化粧品に配合する界面活性剤の二三の問題

松 本 光 雄※

SOME PROBLEMES OF SURFACTANTS ON THE COSMETIC CHEMISTRY

BY

DR. MITSUO MATSUMOTO*

There are intimate relations between cosmetics and surfactants. But surfactants are not always suited for cosmetic materials. Cosmetics are used for skin or hair, therefore cosmetic materials must be competent for them from the biochemical and physiological view points. According to the several reports of the chronic and acute toxicity and the dermal or eye mucosa irritation of surfactant, these surfactants are harmless in the usual case. Comprehension of the specific character of each surfactant, however, is more important than the general consideration of their availabilities or harmfulness. Each surfactant has its own nature, function and effectivity not only physicochemical but also biochemical. Cosmetics consists of surfactant and many other materials at the same time. So in the choice of surfactant, we must deeply reflect upon the interrelation between the surfactant and the other materials using together.

This coexistence, as frequently causing troubles, invites the causes that skin is irritated by perfume and that antiseptics are remarkably reduced their efficacies. We will find a solution to such a problem by collective consideration to the character of materials that is formulated in the cosmetics. And the exact knowledge of surfactant is connected with the development of cosmetic chemistry.

本シンポジウムで“化粧品に於ける活性剤の功罪”がとりあげられました。しかし現状は、化粧品とその処方の一構成々分である界面活性剤（以下活性剤と記す）との関係は単にその功罪を論じて解決されるものではない。何故なら活性剤は化粧品の中に深く入り込んでいるからで、活性剤を除外しては、多くの化粧品剤型が成立しないという密接な関係が両者の間に存在しているからです。それ故に、一般論として化粧品と活性剤の問題を論ずるよりも個々の処方或いは製品の段階での活性剤の適性や有効性を評価することが大切である。

活性剤は繊維助剤を用途の中心として開発されたもので、現在種々な洗滌剤を始め、金属、鋳業、石油、セメント、製紙、塗料、農業その他あらゆる種類の工業に使用され、また利用面の開発が研究されています。そして個々の活性剤が商品としての開発はある工業のある特定の目的に対してなされるのが通例です、また化学構造上界面活性を有するもの、即ち活性剤の範囲に入る化合物は無限に存在します。そのため化粧品や医薬品の目的に適さない多くの商品としての活性剤が存在することは当

然です。

化粧品は人体組織、主として皮フ、毛髪に適用するもので、そのため化粧品に使う活性剤は乳化、分散、洗浄、可溶化等の物理化学的性能がすぐれているだけではよいことになりません。同時に人体組織に対する影響を重視することが必要です。そのために物理化学的性能を犠牲にしても人体組織に悪影響を与えるようなものを使用することはさけねばなりません。勿論この場合シャンプーの如く毛髪に適用し直ちに洗い流すものと栄養クリームのように皮フにマッサージしてすり込むものとで許容される限度に差のあることは当然です。また活性剤としての物理化学的性能と化粧品としての性能とは必ずしも一致しません。化粧品に要求される性能は非常に複雑であり単なる物理化学的性能では解決しない。例えばアルキルベンゼンスルホン酸は洗浄力はすぐれているが米国ではシャンプーに配合されなくなったと記されています¹⁾。これはシャンプーに要求される性能が単なる洗浄力ではなく (Latherability, Manageability, Lustre, Cleanliness, Wet combability, fragrance, slip) 等多くのものを総合したものであるからです²⁾。

以前化粧品そしてその個々の原料は皮フに対して無

※ 株式会社 日光商会

* NIKKO CO., LTD.

害、無作用であることが大切だといわれて来ました。しかし現在メーキャップ製品と基礎化粧品に分化しています。メーキャップ製品に於ては構成々分は無害、無作用という原則を押し進めていかねばなりません、そして当然活性剤もその線に沿って色素、顔料、香料の皮フ滲透を助長するようなものであってはならないわけです。一方、刺戟や精神緊張の多い近代生活特に都会の生活は神経系と関係深い組織である皮フに疲労及至は病的とまでは云えない不健全な状態をもたらします。はっきりした病的状態の回復治療は医師や医薬の領域だが、疲労や不健全状態を健康状態にまで正常化するのは当然基礎化粧料の持つべき役割であり、そのためには皮脂や皮フ組織の構成々分に近い物質等を与えることが必要です。最近では、各種ビタミン、アミノ酸、ホルモン、酵素等を化粧品に配合することが一般化されて来ましたがこれは上記の見解に基くものです。これらの基礎化粧品に配合される活性剤はこれら物質の効果をそこなわず、出来ればその効果を助長するものであることが必要です。そして活性剤自体も皮フに対して何らかの有効性を持つものが希まれるようになります。即ち単なる乳化剤、としてでなくそれ以外の何らかの特性が要求されることを意味します。

科学は多くの新しい物質を化粧品原料として登場させましたが、それは出来るだけ皮フ組織の構成々分に近いもの或いは障害の少ないものが探された努力の結果にほかなりません。

例えば油類では鯊魚油、植物油、脂肪酸等がスクワラン、脂肪酸エステルに移行していることはこれを裏書きしています。活性剤に於てのアミノ酸であるサルコシン、タウリン誘導体、レンチンの類似体をめざす燐酸エステル或いは皮脂類緑物質ラノリンの水溶性誘導体等が注目され始めたのは、皮フ生理が化粧品界で重視されて来たことを示すものです。またこれは最近のアメリカ化粧品技術者会の会誌の報文や本年の世界化粧品技術者会の演題中に **Biological** なものが多いことから伺えます。

以上のような意味から活性剤についてこれまで知られた生理的な作用についての報告をみてみますと、Table I は活性剤の毒性を集めたもので、カチオン>アニオン>非イオンの順に毒性が低く Hodge & Sterner³⁾ の分類に従えばカチオン活性剤は Moderately toxic (50~500mg/kg) アニオン活性剤は Slightly toxic (500mg~5g/kg) そして非イオン活性剤は Practically toxic (5~15g/kg) に属している。しかし非イオン活性剤でも、ア

Table I 界面活性剤の急性毒性 (LD₅₀ mg/kg マウス)

	経口投与	静脈注射
カチオン活性剤		
Septol	234~301	12
Hyamine 1622	410	45
Cetyl dimethyl ethyl ammonium Bromide	600	50
Cetyl pyridinium Chloride	200	
Cetyl trimethyl ammonium Bromide	50	
アニオン活性剤		
Aerosol OT	4,800	60
Igepon T	6,630	350
Santomers D	2,100	115
Na Lauryl sulphate	1,000~2,700	130
Na Cetyl sulphate	> 3,000	
Hostaphat KL 340	>10,000	
ノニオン活性剤		
Tween 80	>25,000	5,800
Myrij 51	>12,000	1,500
Brij 35		680
Triton x 100	1,800	104
Span 20	>20,000	

ニオン活性剤より毒性の強いものもあり個々の活性剤について検討することが必要である。静注時の毒性は経口投与時とほぼ平行していますが順位の変ることがあります。これは消化管傷害を主とする経口投与と溶血作用等が毒性に大きな関係を持つ静注との差や経口時の吸収率等によって変るものと推定される。次に Table II 人体及び皮フに対する刺戟試験の結果に基く許容濃度限界⁴⁾を示しましたがこの場合もカチオンアニオン、非イオンの順になっています。これらの表からみれば現在化粧品に使用されているような品質の活性剤はカチオン活性剤はともかくとして、通常の使用法では活性剤それ自身は生体に無害なものと云える。特に非イオン活性剤には問題はない。しかし化粧品は種々の物質を配合した複雑な系であり、個々の原料についての試験と同時に最終製品についての試験が大切です。

例えば Actamer の毒性が Vehicle によって著しく異なる点⁵⁾は最終製品についての試験の重要性を示す一例です。また Benzalkonium chloride の Zephrein の家兎眼粘膜刺戟性は 0.033% でも認められないのに同一化合物で精製度の低い Roccal は 0.005% で刺戟を認められている。又他の報文によれば完全精製したカチオン

TABLE I—DERMAL AND EYE MUCOSA TOLERANCE LIMITS OF SURFACE-ACTIVE AGENTS

Trade Name	Active Ingredient	Per Cent Tolerated	
		Dermal (20-Day Suba- cute)	Eye Mucosa (Unwashed)
Aldo 33.....	Glyceryl Monostearate	5	100
Arlacel 20	Sorbitan Monolaurate	5*	100
Arlacel 40	Sorbitan Monopalmitate	15*	50*
Arlacel 60	Sorbitan Monostearate	5	70*
Arlacel 85	Sorbitan Trioleate	15	100
Arlacel C.....	Sorbitan Sesquioleate	5	100
Alromine RA.....	Fatty Alkylolamide Condensate	2*	25
Aerosol C.....	Fatty Alkylolamide Condensate	2	5
Atlas G-1702.....	Polyoxyethylene Sorbitol Beeswax Derivative	5*	75*
Diglycol Stearate S.....	Diethylene Glycol Stearate	5	...
Emulphor VN430	Polyoxyethylated Fatty Acid	5*	50*
Hyamine 1622.....	Di-isobutylphenoxyethyldimethylbenzylammonium chloride Hydrate	0.5	0.5
Hyamine 2389	Alkylcetylmethyltrimethylammonium Chloride	0.5!	0.5
Igepon TN 74.....	Palmitic and Methyl Taurine Sulfonate	5*	10
Intramin WK-33	Sodium Salt Sulfated Lorol and Myristyl Collamide	5	100
Intramin Y.....	Sodium Salt Sulfated Lorol and Myristyl Collamide	2*	25
Lathanol LAL.....	Alkylarylsulfoacetate	1	...
Miranol C2M Conc	Coconut Fatty Acid Amide Condensate	2	50
Miranol 2MCA Modif.....	Coconut Fatty Acid Amide Condensate	2	46
Naccoral FSNO.....	Alkylaryl Sodium Sulfonate plus Sodium Sulfate	1	5
Naceonal NRSF.....	Alkylaryl Sodium Sulfonate	1	5
Neutronyx 330	Polyalkyl Ether Condensate of Fatty Acids	5*	95
Neutronyx 600	Aromatic Polyglycol Ether Condensate	5*	25
Ninol 2012E.....	Alkylolamide Condensate	0.5	10
Nonisol 100.....	Polyethylene Glycol Fatty Acid Ester	5	100
Nonisol 300.....	Polyethylene Glycol Fatty Acid Ester	5	100
Sipon L20	Ammonium Lauryl Sulfate	2	30
Sipon LS.....	Sodium Lauryl Sulfate	2	20
Sipon LT.....	Triethanolamine Lauryl Sulfate	2	40
Sulframin DR.....	Sodium Salt of a Hydroxyalkyl amidoalcohol Sulfate	2	25
Sulframin DT.....	Sodium Salt of Alkylamino Sulfate	1	10*
Sulframin LW	Sodium Salt of Alkylamino Sulfate	...	10*
Tegacid(regular)	Glyceryl Monostearate	5	...
Tegin 515.....	Glyceryl Monostearate	5	100
Tegin P	Propylene Glycol Monostearate	5	...
Triton X-200.....	Alkylaryl Polyether Sulfonate	2	28
Triton X-301.....	Sodium Alkylaryl Polyether Sulfate	2	10
Triton X-400.....	Stearyl dimethylbenzylammonium Chloride	0.5	1.0
Wetsnol	Modified Sodium Salt of Sulfated Fatty Alcohol	1	25

* Highest concentration tested. Tolerance is in excess of concentration listed.

! Lowest concentration tested. Tolerance is less than 0.5.

M. denavarre: the chemistry & Manufacture of Cosmetics より。

性活性剤は石鹼やアニオン活性剤よりも皮フ刺激が少ないと報告されています。このように純度、精製度により生理的な作用の変ることはアニオン、カチオン活性剤に於ては充分留意する必要があります。一方非イオン活性剤の場合は所謂純度という見方が難かしい。それには脂肪酸等の構成割合や酸化エチレンの重合度分布等という問題と共に重金属、残存触媒等の不純物の問題とがあります。それ故同一化学組成を標示する商品であっても生理的な作用に差異を生じることがあります。次に酸化エチレン附加非イオン活性剤の生理学的活性は酸化エチレン附加モル数と関係があります。ラウリルアルコールの酸化エチレン附加物は表面麻酔作用を有するが Thesit の如く 9mol. で最高作用を示します。

また Fig 1 に示す如く毒性も酸化エチレンの附加モル

Fig. 1 エチレンオキシド附加モル数と経口急性毒性の関係

数により変り、一定の附加モル数で最高に達することが伺えます⁶⁾。このように酸化エチレン附加非イオン活性剤については附加モル数の問題を考慮することが必要です。

Table III に記した、美門の非イオン活性剤水溶液筋注射時の局所作用についての報告は⁷⁾、エーテル型結合の BC- は作用が大きく MYS-, TL- の順で、HCO- では殆んど局所作用を認めません。これは溶血性、コレステリン単分子膜への透入性とも平行しており、これらの事実から分子の大きさや形状が局所作用と関連し、細長い分子中より巾広い分子の方が作用が弱いという見方が導き出されています。またノニールフェノールの酸化エチレン附加物とそのフォルマリン縮合体についての結果もこの見方を裏づけています。勿論上記の場合にはエーテル型よりエステル型活性剤が分解されやすく蓄積によって生じる問題も少ないことも合せて考慮すべきです。これは一回投与と連続投与との差からも伺われます。

Table III 非イオン活性剤筋内注射時の局所反応 (5%生理食塩水溶液)

エチレンオキシド附加モル数	BC (セタノール)	MZS (ステアリン酸)	TL (ソルビタンモノラウレート)	HCO (水添ヒマシ油)
20	+++	+++	++	—
50	++	++	—	—
80	++	+	±	—
100	+	—	—	—
	+++	±	—	

上段 活性剤 1% 溶液

下段 " 5% "

— : 殆んど局所作用を認めないものより+が増えるにつれ局所反応大になるを示す。

美門: 薬誌1173 (1962) より

生理学的試験に於ける一つの見方としてアメリカの T. G. A. の総会でなされた報告の一つにシャンプー等の化粧品に眼に痛みを感じさせないという理由でアルコールエールやアルキロールアミド等の活性剤が配合されているがこれらの物質は表面麻酔性を有するため適当でないという見解が述べられているがこれは注目されるべきである。即ちこれら表面麻酔性物質の存在は眼に障害となるものが入っても痛みを感じさせないためかえって後で重症をもたらすが、もし痛みを感じればすぐ処置がとれるから害が少なくて済みますことが出来るわけです。これは化粧品の生理学的な問題は種々の角度から検討すべきであることを示唆しています。

最後に化粧品に於ける微生物汚染は全くやっかいな問題ですが放置しておくことは出来ません。クリーム等のエマルジョン系に有効濃度を上廻ると思われる量の防腐剤を配合しておいてもカビの発生を認めることがあります。防腐剤の有効濃度というのは水溶液系に対して決められたもの、即ち水の中にそれだけの濃さの防腐剤が存在すれば菌やカビの発育を阻止出来るということです。しかしエマルジョン系は水相と油相の混在したもので、そこでのカビや菌の育成は特殊の場合を除き水相に行なわれます。それ故エマルジョン系の防腐力は配合された防腐剤の全量ではなく水相中に存在する防腐剤が有効濃度に達しているかどうかによって決まります。その意味でエマルジョンの全構成成分によって決まる防腐剤の水相と油相との間の分配率を知ることが大切です。フェノール系防腐剤はエチレンオキシド基を含む非イオン

Fig. 2 各種パラベン類の *Asp. niger* に対する防腐力に与えるオレイルエーテル型非イオン活性剤のエチレンオキシド附加モル数の効果

活性剤と相互作用により防腐効果が失われるという説明がなされました。確かに石炭酸は水溶液中で Carb-owax との相互作用により沈澱を生じます。しかし例えばパラオキ安息香酸エステルの如き弱いフェノール性化合物がエマルジョン系の如き複雑な構成の中で活性剤

のポリオキシエチレン部分と相互作用により効力を全く失ってしまうとは考えられません。やはり活性剤を含む処方構成の全成分との相関に於て防腐剤の有効性を検討すべきです。Fig. 2³⁾ に示す如く非イオン活性剤の可溶化力と抗カビ効力低下との間に相関があり、必ずしも

Table IV 親油性物質可溶化時に於けるパラベン類の効力 (*Asp. niger*)

Oily substance	Concn. of oily(%) subst. incorporated	Surfactant (1%)	Methyl ester			Propyl ester		
			Required (%)	Ratio		Required (%)	Ratio	
				A	B		A	B
Lip. Paraffin	1	BO- 8	0.155	1.1	(2.2)	0.195	1.1	(8.8)
Lip. Paraffin	1	BO-10	0.155	1.05	(2.2)	0.185	1.1	(8.4)
Isopropyl myristate	1	BO-10	0.175	1.2	(2.5)	0.265	2.55	(12.0)
Isopropyl myristate	1	BO-12	0.175	1.2	(2.5)	0.265	2.65	(12.0)
10% Lauryl alcohol ^{b)}	1	BO-10	0.155	1.05	(2.2)	0.185	1.1	(8.4)
20% Lauryl alcohol ^{b)}	1	BO-10	0.165	1.1	(2.3)	0.220	1.3	(10.0)
30% Lauryl alcohol ^{b)}	1	BO-10	—	—		0.240	1.4	(10.9)
40% Lauryl alcohol ^{b)}	1	BO-10	0.170	1.15	(2.4)	0.255	1.5	(11.5)
Olive oil	1	BO- 8	0.155	1.1	(2.2)	0.260	1.4	(11.8)
50% Olive oil ^{b)}	1	BO- 8	—	—		0.200	1.1	(9.1)
Xylene	0.5	NP-12	0.155	1.05	(2.2)	0.170	1.1	(7.7)
Xylene.	1	NP-12	—	—		0.260	1.7	(11.8)
Dibutyl phthalate	0.5	NP-12	—	—		0.270	1.7	(12.3)
		BO- 8	0.140		(2.0)	0.180		(8.1)
		BO-10	0.150		(2.1)	0.170		(7.7)
		BO-12	0.147		(2.1)	0.160		(7.2)
		NP-12	0.150		(2.1)	0.155		(7.0)
		none	0.070			0.022		

a) Ratio A: Effective concn. in a solubilized solution of oily substance/effctive concn. in solution of surfactant.

B: Effective concn. in a solubilized solution of oily substance/effective concn. in aqueous solution.

b) Percentage of the oily substance dissolved in liquid paraffin.

酸化エチレンの附加が多い程抗カビ効力を低下させるものではなく、防腐剤をミセル内に多く取り入れる活性剤並びにミセル内に透入しやすい防腐剤によってより著しい抗カビ効力の低下が認められます。これを更に進めて油類を可溶化した系についてみると防腐剤と親和性の強い油を使用する程効力低下が著しいことが示されます⁹⁾。(Table VI) エマルジョン系では定量的な防腐効力試験を行なうことは難しいが、一応可溶化系の延長として論議することは可能です。化粧品に於ける防腐は活性剤のみを対象とせず処方全体の問題として処理すべきで、同時に原料中や製造工程中の汚染や保存法、包装等にも関連することを忘れてはなりません。

- 1) 油脂 15, No. 9 60 (1962)
- 2) "Cosmetic Science" D. H. Powers page 124
Butterworths Sci. Publication London, 1959
- 3) H. C. Hodge & J. H. Sterner, Am. Ind. Hyg.
Assoc. Quart. 10 No. 4 93 (1949)
- 4) M. G. denavarre "the Chemistry & Manufacture
of Cosmetics" volume I page 253 D. Van No-
strand Co. Inc. 1962.
- 5) ibid. page 254
- 6) 青木, 岩山 私信
- 7) 美門等: 薬誌 82, 1171 (1962)
- 8) 松本: Chem. & pharm Bull. 10 251 (1962)
- 9) 松本: ibid. 10 260 (1962)