

テープストリッピング法を用いた市販サンプロテクト製品の 残留量評価

Evaluation of residual removability of sun protection products by tape-stripping technique

中村 和吉, 有沢 玲

Kazuyoshi NAKAMURA, Rei ARISAWA

1. 緒言

近年の美白志向を反映して様々な種類のサンプロテクト製品が上市されている。その多くは顔や首すじ、上腕部などの外部に露出している部位に塗布され、皮膚表面上に紫外線を吸収・散乱する透明な外観の薄膜を形成する(1,2)。特に夏季用の製品は、多量の発汗や皮脂にも流れ去りにくいウォータープルーフ性能を賦与しており、長時間皮膚上に留まることができる。しかし、この性能ゆえに洗浄によって除去する際には落ちにくい汚れとして皮膚表面上に残留することになり、他の落ちにくい化粧品と同様のリスクを有することになる。

皮膚上に残留した化粧品の評価は、洗浄前後における皮膚表面およびバイオスキン上に塗布した化粧品の色味変化について、表面反射率の変化や目視による主観評価値として表現するなどの方法が主になっている(3)。しかしながら再現性および定量性は必ずしも高いとは言えない。

サンプロテクト製品の皮膚残留に関する調査・報告はきわめて少ないが、これは前述のように皮膚上に形成した薄膜が無色透明に近いことから、塗布前・後の色差として定性的にも定量的にも検出することが極めて困難になっているためである。

そこで本研究ではテープストリップ法を用いて皮膚表面に残留するサンプロテクト成分を剥離して、残留成分中から標的となる成分をFT/IR法にて特定、定量する方法について検討を試みた。一般的にテープストリップ法は、粘着テープにより皮膚表面の角質細胞を剥離する方法で、得られた角質細胞の状態を顕微鏡観察することで、皮膚科学的なデータを収集するのが主たる目的である(4-7)。本研究では本法を援用し角質層のさらに表層部に付着している残留サンプロテクト成分を剥離して、FT/IR法を用いて前述の標的成分の定量が可能であることを明らかにした。本方法の概念図を図1に示す。また、本方法を用いて洗浄剤による皮膚洗浄後の同成分の残留から、洗浄剤の洗浄性についても知見が得られたので合わせて報告する。

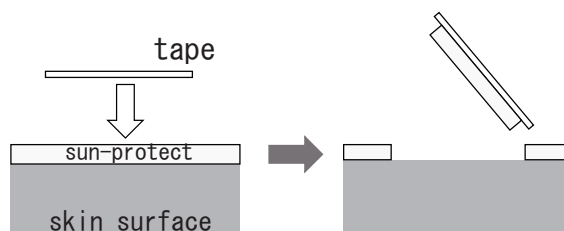


Fig.1 Schematic illustration of tape stripping procedure.

2. 実験

2.1 試料

- ・メンディングテープ（3M社製：幅15mm，基材：セルローストリアセテート，糊剤成分：アクリル樹脂）
- ・市販サンプロテクト製品
花王社製ビオレUVパーフェクトフェイスマイルク（製品Aと略）
カネボウ社製アリーエクストラUVプロテクター（製品Bと略）
資生堂社製アネッサ美白UVプロテクター（製品Cと略）
- ・洗浄料
資生堂社製薬用ハンドソープ（ハンドソープと略）
資生堂社製洗顔専科パーフェクトリキッド（メイク落としと略）
コーセー社製ソフティモホワイトメイク落としシート（シートと略）
- ・p-メトキシケイヒ酸 2-エチルヘキシル（EHMCと略；東京化成社製）

2.2 操作

- ・標的物質の決定

各種サンプロテクト製品を15×40mmに切ったメンディングテープに適量塗布・乾燥後，液膜法試料ホルダーの中空部分（直径32mm）に貼り付け，赤外線分光計（日本分光社製FT/IR460 plus）を用い，透過法により吸光度測定を行った。

- ・テープストリップ試料調製

テープストリップ試料は被験者（著者：20歳代女性）の前内腕部皮膚上で採取を行った。採取時における環境は室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度 $60 \pm 5\% \text{RH}$ とした。皮膚上に各種サンプロテクト製品を所定量塗布・乾燥した場所へ，15×40mmに切ったメンディングテープをのせ，30×50×8 mmのシリコンゴム板上から400 g/cm²の荷重で3秒間押しつけた後，剥離することにより試料を採取した。剥離の繰り返しによる皮膚の損傷を回避するため，被験者からの試料採取のインターバルは4週間毎とした。

剥離したテープ試料は液膜法試料ホルダーの中空部分（直径32mm）に貼り付け，前述と同じ赤外線分光計を用い，透過法により吸光度を求めた。

- ・各種洗浄量の洗浄性評価

同一被験者の前内腕部に各種サンスクリーン製品の所定量を塗布・乾燥後に，各種洗浄料にて製品ラベル記載の方法にて洗浄および脱イオン水によるすすぎを行い，吸水紙で水分を除去した後，前述のテープストリップ法にて残留物を剥離，赤外線分光法による定量を行った。ただし拭き取りシートによる洗浄については，水によるすすぎを行わず，自然乾燥後を待ってから試料採取を行った。

洗浄性は以下の式を用いて算出した。I₀は洗浄前のサンプロテクト製品中に含まれる標的物質のIRピーク強度，Iは洗浄後のピーク強度を示す。

$$\text{洗浄性} = (I_0 - I) / I_0 \times 100 (\%)$$

3. 結果と考察

3.1 サンプロテクト製品中の標的成分の決定

一般的なサンプロテクト製品は，サンプロテクト成分として無機成分である酸化チタンや酸化亜鉛の微粒子が塗膜中で紫外線を散乱・反射するものと，有機成分である芳香族化合物（ケイヒ酸誘導体など）が紫外線を吸収するものの両者が混用されている。

酸化チタン微粒子等の透明な外観を呈する金属酸化物の定量には，蛍光X線法が有効であるが，装置自体が高価であり汎用性があるとはいえない。そこで本研究では比較的安価な赤外線分光計を用いて，有機成分を定量することで製品残留量を求めた。

今回用いたサンプロテクト製品の成分表には有機性プロテクト成分としていずれもEHMCが含有されて

いるとの記載がなされていた。そこで製品中のEHMCを標的物質としてこの物質の量をもってプロテクト製品量と見なすことにした。

図2はメンディングテープ上に形成したEHMC塗膜、サンプロテクト製品塗膜（製品B）およびメンディングテープのみの赤外線スペクトルである。図より、 1512cm^{-1} の芳香族炭化水素由来の共役二重結合伸縮振動ピークが、EHMCと製品Bには確認できるが、メンディングテープのみの試料からはこのピークが見られない。このことより、実際に製品BにはEHMCの含有が確認できた。他の製品A、Cにおいてもこの位置に吸収ピークが見られた。メンディングテープの吸収が重複しないことから、このピーク強度をもってEHMCの定量が可能であるとした。図3にテープ上に展開したEHMC/エタノール溶液濃度と 1512cm^{-1} におけるピーク強度の関係を示す。図よりEHMC濃度とピーク強度との関係には強い正の相関（相関係数：0.98）が見られ、サンプロテクト製品中のEHMC量を求める検量線として使用できることがわかった。

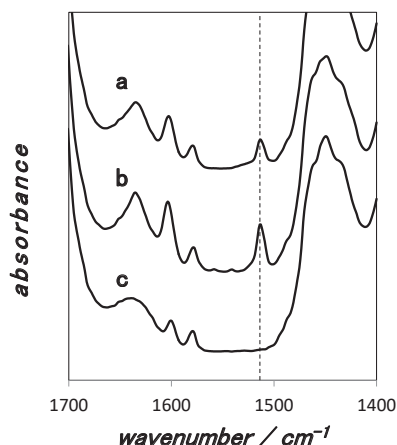


Fig.2 FT / IR spectra of various samples; a: product A on the tape, b: EHMC on the tape, and c: only tape stripping procedure.

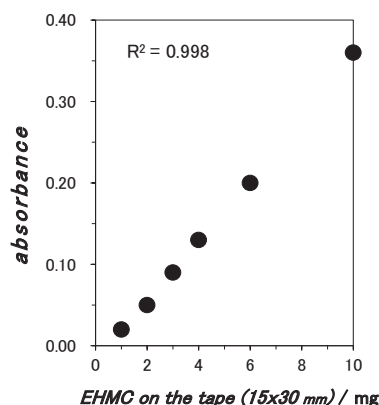


Fig.3 The calibration plot the concentration of EHMC versus the IR absorbance of EHMC at 1512cm^{-1} .

3.2 最適な剥離回数の決定

1回の剥離でテープに付着するEHMC量と剥離回数の関係を求めた。すなわち所定濃度（5.0wt%）のEHMC/エタノール溶液を皮膚上に所定量滴下し塗膜を形成させた後、同じ場所を複数回テープストリッピング法にて剥離し、各剥離回数におけるテープに付着したEHMC量を求めた。結果を図4に示す。図より、1回目の剥離でテープに付着したEHMCは検量線（図3）より、ほぼ全量付着していることがわかった。2回目以降のピーク強度は検量線の下限近傍になっていることからEHMCはほとんど付着していないと判断した。よって本研究では剥離回数は1回で充分であるとした。

3.3 各種洗浄料による皮膚に残留したサンプロテクト製品の洗浄性

サンプロテクト製品A～Cについて、各洗浄料を用いて皮膚上に残留した量を求めた。結果を表1に示す。表は 25°C 、 40°C の洗浄条件における水、ハンドソープ、メイク落としの洗浄効果と、室温下でメイク落としシートを使用した際の洗浄効果を示している。表より 25°C の水だけの洗浄は全ての製品がウォータープルーフ性能を有しており、洗浄性は低い値となった。ハンドソープを併用し

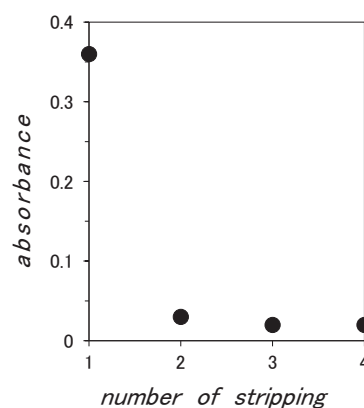


Fig.4 The relation between the IR absorbance of EHMC at 1512cm^{-1} versus the stripping number.

たケースでは製品Cに洗浄性の向上が見られたが、A、Bについては微増にとどまった。一方、メイク落としを併用したケースでは90%近い洗浄性が確認された。また、40℃の水だけでの洗浄においても20℃とケースと同様に製品A、Bでは低い洗浄性のままだったが、製品Cでは90%に到達していた。製品Cは「お湯だけでも落とせる」旨をラベルにも明示されており、記載通りの性能が発現したと考えられる。ハンドソープとメイク落としをそれぞれ使用したケースでは、どの製品も90%近い洗浄性を得た。すなわち、入浴時にボディソープ等を用いて皮膚表面を洗浄すれば、ほとんどのサンプロテクト製品は除去可能であることを示している。一方、メイク拭き取りシートを用いたケースでは、室温においての使用であっても90%近い高い洗浄性が得られた。これは前者2種の洗浄料は主成分の界面活性剤でプロテクト成分を乳化・分散して除去するのに対して、シートはシート内に含まれる各種溶剤によるプロテクト成分による溶解・遊離が有効に進行するためと考える。しかしながら、シート内の不揮発性溶剤が皮膚上に残留することとなり、このまま放置すれば皮膚のべたつきが不快感として感じられるだけでなく、寝衣や枕などの寝具を汚染する原因になりうる。また、これをティッシュペーパー等で拭い去ろうとすると皮膚表面に強い物理的刺激を加えることになり、洗浄性とは異なる議論が別途必要になる。

		A	B	C
25℃	water	46.1	48.8	50.5
	+ hand soap	59.4	59.8	81.1
	+ cleansing liq.	87.9	83.4	92.0
40℃	water	48.2	56.0	90.1
	+ hand soap	86.5	91.4	85.7
	+ cleansing liq.	88.5	88.9	93.8
	cleaner sheet	87.5	86.4	91.7

Table 1 The removability of sun protect product residues on skin by using of various cleansing methods.

4. 結論

本研究で開発した定量方法によって、皮膚上に存在する光学的に透明物質の定量が可能となった。化粧品成分の定量に限らず、外用薬や微生物の皮膚上の分布測定など、本ケースと同様な付着形態をとっていけば、一旦付着物質を溶剤抽出する等の手順が省略でき、簡易に定量が可能となる。ただし、付着物質内の標的物質と剥離用テープの赤外線吸収スペクトルデータに重複箇所が無いことを確認する必要があるのと、全量回収できるまでの剥離回数を事前に求めておくなど、まだ改良の箇所が存在しており、今後のさらなる検討が必要になる。

参考文献

- (1)「コスメティックサイエンス」宮澤三雄 編集, 共立出版 (2014)
- (2)「化粧品成分ガイド 第6版」宇山光男, 久光一誠, 岡部美代治
フレグランスジャーナル社 (2015)
- (3)「化粧品の使用感評価法と製品展開」西嶋茂宏 監修, シーエムシー出版 (2014)
- (4)「剥離パターンによる角層評価 (第1報) 角層パターンの数量化」
松本雅之, 林照次, 新井清一
化粧品技術者協会誌, 32(1), pp.33-42, (1998)
- (5)「テープストリッピングにより非侵襲的に調製されたヒト皮膚角層細胞の生化学成分の分析」
鈴木保博, 黒田秀夫, 神部尚之, 竹ノ内正紀

日本化粧品学会誌, 31 (2), pp.69-77, (2007)

- (6) “The Tape-Stripping Technique as a Method for Drug Quantification in Skin”

J. J. Escobar-Chávez, V. Merino-Sanjuán, M. López-Cervantes, Z. Urban-Morlan, E. Piñón-Segundo, D. Quintanar-Guerrero, A. Ganem-Quintanar

J. Pharm. Pharmaceut Sci., 11 (1), pp.104-130, (2008)

- (7) “The tape stripping procedure – evaluation of some critical parameters”

J. Lademann, U. Jacobi, C. Surber, H.-J. Weigmann, J.W. Fluhr

Euro. J. Pharm. and Biopharm., 72 (2), pp.317-323, (2009)