

## ポピュラーサイエンス

# スキンケアと界面化学

鈴木 敏幸

花王株式会社東京研究所  
〒131 東京都墨田区文花 2-1-3  
(1989年12月21日 受理)

## Interfacial Phenomena in Skin Care

Toshiyuki SUZUKI

Tokyo Research Laboratories, Kao Corporation  
2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131  
(Received December 21, 1989)

皮膚は生体と外界との境界にある器官で、われわれの身体を外部の環境から保護する重要な役目を果たしている。特に、外界と接している表皮に関しては、その恒常性を保つために、両親媒性の脂質が構造を形成して水分を保持している。皮膚の状態を良好に維持するには、まず皮膚を清潔に保ったのち、その働きを補うためにスキンケア化粧料が用いられるが、それらの機能に関しても界面科学現象を利用したものが多い。

スキンケアに関して、界面科学の観点から解説を行なう。

### 1. はじめに

朝起きると、どんなに不精な人でもたいていは顔を洗い、ついでに鏡をのぞき込む。そのとき、若々しくはりのある肌に満足する人もいるだろうし、くすんだはりのない肌に日頃の不摂生を反省したり、時には衰えを意識してため息をつく人もいるだろう。われわれは日頃“皮膚”というものを特別に意識することはあまりないが、ほとんどの人が日常生活において、その状態を観察している。

生理学的な見地からみると、体重の約6分の1を占めている皮膚は、生体と外界との境界（界面）に位置して

いる厚さ約2mmの薄い膜状の器官であり、われわれの身体を外部の環境から保護する重要な役目を果たしている<sup>1)</sup>。特に、外界と接している、厚さわずか0.2mmの表皮に関しては、その恒常性を保つための功妙なしくみが解明されつつある。そのしくみの中には、界面科学的に見て非常に興味深いものがある。また、皮膚を保護したり、その働きを補うためにスキンケア化粧料が用いられるが、それらの機能に関しても界面科学現象を利用したものが多い。

われわれの日常生活と密着した、肌とその手入れ（スキンケア）に関して、あまり関係ないように思える界面科学的見地から簡単に解説を行なってみたい。

### 2. 皮膚の構造と健常な皮膚を保つメカニズム

皮膚は図1(A)<sup>2)</sup>のように表皮と真皮からなり、皮下組織がこれを支えている。われわれが“肌”という言葉をつかうとき、それはふつう表皮、その中でも最も外側の角質層を指している。表皮は上記のごとく非常に薄い膜であるが、図1(B)に示すように、角質層、顆粒層、有棘層、基底層に分けられる。表皮のもっとも内側の基底細胞の細胞分裂により作り出された細胞は、形を少しずつ変えながら上方へと押し上げられて生命を終え、角質細胞となって角質層を形成する。一般に基底層から角質層になるまでに14日、角質細胞が皮膚表面に達してはがれ落ちるまでに約14日、合計28日のサイクルで皮膚は生まれ変わってゆく。

柔軟でみずみずしい肌というのは、角質層の状態で決まる。角質層中に約20%の水分が保たれているのが良い状態で、このとき角質細胞はきちんと並んで体内からの水分蒸散を防いだり、外からの刺激物の侵入に対して防御の働きをしている<sup>3)</sup>。角質層の水分が10%以下になると、いわゆるドライスキンという状態となり、図2に示すように角質細胞はめくれ上がり、かさついてくすんだり、もっとひどくなると粉をふいたように見えるこ

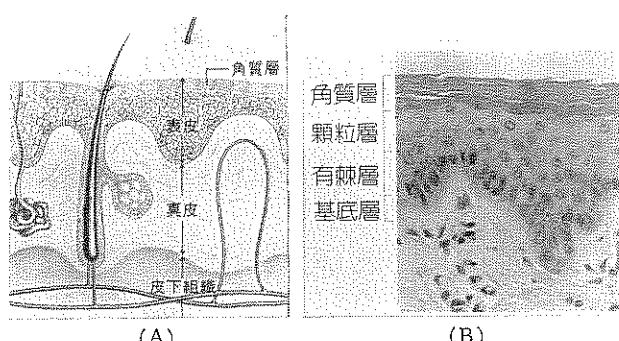


図1 (A)皮膚断面の模式図、(B)表皮の断面(顕微鏡写真)。

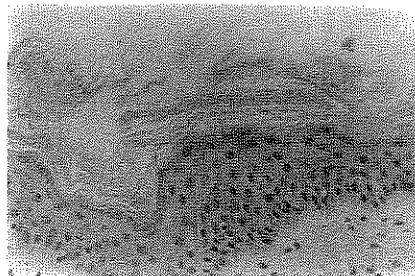


図 2 荒れた肌の断面。

ともある。

表皮角質層が水分を保持するしくみは、従来、皮脂膜とNMF(天然保湿因子)の2つの働きによるものであるとされていた。皮脂膜は皮脂腺から分泌された皮脂と汗とが混じりあったもので、皮膚表面をおおって経皮水分損失(皮下組織から供給された水分が表皮を通じて失われることでTEWLと略す)を抑制し、アミノ酸、ピロリドンカルボン酸、乳酸塩、尿素などからなるNMF(natural moisturizing factor)は、角質細胞中にあって水分を保持するというものである<sup>4)</sup>。

これに対して、近年Eliasは、角質細胞間にも脂質があり、これが、角質層内における水分保持のほか、TEWLおよび外からの刺激に対するバリアーや角質細胞の接着にも寄与していると報告している<sup>5)</sup>。この角質細胞間の脂質(以下、細胞間脂質と略す)は皮脂腺から分泌される皮脂とは異なり、表皮細胞が分化する過程で産生される細胞由来の脂質である。皮脂の場合、それを取り除いても数時間で補給されるが、細胞間脂質を溶剤抽出により除去すると、角質層の水分保持能が低下し、乾燥肌と同じ状態となつて、その状態は4日以上経過しても回復しない<sup>6)</sup>。

表1に皮脂および細胞間脂質の比較を示したが、両者の成分組成は全く異なっている。皮脂が炭化水素、トリグリセライド、ワックスエステルなど、われわれが通常

表 1 皮表脂質と細胞間脂質の組成。

組 成	皮表脂質	細胞間脂質
コレステリルエステル	2.5%	10%
コレステロール	1.5	15
スクワレン	10	—
ワックス	22	—
トリグリセライド	25	—
モノ-, ジ-グリセライド	10	—
スフィンゴ脂質	—	55
遊離脂肪酸	25	20
その他(不明)	4	—

“油”として認識している油脂類を中心であるのに対し<sup>7)</sup>細胞間脂質は、セラミド、グリコシルセラミドなどのスフィンゴ脂質、コレステロールエステルなど分子内に親水部と疎水部を有する両親媒性の脂質である<sup>5,6)</sup>。このため分子集合体を形成する。

電子顕微鏡を用いて角質細胞間の部分を観察すると、図3のように、電子密度の高い部分と低い部分が交互に繰り返した層状構造が見られる。また、皮膚から抽出した細胞間脂質に水を加えると、図4のようなラメラ型液晶に特有な、偏光顕微鏡組織像が観察される。さらに、DSC測定の解析からは、細胞間脂質に約4%の水が結合水の形で保持されることが確かめられている<sup>8)</sup>。これらの結果から、細胞間脂質の構造と働きを考えると、細

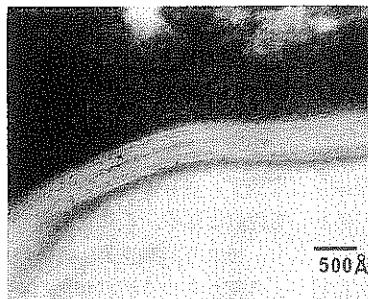


図 3 角質細胞間隙の電子顕微鏡写真。

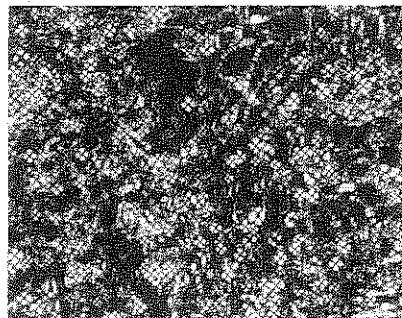


図 4 細胞間脂質／水系の偏光顕微鏡組織像。

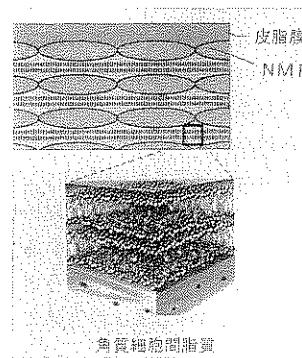


図 5 皮膚角質層の水分保持機構。

胞間脂質は図5のように脂質の2分子膜と水が交互に配列した層状(ラメラ)構造を形成して皮膚角質層中に水分を保持している。

役目を終え、あとは剥がれ落ちるばかりのように思える角質層で、思いかけない界面科学現象に出会うことができ、それが日常見慣れた皮膚の状態と強くかかわっていることは興味深いことである。

### 3. 化粧品とスキケア

健常な皮膚の状態を維持させるためには“汚れを落として肌を清潔に保つこと”および“皮膚本来の生理機能を補うこと”が必要であり、この目的でスキンケア化粧料が用いられる。

#### 3.1 皮膚の汚れと洗浄剤

皮膚の表面は皮脂膜によっておおわれていることを述べたが、皮脂腺から分泌される皮脂は長時間たつと微生物により分解されたり酸化されたりして、肌に害を与えるものに変わってしまう。また、汗腺から分泌される汗も塩分や尿素などを残す。さらには、古くなって剝離した角質片(あか)も汚れとなる。これら身体の内から出る汚れのほか、ちり、ほこり、微生物、あるいは、役目を終えた化粧料など外部からつく汚れがある。皮膚の汚れに関しては、本誌に副島啓義が詳しく紹介しているので、さらに知りたい人は、そちらを参照していただきたい<sup>9)</sup>。

一般に、水に分散あるいは溶解しやすい汚れは容易に除去されるが、皮脂のような油性の汚れは界面活性剤の乳化(可溶化)力をかりて皮膚上から取り除く。しかしながら、マイクアップ化粧料、特に最近の汗で化粧くずれしないウォータープルーフタイプのファンデーションなどは強固な油性汚れであるため、界面活性剤タイプの洗浄剤では容易に除去することはできない。こうした特殊な汚れの除去にはクレンジングクリームなどの溶剤型クレンジング料が用いられる。

まず、界面活性剤の働きで汚れを落とすタイプの代表は石けん、すなわち脂肪酸のアルカリ塩で、洗顔や入浴の必需品として長い間使われている。しかしながら、石けんにはいくつかの欠点がある。一つは、肌が弱酸性であるのに対し石けんがアルカリ性であるため、アルカリ中和能の弱い肌の人には肌あれの原因になりやすいということである。もう一つは、石けんが肌の保湿(化粧品の言葉では“うるおい”と呼んだりする)成分であるNMFや細胞間脂質を溶出させてしまうということである。洗顔した後の肌がつっぱるような感じはこれに起因する<sup>10)</sup>。

図6に洗浄基剤として用いられる各種界面活性剤のア

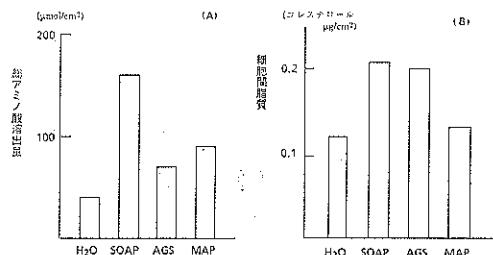


図6 皮膚洗浄基剤の性質。SOAP: 脂肪酸塩(石けん), AGS: アシルグルタミン酸塩, MAP: モノアルキルリン酸塩。(A)アミノ酸溶出, (B)細胞間脂質の溶出。

ミノ酸および細胞間脂質の溶出性を比較したが、モノアルキルリン酸塩(MAP)やアシルグルタミン酸塩(AGS)は皮膚刺激性が低くアミノ酸溶出が少ない。特にMAPは細胞間脂質の溶出性が低いため、皮膚洗浄剤として理想的である<sup>11)</sup>。“洗浄力さえあれば良い”というような時代は、もうとっくに過ぎ去ったと言えよう。よもや髪を洗ったついでシャンプーで顔を洗っているような人はいないと信じたい。また、あくまで「石けんのさっぱりした(少しきしむような)洗い上がりが最も良い」と主張する根強いファン(特に年輩の男性に多い)がいる。水をさすようではなはだ心苦しいが、これはスカムと呼ばれる脂肪酸カルシウムなど不溶性金属塩の付着がかなり関与していることを付け加えておく。

溶剤型クレンジング料に関しては、男性はあまりお世話になることはないが、マイクアップ化粧料など強固な油性汚れの除去に用いられ、女性にとっては必需品の一つに入るだろう。代表的なものはクレンジングクリームで、多量の油成分を含み、皮膚につけてマッサージすることにより汚れを溶かし出す。溶剤型クレンジング料のもともとの発想は「油性の汚れは、油に溶かそう」というものであるため、油と良くなじむ性質(親油性)が強いほうが汚れを良く溶かし出す。しかしながら、汚れを溶解したクレンジング料はやはり汚れであるため、水で容易に洗い流せる(親水性が強い)ほうが良い。

界面科学現象をうまく利用して、この相反する条件を同時に満足させたのが液晶型クレンジング料である<sup>12)</sup>。界面活性剤の親水性と、親油性をうまくバランスさせると、多量の油を保持したゼリー状の液晶(図7中の★印)が得られる(図8)。これをクレンジング料として用いると、汚れをすばやく溶かし出し、しかも容易に洗い流すことができる。

なぜなら、図7の相平衡図中★印の組成は、マッサージ時の水分蒸発にともない、点線を右方向へ移動する。液晶系は油、水に対して両連続性であり、油性汚れに対

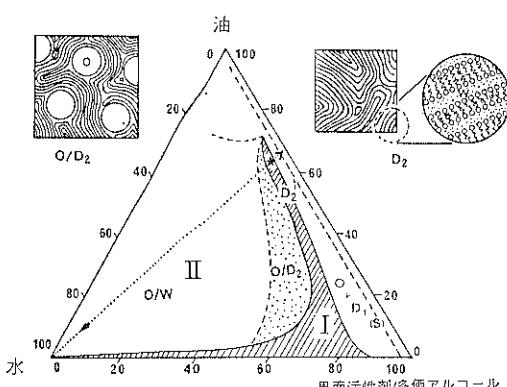


図 7 液晶型メイク落しの組成と洗浄機構。

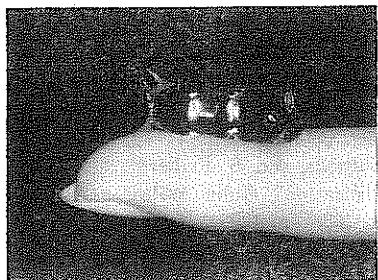


図 8 液晶型メイク落しの外観。

する溶解性は強いが、水分蒸発により相転移が生じると構造性が無くなるため、系の粘度が著しく低下して油の溶解効率は更に高まる。

水による洗い流し過程では、組成は左方向へと変化する。すなわち、再びラメラ液晶 ( $D_2$ ) を経た後、液晶中に油滴が分散した  $O/D_2$  エマルション、さらに水に油滴が分散した  $O/W$  エマルションとなる。この時、界面活性剤分子は油／水界面に効率よく配列していること、油と  $D$  相との界面張力が非常に小さいことから、非常に細かい乳化粒子が生成され<sup>13~15)</sup>、汚れを溶解したクレンジング料は容易に洗い流される。

### 3.2 スキンケア化粧料

「皮膚をきれいにした後はお手入れを」というのがスキンケアのコースである。スキンケア化粧料は皮脂膜や細胞間脂質など、皮膚本来の機能を補い正常な状態を維持するために用いられる。適度な油分と水分を供給できるため、乳化系（エマルション）が最も広く用いられている。エマルションは基本的には水と油から構成されており、どちらか一方が他の一方に微細な液滴（0.1~100  $\mu\text{m}$ ）として分散した状態となっている。古くは羊毛脂（羊の皮脂を精製したラノリン）の抱水性を利用した親油軟こうが主なものであったが、含水量が低いため油性感が強い。その後、様々な界面活性剤が乳化剤として利

用され、より高含水で使用感の良いエマルションがスキンケア化粧料として用いられてきた。この場合、油成分は“皮脂膜”的代替、界面活性剤はあくまで“乳化剤”として、界面張力低下能に主眼がおかれていた。しかしながら、角質細胞間脂質の重要性が明らかになってくると、当然、細胞間脂質と同様、会合構造形成能を持つ脂質という観点から、新しい訴求が考えられる<sup>16)</sup>。

細胞間脂質の主成分であるセラミドは、自然界においては神経梢や脳など、限られたところに微量存在する成分であるため、抽出により取り出して大量応用するというわけにはゆかない。そこでセラミドによく似た分子構造を持つ脂質（疑似セラミド、図 9）を合成し<sup>17)</sup>、コレステロール、コレステロールエステル、脂肪酸など他の細胞間脂質成分と混合すると、角質層から抽出した脂質と同様、ラメラ構造を形成し、水を保持することがわかった。この脂質を溶剤抽出により細胞間脂質を取り除いたモデル荒れ肌に塗布すると、通常の油成分の適用では回復しない皮膚の水分保持能が回復することが確認された<sup>6,11)</sup>。

図 10 にモデル細胞間脂質成分を油相として用いたエマルションの外観と偏光顕微鏡組織像を示す。外観は通常の乳化系と変わらないが、個々の乳化粒子が光学異方性を示しており、構造を形成していることが示唆される。凍結割断してこれを電子顕微鏡で観察すると図 11 のように層状の構造が確認された<sup>18)</sup>。このように構造を形成したエマルションが、通常の油滴からなるエマルションに比べて、性質や機能がどのように異なるかはまだ

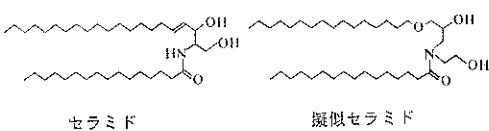


図 9 セラミドと擬似セラミドの化学構造と分子模型。

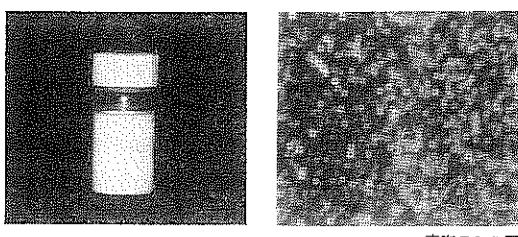


図 10 細胞間脂質を用いたエマルションの外観と顕微鏡写真。

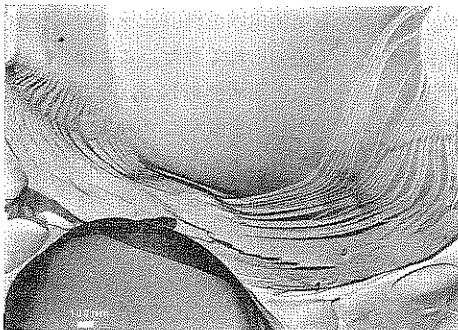


図 11 細胞間脂質を用いたエマルションの電子顕微鏡写真。

明確ではないが、細胞間脂質と同様の機構で水分を保持できるため優れたスキンケア効果が期待できる。

#### 4. おわりに

日ごろ、何気なく見たりあるいは感じたりしている皮膚の状態は、かなり巧妙なしくみによって維持されていること、これには両親媒性の脂質の会合構造形成という界面科学現象が重要な役割を演じていることを紹介した。そして、日常用いている皮膚洗浄剤やスキンケア化粧料に、これらの知見が功みにいかされていることをご理解いただき、少しでも興味をもっていただければ幸いである。

#### 文 献

- 1) 三木吉治、笠井陽一郎、大河原章：“現代の皮膚科学”(金原出版).
- 2) “清潔な暮らしの科学（身体編）”(花王生活科学研究所編, (1988).
- 3) I. H. Blank : J. Invest. Dermatol. **18**, 443 (1952).
- 4) O. T. Jacobi : Proc. Sci. Sect. Good Assoc. **31**, 22 (1959).
- 5) P. M. Elias : Int. J. Dermatol. **20**, 1 (1981).
- 6) G. Imokawa and M. Hattori : J. Invest. Dermatol. **84**, 282 (1985).
- 7) 岡本輝公彦、服部道廣：フレグランスジャーナル **36**, 22 (1979).
- 8) 久野 修、河合道雄、芋川玄爾：日本皮膚科学会第53回東日本学術大会 (1989).
- 9) 副島啓義：表面科学 **10**, 57 (1989).
- 10) 河合道雄、芋川玄爾、岡本輝公彦：皮膚病診療 **11** (5), 430 (1989).
- 11) 芋川玄爾：フレグランスジャーナル **82**, 35 (1987).
- 12) 住田 光、繁田 明、光野雄一郎、鈴木敏幸：日本化粧品技術者会第28回研究討論会 (1989).
- 13) K. Shinoda and S. Friberg : "Emulsions and Solubilization" (John Wiley and Sons, New York, 1986) p. 129.
- 14) 鈴木敏幸、甲斐正信、石田篤郎：油化学 **34**, 938 (1985).
- 15) T. Suzuki, H. Takei and S. Tamazaki : J. Colloid Interface Sci. **129**, 491 (1989).
- 16) 鈴木敏幸、岡本輝公彦：皮膚病診療 **9** (6), 578 (1987).
- 17) 川俣 章：日本特許出願公開昭 62-228048.
- 18) T. Suzuki and H. Tsuda : Proceedings of ISF-JOCS World Congress. Vol. 2, 680 (1988).