

サーファクチンナトリウムを用いたD相乳化法による界面被覆型エマルジョンの調製

坂本 馨子 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, k3020837@kadai.jp)

脇田 和晃 (日油株式会社, kazuaki_wakita@nof.co.jp)

大角 義浩 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, ohzuno@cen.kagoshima-u.ac.jp)

武井 孝行 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, takei@cen.kagoshima-u.ac.jp)

吉田 昌弘 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp)

Preparation of stable emulsion using sodium surfactin in D phase emulsification method

Kaoruko Sakamoto (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Kazuaki Wakita (NOF Co., Japan)

Yoshihiro Ohzuno (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Takayuki Takei (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Masahiro Yoshida (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

要約

現在、消費者のニーズに合わせて様々なエマルジョン化粧品が商品化されている。エマルジョンとは、水と油のような互いに溶解しない2種類の液体の一方が連続相となり、他方が微細な多数の液滴となって連続相中に分散した系のことである。低エネルギー乳化法の一つであるD相乳化法では、合成界面活性剤が一般的に用いられている。しかし、化粧品は直接肌に接触するため、天然界面活性剤の方が好まれる傾向にある。そこで本研究では、D相乳化法によるエマルジョンの調製に天然界面活性剤であるサーファクチンナトリウムが適用できるか調査することを第一の目的とした。さらに、エマルジョンを物理的に安定化させるために、液滴界面をゲル被膜で覆ったエマルジョンゲルの調製を第二の目的とした。D相中にサーファクチンナトリウムを添加した条件では、O/Dゲルを形成でき、微細なO/Wエマルジョンを調製することができた。また、その微細な油滴を、アルギン酸膜、アルギン酸プロピレングリコールエステル/キトサン複合膜(皮膜1)、またはアルギン酸プロピレングリコールエステル/グリコールキトサン複合膜(皮膜2)で被覆することを試みた結果、皮膜1および2により油滴を覆うことができた。さらに、皮膜2で覆ったエマルジョンの方が、皮膜1で覆ったものよりも安定性が高いことが明らかとなった。

キーワード

エマルジョン, 低エネルギー乳化法, D相乳化法, サーファクチンナトリウム, ゲル被膜

1. 緒言

現在、消費者のニーズに合わせて様々なエマルジョン化粧品が販売されている。エマルジョンとは、水と油のような互いに溶解しない2種類の液体の一方が連続相となり、他方が微細な多数の液滴となって、連続相中に分散保持されている系のことである(辻, 1992)。エマルジョン化粧品は、皮膚へ水分を継続的に供給する保水効果、皮膚からの水分蒸発を防ぐ閉塞効果の両方の効果を併せ持っている。

一般的にエマルジョンの調製方法は、高エネルギー乳化法と低エネルギー乳化法の2つに分類される。本研究では、ホモジナイザーのような特別な機器を使用せず、低コストでエマルジョンを調製できる低エネルギー乳化法に注目した。その低エネルギー乳化法の中でも、鷲谷ら(鷲谷他, 1991)が報告したD相乳化法に着目した。D相乳化法ではまず、界面活性剤、多価アルコール、水を混合することでD相を調製する。そこに油相を攪拌しながら添加していくと、特定の組成範囲で流動性のないゲル状となる。このとき形成したゲルはO/Dゲルと呼ばれる。このO/Dゲルは両連続マイクロエマルジョンの構造(図1)をしており、O/Dゲルに水相を添加することで、微細な油滴を有するO/Wエマルジョンを調製できる。

このD相乳化法では、ドデシルポリオキシエチレンエーテル

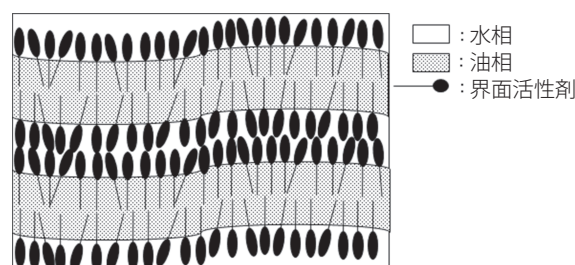


図1：両連続マイクロエマルジョンの構造

やオレイルポリオキシエチレンエーテルなどの合成界面活性剤が一般的に使用されている(遠藤他, 1991)。しかし化粧品は肌に使用するものであるため、合成界面活性剤よりも天然界面活性剤の方が好まれる傾向にある。そこで、天然界面活性剤であるサーファクチンナトリウム(図2)に着目した。サーファクチンナトリウムは生分解性が高く、皮膚への刺激性が低いといった特徴を有する(Kurozuka, 2017)。本研究では、D相乳化法によるエマルジョンの調製を行うにあたり、サーファクチンナトリウムを適用できるか調査することを第一の目的とする。

D相乳化法によって微細な液滴を調製できた場合、そのエマルジョンは膨大な界面自由エネルギーを有することになり、熱力学的に不安定な系になってしまう。そこで安定性を向上させるため、液滴をゲル被膜で覆い、物理的に安定化したエマルジョンの調製も試みた(吉田他, 2015)。以上をまとめると、本研究では紫外線吸収剤(メトキシケイヒ酸メチル

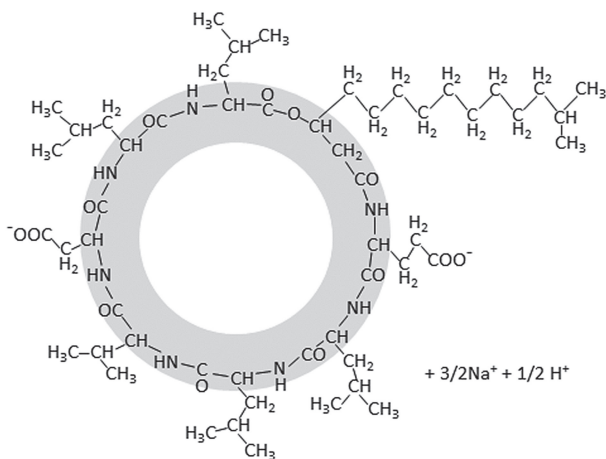


図2：サーファクチンナトリウムの構造

ヘキシル) を包括したUVケア化粧品へ応用展開を目指し、①サーファクチンナトリウムを使用したD相乳化法によるエマルジョンの調製、ならびに②液滴界面をゲルで被覆したエマルジョンの調製を目的とする。

2. 実験方法

2.1 試薬

グリセリン、アルギン酸ナトリウム (以下、アルギン酸Naと省略する)、グリコールキトサンは和光純薬工業株式会社のもを、サーファクチンナトリウムはカネカ株式会社のもを、紫外線吸収剤であるメトキシケイヒ酸メチルヘキシルは日清オイリオグループ株式会社のもを、アルギン酸プロピレングリコールエステル (エステル化度75%以上、以下ではアルギン酸PGと省略する) は株式会社キミカのもを、クエン酸は関東化学株式会社のもを、キトサン (脱アセチル化度80%) は焼津水産化学工業株式会社のもを、フルオレセイン-4-イソチオシアネート (以下FITC-Iと略記) は株式会社同仁化学研究所のもを使用した。

2.2 サーファクチンナトリウムを用いたD相乳化

2.2.1 O/D ゲル調製方法

サーファクチンナトリウム0.25 g、グリセリン4 g、蒸留水0.75 gからなるD相に、メトキシケイヒ酸メチルヘキシルからなる油相を0.5 ml/minの速度で添加した。O/D相中の油相濃度を60～90 wt%とし、O/Dゲル形成条件を調査した。

2.2.2 O/W エマルジョン調製方法

油相濃度が80 wt%のO/Dゲルを、蒸留水 (水相) で希釈し、O/Wエマルジョンを調製した。O/D相と水相の重量比を1:1.5とした。

2.3 アルギン酸被膜

2.3.1 O/D ゲル調製方法

サーファクチンナトリウム0.25 g、グリセリン3.5 g、4 wt%アルギン酸Na水溶液1.25 gからなるD相に、メトキシケイヒ酸メチルヘキシルを0.5 ml/minの速度で添加した。O/D相中の油相濃度を60～90 wt%とし、O/Dゲル形成条件を調査した。

2.3.2 O/W エマルジョン調製方法

油相濃度が80 wt%のO/Dゲルを、0.17 wt%クエン酸水溶液からなる水相で希釈し、O/Wエマルジョンを調製した。O/D相と水相の重量比を1:1.5とした。

2.4 アルギン酸PG/キトサン被膜

2.4.1 O/D ゲル調製方法

サーファクチンナトリウム0.25 g、グリセリン3.5 g、4 wt%アルギン酸PG水溶液1.25 gからなるD相に、メトキシケイヒ酸メチルヘキシルを0.5 ml/minの速度で添加した。O/D相中の油相濃度を60～90 wt%とし、O/Dゲル形成条件を調査した。

2.4.2 O/W エマルジョン調製方法

油相濃度が80 wt%のO/Dゲルを、蒸留水で希釈し、第一段階O/Wエマルジョンを調製した。その際、O/D相と水相の重量比を1:1.5とした。この第一段階O/Wエマルジョンに、0.03 wt%キトサン水溶液5 mlを加え、第二段階O/Wエマルジョンを調製した。

ここで、キトサン水溶液の調製方法を以下に示す。蒸留水にキトサンを添加後、塩酸水溶液を用いてpH4に調整し、キトサンが溶解するまで攪拌した。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH6に調整した。

2.5 アルギン酸PG/グリコールキトサン被膜

2.5.1 O/D ゲル調製方法

O/Dゲル調製方法は2.4.1と同様である。

2.5.2 O/W エマルジョン調製方法

油相濃度が80 wt%のO/Dゲルを、蒸留水で希釈し、第一段階O/Wエマルジョンを調製した。O/D相と水相の重量比を1:1.5とした。この第一段階O/Wエマルジョンに、0.03 wt%グリコールキトサン水溶液5 mlを加え、第二段階O/Wエマルジョンを調製した。

2.6 蛍光顕微鏡観察

2.4.2、2.5.2で調製したエマルジョンは、油滴界面で被膜が形成されているか観察するため、蛍光顕微鏡 (ニコン製 Ti-EA-DEF-Ph2型) を用いて観察した。蛍光試薬として、キトサンのアミノ基と結合するFITC-Iを用いた (Abbas et al., 2015)。

3. 実験結果

3.1 サーファクチンナトリウムを用いたD相乳化

3.1.1 O/D ゲル調製結果

O/D相中の油相濃度が60～90 wt%となるように油相を添加したところ、油相濃度が75～90 wt%のとき、流動性のないO/Dゲルを形成することができた (図3)。

3.1.2 O/W エマルジョン調製結果

調製したエマルジョンを顕微鏡で観察したところ、微細な液滴 ($0.79 \pm 0.37 \mu\text{m}$) を確認できた (図4)。よって、サーファクチンナトリウムはD相乳化法に適用できることが明らかとなった。

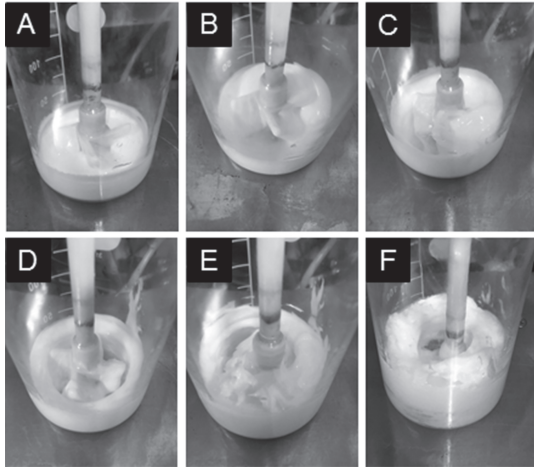


図3：O/Dゲル外観写真

注：O/D相中油相濃度／(A) 60 wt%、(B) 70 wt%、(C) 75 wt%、(D) 80 wt%、(E) 85 wt%、(F) 90 wt%。

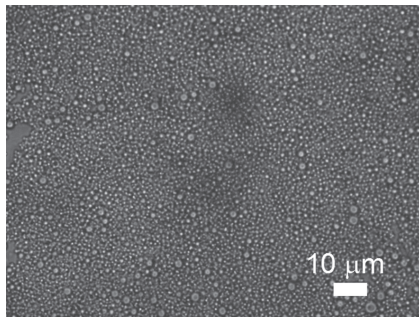


図4：エマルジョン観察写真

3.2 アルギン酸被膜

本章では、アルギン酸からなる油滴被膜の作製を試みた。その被膜形成には、アルギン酸NaのpKaが約3.5である点を利用している。アルギン酸Naは酸性水溶液中ではカルボキシル基がプロトン化し、水に不溶のアルギン酸として析出する。そこで、アルギン酸Naを添加したエマルジョンのpHをクエン酸の添加により低下させアルギン酸のカルボキシル基をプロトン化することにより析出させたアルギン酸によって被膜を形成できると考えた(図5)。

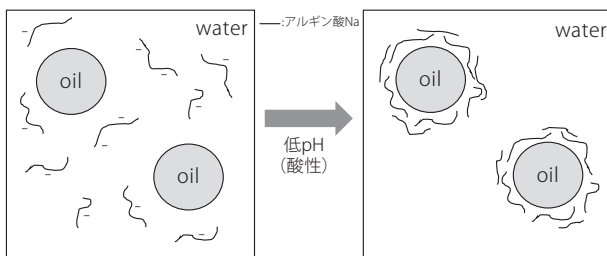


図5：アルギン酸被膜形成メカニズム

3.2.1 O/D ゲル調製結果

O/D相中の油相濃度が60～90 wt%となるように油相を添加したところ、油相濃度が80～90 wt%のとき、O/Dゲルを形成することができた。

3.2.2 O/W エマルジョン調製結果

調製したエマルジョンは、攪拌終了後すぐに油相が分離した(図6)。これは今回調製したエマルジョンのpHは約3.0であり、サーファクチンナトリウムの使用推奨pH(6.5～8.0)の範囲から外れていることが原因であると考察される。サーファクチンナトリウムは環状ペプチドの親水部と炭化水素鎖の親油部からなる構造をしており、使用推奨pH範囲内では親水部のカルボキシル基がCOO⁻となっている。しかし酸性領域ではカルボキシル基がプロトン化し、界面活性剤としての効果が阻害されたと考察される。

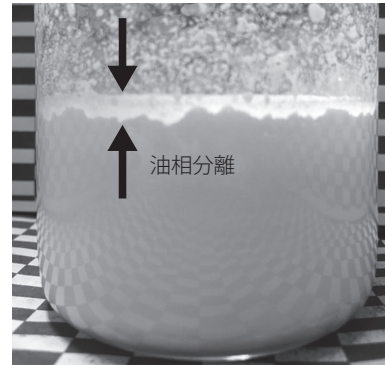


図6：エマルジョンの外観写真

3.3 アルギン酸PG/キトサン被膜

アルギン酸Naを用いた系では、水相のpHを、サーファクチンナトリウムの界面活性作用の低下をもたらす酸性に調整する必要があったためにエマルジョンは不安定となった。そこで本章では、アルギン酸PGおよびキトサンとの複合膜の作製を試みた。アルギン酸PGは親水基と親油基をもつ両親媒性であるため、第一段階O/Wエマルジョンでは、アルギン酸PGが油滴表面に吸着できる。そのエマルジョンにキトサン水溶液を添加することで、アルギン酸PGのもつカルボキシル基とキトサンのもつアミノ基による静電的相互作用より、アルギン酸PG/キトサン複合膜を形成すると考えた(図7)。

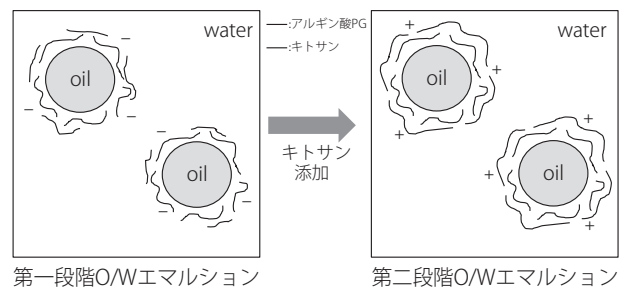


図7：アルギン酸PG/キトサン被膜形成メカニズム

3.3.1 O/D ゲル調製結果

O/D相中の油相濃度が60～90 wt%となるように油相を添加したところ、油相濃度が75～90 wt%のとき、O/Dゲルを形成することができた。

3.3.2 O/W エマルジョン調製結果

調製したエマルジョンの蛍光顕微鏡観察写真より、油滴の周りにキトサンの蛍光を確認することができた (図8)。この結果より、アルギン酸PG/キトサン複合膜が形成したと考えられる。しかし調製したエマルジョンは油相の分離がみられ、乳化状態は不安定であった。3.2.2と同様に、サーファクチンナトリウムの使用推奨pH (6.5 ~ 8.0) の範囲から外れていることが原因であると考えられる。キトサン水溶液のpHを6.0に設定した理由は、それ以上のpHではキトサンが析出するためである。そこで次章では、pH6.5 ~ 8.0の範囲内で複合膜の形成が可能な系を試みた。

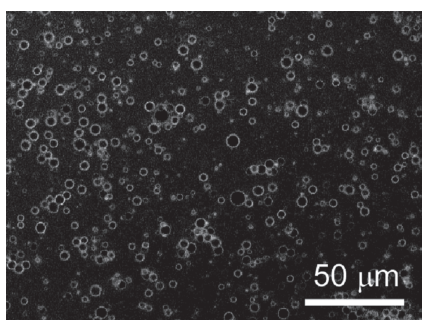


図8：蛍光顕微鏡観察写真(アルギン酸PG/キトサン皮膜)

3.4 アルギン酸PG/グリコールキトサン皮膜

本章では、アルギン酸PGおよびグリコールキトサンによる被膜形成を検討した。グリコールキトサンはキトサンにグリコール基が修飾されているため、中性領域でも溶解することができる。このグリコールキトサンを用いることで、pH6.5 ~ 8.0の範囲内でエマルジョンを調製できると考えた。

調製したエマルジョンの蛍光顕微鏡観察により、油滴の周りにグリコールキトサンの蛍光を確認することができた (2.3 ± 2.1 μm) (図9)。なお、このエマルジョンのpHは7.4であった。この結果より、アルギン酸PG/グリコールキトサン複合膜を形成できたと考えられる。また、調製したエマルジョンの安定性をキトサン系と比較した (図10)。キトサン系では調製直後に油相の分離がみられ、1日後には水相と油相の分離が確認された。一方、グリコールキトサン系では調製から1日後も水相と油相の分離はなく、乳化状態が向上した。以上より、サーファクチンナトリウムの使用推奨pH範囲内でエマルシ

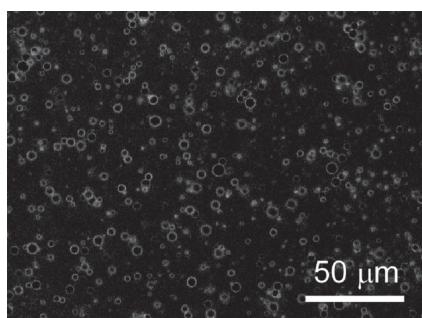


図9：蛍光顕微鏡観察写真(アルギン酸PG/グリコールキトサン皮膜)

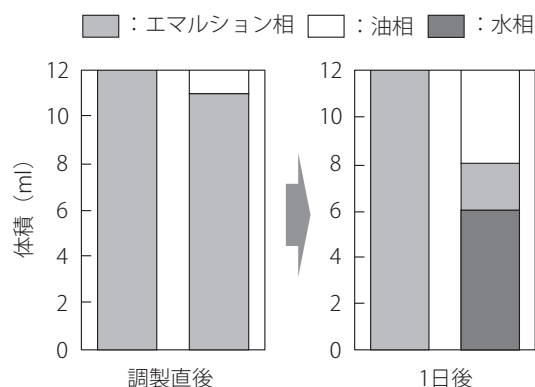


図10：乳化状態の比較

注:左 グリコールキトサン系、右 キトサン系; 調製したエマルジョン12 mlをメスシリンダーに入れ、40 °Cで1日静置した後のエマルジョンの分離の様子。

ンを調製し、アルギン酸PG/グリコールキトサン複合膜を形成することができた。

4. まとめ

本研究では、天然界面活性剤であるサーファクチンナトリウムが、D相乳化法へ適用できることを明らかにした。また、D相乳化法によって調製したエマルジョンの液滴表面をゲル被膜で覆い、物理的に安定なエマルジョンを調製できるか検討した。その結果、アルギン酸PGおよびグリコールキトサンからなる被膜で油滴を覆うことにより、エマルジョンを安定化できた。将来、本研究成果である安定なエマルジョンからなるUVケア化粧品への応用展開を目指したい。

引用文献

- Abbas, S., Karangwa, E., Bashari, M., Hayat, K., Hong, X., Sharif H. R., and Zhang, X. (2015). Fabrication of polymeric nanocapsules from curcumin-loaded nanoemulsion templates by self-assembly. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 23, 81-92.
- 遠藤正行・鷺谷広道 (1991). D相乳化法によるトリグリセリドO/Wエマルジョンの作製. *油化学*, Vol. 2, No. 2, 133-139.
- Kurozuka A., Onishi S., Nagano T., Yamaguchi K., Suzuki T. and Minami H. (2017). Emulsion polymerization with a biosurfactant. *Langmuir*, Vol. 33, No. 23, 5814-5818.
- 鷺谷広道・鍋田一男・永井昌義 (1983). D相乳化法による微細O/Wエマルジョンの調製法開発と工業化. *油化学*, Vol. 40, No. 11, 988-994.
- 辻薦 (1992). 乳化・可溶化の技術 第8版. 工学図書.
- 吉田昌弘・武井孝行・板垣亮平・大角義浩・脇田和晃・高分子. ハイドロゲル被覆型O/Wエマルジョン、その製造方法、および該O/Wエマルジョンを調製するための界面活性剤組成物, 出願人: 国立大学法人鹿児島大学、日油株式会社, 特願 2015-120682.

(受稿：2017年11月18日 受理：2017年11月30日)