有効であることを認めている。

4.4 農産加工における洗剤の利用

4.4.1 デンプンの精製

デンプンの汚染に関係の深いタンパク質の除去に中性洗剤を用いることについて藤井ら⁴⁶⁾の研究があるが、サツマイモデンプン中の粗タンパクの除去にはアルコールサルフェートおよびアルキルベンゼンスルホネートのような SO_4 または SO_3 基を有する界面活性が効果的であるという⁴⁷⁾。そしてアルキルベンゼンスルホネートによるタンパク質の除去がアルキル鎖長によって相違し C_{12} 以下のものではあまり効果がないことから、除タンパクの機構がいわゆる protein-detergent complex の生成に基づくものと考え、ゲルろ過法により complex の生成を確認し⁴⁸⁾ その機作を明らかにしている。また、デンプンの白度の改良についてはポリフェノールオキシダーゼ阻害剤とアルキルベンゼンスルホネートの併用が効果のあることを認めている⁴⁹⁾。さらに、アルキルベンゼンスルホネートはデンプン変敗発酵防止に著効のあることを述べており^{47), 50)} その理由がデンプンの発酵主要原因菌とみられるグラム陽性菌に対するアルキルベンゼンスルホネートの強い溶菌作用に基づくものとしている⁵¹⁾。なお、米および米デンプンの洗浄に中性洗剤を利用した報告もある^{52)~54)}。

4.4.2 酒造米の洗浄

現在、清酒原料の米は機械的精白により原米の 2~4 割のヌカを除去しているがこれは米粒子の外側から 2~2.5 割くらいまでのヌカには脂肪、N 化合物が多く含まれているためである。精白度の低い米をアルキルベンゼンスルホネートとカセイソーダの混合溶液で洗浄し、これを醸造原料とすると芳醇な清酒が得られるという⁵⁵⁾。ブドウ酒を醸造する際のブドウ果房の洗浄の効果については 4.1.3 にすでに述べた。

4.4.3 果実の皮むきおよびワックス加工

米国においては 4.1.1 に述べたように、モモ、トマトその他の果物の外皮の皮むきに洗剤が使われており⁵⁶⁾、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、アルキルナフタリンスルホネートなどが food additive として認められている。わが国でも最近、ポリオキシエチレン高級脂肪族アルコールが食品添加物として指定⁵⁷⁾された。森ら⁵⁸⁾によれば、カン詰ミカンの皮むき助剤としてポリオキシエチレン高級脂肪族アルコールを塩酸溶液に 0.01~0.05% 添加すると、完全脱皮に要する塩酸の濃度を半減させることができ (表-9)、しかも加工ミカンのブローケン率が低下するという。

果実のワックス加工については、それによって外観を

表-9 ポリオキシエチレン高級脂肪族アルコール (PEFA) のミカン脱皮効果

35%塩酸(%)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
PEFA (%)						
0	×	×	×	×	×	◎
0.01	×	○	◎	◎	◎	◎
0.02	×	○	◎	◎	◎	◎
0.04	×	◎	◎	◎	◎	◎
0.08	◎	◎	◎	◎	◎	◎

改良すると同時に、呼吸作用を制御し、水分の蒸発を防ぐので著しく保存性が高まる。米国においてはカンキツ系果実のコーティング剤として、ポリエチレングリコールやウッドロジンなどとともにラウリルサルフェートやドデシルベンゼンスルホネートが用いられている⁵⁹⁾。わが国でも被膜剤として、オキシエチレン高級脂肪族アルコール、オレイン酸ナトリウム、酢酸ビニル樹脂、モルホリン脂肪酸塩の使用が認められており、その使用基準が規制されている⁶⁰⁾。現在生食用ミカンにはほとんどワックス加工が施こされているがその多くは天然ワックス、パラフィンなどを脂肪酸のモルホリン塩で乳化したものが用いられている⁶¹⁾。

4.5 食品中への洗剤の残留について

中性洗剤で野菜、果物を洗浄した場合、これら食品中に残留する界面活性剤の残留量については、それがきわめて微量であるため分析が困難であるが、化学分析による法とアイソトープを利用する方法が行われている⁶²⁾。

川城ら⁶³⁾によれば、家庭における通常の使用濃度で 1~5 min 浸セキしたとき、野菜であれば、水洗しないとき 20~70 ppm であるが、1 回水洗すると 4~13 ppm に減少し、3 回水洗すると 2~7 ppm に減少する。傷のついた野菜や切口のある野菜ではその部分から洗剤が多少浸透し幾分除去しにくくなる。果物については、リンゴの場合は、単位重量に対して表面積が小さいのと、表面にロウがあるため、洗剤の残留量は少なく、浸セキ時間に関係なく 0.5 mg/kg 前後であった。イチゴについては、野菜の場合と同様、浸セキが長いと残留量が多くなる傾向にあるが大体 2 ppm 以下であった。今木ら²²⁾の実験では、イチゴの鮮度によっても異なるといい、鮮度の高いものでは、1 min 程度の浸セキでは 0.4 ppm、20 min 浸セキしても 1.3 ppm であるが鮮度が低い場合はそれぞれ 3.74 ppm、9.34 ppm と残留量が多くなる。篠田ら⁶⁴⁾は、放射性アルキルベンゼンスルホネートを用いて食器および野菜への残留量を種々検討した結果、食器に残留する量は年間に換算しても 2.9~10 mg でまったく問題にならないとし、キャベツの場合は通常の使用条件ではその残留量は 1~2 ppm であったという。また、佐々木ら⁶⁵⁾の実験では、キャベツを洗浄する場合のアルキルベンゼンスルホネートの残留量は、洗剤濃度と浸セキ時間に比例して多くなり、被洗物の乾燥度が大き

いと多くなり、切口からのしみこみは表面からの場合の50倍近くも多くなるが、しみこみは5mm以内に止まっている。

したがって、野菜の洗浄は、比較的低濃度で、短時間に洗ってすすぎを行ない、その後切断することが望ましい。

5 繊維用中性洗剤

高級アルコール系の合成洗剤が出現した当時、そしてそれから約10年後にアルキルベンゼン系の合成洗剤が紹介された当時は、アルカリに弱い高級な動物性繊維の洗浄用として大いに喧伝されたが、繊維の加工技術の進歩や、洗たく法の改善などによって大きな伸長はみられず、また最近では、弱アルカリ性の合成洗剤で洗っても中性の場合とほとんど繊維の変化が変わらないため、弱アルカリ性の合成洗剤が、中性洗剤の分野に進出してきていること、さらには電気洗たく機の改良などによって現在では家庭用の洗剤としては手洗いを必要とするようなごく限られた繊維だけが対象になってきており、統計からみても繊維用洗剤の分野の中でも2~3%を占めるに過ぎず、将来の伸びについてもあまり大きな期待は持てないのでここでは特に詳述しないこととする。

6 シャンプー

古い時代の洗髪には、米のとぎ汁、穀類の粉末、ある種の粘土などが使われていた⁶⁶⁾が、明治の末期にはセッケンを少量添加した髪洗粉が発売されている。この髪洗い専用の洗い粉にシャンプーという名称がつけられたのは昭和の初期のことであり、比較的最近までシャンプーといえばほとんどこの種のものによって占められていた。近年、合成洗剤の著しい発展に伴ってシャンプーの原料もセッケンから合成界面活性剤へと大きく変換し、用途面の拡大、形状、形態の変化につれてその消費量もここ数年の間に飛躍的に増大している。現在のシャンプーはそのほとんどが中性であるが、その生産量においては全合成洗剤の約7%程度であるが、金額においては20%近くを占めているものと思われ、合成洗剤の分野ではかなりの比重を持っている。形状としては前出の表のように液状のものが圧倒的に多いがこの傾向は将来も続くものと思われる。

シャンプーとしてはどんなものが適しているかという点については、いろいろの意見があるが、Wall⁶⁷⁾は良いシャンプーは刺激性がなく、頭皮から自然の油をとりすぎることがなく、髪や頭をキレイにするものであると述べ、Ester⁶⁸⁾も同様の意見を持っている。Barnett⁶⁹⁾はシャンプーの洗浄力は第二義的なものであり、良い商品は髪をつや、柔らかさ、まとめやすさであるといっている。しかし、シャンプーの洗浄力を第1と考えるか第

2と考えるかは問題であり、本来毛髪および頭皮から汚物(皮膚の分皮物、老廃物、じんあい、大気汚染物など)を落とす目的からは洗浄を第1と考えるべきではないだろうか、洗髪後の脱脂感や乾燥感は、洗浄力によるよりもむしろ界面活性剤と毛髪ケラチンの吸着-相互作用に由来するものと思われる。その意味も含めて、シャンプーをつくる場合基材としての界面活性剤の選択が重要な仕事になってくるのである。そして毛髪をつやとか柔らかさ、まとめやすさなどということはむしろafter careに属するものであると考えた方が良いと思う。シャンプーについては、別に総説注)が記載されているので本稿では詳細を省略する。

7 中性洗剤と皮膚に対する作用

合成洗剤が普及発達するに従って洗剤による手アレルの問題が話題に上り、皮膚科の領域においてもあらたに“主婦皮膚炎”としてとりあげられるようになった。洗剤というものが日常の生活に密着しているものだけに關心も寄せられ、洗剤の皮膚に及ぼす影響についてはそれが、一次刺激性のものなのか、角化異状を起こさせるものなのか、あるいは感作性のものであるのか、いろいろと論議されており数多くの研究や臨床実験が行なわれている。ここで合成洗剤の皮膚に対する作用について触れてみたいと思う。

7.1 主婦皮膚炎と洗剤の関係

主婦皮膚炎について笹川⁷⁰⁾は昭和25年から34年の間に来院した外来患者について統計をとっているが、それによると男性には手に湿疹のできている者の数がほとんど増加していないが、主婦湿疹の場合は年々増加の傾向にあるという(図-1)。しかしこれは全体の患者数が増加しているため全体の比率としてはほとんど変わっていない。そして主婦皮膚炎は春から夏にかけて増悪するが、進行性指掌角化症は秋から冬にかけて多いことを述べている。久保ら⁷¹⁾の報告によると、家婦手指湿疹および進行性指掌角化症を過去11年間にわたって統計的に観察し、最近数年間に家婦皮膚炎は漸増しているが合成洗剤との関係は明らかでなく、貼布または浸セキ試験を行なっても合成洗剤は陽性にならなかった。また石原

図-1 家婦皮膚炎の年度別患者数および男女差曲線 (東大分院皮膚科)

ら⁷²⁾は手指皮膚炎について一年間の統計を調べ、手指皮膚炎は女性に好発(80%)しかつ20~30才の女性に圧倒的に高い発生がみられ、夏季に発症または増悪し、冬季は軽快する症例が多いことを認め、貼布試験の結果は、金属、ホルマリン、ゴムなどが高い陽性率を示すが、洗剤は使用濃度が適正である場合は全例とも陰性であった。また、適正濃度の洗剤が手指皮膚炎の病巣を悪化することはなかったが、水ならびに洗剤溶液に正常の皮膚を浸すと、浸セキしない皮膚よりも明らかに皮膚反応性が増強することが認められることから、洗剤などを使用する機会の多い主婦は、その直後に接触した物質が手指の皮膚から吸収されやすく、ひいては皮膚炎を発生しやすいことが考えられるという、三浦ら⁷³⁾は、主婦湿シンの問題点として1)洗剤の使用条件、2)皮膚のアルカリ中和能、3)脱水力、4)角質変性作用、5)既往症の影響、6)感作性または非感作性の亢進等をあげているが、笹川⁷⁴⁾は、洗剤による手の浸セキ試験、皮膚貼布試験、角質の水分保持量の変化、タンパク変性等について検討したが、洗剤が主婦皮膚炎の直接の原因であるとするのは困難であると述べている。

洗剤の皮膚刺激についての臨床実験も数多く報じられており、Jhonsonら⁷⁵⁾は、主婦5,000人以上に手指の浸セキ試験を行ない2週間後の状態について検鏡および肉眼判定を行ない、セッケンと洗剤には大差なく、皮膚炎を生じた者は7,000人中1人でその皮膚炎はすでにあった障害によって起こされるものであると報じている。またSuskind⁷⁶⁾は主婦皮膚炎はセッケン洗剤がおもな原因ではなく、手アレの原因は(1)冬期の低温、低湿で乾燥、湿潤を繰り返すことでケラチンの損傷が増大し保護機能が変化して浸透が起こるものとし、(2)食品、染料、石油、溶剤、金属、漂白剤、クリーム、ゴム手袋などが刺激となって手アレを起こすこともあり、さらには(3)精神的因子、(4)機械的損傷、(5)細菌感染などによって一層湿シンよう変化が起こりやすくなると述べている。

渡辺ら⁷⁷⁾は、生物分解性の困難ないわゆるハード型アルキルベンゼンスルホネートと易分解性のいわゆるソフト型アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールのエーテルサルフェートの3種の洗剤について、881人の被検者に対してfield testを行ない、1カ月間これらの中性洗剤を使用して皮膚症状の変化を検討し、非炎症性角化病変群においては全体に軽快し、炎症性病変群でも軽快例の方が増悪例よりも多く、3洗剤間に統計学的有意差は認められなかった。また、中性洗剤を使用する主婦の約33%は原液を直接ふりかけて使用しているが、原液使用者と増悪例との間に相関性が認められなかったという。さらに、渡辺ら⁷⁸⁾および松山ら⁷⁹⁾の実験によれば、炊事、洗たく、拭き掃除の一切の水代事の際

に片手にゴム手袋を着用させ、一定の中性洗剤を使用させて左右の手の変化を観察した結果、洗剤は非炎症性病変群についてはなんらかの影響を与えはするが、それ以上に日常主婦が接触する器物、食品、その他の影響の方が強いと考えられ、気温の高低も手アレに参与していることが認められた。

7.2 界面活性剤の皮膚に対する作用

7.2.1 刺激作用

脂肪酸のナトリウム塩についてEdwards⁸⁰⁾は炭素数と皮膚刺激性を検討し、飽和酸では $C_{18} \rightarrow C_8 \rightarrow C_{16} \rightarrow C_{10} \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{12}$ の順に刺激性が強くなり C_{18} のセッケンは作用がなく、ナトリウムセッケンよりカリウムセッケンの方が刺激性が強かった。オレイン酸についてはKよりもNaの方が逆に刺激性が強くなり、その程度は C_{14} と C_{16} の飽和酸の間であった。

アルコールサルフェートについては、Edwards⁸¹⁾、およびPeukert⁸²⁾によれば $C_{18} \rightarrow C_{16} \rightarrow C_{10} \rightarrow C_8 \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{12}$ の順に刺激性が強くなることが認められ、Szakall⁸³⁾によれば、アルキルサルフェート溶液の皮膚障害を、皮膚の水透過度を測定する方法によって比較検討した結果、 C_{12} が最も透過性が大きく、ついで C_{14} 、 C_{10} 、 C_8 の順で炭素数と皮膚障害に関連性を有することが示された。これについてはVan Abbe⁸⁴⁾も同じ見解を持っている。界面活性剤の種類と皮膚刺激性については、Kuchinka⁸⁵⁾によれば、界面活性剤の1%溶液に40~45°Cにおいて3hr浸セキし、水洗して1hr後の状態を観察し、セッケン $\rightarrow$ アルキルスルホネート $\rightarrow$ フルキルサルフェート $\rightarrow$ アルキルナフタリンスルホネートの順に刺激性が強くなり。また、Peukert⁸⁶⁾の実験によれば、5種の界面活性剤について皮膚刺激の強さをHautwirkungszahlとして表わしセッケンを100とした場合、順位は、セッケン(100) $\rightarrow$ アルキルスルホネート(131) $\rightarrow$ アルキルアリルスルホネート(157) $\rightarrow$ アルコールサルフェート(181) $\rightarrow$ アルキルナフタリンスルホネート(235)であった。

7.2.2 脱脂作用

野波⁸⁷⁾によれば洗剤の使用によってたしかに脱脂作用が起こり、これに関連して、皮膚酸性ホスファターゼ活性は著減または皆無となり、皮膚障害を起こす可能性は考えられるという。Kirk⁸⁸⁾は、一定濃度のセッケン、界面活性剤、ビルダーの溶液を用いて、浸セキ後通常の手洗いの方法と、液中で手指を動かす方法によって、テスト前後の表皮の皮脂量を測定した結果、皮脂量の減少率はアルコールサルフェートが最も多くついでトリポリセッケン、アルキルベンゼンスルホネートの順で、ビルダーの併用は常に皮脂減少を増大させた。

7.2.3 皮膚感作性

Suskind⁸⁹⁾は合成洗剤が皮膚にアレルギー感作を起こすかどうかを確かめるため、手指を反覆洗剤溶液中に浸

セキセしめた結果から一般の家事の条件よりもきつい条件で洗っても洗剤は一次刺激性や手の湿シンの原因にはならないと述べ、Birmingham⁹⁰⁾は、洗剤は低位の一次刺激性物質でアレルギー感作は少ないといい、原ら⁹¹⁾はアルキルベンゼンスルホネートと卵白アルブミン、およびウシ血清アルブミンの複合体を作り、ウサギを用いて免疫し得られた抗血清について、タンパク、アルキルベンゼンスルホネートおよび複合体を抗原として沈降反応を行なった結果、アルキルベンゼンスルホネートの抗原抗体反応はみられず、複合体を用いてもアルキルベンゼンスルホネートに対する抗体産生は起こらないようであると述べている。池田ら⁹²⁾は、皮膚感作性についてモルモットを使って0.1%のアルキルベンゼンスルホネートを8回皮内注射し、観察を行なったが皮膚反応は認めなかった。しかし Woodward⁹³⁾らは、洗剤を繰り返し使用することによって少数の人に感作性を示すが、おそらく共存する感作性物質によるものと考え、Kroepfliら⁹⁴⁾は共存するNi, Cr化合物の感作性によるものとしている。Vinson⁹⁵⁾は、金属塩の共存が感性になりうることを述べ、斎藤ら⁹⁶⁾もNi, Crの役割について、洗剤中のNi, Crは金属アレルギーを有する家婦湿シんで洗剤の脱脂作用に伴って二次的感作の意味で湿シンの誘因となりうることを述べている。

7・2・4 皮膚への浸透

陰イオン界面活性剤の皮膚への浸透についてはBlankら⁹⁷⁾の実験がある。弱い非緩衝の温和なアルカリ性水溶液からC₁₂脂肪酸ナトリウムは真皮に浸透するか、C₁₂アルコールサルフェートはごく少量しか浸透しない。ただし、強アルカリの緩衝液中では真皮まで浸透する(表-10)。アルキルサルフェートの炭素数C₈~C₁₈までの6種および、アルキルベンゼンスルホネートの側鎖の異なるもの4種について行なった実験では⁹⁸⁾いずれの界面活性剤も、浸透が起きたといえるだけ充分な量は真皮まで浸透しなかったし、浸透は皮膚角質層が完全に除かれたとき、または皮膚から完全に脂質を抽出したときに起こることを認めた。

表-10 皮膚の内部へ界面活性剤が浸入する際のpHの効果
(室温で0.005 Mの溶液に一晚放置した後の1 cm²の真皮中の界面活性剤のmμmol)

pH 範囲	SDS (0.288 μg)	SABS (0.346 μg)	SL (0.222 μg)
< 8.0	0~10	0~20	150~300
8.5~10.5	0~7	0~30	0~30
>11.0	10~1050	50~120	170~480

I.H. Blank, E. Gould; 3rd International Congress Surface Activity Cologne 1960, p. 318~324

7・2・5 皮膚反応

Barail⁹⁹⁾は、セッケンや陰イオン界面活性剤は多量長時間使用すると皮膚ケラチンを脱離するといひ、洗剤は

皮膚タンパクを変性した脱脂するといわれる¹⁰⁰⁾。Scottら¹⁰¹⁾は、セッケン、合成洗剤に浸した角層ではSHの増量が認められたと報じ、Harrold¹⁰²⁾は、純粋な界面活性剤の場合、牛脂アルコールのエトキシレートはSH増加をほとんど起こさず、セッケンの場合も増加度が低いが、アルキルベンゼンスルホネートとラウリルサルフェート特に後者は濃度に比例して明らかなSH増加を認め、ライトデューティの洗剤はヘビーデューティの洗剤ほど変性はしないが、皮膚に対してはより影響が大であることを報じている。武井ら¹⁰³⁾によれば、C₂~C₁₈の脂肪酸セッケンについてSH基の遊離量を測定した結果C₄まではSHを遊離せず、C₆~C₁₀ではわずかに認められ、C₁₁からは急激に増大してC₁₂~C₁₄で極大となりC₁₆から再び減少する結果を得、これは眼刺激テストの結果とも一致したという。飯盛¹⁰⁴⁾は、家婦湿シンの発生原因についてタンパクのSH基を中心に検討し、0.25%の濃度ではSH増加がないので直接の影響はないものと考え、高濃度ではSH増加があることから、使用条件によっては、皮膚炎の可能性も考えられると述べている。

以上、要するに、皮膚に対する洗剤の作用としては、使用条件や環境によって著しく左右されるが、通常の条件で使用した場合、よく水洗いをしてぬぐい、必要あれば油分を補ってやれば手アレや角化異常をきたすことはきわめて少ないものと考えてよいと思う。

む す び

今日、われわれの食生活の面でいわゆる台所用中性洗剤が果たしつつある役割はきわめて大きく、単に、食器具、食品類の清浄に有用であるばかりでなく、衛生思想の普及という面でも大変に役立っている。寄生虫や食中毒による害がおさえられているなどはその好例であろう。米国では洗剤がfood additiveとして許可されているが、わが国でも安全性の確かめられているものは衣はもちろんのこと食の面でも日常これを活用して、清潔にして文化的な生活をおくるべきであろう。これを上手に活用して衣はもちろんのこと食と健康の面でも清潔な暮らしをすべきであろう。

(昭和44年4月15日受理)

文 献

- 1) 富山, 食品衛生研究, 8 (8), 15 (1958)
- 2) National Canners Assoc. Research Laboratory Report No. 60-W-46 Feb. 17 (1960)
- 3) National Canners Assoc. Western R. Lab. Nov. (1960)
- 4) National Canners Assoc. Research Foundation, April, 6 (1962)
- 5) National Canners Assoc. Annual Report (1958) R. Lab. NCA
- 6) National Canners Assoc. Research Information No. 43 July (1960)
- 7) National Canners Assoc. Research Information NCA

- 8) National Canners Assoc. Research Information NCA No. 49 Jan. (1961)
No. 41 May (1960)
- 9) National Connors Assoc., "Proposed Regulation" (1960)
- 10) Federal Register Subpart A March 18 (1961)
- 11) Federal Register, Subpart D, Nov. 30 (1963)
- 12) Federal Register, Subpart D, May 18 (1966)
- 13) Meat Inspection Regulations Section, 318, 7. (b) (4)
- 14) 小野口, 臨床栄養, **28** (1), 123 (1966)
- 15) 伊藤, 小野寺, 望月, 寄生虫学雑誌, **7**, 529 (1958)
- 16) 小林, 熊田, 寄生虫学雑誌, **6**, 491 (1957)
- 17) 熊田, 寄生虫学雑誌, **14**, 495 (1965)
- 18) 国立予防衛生研究所, 寄生虫部 "中性洗剤による 蛔虫卵除去試験成績" (1964, 10, 8)
- 19) 熊田, 寄生虫学雑誌, **14**, 162 (1965)
- 20) 愛媛県立衛生研究所 "寄生虫の感染予防", 薬事日報, 昭和 36 年 1 月 12 日
- 21) 今木, マイックク, 昭和 43 年 12 月号, p. 94
- 22) 今木, 福田, 川村, 栄養と食糧, **15** (2), 145 (1962)
- 23) 河村, 森下ら, 衛生化学, **12**, 30 (1966)
- 24) 大塚, 吉沢ら, 食品衛生学雑誌, **3**, 69 (1962)
- 25) 田辺, 食品衛生研究, **17**, 111 (1967)
- 26) 聖城, 豊田ら, 食品衛生研究, **10** (12), 65 (1960)
- 27) 末永, 斎藤, 衛生化学, **11**, 73 (1965)
- 28) 飯島, 青井, 日本食品工業学会誌, **12**, 239 (1965)
- 29) 川城, 岡田ら, 衛生試験所報告, No. 81, p. 78 (1963)
- 30) 小野口, 食品衛生学雑誌, **4**, 362 (1963)
- 31) 戸田, 前田, 食品衛生研究, **14** (2), 49 (1964)
- 32) 森田, 臨床栄養, **24** (3), 48 (1964)
- 33) 小野口, 臨床栄養, **24** (3), 51 (1964)
- 34) 浦久保, 小野口, 藤井, 柏, 衛生化学, **6** (1), 4 (1958)
- 35) 武原, 高橋ら, 日本獣医師会雑誌, **19** (臨増), 533 (1967)
- 36) 武原, 食品界, No. 4, 104 (1966)
- 37) 武原, *New Food Industry*, **9** (7), 60 (1967)
- 38) 鈴木, 赤塚, 益子, 病院, **20**, 259 (1961)
- 39) 三家, 日本家政学会, 第 18 回総会講演要旨, p. 52
- 40) 飯盛, 久留米医学会雑誌, **25** (3,4), 767 (1962)
- 41) 今木, 福田, 佐々木, 日本家政学会関西支部発表, 昭和 39 年 11 月 28 日
- 42) J.A. Pino, *Poult. Sci.*, **29**, 888 (1950)
- 43) R.H. Forsythe, J.C. Ayres, J.L. Radlo, *Food Tech.*, **7**, 49 (1953)
- 44) 西脇, 西岡, *Radio Isotopes*, **12** (2), 109 (1963)
- 45) 西岡, 産業環境工学, No. 31, 36 (1964)
- 46) 藤井, 富山, 澱粉工誌, **7** (2), 14 (1959)
- 47) 藤井, 富山, 大場, 澱粉工誌, **8** (1), 1 (1960)
- 48) 藤井, 日本農芸化学会大会, 昭和 41 年 4 月
- 49) 藤井, 富山, 農化, **34** (12), 990 (1960)
- 50) 藤井, 大場, 澱粉工誌, **9** (3), 9 (1962)
- 51) 藤井, 大場, 富山, 農化, **36** (9), 735 (1962)
- 52) 鈴木, 松作, 二国, 農化, **37** (1) 63 (1963)
- 53) 鈴木, 森, 土井, 二国, 農化, **37** (2) 111 (1963)
- 54) 鈴木, 上原, 香川県農業試験場研究報告, **13**, 1 (1963)
- 55) 小武山, 飯森ら, 日本醸造協会雑誌投稿中
- 56) National Canners Assoc. Research Information., July, 1966, No. 116
- 57) 荒木, 食品衛生研究, **19** (2), 133 (1969)
- 58) 森, 飯盛, 食品工業, **12** (4), 68 (1969)
- 59) Federal Register., Feb. 19, 1966, FR 2960.
- 60) 川城, 藤井 "食品添加物ハンドブック", p. 167 (1965) 光生館
- 61) 妹尾, 食品衛生研究, **13** (11), 33 (1963)
- 62) 中性洗剤と食品衛生, p. 168 日本食品衛生協会 (昭-38)
- 63) 川城, 岡田, 辰野, 食品衛生学雑誌, **3** (4), 392 (1962)
- 64) 篠田, 伊藤, 安田ら, 食品衛生学雑誌, **3** (4), 392 (1962)
- 65) 佐々木ら, コロイド化学討論会 (昭 37.10.12)
- 66) 細田 "シャンプー" 日本毛髪科学協会 (昭和 43 年発行)
- 67) F.G. Wall "Principles & Practice of beauty culture," (1946) Keystone Publications, New York.
- 68) V.C. Ester, H. Henkin, J.M. Longfellow Proc. Sci. Sec. TGA, **20**, 8 (1953)
- 69) G. Barnett, D.H. Powers, J.S.C.C. **2**, 219 (1951)
- 70) 笹川, 皮膚科の臨床, **3**, 556 (1960)
- 71) 久保, 日本皮膚科学会雑誌, **72** (6), 494 (1962)
- 72) 石原, 本根, 臨床皮膚科, **21** (3), 23 (1967)
- 73) 三浦ら, 皮膚科の臨床, **3** (11), 753 (1960)
- 74) 笹川, 皮膚科の臨床, **5** (特 3), 47 (1962)
- 75) S.A.M. Jhonson *et al.*, *AMA Arc. Derm. Syph.*, **68** (12), 643 (1953)
- 76) R.R. Suskind, 日本皮膚科学会誌, **72** (6), 484 (1962)
- 77) 渡辺ら, 健康管理, **142** (4), 39 (1966)
- 78) 渡辺ら, 災害医学, **11**, 9, 933 (1967)
- 79) 松山, 保健の科学, **8** (10), 423 (1966)
- 80) L.D. Edwards, *J. Am. ph. Assoc.*, **28** (4), 209 251 (1939)
- 81) L.D. Edwards, *J. Am. ph. Assoc.*, **29**, 254 (1944)
- 82) L. Peukert, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **52**, 694 (1950)
- 83) A.S. Szakall, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **62**, 170 (1960)
- 84) N.J. Van Abbe, S.P.C., (1) 53 (1960)
- 85) R. Kuchinka, *Seifen Öle Fette Wachses*, **23**, 9; *ibid.* **29**, 51 (1950)
- 86) L. Peukert, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **52** 415 (1950)
- 87) 野波, 医学のあゆみ, **53** (13), 784 (1965)
- 88) J.F. Kirk, *Acta derm-venere.*, **46** (Supple 57) 24 (1966)
- 89) R.R. Suskind, 皮膚科の臨床, **5** 臨時増刊, 36, (1961)
- 90) D.J. Birmingham, *proc. chem. Specialties Mfrs. Assoc.*, **1954** (5), 134
- 91) 原, アレルギー, **15** (10), 864 (1966)
- 92) 池田, 大森, 食品衛生学雑誌, **3** (4), 399 (1962)
- 93) G. Woodward, Calvery, *The Toilet Good Assoc. Proceedings of Scientific Section*, **3**, 1 (1945)
- 94) I.P. Kroepfli, R. Schuppli, *Dermatologica*, **110**, 1 (1955)
- 95) L.J. Vinson, *Soap Chem. Spec.*, **1959** (10), 55
- 96) 斎藤ら, 日本皮膚科学会雑誌, **76** (10), 570, 1 (1966)
- 97) I.H. Blank, E. Gould, *J. Invest. Derma.*, **33** (12), 327 (1959)
- 98) I.H. Blank, E. Gould, *J. Invest. Derma.*, **37** (11), 311 (1961)
- 99) L.C. Barail, *Soap Sanit. Chem.*, **1954**, (4), 52
- 100) Annon, *Soap Sanit. Chem.*, **1953** 11
- 101) E.J. Scott, J.B. Lyon, *J. Invest. Derma.*, **21**, 199 (1953)
- 102) S.P. Harrold, *J. Invest. Derma.*, **32**, 581 (1959)
- 103) 武井, 木村, 斎藤, 油化学, **14** (6), 298 (1965)
- 104) 飯盛, 久留米医学会雑誌, **25** (1, 2), 17 (1962)