

## エマルションの安定性を高めるためのコツ： 「たかが乳化、されど乳化」の観点から

山下裕司<sup>1)</sup>、坂本一民<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 千葉科学大学薬学部、<sup>2)</sup> 東京理科大学理工学部

### 1. はじめに

乳化物(エマルション)とは「混ざらない複数の液体からなる分散系で、平衡状態では相分離する不安定な混合系」であり、目的とする用途に応じた分散状態・安定性・機能を求めてさまざまな工夫がされてきた。本稿では「たかが乳化、されど乳化」という観点から、エマルションを作るプロセス、すなわち乳化について考えてみた。相いれない関係を「水と油」というように、ほっておくと分離してしまう乳化のプロセスの例えとして、ドレッシングを作ることを想定してみる。すなわち、サラダ油と水を入れた容器を十分に振り混ぜると濁った分散系となるが、手を休めるとすぐに元の油と水とに分離してしまう。すなわち、混ざらない液体を分散させるためには攪拌などのエネルギー付与が必要で、液滴の分散により界面積を増大させて乳化粒子を生成するが、放置するとすぐに液滴は合一し界面積が最少となる油水2相に分離する。この「混ざらない液体を混ぜて分散系とするドレッシング作り」から、乳化の本質を明示する挙動を体感できる。(Figure 1) すなわち、乳化とは本来油相と水相のように平衡状態では相分離してしまう混合系を、目的とする用途に応じた分散状態と安定性のあるものにするためのプロセスであり、得られた液/液分散系が用途に応じた機能を持つエマルションである。ドレッシングとしてオリーブオイルとワインビネガー(バルサミコ)をかけて味わうサラダ、ラー油に醤油と酢を混ぜて味わいを深める餃子のたれは、いずれも乳化物の微妙な混合と分離の不安定性がおいしさを演出している<sup>1)</sup>。すなわち、これらはいずれも非平衡、不均一系である乳化物の微妙な危うさを賞味する食品である。

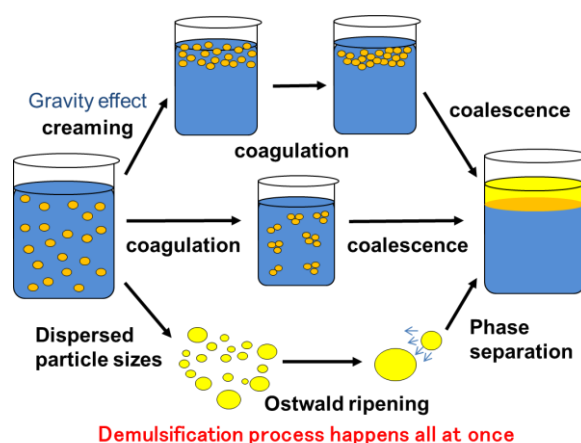


Figure 1. Demulsification Mechanism

一方、乳化物の実例として乳化のタイプの説明に使われる牛乳(O/W)やバター(W/O)の場合、分散系として安定でかつ賞味に適した粒子径とその分布を持ち、さらには舌触り(テクスチャー)などの感覚に連動するレオロジー特性を具備する事が求められる。そのために乳化プロセスにおいて界面エネルギーを減少させ、分散を容易にするための界面活性剤(乳化剤)や、分散粒子の凝集・合一を抑制させるための粘度調整剤などが実践的に用いられる。食品の場合はこのような乳化の安定・不安定要因を微妙に使い分けることによって、味わい深く・食卓の演出にもつながる乳化プロセスや乳化物の開発がたゆまず試みられている。これとは対照的に化粧品分野では基本的に3年間の品質保証が求められる<sup>2)</sup>、このため化粧品の開発当事者は作りやすく、安定で、使い心地の良いものという、乳化の本質に相反するような課題への挑戦を求められる事もしばしばである。このため食品に比べてより本質にせまる乳化物を得るための基礎研究とその応用に力が入れている。

互いに混ざらない水と油も、力づくで攪拌

すれば乳化し、安定にしたいければ乳化剤(界面活性剤)を添加すればよい(たかが乳化)、そうは言っても使い心地が良く、使って安心で、品質の変わらない乳化物は誰にでもできる物ではない(されど乳化)。そこで、本稿では乳化の本質を考えつつ、課題を解決し・より良い製品とする為の実用技術としての乳化について考えてみる。

## 2. たかが乳化

乳化系は自然の中にも沢山存在し、油脂の消化吸収に関わる胆汁酸の役割や、体内で脂質の輸送・代謝を担うリポタンパクなど生体の機能や代謝の根幹を成して、生命体では物質の代謝と系内外への移動など、動的で非平衡な状態を定常的に維持・制御するシステム(ホメオスタシス)の支配下にある事が、乳化物が安定に機能を発揮できる要因と考えられる。また、食品系では上述のように乳化の安定・不安定な状態を使いこなした食品がたくさん知られている。これら食品系乳化物が所要性能を満たし得る理由として、殆どの場合において系が複雑で、固体あるいは液晶の介在によって乳化系の不安定要因である界面を安定化し、所要性能を維持すべき条件(保存期間や賞味期限)において系の変化が少ない事があげられる。従って、経験的に築かれたノウハウや匠の技を適切に用いれば、十分に安定で期待する微妙な機能を持つ乳化物の調製を再現性良く実現できるという特徴がある。

化粧品や医薬品の乳化においても、特定の匠の技を駆使できる人材とその技術の継承および製造現場のプロセス管理を徹底すれば、同様に一定品質の乳化物を製品として継続的に提供することも不可能ではない。実際、処方やプロセスを厳密に管理することによって、消費者から信頼され長期にわたって愛用されるクリームなどの長寿命商品が存在し、各メーカーが独自の処方や製法を堅持する事によって特徴ある乳化製品を提供している。しかしながらこれをもって「たかが乳化」あるいは「できて当たり前」の意識やプロセス管理が甘い状況に陥ると、原料品質の変化やスケール

アップなどにおいて原因不明のトラブルに陥ることもまれではない<sup>2</sup>。このような潜在的落とし穴を未然に防ぎ、起こってしまったトラブルを早期に解決するためには、乳化物が熱力学的に非平衡系でかつ本質的に不安定である事を認識し、種々の乳化学理論を熟知し駆使する事が必要である。これによって実用的な所要性能と品質をもつ乳化物を継続して製造し、さらには新しい機能や特性の製品を市場に送り出す事も可能である。このためには「たかが乳化」や「できて当たり前」といった意識を払拭し、その奥にある乳化の複雑さ、深さを知り新たな挑戦を続けることが必要となる。

## 3. されど乳化

化学工学の視点から長年にわたって化粧品業界における乳化プロセスの制御や問題解決を実務的にサポートしている T.J.Lin 博士は、最近の乳化系化粧品の開発・製造でマーケティングよりの製品コンセプトが原因と考えられるトラブルが多く発生しているとその近著で指摘している<sup>2</sup>。その具体的な例として、全成分表示の導入が消費者に商品情報を正しく伝え使用上のトラブルを未然に防ぐと言う本来の主旨を逸脱し、処方開発者に天然系原料などコンセプト成分の配合を強いる結果、使用経験の少ない成分が他の原料との間で引き起こす不測の相互作用による乳化物の不安定化や、パラベンや EO 系乳化剤のように長年の使用で安全性の懸念もなく乳化の基本成分として使いこなされてきた成分を、製品イメージ優先のために処方から排除することによる製造や品質保持上のトラブルなどが挙げられている。Lin 博士は同書の緒言で、これらを自らの初心者体験に擬して「エマルション安定性の低下(emulsion stability deteriorated)」の「情緒安定性の低下(emotional stability deteriorated)」とのタイプミスと揶揄している。このように風当たりの強い中でも処方技術者の新たな挑戦は続いており、これを「されど乳化」の視点からいくつかのアプローチで整理してみたい。

Lin 博士は化学工学者の立場からスケール

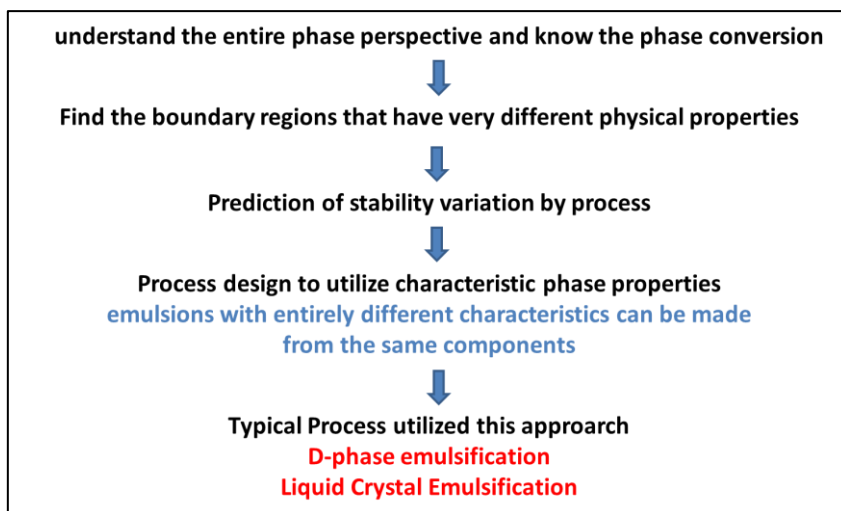


Figure 2. Utilization of Phase Diagram

アップで起こりがちなトラブルの処理や、時代の要請に即したより少ないエネルギーで生産するための乳化プロセスの考え方を低エネルギー乳化法(LEE)として紹介しているが、その際プロセスファクターが重要な理由は乳化がいずれは相分離する熱力学的に不安定な系である事の十分な認識が鍵である為と述べている<sup>2</sup>。この、本質的に不安定な系において、如何にして望ましい安定性と使い心地の良さを共存させるか、これこそが処方技術者、プロセス設計者の腕の見せどころと言える。その成功例として、転相乳化、D相乳化、液晶乳化など日本が世界に誇るいくつかの実用技術が知られている。これらの乳化法ではいずれの場合も、乳化すべき成分を水相、油相および界面活性剤相の基本3成分を頂点とする相図を用い、成分の配合割合によってどのような相が出現するかを知り、これをプロセス設計に取り入れている事が特徴と言える<sup>3</sup>。

<相図を活用したアプローチ> 相図の全体像と組成による相変化を知ることにより、わずかの成分比の違いで全く異なった物性が出現する境界領域を予め認識できる事から、製造プロセスによる安定性の変化の予測が可能となり、特定の相が持つ物理特性を活かしたプロセス設計によって、最終的な組成が同じであってもまったく異なる性質の乳化物となる。このアプローチを活かした典型的な乳化法がD相乳化および液晶乳化である<sup>1-3</sup>。(Figure 2)

<HLBを活用したアプローチ> それぞれの界面活性剤には特有な疎水性/親水性バランス(HLB)があり、油側もその性質は一樣ではない(所要 HLB)。これを統一的に整理し応用に活かす概念が HLB であり、その温度特性(PIT)も考慮してよりシステマティックに目的とする粒径やレオロジー特性や安定性を持つ乳化物を得る方法が転相乳化法であ

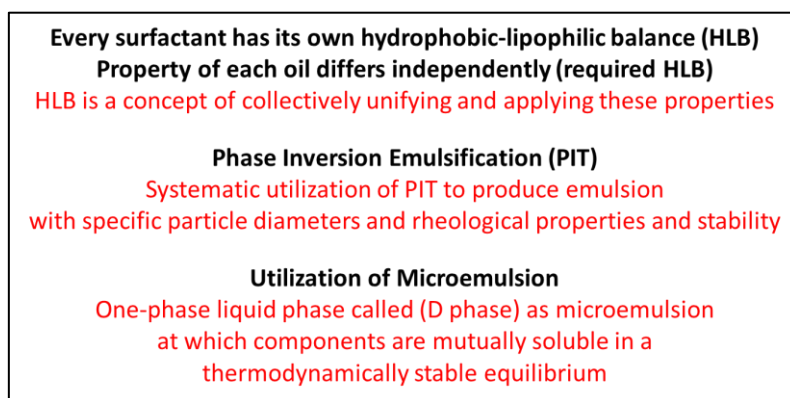


Figure 3. Utilization of HLB

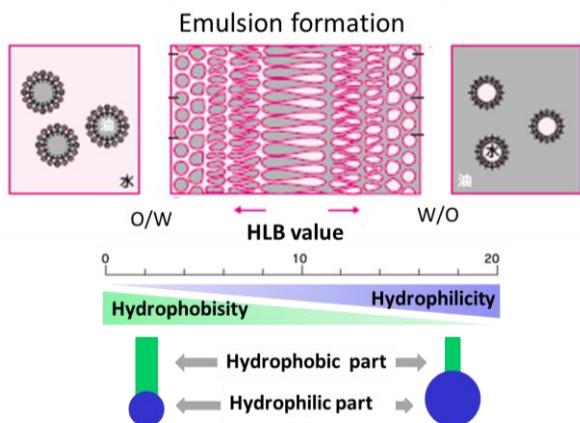


Figure 4. Structure and HLB

る。篠田・國枝らによる相図を駆使した EO 系界面活性剤の溶液状態に関する一連の基礎研究は上記二つのアプローチに対する理論的基盤を確立し、応用への貢献も多大なものである。界面活性剤の親水性と疎水性がバランスした状態では D 相とよばれる界面活性剤濃度の高い1液相があらわれ、この状態は慣用的にマイクロエマルジョンと呼ばれるが、実は 3 成分が相互溶解した熱力学的に安定な平衡状態である。マイクロエマルジョンは超微細(ナノオーダーの分散粒子)で安定な乳化物の調整や、D 相または水相と油相が独立に連続相として存在する両連続型の新しい剤型にも応用されている。(Figure 3) このように HLB をもとにした乳化プロセスの設計は EO 系乳化剤で広く活用されている。(Figure 4) しかしながら HLB は算出法によって異なる値となり、曇点などの物性値とも直接的対応性がない。(Figure 5) さらに同じ非イオン系乳化剤でもポリグリセリン系では EO 系と異なる温度特性

を示すことから、これらのアプローチが必ずしも当てはまらない。我々は HLB に代わる新たな指標として「複合的界面活性剤特性 (ISP)」を提案した<sup>4</sup>。ISP は TLC を用いて簡便に求められる乳化剤の親水性・疎水性を示す実験的な指標であり、その体系化を試みており、曇点や転相温度などの物性値との良好な相関性や、EO 系とポリグリセリン系の混合系乳化への応用可能性を見出している。(Figure 6)

<バルク物性の制御によるアプローチ>

商品としての乳化物の安定性には、分散粒子の相互作用によるレオロジー特性の変化(感触の変化から品質劣化と捉えられる)と粒子の合一による2液相分離がある。一般にこれらを抑制するために種々の増粘剤が用いられる。最近は両親媒性を持ちつつバルク相のレオロジー特性を制御する、高分子乳化剤を用いた簡便で熟練を要しない乳化法が普及している。この方法では、高分子乳化剤を予め分散しやすいプレミックスとしておくことが鍵で、各原料メーカーのノウハウにもなっている。バルク物性を一様に制御する事は簡便で確実な乳化法であるが、如何にして商品の特徴とすべき微妙な感触や流動特性を意のままにコントロールするかが今後の課題である。

<界面相の制御によるアプローチ>

乳化物の不安定性は界面の不安定性に帰結する。通常、界面活性剤(乳化剤)で界面張力を下げることによって安定化を図るが、この為には十分な界面過剰量を確保するために、バ

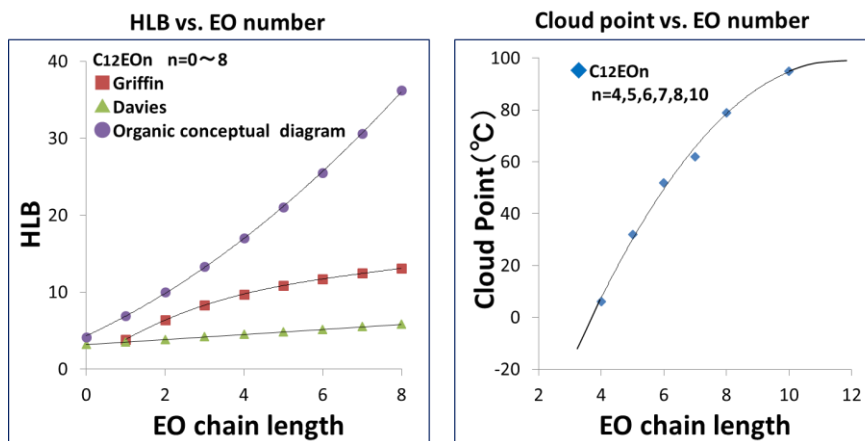


Figure 5. Drawbacks of HLB

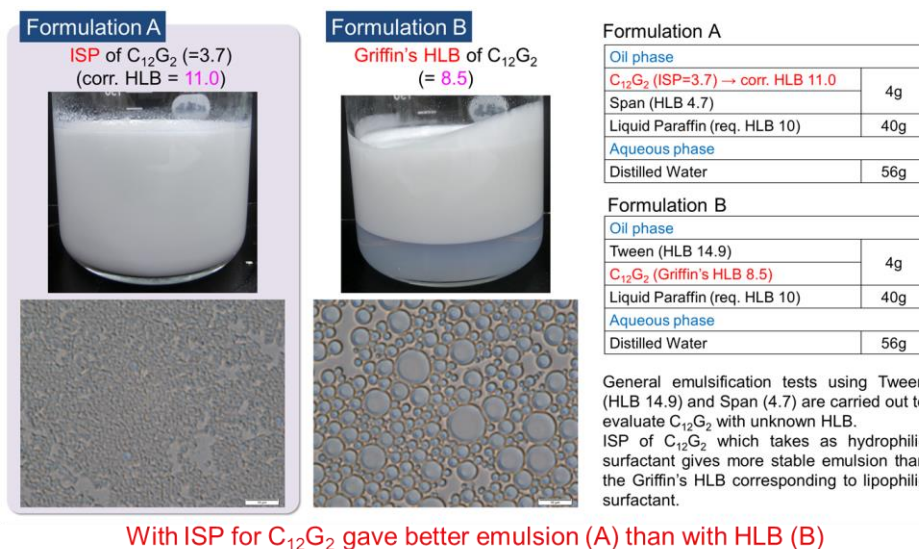


Figure 6. Drawbacks of HLB

ルク相に直接は安定性保持に関わらない多量の界面活性剤を溶解させている。そこで、界面のみに存在する界面活性剤があれば、最も効率のよい界面制御が期待できる。最近話題の3相乳化や粉体乳化(Pickering Emulsion)はこのような考えに沿った乳化の例と言えるが、界面活性剤のように乳化のタイプや油相の種類に応じたフレキシブルな乳化剤の選択が可能ほどのバリエーションが無いため、如何にして実用的なニーズに応えるかが課題である。

最近我々はこれらを含めた機能性界面制御剤(AIM: Active Interfacial Modifier)を提唱した。AIMは混ざらない2相それぞれに親和性のある置換基を持ちながら、どちらの相にも溶解しない物質で必然的に界面にのみ分配される物質をさし、結果として少量で簡便に界面を拡張するすなわち乳化する事ができ、得られた乳化物も合一が起きにくい長期に安定である。AIMの概念を考えるきっかけとなったシリコーンとペプチドのハイブリッドポリマーは水/シリコーン油(シクロペンタシロキサン)との3成分系で、Vortex ミキサーのような簡便な操作で広範囲の組成で極めて安定なW/Oが得られる<sup>5</sup>。

#### 4. おわりに

以上、乳化の「たかが」と「されど」について思いつくままに筆を進めてきたが、実際の処

方やプロセスの開発場面では種々の因子を包括的に捉え、かつ具体的な原因にせまる解析力が求められる。その際に「たかが」と「されど」で紹介した問題解決のきっかけを駆使してより優れた乳化製品の開発が一層発展することを念じている。

#### 参考文献

- 1) 阿部正彦、坂本一民、福井寛、トコトンやさしい界面活性剤の本、日刊工業新聞社、2009、pp.10-11
- 2) T. Joseph Lin、鷺谷廣道、化粧品乳化処方と製造上のトラブル解決、フレグランスジャーナル社、2011、pp.3-11
- 3) 堀内照夫、乳化技術の基礎と進化「乳化基礎理論」、日本化粧品技術者会誌、2010、44(1)、2-21；鈴木敏幸、「乳化技術の基礎(相図とエマルション)」、日本化粧品技術者会誌、2010、44(2)、103-117；岡本亨、「エマルションの粒子サイズ制御と化粧品機能」、日本化粧品技術者会誌、2010、44(3)、199-207；早瀬基、「特徴的製剤と安定性制御」、日本化粧品技術者会誌、2010、44(4)、269-277
- 4) 山下裕司、坂本一民、千葉科学大学紀要、2013、6、89-92
- 5) Kenichi Sakai, Ryosuke Ikeda, Suraj Chandra Sharma, Rekha Goswami Shrestha, Naoko Ohtani, Masato Yoshioka,

Hideki Sakai, Masahiko Abe, and  
Kazutami Sakamoto, *Langmuir*, 2010,  
26(8), 5349-5354