

セルロースナノファイバーを活用したバラ化粧品の開発

工芸科

石橋佳奈* 山下里恵* 前田研司**

株式会社コヨー化成

佐藤 真 柏木 敏

一般社団法人 静岡バラ振興会

高田勝己

Development of rose cosmetics using cellulose nanofibers

Kana ISHIBASHI, Rie YAMASHITA, Kenji MAEDA, Makoto SATO,
Satoshi KASHIWAGI, and Katsumi TAKADA

We developed cosmetics using cellulose nanofibers (CNFs) and Shizuoka Roses. They were performed on fragrance components analysis, physical property evaluation, and moisture retention. The perfumes were three types.

The evaluation testing revealed the following:

- (1) The three perfumes include, in addition to the characteristic aroma components of rose, (i) citrus-like D-Limonene, (ii) green floral-like Linalool, Cinnamic alcohol, and Cyclamen aldehyde, and (iii) woody Cedrol. In addition, the emission of DMT was confirmed from all development cosmetic solutions.
- (2) Carboxymethyl cellulose nanofibers showed greater thickening and thixotropic properties than xanthan gum. The physical properties of the developed cosmetic fluid were similar to the indicator cosmetic fluid.
- (3) The moisture content in the corneal layer was higher in the case of the developed cosmetic than the control after sixty minutes application. The moisture content in the case of the cream and serum were higher than before application.

Keywords : Cosmetic, Rose, Cellulose nanofiber

キーワード：化粧品、バラ、セルロースナノファイバー

1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) は、木材などの植物繊維から得られ、幅が数nm～数十nm程度のバイオマス素材である。CNFは、保水性、乳化安定性、増粘性、チキソトロピ一性など様々な特長を持っている¹⁻³⁾。これらの特徴は、化粧品開発にとって有利である。

一方、静岡市のバラは、地域産業資源に認定され、県内で最も多く栽培されている。そこで、「静岡産バラ」のブランド力強化を目指し、規格外のため出荷されないバラ花弁を化粧品原料とすることとした。減圧水蒸気蒸留法を用いて、数種混合した「静岡産バラ」の花びらからバラ抽出エキスを採取した。得られたバラ抽出エキスを分析した結果、3,5-Dimethoxytoluene (DMT) が主要な成分であることが分かった⁴⁾。DMT

は、鎮静効果や美肌効果等が期待されており⁵⁾、高付加価値な化粧品開発が可能であると考えた。

そこで、「CNF」と「静岡産バラの抽出エキス」を活用して高付加価値化粧品の開発を目指し、化粧水、美容液及びクリームの3タイプを作製した（以下、開発化粧水、開発美容液及び開発クリームと示す）。添加するCNFには、カルボキシメチル化CNF (CM-CNF) を使用した。本報では、開発した3種の化粧品に使用した香料及び開発化粧品の香気成分分析、物性評価、保湿評価について報告する。

2 方法

2.1 開発化粧品の香気成分分析

(ア) 測定試料

開発した化粧品には、「No.3」、「No.7」及び「No.

*) 現 食品科

**) 現 富士工業技術支援センター CNF科

【報告】

76」の3種類の香料が用いられている。この3種類の香料及び開発美容液について香氣成分の分析を行った。

(イ) 測定方法

開発化粧品に使用した各香料をエタノールにておよそ500倍、5000倍に希釈し、その $1\text{ }\mu\text{L}$ をgas chromatography – mass spectrometry (GC/MS) にマイクロシリンジにて注入して成分分析を行った。また、各香料の分析で得られたTICクロマトグラムの検出ピークの総面積を100%とし、各成分ピークの面積割合を求めた。

また開発美容液「No.3」「No.7」「No.76」については、香り成分の測定及び、DMTの放散を確認するため、美容液を $5\text{ }\mu\text{L}$ 取り出し、バイアル瓶内に注入、30分間瓶内にて香りを放散させた。放散された香りをSPME-GC/MS法にて評価した。表1にて開発美容液の測定条件を示す。

表1 開発美容液の香り成分の測定条件

捕集 : SPME (SUPELCO社製)
捕集剤 $100\mu\text{m}$ PDMS(Polydimethyl siloxane)
分析 : GC/MS(Perkin Elmer社製)
カラム HP-5ms, $0.25\mu\text{m}$, L60m, id $0.25\text{mm}\varphi$
温度 40°C (4 min)- $4^\circ\text{C}/\text{min}$ - 280°C (6min)
解析 : NISTライブラリ

2.2 開発化粧品の粘度計測

(ア) 測定試料

化粧品の伸び指標として、増粘剤として用いるCM-CNF及び、開発美容液の粘度を計測し、それぞれキサンタンガム、市販美容液と比較した。濃度は0.8wt%になるように配合し、ホモジナイザー (IKA製 : T18 digital) を用いて十分に攪拌した。

(イ) 測定方法

粘度計 (Merlin VR、レオシス社製) を用いて物性評価を行った。粘度測定には、コーンプレート (2度30mmコーン) を用いた。

CM-CNF及びキサンタンガムについては、プレートに各試料を滴下し、測定温度を 25°C に設定し、スピンドルの回転数 $1\sim230\text{rpm}$ で測定した。また、チキソトロピ一性については、次式によりTI値 (Thixotropic Index) 算出し評価した。

$$\text{TI} = \eta_a / \eta_b$$

本研究では、 η_a は 10.5rpm 時の粘度、 η_b は 106rpm

時の粘度を用いて算出した。TI値は1に近いほどニュートン流動になり、TI値が大きくなるほど構造粘性があることを示す⁶⁾。

開発美容液及び指標とした市販美容液 (指標美容液) は、測定温度を 35°C に設定し、 $100\sim200\text{rpm}$ で測定した。

2.3 開発化粧品の保湿評価

開発化粧品の保湿評価は、DRC(株)に委託して行った。対象者、試薬、使用機器、測定条件及び方法は、以下に示す。

(ア) 対象者

年齢が20歳以上60歳未満の男女 10名

(イ) 測定試料

開発化粧水、対照として市販化粧水、開発美容液、開発クリーム、精製水について行った。

(ウ) 使用機器

皮表角層水分量測定装置 (株)ヤヨイ製 : SKICON-200EX) を用いて、皮膚のコンダクタンス (電気伝導度、単位 : μS) を角層の水分量 (以下、角層水分量) として評価⁷⁾した。

(エ) 測定条件

$21\pm1^\circ\text{C}$ 、 $50\pm5\%$ R.H. に保った環境試験室で、座位にて測定を行った。

(オ) 方法

試験参加者は、測定部位を洗浄後、測定室内で20分間馴化時間を過ごした。その後、各試料塗布前の角層水分量を測定した。試料塗布及び水分測定部位は、左右の前腕内側部に、肘窩部から末端側に 5 cm 離れた点を基点として、 1 cm 以上の間隔を設けて設定した。各試料の塗布位置は、試験参加者毎に無作為に割付けた。なお、塗布部位の設定に際しては、担当者が周辺部位を観察し、体毛、痤瘡、丘疹、炎症部位などを避けることとした。塗布面は、各試料につき、 3 cm 四方の正方形で、塗布量は $20\text{ }\mu\text{L}$ とした。試料塗布5、15、30、60分経過時における皮膚の水分量を測定した。測定方法は、各経過時間で同一部位を5回反復測定した。角層水分量は、最大値と最小値を除く3回の測定値の平均値を解析に採用した。

3 結果

3.1 開発製品の香り分析と品質評価

3.1.1 製品に用いた香料の香氣成分の分析

図1に香料「No.3」のGC/MSチャート、表2に香料「No.3」定性分析結果を示す。香料「No.3」の主

成分は、バラ様の香りである、Citronellol (40.7%)、cis-Geraniol (18.5%) であった。またその他の特徴的な香気成分として、柑橘様の香りであるD-Limonen (4.8%) が含まれていた。また、バラ様、柑橘様以外の成分として、Musk (20.2%) 系の甘くやわらかな香りが含まれており、バラと柑橘に甘くやわらかな香りを利かせたものとなっていた。

図2に香料「No.7」のGC/MSチャート、表3に香

料「No.7」定性分析結果を示す。香料「No.7」の主成分は、バラ様の香りである、Citronellol (38.2%)、Cis-Geraniol (43.8%) であった。またその他の特徴的な香気成分として、ラベンダー様のLinalool (1.1%)、ヒヤシンス様のCinnamic alcohol (0.5%)、シクラメン様な香りであるCyclamen aldehyde (0.2%) が含まれており、バラとグリーンフローラル系の香りを利かせたものとなっていた。

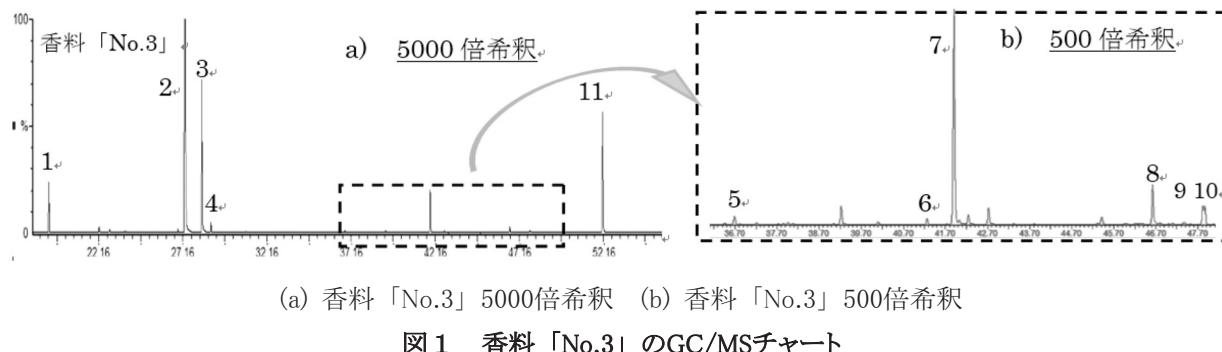


表2 香料「No.3」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	D-limonene	5989-27-5	4.8	7	Methyl dihydrojasmonate	24851-98-7	6.7
2	Citronellol	106-22-9	40.7	8	Myristic acid	110-27-0	1.3
3	Cis-Geraniol	106-25-2	18.5	9	C18H26O (Muskシリーズ)	-	0.5
4	3,5-Dimethoxytoluene	4179-19-5	1.0	10	C18H26O (Muskシリーズ)	-	0.5
5	GermacreneD	23986-74-5	0.2	11	MuskT	105-95-3	20.2
6	Cedrol	77-53-2	0.2				

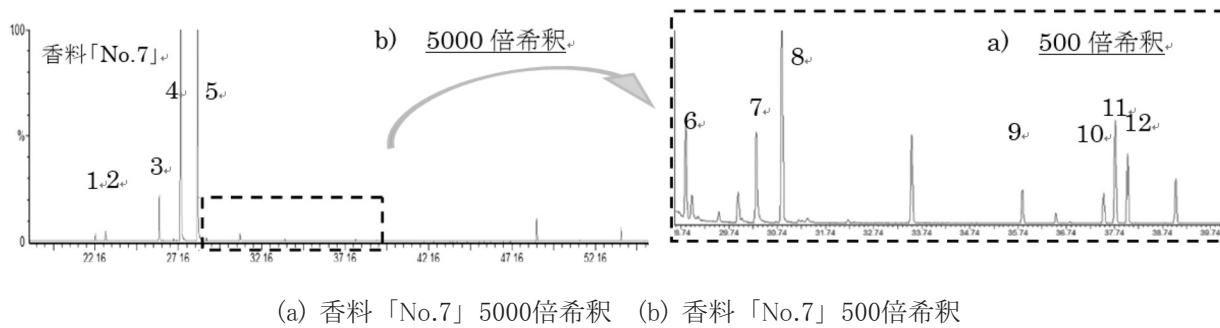


表3 香料「No.7」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	Linalool	78-70-6	1.1	7	Cinnamic alcohol	104-54-1	0.5
2	Phenylethyl alcohol	60-12-8	2.1	8	α, α -Dimethylphenethyl acetate	151-05-3	1.1
3	Dihydrocitronellol	106-21-8	8.9	9	Cyclamen aldehyde	103-95-7	0.2
4	Citronellol	106-22-9	38.2	10	Myrac aldehyde 1	52475-89-5	0.2
5	Cis-Geraniol	106-25-2	43.8	11	Myrac aldehyde	37677-14-8	0.5
6	3,5-Dimethoxy toluene	4179-19-5	0.4	12	Lilial	80-54-6	0.3

表4 香料「No.76」定性分析結果

No.	name	Cas-No	Area(%)	No.	name	Cas-No	Area(%)
1	Phenyl ethyl alcohol	60-12-8.	11.9	8	Cedrol	77-53-2	22.1
2	Citronellol	106-22-9	0.9	9	Methyl dihydrojasmonate	24851-98-7	22.0
3	Cis-Geraniol	106-25-2	2.6	10	Myristic acid	110-27-0	2.9
4	3,5-Dimethoxytoluene	4179-19-5	1.0	11	C18H26O(Muskシリーズ)	-	1.5
5	α, α -Dimethylphenethyl acetate	151-05-3	0.4	12	C18H26O(Muskシリーズ)	-	1.6
6	Citronellol acetate	150-84-5	0.6	13	Musk T	105-95-3	1.3
7	α -Cetone	127-51-5	3.1				

図3に香料「No.76」のGC/MSチャート、表4に香料「No.7」定性分析結果を示す。香料「No.76」の主成分は、木質様のCedrol (22.1%)と花様のMethyl dihydrojasmonate (22.1%)であり、「No.3」、「No.7」とは異なっていた。また、バラ様の香りであるPhenylethyl alcohol (11.9%)、Citronellol (0.9%)、Cis-Geraniol (2.6%)も含まれており、バラとウッド系の香りの

構成となっていた。

各香料の香りの主成分、及び特徴的な香りをまとめ、表5に示した。

3.1.2 開発美容液の香気成分分析

図4、5、6に開発美容液「No.3」、「No.7」、「No.76」についてのGC/MSチャートを示す。すべての開発美容液において、DMTの放散が確認された。

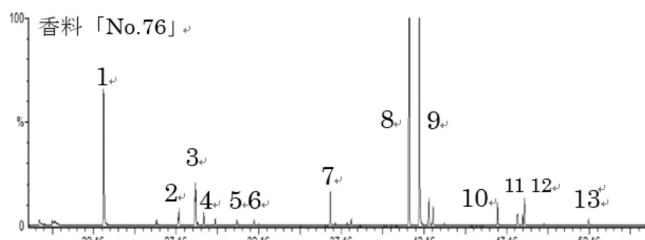


図3 香料「No.76」5000倍希釈のGC/MSチャート

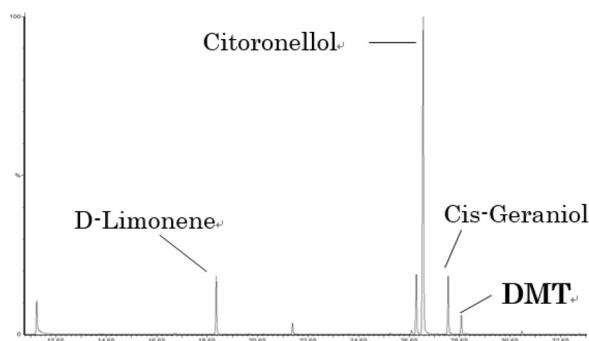


図4 開発美容液「No.3」のGC/MSチャート

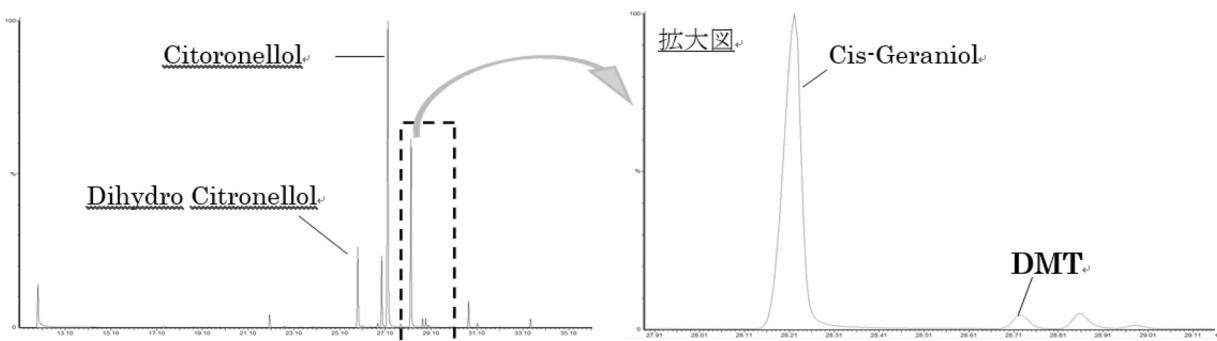


図5 開発美容液「No.7」のGC/MSチャート

表5 各香料の香りの主成分及び特徴的な香り

	No.3	No.7	No.76
主成分	・Citronellol(バラ様) ・Cis-Geraniol(バラ様)	・Citronellol(バラ様) ・Cis-Geraniol(バラ様)	・Cedrol(木質様) ・Methyl dihydrojasmonate(花様)
その他 特徴的な香り	・D-limonene(柑橘様)	・Linalool(スズラン様) ・Cinnamic alcohol(ヒヤシンス様) ・Cyclamen aldehyde(シクラメン様)	・Phenylethyl alcohol(バラ様) ・Citronellol(バラ様) ・Cis-Geraniol(バラ様)
香り	バラ + 柑橘 様	バラ + グリーンフローラル 様	バラ + 木質 様

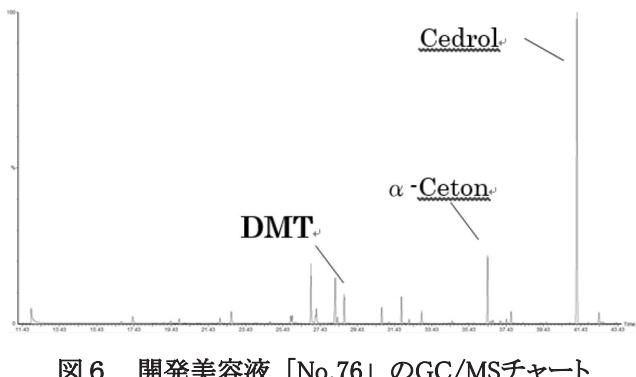
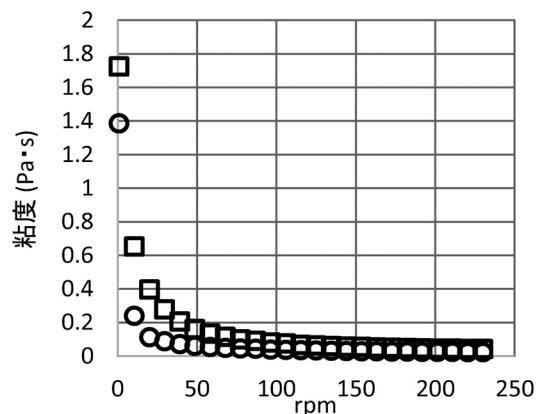


図6 開発美容液「No.76」のGC/MSチャート

3.2 物性評価

3.2.1 CM-CNFとキサンタンガムの粘性比較評価

測定結果を図7に示す。回転初期CM-CNFの粘度は、 $17.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、キサンタンガムの1.24倍となつた。また、TI値（10.5–106rpm）は8.63とキサンタンガムの1.36倍となつた。CM-CNFは、キサンタンガムより高い値を示した。これらのことからCM-CNFは、手に取った際は垂れず、塗布時に塗りやすいといった高い流動性を付与する増粘剤であると考えられた。また、回転数の増加に伴い粘度が低下する化粧品は、塗布速度の増加に伴い「伸びの良さ」を感じると言われており⁸⁾、CM-CNFを使用することで、伸びの良い化粧品についても開発が可能であると考えられる。

図7 CM-CNFとキサンタンガムの粘性比較
□ CM-CNF ○ キサンタンガム

3.2.2 開発美容液と指標美容液との物性評価

測定結果を図8に示す。開発美容液と指標美容液については共にシードプラスチック性の傾向を示した。開発化粧品へのCNFの添加は少量であったものの、市販品の美容液に近い物性を示すことができた。

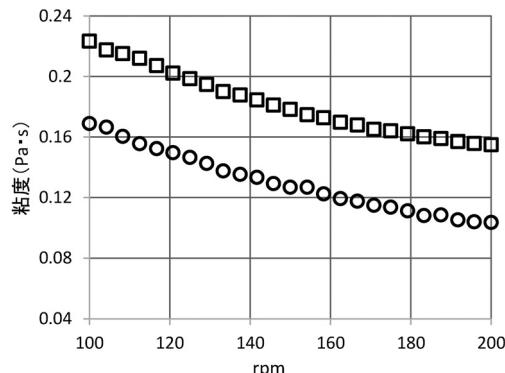


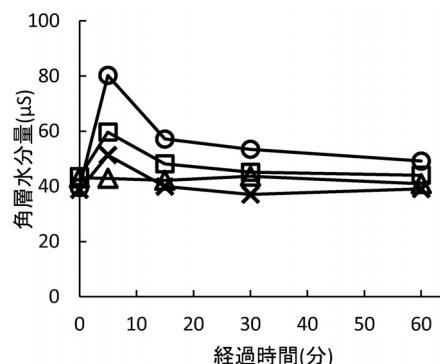
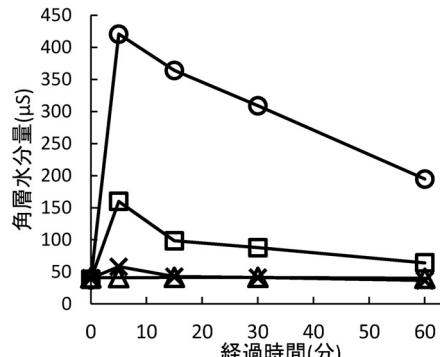
図8 開発美容液と指標美容液の粘性比較

□ 開発美容液 ○ 指標美容液

3.3 保湿評価

図9、10に各試料の保湿結果を示す。開発化粧水は、対照化粧水に比べ、塗布5分後の角層水分量が高く、60分後の水分量も対照を上回つた。また開発クリーム、開発美容液は、塗布60分後の角層水分量が、塗布前よりも高い状態を示した。

またCM-CNFについて、少量の添加で水分が保持されることが報告⁹⁾されており、開発化粧品では、CM-CNFの水分保持性が発揮されたと考えられた。

図9 開発化粧水の保湿効果
○開発化粧水 □対照化粧水 ×精製水 △無塗布図10 開発クリーム、開発美容液の保湿効果
○開発美容液 □開発クリーム ×精製水 △無塗布

4まとめ

開発した化粧品について、化粧品に使用した香料及び開発化粧品の香気成分分析、物性評価、保湿評価を行った。

その結果以下のことが明らかになった。

- (1) 3種の香料には、バラの特徴的な香気成分に加え、①柑橘様のD-Limonene、②グリーンフローラル様のLinalool、Cinnamic alcohol及びCyclamen aldehyde、③木質様のCedrolが含まれていた。
また開発美容液「No.3」、「No.7」及び「No.76」のいずれの製品からも、DMTの放散が確認された。
- (2) CM-CNFは、キサンタンガムよりも、高い増粘性、チキソトロピ一性を示した。
開発美容液の物性は、指標美容液に近い物性であった。
- (3) 塗布60分後の角層水分量は、化粧水では開発品が対照よりも高く、クリーム及び美容液では塗布前よりも上昇していた。

謝辞

製品開発にあたり御尽力いただきましたバラ農家の皆さまに深く感謝致します。

参考文献

- 1) 小瀬亮太, 松下明裕, 岡山隆之 : 浸透圧を利用したセルロースナノファイバー分散水の濃縮. 繊維学

- 会論文誌 (JFST), 73 (12), 368–372 (2017).
- 2) 後居洋介 : 化粧品原料としてのセルロースシングルナノファイバーの研究. 第一工業製薬社報拓人, No577, pp 11–14 (2016夏).
- 3) セルロース学会編 : 期待のセルロース編, 「セルロースのおもしろ科学とびっくり活用」, 第二刷 (講談社, 東京) セルロース学会 編集, pp134–152
- 4) 山下里恵 他 : 静岡産バラの香り素材の開発. 静岡県工業技術研究所報告, 第10号, 31–32, (2017)
- 5) 蓬田勝之, 黒澤早穂 : 現代バラとその香り. におい・かおり環境誌, 41 (3), 164–174 (2010).
- 6) 上田隆宣 : 塗料の基礎特性. 鉄と鋼, 79 (11), 768–773 (1993)
- 7) Tagami H, et al : Evaluation of the skin surface hydration in vivo by electrical measurement. J. invest. Derm, 75 (6), 500–507 (1980).
- 8) 秋山 庸子, 泉 佳伸, 西嶋 茂宏 : 触動作の特長抽出による化粧品の使用感評価～スキンケア製品の塗布動作～. 日本化粧品技術者会誌, 第2号, 95–100, (2009)
- 9) 石橋佳奈 他 : セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化－化粧品への利用－. 静岡県工業技術研究所報告, 第11号, 52–56, (2018)