

天然素材を原料とした乳化剤の検討 —セルロースナノファイバーの乳化性能評価—

東 みなみ*

Development of Emulsifiers using Naturally Derived Materials —Emulsifying Properties of Cellulose Nanofibers—

Minami HIGASHI

セルロースナノファイバー (CNF) は両親媒性をもち、天然由来の乳化剤として期待される。そこで本研究では、県産竹CNFを化粧品用の乳化剤として活用するために、攪拌方法、CNF濃度、乳化温度、オイルの種類についてマイクロスコープ観察、粒度分布、分散安定性を指標に検討した。スクワランを用いたCNF濃度と攪拌方法の検討により、濃度1.0%で十分な分散安定性を示し、攪拌方法によって油滴の粒子径が変化することがわかった。乳化温度の検討では、化粧品製造の乳化工程で一般的な温度である80°Cでは、CNFの凝集が起こり油滴の不安定化や分離が生じた。オイルの種類について検討した結果、油種ごとの乳化適性の違いが明らかとなった。以上の結果より、竹CNFに適した乳化条件を明らかにすることで化粧品向けの天然由来乳化安定剤（ピッカリングエマルション形成剤）として有望であることが示された。

Keyword : 乳化、エマルション、セルロースナノファイバー、CNF、分散安定性

1. 諸 言

乳化とは、本来混ざり合わない油と水など2種類の液体を乳化剤の働きにより安定的に混合する技術であり、食品、化粧品、医薬品などの分野で広く利用されている¹⁾。その中でも化粧品においては、乳化は質感や安定性に直結し、製品の使用感や機能性に大きく影響する重要な技術要素となっている²⁾。

近年、消費者の健康志向や環境配慮の高まりを背景に、化粧品業界では天然由来原料の活用が強く求められている。しかし、乳化剤に関しては、安定性など品質面の懸念から、依然として化学合成品が主流である³⁾。また、乳化剤として一般的である界面活性剤は低分子量であるが故に皮膚へ浸透しやすく、刺激やアレルギーへの懸念が指摘されている⁴⁾。

一方、セルロースなど天然由来の生体高分子は、水と油の両方になじむ両親媒性を有しており、これらのナノファイバーは、界面活性剤を用いずに安定したエマルションを形成するピッカリングエマルション（固体粒子安定型乳化系）の安定剤として注目されている⁵⁾。それらは皮膚への安全性が高いことも報告されている⁶⁾。

また、鹿児島県は全国一の竹林面積を有しているが⁷⁾、竹材としてほとんど利用されずに放置されていることから、森林へ侵食する「竹害」の問題が発生しており、竹の

有効利用が求められている。県内では、有効利用の1つとして竹由来のセルロースナノファイバー (CNF) の製造が行われており、その利用方法について、これまで検討してきた^{8) 9)}。竹CNFについては、木質由来のCNFよりも乳化作用が高いことも報告されている¹⁰⁾。

そこで本研究では、県産の竹由来CNFを活用するために、竹CNFによる乳化条件を明らかにし、化粧品用乳化剤としての可能性を検討することを目的とする。

2. 実験方法

2. 1 CNF濃度および攪拌方法の検討

CNFは、中越パルプ工業(株)製nanoforest-S-BBRB (1.3% 水分散液)¹¹⁾を使用した（表1）。これを水で希釈し所定の濃度に調整したCNF分散液について、B型粘度計（ブルックフィールド製DV-II・12回転）で粘度を測定した。

使用オイルと乳化試験は先行研究⁵⁾を参考に、各濃度のCNF分散液20 gに対し、スクワラン（和光純薬工業(株)製）を4 g加え、30°C条件下、3種類の攪拌方法で乳化処理を行った。このときのCNF濃度と攪拌方法を表2に示す。なお、攪拌強度は、C>B>Aの順であり、条件Bが一般的な乳化工程に使用されるホモミキサーに最も近い条件である。

本研究は、添加したオイルが分離せず、一定期間均一に分散できることを目標としており、乳化性能は分散安定性により評価した。

*食品・化学部

表1 使用したCNF

| 名 称 | 原 料 | 平均分子量 |
|-------------------|------|-----------|
| nanoforest-S-BBRB | 竹パルプ | 100,000程度 |

表2 CNF濃度および搅拌方法

| CNF濃度 | 0 %, 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.3%/20g |
|-------|--|
| 搅拌方法 | A : 回転式ホモジナイザー 10,000rpm B : 回転式ホモジナイザー 26,000rpm C : 超音波ホモジナイザー |

分散安定性は、化粧品や食品分野における初期安定性試験の一般的手法¹²⁾を参考に、サンプル調製後7日間静置した時点での分離状態を指標とし、分散安定性は、乳化層体積(mL)を全体体積(mL)で割って算出した。なお、油水分离のない安定な状態のとき、分散安定性は100%になる。

さらに、分散安定性の結果を補完し、化粧品における使用感などに関わる要因を把握するため、油滴の形状と粒子径を測定した。油滴の形状観察は、デジタルマイクロスコープRH-2000(ハイロックス(株)製)を、油滴の粒子径測定はレーザ回折粒度分布測定装置LMS2000e(セイシン(株)製)を用いた。

2. 2 温度の検討

乳化温度の分散安定性への影響を評価するために、異なる温度(10°C, 30°C, 80°C)による乳化試験を行った。評価は、乳化7日後の乳化層と油層・水層との分離の有無と油滴の粒子径で行った。

2. 3 各種オイルとの適性検討

化粧品原料として登録されており、極性および粘度が異なるオイル(ホホバオイル、オリーブオイル、オレイン酸、

すべて和光純薬工業(株)製)を用いた乳化試験を行った。

2. 1で使用したスクワランと併せて、使用したオイルの特性を表3に示す。評価は2. 2と同様に行った。

3. 結果と考察

3. 1 CNF濃度および搅拌方法の検討

本研究の乳化は、油滴の界面にナノファイバーを吸着させる手法であることから、油滴のサイズと分散安定性を調べる必要がある。そこで、まず油滴のサイズに影響する搅拌強度について検討した。搅拌強度の異なる3種類の方法で30°C、3分間搅拌したエマルションを7日間静置したものマイクロスコープで観察した結果、搅拌の強度で油滴のサイズに違いが見られ、搅拌強度が強くなるに従い油滴のサイズは小さくなる傾向が見られた(図1)。

次に、油滴のサイズを粒度分布測定装置で測定した結果、搅拌方法A, Bでは数十μm, Cは数μmのピーク値をもつ油滴が多くなり、搅拌強度が強くなることで粒子径が小さくなることを確認した(図2)。

また、使用するCNF分散液の粘性が搅拌に影響しないか確認した(図3)。粘度は搅拌の操作性に影響を与え、粘度が高いと搅拌性を悪化させ、その結果分散性が悪くなってしまう。CNF分散液では、ネットワーク構造を形成する濃度域で粘度が増大することが知られている¹³⁾。本実験においてもCNF濃度が高くなるに従い粘度は高くなり、特に0.5%以上から急激に高まったが、濃度1%のときでも搅拌に支障がないことを確認した。

次に、CNFの濃度変化に対する分散安定性を調べた(図4)。その結果、CNF濃度が高くなるにつれ分散安定性は高くなる傾向があった。分散安定性が100%未満のエマ

表3 使用したオイルの特性

| オイル名 | オイルの種類 | 主な用途 | 極性の分類 | 粘度 (mPa·s) | | |
|-------|--------|-----------|---------|------------|------|------|
| | | | | 10°C | 30°C | 80°C |
| スクワラン | 飽和炭化水素 | 軽いエモリエント | 非常に低極性 | 66 | 26 | 5.6 |
| | | 皮脂類似の保護油分 | 低極性 | - | 33 | - |
| | 油脂 | 保湿・エモリエント | 低極性～中極性 | - | 62 | - |
| | | 保湿・浸透促進 | 中極性 | - | 26 | - |

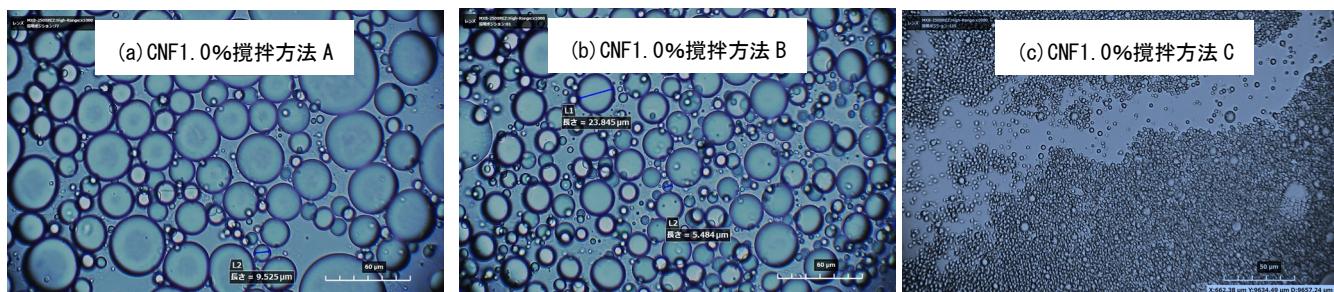


図1 エマルションのマクロスコープ画像(1,000倍)

ルーションでは乳化層と水層に分離した。これは、油層と水層の粘度や比重の差により、エマルションから水層成分が沈降し相分離が生じると報告されていることから¹⁴⁾、本実験においてもCNF濃度が低い状況では粘度も低く、ネットワーク構造が十分構成されずに分離した（オイルの粒を分散・保持できなかった）と推測された。一方、分散安定性が100%に達したものは粘度が高く、ネットワーク構造が十分構成されたと考えられた。搅拌方法A, BではCNF濃度1%以上、搅拌強度が強い方法Cにおいては0.5%以上で安定であった（水やオイルの分離なし）。これは、より高強度の搅拌方法で処理することで油滴サイズが小さくなつたためであると考えられた。

以上の結果より、CNFの搅拌方法と濃度調整によって、分散安定性100%のエマルションを得られることが明らかとなつた。油滴の形状や粒子径は、油性感や使用感などの触感に関与することから²⁾、使用目的に合わせた乳化条件を提供できるようになった。

3. 2 温度の検討

化粧品の乳化工程は、通常80°C前後の加熱下で行われることが一般的である¹⁵⁾。一方で、CNFは加熱により徐々に凝集することが報告されている¹⁶⁾ことから、CNFの適正な処理温度を検討する必要がある。そこで、10°C, 30°C, 80°Cの条件で乳化試験を行つた。オイルにスクワラン4g, CNF分散液濃度1.0%/20gを使用し、搅拌は一般的な条件B（回転式ホモジナイザー26,000rpm）で3分間行い、7日間静置し

た。静置後の外観を目視で観察し、乳化層と油層・水層との分離の有無を評価した。80°Cで搅拌したエマルションは乳化層と油層に分離した。これは、加熱によりCNFが凝集して油滴のサイズが大きくなつたと考えられたことから、各エマルションの粒度分布を測定した（図5）。その結果、10°C, 30°Cで処理した場合は20 μm近辺にピークを持ち、80°Cの場合は10 μm付近と60 μm付近の2箇所にピークが確認できた。

次に、各温度で処理した1%濃度のCNF分散液の粒度分布を測定した（図6, 7）。その結果、10°C, 30°Cで処理したCNF分散液では数十μm付近にピークがあるのに対し、80°Cで処理した場合、数十μmのピークに加え1,000μm付近にもピークがあつた。このことから、80°Cで加熱したエマルションで見られた60 μm付近のピーク（図5の矢印部分）は、CNFの凝集が関係していると考えられた。CNFの添加量は1%と少ないことから、60 μm付近に見られるピークは油滴由来と見なせる。

これらの結果から、CNF分散液を用いた乳化では、80°CではCNFの凝集による油層分離が生じるため、高温での処理は適さないことが分かった。

なお、CNFの形状は纖維状であるため、レーザ回折粒度粒度分布測定により得られる値は、散乱強度から球状粒子径として算出されるために、纖維の幅や長さを直接表してはいない。

3. 3 各種オイルとの適性検討

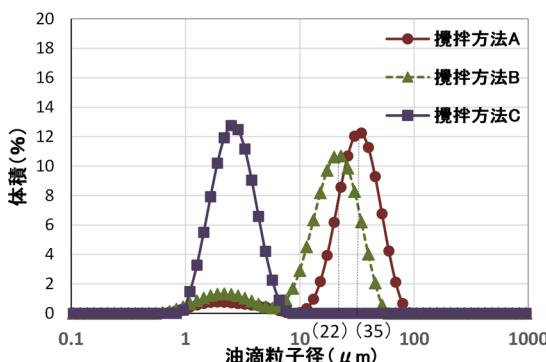


図2 搅拌条件による油滴の粒度分布

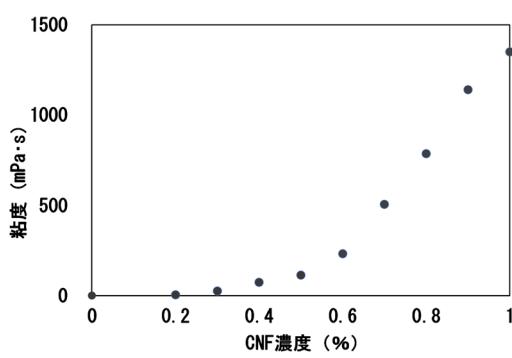


図3 CNF分散液の粘度

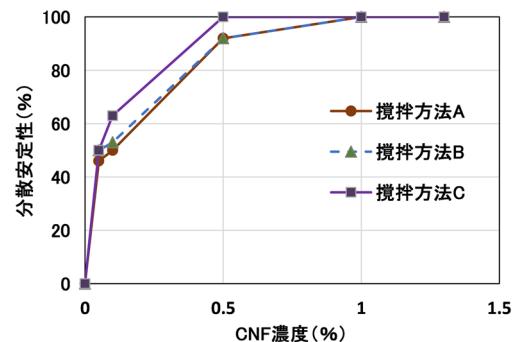


図4 エマルションの分散安定性

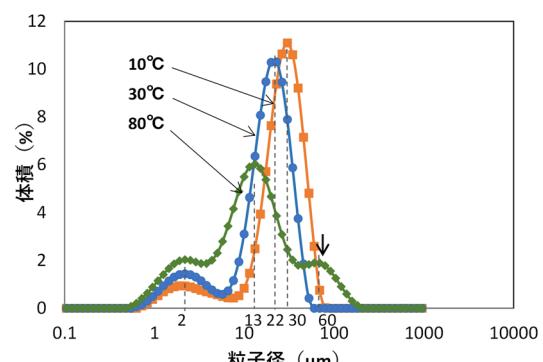


図5 温度条件による油滴の粒度分布

天然由来のオイルの活用を意識して、ホホバオイル、オリーブオイル、オレイン酸について、乳化層と油層・水層との分離の有無を評価した（表4）。

オイルの種類と搅拌強度によって分離の有無に差が見

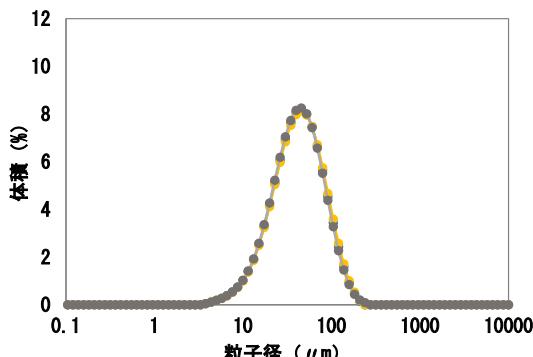


図6 10°C, 30°Cで処理したCNF分散液の粒度分布

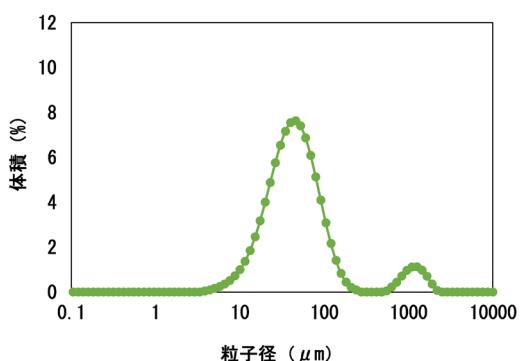


図7 80°Cで処理したCNF分散液の粒度分布

表4 CNF1.0%と各種オイルを用いた乳化試験結果

| No | オイル種類 | 搅拌 | 分離の有無 |
|----|---------|----|---------|
| 1 | ホホバオイル | B | ○ |
| 2 | ホホバオイル | C | ○ |
| 3 | オリーブオイル | B | △(油層分離) |
| 4 | オリーブオイル | C | ○ |
| 5 | オレイン酸 | B | △(油層分離) |
| 6 | オレイン酸 | C | △(油層分離) |



図8 エマルションのマイクロスコープ画像
(表4 No. 6 / 1,000倍)

られ、極性の低いオイルで分離しない傾向があった。ホホバオイルは搅拌方法B, Cにおいて分離はなく、CNFの乳化に適していることが分かった。

オリーブオイルでは、搅拌方法Bで乳化層と油層が分離したが、搅拌方法Cでは分離しなかった。オリーブオイルは本研究で用いたオイルの中で最も粘度が高かったことから、乳化において強い搅拌が必要であることが分かった。

オレイン酸は、搅拌方法B, Cにおいていずれも乳化層と油層の分離が生じ、CNFの乳化に適さないことが分かった。オレイン酸を搅拌方法Cで乳化させたサンプル（表4のNo. 6）の乳化層のマイクロスコープ画像を図8に示す。油滴を確認できるが、CNFとスクワランの安定したエマルション（図1(c)）と比較して、油滴の粒子径は不均一であった。オレイン酸は使用したオイルの中で最も極性が高く水との親和性が高いことから、安定な液滴界面が形成されず、エマルションの安定性が低下したと考えられる。

4. 結 言

本研究では、地域資源を活用した竹由来CNFを用いた乳化剤としての利用可能性について検討した。CNFの濃度および搅拌方法が乳化性能に及ぼす影響を評価し、適切な濃度と高いせん断力を有する搅拌方法により、水や油の分離を防ぎ、安定なエマルションが形成されることが示された。また、乳化温度の検討により、CNFは高温において凝集しやすいことから、乳化工程温度の制御が重要であることが示唆された。さらに、スクワランやホホバオイルなどの化粧品用オイルとの乳化適性の比較から、オイルの極性や粘度によって分離の有無に差があることが示された。

これらの結果は、CNFが天然由来の新規乳化剤素材として有望であり、特に化粧品分野においてサステナブルな代替材料としての応用可能性を示すものである。

参 考 文 献

- 1) 堀内照夫：“エマルション安定化・評価技術”，3-4 (2020)
- 2) 野々村美宗：日本接着学会誌，52(5), 134-138(2016)
- 3) 堀内照夫：日本化粧品技術者会誌，44(1), 2-22 (2010)
- 4) 山下裕司, 川崎由明, 坂本一民：総合危機管理, No2, 71-75 (2018)
- 5) 久保田紋代, 後居洋介：ファインケミカル, 52(12), 24-30 (2023)
- 6) 小倉勇, 藤田克英, 堀江祐範, 森山章弘, 真野浩行, 田井梨絵：“セルロースナノファイバーの安全性評価書”，56-59 (2025)
- 7) 林野庁森林資源現況総括表（令和4年3月31日現在）
- 8) 東みなみ：鹿児島県工業技術センター研究報告, 33, 13-17 (2019)

天然素材を原料とした乳化剤の検討

- 9) 東みなみ：鹿児島県工業技術センター研究報告, **36**, 1-5 (2022)
- 10) 辻翼：紙パック協誌, **76**(2), 115-119 (2022)
- 11) 中越パルプ工業nanoforestパンフレット
- 12) 柴田雅史：ファインケミカル, **52**(12), 15-23(2023)
- 13) 田仲玲奈：日本レオロジー学会誌, **50**(1), 73-82
- 14) 堀内照夫：“エマルジョン安定化・評価技術”, 136-147 (2020)
- 15) 山田泰三：オレオサイエンス, **23**(7), 395-400 (2023)
- 16) Eva-Lena Hult et al. : Polymer , **42**(8), 3309-3 (2001)